

Fe³⁺增强氢氧化钙固硫效率：氧化、催化双重机制

李中意, 刘彪, 陈茜, 李春忠, 姜海波

(华东理工大学 材料科学与工程学院, 超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海多级结构纳米材料工程技术研究中心, 上海 200237)

摘 要: 二氧化硫(SO₂)是一种常见的大气污染物, 对环境和人体健康造成严重危害。目前, 氢氧化钙(Ca(OH)₂)作为一种常用的脱硫剂, 因其制备简单、成本低廉且脱硫效果较好而被广泛应用。然而, 如何进一步提高其固硫效率仍是研究重点。本工作在氧化钙(CaO)消化过程中加入氢氧化铁(Fe(OH)₃), 分步制备了钙铁脱硫剂, 并研究了其脱硫性能。结果表明, 钙铁脱硫剂的固硫效率显著提高, 与纯 Ca(OH)₂ 相比, 固硫效率最大提升了 26.16%。加入 Fe³⁺ 改变了 Ca(OH)₂ 的形貌, 使其表面更加粗糙, 增加了孔隙和裂缝, 从而提供了更多的反应活性位点。此外, 根据 X 射线光电子能谱测试结果, 脱硫后样品中 S⁶⁺ 的比例从 9.71%(纯 Ca(OH)₂) 提高到 33.33%(钙铁脱硫剂), 并且脱硫前钙铁脱硫剂中均是 Fe³⁺, 脱硫后 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 分别占 68.42% 和 31.58%, 其中 35.56% 的硫元素被氧化, 64.44% 的硫元素被催化, 说明 Fe³⁺ 的氧化以及催化作用促进了 S⁴⁺ 向 S⁶⁺ 转化, 进一步提高了固硫效率。本工作为提高 Ca(OH)₂ 固硫效率提供了一种有效的方法, 对选择工业烟气 SO₂ 脱除材料具有重要的借鉴意义。

关 键 词: 二氧化硫; 氢氧化钙; 钙铁脱硫剂; 固硫效率; 氧化; 催化

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)05-0637-08

Enhanced Sulfur Fixation Efficiency of Calcium Hydroxide by Fe³⁺: Dual Mechanisms of Oxidation and Catalysis

LI Zhongyi, LIU Biao, CHEN Xi, LI Chunzhong, JIANG Haibo

(Shanghai Engineering Research Center of Hierarchical Nanomaterials, Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Sulfur dioxide (SO₂) is a major air pollutant that poses severe hazards to environment and human health. Currently, calcium hydroxide (Ca(OH)₂) is widely used as a common desulfurizing agent due to its simple preparation process, low cost and relatively good desulfurization performance. However, how to further improve its sulfur fixation efficiency remains unknown. Here, a novel calcium-iron desulfurizing agent was prepared in a stepwise manner by incorporating ferric hydroxide during hydration process of calcium oxide (CaO), and then its desulfurization performance was investigated. The results demonstrated that sulfur fixation efficiency of the calcium-iron desulfurizing agent was

收稿日期: 2025-08-31; 收到修改稿日期: 2025-11-09; 网络出版日期: 2025-11-26

基金项目: 国家自然科学基金(22578118, 22278136, U22B20143); 中央高校基础研究基金(222201718002)

National Natural Science Foundation of China (22578118, 22278136, U22B20143); Fundamental Research Funds for the Central Universities (222201718002)

作者简介: 李中意(2001-), 男, 硕士研究生. E-mail: 2911277205@qq.com

LI Zhongyi (2001-), male, Master candidate. E-mail: 2911277205@qq.com

通信作者: 姜海波, 副教授. E-mail: jianghaibo@ecust.edu.cn

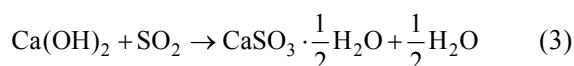
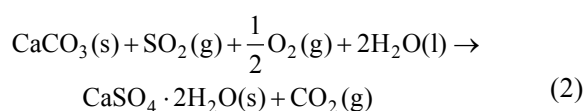
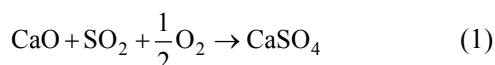
JIANG Haibo, associate professor. E-mail: jianghaibo@ecust.edu.cn

significantly enhanced, increasing by 26.16% compared to the maximum sulfur fixation efficiency of pure $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Addition of Fe^{3+} modified the morphology of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, rendering its surface much rougher with an increasing of pores and cracks. This morphological change provided more active sites for the desulfurization reaction. X-ray photoelectron spectroscopy analysis revealed that after desulfurization the proportion of hexavalent sulfur (S^{6+}) in the sample increased from 9.71% (pure $\text{Ca}(\text{OH})_2$) to 33.33% (calcium-iron desulfurizing agent). Experiment study revealed that before desulfurization, all iron in the calcium-iron desulfurizing agent was in the form of Fe^{3+} , but after desulfurization, Fe^{2+} amazingly accounted for 68.42% while Fe^{3+} only accounted for 31.58% of the total calcium-iron agent. Calculations based on these data indicated that 35.56% sulfur was oxidized while 64.44% was catalyzed. These calculation findings confirmed that oxidation and catalytic effects of the iron promoted the conversion of tetravalent sulfur (S^{4+}) to S^{6+} , thereby further improving the sulfur fixation efficiency. This study provides a promising approach to enhance the sulfur fixation efficiency of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and an effective material for removing sulfur dioxide from industrial flue gas.

