

Zn 掺杂 α -羟基氧化铁脱除高炉煤气中 H_2S 性能研究

王 斌¹, 刘旭东², 李玉然^{1,*}, 刘 利², 徐文青¹, 朱廷钰¹

(1. 中国科学院过程工程研究所 中国科学院绿色过程制造创新研究院, 北京 100190; 2. 华北理工大学 化学工程学院 河北省环境光电催化材料重点实验室, 河北 唐山 063200)

摘要: 高炉煤气中硫化氢(H_2S)的脱除对实现钢铁行业超低排放具有重要意义。高炉煤气经余压透平发电装置(Blast Furnace Top Gas Recovery Turbine Unit, TRT)后,温度多在 50~80 °C 之间,宜选用低温下活性较高的针铁矿(α -FeOOH)作为高炉煤气水解后气体中 H_2S 的吸附剂。采用共沉淀结晶法将不同摩尔比的(1%、5%、11%) Zn^{2+} 掺杂到 α -FeOOH 中,在模拟的高炉煤气气氛中,利用固定床-气相色谱联用平台测试其对 H_2S 的吸附容量, α -FeOOH 硫容提升至 292.2 mg/g,硫容提高了 137%。采用 BET、EPR、XPS 等分析手段对吸附剂的理化性质进行表征,分析结果表明, $Zn/FeOOH$ 样品的比表面积提升近 60%。比表面积的增加意味着更多的反应界面可用于 H_2S 的吸附位点和转化,为 H_2S 提供更多的吸附位点,这是提高硫容量吸附能力的关键因素之一。此外,孔容提升约 116%,孔容的增加可以缓解反应产物带来的孔道堵塞效应。在 $g=2.002$ 的位置, $Zn/FeOOH$ 系列样品均出现了氧空位的特征峰, $Zn/FeOOH$ -11 样品表现出最高的氧空位信号强度,表明掺杂 Zn 后材料中的氧空位显著增加。当 Zn^{2+} 被引入 α -FeOOH 晶格时,由于 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 的离子半径和电荷不完全匹配,其替代 Fe^{3+} 会在晶格中引入局部应力和畸变,有助于氧原子从晶格中逸出,形成氧空位。氧空位能为 H_2S 的吸附和活化提供活性位点,增强材料的催化活性。 Zn 掺杂 α -FeOOH 中单羟基比例增加了 10%,达到 36%。单羟基是提高硫容量的关键成分,作为活性较高的基团能够与 H_2S 形成氢键,从而增强其在材料表面的吸附。通过原位红外光谱分析,表明 Zn 不仅作为催化剂的一部分,还直接参与与 H_2S 的反应,形成 ZnS , Zn 掺杂不仅改善了 α -FeOOH 的催化性能,还影响了硫产物的种类。结构和表面性能的改变,显著提升了 $Zn/FeOOH$ 材料对 H_2S 的吸附和转化能力,为吸附剂性能优化及高炉煤气净化技术应用提供了参考。

关键词: 高炉煤气; 羟基氧化铁; 硫化氢; 吸附氧化; Zn 掺杂

中图分类号: X131.1; X701 文献标识码: A

Performance Study of Zn-doped α -FeOOH in Removing H_2S from Blast Furnace Gas

WANG Bin¹, LIU Xudong², LI Yuran^{1,*}, LIU Li², XU Wenqing¹, ZHU Tingyu¹

(1. Innovation Academy for Green Manufacture, Chinese Academy of Sciences, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. Institute of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Key Laboratory of Environmental Photocatalytic Materials in Hebei Province, Tangshan 063200, China)

Abstract: The removal of hydrogen sulfide (H_2S) from blast furnace gas is crucial for achieving ultra-low emissions in the iron-steel industry. After passing through the top gas recovery turbine (TRT) unit,

收稿日期: 2024-12-02

修回日期: 2025-01-23

接受日期: 2025-01-25

DOI: 10.20078/j.eep.20250206

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2023YFC3707003); 山西省重点研发计划资助项目(202202090301020)

第一作者: 王 斌(1987—),男,河北定州人,高级工程师,主要研究方向为高炉煤气脱硫。E-mail: wangbin19@ipe.ac.cn

通讯作者: 李玉然(1980—),女,河北石家庄人,副研究员,主要研究方向为钢铁行业减污降碳。E-mail: yrli@ipe.ac.cn

the blast furnace gas temperature typically ranges from 50 to 80 °C. Ferric hydroxide (α -FeOOH) exhibits high activity at low temperatures, making it an ideal adsorbent for H₂S after water treatment. α -FeOOH was doped with Zn²⁺ at different molar ratios (1%, 5%, and 11%) via co-precipitation crystallization. A fixed bed and gas chromatography combined platform was used to evaluate the H₂S adsorption capacity in the simulated blast furnace gas atmosphere. The results showed that it increased to 292.2 mg/g, a 137% improvement. The physical and chemical properties of the adsorbents were characterized using BET, EPR, and XPS. The results indicated a significant increase in the specific surface area of the Zn/FeOOH samples, rising by approximately 60%. This enhancement leads to more reaction interfaces available for H₂S adsorption, providing additional active sites for H₂S molecules, which is crucial for improving sulfur capacity. Additionally, the pore volume increased by about 116%, mitigating the pore blockage typically caused by reaction products. All Zn/FeOOH samples displayed characteristic peaks associated with oxygen vacancies at $g = 2.002$, with the Zn/FeOOH-11 sample showing the highest intensity of the oxygen vacancy. This suggests that Zn doping considerably boosts the oxygen vacancies within the material. The introduction of Zn²⁺ ions into the α -FeOOH lattice creates local stress and distortion due to the mismatching in ionic radius and charge between Zn²⁺ and Fe³⁺. This mismatch facilitates the escape of oxygen atoms, resulting in the formation of oxygen vacancies; these vacancies serve as active sites for the adsorption and activation of H₂S molecules, thereby enhancing the catalytic activity of the material. Furthermore, the proportion of monohydroxyl groups in Zn-doped α -FeOOH increased by 10%, reaching 36%. These monohydroxyl groups are pivotal for improving sulfur capacity, as they are highly active and can form hydrogen bonds with H₂S molecules, further enhancing their adsorption on the material surface. *In situ* infrared spectroscopy analysis revealed that Zn functions as a catalyst component and also directly interacts with H₂S to form ZnS. This Zn doping enhances the catalytic performance of α -FeOOH and influences the types of sulfur products generated. The alterations in structure and surface properties significantly enhance the adsorption and conversion capacity of Zn/FeOOH materials for H₂S, providing a reference for optimizing adsorbent performance and enhancing blast furnace gas purification technologies.

