铁元素对活性炭脱硫性能的强化作用及机理

庄 柯[1]，张雯澜[2]，张 乾[1]，陈雅芬[2]，许 芸[1]，麦麦提·奥布力[2]，
周 凯[1]，张亚平[2]，沈 凯[2]

(1. 国家能源集团科学技术研究院有限公司 低碳智能燃煤发电与超净排放全国重点实验室，江苏 南京 210023；
2. 东南大学 a. 能源与环境学院；b. 能源热转换及其过程测控教育部重点实验室，江苏 南京 210096)

摘要： 针对常规活性炭脱硫效率低的问题，本文通过硝酸铁浸渍改性制备铁基活性炭(Fe_x/AC)，系统探究铁元素对活性炭脱硫性能的强化作用及机理。结果表明，铁改性提升了活性炭的吸附性能，当铁负载量为 15% 时，$Fe_{0.15}$/AC在固定床反应器中的穿透时间达到 296 min，比未改性活性炭(80 min)提升 3.7 倍，且在移动床的高空速($3\ 000\ h^{-1}$)条件下仍保持 100% 的脱硫效率。表征分析结果表明，适量的铁负载不仅可以改善表面官能团占比，也将对孔结构产生调节作用，使微孔与介孔的分布更有利于 SO_2 的扩散与反应。进一步采用原位红外光谱与 XPS 分析发现，铁氧化物(Fe^{3+}/Fe^{2+})可与羰基(C=O)基团形成 Fe—O—C 配位结构，通过氧化还原循环促进 SO_2 的化学吸附与深度氧化。此外，原位红外测试结果验证了硫酸盐的逐步生成过程。整体来看，铁元素在活性炭表面构建的稳定反应位点与其可逆的氧化还原特性共同促进了脱硫性能的提升。本文研究成果为优化铁负载量、改进孔结构以及提升活性炭的脱硫能力提供参考。

关键词： 活性炭；脱硫；铁负载；SO_2 吸附；吸附氧化机理

中图分类号： TQ424.1；X701.3 **文献标志码：** A **文章编号：** 1000－8764(2025)06－0134－10

doi： 10.13403/j.sjqt.2025.06.105

Enhancing effect and mechanism of iron element on desulfurization performance of activated carbon

ZHUANG Ke[1], ZHANG Wenlan[2], ZHANG Qian[1], CHEN Yafen[2], XU Yun[1],
MAIMAITI Abuli[2], ZHOU Kai[1], ZHANG Yaping[2], SHEN Kai[2]

(1. National Key Laboratory of Low-Carbon Intelligent Coal-Fired Power Generation and Ultra-Clean Emission, National Energy Group Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Nanjing 210023, Jiangsu, China; 2. Southeast University a. School of Energy and Environment; b. Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, Nanjing 210096, Jiangsu, China)

Abstract: As for the issue of low efficiency in desulfurization with conventional activated carbon, in the study of this paper the iron-based activated carbon (Fe_x/AC) was prepared via impregnation modification of ferric nitrate to systematically study the enhancing effect and mechanism of the iron element on the desulfurization performance of activated carbon. The results show that iron modification improved the adsorption performance of the activated carbon. When the iron loading was 15%, the breakthrough time of $Fe_{0.15}$/AC in a fixed-bed reactor reached 296 min, which was 3.7 times longer than that of the unmodified activated carbon (80 min). Moreover, it maintained 100% desulfurization efficiency even under high space velocity ($3\ 000\ h^{-1}$) conditions in a moving bed. Characterization analysis results indicate that an appropriate amount of

收稿日期： 2025－04－28；**修回日期：** 2025－09－26

基金项目： 低碳智能燃煤发电与超净排放全国重点实验室开放课题(D2023FK082)

作者简介： 庄 柯(1980—)，男，博士，正高级工程师，从事火电机组污染物排放控制技术的研究工作。

通信作者： 张 乾(1986—)，男，高级工程师，从事烟气污染物治理工艺与装备开发的研究工作。

中国知网 https://www.cnki.net

iron loading not only can improve the proportion of surface functional groups but also can regulate the pore structure, making the distribution of micropores and mesopores more conducive to the diffusion and reaction of SO_2. Further in-situ FTIR and XPS analysis revealed that iron oxides (Fe^{3+}/Fe^{2+}) can form Fe—O—C coordination structures with carbonyl (C=O) groups, promoting the chemisorption and deep oxidation of SO_2 through redox cycling. Additionally, in-situ FTIR test results verified the gradual formation process of sulfate. Overall, the stable reactive sites constructed by the iron element on the activated carbon surface, coupled with its reversible redox properties, jointly promote the enhancement of desulfurization performance. The findings of this study can provide references for optimizing iron loading, improving pore structure, and enhancing the desulfurization capacity of activated carbon.

Key words: activated carbon; desulfurization; iron loading; SO_2 adsorption; adsorption-oxidation mechanism

随着全球工业化进程的加速，化石能源燃烧所释放的SO_2等污染物已成为威胁生态环境和人类健康的重要环境问题[1-2]。据《2022 年生态环境统计年报》显示，我国工业源SO_2排放量达 183.5 万吨，占总排放量的 75.3%，其引发的酸雨、光化学烟雾及呼吸系统疾病等问题亟待解决。为应对日益严格的排放标准(如《全面实施燃煤电厂超低排放和节能改造工作方案》要求SO_2排放质量浓度≤35 mg/m^3)，开发高效脱硫技术已成为环境工程领域的研究热点。

