

氮磷共掺杂活性炭负载 Fe 催化剂制备及 湿式催化降解哌嗪性能

吴昊滢, 孟泽霖, 马建超*

(太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030000)

摘要:以双氰胺、 NaH_2PO_4 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为主要原料, 通过两步浸渍蒸发法制备了氮磷共掺杂活性炭负载 Fe 催化剂 (Fe/AC-NP), 并将其用于湿式催化降解哌嗪。采用 XRD、SEM、XPS、BET 对 Fe/AC-NP 的微观形貌、结构组成和孔隙参数进行了测定, 考察了原料配比、杂原子掺杂类型对 Fe/AC-NP 催化氧化降解哌嗪的化学需氧量 (COD) 和氨氮含量的影响。通过自由基猝灭实验、水接触角测试和 XPS 表征, 推测了催化反应的机理和历程。结果表明, 由 $n(\text{双氰胺}) : n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 2 : 1$ 制备的 Fe/AC-NP 性能最佳, 其比表面积为 $699.647 \text{ m}^2/\text{g}$, 晶面间距为 0.0169 nm , Fe/AC-NP 上 Fe 分布均匀且未形成大颗粒, 成功地负载并与 N、P 相互作用, 主要以 Fe(II) 和 Fe(III) 形式存在。Fe/AC-NP 湿式催化降解哌嗪的最优反应条件为: 反应温度 230°C 、反应压力 1.2 MPa 、Fe/AC-NP 加入量 (质量浓度, 下同) 1.25 g/L 。在该条件下, 反应 70 min 即可完全去除 COD, 反应 150 min 氨氮去除率 $>88.7\%$, 循环使用 5 次后, COD 和氨氮去除率可达 96.3% 和 84.2% 。石墨氮和吡咯氮协同作用可促进氧气吸附, 通过羟基自由基主导的链式反应及碳载体与金属间电子转移机制, 实现了污染物的降解。通过掺杂磷调节催化剂的酸碱性, 增强了 Fe—N 键稳定性, 同时氮磷掺杂碳载体通过电子调控来维持反应循环。

关键词: 共掺杂; 煤基活性炭; 湿式催化氧化; 哌嗪; 羟基自由基; 水处理技术

中图分类号: TQ426.94; X703 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2026) 05-1160-14

Preparation of Fe catalyst supported on nitrogen and phosphorus co-doped activated carbon and its wet catalytic performance on piperazine degradation

WU Haoying, MENG Zelin, MA Jianchao*

(College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030000, Shanxi, China)

Abstract: Nitrogen and phosphorus co-doped activated carbon-supported iron catalyst (Fe/AC-NP) was synthesized from dicyandiamide, NaH_2PO_4 and $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ via two-step impregnation-evaporation method, and subsequently employed for the catalytic degradation of piperazine in aqueous solution. The microstructure, chemical composition and textural properties of Fe/AC-NP were characterized by XRD, SEM, XPS and BET. The effects of raw materials ratio and heteroatom doping type on the chemical oxygen demand (COD) and ammonia nitrogen contents of the catalytic piperazine oxidation degradation by Fe/AC-NP were investigated, while the possible reaction mechanism was analyzed through radical quenching experiments, water contact angle measurements and XPS analyses. The results showed that the Fe/AC-NP prepared with $n(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4) : n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 2 : 1$ displayed the best properties, with a high specific surface area of $699.647 \text{ m}^2/\text{g}$, a crystal lattice spacing of 0.0169 nm , and a uniform distribution of iron species without the formation of large agglomerates. The Fe species were successfully loaded and coordinated with N and P atoms, predominantly existing in the forms of Fe(II) and Fe(III). The optimal

收稿日期: 2025-04-29; 定用日期: 2025-06-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20250307

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFC0408604-4)

作者简介: 吴昊滢 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: 792718213@qq.com. 联系人: 马建超 (1980—), 男, 教授, E-mail: majianchao@tyut.edu.cn.

reaction conditions of Fe/AC-NP for piperazine degradation were temperature 230 °C, pressure 1.2 MPa, catalyst dosage (mass concentration, the same below) 1.25 g/L, under which, COD was completely removed within 70 min, and the ammonia nitrogen removal efficiency reached > 88.7% after 150 min. Even after five successive recycles, the COD and ammonia nitrogen removal efficiencies remained high at 96.3% and 84.2%, respectively. The synergistic contribution of graphitic and pyrrolic nitrogen functionalities enhanced oxygen adsorption. The catalytic degradation process was primarily driven by hydroxyl radical chain reactions and facilitated by electron transfer between the carbon support and metal sites. Furthermore, phosphorus doping modulated the surface acidity/basicity and stabilized Fe—N bonds, enabling the N-P co-doped carbon matrix to maintain catalytic activity *via* electronic regulation throughout the reaction cycles

Key words: co-doping; coal-based activated carbon; wet catalytic oxidation; piperazine; hydroxyl radicals; water treatment technology

随着化学工业的快速发展,净化处理含难降解有机物及高浓度氨氮废水已成为水环境治理的关键^[1-2]。哌嗪是典型的氮杂环化合物,其刚性六元环结构具有生物毒性和重金属络合特性,呈现极性、水溶性和键解离能高等特点,导致采用吸附法对其吸附容量低、膜过滤能耗高的问题^[3-6]。湿式催化空气氧化(CWAO)体系是在传统湿式空气氧化(WAO)体系中加入催化剂,提高了催化剂的氧化能力,也缩短了反应时间^[7]。

近年来,铁基催化剂因原料成本低和环境友好的特性,逐渐成为非贵金属催化剂的重要组成部分^[8]。但铁基催化剂活性位点易溶出、长期稳定性较差^[9],在性能上也不及贵金属催化剂,因此,需进一步提升其性能。杂原子掺杂可提高催化剂的活性和稳定性,通过调整碳的性质,在载体和金属之间提供适当的相互作用。与传统纯碳/金属催化体系相比,杂原子掺杂具有良好的催化性能,可以提升超级电容器、电催化剂和离子电池的性能。氮(N)容易掺入碳材料骨架中,同时不易使晶格失配^[10];硼(B)的高吸电子能力使其能有效调节碳材料的电子结构,增强其导电性^[11];硫(S)掺杂有助于形成稳定的共价结构^[12];磷(P)原子尺寸和3d空轨道赋予了P掺杂碳不同的特征,扭曲碳框架增强了反应中电子的转移^[13]。共掺杂是将两种不同杂原子掺杂到碳网络中,通过不同元素的协同作用进一步提升催化剂的活性和稳定性^[14]。由于共掺杂的复杂性,湿式催化氧化体系对其研究较少。

本文拟通过双杂原子共掺杂方式,制备N、P共掺杂活性炭负载铁催化剂(Fe/AC-NP)。通过比较不同的掺杂元素、掺杂比例和活化温度,考察其对催化剂性能的影响。利用XRD、SEM、TEM、XPS、BET和电化学阻抗(EIS)对Fe/AC-NP的微观形貌、晶体结构进行表征;通过目标污染物哌嗪的降解实验,评估Fe/AC-NP在湿式催化氧化中的

性能,优化降解反应条件,提升催化剂的活性与稳定性,推测该体系催化氧化降解机理。以期对杂原子掺杂对铁基催化剂湿式催化氧化性能的调控机制探索提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

FeCl₃·6H₂O、Na₂S₂O₃、NaH₂PO₄、HNO₃(质量分数68%)、Ag₂SO₄、HgSO₄、浓H₂SO₄(质量分数98%)、NaKC₄H₄O₆·4H₂O、HgI₂、KI、NaOH、K₂Cr₂O₇、无水乙醇,AR,国药集团化学试剂有限公司;双氰胺(C₂H₄N₄)、十六烷基三甲基溴化铵(C₁₉H₄₂BrN)、叔丁醇(TBA),AR,上海麦克林生化科技股份有限公司;硼酸(H₃BO₃),AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;1,10-菲罗啉(C₁₂H₈N₂),AR,天津市科密欧化学试剂有限公司;煤基活性炭,神木市创优能源科技有限公司;Nafion溶液(质量分数5%),美国圣路易斯公司。

DRB200型化学需氧量(COD)消解仪、DR3900紫外-可见分光光度计,哈希水质分析仪器(上海)有限公司;GSHA型强磁力偶合搅拌高压釜,蓬莱禄昊化工机械有限公司;ZHK-G06163-3-600型真空气氛管式电炉,天津中环电炉股份有限公司;XRD-6100型X射线衍射仪(XRD),日本Shimadzu公司;SU8010型扫描电子显微镜(SEM),日本Hitachi公司;JEM-2100F型透射电子显微镜(TEM),日本电子株式会社;EscaLab 250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS),美国Thermo Fisher Scientific公司;Autosorb-iQ型全自动比表面积和孔径分析仪,美国Quantachrome Instruments公司;Agilent 7700型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)、8890-5977B型气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),安捷伦科技(中国)有限公司;CHI660E型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;JY-82B型接触角测

量仪, 承德鼎盛试验机检测设备有限公司。

1.2 方法

1.2.1 载体制备

首先, 用超纯水清洗煤基活性炭, 以去除其表面的灰分, 于 110 °C 真空干燥 12 h 后, 粉碎, 过 200 目筛。随后, 取 30 g 上述处理后的活性炭, 于 120 °C 真空干燥 3 h, 得到干燥活性炭。之后, 将 24 g 干燥活性炭加入到 60 mL HNO_3 (浓度 5 mol/L) 中, 于 60 °C 水浴中搅拌 10 h。经抽滤、超纯水冲洗至中性, 于 120 °C 真空干燥 3 h, 得到酸洗活性炭。最后, 将酸洗活性炭放入管式炉中, N_2 氛围下升温至 300 °C 保持 2 h, 得到热处理活性炭, 记为 H-AC。

首先, 按照 $n(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4) : n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 2 : 1$, 将 6.31 g $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ 和 3.00 g NaH_2PO_4 加入到装有 60 mL 超纯水的烧杯中, 再加入 0.40 g H-AC, 在 40 kHz 下以 250 W 超声分散 1 h 后, 搅拌 2 h。然后, 使用集热式恒温磁力搅拌器于 80 °C、110 r/min 的条件下缓慢蒸发溶剂, 所得固体于管式炉中在 N_2 氛围下以 2 °C/min 的升温速率升至 800 °C 焙烧 2 h, 最终得到 0.50 g 黑色粉末状固体, 即 N、P 共掺杂活性炭, 记为 NP-AC。

按照 NP-AC 的制备方法和步骤, 调整 $n(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4) : n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 1 : 3$ 、 $1 : 1$ 、 $3 : 1$ 、 $1 : 2$, 制备的 N 和 P 共掺杂活性炭分别记为 1N3P-AC、1N1P-AC、3N1P-AC、1N2P-AC。