Keywords: Blast furnace gas; Iron oxyhydroxide; Hydrogen sulfide; Adsorption oxidation; Zn doping

0 引 言

我国是钢铁生产大国, 2023 年中国粗钢产量超 10.19 亿 t, 位居全球第一^[1]。随着钢铁工业的快速发展, 高炉煤气作为钢铁生产过程中的重要副产品, 产量达到 8 000~10 000 亿 m³/a。高炉煤气中羰基硫(COS)浓度 100~200 mg/m³, H₂S 浓度 30~60 mg/m³。H₂S 对钢铁生产设备具有腐蚀性^[2], 会缩短设备使用寿命, 增加维护成本。同时, 含 H₂S 的高炉煤气作为二次能源, 在燃烧过程中也会生成 SO₂, 从而引发酸雨等环境问题^[3]。随着环保要求的日益严格, 2022 年生态环境部发布《关于印发钢铁/焦化、现代煤化工、石化、火电四个行业建设项目环境影响评价文件审批原则的通知》(环办环评 [2022]31 号), 明确提出“新建高

炉、焦炉实施煤气精脱硫”^[4], 推动钢铁企业开展大气污染物治理, 高炉煤气中有害气体的处理, 特别是含硫化合物的脱除对钢铁行业实现绿色发展具有重要意义^[5-7]。

为了实现钢铁行业的超低排放, 高炉煤气中 H₂S 需进行有效脱除。以赤铁矿(Fe₂O₃)、磁铁矿(Fe₃O₄)、羟基氧化铁(FeOOH)等为代表的氧化铁类材料已广泛应用于 H₂S 的吸附, 其中 FeOOH 包括多种晶型, 如 β -FeOOH(赤钒矿)和 γ -FeOOH(疏水铁矿)。高炉煤气温度常为 50~80 °C, 此温度区间属于较低温区间。由于 α -FeOOH 表面富含羟基, 能够在低温与 H₂S 结合而发生反应^[8], 适用于高炉煤气脱硫。

HU 等^[9]向 FeOOH 中掺杂 Co²⁺, 发现其可均匀地负载于 FeOOH, 并且提高材料的比表面积和

氧空位, 进而提高硫容近 2 倍。YANG 等^[10] 将 Fe₂O₃ 负载在活性炭上, 通过掺杂 Zn 开发了一种复合材料, 用于去除 H₂S。实验表明, 掺杂 Zn 的 Fe₂O₃ 材料具有高达 122.5 mg/g 的 H₂S 突破容量, 远超理论值, 并且在经过 3 次热再生后仍保持优异的性能。该研究证明了负载与掺杂技术联用可显著提升 H₂S 的脱除效率, 同时发现 FeOOH 作为中间产物也对脱硫反应起到关键作用。XIONG 等^[11] 通过一锅法合成了富集氧空位的 Fe₃O₄@MnO₂ 核壳复合材料, 并成功应用于高炉气体中 H₂S 的选择性氧化。实验结果表明, Fe₃O₄@MnO₂ 催化剂(Fe/Mn=4:1) 在 150 °C、含有 O₂ 和 CO 的湿气氛中表现出 100% 的 H₂S 转化率和 95.7% 的硫选择性。CAO 等^[12] 通过使用蜂窝状 α-FeOOH@Fe-EDTA 复合材料作为脱硫剂, 成功展示了其处理含 H₂S 气体的优异性能。实验表明, FeOOH-3@Fe-EDTA 的 H₂S 反应容量达到 55.1%, 远超单一 FeOOH, 并在多次再生后持续保持较好的脱硫性能。GAO 等^[13] 通过结构调控提升了 α-FeOOH 的脱硫性能。纳米级 α-FeOOH 材料不仅无失活迹象, 还在 12 h 内保持高活性, 证明了结构调控对于提升 Fe₂O₃ 脱硫性能的关键作用。LI 等^[14] 利用负载技术成功将 Fe₂O₃ 负载于 UiO-66 金属有机框架, 制备了 xFe₂O₃@UiO-66 负载材料, 结果表明, 5Fe₂O₃@UiO-66 在 150 °C 时表现出最佳性能, H₂S 转化率达到 100%, 硫选择性高达 93.06%, 显著优于商业 Fe₂O₃(62%) 和传统 Fe₂O₃(80%)。LEE 等^[15] 研究了在常温下活性炭负载 α-FeOOH 的 H₂S 去除性能。活性炭不仅为脱硫反应提供了大量活性位点, 还防止了 FeOOH 沉淀颗粒的聚集。实验结果表明, 该负载材料的 H₂S 突破容量为 0.171 g/g, 远高于单独使用的 α-FeOOH(0.046 g/g)。这归因于活性炭提供的高比表面积和介孔结构有效提高了材料的反应性能。LINCKE 等^[16] 研究了通过负载技术提升 FeOOH 在 H₂S 吸附中的性能。涂层金属泡沫作为载体, 显著改善了 FeOOH 的结构稳定性和反应性能。负载后的无定形 FeOOH 表现出于晶态 Fe₂O₃ 近 10 倍的硫吸附容量, 且突破点前 H₂S 浓度持续保持在较低水平, 证明负载技术在提高材料反应活性与可再生性方面具有显著效果。

目前针对 H₂S 脱除的吸附材料研究较多, 但是吸附硫容亟待提高。本文设计制备 Zn²⁺ 掺杂的 FeOOH 吸附剂, 对 Zn/FeOOH 样品的性能、晶体结构、氧空位等进行详细分析, 探明 Zn²⁺ 掺杂对