Key words: sulfur dioxide; calcium hydroxide; calcium-iron desulfurizer; sulfur fixation efficiency; oxidation; catalysis

SO_2 是一种常见的大气污染物, 是酸雨的主要成分之一, 对人体和环境造成极大的伤害^[1-3]。中国的 SO_2 排放量居世界前列, 给我国可持续发展带来了巨大的压力^[4-5]。现代工业生产中许多工厂都会产生大量含有 SO_2 的烟气^[6], 因此寻找一种能够有效脱除工业烟气中 SO_2 的材料变得尤为重要。

目前钙基材料被广泛用于 SO_2 吸收剂, 包括 CaO ^[7]、 CaCO_3 ^[8-9] 以及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ^[10] 等, 三种物质与 SO_2 的反应如下:



其中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 制备方法简单, 原料来源广泛且价格便宜, 对 SO_2 的吸收率较高, 是一种理想的 SO_2 吸收剂^[11]。在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的制备研究中, 通过表面活性剂改性^[12]、优化消化工艺参数(如水灰比、反应温度、搅拌转速等)等方式, 能够有效增大 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的比表面积^[11-16], 进而提高固硫效率^[13]。在传统制备方法的基础上, 为了进一步提高比表面积, 熊爽等^[14]通过改变消化水的初始温度、搅拌速度、水灰质量比以及采用加压消化的方式制备出最大比表面积为 $29.32 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 与正常消化得到的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($18.23 \text{ m}^2/\text{g}$) 相比有较大的提升。Yan 等^[11]研究了十种表面活性剂, 并最终制得比表面积为 $52.59 \text{ m}^2/\text{g}$ 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (添加质量分数 6% 的三乙醇胺(TEA)), 其对 SO_2 的吸附量是普通 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的四倍以上, 但是固硫效率最高只有 8.44%, 钙的利

用率只有 9.76%。刘越等^[15]研究了水灰比、反应时间、反应温度、添加剂、消化方式等对消化产物 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 性能的影响, 最终在水灰比(水与石灰质量比)为 0.5、反应时间为 40 min、反应温度为 40°C 、添加 4%(质量分数)PEG400、3 次消化条件下制备的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 比表面积最大, 为 $52.62 \text{ m}^2/\text{g}$ 。以上研究均是通过增大 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的比表面积来提高固硫效率, 但是效果非常有限。

为了进一步提高固硫效率, 将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与其他物质进行复合也是一种有效方法^[17-19]。尽管已有报道加入其他物质来活化 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等含钙材料, 形成含有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的钙基复合材料, 例如与粉煤灰^[17]、电石渣^[18]、草木灰^[19]等混合, 但这些方法仅仅是物理混合, 其目的也是通过改善钙基材料的孔隙结构, 使孔隙更加丰富或将深层孔隙暴露出来, 从而提高固硫效率。然而, 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合的材料本身对 SO_2 的吸收效果有限, 其中草木灰与 CaO 混合得到的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 固硫效率最高不到 10%^[19]。上述研究工作多是通过物理改性(比表面积、孔隙率)或简单复合来改善孔隙结构^[17-19], 不仅需要成本较高的添加剂(如多元醇)、高温条件或过滤、洗涤、烘干等复杂工艺, 而且对固硫效率的提高非常有限, 最高固硫效率不到 10%。

提高钙基复合材料固硫效率的另一种思路是将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与具有氧化以及催化效果的材料进行复合, 促进 SO_2 吸收过程中的化学反应, 使 SO_2 转变为硫酸盐。Salvitti 等^[20]从实验和理论计算两个方面研究了过渡金属 Co、Ni、Cu、Zn 的氧化物阴离子与 SO_2 的反应, 发现 Cu 和 Zn 的氧化物阴离子通过双氧转移促进了 SO_2 向硫酸根的转化, 而 Ni 和 Co

的二氧化物对 SO₂ 仅仅是吸附作用。高翔等^[21]在 Ca(OH)₂ 中加入了 NaCl、Fe₂O₃、V₂O₅ 和 ZnO 等添加剂, 这些添加剂均对 Ca(OH)₂ 反应起到了促进作用, 其中最明显的是 Fe₂O₃, 其次是 ZnO, 两者均是过渡金属元素。Liu 等^[13]指出在钙基吸附剂中加入金属盐助剂, 可以提高吸附效果。金属氧化物或金属盐不仅能够促进表面形貌变化, 还能加速 SO₂ 吸收过程中的化学反应, 使 SO₂ 转化为硫酸盐。

Fe 作为过渡金属, 其离子本身具有较强的氧化性以及催化性, 根据已有研究, 推测其可以将 SO₂ 氧化催化为硫酸盐^[22-27]。而且 Fe 相对于其他过渡金属来说, 价格便宜、易于获取, 因此添加 Fe 的钙基脱硫剂更适合应用于工业脱硫。本研究选择氢氧化铁(Fe(OH)₃)作为添加剂, 利用干法合成的方式在不同水灰比条件下制备了钙铁脱硫剂, 揭示了 Fe³⁺提高 Ca(OH)₂ 固硫效率的机制, 对工业烟气 SO₂ 脱除材料的选择具有重要的借鉴意义。

1 实验方法

1.1 实验原料和设备

实验原料: 生石灰(CaO, 纯度≥99%)、氯化铁(FeCl₃, 纯度≥99%)、氢氧化钠(NaOH, 纯度≥98%)均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 去离子水。

实验设备: 温控仪、转子流量计、消化反应器、热电偶、玻璃管、电子天平、蠕动泵、磁力搅拌器、水分测定仪等。

1.2 样品制备

首先进行了不同铁离子化合物(硫酸铁(Fe(SO₄)₃)、氯化铁(FeCl₃)和硝酸铁(Fe(NO₃)₃))与氢氧化钠制备 Fe(OH)₃ 沉淀的预实验。结果表明, 氯化铁与氢氧化钠制备的 Fe(OH)₃ 沉淀物与 CaO 混合得到的钙铁脱硫剂对固硫效率的促进作用最显著, 因此选择氯化铁作为钙铁脱硫剂中的铁源。

配制 1 mol/L 的 FeCl₃ 溶液与 3 mol/L 的 NaOH 溶液, 两者反应生成 Fe(OH)₃ 沉淀, 离心后其含水率为 84%, 反应方程式如下:



1.3 实验步骤

1.3.1 消化实验

取 10 g CaO 和 6 mL 去离子水(水灰比 0.6)进行消化反应, 制备对比样品(纯 Ca(OH)₂)。其余水灰比

对比样品(表 1)的制备方法类似。

取 6.25 g Fe(OH)₃(干物质含量为 CaO 质量的 10%)分散到 6 mL 去离子水中, 再加入 10 g CaO 后搅拌(水灰比 0.6), 进行消化反应, 制备钙铁脱硫剂。其余水灰比钙铁脱硫剂(表 2)的制备方法类似。