按照 NP-AC 的制备方法和步骤, 以 $n(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4) : n(\text{H}_3\text{BO}_3) = 2 : 1$ 制备的 N 和 B 共掺杂活性炭, 记为 NB-AC。按照 NP-AC 的制备方法和步骤, 以 $n(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4) : n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 2 : 1$ 制备 N 和 S 共掺杂活性炭, 记为 NS-AC。按照 NP-AC 的制备方法和步骤, 调整 $n(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4) : n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 1 : 0$, 制备的 N 掺杂活性炭记为 N-AC。

1.2.2 催化剂制备

首先, 将 0.45 g NP-AC 加入到装有 60 mL 超纯水的烧杯中, 再加入 2 mL 浓度为 15 mmol/L 的 1,10-菲啰啉溶液 (以超纯水为溶剂) 和 3 mL 浓度为 100 mmol/L 的 FeCl_3 溶液 (将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于超纯水中), 搅拌 6 h 后, 使用集热式恒温磁力搅拌器于 80 °C、110 r/min 的条件下缓慢蒸发溶剂, 所得固体于管式炉中在 N_2 氛围中, 以 2 °C/min 的升温速率升至 500 °C 焙烧 2 h, 再于 800 °C 退火 2 h, 得到的粉末用浓度为 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 洗涤, 接着用超纯水冲洗至中性, 于 80 °C 干燥 6 h, 得到 0.40 g 黑色粉末状固体, 即 N、P 共掺杂活性炭负载铁催化剂, 记为 Fe/AC-NP。

按照 Fe/AC-NP 的制备方法和步骤, 调整 NP-AC

为 NB-AC、NS-AC、N-AC, 制备的掺杂活性炭负载铁催化剂分别记为 Fe/AC-NB、Fe/AC-NS、Fe/AC-N。

按照 Fe/AC-NP 的制备方法和步骤, 调整 NP-AC 为 1N3P-AC、1N1P-AC、3N1P-AC、1N2P-AC, 制备的 N、P 共掺杂活性炭负载铁催化剂分别记为 Fe/AC-1N3P、Fe/AC-1N1P、Fe/AC-3N1P、Fe/AC-1N2P。

按照 Fe/AC-NP 的制备方法和步骤, 调整浓度为 100 mmol/L 的 FeCl_3 溶液用量为 1、2、4、5 mL, 制备的 N、P 共掺杂活性炭负载铁催化剂分别记为 1Fe/AC-NP、2Fe/AC-NP、4Fe/AC-NP、5Fe/AC-NP。

1.3 结构表征与性能测试

XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 kV, 管电流 150 mA, K_α 射线, $\lambda = 0.154$ nm, 扫描速率 8 (°)/min, 扫描范围 10°~80°。SEM 测试: 采用低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μA , 电子加速电压 5.0 kV。TEM 测试: 加速电压 200 kV。XPS 测试: $\text{Al } K_\alpha$ 为射线源 ($h\nu = 1486.68$ eV), 工作电压 14.8 kV, 灯丝电流 11 mA, 真空度 8×10^{-10} Pa, 并以 C 1s (284.8 eV) 为基准对数据进行校正。BET 测试: 采用静态吸附法, 以 N_2 为吸附质, 在 77.35 K 下对 0.0800 g 样品进行 N_2 吸附-脱附曲线测试, 测定样品的比表面积和孔径分布, 脱气温度 110 °C、脱气时间 8 h。ICP-OES 测试: 取 20 mL 反应后的溶液经 0.45 μm 滤膜过滤, 使用电感耦合等离子体发射光谱仪测定溶液中金属离子的质量浓度。接触角测试: 将干燥后的样品放入压片模具中, 经压片机压制成片, 在接触角测量仪上进行测定。GC-MS 测试: 气相进样口温度 250 °C, 进样量为 0.5 μL , 分流比为 100 : 1, 质谱离子源温度 250 °C, 传输线温度 280 °C。

电化学测试: 首先, 将 5 mg 催化剂超声分散在含有 200 μL 质量分数 5% 的 Nafion 溶液和 800 μL 无水乙醇的混合溶液中制成催化剂墨水; 然后, 将催化剂墨水均匀地涂在玻碳电极上, 于 80 °C 干燥 10 min, 重复操作 5 次; 最后, 将玻碳电极于 60 °C 干燥 6 h, 得到催化剂电极。EIS 测量在 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^6$ Hz 的频率范围内进行, 工作电位选取电流密度为 -10 mA/cm^2 时的电位。

COD 含量测定: 参照 GB/T 11914—1989《COD 测定重铬酸盐法》测定质量浓度为 300 mg/L 模拟哌嗪废水中的 COD。首先, 将 3.24 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶于 100 mL 水中得到 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标液; 将 5.00 g Ag_2SO_4 溶于 500 mL 浓 H_2SO_4 中并放置 1~2 d, 使其溶解, 得到 H_2SO_4 - Ag_2SO_4 溶液; 然后, 将 5 mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标液加入到 200 mL 容量瓶中, 再加入 H_2SO_4 - Ag_2SO_4 溶液至刻度线, 得到消解液; 将 10.00 g HgSO_4 溶解于 100 mL 质量分数 10% 的硫酸中, 得到掩蔽剂。

在消解管中加入 1 mL 消解液、2 mL 待测水样及 4 mL 掩蔽剂, 启动消解器, 设定加热至 165 °C, 进行消解 15 min 后, 冷却至室温, 用紫外-可见分光光度计测定上清液在 620 nm 处的吸光度。

氨氮含量测定:参照 GB/T 7479—1987 进行测定。具体步骤为: 首先, 将 16 g NaOH 溶于 50 mL 水中并冷至室温, 另将 7 g KI 和 10 g HgI₂ 溶于水中并缓慢地加入到 NaOH 溶液中, 用超纯水定容至 100 mL, 得到纳氏试剂; 然后, 将 50 g 酒石酸钾钠加入 100 mL 水中并加热煮沸, 完全冷却后, 用超纯水定容至 100 mL, 得到酒石酸钾钠溶液。在 50 mL 试管中加入 1 mL 待测水样, 再加入 1 mL 纳氏试剂与 1 mL 酒石酸钾钠溶液并用超纯水定容至 50 mL, 摇匀后静置 10 min, 用紫外-可见分光光度计测定溶液在 420 nm 处的吸光度。

1.4 湿式催化氧化降解实验

首先, 将 300 mL 质量浓度为 300 mg/L 的哌嗪废水和 0.375 g 催化剂加入到反应釜中, 密封处理后, 根据实验要求调节反应釜的转速为 500 r/min。接着, 调节阀门通入 N₂, 以确保设备的气密性, 排出容器中的 N₂。待设备完成气密性检查后, 将反应釜升温至 230 °C。然后, 重新调节阀门充入氧气, 当气压升至 1.2 MPa 时, 开始催化氧化反应。反应过程中, 定时取样, 并对反应液进行离心分离处理, 初始时间间隔设置为 5~10 min。随后, 使用紫外-可见分光光度计对反应液中的有机物含量进行测定, 每个记录的数据是 3 次测量值的平均值。待反应完成后, 关闭加热源与搅拌装置, 冷却至室温, 将釜体内剩余反应液过滤, 得到的固体用蒸馏水洗涤后, 于 80 °C 真空干燥 12 h, 回收催化剂用于下一次降解实验。

1.5 单因素实验

按照 1.4 节步骤, 调整反应温度分别为 210、220、240、250 °C, 考察反应温度对湿式催化氧化降解反应中 COD 和氨氮含量的影响。

按照 1.4 节步骤, 调整反应压力 (氧分压) 分别为 0.8、1.0、1.4 MPa, 考察反应压力对湿式催化氧化降解反应中 COD 和氨氮含量的影响。

按照 1.4 节步骤, 调整催化剂投加量 (每升哌嗪废水中加入催化剂的质量, 下同) 分别为 0.50、0.80、1.00、1.50 g/L, 考察催化剂投加量对湿式催化氧化降解反应中 COD 和氨氮含量的影响。

1.6 催化剂循环稳定性实验

为评估 Fe/AC-NP 催化剂的稳定性, 对回收催化剂进行循环稳定性测试。考虑到反应过程中釜体的持续搅拌, 取样过程中不可避免地会损耗部分催化剂。为确保每次循环实验中催化剂的实际投加量

保持一致, 对哌嗪废水和催化剂投加量进行同比例递减处理。

1.7 自由基猝灭实验

为了探究湿式催化氧化过程中的活性物质, 在反应温度 230 °C、反应压力 1.2 MPa、Fe/AC-NP 投加量 1.25 g/L 的反应条件下, 向反应溶液中加入质量浓度 0~80 mg/L 的 TBA 和 KI, 分别作为羟基自由基 (·OH) 和电子抑制剂^[15-17], 考察其对 Fe/AC-NP 催化降解哌嗪过程中 COD 和氨氮含量的影响。

2 结果与讨论

2.1 催化剂制备条件的优化

图 1 为 Fe/AC-NP、Fe/AC-NB、Fe/AC-NS、Fe/AC-N 降解哌嗪过程中的 COD 和氨氮含量变化曲线。

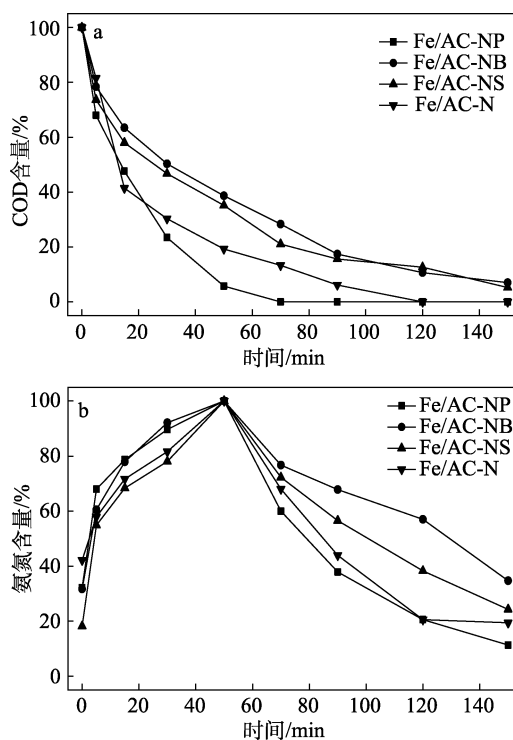


图 1 Fe/AC-NP、Fe/AC-NB、Fe/AC-NS、Fe/AC-N 湿式催化氧化哌嗪过程中的 COD (a) 和氨氮含量 (b) 的变化

Fig. 1 Change of COD (a) and ammonia nitrogen content (b) during the wet catalytic oxidation of piperazine by Fe/AC-NP, Fe/AC-NB, Fe/AC-NS and Fe/AC-N