传统湿法脱硫技术虽已实现工业化应用，但其高耗水量、二次污染及废水处理难题严重制约了可持续发展，且脱硫石膏产量巨大，近年来脱硫石膏的消纳已成为企业面临的难题[3-4]。相较之下，吸附脱硫技术凭借其低能耗、无废水排放及可再生优势备受关注[5-7]。活性炭作为典型吸附剂，具有发达的孔隙结构和化学稳定性，但其本征吸附容量低与循环稳定性差的问题限制了工业应用[8]。已有研究表明，通过过渡金属改性可有效调控吸附剂的表面化学性质，从而显著提升其SO_2脱除性能，如 DUAN 等[9]将铜基金属有机框架(MOF)衍生物与半焦复合，制备出高分散性的Cu_2O/CuO活性位点；GUO 等[10]制备的V_2O_5/AC催化剂可与SO_2反应形成$V_2O_3(SO_4)_2$中间体，促进SO_2氧化为H_2SO_4；YAO 等[11]采用一步炭化-活化法制备 Cu 改性活性炭，提升了比表面积与表面含氧官能团，从而增强SO_2吸附性能；LIAO 等[12]发现MnO_2改性活性炭可以增强酸性和碱性官能团，加上金属氧化物的催化作用，可提高改性活性炭的脱硫性能。此外，铁基改性由于其氧化还原特性，可促进SO_2向SO_3的转化并增强化学吸附，已被广泛用于提高活性炭的脱硫能力[13]。近年来，研究者通过多种策略探索铁基改性活性炭的强化机制：WANG 等[14]构建了$ZnFe_2O_4/AC$复合材料，证实Fe^{3+}的氧化还原特性可促进$SO_2 \rightarrow SO_3$转化；TIAN 等[15]采用微波加热法制备铁氧化物改性生物质碳材料，DFT 计算结果显示，在无水条件下，SO_3与Fe_2O_3发生化学吸附并生成硫酸盐，这是主要的脱硫反应途径；LIU 等[16]通过$FeCl_3$催化碳结构蚀刻，建立了在微孔发育与表面碳损失之间的动态平衡；王璐[17]使用Fe_2O_3制备改性活性炭吸附剂，研究了改性活性炭吸附剂及其吸附工艺条件对活性炭脱硫性能的影响。结果表明，负载的金属氧化物在氧化还原循环中提供了反应驱动力，并通过表面酸性位点增强了化学吸附特异性，从而提高了活性炭的吸附能力和稳定性。

现有研究多聚焦于生物质复合材料的制备工艺，对活性炭改性尚缺乏系统解析。为此，本文针对上述问题，通过硝酸铁梯度浸渍法构建一系列Fe_x/AC活性炭吸附剂，结合原位表征方法揭示铁物种的赋存形态及其对SO_2吸附-氧化-储存的协同作用机制，阐明活性炭孔隙结构演变与铁负载量之间的定量关系，为开发高效稳定的脱硫活性炭材料提供理论依据。

1　材料和方法

1.1　改性活性炭的制备

试验所用活性炭由南京某研究院提供，化学试剂九水硝酸铁[$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$，质量分数为 99.0%]购自某化学试剂公司。

改性活性炭采用浸渍法制备，其制备方法：将 3 g 活性炭浸渍于 50 mL 质量分数为 5%、10%、

中国知网　https://www.cnki.net

15%、20%的硝酸铁溶液中，形成混合溶液；将混合溶液放置于油浴锅中，在80 ℃下搅拌4 h；将溶液离心过滤后，在100 ℃烘箱内干燥12 h；将活性炭放入马弗炉中，以5 ℃/min的升温速率升温到330 ℃并维持90 min得到改性活性炭吸附剂，记为Fe_x/AC(x=0.05,0.1,0.15,0.2)。

1.2 性能评价方法

试验在活性炭固定床和移动床反应器中开展活性测试，模拟烟气由0.05% SO_2、5% H_2O、6% O_2及N_2钢瓶气组成。

固定床反应器由内径为7 mm的石英管制成，活性炭的填装高度为2.3 cm。烟气通过标准钢瓶气模拟，烟气总流量为30 mL/min，空速为2 000 h^{-1}。移动床反应器由内径为20 mm的不锈钢管反应器制成，活性炭的进料速度为20 g/h。烟气总流量为300~500 mL/min，空速为2 000~3 000 h^{-1}。进、出口处的气体浓度采用TESTO-350烟气分析仪检测。SO_2和N_2混合气经过由炉膛加热的活性炭后，由烟气分析仪进行成分分析。测试温度范围为(120±1) ℃，测试期间装置运行保持稳定。

根据装置入口和出口的SO_2体积分数，计算出SO_2的脱除率(η,%)：

$$\eta = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100\% \quad (1)$$

式中：C_{in}为反应器入口SO_2体积分数,%；C_{out}为采样口处SO_2体积分数,%。

根据装置入口和出口的SO_2体积分数，当C_{out}/C_{in}=0.10时，整个床层已经吸附饱和，此时的时间记为穿透时间。

1.3 表征方法

通过扫描电子显微镜(Hitachi Regulus 8100)对样品表面的孔隙形貌进行表征。图像放大倍数为5~300 000倍，加速度电压为15.0 kV。通过全自动比表面积及孔隙分析仪(ASAP 2020 Plus 2.00)进行样品的BET表征。样品的比表面积及孔体积分别通过BET(brunauer emmett teller)法及BJH(barrett joyner halenda)法计算所得。采用日本某公司生产的SmartLabTMX射线衍射仪对催化剂的物相组成和结晶度进行判定分析，扫描步长为0.02°，扫描范围为10°~80°，X射线源为铜靶。试验通过X射线光电子能谱分析样品的元素价态，X射线源来自Al Kα微聚焦单色源。工作电压及电流分别为12 kV、6 mA。以C1s为284.8 eV校正各元素电荷。通过傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 6700)探究SO_2在样品表面的吸附行为。光谱范围为1 000~4 000 cm^{-1}，分辨率为4 cm^{-1}。将研磨过筛后的样品放入原位反应仓中并确保表面平整；于400 ℃及N_2气氛下预处理60 min，随后将温度降至120 ℃，并采集背景图谱；接着通入SO_2至吸附饱和，通过记录得到随时间变化的红外图谱。试验过程中总气体流量为30 mL/min，试验气体为N_2和SO_2载气。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