α-FeOOH 活性的影响及其提高硫容的机制。

1 实验方法

1.1 吸附剂制备

采用共沉淀法制备 Zn 掺杂的 FeOOH 吸附剂(晶型为 α-FeOOH)。按摩尔比 $n(\text{Zn}^{2+})/n(\text{Zn}/\text{FeOOH})$ 为 0.01、0.05、0.11 的比例分别称取一定量的 ZnSO₄, 与 FeSO₄ 固体颗粒混匀, 将其倒入放有磁子的磨口玻璃瓶中, 加入一定量的蒸馏水, 使 FeSO₄ 的浓度为 1.0 mol/L, 然后迅速盖紧玻璃瓶的瓶塞, 隔绝空气。待二者完全溶解后, 打开盖子, 将混合溶液暴露在空气中, 使用 2.4 mol/L 的 Na₂CO₃ 溶液将 pH 调节至 9。将悬浮液继续暴露在空气中, 并在 40 °C 水浴槽中连续搅拌 3 h, 使其充分结晶, 期间保持 pH 恒定。离心洗涤去除结晶沉淀中的 SO₄²⁻, 直到离心液不会与 BaCl₂ 溶液发生反应。所得固体在烘箱中 80 °C 干燥 24 h。对样品进行研磨和筛分后得到 40~60 目(0.25~0.38 mm)的颗粒。不同 Zn 含量掺杂的 α-FeOOH 记为 Zn/FeOOH-0、Zn/FeOOH-1、Zn/FeOOH-5、Zn/FeOOH-11。

1.2 吸附剂硫容测试

研究吸附剂对 H₂S 的吸附性能, 采用三段式温控固定床实验装置, 将 0.45 g 吸附剂均匀装填于内径为 6 mm 的石英管中。在 50 °C 的反应温度下, 模拟混合气体以 300 mL/min 的流速通过吸附剂床, 质量空速为 40 000 h⁻¹。混合气体中 H₂S 组分为 227 mg/Nm³, H₂O 浓度为 4%(体积分数), O₂ 浓度为 0.3%, CO₂ 浓度为 20%, N₂ 作为平衡气。水蒸气经 U 型管鼓泡装置由 N₂ 载气进入反应器, 用于模拟实际工业场景中的煤气条件。气体的流量由质量流量控制器精确调节, 以确保实验条件的一致性和可重复性。

石英管出口的 H₂S 浓度由气相色谱仪分析(GC-2010 Plus, Shimadzu, 日本)检测, 检测器为火焰光度检测器(FPD), 进样柱采用氢火焰, 柱长度为 2 m, 柱温为 60 °C, 直径为 5 mm, 毛细柱长 60 m, 直径为 0.25 mm, 载气为高纯 N₂。每隔 5 min 检测 H₂S 的浓度。

硫容为吸附剂对 H₂S 的吸附能力, 以每克吸附剂吸附的硫质量来表示。由式(1)计算可得。

$$C_s = \frac{V \times C \times 32 \times 1000}{26.5 \times G} \quad (1)$$

式中: C_s —硫容, mg/g; V —通过吸附剂的气体总体

积, L; C — H_2S 浓度, %; G —吸附剂的重量, g; 26.5—标准大气压下 50 °C 时理想气体的摩尔体积, L/mol; 32— H_2S 中 S 的摩尔质量, g/mol。

1.3 吸附剂表征

样品的物相组成由粉末 X 射线衍射仪 (Empyrean, PANalytical B.V., Netherlands) 表征。采用 Cu-K α 辐射 ($\alpha=0.154\ 06\ \text{nm}$), 扫描速度为 $10(^{\circ})/\text{min}$, 扫描范围为 $5^{\circ}\sim 90^{\circ}$, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA。

样品表面金属含量由 X 射线荧光光谱仪 (PW4400/40, PANalytical B.V., Netherlands) 表征。将样品研磨成粉末, 加入硼酸压片成型后在真空下进行测试。

样品表面和结构性质由拉曼光谱分析仪 (DXR 3, Thermo Fisher Scientific, USA) 表征。以 532 nm 的波长激发样品, 并记录 500~3 000 nm 波长范围内的拉曼散射光谱。

样品的孔结构由比表面积和孔隙度分析仪 (NOVA3200e, Quantachrome, USA) 表征, 采用多点 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 公式计算比表面积; 在 77 k 相对压力 $p/p_0=0.95$ 时, 由 N_2 吸附量计算总孔容积。

样品表面氧空位由电子顺磁共振仪 (EPR, Bruker EMXplus-6/1, Germany) 表征。每次取 30 mg 催化剂置于室温和 9.2 GHz 波段 X 射线下测试。

样品的官能团种类由傅里叶变换红外光谱 (VERTEX70, Bruker, Germany) 进行定性和半定量分析。测量的光谱范围设定在 $500\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 之间, 测试样品制备过程中采用 KBr 混合样品压片的方法。

样品的各元素存在形态由 X 射线光电子能谱 (K-Alpha, Thermo Fisher Scientific, USA) 分析表征。该分析在极高真空条件下进行, 采用了能量为 1 253.6 eV 的 Al K-Alpha 射线, 工作时的电压和灯丝电流分别设定为 15 kV 和 10 mA。信号采集了 5~10 次的往复扫描。能量分辨率设定为 50 eV 和 0.05 eV 的步长, 并以碳的 C 1s 峰 (能量为 284.80 eV) 作为能量校准的参考, 以确保结果的准确性。

样品表面的金属氧化物由配有原位漫反射附件和 MCT (Mercury Cadmium Telluride) 检测器的红外光谱仪 (Tensor II, Bruker, Germany) 测定。每次取 20 mg 催化剂研磨成粉末后装入原位池中。原位漫反射附件装配 ZnSe 窗片, 催化剂装填后使

用 100 mL/min 的 N_2 在 150 °C 下吹扫样品 1 h, 再降温至反应温度 120 °C, 待稳定后采集背景。随后通入反应气体, 并开始连续采集样品光谱。光谱分辨率为 $2\ \text{cm}^{-1}$, 仪器功率选择 7.5 kHz, 谱图采集范围为 $800\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 Zn 掺杂量对 Zn/FeOOH 脱硫性能影响

图 1 显示了不同 Zn 含量的 Zn/FeOOH 系列样品对 H_2S 的吸附穿透曲线和其对应的硫容。未掺杂 Zn 的 α -FeOOH 样品硫容为 123.2 mg/g。随着 Zn 掺杂比例的增加, 硫容也呈增加趋势, 从 1% 到 11% Zn 掺杂, Zn/FeOOH 样品的硫容从 164.8 mg/g 逐步提升至 292.2 mg/g, 增幅达 137%。