从图 1 可以看出, 哌嗪废水中氨氮含量变化呈现出明显的两阶段特征, 反应初期 (0~50 min), 有机哌嗪中的结合态氮逐渐水解为游离 NH₃/NH₄⁺, 导致氨氮含量上升; 反应 50 min 后, 氧化作用占据主导地位, 氨氮被逐步转化为 N₂。Fe/AC-NP 在反应 70 min 时实现 COD 的完全去除, Fe/AC-NS 和 Fe/AC-NB 在反应 150 min 时 COD 含量分别降至

5.2%和 6.9% (图 1a); Fe/AC-NP 在反应 150 min 时氨氮含量降至 11.3%, 而 Fe/AC-NS 和 Fe/AC-NB 在反应 150 min 时氨氮含量分别降至 24.4%和 34.7% (图 1b)。这是因为, P 的引入缩短了 COD 完全去除所需的时间, 优化了 Fe/AC-N 的电子结构, 增强了活性位点对反应物的吸附和活化能力, 促进反应中间产物的进一步氧化^[18]; 而 S 和 B 共掺杂可能堵塞了载体的孔道结构, 未能暴露出更多的活性位点, 导致 N、Fe 与载体之间相互作用较弱, 破坏了原有活性位点的电子分布, 导致催化活性降低^[19]。

图 2 为不同 $n(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4) : n(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$ 制备的 N、P 共掺杂活性炭负载铁催化剂降解哌嗪过程中的 COD 和氨氮含量变化曲线。

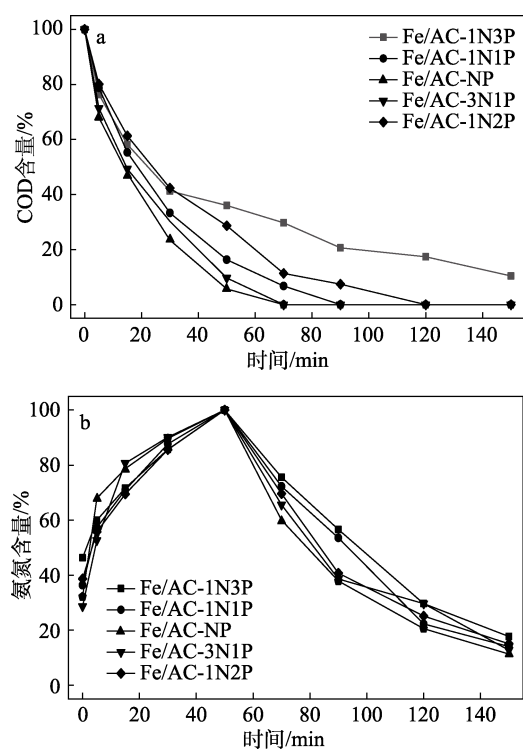


图 2 不同 $n(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4) : n(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$ 制备的 N、P 共掺杂活性炭负载铁催化剂降解哌嗪过程中的 COD (a) 和氨氮含量 (b) 的变化

Fig. 2 Change of COD (a) and ammonia nitrogen content (b) during the degradation of piperazine by N and P co-doped activated carbon supported iron catalysts prepared with different $n(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4) : n(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$

从图 2a 可以看出, Fe/AC-NP 在反应 70 min 时 COD 含量从 Fe/AC-1N1P 的 6.7% 显著降至 0; Fe/AC-1N2P 在 70 min 时 COD 含量升至 11.3%, COD 完全去除时间延长至 120 min; Fe/AC-1N3P 在反应 150 min 时 COD 含量仅降至 10.4%。

从图 2b 可以看出, 氨氮含量随反应时间的增加呈先升高后降低。Fe/AC-NP 在反应 150 min 后氨氮含量达到最低, 为 11.3%。Fe/AC-3N1P、Fe/AC-1N1P、

Fe/AC-1N2P、Fe/AC-1N3P 在反应 150 min 后氨氮含量分别为 12.7%、14.1%、15.0%、17.7%。这是因为, 当 $n(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4) : n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 2 : 1$ 时, P 与 N、Fe 之间形成高效的协同作用, 同时催化剂的活性位点分布达到最优状态, 显著提升了反应物的吸附和活化效率, 实现了 COD 和氨氮去除性能的最大化。当 $n(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4) : n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) < 2 : 1$ 时, 过量的 P 可能与 N 竞争活性位点, 使部分活性位点被过度覆盖, 降低了反应物与活性位点接触效率, 进而削弱了 Fe 活性中心的催化能力。

图 3 为不同 FeCl_3 溶液添加量制备的 N、P 共掺杂活性炭负载铁催化剂降解哌嗪过程中的 COD 和氨氮含量变化曲线。

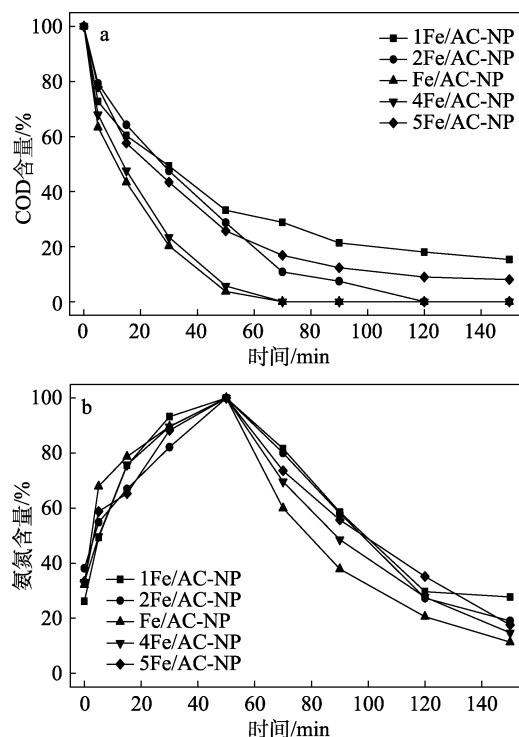


图 3 不同 FeCl_3 溶液添加量制备的 N、P 共掺杂活性炭负载铁催化剂降解哌嗪过程中的 COD (a) 和氨氮含量 (b) 的变化

Fig. 3 Change of COD (a) and ammonia nitrogen content (b) during the degradation of piperazine by N, P co-doped activated carbon supported iron catalysts prepared with different addition amount of FeCl_3 solution

从图 3 可以看出, 当 FeCl_3 溶液添加量从 1 mL 增加到 3 mL 时, 制备的 Fe/AC-NP 在反应 70 min 时 COD 含量从 1Fe/AC-NP 的 28.8% 显著降至 0; FeCl_3 溶液添加量为 5 mL 时, COD 含量在反应 150 min 时升至 8.9% (图 3a)。而 Fe/AC-NP 在反应 150 min 时, 氨氮含量从 1Fe/AC-NP 的 27.7% 降至 Fe/AC-NP 的 11.3%; 当 FeCl_3 溶液添加量增至 4、5 mL 时, 反应 150 min 时氨氮含量分别为 14.7%、17.6% (图 3b)。这是因为, 随

着 Fe 负载量的增加, 催化剂表面提供的活性中心位点数量增多, 显著增强了催化活性, 但当 Fe 负载量超过一定阈值后, 过量的 Fe 原子容易发生团聚, 导致活性中心位点数量减少, 反而降低了催化效率^[20]。

2.2 催化剂表征结果分析

2.2.1 XRD

图 4 为 H-AC 和 Fe/AC-NP 的 XRD 谱图。

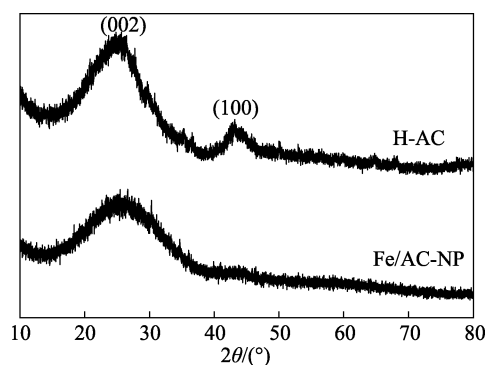


图 4 H-AC 和 Fe/AC-NP 的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of H-AC and Fe/AC-NP

从图 4 可以看出, H-AC 的特征峰与文献[21]报道的相匹配, $2\theta=25^\circ$ 处为 C(002)晶面衍射峰, 对应石墨微晶的层状堆积结构, 晶面间距 (d_{002}) 为 0.0084 nm, 表明 H-AC 主要为无定形碳, 石墨化程度低。 $2\theta=43^\circ$ 处为 C(100)晶面衍射峰, 且峰强较弱, 进一步验证了 H-AC 的非晶态特性^[22]。与 H-AC 相比, Fe/AC-NP 的 (002)和(100)晶面衍射峰变得更平坦, 这可能是因为, N、P 共掺杂导致碳结构的结晶度被破坏^[23]。晶面间距为 0.0169 nm, 较 H-AC 明显增大, 意味着载体的孔隙和晶格较为松散, 这为催化反应提供了更多的表面活性位点和更高的反应物吸附能力^[24]。

2.2.2 SEM 和 TEM

图 5 为 H-AC 和 Fe/AC-NP 的 SEM 图, 以及 Fe/AC-NP 在不同放大倍数下的 TEM 图。

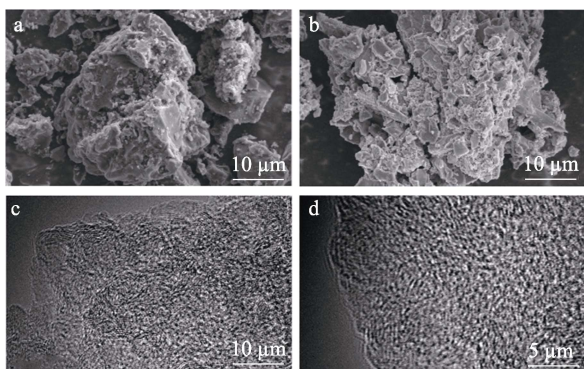


图 5 H-AC (a) 和 Fe/AC-NP (b) 的 SEM 图; Fe/AC-NP 在不同放大倍数下的 TEM 图 (c、d)

Fig. 5 SEM images of H-AC (a) and Fe/AC-NP (b); TEM images of Fe/AC-NP at different magnifications (c, d)

从图 5 可以看出, H-AC 有着高孔隙率、不规则孔洞, 且表面粗糙 (图 5a), 表明酸洗去除了原活性炭的杂质, 可以使 H-AC 表面具有更直接有效的吸附位点, 进而提高吸附性能^[22-23]。Fe/AC-NP 表面呈现出碎片状的结构 (图 5b), 这是因为, 在负载 Fe 过程中, NP-AC 载体由于局部高温, 导致结构破裂, 形成了碎片状结构, 碎片化结构会暴露更多的活性位点^[24], 可以推断出, 其比表面积得到明显改善。Fe/AC-NP 表面具有均匀的孔隙结构 (图 5c、d), 表明 Fe 在载体表面呈现高度分散的状态^[25]。