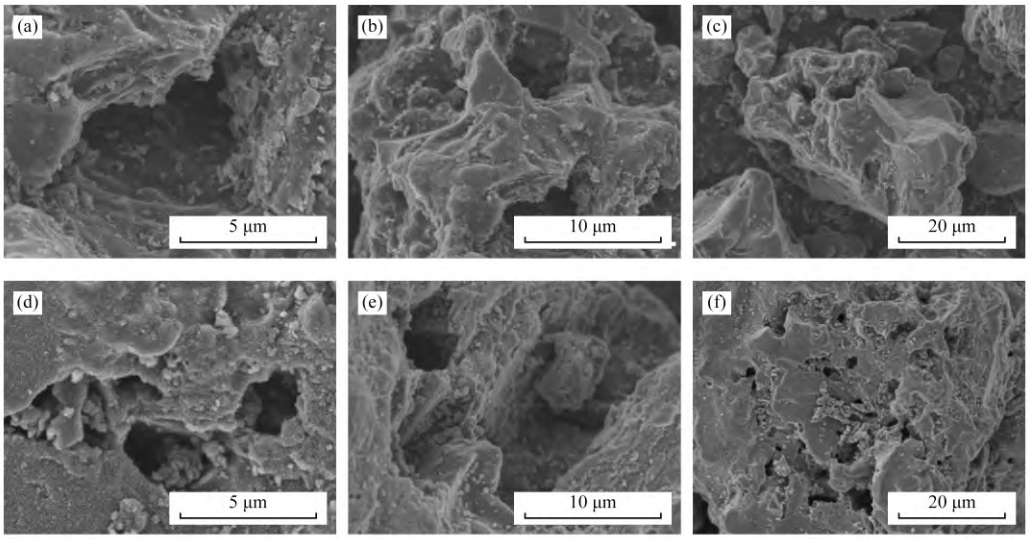
2.1.1 物理结构和表面形貌

采用扫描电子显微镜(SEM)对活性炭表面形貌进行表征，如图1所示。由图1(a)~(c)可见，原始活性炭(AC)样品呈现典型的多孔碳骨架结构，其表面覆盖有不规则块状团聚体，孔隙分布不均，表现出明显的结构异质性[18]。由图1(d)~(f)可见，经硝酸铁改性后，$Fe_{0.15}$/AC样品表面可观察到大量粒径较小的颗粒物均匀附着于碳骨架表面，未见明显团聚现象，表明铁氧化物在碳载体上的分散性较好。此外，改性后样品在碳骨架内部也出现了更多的孔洞或结构破碎现象，这进一步佐证了铁盐在热处理过程中对活性炭结构的刻蚀，从而增强了其孔隙率和潜在的反应活性位点。

为定量解析孔结构的演变规律，对样品进行N_2吸脱附测试，如图2所示。由图2(a)可见，AC与$Fe_{0.15}$/AC均呈现Ⅳ型等温线，并在P/P_0=0.45~0.90区间出现H_4型回滞环，表明材料具有以狭缝孔为主的介孔结构[9,19]。结合图2(b)的孔径分布曲线可见，AC的主峰位于3~4 nm并在2~3 nm区域有明显分布；经铁负载后，分布主峰轻微右移并变宽，2~3 nm区域的强度升高。

改性前后样品的孔隙参数如表1所示。结合表1发现，AC的微孔体积占主导(0.076 cm^3/g)，经Fe改性后，$Fe_{0.15}$/AC的比表面积、总孔体积和

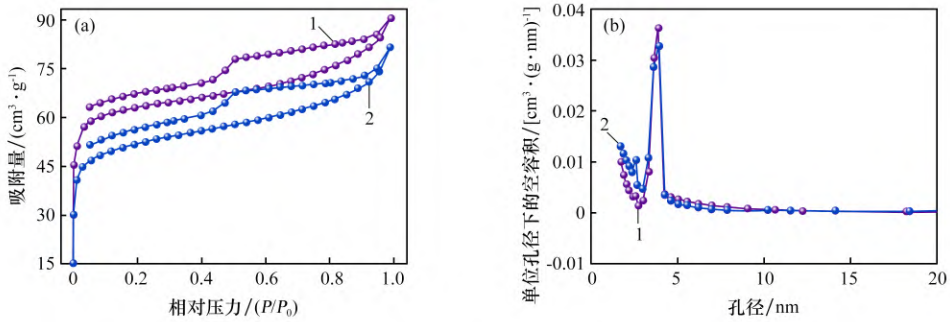
中国知网 https://www.cnki.net



(a) ~(c) 原始活性炭(AC)；(d) ~(f) $Fe_{0.15}$/AC

图 1　改性前、后活性炭的 SEM 表征结果

Fig. 1　SEM characterization results of active coke before and after modification



(a) N_2-吸/脱附曲线；(b) 孔径分布

1—AC；2—$Fe_{0.15}$/AC。

图 2　改性前后样品的结构表征

Fig. 2　Structural characterization of samples before and after modification

表 1　改性前后样品的孔隙参数

Table 1　Pore parameters of samples before and after modification

样品名称	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔体积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	中孔体积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	微孔体积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	平均孔径/nm
AC	241.89	0.140	0.064	0.076	2.31
$Fe_{0.15}$/AC	191.49	0.126	0.073	0.053	2.60

微孔体积均下降，这可能是由于在改性过程中，表面负载的活性组分 Fe 与 O 结合，生成结晶态的金属氧化物。这些金属氧化物倾向于在孔隙周围形成，当生成的金属氧化物过多时，可能会发生聚集，导致部分孔隙被阻塞甚至覆盖[20]。但与此同时，中孔体积由 0.064 cm^3/g 增加至 0.073 cm^3/g，平均孔径由 2.31 nm 增至 2.60 nm，说明改性过程伴随孔结构由微孔向中孔的转变。已有文献表明，尽管微孔有所减少，但更发达的介孔网络可降低传质阻力、缩短扩散路径，有利于 SO_2 在孔道中快速抵达铁活性位点并发生后续的氧化 - 固定过程[21]。综上所述，硝酸铁改性诱导了孔隙结构的重组优化。