1.3.2 脱硫实验

脱硫实验装置如图 1 所示。取一根玻璃管, 中间装入 1 g 左右的脱硫剂, 通过设置温控仪使脱硫剂与流量为 40 mL/min 的 SO₂ 在 80 °C 条件下反应 3 min。

固硫效率的计算公式为^[13]:

$$\eta = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (5)$$

其中, η 是固硫效率, m_0 是脱硫剂的质量, m_1 是脱硫前玻璃管与脱硫剂的总质量, m_2 是脱硫后玻璃管

表 1 纯 Ca(OH)₂ 的制备

Table 1 Preparation of pure calcium hydroxide

CaO/g	Deionized water/g	H ₂ O/CaO
10	6	0.6
10	7	0.7
10	8	0.8
10	9	0.9
10	10	1.0
10	11	1.1

表 2 钙铁脱硫剂的制备

Table 2 Preparation of calcium-iron desulfurizer

CaO/g	Deionized water/g	Fe(OH) ₃ /g	H ₂ O/CaO
10	6	6.25	0.6
10	7	6.25	0.7
10	8	6.25	0.8
10	9	6.25	0.9
10	10	6.25	1.0
10	11	6.25	1.1

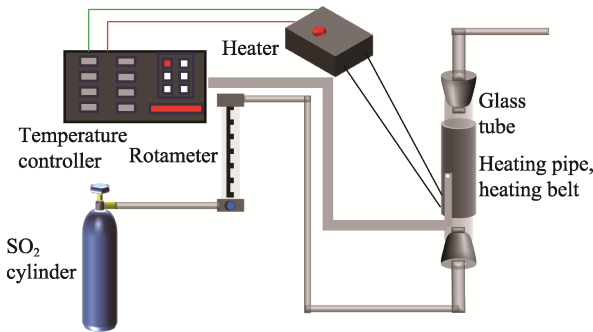


图 1 脱硫实验装置图

Fig. 1 Desulfurization experimental device

与脱硫剂的总质量。

1.4 样品表征

采用 X 射线荧光光谱仪(XRF, 荷兰 Panalytical Axios)分析生石灰的物质组成。采用场发射扫描电子显微镜(SEM, 日本日立公司 S-4800)分析材料的微观形貌。采用 X 射线衍射仪(XRD, 德国 Bruker D8 Advance)分析产物的物相结构。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, 美国 Thermo Fisher Scientific Nicolet iS20)分析材料的分子结构和化学组成。采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国 Thermo Scientific K-Alpha)分析材料的表面元素组成、价态。

2 结果与讨论

2.1 生石灰样品的主要成分及含量

采用 XRF 分析生石灰的物质组成, 结果如表 3 所示。由表 3 可知, 生石灰中 CaO 的质量分数达到 96%以上, 品质较好, 可以认为其主要成分为 CaO。

2.2 固硫效率

图 2 是不同水灰比条件下制备的钙铁脱硫剂和 Ca(OH)₂ 对比样品的固硫效率。随着水灰比的升高, 钙铁脱硫剂的固硫效率逐渐上升, 水灰比为 1.0 时的固硫效率达到最大值, 此后水灰比继续升高固硫

效率下降。在水灰比为 0.6~1.1 条件下, 纯 Ca(OH)₂ 的固硫效率依次为 13.22%、13.46%、13.40%、14.08%、13.53%、14.48%, 钙铁脱硫剂的固硫效率依次为 13.97%、14.63%、15.68%、15.80%、17.07%、15.90%。不同水灰比下的钙铁脱硫剂的固硫效率均高于纯 Ca(OH)₂, 固硫效率提升幅度分别为 5.67%、8.69%、17.01%、12.21%、26.16%、9.80%, 其中水灰比为 1.0 时的提升幅度最大, 说明在该条件下, 添加 Fe(OH)₃ 能够显著优化 Ca(OH)₂ 的性能, 进而使其在同等实验条件下实现固硫效率的最大化。

干燥 Fe(OH)₃ 本身固硫效率低, 去除低固硫效率的 Fe(OH)₃ 的影响, 实际固硫效率提升幅度更高。本实验所有消化实验均是 10 g CaO 和 1 g Fe(OH)₃ 干物质进行反应, 根据反应方程式(6), 则生成 13.21 g Ca(OH)₂, 因此钙铁脱硫剂的质量组成为 13.21 g Ca(OH)₂+1 g Fe(OH)₃ 干物质。



质量加权后计算出的固硫效率如图 2 中倒三角符号所示。从图中可以看出, 钙铁脱硫剂的固硫效率与按比例加和的固硫效率相比提升幅度更大, 在水灰比为 0.6~1.1 条件下, 其提升幅度分别为 11.14%、14.30%、23.08%、18.18%、32.74%、15.64%。

2.3 脱硫剂形貌分析

由图 3 可以看出, 纯 Ca(OH)₂ 样品具有不规则的块状形貌(图 3(a~c)), 表面光滑, 基本看不到孔隙、裂缝以及褶皱, 所以其能与 SO₂ 结合的位点较少, 仅表面层可以较充分地接触 SO₂。Ca(OH)₂ 与 SO₂ 反应后的产物还会附着在表面上^[28], 阻碍 SO₂ 与内部 Ca(OH)₂ 进一步反应, 因此纯 Ca(OH)₂ 的利用率较低, 固硫效率也相对较低。与纯 Ca(OH)₂ 相比, 钙铁脱硫剂的形貌类似花瓣, 表面粗糙, 具有丰富的孔隙、裂缝以及褶皱(图 3(d~f)), 这为 SO₂ 提供了丰富的结合位点^[29]。与表面光滑的纯 Ca(OH)₂ 相比, SO₂ 经过此形貌钙铁脱硫剂时的速度将大幅降低。这导致 SO₂ 在其表面的停留时间延长, 从而使 SO₂ 与钙铁脱硫剂的反应时间也相应延长, 因此脱硫剂的利用率较高, 反应也会更充分, 固硫效率均高于纯 Ca(OH)₂ 的固硫效率。