2.2.3 XPS

图 6 为 H-AC、NP-AC 和 Fe/AC-NP 的 XPS 总谱图。表 1 为其各元素摩尔分数。

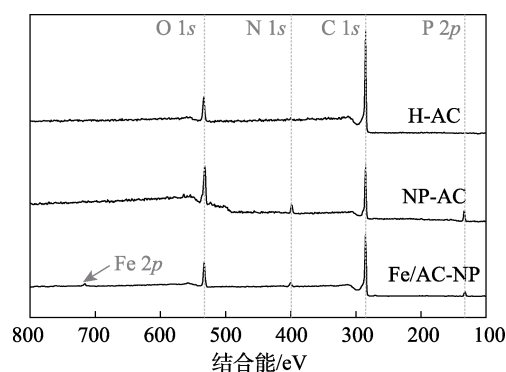


图 6 H-AC、NP-AC 和 Fe/AC-NP 的 XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectra of H-AC, NP-AC and Fe/AC-NP

表 1 H-AC、NP-AC 和 Fe/AC-NP 的元素摩尔分数

Table 1 Element molar fraction of H-AC, NP-AC and Fe/AC-NP

样品	摩尔分数/%				
	C	N	O	P	Fe
H-AC	86.91	0	9.98	0	0
NP-AC	56.22	8.48	27.05	7.85	0
Fe/AC-NP	77.99	4.21	10.46	3.57	0.87

从图 6 和表 1 可以看出, 与 H-AC 相比, NP-AC 和 Fe/AC-NP 在结合能 133.96 eV 处出现了 P 2p 特征峰^[26], 表明引入了新的活性位点。Fe/AC-NP 在结合能 717.28 eV 处出现 Fe 2p 峰, 证明 Fe 的成功负载^[27], Fe 摩尔分数为 0.87%, 与低负载制备条件一致。与 H-AC 相比, NP-AC 和 Fe/AC-NP 的 C 摩尔分数分别降至 56.22%和 77.99%。这可能是由于 N、P 和 Fe 的引入以及表面官能团的增加。与 NP-AC 相比, Fe/AC-NP 中 N 的摩尔分数从 8.48%降至 4.21%, P 从 7.85%降至 3.57%, 结合其 C 摩尔分数的增加, 推测可能是, Fe 的引入促进了载体表面部分官能团的炭化, 导致 C 摩尔分数增加, N 和 P 摩尔分数减少。

图 7 为 NP-AC 和 Fe/AC-NP 的 C 1s、N 1s、P 2p 以及 Fe/AC-NP 的 Fe 2p 高分辨 XPS 谱图。

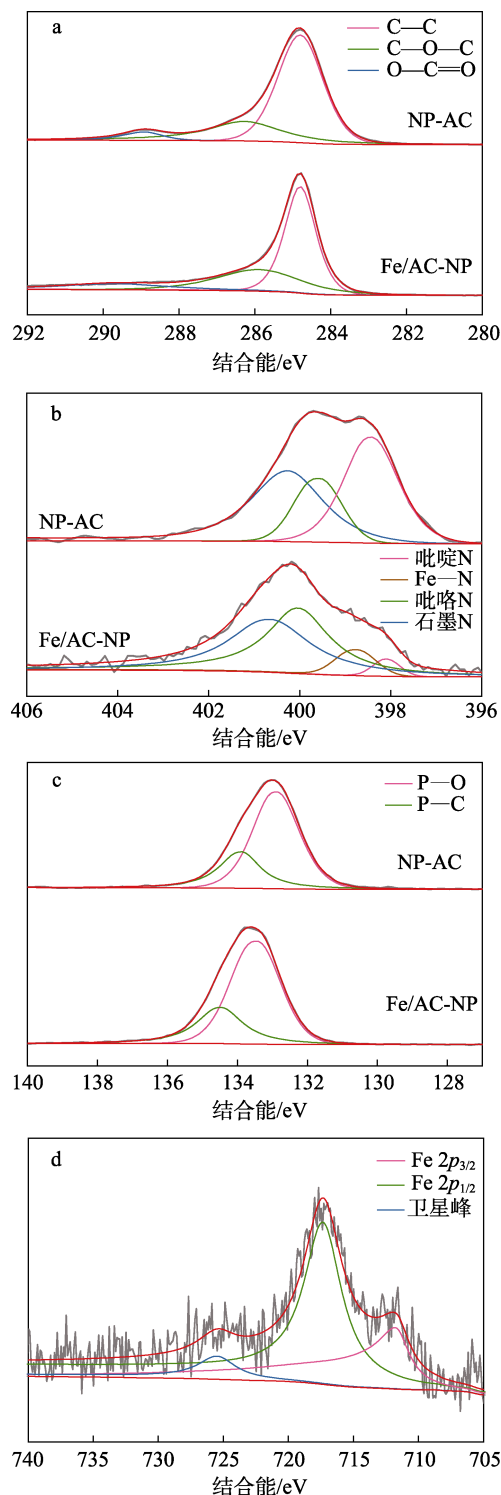


图 7 NP-AC 和 Fe/AC-NP 的 C 1s (a)、N 1s (b)、P 2p (c) 高分辨 XPS 谱图; Fe/AC-NP 的 Fe 2p 高分辨 XPS 谱图 (d)

Fig. 7 High-resolution XPS spectra of C 1s (a), N 1s (b) and P 2p (c) for NP-AC and Fe/AC-NP; High-resolution XPS spectrum of Fe 2p for Fe/AC-NP (d)

从图 7 可以看出, C 1s 高分辨 XPS 谱图中, 在结合能 284.8、285.9 和 289.7 eV 处峰对应于 C—C、

C—O—C 和 O—C=O^[28] (图 7a); N 1s 高分辨 XPS 谱图中, NP-AC 在结合能 398.4、399.6 和 400.3 eV 处峰对应于吡啶 N、吡咯 N、石墨 N^[29], Fe/AC-NP 除了具有上述峰外, 在结合能 398.8 eV 处新峰对应 Fe—N^[30] (图 7b), 证明虽然 Fe 负载量较低, 但其成功引入并与 N 相互作用, 对催化剂结构产生了影响。

NP-AC 的 P 2p 特征峰分别位于结合能 133.2 和 134.1 eV 处, Fe/AC-NP 的 P 2p 特征峰分别位于结合能 133.8 和 134.5 eV 处, 对应于 P—O 和 P—C, Fe/AC-NP 的 P 2p 特征峰表现出的轻微偏移, 是因为 Fe 的引入改变了载体表面的电子结构^[31] (图 7c)。Fe/AC-NP 在结合能 711.8、717.4、725.5 eV 处有 3 个 Fe 2p 的特征峰, 对应于 Fe 2p_{3/2}、Fe 2p_{1/2} 和 Fe 2p 的卫星峰, Fe(II) 的 Fe 2p_{3/2} 峰通常出现在 711~712 eV, 对应的是 Fe²⁺ 的电子状态而不是 Fe(0), Fe 2p_{1/2} 对应于 Fe(III), Fe 2p 的卫星峰对应 Fe(II)^[32], 表明催化剂中存在 Fe 的高价氧化态, Fe(II) 和 Fe(III) 形态的存在有助于电子的循环转移过程, 能影响羟基自由基 (·OH) 的生成效率 (图 7d)。值得注意的是, Fe/AC-NP 中 Fe 的分散没有相互作用, 表明催化剂中 Fe 没有团聚^[25]。

2.2.4 BET

图 8 为 H-AC 和 Fe/AC-NP 的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布图。表 2 为 H-AC 和 Fe/AC-NP 的孔结构数据。

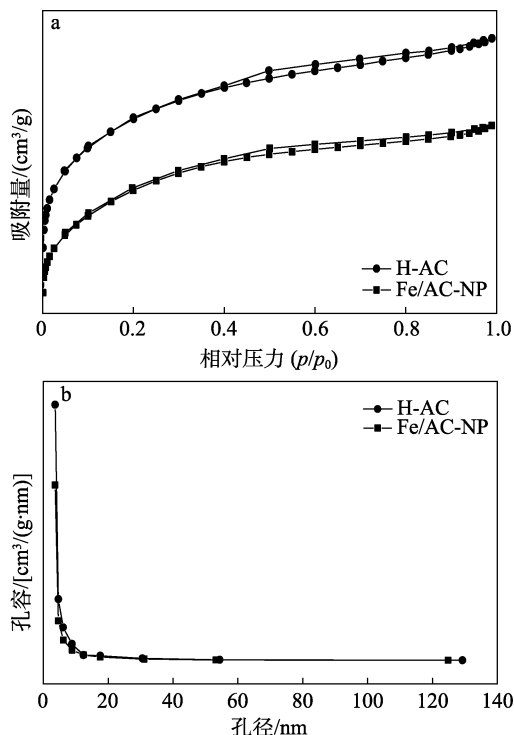


图 8 H-AC 和 Fe/AC-NP 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线 (a) 和孔径分布曲线 (b)

Fig. 8 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of H-AC and Fe/AC-NP

从图 8 可以看出, H-AC 的 N_2 吸附-脱附等温线表现出 I 型和 IV 型等温线的组合, 有明显的吸附峰, 脱附分支也有明显的滞后, 表明其活化后具有较强的气体滞留效应, 可能含有大量的微孔或介孔^[33]。

表 2 H-AC 和 Fe/AC-NP 的孔结构数据
Table 2 Pore structure data of H-AC and Fe/AC-NP

样品	$S_{BET}/(m^2/g)$	总孔体积/(cm^3/g)	平均孔径/nm
H-AC	960.187	0.5374	2.239
Fe/AC-NP	699.647	0.4038	2.309

Fe/AC-NP 的 N_2 吸附-脱附等温线同样为 IV 型等温线。从表 2 可以看出, Fe/AC-NP 和 H-AC 的比表面积 (S_{BET}) 分别为 960.187 和 699.647 m^2/g , 总孔体积分别是 0.5374 和 0.4038 cm^3/g , 平均孔径分别为 2.239 和 2.309 nm。Fe/AC-NP 比表面积较高, 表明制备过程中, Fe 负载后对孔结构影响较小, 孔结构得以保留, 可能会在催化过程中有更好的反应活性。