2.1.2　表面官能团

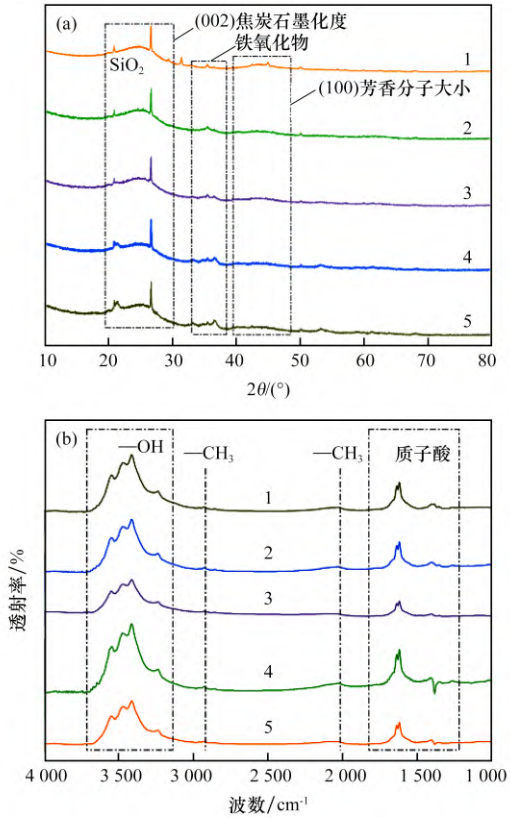
图 3(a) 展示了系列活性炭样品的 X 射线衍射图谱。由图 3(a) 可见，原始 AC 样品在 $2\theta = 26.5°$ 处呈现典型的石墨(002) 晶面衍射峰，表明材料中存在短程有序的石墨微晶结构。所有样品在 20° ~

中国知网　https://www.cnki.net

30°和 40°～50°范围内均出现宽化衍射包络，前者对应石墨层间堆垛的(002)面反射，后者可归属为无定形碳的(100)面特征峰[22]，这种双峰结构揭示了活性炭中石墨微晶与无序碳基质的共存特性。值得注意的是，改性样品在 $2\theta = 34.6° \sim 36.6°$ 区间出现新的特征峰，该峰位与 Fe_2O_3(110)晶面[23]、Fe_3O_4(311)晶面[24]的标准衍射数据吻合，证实铁物种以氧化态形式成功负载于活性炭表面。随着硝酸铁浸渍浓度的增大，该特征峰的积分强度提升，表明铁氧化物的晶粒尺寸随负载量的增加而增大。这一现象揭示出高浓度前驱体溶液促进了铁氧化物在载体表面的结晶化进程，但未观察到 Fe^0 的特征峰[25]，说明在制备过程中未发生金属铁相的生成。

接着通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对催化剂表面官能团进行表征，如图3(b)所示。由图3(b)可见，在 3 600～3 200 cm^{-1} 宽吸收带内，所有样品均在 3 413.4 cm^{-1} 处呈现显著吸收峰，该峰归属于表面羟基(—OH)的 O—H 伸缩振动模式[26]，其峰形对称性表明羟基主要以分子间的氢键形式存在。1 616 cm^{-1} 归属于羧基(—COOH 或 C=C)特征值范围内，这部分官能团的产生可能是硝酸盐处理导致。硝酸盐改性后的衍射特征峰基本保持不变，主要原因是浸渍只能处理到表面物质；而随着浓度的升高，$Fe_{0.15}$/AC 在 1 616 cm^{-1} 处的峰值强度明显增强，表明该样品具有明显的酸性基团，而 Bronsted 酸是该样品表面的主要酸性位点[27]，酸性位点的增加有利于 SO_2 的吸附。位于 2 028.7、2 927.4 cm^{-1} 特征峰可能是由于 $—CH_3$ 的伸缩振动[28]。研究结果表明，硝酸铁改性未显著改变碳骨架的烷基/芳基结构。

为了深入研究不同硝酸铁负载量对活性炭表面官能团的影响，试验采用 X 射线光电子能谱(XPS)对催化剂表面进行详细分析，结果如图4所示。图4(a)展示了活性炭的全谱分析结果。由图4(a)可见，随着硝酸铁浓度的增加，样品表面含氧量呈现明显的上升趋势，表明硝酸盐改性引入了更多的含氧官能团。同时，硝酸盐浸渍处理形成了边缘平面状的缺陷位点，并通过额外的表面含氧官能团对这些位点进行了修饰。图4(b)为



(a) XRD 图谱；(b) FT-IR 图谱

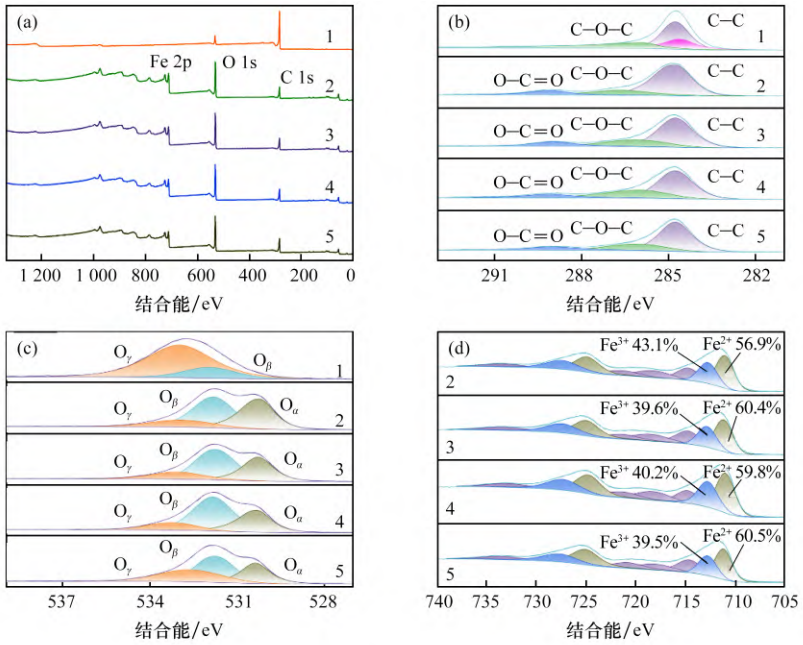
1—AC；2—$Fe_{0.05}$/AC；3—$Fe_{0.10}$/AC；4—$Fe_{0.15}$/AC；5—$Fe_{0.20}$/AC。