表 4 是钙铁脱硫剂的比表面积, 不同水灰比下的比表面积和孔容差距很小, 因此钙铁脱硫剂固硫效率的提高与比表面积和孔容的相关性不是很强。

2.4 脱硫剂脱硫前后 XRD 分析

图 4 是纯 Ca(OH)₂ 和钙铁脱硫剂脱硫前后的 XRD 图谱。由图 4(a)可以看出, 纯 Ca(OH)₂ 的 XRD

表 3 生石灰样品物质组成分析

Table 3 Composition analysis of quicklime sample

Composition	Content/% (in mass)	Composition	Content/% (in mass)
CaO	96.05	SO ₃	0.16
MgO	2.1	K ₂ O	0.086
Al ₂ O ₃	0.33	Fe ₂ O ₃	0.426
SiO ₂	0.757	SrO	0.09

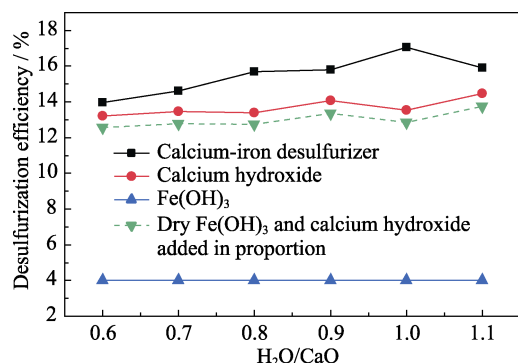


图 2 不同水灰比条件下钙铁脱硫剂以及 Ca(OH)₂ 的固硫效率
Fig. 2 Desulfurization efficiency of calcium-iron desulfurizer and Ca(OH)₂ under different water cement ratios

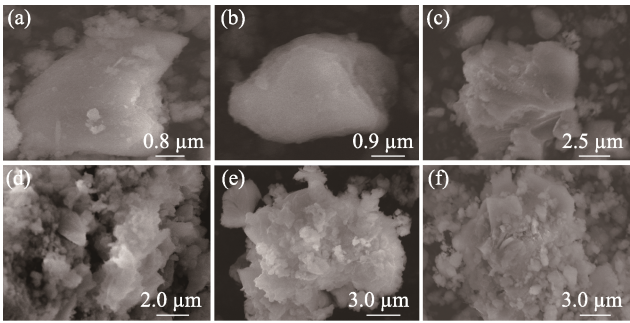


图 3 生石灰消化反应后 Ca(OH)₂ (a~c)和钙铁脱硫剂(d~f)的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of Ca(OH)₂ (a-c) and calcium-iron desulfurizer (d-f) after lime digestion reaction

表 4 钙铁脱硫剂的比表面积和孔容
Table 4 Specific surface areas and pore volumes of calcium-iron desulfurizers

H ₂ O/CaO	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)
0.6	25.596	0.116
0.7	25.419	0.122
0.8	27.256	0.130
0.9	26.214	0.127
1.0	26.646	0.135
1.1	31.694	0.182

图谱整体较为光滑, 与 Ca(OH)₂ 的标准峰相对应, 只有在 $2\theta=29.40^\circ$ 处出现了一个微弱的 CaCO₃ 特征峰 (PDF#47-1743), 这是由于 Ca(OH)₂ 与空气中的二氧化碳反应生成了少量的碳酸钙^[15]。图 4(b)在 $2\theta=23.05^\circ$ 、 29.40° 、 39.41° 、 43.16° 等处出现了 CaCO₃ 特征峰 (PDF#47-1743), 其中在 $2\theta=29.40^\circ$ 处的峰比图 4(a)中相应位置的峰强度高, 说明钙铁脱硫剂中的 Ca(OH)₂ 具有更多的活性位点, 可以与二氧化碳发生反应。

由图 4(c)可以看出, 纯 Ca(OH)₂ 的 XRD 特征峰强度均高于钙铁脱硫剂, 说明纯 Ca(OH)₂ 的结晶性好, 而钙铁脱硫剂中的 Ca(OH)₂ 存在一定缺陷, 这与 SEM 结果一致。但正是由于存在孔隙、褶皱等缺陷, 才会给 Ca(OH)₂ 提供更多的反应活性位点, 使得 Ca(OH)₂ 能够与其他物质充分反应。

图 4(d)是水灰比为 1.0 的纯 Ca(OH)₂ 和钙铁脱硫剂脱硫后的 XRD 图谱。二者均在 $2\theta=15.93^\circ$ 、 28.31° 和 29.22° 处出现了 CaSO₃ 特征峰 (PDF#36-0530、PDF#44-0515、PDF#36-0530), 说明 Ca(OH)₂ 与 SO₂ 反应生成了亚硫酸钙。其中, 钙铁脱硫剂脱硫后还在 $2\theta=31.84^\circ$ 和 49.27° 处出现了 CaSO₄ 特征峰 (PDF#73-1942、PDF#43-0606), 纯 Ca(OH)₂ 脱硫后仅在 $2\theta=49.27^\circ$ 处出现了 CaSO₄ 特征峰 (PDF#43-0606), 且强度比钙铁脱硫剂小, 表明添加 Fe³⁺ 还起到了氧