2.3 降解反应单因素实验结果分析

2.3.1 反应温度的影响

图 9 为反应温度对 Fe/AC-NP 催化降解哌嗪过程中 COD 和氨氮含量的影响。

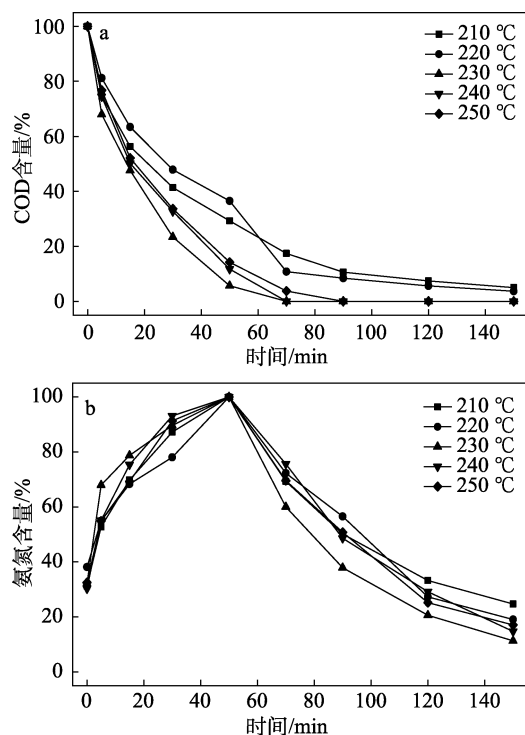


图 9 不同反应温度下, Fe/AC-NP 催化降解哌嗪过程中 COD (a) 和氨氮含量 (b) 随时间的变化

Fig. 9 Change of COD (a) and ammonia nitrogen content (b) during catalytic degradation of piperazine by Fe/AC-NP at different reaction temperatures

从图 9a 可以看出, 反应 70 min 时, 反应温度为 210 $^{\circ}C$, COD 含量为 17.4%; 反应温度为 220 $^{\circ}C$, COD 含量降至 10.8%; 而反应温度为 230 和 240 $^{\circ}C$ 时, 可实现 COD 的完全去除; 继续升高反应温度为 250 $^{\circ}C$, 反应 90 min 后可达到 COD 完全去除的效果, 说明升温加速了 $\cdot OH$ 链式反应^[34]。

从图 9b 可以看出, 反应温度为 210 和 220 $^{\circ}C$ 时, 反应 150 min 后氨氮含量分别为 24.7% 和 19.4%; 当温度为 230 $^{\circ}C$ 时, 反应 150 min 后氨氮含量降至 11.3%; 继续升温至 240 和 250 $^{\circ}C$, 氨氮含量反而升至 17.0%, 这归因于, 高温引发哌嗪中间产物的二次聚合导致氨氮含量上升^[35]。

2.3.2 反应压力的影响

图 10 为反应压力对 Fe/AC-NP 催化降解哌嗪过程中 COD 和氨氮含量的影响。

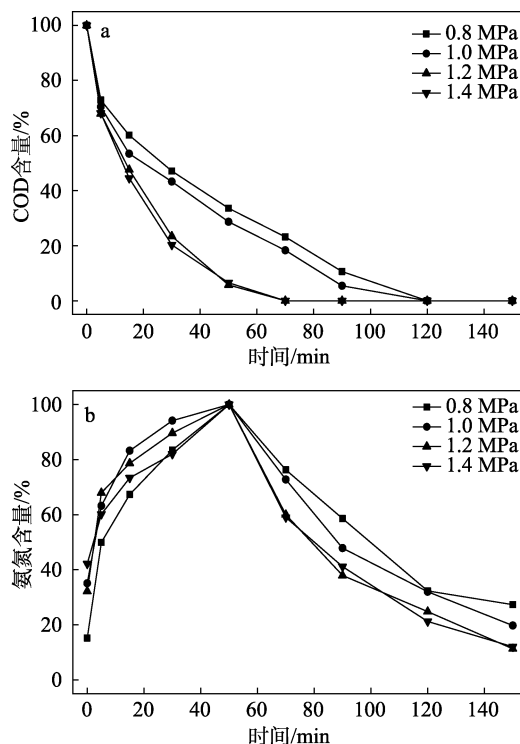


图 10 不同反应压力下, Fe/AC-NP 催化降解哌嗪过程中 COD (a) 和氨氮含量 (b) 随时间的变化

Fig. 10 Change of COD (a) and ammonia nitrogen content (b) during catalytic degradation of piperazine by Fe/AC-NP under different reaction pressures

从图 10a 可以看出, 当氧分压为 0.8 MPa 时, 反应 70 min 时 COD 含量仅降为 23.2%, 反应 120 min 时才能实现 COD 完全去除。氧分压提升至 1.0 MPa, 反应 120 min 即可完全去除 COD。氧分压进一步提高至 1.2 和 1.4 MPa 时, 反应 70 min 即可实现 COD 的完全去除。这是因为, 较高的氧分压增加了反应体系中溶解氧浓度, 从而增强有机物的氧化分解效率^[36]。

从图 10b 可以看出, 氧分压为 0.8、1.0 和 1.2 MPa

时,反应 150 min 后氨氮含量分别降为 27.3%、19.7% 和 11.3%,继续升高氧分压为 1.4 MPa,反应 150 min 氨氮含量维持在 11.0%,表明体系溶解氧浓度已达到临界阈值。

2.3.3 催化剂投加量的影响

图 11 为 Fe/AC-NP 投加量对其催化降解哌嗪过程中 COD 和氨氮含量的影响。

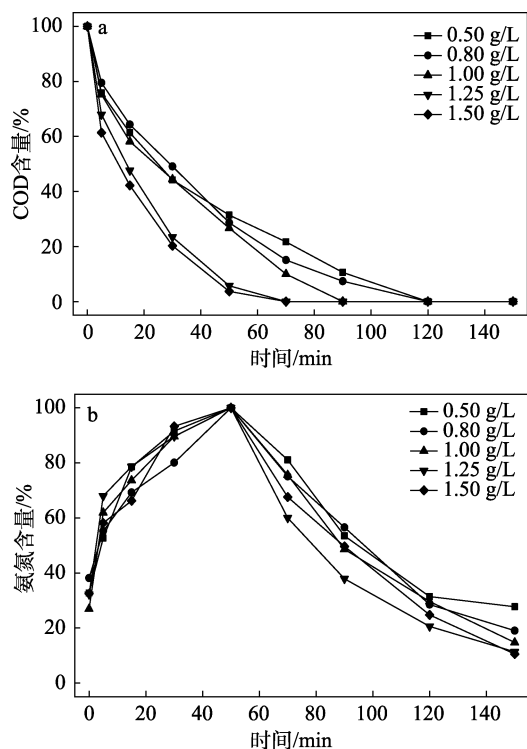


图 11 不同 Fe/AC-NP 投加量下, Fe/AC-NP 催化降解哌嗪过程中 COD (a) 和氨氮含量 (b) 随时间的变化
Fig. 11 Change of COD (a) and ammonia nitrogen content (b) during catalytic degradation of piperazine by Fe/AC-NP under different dosages of Fe/AC-NP

从图 11a 可以看出,反应 70 min 时, Fe/AC-NP 投加量为 1.25、1.50 g/L 均可完全去除 COD, Fe/AC-NP 投加量为 0.5、0.8、1.0 g/L 对应 COD 含量分别为 21.7%、15.1%、10.0%。结果表明, Fe/AC-NP 投加量 ≥ 1.25 g/L 后,足以支撑体系中 COD 的完全去除,而较低投加量下催化能力不足,导致 COD 残留。

从图 11b 可以看出,当 Fe/AC-NP 投加量从 0.50 g/L 增加至 1.25 g/L 时,反应 150 min 氨氮含量从 28.0% 逐渐降至 11.3%。反应 150 min 时, Fe/AC-NP 投加量为 1.50 g/L 对应的氨氮含量为 10.5%, Fe/AC-NP 投加量提升 0.25 g/L,氨氮含量仅同比降低 0.8%。表明, Fe/AC-NP 在一定时间内催化能力存在上限,当达到饱和值后,继续增加催化剂投加量对催化反应效率的提升并不明显。

综上所述, Fe/AC-NP 催化降解哌嗪废水的最佳工艺条件为:反应温度 230 $^{\circ}\text{C}$ 、反应压力 1.2 MPa、

Fe/AC-NP 投加量 1.25 g/L。

2.3.4 最佳工艺条件的验证

图 12 为在反应温度 230 $^{\circ}\text{C}$ 、反应压力 1.2 MPa、Fe/AC-NP 投加量 1.25 g/L 的最佳工艺条件下,重复 4 次 Fe/AC-NP 催化降解哌嗪废水的实验结果。

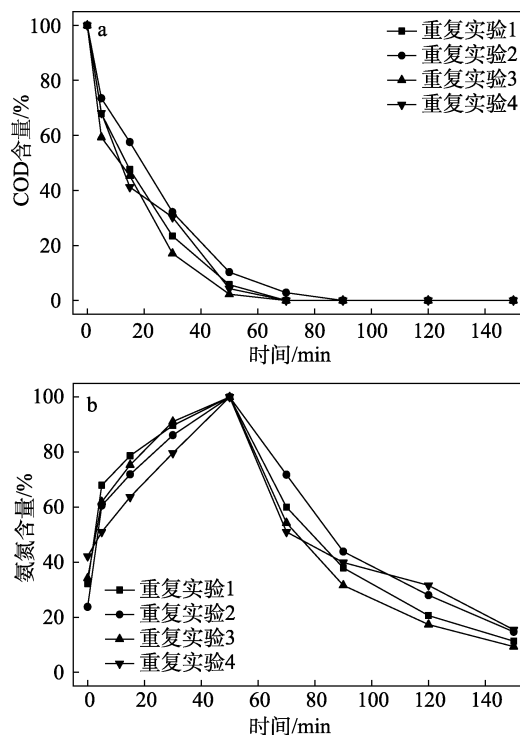


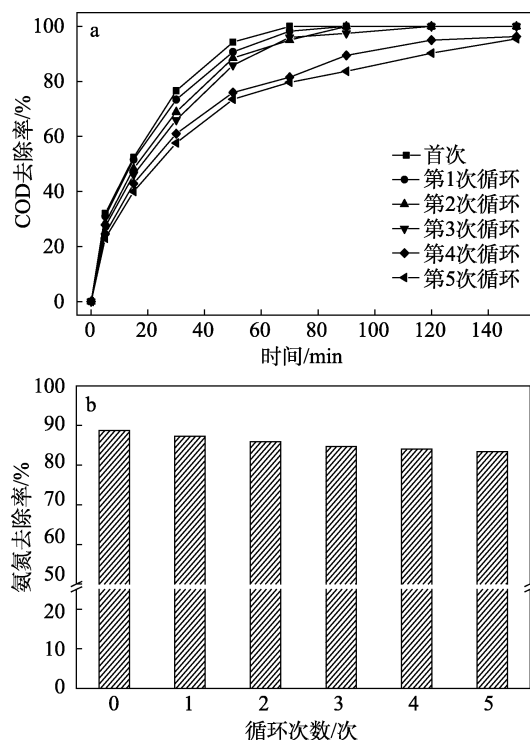
图 12 最佳工艺条件下, Fe/AC-NP 催化降解哌嗪重复实验的 COD (a) 和氨氮含量 (b) 随时间的变化
Fig. 12 Change of COD (a) and ammonia nitrogen content (b) during catalytic degradation of piperazine by Fe/AC-NP under the optimal conditions