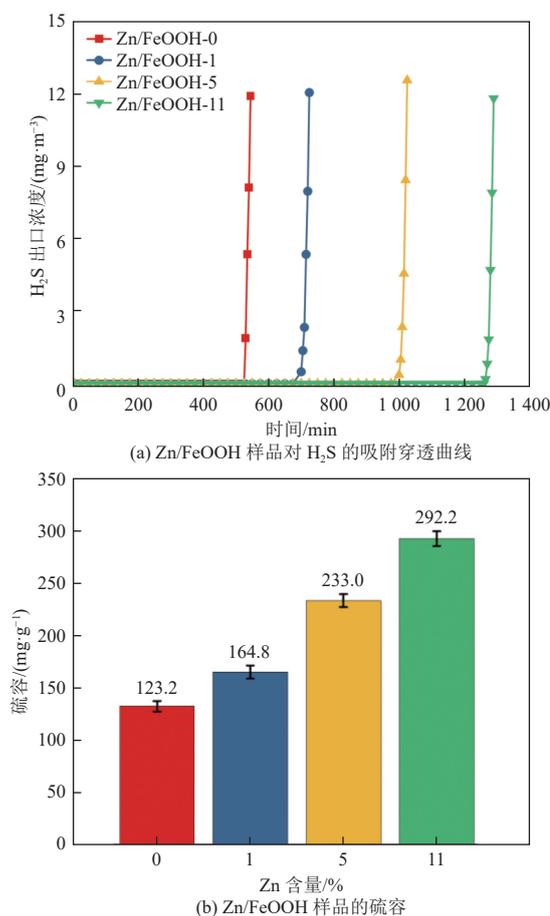


图 1 Zn/FeOOH 样品对 H_2S 的吸附穿透曲线及硫容

Fig. 1 Adsorption breakthrough curves of H_2S and sulfur capacity of Zn/FeOOH

2.2 晶型与孔结构分析

表 1 显示了 Zn/FeOOH 样品的 X 射线荧光 (XRF) 测试结果, 实验中 Zn 掺杂 α -FeOOH 样品中 Zn 的实际摩尔比与理论添加量相接近。该合成

方法能够向 α -FeOOH 结构引入预定量的 Zn, 进而准确地评估 Zn 掺杂对材料性能的影响。

表 1 Zn/FeOOH 样品理论和实际测得的 Zn 的摩尔比对比

Table 1 Comparison of the theoretical and experimentally measured molar ratio of Zn/FeOOH

样品	理论Zn摩尔比	实际Zn摩尔比
Zn/FeOOH-1	0.010	0.011
Zn/FeOOH-5	0.050	0.052
Zn/FeOOH-11	0.110	0.109

图 2(a) 是 Zn/FeOOH 和 α -FeOOH 的 X 射线衍射图谱。由图可知, 所有样品具有 α -FeOOH 的特征峰, 与其标准卡片相匹配, 表明 Zn 掺杂前后 α -FeOOH 晶型并未改变。掺杂后的主峰宽度增加, 并且向小角度移动, 这是因为 Zn^{2+} 的半径 (0.74 Å) 大于 Fe^{3+} (0.64 Å)。此外, 掺杂 Zn^{2+} 可能会影响 α -FeOOH 晶体生长过程, 导致晶粒尺寸的变化。根据 Scherrer 方程, 晶粒尺寸的减小同样会导致衍射峰的宽化^[17]。 Zn^{2+} 的加入可增加 α -FeOOH 晶体中的空位、位错等缺陷的密度。增

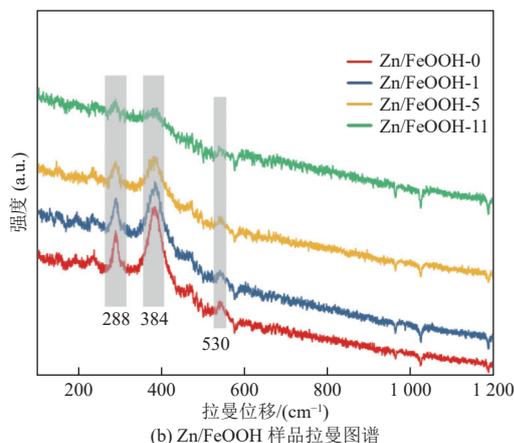
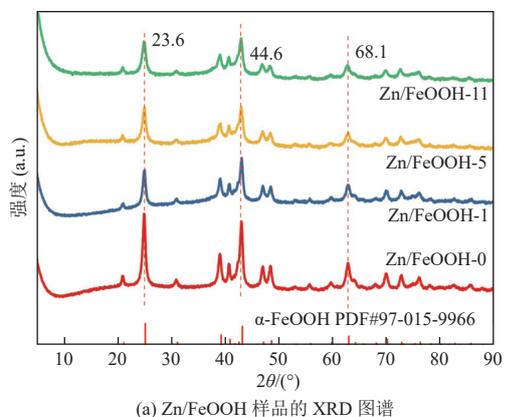


图 2 Zn/FeOOH 样品的 XRD 与拉曼图谱

Fig. 2 XRD and Raman spectra of Zn/FeOOH

加的缺陷在晶体内部可产生额外的散射中心^[18], 散射部分应该被衍射的 X 射线, 从而导致衍射峰强度的降低。

为了进一步揭示掺杂对 α -FeOOH 结构的影响及对 H_2S 吸附能力提高的原因, 对不同 Zn 掺杂量的系列样品进行拉曼测试。图 2(b) 显示了不同 Zn/FeOOH 样品的拉曼特征峰, 特征峰的位置通常反映材料晶格中原子或分子振动模式的信息。288 cm^{-1} 处的峰对应于 Fe—O—Fe 弯曲振动, 384 cm^{-1} 对应于 Fe—O 伸缩振动, 530 cm^{-1} 处的峰则归属于 Fe—OH 弯曲振动^[19]。

由图 2 可以观察到, 随着 Zn^{2+} 掺杂比例的增加, 特征峰强度逐渐减弱, 但 α -FeOOH 晶体结构特征峰仍存在。这一现象说明, Zn^{2+} 被成功掺入 α -FeOOH 晶格中, 并且其掺杂方式是通过替代晶格中的部分 Fe^{3+} 实现的, 未引起晶格对称性或基本振动模式的改变^[20]。在晶体材料中, 掺杂通常会造成晶格畸变或缺陷, 这些畸变或缺陷会散射或吸收拉曼光, 从而导致拉曼散射峰强度的减弱^[21]。因此, 随着 Zn 掺杂比例的增加, 更多的晶格畸变或缺陷导致了更强的散射或吸收, 进而导致特征峰强度的进一步减弱。掺杂引入的晶格畸变或缺陷也可作为新的吸附位点^[22], 而这些缺陷有助于 H_2S 的吸附和氧化^[17], 增加了材料的吸附容量。