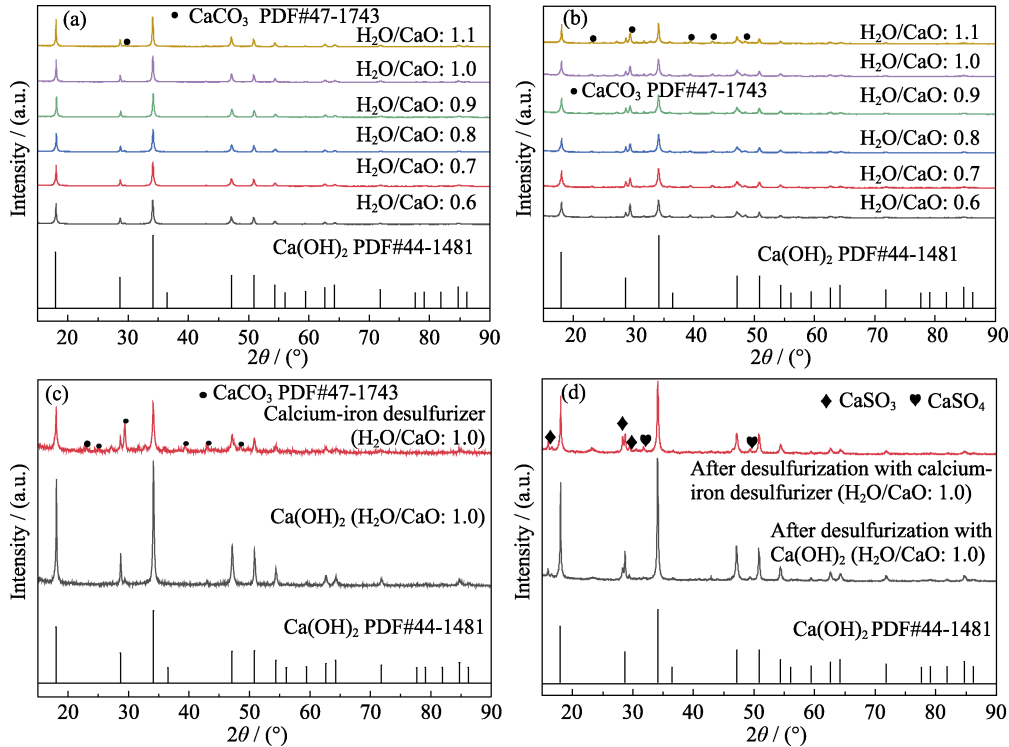


图 4 脱硫剂脱硫前后的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of desulfurizers before and after desulfurization

(a) Pure Ca(OH)₂ with water cement ratio of 0.6–1.1; (b) Calcium-iron desulfurizers with water cement ratio of 0.6–1.1; (c, d) Comparison of pure Ca(OH)₂ and calcium-iron desulfurizer with water cement ratio of 1.0 before (c) and after (d) desulfurization

化、催化的作用, 能够将 S^{4+} 氧化、催化为 S^{6+} , 这也可能是固硫效率提高的原因之一。

2.5 脱硫剂脱硫前后 FT-IR 分析

图 5 是纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和钙铁脱硫剂脱硫前后的 FT-IR 图谱。图 5(a) 是脱硫前的 FT-IR 图谱, 二者均在 874 和 3642 cm^{-1} 处出现了吸收峰, 纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在 1480 和 3440 cm^{-1} 处出现了吸收峰, 钙铁脱硫剂在 1423 和 3477 cm^{-1} 处出现了吸收峰。 874 和 1480 cm^{-1} 处的吸收峰是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的特征峰^[15], 1423 cm^{-1} 处的吸收峰是碳酸根离子的特征峰^[30], 说明钙铁脱硫剂含有碳酸钙, 纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中的碳酸钙含量较少, 因此没有检测到, 这与 XRD 结果相符。羟基的伸缩振动吸收峰通常在 $3200\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 之间, 当羟基处于不同的化学环境时, 其吸收峰位置有所不同。本研究添加的 Fe^{3+} 大部分为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 含有羟基, 而 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 本身也有羟基, 所以 3440 和 3642 cm^{-1} 附近的吸收峰是羟基的伸缩振动吸收峰^[31-32]。

图 5(b) 是脱硫后的 FT-IR 图谱, 3643 、 3424 和 3407 cm^{-1} 处的吸收峰是羟基的伸缩振动吸收峰, 1631 和 1430 cm^{-1} 处是碳酸钙的特征峰^[15,31], 1491 cm^{-1} 处是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的特征峰^[15]。 987 、 944 和 654 cm^{-1} 处的吸收峰是亚硫酸根的特征峰^[33-34], 表明 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 SO_2 反应生成了亚硫酸钙。此外, 钙铁脱硫剂还在 1216 cm^{-1} 处出现了硫酸根特征峰, 表明钙铁脱硫剂在吸收 SO_2 的过程中可以将 S^{4+} 氧化、催化为 S^{6+} , 这与 XRD 结果相符。

2.6 脱硫剂脱硫前后 XPS 分析

图 6 是水灰比为 1.0 的纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱硫后、钙铁脱硫剂脱硫前后的 XPS 图谱。图 6(a) 中, 166.69 和 167.51 eV 处的峰对应 S^{4+} , 分别属于 $\text{S}2p_{3/2}$ 和 $\text{S}2p_{1/2}$ 轨道, 证明样品中存在 SO_3^{2-} , 168.36 和 169.64 eV 处的峰对应 S^{6+} , 分别属于 $\text{S}2p_{3/2}$ 和 $\text{S}2p_{1/2}$ 轨道, 证明样品中存在 SO_4^{2-} 。图 6(b) 中同样出现了 S^{4+} 和 S^{6+}

的 XPS 峰, 证明纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和钙铁脱硫剂脱硫后均生成亚硫酸钙和硫酸钙^[13, 35]。其中, 图 6(a) 中 S^{4+} 占比 90.29% 、 S^{6+} 占比 9.71% , 而图 6(b) 中 S^{4+} 占比 66.77% 、 S^{6+} 占比 33.33% , 表明钙铁脱硫剂脱硫后硫酸钙含量比纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 多, 这与前面的测试研究结果一致。

图 6(c) 中, 711.12 和 724.91 eV 处的峰对应 Fe^{3+} , 分别属于 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe}2p_{1/2}$ 轨道, 这与添加 Fe^{3+} 有关。图 6(d) 中, 710.85 和 724.51 eV 处的峰对应 Fe^{2+} , 分别属于 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe}2p_{1/2}$ 轨道, 713.86 和 727.63 eV 处的峰对应 Fe^{3+} , 分别属于 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 和 $\text{Fe}2p_{1/2}$ 轨道^[35-38]。钙铁脱硫剂脱硫后出现了 Fe^{2+} , 说明部分 Fe^{3+} 得到电子。结合该样品脱硫后硫酸钙含量增多, 说明一部分 Fe^{3+} 参与反应将 S^{4+} 氧化为 S^{6+} 。在脱除 SO_2 的过程中, SO_2 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成亚硫酸钙以及在 Fe^{3+} 的氧化、催化作用下生成硫酸钙, 这两步反应同时进行, 提高了 SO_2 的脱除效率, 这也是钙铁脱硫剂固硫效率高于纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的原因之一。