从图 12 可以看出,重复实验条件下, COD 去除速率略有变化,但均能在 90 min 内实现 COD 完全去除;反应 150 min 时氨氮含量波动约为 6%,4 次重复使用后最终氨氮含量为 9.3%~15.4%。Fe/AC-NP 在优化工艺下表现出良好的性能稳定性,且在最佳反应条件下达到良好的降解效果:反应 70 min 可完全去除 COD,150 min 可实现对 88.7% 以上的氨氮进行降解。

2.4 催化剂循环稳定性分析

图 13 为 Fe/AC-NP 在最佳反应条件下的循环稳定性测试结果。

从图 13 可以看出,随着 Fe/AC-NP 循环使用次数的增加,反应 150 min 后,其催化降解哌嗪废水的 COD 和氨氮去除率(去除率均为 100%与 COD 或氨氮含量的差值)呈递减趋势,第 5 次循环使用后 COD 和氨氮去除率仍可达 96.3% 和 84.2%,与初次使用时相比仅降低 3.7% 和 4.5%,反应速率也有所降低,表明 Fe/AC-NP 稳定性良好。



a—COD 去除率; b—氨氮去除率

图 13 Fe/AC-NP 的循环稳定性

Fig. 13 Cyclic stability of Fe/AC-NP

表 3 为催化剂循环使用实验后反应液中 Fe 元素溶出性 ICP-OES 检测结果。从表 3 可以看出, 在 5 次循环使用后, Fe/AC-NP 金属离子流失率较低, 仅为 0.1358%, 进一步证明 Fe/AC-NP 具有优异的结构稳定性和抗溶出性能。

表 3 反应液中金属离子溶出性 ICP-OES 检测结果

Table 3 Detection results of metal ion leaching from the reaction solution by ICP-OES

循环次数/次	ICP-OES 检测结果	
	Fe 质量浓度/(mg/L)	Fe 流失率/%
0	0.0008	0.0015
1	0.0014	0.0027
2	0.0040	0.0076
3	0.0109	0.0208
4	0.0454	0.0864
5	0.0713	0.1358

2.5 催化机理分析

2.5.1 猝灭实验

图 14 为不同质量浓度 TBA 和 KI 对 Fe/AC-NP 催化降解呋喃废水的自由基猝灭实验结果。

从图 14 可以看出, TBA 质量浓度为 80 mg/L 时, 反应 150 min 的 COD 含量从不添加 TBA 的 0 升至 88.7% (图 14a), 氨氮含量从不添加 TBA 的 11.3% 升至 80.0% (图 14b)。

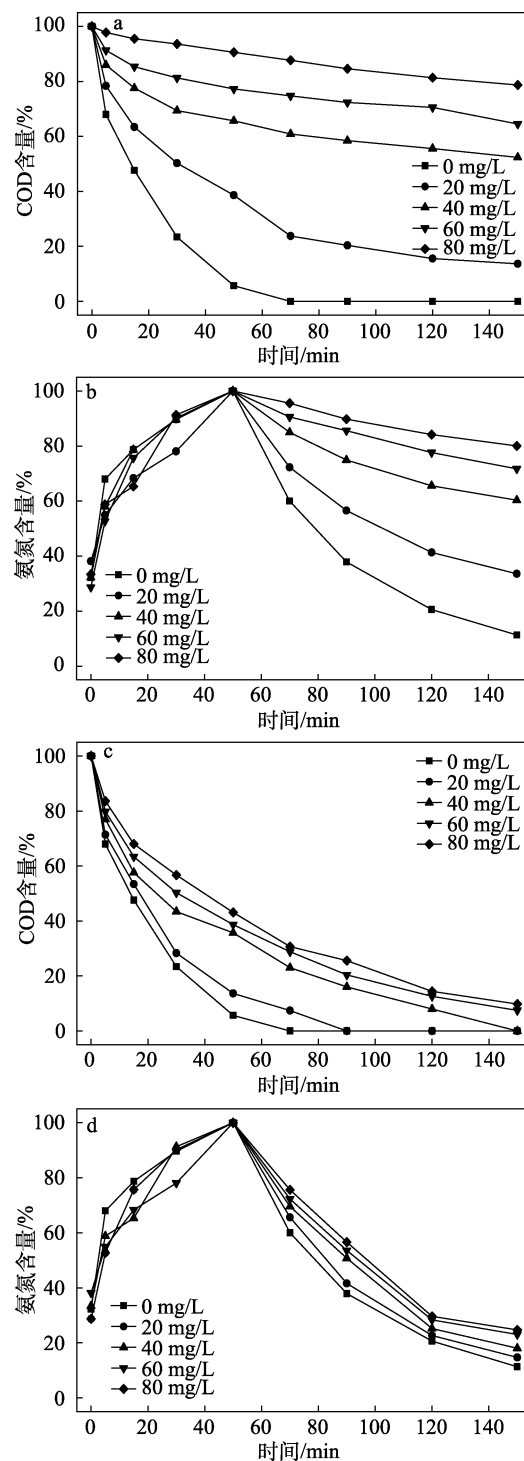


图 14 不同质量浓度 TBA 对 COD (a) 和氨氮含量 (b) 的影响; 不同质量浓度 KI 对 COD (c) 和氨氮含量 (d) 的影响

Fig. 14 Effects of different mass concentrations of TBA on COD (a) and ammonia nitrogen content (b); Effects of different mass concentrations of KI on COD (c) and ammonia nitrogen content (d)

这是因为, TBA 可以与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成高选择性或惰性的中间产物, 从而消耗 Fe/AC-NP 催化降解呋喃废水产生的 $\cdot\text{OH}$, 并抑制其氧化反应, 随着溶液中 TBA 质量浓度的升高, 抑制效果更明显。结果证实, $\cdot\text{OH}$ 在湿式催化氧化反应中具有关键作用。当

KI 质量浓度为 80 mg/L 时, 反应 150 min 的 COD 含量从不添加 KI 的 0 升至 9.8% (图 14c), 氨氮含量从不添加 KI 的 11.3% 升至 24.7% (图 14d)。结果表明, 电子传递在降解过程中同样发挥了重要作用。

2.5.2 机理推测

图 15 为反应前后的 Fe/AC-NP 的 XPS 谱图和 C 1s、N 1s 和 Fe 2p 的高分辨谱图, 以及 Fe/AC-N 的 N 1s 高分辨谱图。表 4 为反应前后 Fe/AC-NP 的元素摩尔分数。

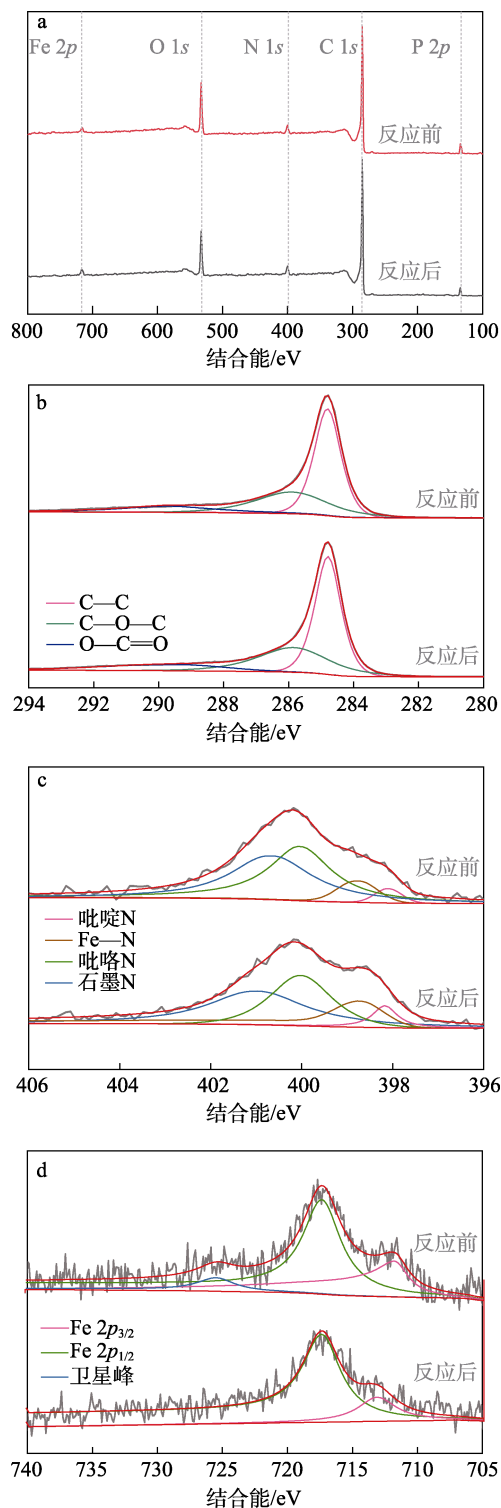


图 15 反应前后的 Fe/AC-NP 的 XPS 全谱图 (a) 和 C 1s (b)、N 1s (c) 和 Fe 2p (d) 的高分辨谱图; Fe/AC-N 的 N 1s 高分辨谱图 (e)

Fig. 15 XPS full spectra (a), as well as high-resolution spectra of C 1s (b), N 1s (c) and Fe 2p (d) for Fe/AC-NP before and after reaction; High-resolution XPS spectrum of N 1s for Fe/AC-N (e)

表 4 反应前后 Fe/AC-NP 的元素摩尔分数

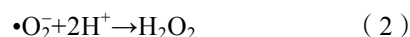
Table 4 Element molar fraction of Fe/AC-NP before and after catalytic reaction

Fe/AC-NP	摩尔分数/%				
	C	N	O	P	Fe
反应前	77.99	4.21	10.46	3.57	0.87
反应后	80.42	4.10	9.44	3.51	0.80

从图 15a 和表 4 可以看出, Fe/AC-NP 反应前后 C 摩尔分数从 77.99% 增加到 80.42%, 表明反应过程中, 催化剂表面可能由于 H-AC 的存在而局部石墨化增强; N 摩尔分数从 4.21% 降到 4.10%, 表明 N 参与了反应过程; Fe 摩尔分数由 0.87% 降到 0.80%, 可能是因为, Fe^{3+} 部分溶解或迁移至催化剂内部, 导致表面活性位点减少。Fe 2p 结合能偏移 (1.3 eV), 表明 Fe 的氧化态可能从 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 转变 (图 15d)。

从图 15b 可以看出, Fe/AC-NP 的 C 1s 中 C—C 含量由反应前的 10.37% 增加到反应后的 12.29%, 进一步证明 C 摩尔分数增加与局部石墨化有关; 与反应前相比, O—C=O 向较低结合能处偏移 0.3 eV, 表明 Fe/AC-NP 稳定性较高, 这是因为, Fe—O—C 键形成了强金属-载体的相互作用锚定 Fe 物种, 抑制 Fe 溶出^[37], 同时促进电子从碳载体向 Fe 转移, 提高催化活性。

从图 15c 可以看出, Fe/AC-NP 在反应后石墨 N 含量减少, 吡咯 N 含量增加, 石墨 N 与吡咯 N 协同吸附 O_2 促进链式反应的进行^[38], 如式 (1) ~ (3) 所示。