图 3 是 Zn/FeOOH 样品的 N_2 吸脱附曲线, 通过图 3 计算得表 2。未掺杂 Zn 的 α -FeOOH 具有 69.40 m^2/g 的比表面积和 0.18 mL/g 的孔容积。随着 Zn 掺杂比例的增加, 比表面积和孔容积均出现增大的趋势。Zn 掺杂比例为 1%、5%、和 11% 时, 比表面积分别为 72.10、79.20、和 110.60 m^2/g ; 对

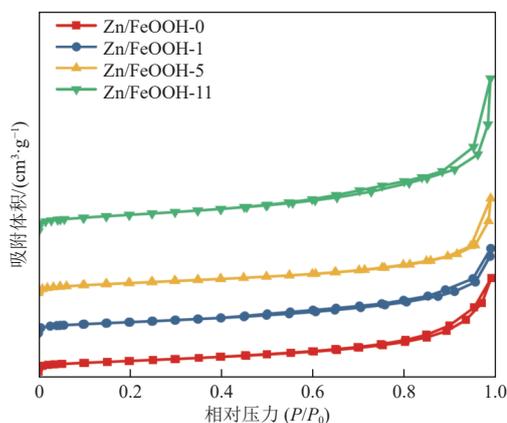


图 3 Zn/FeOOH 样品的 N_2 吸脱附曲线

Fig. 3 N_2 adsorption and desorption curves of Zn/FeOOH

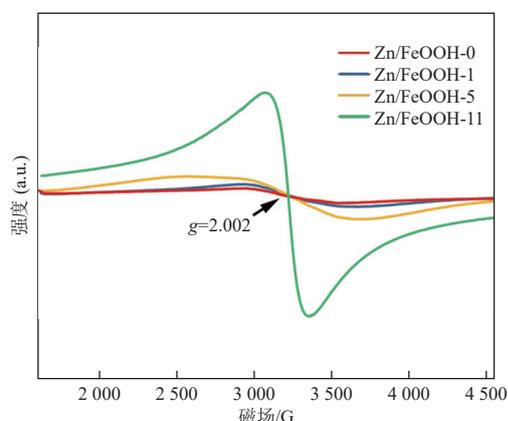
应的孔容积分别为 0.19、0.22、0.39 mL/g。掺杂比为 11% 时, 比表面积和孔容积达到最大值, 分别为 Zn/FeOOH-0 的 1.59 倍、2.17 倍。增加的比表面积可为反应提供更多的吸附和反应位点, 孔容积的变化则可以缓解反应产物带来的孔道堵塞效应。

表 2 Zn/FeOOH 样品的比表面积、孔容积与平均孔径
Table 2 Specific surface area, pore volume, and average pore size of Zn/FeOOH

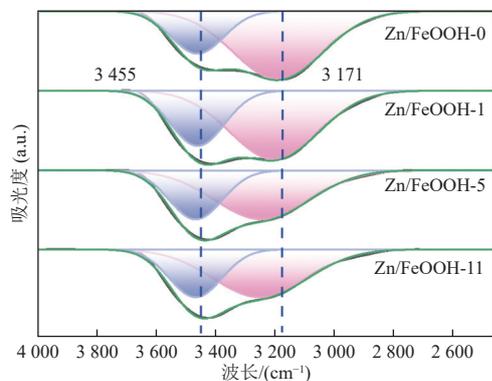
样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容积/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
Zn/FeOOH-0	69.40	0.18	8.10
Zn/FeOOH-1	72.10	0.19	11.20
Zn/FeOOH-5	79.20	0.22	6.80
Zn/FeOOH-11	110.60	0.39	5.90

2.3 氧空位及表面基团分析

图 4(a) 是 Zn/FeOOH 系列样品的 EPR 测试结果。Zn/FeOOH 系列样品在 $g=2.002$ 的位置均出现了氧空位的特征峰, Zn/FeOOH-11 样品表现出最高的氧空位信号强度, 这表明掺杂 Zn 后, 材



(a) Zn/FeOOH 样品的 EPR 图谱



(b) Zn/FeOOH 样品的红外图谱

图 4 Zn/FeOOH 样品的 EPR 与红外图谱

Fig. 4 EPR and infrared spectra of Zn/FeOOH

料中的氧空位显著增加^[23]。

氧空位是固体氧化物或氢氧化物中普遍存在的缺陷类型, 由氧原子的缺失而形成。在 α -FeOOH 材料中, 氧空位对其电子性质和表面化学性质有着显著影响。当 Zn^{2+} 被引入 α -FeOOH 晶格时, 由于 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 的离子半径和电荷不完全匹配, 其替代 Fe^{3+} 进入晶格后会引入局部应力和畸变。这种晶格畸变有助于氧原子从晶格中逸出, 形成氧空位^[22]。 Zn^{2+} 的掺杂还可能改变晶格的电荷平衡, 导致部分氧原子被移除以维持整体的电荷中性, 从而增加氧空位的数量和反应活性位点, 进一步提高硫容。

羟基在 H_2S 吸附反应中具有重要作用, α -FeOOH 表面主要有 2 种类型的羟基, 即单羟基和桥羟基。Zn/FeOOH 样品的红外测试如图 4(b) 所示, 3171 cm^{-1} 处的峰归因于桥羟基, 更高波数 3455 cm^{-1} 处的峰归因于单羟基(反应前已将样品充分干燥, 并且在真空条件下测试, 因此可以排除水中羟基的影响)。

通过对 2 种羟基的分峰拟合, 计算出不同样品中 2 种羟基的比例, 结果见表 3。Zn 的掺杂可以改变 α -FeOOH 中单羟基和桥羟基的比例, 显著影响羟基的分布。Zn 掺杂后 2 种羟基的主峰位置均向更高波数偏移, 这是由于 Zn^{2+} 替换了 α -FeOOH 中的 Fe^{3+} , 改变了晶格中的电荷分布和羟基周围的电子密度。 Zn^{2+} 的电负性低于 Fe^{3+} , 导致 O—H 键更极化, 需要更高能量(即较大的波数)振动。其次, Zn^{2+} 的加入引起的晶格畸变, 改变了羟基的局部结构和相互作用, 尤其是氢键作用的减弱, 影响羟基的振动频率。最后, Zn^{2+} 引起的晶格应力变化可能导致羟基的键角和键长变化, 进而影响 O—H 键振动能级。