根据 XPS 结果, 纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱硫后 S^{6+} 的比例为 9.71% , 钙铁脱硫剂脱硫后 S^{6+} 的比例为 33.33% , 因此有 23.63% 的硫元素是在 Fe^{3+} 的作用下由 S^{4+} 转化为 S^{6+} ; 钙铁脱硫剂脱硫前均是 Fe^{3+} , 脱硫后的 Fe^{2+} 占比 68.42% , Fe^{3+} 占比 31.58% , 即有 68.42% 的 Fe^{3+} 通过电子转移将 S^{4+} 氧化为 S^{6+} 。最终通过计算可以得出有 35.56% 的硫元素是被氧化的, 有 64.44% 的硫元素是被催化的(具体计算过程见补充材料 S1)。因此, 钙铁脱硫剂中的 Fe^{3+} 不仅有氧化作用, 还起到了催化作用, 二者共同作用使钙铁脱硫剂的固硫效率最高提升了 26.16% 。表 5 是本研究制备的钙铁脱硫剂与文献报道的其他脱硫剂的固硫效率比较, 其他脱硫剂的固硫效率低于 7% , 而本研究制备的钙铁脱硫剂的固硫效率达到 17.07% , 高出其他脱硫剂 143% 以上, 固硫效率提升明显。

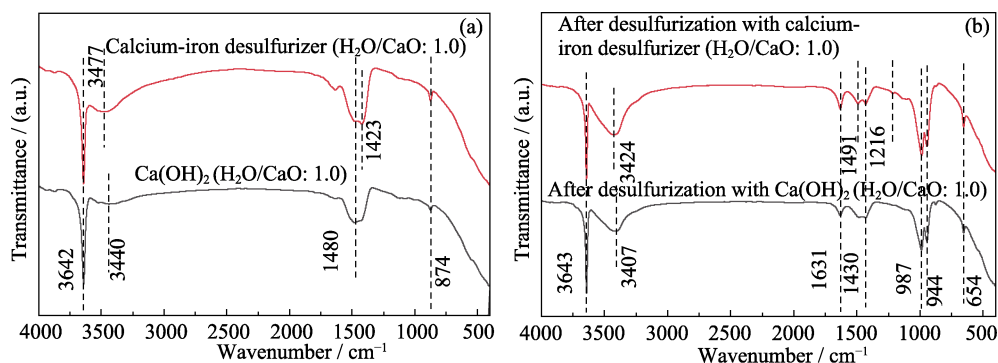


图 5 水灰比 1.0 的纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和钙铁脱硫剂脱硫前(a)、后(b)的 FT-IR 图谱

Fig. 5 FT-IR spectra of pure $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and calcium-iron desulfurizer with water cement ratio of 1.0 before (a) and after (b) desulfurization

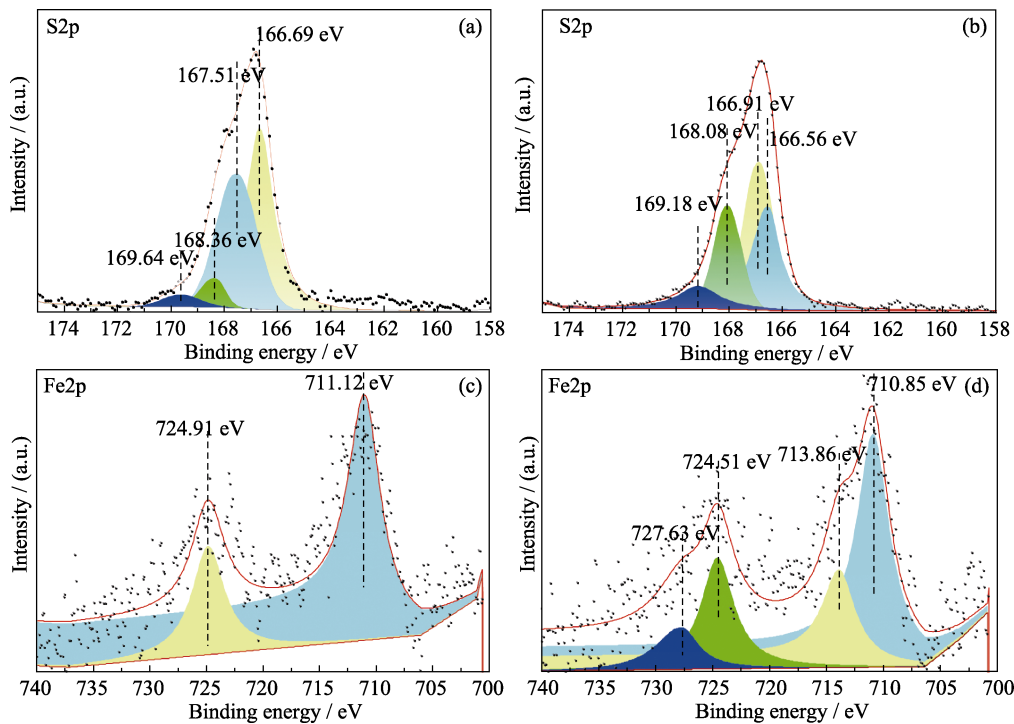


图 6 水灰比 1.0 的纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和钙铁脱硫剂脱硫前后的 XPS 图谱

Fig. 6 XPS spectra of pure $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and calcium-iron desulfurizer with water cement ratio of 1.0 before and after desulfurization (a) S2p of pure $\text{Ca}(\text{OH})_2$ after desulfurization; (b) S2p of calcium-iron desulfurizer after desulfurization; (c) Fe2p of calcium-iron desulfurizer before desulfurization; (d) Fe2p of calcium-iron desulfurizer after desulfurization