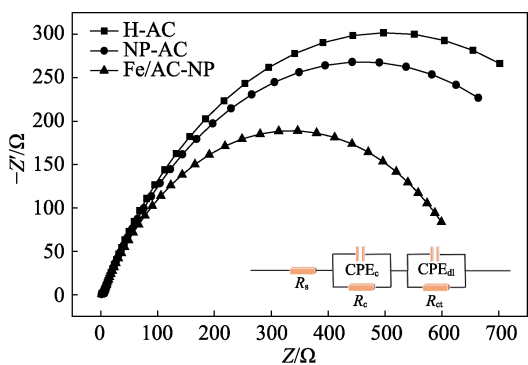


当通入 O₂ 时, 吡啶 N 优先将其电子供体给 O₂ 分子以使其吸附在一端, 在活化过程中, 与石墨 N 相邻的 C 原子从 O₂ 分子接收电子以将其容纳在另一端, 随后 O₂ 分子转化为超氧基自由基 (•O₂⁻), 进一步转化为 H₂O₂ 或 •OH, 猝灭反应进一步证明了 •OH 的生成。

从图 15d 可以看出, 反应后 Fe/AC-NP 在结合能 725.5 eV 处卫星峰消失, 表明 Fe²⁺ 被氧化为 Fe³⁺; 而结合能 713.1 和 717.4 eV 处的 Fe 2p_{3/2}、Fe 2p_{1/2} 仍然存在, 进一步印证 Fe 参与了反应过程。

从图 15e 可以看出, 反应前后 Fe/AC-N 的 Fe—N 峰没有消失反而峰面积增大, 说明 Fe—N 配位结构在反应过程中仍然稳定存在。而反应后 Fe/AC-N 中 Fe—N 峰完全消失, 表明 Fe—N 参与了反应但稳定性不足, 导致反应过程中活性位点减少。结合两者降解性能 (图 1), P 的引入增强了 Fe—N 键稳定性, 提升了活性位点稳定性, 提升了催化剂整体催化效率。

图 16 为 H-AC、NP-AC 和 Fe/AC-NP 的 Nyquist 图。



R_s 为电解质欧姆电阻, 即电流在溶液中流动时遇到的阻力; R_{ct} 为通过固体电解质的阻抗; CPE_{dl} 和 CPE_c 分别为研究电极和电荷传递界面双电层电容

图 16 H-AC、NP-AC 和 Fe/AC-NP 的 Nyquist 图
Fig. 16 Nyquist plots of H-AC, NP-AC and Fe/AC-NP

从图 16 可以看出, NP-AC 的电荷转移电阻 (R_{ct}) 明显低于 H-AC, 表明 N、P 掺杂对材料的导电性有显著改善。在 NP-AC 的基础上引入 Fe, 进一步增强了电子导电性, Fe 可以减少电荷转移的障碍, 进一步降低 R_{ct} 值。表明 Fe 的引入不仅优化了 N、P 掺杂的效果, 而且使材料在电子转移过程中的电阻更低, Fe/AC-NP 的电荷转移速度比 H-AC 和 NP-AC 快。

图 17 为 H-AC 和 N-AC 的水接触角测试结果。可以看出, N-AC 水接触角 (均值) 从 H-AC 的 76.3° 下降到至 50.3°, 表明 N 元素的引入增强了载体的表面亲水性, 有利于反应过程中对污染物的吸附。

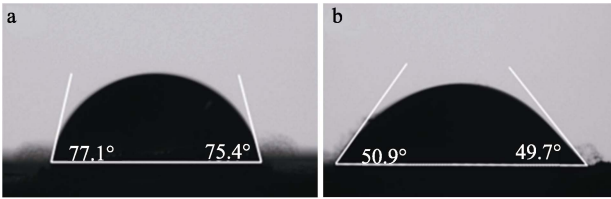


图 17 H-AC (a) 和 N-AC (b) 的水接触角
Fig. 17 Water contact angles of H-AC (a) and N-AC (b)

综合自由基猝灭实验和表征分析, 推测 Fe/AC-NP 湿式催化氧化降解哌嗪的反应机理示意图如图 18 所示。N 掺杂增强了催化剂表面的亲水性, 提升了哌嗪与 Fe/AC-NP 的反应效率, 促进了供体-受体性能: 吡啶 N 作为碱性位点吸附 O₂, 生成 •O₂⁻, 进一步转化为 H₂O₂ 或 •OH; 石墨 N 增强载体的导电性, 促进电子转移至 Fe 活性位, 提高 H₂O₂ 的活化效率, 从而持续不断地生成 •OH^[39]。除此之外, P 掺杂调节 Fe/AC-NP 表面的酸碱性和, 增强 Fe—N 键的稳定性, 提升 Fe—N 活性位点的催化性能。稳定的 Fe—N 键促进 •OH 生成。最后生成的 •OH 攻击哌嗪中的 C—N 键, 生成 CO₂ 和 H₂O。

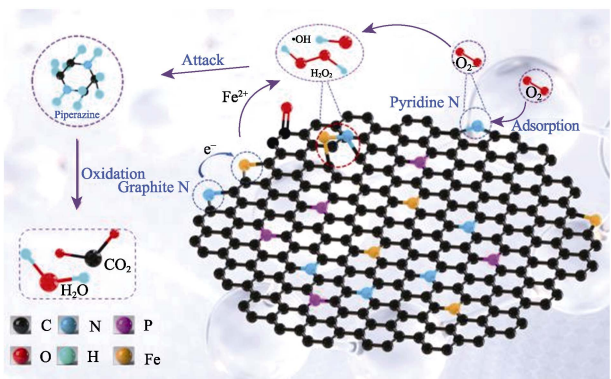


图 18 Fe/AC-NP 湿式催化氧化降解哌嗪机理示意图
Fig. 18 Schematic diagram of mechanism of piperazine degradation by Fe/AC-NP wet catalytic oxidation

2.5.3 降解历程

表 5 为最佳反应条件下反应 15 min 时溶液中降解中间产物的 GC-MS 分析结果。

表 5 降解过程反应液的 GC-MS 分析结果
Table 5 Analysis results of GC-MS during the degradation process

序号	中文名称	分子式	相对含量/%
1	乙二胺	C ₂ H ₈ N ₂	7.14
2	亚氨基乙酸	C ₄ H ₇ NO ₄	5.15
3	乙醇酸	C ₂ H ₄ O ₃	10.41
4	哌嗪	C ₄ H ₁₀ N ₂	34.23
5	草酸	H ₂ C ₂ O ₄	2.18
6	2-羟基哌嗪	C ₅ H ₁₁ NO	10.75
7	[(2-氨基乙基)氨基]乙醛	C ₂ H ₅ NO	3.27

注: 相对含量计算采用峰面积归一化法。

从表 5 可以看出, 哌嗪降解过程中存在乙二胺、亚氨基乙酸、乙醇酸、草酸、2-羟基哌嗪、[(2-氨基乙基)氨基]乙醛等中间产物。结合反应机理及降解数据推测其降解历程为: 在 Fe/AC-NP 催化作用下, 通入 O₂ 后生成大量·OH, 哌嗪分子在·OH 作用下生成 2-羟基哌嗪, 2-羟基哌嗪发生环开裂, 形成[(2-氨基乙基)氨基]乙醛。随后, [(2-氨基乙基)氨基]乙醛降解, 在·OH 作用下, C—N 键断裂生成乙二胺, C—N 结构氧化生成亚氨基乙酸, 乙二胺被氧化转化为乙醇酸; 部分含羧基的中间体断裂 C—C 或 C—N 键, 转化为草酸等小分子产物。在持续氧化和催化作用下, 以上中间体最终转化为 CO₂ 和 H₂O。

3 结论

利用 C₂H₄N₄、NaH₂PO₄ 和 FeCl₃·6H₂O 为主要原料, 通过两步浸渍蒸发法制备了 N、P 共掺杂活性炭低负载铁催化剂 Fe/AC-NP。

(1) 按照 $n(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4):n(\text{NaH}_2\text{PO}_4)=2:1$ 投料后, 再加入 FeCl₃·6H₂O, 经 800 °C 热解活化后得到催化剂 Fe/AC-NP。

(2) N、P 共掺杂影响了碳的结晶度, Fe/AC-NP 保持了较大的晶面间距 (0.0169 nm), 具有较高的比表面积 (699.647 m²/g), 孔隙结构得到较好的保留, 提供了更多的活性位点。Fe/AC-NP 上 Fe 均匀分布且未形成大颗粒, 成功负载并与 N、P 相互作用, 主要以 Fe(II) 和 Fe(III) 形式存在。

(3) Fe/AC-NP 湿式催化氧化降解哌嗪的最优条件为: 反应温度 230 °C, 反应压力 1.2 MPa, Fe/AC-NP 加入量 1.25 g/L, 转速 500 r/min。在此条件下, 反应 70 min 即可完全去除 COD, 反应 150 min 可实现对 88.7% 以上的氨氮进行降解。

(4) Fe/AC-NP 循环利用 5 次, COD 和氨氮的去除率可达 96.3% 和 84.2%。Fe 的流失量 0.1358%。

(5) 石墨 N 和吡咯 N 协同作用, 促进 O₂ 的吸附和链式反应的进行, Fe/AC-NP 通过 Fe—N 配位直接激活 H₂O₂ 高效生成·OH 并降解哌嗪, P 通过调节催化剂的酸碱性和增强 Fe—N 键的稳定性, 电子传递在降解过程中同样发挥了重要作用, 同时, N 掺杂碳载体通过电子调控维持反应的循环。

本文初步揭示了·OH 在 Fe/AC-NP 湿式催化氧化降解哌嗪反应中的主导作用, 后续将探究电子传递途径, 基于反应体系的特殊性 (高温、高压) 找到更合理的方式进行电化学分析。

参考文献:

[1] ZHANG C Y, ZHANG L, WEI L W, *et al.* Anchoring platinum nanofibers on nickel hydroxide nanosheets for electrochemical detection of ammonia-nitrogen in the aqueous environment[J].

Materials Letters, 2023, 336: 133868.

[2] YAO F F, FU W Z, GE X H, *et al.* Preparation and characterization of a copper phosphotungstate/titanium dioxide (Cu-H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂) composite and the photocatalytic oxidation of high-concentration ammonia nitrogen[J]. Science of the Total Environment, 2020, 727: 138425.

[3] SHARP R, KHUNJAR W, DALY D, *et al.* Nitrogen removal from water resource recovery facilities using partial nitrification, denitrification-anaerobic ammonia oxidation (PANDA)[J]. Science of the Total Environment, 2020, 724: 138283.

[4] FENG L Y, QIU T S, YAN H S, *et al.* Removal of ammonia nitrogen from aqueous media with low-cost adsorbents: A review[J]. Water, Air & Soil Pollution, 2023, 234(4): 280.