表 3 Zn/FeOOH 样品中羟基类型比例

Table 3 Proportion of hydroxyl groups in

样品	Zn/FeOOH		%
	单羟基	桥羟基	
Zn/FeOOH-0	26	74	
Zn/FeOOH-1	28	72	
Zn/FeOOH-5	31	69	
Zn/FeOOH-11	36	64	

2.4 吸附产物分析

图 5 是 Zn/FeOOH-0 及 Zn/FeOOH-11 反应前后样品的 Fe、Zn、O 和 S 元素的 XPS 分析。对于

Fe 元素(图 5(a)), 在未掺杂的 α -FeOOH 样品中, Fe 2p 的 XPS 谱图主要显示了 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2} 的 2 个明显峰, 分别位于约 710.2 eV 和 724.0 eV, 验证 Fe³⁺ 存在于 α -FeOOH^[24], 且主要以 Fe³⁺ 的氧化态存在。Zn²⁺ 掺杂后, Fe 2p 的电子结合能发生轻微变化, Fe 2p_{3/2} 峰向低结合能方向移动 0.2 eV

至 0.4 eV。这种变化表示了 Fe 周围局部电子环境的变化, 是 Zn²⁺ 的掺杂导致晶格畸变或是 Zn²⁺ 与 α -FeOOH 之间的电子相互作用导致^[25]。Zn²⁺ 掺杂通过替代 α -FeOOH 晶格中的部分 Fe³⁺, 引起晶格参数的变化, 从而影响 Fe 的电子密度, 进一步影响与 H₂S 在材料表面的吸附程度。

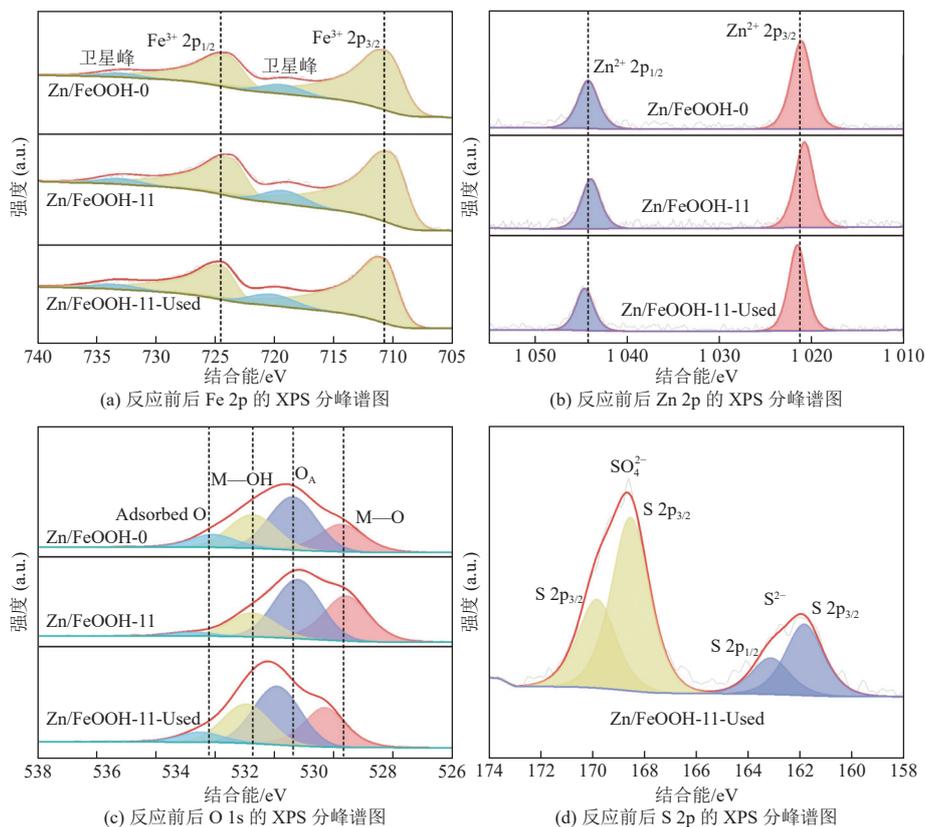


图 5 Zn/FeOOH 样品反应前后 Fe 2p、Zn 2p、O 1s、S 2p 的 XPS 分峰谱图

Fig. 5 XPS peak spectra of Fe 2p, Zn 2p, O 1s, S 2p before and after the reaction of Zn/FeOOH

对于 O 元素(图 5(c)), O 1s 的 XPS 谱图在未掺杂样品中呈现一个主要峰位, 大约在 530 eV。在 Zn 掺杂的样品中, O 1s 峰的偏移反映了由于 Zn²⁺ 掺杂而发生的化学环境变化, 这与新形成的 Zn—O 键以及 α -FeOOH 表面羟基的环境变化有关。

如图 5(b) 所示, 通过对 Zn 2p 峰分析发现, 其中 Zn 2p_{3/2} 峰位于约 1 021.5 eV, 归属于 Zn²⁺^[26]。反应后样品 Zn 的主峰发生了偏移, 说明了 ZnS 的生成。反应后样品 S 2p 的分析如图 5(d) 所示, 在 164.4 eV 和 163.2 eV 处出现了 S²⁻ 的特征峰, 说明反应过程中生成了 ZnS。说明 Zn²⁺ 的掺杂不仅可以提高 α -FeOOH 的反应性能, Zn²⁺ 其本身也可与 H₂S 发生反应, 从而提高吸附容量。

通过分峰拟合计算了吸附氧、羟基氧、氧空

位和晶格氧在不同样品中的比例, 相应结果见表 4。对于 Zn/FeOOH-0, 吸附氧、羟基氧、氧空位和晶格氧的比例分别为 8%、25%、35% 和 32%; 而对于 Zn/FeOOH-11, 相应的比例为 6%、23%、41% 和 30%, 表明 Zn 的掺杂增加了氧空位的比例; 在反应后的 Zn/FeOOH-11-Used 样品中, 相应比例变为 10%、22%、33% 和 35%, 其中吸附氧的比例有所上升, 而羟基氧的比例略有下降, 氧空位