表 5 钙铁脱硫剂与其他脱硫剂固硫效率比较

Table 5 Comparison of sulfur fixation efficiency between calcium-iron desulfurizer and other desulfurizers

Desulfurizer	Sulfur fixation efficiency/%
Calcium-iron desulfurizer	17.07
Yan <i>et al.</i> ^[11]	1.95
Li <i>et al.</i> ^[19]	6.4

3 结论

本研究通过在 CaO 消化过程中添加 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 成功制备了钙铁脱硫剂, 并研究了其在不同水灰比下的脱硫性能。实验结果表明, 添加 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 显著提高了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的固硫效率, 在水灰比为 1.0 条件下提升效果最为显著, 与纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 相比提升了 26.16%。SEM 分析表明, 添加 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 改变了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的形貌, 使其表面更加粗糙, 增加了孔隙和裂缝, 从而提供了更多的反应活性位点, 有助于 SO_2 的吸附和反应。XRD、FT-IR 以及 XPS 分析表明, 添加 Fe^{3+} 不仅起到了氧化作用, 将 S^{4+} 氧化为 S^{6+} , 而且还起到了催化作用, 其中 35.56% 的硫元素被氧化, 64.44% 的硫元素被催化。因此, SO_2 与钙铁脱硫剂中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成亚硫酸钙以及在 Fe^{3+} 的氧

化、催化作用下生成硫酸钙, 这两步反应同时进行, 从而提高了固硫效率。

综上, 添加 Fe^{3+} 不仅改变了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的表面形貌, 增加了反应活性位点, 还通过其氧化性以及催化性促进了 SO_2 的化学反应, 显著提高了固硫效率, 最高提升幅度为 26.16%。本研究为提高 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 固硫效率提供了一种有效方法, 对工业烟气 SO_2 脱除材料的选择具有重要的借鉴意义。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250348> 查看。

参考文献:

- [1] LUM M M X, NG K H, LAI S Y, *et al.* Sulfur dioxide catalytic reduction for environmental sustainability and circular economy: a review. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, **176**: 580.
- [2] CHEN W C, XIANG Y H, LIU J, *et al.* Foreign investor and industrial pollution: evidence from sulfur dioxide emission. *Finance Research Letters*, 2022, **50**: 103279.
- [3] YANG C H, CHEN P H, YANG C S, *et al.* Analysis and forecasting of air pollution on nitrogen dioxide and sulfur dioxide using deep learning. *IEEE Access*, 2024, **12**: 165236.
- [4] ZHANG J Y. The mechanism of foreign direct investment on