图3 活性炭吸附剂的 XRD 和 FT-IR 图谱

Fig. 3 XRD and FT-IR spectrum of active coke adsorbent

C 1s 高分辨率 XPS 光谱的曲线拟合结果。样品的 C 1s 光谱可分解为4个特征峰，分别位于约 284、284.5、286 eV 和 288 eV，对应于不饱和碳(C=C)、石墨化碳(C—C)、酚碳(C—O)和羰基碳(C=O)[29-30]。与未改性 AC 相比，Fe_x/AC 样品中石墨化碳(C—C)的占比有所降低，而羰基碳(C=O)的占比略有增加。具体而言，C—C 和 C=C基团是催化剂的主要组成部分，而金属氧化物的引入显著促进了 C—O 和/或 O—C=O 基团的生成，这表明含氧基团的表面含量有所增加。根据文献[31]报道，含氧基团的存在能够显著提高脱硫催化剂的表面吸引力和吸附能力，对催化性能至关重要。此外，C=O 基团可直接参与 SO_2 到 SO_3 的氧化过程，并降低该过程的能量障碍[32-33]，这可能是 Fe_x/AC 催化剂展现出优异的 SO_2 去除性能的重要原因之一。结合 O 1s 光谱分

中国知网 https://www.cnki.net



(a) 全谱；(b) C 1s；(c) O 1s；(d) Fe 2p

1—AC；2—$Fe_{0.05}$/AC；3—$Fe_{0.10}$/AC；4—$Fe_{0.15}$/AC；5—$Fe_{0.20}$/AC。

图 4　活性炭吸附剂表面的 XPS 图谱

Fig. 4　XPS spectra of surface on activated coke adsorbent

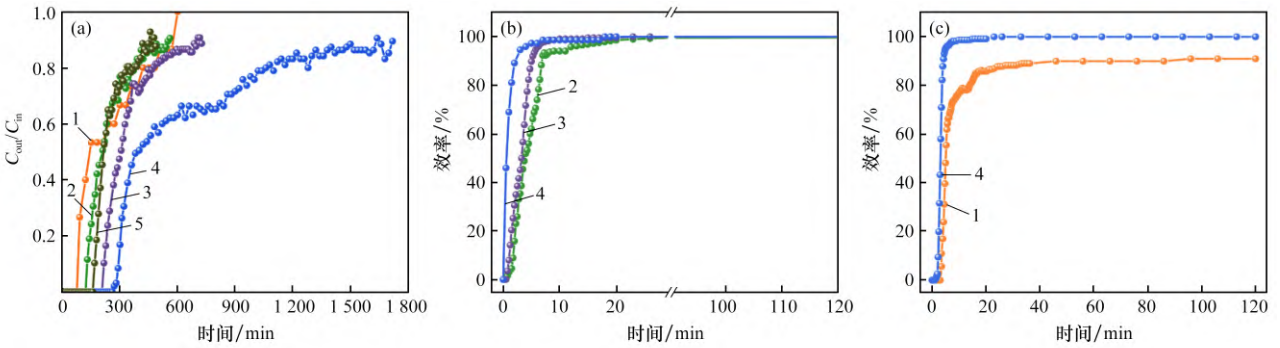
析［图 4(c)］，改性后的样品相较于改性前的样品在 O 1s 光谱中多出了一个特征峰(O_α)。根据 YAO 等[34-35]的研究结果，O 1s 光谱中的特征峰可分为三类：532.7 eV(分子水的氧，O_γ)、531.7 eV(化学吸附氧、—OH、氧空位，O_β)和 530.8 eV(晶格氧，O_α)。其中，O_α主要归属于酮、乳酸酮、羰基氧和 C=O 官能团；O_β归属于化学吸附氧、酯、酰胺、羧酸酐以及 C—OH 或 C—O—C 官能团；O_γ则对应分子水的氧原子。FANG 等[36]的研究表明，C=O 能够显著促进 SO_2的吸附和氧化，从而提高 SO_2的转化率。因此，Fe_x/AC 样品中丰富的 C=O 官能团可能是其脱硫性能优异的另一个重要原因。同时 O_α也归属于晶格氧，主要来自引入的铁元素生成的 Fe—O 键或氧化物晶格，可参与氧化反应[37]。进一步探究不同浓度硝酸铁改性后活性炭官能团的变化可知，铁元素的引入对活性炭也有着重要的影响，如图 4(d)所示，Fe_x/AC样品的 Fe 2p XPS 曲线显示出两个明显的峰，分别对应于 Fe 2p3/2 和 Fe 2p1/2。Fe 2p3/2 峰被进一步分割成几个峰，分别归属于 Fe^{3+}(710.8～718.5 eV)和 Fe^{2+}(～710.08 eV)。这表明，Fe^{3+}和 Fe^{2+}物种同时存在于 Fe_x/AC 样品中。与 Fe^{2+}相比，Fe^{3+}的氧化能力更强，容易与 SO_2反应生成 SO_3，从而促进 SO_2的去除[38]。

2.2　性能测试结果

在固定床反应器中对不同 Fe 负载量的活性进行 SO_2吸附穿透试验，如图 5(a)所示。由图 5(a)可知，随着硝酸铁质量分数从 5% 增至 15%，穿透时间呈现显著延长趋势，其中 $Fe_{0.15}$/AC 达到最佳吸附性能，穿透时间达到了 296 min，这主要归因于 Fe 物种提供的催化氧化位点增多，有效促进了 SO_2向 H_2SO_4的转化与储存[39]。但当 Fe 负载量增至 20% 时，穿透时间反而缩短，呈现出明显的性能拐点。这主要源于过量的 Fe 物种团聚并堵塞活性炭的微孔孔道，导致其比表面积锐减，反应物扩散受阻，从而削弱了载体本身的吸附能力与活性位点的可及性，最终致使整体吸附性能下降[37]。

为验证材料的实际应用潜力，进一步在移动床反应器中考察动态脱硫性能，如图 5(b)所示。由图 5(b)可知，所有 Fe 改性样品在 120 ℃、空速 2 000 h^{-1}条件下均能维持 100% 脱硫效率 2 h，展现出优异的过程稳定性。但值得注意的是，不同 Fe 负载量样品达到稳态吸附的时间存在显著差异，$Fe_{0.15}$/AC仅需18 min即可建立吸附平衡。这