表 4 不同氧形态的摩尔比

Table 4 Molar ratios of different oxygen forms %

样品	吸附氧	羟基氧	氧空位	晶格氧
Zn/FeOOH-0	8	25	35	32
Zn/FeOOH-11	6	23	41	30
Zn/FeOOH-11-Used	10	22	33	35

的比例减少,晶格氧的比例则有所增加,这表明羟基和氧空位均参与了反应。

2.5 脱硫机理分析

对 Zn/FeOOH-11 样品进行原位红外光谱分析,测试结果如图 6 所示。

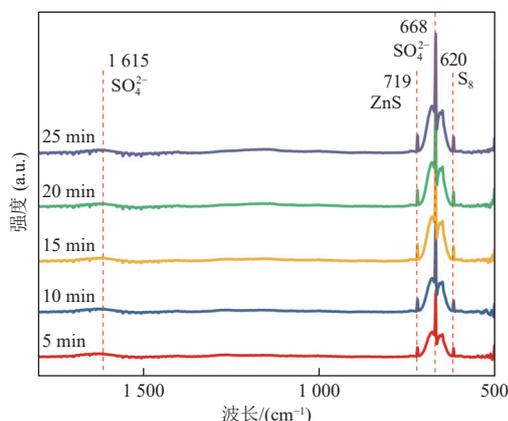


图 6 Zn/FeOOH-11 样品的原位红外光谱图

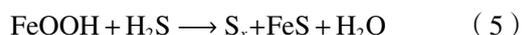
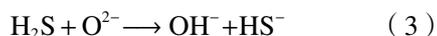
Fig. 6 *In situ* infrared spectroscopy of Zn/FeOOH-11

620 cm^{-1} 的特征峰归属于单质硫(S_8)的 S—S 振动^[27]。这表明部分 H_2S 在 $\alpha\text{-FeOOH}$ 表面被直接氧化生成单质硫。Zn 的成功掺杂不仅提供了更多的活性位点,还优化了电子密度,有效地促进了 H_2S 转化进程。

位于 668 cm^{-1} 、1 615 cm^{-1} 的特征峰归属于硫酸盐的形成,指向 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的 S=O 伸缩振动^[28]。这一现象揭示了在反应过程中, H_2S 首先在 $\alpha\text{-FeOOH}$ 表面被氧化成 SO_2 , 随后与 O_2 和水蒸气进一步反应形成硫酸盐。Zn 的掺杂显著促进 $\alpha\text{-FeOOH}$ 表面的氧化能力,加速了 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的生成过程。

位于 719 cm^{-1} 的特征峰归属于 Zn—S 键的振动^[29-30], 表明在掺杂 Zn 的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 材料中, Zn 不仅作为催化剂的一部分,还直接参与了与 H_2S 的反应,形成 ZnS。这进一步证实了 Zn 掺杂不仅改善了 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的催化性能,还影响了硫产物的种类。

以上转化过程可用式(2)~(8)表示。



综上,掺杂 Zn 的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 在脱除 H_2S 的过程中包括 H_2S 的氧化,硫酸盐、单质硫以及硫化锌的产生。 H_2S 多途径转化不仅提高了吸附剂的硫容,也显示了掺杂 Zn 在优化 $\alpha\text{-FeOOH}$ 性能中的思路合理,为设计高效环境净化材料提供了有力的理论支持。

3 结 论

通过对 $\alpha\text{-FeOOH}$ 掺杂 Zn, 实现了 $\alpha\text{-FeOOH}$ 结构和功能的显著改善,为实现 H_2S 的高效吸附氧化提供了一种有效的方式。掺杂后的材料吸附活性提升,比表面积、氧空位及单羟基数量增加。这些结构和表面性能的共同作用,使 Zn/FeOOH 材料对 H_2S 的吸附和转化能力得到显著提升,硫容量相比未掺杂 Zn 的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 提高了一倍以上。

Zn/FeOOH-11 比表面积是原始样品的 1.59 倍,更大的比表面积意味着更多的反应界面可用于 H_2S 的吸附和转化,为 H_2S 提供更多的吸附位点,这是提高硫容量吸附能力的关键因素之一。氧空位的增加对提高催化剂的活性同样至关重要,其不仅能促进电荷的转移,增强材料的电子导电性,还能为 H_2S 的吸附和活化提供活性位点,进一步增强了材料的催化活性。Zn/FeOOH-11 单羟基比例增加了 10%,达到 36%。单羟基亦是提高硫容量的关键成分,作为高活性的基团可与 H_2S 形成氢键,从而增强其在材料表面的吸附。Zn 掺杂的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 材料因其结构和表面性能的优化,展现出了卓越的 H_2S 吸附能力,为设计高硫容的吸附剂提供了一种有前景的设计思路。

参考文献 (References) :

- [1] 刘清梅, 张福明. 中国钢铁制造流程发展与关键问题 [J/OL]. 钢铁: 1-17[2024-11-20]. <https://doi.org/10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20240363>.
LIU Qingmei, ZHANG Fuming. Iron and steel manufacturing process development in China and critical issues [J/OL]. Iron & Steel: 1-17[2024-11-20]. <https://doi.org/10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20240363>.
- [2] 乔莎莎, 于广军, 施亚汝. 碳钢及低合金钢石化设备在湿 H_2S 环境下的腐蚀机理与选材 [J]. 化工装备技术, 2023, 44(4): 46-50.
QIAO Shasha, YU Guangjun, SHI Yaru. Corrosion mechanism and material selection of carbon steel and low alloy steel petrochemical equipment in wet H_2S environment[J]. Chemi-