- China's sulfur dioxide emissions: evidence from partial least squares structural equation modeling. *Journal of Environmental Management*, 2025, **380**: 124998.
- [5] QIAN Y, CAO H, HUANG S M. Decoupling and decomposition analysis of industrial sulfur dioxide emissions from the industrial economy in 30 Chinese provinces. *Journal of Environmental Management*, 2020, **260**: 110142.
- [6] LI Y, GAO L H, ZHANG J H, *et al.* Synergetic utilization of microwave-assisted fly ash and carbide slag for simultaneous desulfurization and denitrification: high efficiency, low cost and catalytic mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **437**: 135488.
- [7] DAI G F, ZHANG J Y, WANG X B, *et al.* Calcination and desulfurization characteristics of calcium carbonate in pressurized oxy-combustion. *Energy*, 2022, **261**: 125150.
- [8] KUMAR A. Desulfurization performance of sulfur dioxide and product characteristics in semi-batch bubble column and foam-bed contactor. *Chemical Papers*, 2019, **74**: 2427.
- [9] OSAKA Y, TSUIGUCHI T, KODAMA A, *et al.* Improvement of dry desulfurization performance using activated calcium carbonate by amorphous citric acid complex method for diesel gas purification. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2020, **22**: 470.
- [10] SHIN H G, KIM H, NOH T, *et al.* Degradation behavior of high surface area calcium hydroxide sorbent for SO₂ removal. *International Journal of Mineral Processing*, 2011, **98(3/4)**: 145.
- [11] YAN D J, HE R N, WU X Y, *et al.* An investigation of the surface structure of surfactants modified calcium hydroxide and enhancement of dry flue gas desulfurization performance. *Research on Chemical Intermediates*, 2025, **51(3)**: 1583.
- [12] SHIN H G, KIM H, KIM Y N, *et al.* Preparation and characterization of high surface area calcium hydroxide sorbent for SO₂ removal. *Current Applied Physics*, 2009, **9(3)**: S276.
- [13] LIU M, DING W X, CHANG J Y, *et al.* Pilot study on coke oven flue gas injection desulfurization using highly active modified calcium hydroxide desulfurizer. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2025, **20(2)**: e3170.
- [14] 熊爽, 严金生, 周洲, 等. 生石灰消化反应条件对氢氧化钙特性影响. *无机盐工业*, 2023, **55(12)**: 50.
- [15] 刘越, 郑强, 邢佳斌, 等. 石灰石干法制备高性能氢氧化钙的工艺及应用研究. *无机盐工业*, 2023, **55(10)**: 42.
- [16] RENEDO M J, FERNÁNDEZ-FERRERAS J. Characterization and behavior of modified calcium-hydroxide-based sorbents in a dry desulfurization process. *Energy & Fuels*, 2016, **30(8)**: 6350.
- [17] LI Y R, QI H Y, YOU C F, *et al.* Kinetic model of CaO/fly ash sorbent for flue gas desulphurization at moderate temperatures. *Fuel*, 2007, **86(5/6)**: 785.
- [18] FANG D X, HUANG L P, FANG Z Y, *et al.* Evaluation of porous calcium silicate hydrate derived from carbide slag for removing phosphate from wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 2018, **354**: 1.
- [19] 李春花, 苏春华, 王超, 等. 草木灰促进 CaO 粉末高温烟气脱硫实验研究. *应用化工*, 2010, **39(4)**: 521.
- [20] SALVITTI C, ROSI M, PEPI F, *et al.* Reactivity of transition metal dioxide anions MO₂⁻ (M = Co, Ni, Cu, Zn) with sulfur dioxide in the gas phase: an experimental and theoretical study. *Chemical Physics Letters*, 2021, **776**: 138555.
- [21] 高翔, 骆仲决, 陈亚非, 等. 钙基吸收剂脱硫反应特性的研究. *燃烧科学与技术*, 1998, **4(4)**: 369.
- [22] SU M H, YANG L C. Fe/Mn-MOFs with monocarboxylic acid-induced defects enhances the catalytic oxidation of calcium sulfite in desulfurization ash. *Separation and Purification Technology*, 2024, **353**: 128300.
- [23] LATYPOVA S, ESEVA E, LEVIN I, *et al.* Catalytic performance of transition metal molybdates in accelerated oxidative desulfurization. *Fuel*, 2025, **403**: 136114.
- [24] CHEN X Y, ZHOU S R, WANG L Y, *et al.* Facile preparation of Fe-Beta zeolite-supported transition metal oxide catalysts and their catalytic performance for the simultaneous removal of NO_x and soot. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2024, **76**: 10.
- [25] KIM H M, JEONG C H, CHEON B S, *et al.* Improving the performance of a Co-CeO₂ catalyst for hydrogen production via water gas shift reaction by addition of transition metal oxides. *Energy & Fuels*, 2024, **38(5)**: 4743.
- [26] WU H D, YU B, NI C S, *et al.* Enhancement of catalytic performance in Zr_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ} through transition metal doping and exsolution. *Solid State Ionics*, 2025, **425**: 116868.
- [27] SUN B, WANG J G, CHEN M, *et al.* Boosting acetone oxidation performance over mesocrystal M_xCe_{1-x}O₂ (M = Ni, Cu, Zn) solid solution within hollow spheres by tailoring transition-metal cations. *International Materials Chemistry and Physics*, 2023, **293**: 126925.
- [28] HE K J, SONG Q, YAN Z N, *et al.* Study on competitive absorption of SO₃ and SO₂ by calcium hydroxide. *Fuel*, 2019, **242**: 355.
- [29] MA X Y, WU H, CHANG L, *et al.* The influence of calcium hydroxide crystal morphology on the desulfurization of cement kiln flue gas. *Journal of Materials Science*, 2022, **57(39)**: 18287.
- [30] DOS SANTOS V H J M, PONTIN D, PONZI G G D, *et al.* Application of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) coupled with multivariate regression for calcium carbonate (CaCO₃) quantification in cement. *Construction and Building Materials*, 2021, **313**: 125413.
- [31] YAN D J, ZHU Y P, ZHAO J X, *et al.* Synthesis and utilization of polyol-modified high specific surface area Ca(OH)₂: an investigation. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2024, **31(22)**: 32714.
- [32] HUANG T K, QIN Y L, LI M C, *et al.* Preparation and characterization of deacetylated konjac glucomannan/pectin composite films crosslinked with calcium hydroxide. *Journal of Polymer Research*, 2022, **29(6)**: 238.
- [33] ZHANG Y, TONG S R, GE M F, *et al.* The formation and growth of calcium sulfate crystals through oxidation of SO₂ by O₃ on size-resolved calcium carbonate. *RSC Advances*, 2018, **8(29)**: 16285.
- [34] BÖKE H, AKKURT S, SERHAN Ö, *et al.* Quantification of CaCO₃-CaSO₃·0.5H₂O-CaSO₄·2H₂O mixtures by FTIR analysis and its ANN model. *Materials Letters*, 2004, **58(5)**: 723.
- [35] FU H B, WANG X, WU H B, *et al.* Heterogeneous uptake and oxidation of SO₂ on iron oxides. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111(16)**: 6077.
- [36] ZHANG Y X, JIA Y. A facile solution approach for the synthesis of akaganéite (β-FeOOH) nanorods and their ion-exchange mechanism toward As(V) ions. *Applied Surface Science*, 2014, **290**: 102.
- [37] DING M, DE JONG B H W S, ROOSEDAAL S J, *et al.* XPS studies on the electronic structure of bonding between solid and solutes: adsorption of arsenate, chromate, phosphate, Pb²⁺, and Zn²⁺ ions on amorphous black ferric oxyhydroxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, **64(7)**: 1209.
- [38] LI L L, CHU Y, LIU Y, *et al.* Template-free synthesis and photocatalytic properties of novel Fe₂O₃ hollow spheres. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111(5)**: 212.

补充材料:

Fe³⁺增强氢氧化钙固硫效率: 氧化、催化双重机制

李中意, 刘 彪, 陈 茜, 李春忠, 姜海波

(华东理工大学 材料科学与工程学院, 超细材料制备与应用教育部重点实验室, 上海多级结构纳米材料工程技术研究中心, 上海 200237)

S1 氧化催化机制比例计算

脱硫实验取了 1 g 左右的样品(组成为 13.21 g Ca(OH)₂ (93%)+1 g Fe(OH)₃ (7%)), 即用于脱硫的 1 g 样品中有 0.93 g 的 Ca(OH)₂ 以及 0.07 g 的 Fe(OH)₃。

则 $n(\text{Fe}(\text{OH})_3) = \frac{0.07}{107}$ mol, 因此 Fe³⁺所能接受的电子

为 $n = \frac{0.07}{107} \times 68.42\% = 4.48 \times 10^{-4}$ mol。固硫效率为

17.07%, 即固定了 SO₂ 的质量为 0.1707 g, $n(\text{SO}_2) =$

$\frac{0.1707}{64}$ mol, 这也是硫元素的物质的量。因此, 被氧

化的硫化素的物质的量 $n = \frac{0.1707}{64} \times 23.63\% = 6.30 \times$

10^{-4} mol。由于 Fe³⁺只能接受 4.48×10^{-4} mol 的电子, 且 1 mol 的 Fe³⁺到 Fe²⁺只能接受 1 mol 的电子, 而 1 mol 的 S⁴⁺到 S⁶⁺需要失去 2 mol 的电子, 因此 Fe³⁺接受的 4.48×10^{-4} mol 的电子只能使 2.24×10^{-4} mol 硫元素从 S⁴⁺氧化为 S⁶⁺, 则其余的 4.06×10^{-4} mol 的硫元素是被催化的。