中国知网　https://www.cnki.net



(a) SO_2穿透曲线; (b) SO_2去除效率; (c) 提高空速后SO_2去除效率

1—AC; 2—$Fe_{0.05}$/AC; 3—$Fe_{0.10}$/AC; 4—$Fe_{0.15}$/AC; 5—$Fe_{0.20}$/AC。

图 5 不同浓度 Fe 改性活性炭固定床 SO_2穿透曲线及 SO_2去除效率

Fig. 5 SO_2 penetration curve and SO_2 removal efficiency in moving bed of modified active coke fixed bed with different concentrations of Fe

表明适度的 Fe 负载不仅能提升硫容，还可优化传质动力学。针对工业应用中的高空速需求，试验考察 3 000 h^{-1}条件下的脱硫性能，结果如图 5(c)所示。由图 5(c)可知，未改性活性炭在此工况下效率衰减至 89.7%，而 $Fe_{0.15}$/AC 仍保持 100%的脱硫效率，证实 Fe 的化学吸附主导作用可有效补偿高空速导致的接触时间缩短。此外，进行 3 次高温热再生后，效率仍能达到 100%。证实铁改性活性炭生成的活性位点为SO_2的氧化吸附提供了理想的反应微环境。

2.3 吸附机理

为深入揭示铁改性活性炭对SO_2的强化吸附机制，本文结合原位漫反射红外光谱(in-situ DRIFTS)与表面化学分析，系统探究 SO_2在 $Fe_{0.15}$/AC 表面的动态吸附行为及反应路径。SO_2通入 1、5、10、20、30、60、90、120 min 后，$Fe_{0.15}$/AC 的红外图谱的变化情况如图 6 所示。由图 6 可见，在 3 500～4 000 cm^{-1}范围内观察到明显的—OH 振动峰，且其强度随反应时间逐渐减弱，表明表面羟基在吸附过程中被消耗[40]。随着 SO_2暴露时间的延长，1 374 cm^{-1}处的特征峰逐渐减弱，该峰可归属于表面亚硫酸盐类物种(HSO_3^-/SO_3^{2-})的非对称伸缩振动; 与此同时，在 1 162 cm^{-1}处出现新的吸收峰，可归属于 Fe—O—SO_3^{2-}的振动模式，说明SO_2在铁活性位点发生氧化并生成稳定的硫酸盐物种。此外，1 640 cm^{-1}峰随吸附时间显著增强，主要归因于表面羰基(C=O)的增强吸附作用。结合 XPS 分析(图 5)，可推测 Fe^{3+}与羰基(C=O)基团通过 Fe—O—C 配位结构(对应 O_α峰)协同参与了 SO_2的活化与氧化，其反应路径可表述为

$$Fe^{3+} + SO_2 + O^* \rightarrow Fe^{3+}—O—SO_3^- \quad (2)$$

式中: O^*代表活性炭表面的晶格氧或化学吸附氧。

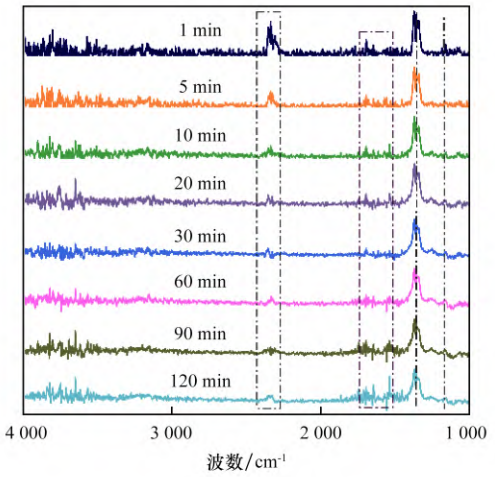


图 6 $Fe_{0.15}$/AC 在 120 ℃下暴露于 0.05%SO_2气体中随时间变化的 in-situ DRIFTS 光谱

Fig. 6 Time-varying spectra of in-situ DRIFTS of $Fe_{0.15}$/AC exposed to 0.05% SO_2 gas at 120 ℃

此外，铁氧化物(Fe_2O_3/Fe_3O_4)的氧化还原特性进一步强化了 SO_2的转化。Fe^{3+}还可能通过以下循环路径促进 SO_2的深度氧化:

$$Fe^{3+} + SO_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + SO_3^{2-} + 2H^+ \quad (3)$$

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O \quad (4)$$

这一机制不仅解释了铁改性活性炭的特性，还与其在移动床中优异的高空速适应性密切相关。

中国知网 https://www.cnki.net

Fe—O—C 配位结构提供的强化学吸附位点，结合氧化还原循环的高效传质，有效抵消了高空速导致的物理吸附限制，从而维持 100% 脱硫效率。

3　结　论

(1) 铁改性使微孔体积增加，15% 铁负载量的活性炭在固定床中穿透时间达到 296 min，比未改性活性焦(80 min)提升 3.7 倍；移动床在高空速($3\ 000\ h^{-1}$)下仍保持 100% 脱硫效率，表明铁改性可有效适应工业应用需求。

(2) 铁氧化物(Fe^{3+})与表面羰基(C=O)形成的 Fe—O—C 配位结构为 SO_2 吸附－氧化提供活性位点，反应路径可表述为 $Fe^{3+} + SO_2 + O^* \rightarrow Fe^{3+}—O—SO_3^-$，同时，其氧化还原循环($Fe^{3+}/Fe^{2+}$)可以通过反应路径 $Fe^{3+} + SO_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + SO_3^{2-} + 2H^+$、$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O$ 进行再生。

(3) 铁改性活性炭在工业烟气脱硫中兼具高硫容与高空速适应性，未来可通过优化铁负载量及复合金属掺杂进一步提升性能。

参考文献:

[1] SAKAI Y J, NAKANO S, WANG C, et al. Evaluation of SO_2 emissions and health effects following the installation of desulfurization facilities and coal bio-briquette technology in China [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2015, 48(6): 491 – 497.

[2] CHEN H, XU M L, GUO Q, et al. A review on present situation and development of biofuels in China [J]. Journal of the Energy Institute, 2016, 89(2): 248 – 255.