- cal Equipment Technology, 2023, 44(4): 46-50.
- [3] GRENNFELT P, ENGLERYD A, FORSIUS M, et al. Acid rain and air pollution: 50 years of progress in environmental science and policy[J]. *Ambio*, 2020, 49(4): 849-864.
- [4] 王新东, 朱廷钰, 李玉然. 高炉煤气脱硫技术研究进展[J]. *过程工程学报*, 2023, 23(7): 1003-1012.
WANG Xindong, ZHU Tingyu, LI Yuran. Research progress on desulfurization technology for blast furnace gas[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2023, 23(7): 1003-1012.
- [5] 李翔, 王学谦, 李鹏飞, 等. 高炉煤气特征组分分析及其对脱硫过程的影响研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(12): 6629-6639.
LI Xiang, WANG Xueqian, LI Pengfei, et al. Progress on characteristic components analysis of blast furnace gas and its influence on desulfurization process[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(12): 6629-6639.
- [6] 张雪松, 徐萌, 武建龙, 等. 炼铁流程硫解析及降低硫质量分数措施分析[J]. *钢铁*, 2019, 54(3): 18-22.
ZHANG Xuesong, XU Meng, WU Jianlong, et al. Sulfur analysis and measures for reducing sulfur in ironmaking process of Shougang Jingtang[J]. *Iron & Steel*, 2019, 54(3): 18-22.
- [7] 王为为. 高炉煤气精脱硫技术干扰因素及应用现状[J]. *冶金动力*, 2024, 43(5): 100-102+106.
WANG Weiwei. Interference factors and application status of blast furnace gas precision desulfurization technology[J]. *Metallurgical Power*, 2024, 43(5): 100-102+106.
- [8] CAO Yanning, ZHENG Xiaohai, DU Zhongjie, et al. Low-temperature H₂S removal from gas streams over γ -FeOOH, γ -Fe₂O₃, and α -Fe₂O₃: Effects of the hydroxyl group, defect, and specific surface area[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(42): 19353-19360.
- [9] HU Mingtao, DENG Wenyi, SU Yaxin, et al. Optimization of hydrogen sulfide adsorption performance by tar based porous carbon prepared by template method[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 327: 124979.
- [10] YANG Chao, FLORENT M, DE FALCO G, et al. ZnFe₂O₄/activated carbon as a regenerable adsorbent for catalytic removal of H₂S from air at room temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124906.
- [11] XIONG Yiran, WANG Langlang, NING Ping, et al. Constructing oxygen vacancy-enriched Fe₃O₄@MnO₂ core-shell nanoplates for highly efficient catalytic oxidation of H₂S in blast furnace gas[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 336: 126234.
- [12] CAO Yanning, YOU Weilong, LEI Ganhang, et al. Enabling high efficiency and rapid regeneration of α -FeOOH@Fe-EDTA for slurry desulfurization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(1): 249-258.
- [13] GAO Zhihua, LI Chunhu, XIE K. Simultaneous removal of COS and H₂S at low temperatures over nanoparticle α -FeOOH based catalysts[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2003, 12(1): 37-42.
- [14] LI Yuankai, YANG Chao, FAN Huiling, et al. Enhanced sulfur selectivity for H₂S catalytic oxidation over Fe₂O₃@UiO-66 catalyst[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 289: 120791.
- [15] LEE S, LEE T, KIM D. Adsorption of hydrogen sulfide from gas streams using the amorphous composite of α -FeOOH and activated carbon powder[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(11): 3116-3122.
- [16] LINCKE M, PETASCH U, GAITZSCH U, et al. Chemoadsorption for separation of hydrogen sulfide from biogas with iron hydroxide and sulfur recovery[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2020, 43(8): 1564-1570.
- [17] JIA Tipei, SUN Shihao, ZHAO Qi, et al. Extremely acidic condition (pH<1.0) as a novel strategy to achieve high-efficient hydrogen sulfide removal in biotrickling filter: Biomass accumulation, sulfur oxidation pathway and microbial analysis[J]. *Chemosphere*, 2022, 294: 133770.
- [18] BARELLI L, BIDINI G, MICOLI L, et al. 13X Ex-Cu zeolite performance characterization towards H₂S removal for biogas use in molten carbonate fuel cells[J]. *Energy*, 2018, 160: 44-53.
- [19] CAO Yanning, SHEN Lijuan, HU Xiaoli, et al. Low temperature desulfurization on Co-doped α -FeOOH: Tailoring the phase composition and creating the defects[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306: 124-130.
- [20] WANG Ju, XU Jie, WU Xianli, et al. Kinetic study on high-temperature H₂S removal over Mn-based regenerable sorbent using deactivation model[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(3): 2718-2724.
- [21] LI Li, MA Pin, HUSSAIN S, et al. FeS₂/carbon hybrids on carbon cloth: A highly efficient and stable counter electrode for dye-sensitized solar cells[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2019, 3(7): 1749-1756.
- [22] XIAO Tingting, YANG Changling, LU Yonggen, et al. One-pot hydrothermal synthesis of rod-like FeOOH/reduced graphene oxide composites for supercapacitor[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2014, 25(8): 3364-3374.
- [23] MORADI H, AZIZPOUR H, BAHMANYAR H, et al. Molecular dynamics simulation of H₂S adsorption behavior on the surface of activated carbon[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2020, 118: 108048.
- [24] CEPOLLARO E M, CAPUTO D, GARGIULO N, et al. H₂S catalytic removal at low temperature over Cu- and Mg-activated carbon honeycombs[J]. *Catalysis Today*, 2022, 390: 221-229.
- [25] GEORGIADIS A G, CHARISIOU N D, GABER S, et al. Adsorption of hydrogen sulfide at low temperatures using an

- industrial molecular sieve: An experimental and theoretical study[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(23): 14774-14787.
- [26] KUANG Liyuan, LIU Yuyang, FU Dandan, et al. FeOOH-graphene oxide nanocomposites for fluoride removal from water: Acetate mediated nano FeOOH growth and adsorption mechanism[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 490: 259-269.
- [27] ZHENG Xiaohai, LI Bang, SHEN Lijuan, et al. Oxygen vacancies engineering of Fe doped LaCoO₃ perovskite catalysts for efficient H₂S selective oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 329: 122526.
- [28] LIU Xinpeng, WANG Rui. Effective removal of hydrogen sulfide using 4A molecular sieve zeolite synthesized from attapulgite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 326: 157-164.
- [29] HU Biyun, YAN Xinran, WANG Wentao, et al. Iron oxyhydroxide polytype (γ -, δ - and β -FeOOH) structures govern Zn mobility[J]. *Chemical Geology*, 2022, 614: 121167.
- [30] ZHANG Tao, LI Chunjuan, MA Jun, et al. Surface hydroxyl groups of synthetic α -FeOOH in promoting OH generation from aqueous ozone: Property and activity relationship[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 82(1-2): 131-137.