[3] DEL VALLE-ZERMEÑO R, FORMOSA J, CHIMENOS J M. Wet flue gas desulfurization using alkaline agents [J]. Reviews in Chemical Engineering, 2015, 31(4): 303 – 327.

[4] 陈奎续，别璇，刘园园，等. 燃煤电厂干法脱硫技术研究进展 [J]. 电力科技与环保，2018，34(5)：9 – 12.
CHEN Kuixu, BIE Xuan, LIU Yuanyuan, et al. Research progress on dry desulfurization in coal-fired power plant [J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2018, 34(5): 9 – 12.

[5] SAHA B, VEDACHALAM S, DALAI A K. Review on recent advances in adsorptive desulfurization [J]. Fuel Processing Technology, 2021, 214: 106685.

[6] QIE Z P, SUN F, GAO J H, et al. Enhanced SO_2 fluidized adsorption dynamic by hierarchically porous activated coke [J]. Journal of the Energy Institute, 2020, 93(2): 802 – 810.

[7] 柴晓琴，薛建明，吴春华，等. 碳基催化法烟气处理技术在我国电力行业的应用探讨 [J]. 电力科技与环保，2021，37(1)：24 – 27.
CHAI Xiaoqin, XUE Jianming, WU Chunhua, et al. Study to the application of carbon-based catalytic flue gas purification technology in China's power industry [J]. Electric Power Technology and Environmental Protection, 2021, 37(1): 24 – 27.

[8] DING S, LI Y R, ZHU T Y, et al. Regeneration performance and carbon consumption of semi-coke and activated coke for SO_2 and NO removal [J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 34: 37 – 43.

[9] DUAN R D, FENG Y J, GU J L, et al. Ultralow loading of Cu_2O/CuO nanoparticles on metal-organic framework-derived carbon octahedra and activated semi-coke for highly efficient SO_2 removal [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 341: 130823.

[10] GUO Q Q, JING W, HOU Y Q, et al. The role of vanadium species during SO_2 removal over a V_2O_5/AC catalyst [J]. Catalysis Science & Technology, 2020, 10(1): 231 – 239.

[11] YAO L, YANG L, JIANG W J, et al. Removal of SO_2 from flue gas on a copper-modified activated coke prepared by a novel one-step carbonization activation blending method [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(34): 15693 – 15700.

[12] LIAO W J, MENG X M, YAO L, et al. Preparation of manganese blending-modified activated coke for flue gas desulfurization [J]. ACS Omega, 2021, 6(46): 30949 – 30959.

[13] WANG Z, LI S C, FENG T, et al. Experimental study on SO_2 adsorption and desorption properties of iron-loaded activated coke [J]. Fuel, 2025, 385: 134061.

[14] WANG H Q, LIU M H, LUO X, et al. Preparation of $ZnFe_2O_4$/AC composite and its adsorption behaviour for SO_2 [J]. Environmental Technology, 2020, 41(18): 2412 – 2423.

[15] TIAN Y S, ZHOU X, WANG C Y, et al. Desulfurization characteristics and mechanism of iron oxide-modified bio-carbon materials [J]. Energy, 2022, 258: 124865.

中国知网　https://www.cnki.net

[16] LIU D D, JIA B Y, LIU X J, et al. Effects of oxygen functional groups and $FeCl_3$ on the evolution of physico-chemical structure in activated carbon obtained from Jixi bituminous coal [J]. RSC Advances, 2018, 8(16): 8569 - 8579.

[17] 王璐. 改性活性炭吸附剂的制备及其脱硫性能研究 [D]. 大庆: 东北石油大学, 2013.
WANG Lu. Study on preparation of activated carbon and its desulfurization performance [D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2013.

[18] CHILEV C. A new procedure for porous material characterization [J]. International Journal of Science, Technology and Society, 2017, 5(4): 131.

[19] SING K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) [J]. Pure and Applied Chemistry, 1985, 57(4): 603 - 619.

[20] FAN L, CHEN J, GUO J X, et al. Influence of manganese, iron and pyrolusite blending on the physiochemical properties and desulfurization activities of activated carbons from walnut shell [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 104: 353 - 360.

[21] BRAGHIROLI F L, BOUAFIF H, KOUBAA A. Enhanced SO_2 adsorption and desorption on chemically and physically activated biochar made from wood residues [J]. Industrial Crops and Products, 2019, 138: 111456.

[22] LI X D, REN S, LIU L, et al. Study on simultaneous removal of SO_2 and NO_x from sintering flue gas over Fe-Mn/AC catalyst [J]. Catalysis Today, 2024, 425: 114304.

[23] DARABIAN L M, GONÇALVES G R, SCHETTINO M A, et al. Synthesis of nanostructured iron oxides and study of the thermal crystallization process using DSC and in situ XRD experiments [J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 285: 126065.

[24] DEVI N A, NONGTHOMBAM S, SINHA S, et al. Correlation between I-V and bonding network of Fe_3O_4/rGO nanocomposite [C]//2020 IEEE VLSI DEVICE CIRCUIT AND SYSTEM. Piscataway: IEEE, 2020: 138 - 141.

[25] WANG X S, XU J, WANG X M, et al. Isaria fumosorosea-based zero-valent iron nanoparticles affect the growth and survival of sweet potato whitefly, Bemisia tabaci (Gennadius) [J]. Pest Management Science, 2019, 75(8): 2174 - 2181.

[26] REN S, GUO F Q, YANG J, et al. Selection of carbon materials and modification methods in low-temperature sintering flue gas denitrification [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2017, 126: 278 - 285.

[27] GAO F, KOLLÁR M, KUKKADAPU R K, et al. Fe/SSZ-13 as an NH_3-SCR catalyst: A reaction kinetics and FTIR/Mössbauer spectroscopic study [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 164: 407 - 419.

[28] SHEN B X, CHEN J H, YUE S J, et al. A comparative study of modified cotton biochar and activated carbon based catalysts in low temperature SCR [J]. Fuel, 2015, 156: 47 - 53.

[29] GUO J X, FAN L, PENG J F, et al. Desulfurization activity of metal oxides blended into walnut shell based activated carbons [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2014, 89(10): 1565 - 1575.

[30] YANG L, JIANG X, YANG Z S, et al. Effect of $MnSO_4$ on the removal of SO_2 by manganese-modified activated coke [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(5): 1689 - 1696.

[31] LIU Y J, QU Y F, GUO J X, et al. Thermal regeneration of manganese supported on activated carbons treated by HNO_3 for desulfurization [J]. Energy & Fuels, 2015, 29(3): 1931 - 1940.

[32] MONTES-MORÁN M A, SUÁREZ D, MENÉNDEZ J A, et al. On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview [J]. Carbon, 2004, 42(7): 1219 - 1225.

[33] NIU J, ZHANG H R, LI L B, et al. Cost-effective activated carbon (AC) production from partial substitution of coal with red mud (RM) as additive for SO_2 and NO_x abatement at low temperature [J]. Fuel, 2021, 293: 120448.

[34] YAO L, LIU Q C, MOSSIN S, et al. Promotional effects of nitrogen doping on catalytic performance over manganese-containing semi-coke catalysts for the NH_3-SCR at low temperatures [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 387: 121704.

[35] YAO L, REN S, LIU Q C, et al. Role of nitrogen functional groups and manganese oxides on the reduction of NO over modified semi-coke catalyst at low temperature [J]. Research on Chemical Intermediates, 2019, 45(2): 563 - 579.

[36] FANG N J, GUO J X, SHU S, et al. Influence of textures, oxygen-containing functional groups and metal species on

中国知网 https://www.cnki.net

SO_2 and NO removal over Ce-Mn/NAC [J]. Fuel,2017, 202:328 – 337.

[37] YUAN B, ZHAO Y, MAO X Z, et al. Simultaneous removal of SO_2, NO and Hg^0 from flue gas using vaporized oxidant catalyzed by Fe/ZSM-5 [J]. Fuel, 2020,262:116567.

[38] FU H B,WANG X,WU H B,et al. Heterogeneous uptake and oxidation of SO_2 on iron oxides [J]. The Journal of Physical Chemistry C,2007,111(16):6077 – 6085.

[39] CAGLAYAN B S, AKSOYLU A E. CO_2 adsorption on chemically modified activated carbon [J]. Journal of Hazardous Materials,2013,252:19 – 28.

[40] 张秋菊,王晓,陈建民,等. SO_2 与 Fe_2O_3 生成 Fe(Ⅱ)(aq) 和硫酸盐的复相反应机理 [J]. 高等学校化学学报,2006,27(7):1347 – 1350.
ZHANG Qiuju, WANG Xiao, CHEN Jianmin, et al. Formation of Fe(Ⅱ)(aq) and sulfate via heterogeneous reaction of SO_2 with Fe_2O_3 [J]. Chemical Journal of Chinese Universities,2006,27(7):1347 – 1350.

(上接第 90 页)

[18] LIU Y S,LIU Y,ZHANG T A,et al. Summary of sulfur hazards in high-sulfur bauxite and desulfurization methods [J]. Science of the Total Environment,2024, 948:174631.

[19] 王运,华一新,徐存英,等. $CaCO_3$ 存在下高铁硫化锌矿氧化焙烧的相变机理 [J]. 有色金属工程,2019, 9(5):51 – 57.
WANG Yun, HUA Yixin, XU Cunying, et al. Phase transformation mechanism of high iron zinc sulfide ore during oxidative roasting in the presence of $CaCO_3$ [J]. Nonferrous Metals Engineering,2019,9(5):51 – 57.

[20] 吕国志,张廷安,鲍丽,等. 高硫铝土矿的焙烧预处理及焙烧矿的溶出性能 [J]. 中国有色金属学报,2009, 19(9):1684 – 1689.
LÜ Guozhi, ZHANG Tingan, BAO Li, et al. Roasting pretreatment of high sulfur bauxite and leaching performance of roasted ore [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2009,19(9):1684 – 1689.

[21] 吕国志,张廷安,鲍丽,等. 高硫铝土矿的焙烧预处理 [J]. 过程工程学报,2008,8(5):892 – 896.
LÜ Guozhi, ZHANG Tingan, BAO Li, et al. Roasting pretreatment of high-sulfur bauxite [J]. Process engineering, 2008,8(5):892 – 896.

[22] 陈卓,郑睿琦,堵伟桐,等. 含锌粉尘协同处置含铬尘泥的碳热还原试验 [J]. 钢铁,2021,56(11): 148 – 159.
CHEN Zhuo, ZHENG Ruiqi, DU Weitong, et al. Experiment on co-processing of chromium-containing sludge with zinc-bearing dust by carbothermic reduction method [J]. Iron and Steel,2021,56(11):148 – 159.

[23] NAYAK D,RAY N,DASH N,et al. An optimal route for the preparation of metallized composite pellets from ilmenite concentrate [J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2021,7(3):1102 – 1115.

(上接第 133 页)

[23] 闻格,梁婉雪,章正刚,等. 矿物红外光谱学 [M]. 重庆:重庆大学出版社,1988:112 – 119.
WEN Ge, LIANG Wanxue, ZHANG Zhenggang, et al. Infrared spectroscopy of minerals [M]. Chongqing: Chongqing University Press,1988:112 – 119.

[24] PAL J,AMMASI A,BANDYOPADHYAY B S,et al. An innovative approach to replace bentonite in hematite ore pelletizing with organic binder [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review,2024,45(3):225 – 237.

[25] 朱德庆,蔡汝卓,傅守澄,等. 黏结剂与铁精矿表面作用机理研究 [J]. 烧结球团,1995,20(3):19 – 21;5.
ZHU Deqing,CAI Ruzhuo,FU Shoucheng,et al. Study on mechanism of interaction of binder with iron ore concentrate [J]. Sintering and Pelletizing,1995,20(3): 19 – 21;5.

[26] 姜涛,李宏煦,黄柱成. 铁矿球团黏结剂分子结构设计的初步研究 [J]. 烧结球团,1998,23(1):30 – 35.
JIANG Tao, LI Hongxu, HUANG Zhucheng. Primary molecular design of organic binderfor magnetic concentrate pelletizing [J]. Sintering and Pelletizing, 1998,23(1):30 – 35.

中国知网　https://www.cnki.net