[5] HU S Y (胡思雅), LIU F F (刘菲菲), WU H X (吴华鑫), *et al.* Advances on catalytic wet oxidation in degradation of nitrogen-containing heterocyclic compounds[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2023, 43(4): 27-31.

[6] JIN H Y, NIE Z M, NIU H Y, *et al.* Detoxification of typical nitrogenous heterocyclic compound from pharmaceutical wastewater by mixed microbial consortia[J]. Chemosphere, 2023, 335: 139000.

[7] BHARGAVA S K, TARDIO J, PRASAD J, *et al.* Wet oxidation and catalytic wet oxidation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(4): 1221-1258.

[8] DU H, DENG F, KOMMALAPATI R R, *et al.* Iron based catalysts in biomass processing[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, 134: 110292.

[9] DONG Z T, ZHAO Z R, WANG F Y, *et al.* Innovative application and micro-catalytic mechanism of MOF-74 derived Ni-Co bimetallic oxides in catalytic wet oxidation of high-concentration 2,4-dinitroanisole wastewater[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2025, 367: 125082.

[10] GAO Y, WANG Q, JI G Z, *et al.* Doping strategy, properties and application of heteroatom-doped ordered mesoporous carbon[J]. RSC Advances, 2021, 11(10): 5361-5383.

[11] RANGRAZ Y, HERAVI M M, ELHAMPOUR A. Recent advances on heteroatom-doped porous carbon/metal materials: Fascinating heterogeneous catalysts for organic transformations[J]. The Chemical Record, 2021, 21(8): 1985-2073.

[12] DI X X, ZHAO J, YU Y, *et al.* One-pot synthesis of nitrogen and sulfur co-doped activated carbon supported AuCl₃ as efficient catalysts for acetylene hydrochlorination[J]. Chinese Chemical Letters, 2016, 27(9): 1567-1571.

[13] WANG H M, WANG H X, CHEN Y, *et al.* Phosphorus-doped graphene and (8,0) carbon nanotube: Structural, electronic, magnetic properties, and chemical reactivity[J]. Applied Surface Science, 2013, 273: 302-309.

[14] LI B J, YUN S N, XING T, *et al.* A strategy for understanding the enhanced anaerobic co-digestion via dual-heteroatom doped bio-based carbon and its functional groups[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 425: 130473.

[15] YAN J, LI H M, WANG K L, *et al.* Ultrahigh phosphorus doping of carbon for high-rate sodium ion batteries anode[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(21): 202003911.

[16] YANG T Y, YU D Y, WANG D, *et al.* Accelerating Fe(III)/Fe(II) cycle via Fe(II) substitution for enhancing fenton-like performance of Fe-MOFs[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2021, 286: 119859.

[17] CHEN T, FU C C, LIU Y Q, *et al.* Adsorption of volatile organic compounds by mesoporous graphitized carbon: Enhanced organophilicity, humidity resistance, and mass transfer[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 264: 118464.

[18] LI F, WANG X M, ZHANG P Z, *et al.* Nitrogen and phosphorus co-doped activated carbon induces high density Cu active center for acetylene hydrochlorination[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2023, 59: 193-199.

[19] WANG H, SHAO Y, MEI S L, *et al.* Polymer-derived heteroatom-doped porous carbon materials[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(17): 9363-9419.

[20] MENG D H, LEI Y, PANG M H, *et al.* Construction of highly active Fe/N-CQDs/MCN1 photocatalytic self-fenton system for degradation of ciprofloxacin[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering,

- 2023, 11(3): 110318.
- [21] XU J, YI X T, ZHAO T, *et al.* Solvent-free aerobic selective oxidation of benzyl alcohol catalyzed by palladium nanoparticles supported on nitrogen-containing ordered mesoporous carbon[J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 511: 111749.
- [22] WANG C K, YANG L, LIU F, *et al.* Sodium carbonate-modified activated carbon catalysts for enhanced hydrogen production via methane decomposition[J]. *Fuel*, 2025, 382: 133764.
- [23] YANG H P, CHEN P A, CHEN W, *et al.* Insight into the formation mechanism of N, P co-doped mesoporous biochar from H_3PO_4 activation and NH_3 modification of biomass[J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 230: 107215.
- [24] JIN T X, SU J W, LUO Q Y, *et al.* Preparation of N, P co-doped porous carbon derived from daylily for supercapacitor applications[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(42): 37564-37571.
- [25] SPENCER W, IBANA D, SINGH P, *et al.* Effect of surface area, particle size and acid washing on the quality of activated carbon derived from lower rank coal by KOH activation[J]. *Sustainability*, 2024, 16(14): 5876.
- [26] REN Z J, FU X L, ZHANG G M, *et al.* Study on performance and mechanism of enhanced low-concentration ammonia nitrogen removal from low-temperature wastewater by iron-loaded biological activated carbon filter[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 301: 113859.
- [27] LIANG B L, GUO S, ZHAO Y B, *et al.* Single iron atoms anchored on activated carbon as active centres for highly efficient oxygen reduction reaction in air-cathode microbial fuel cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 450: 227683.
- [28] YANG J, GUO D H, ZHAO S L, *et al.* Cobalt phosphides nanocrystals encapsulated by doped carbon and married with P-doped graphene for overall water splitting[J]. *Small*, 2019, 15: 1804546.
- [29] ZHENG J, GAO C Y, DU X Y, *et al.* Synthesis of iron-manganese bimetallic materials supported by activated carbon and application of activated persulfate in the degradation of soil contaminated by crude oil[J]. *Environmental Research*, 2024, 258: 119455.
- [30] SHU Y R, ZHANG P, ZHONG Y J, *et al.* Heterogeneous activation of persulfate by $ZnCo_xFe_{2-x}O_4$ loaded on rice hull carbon for degrading bisphenol A[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(72): 44551-44570.
- [31] KITENGE V N, TARIMO D J, RUTAVI G, *et al.* Influence of nitrogen and sulfur co-doped activated carbon used as electrode material in EmiFSI ionic liquid toward high-energy supercapacitors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 81: 110453.
- [32] GUO J N, LI B J, ZHANG Q Y, *et al.* Highly accessible atomically dispersed Fe— N_x sites electrocatalyst for proton-exchange membrane fuel cell[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(5): 2002249.
- [33] WANG X P (王兴鹏), JIANG C (姜超), LI H Y (李慧玉), *et al.* *In situ* reduction of refined attapulgite for advanced oxidative degradation of sulfadiazin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(12): 2717-2726.
- [34] GARLYYEV B, FICHTNER J, PIQUÉ O, *et al.* Revealing the nature of active sites in electrocatalysis[J]. *Chemical Science*, 2019, 10(35): 8060-8075.
- [35] TANG L, LIU Y N, WANG J J, *et al.* Enhanced activation process of persulfate by mesoporous carbon for degradation of aqueous organic pollutants: Electron transfer mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 231: 1-10.
- [36] GLEASON J M, MCKAY G, ISHIDA K P, *et al.* Temperature dependence of hydroxyl radical reactions with chloramine species in aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2017, 187: 123-129.
- [37] XIONG Z R, JI W J, YE M X, *et al.* Experimental and reactive molecular dynamics simulation of municipal sludge extract pyrolysis[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2024, 114: 101625.
- [38] SANTOS D F M, SOARES O S G P, SILVA A M T, *et al.* Catalytic wet oxidation of organic compounds over N-doped carbon nanotubes in batch and continuous operation[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2016, 199: 361-371.
- [39] YANG G, MO S, XING B, *et al.* Effective degradation of phenol via catalytic wet peroxide oxidation over N, S, and Fe-tridoped activated carbon[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 258: 113687.
- [40] WANG J W, HU C G, WANG L G, *et al.* Suppressing thermal migration by fine-tuned metal-support interaction of iron single-atom catalyst for efficient ORR[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(43): 202304277.
- [41] ZHANG X L, LIN Z Y, LIANG B L, *et al.* Highly efficient improvement of power generation and waste removal in microbial fuel cell by associating activated carbon with a novel porous iron-nitrogen-doped carbon nanosphere[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 498: 229883.

(上接第 1029 页)

- [21] BU L L, LUO T, PENG H J, *et al.* One-step synthesis of N-doped carbon dots, and their applications in curcumin sensing, fluorescent inks, and super-resolution nanoscopy[J]. *Microchimica Acta*, 2019, 186: 1-12.
- [22] SHEN C L, LOU Q, LYU C F, *et al.* Bright and multicolor chemiluminescent carbon nanodots for advanced information encryption[J]. *Advanced Science*, 2019, 6(11): 1802331.
- [23] XUE J K, MAO X, ZHSO X, *et al.* Nitrogen-doped carbon dots with excitation-dependent room temperature phosphorescence for multi-level anti-counterfeiting applications[J]. *Journal of Luminescence*, 2024, 275: 120757.
- [24] JIA J (贾晶). Preparation of nitrogen doped multicolor fluorescent carbon dots and their analytical application[D]. Taiyuan: Shanxi University (山西大学), 2022.
- [25] GÓMEZ-HERNÁNDEZ R, PANECATL-BERNAL Y, MÉNDEZ-ROJAS M Á. High yield and simple one-step production of carbon black nanoparticles from waste tires[J]. *Heliyon*. 2019, 5(7): e02139.
- [26] HUANG P A (黄平安). Study on preparation of carbon black by pyrolysis of waste tire and ball milling modification[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2022.
- [27] QU B Y (屈搏宇). Kinetic analysis of waste tire pyrolysis[D]. Dalian: Dalian University of Technology (大连理工大学), 2021.
- [28] ZHOU J J (周娇娇). The synthesis of fluorescent carbon dots using watermelon peel as a carbon source and its bio-analytical applications[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University (华中农业大学), 2011.
- [29] GU Y X (谷亚新), NIE Q (聂琦), WANG Z H (王子豪), *et al.* Effect of ammonium persulfate-triethanolamine redox initiation system on solidification of magnesium acrylate[J]. *Chemical Research and Application (化学研究与应用)*, 2022, 34(3): 504-510.
- [30] MIAO X, QU D, YANG D X, *et al.* Synthesis of carbon dots with multiple color emission by controlled graphitization and surface functionalization[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(1): 1704740.
- [31] NIU X H, LI Y H, SHU H B, *et al.* Revealing the underlying absorption and emission mechanism of nitrogen doped graphene quantum dots[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(46): 19376-19382.
- [32] HAN X (韩星). Research on the effect of carbon quantum dots/ lignocellulose nanofibrils fluorescent composites performance[D]. Nanning: Guangxi University (广西大学), 2024.
- [33] BARHOUM A, MEFTAHI A, KASHEF SABERY M S, *et al.* A review on carbon dots as innovative materials for advancing biomedical applications: Synthesis, opportunities, and challenges [J]. *Journal of Materials Science*, 2023, 58(34): 13531-13579.
- [34] ZHENG J X (郑静霞), LIU X H (刘兴华), YANG Y Z (杨永珍), *et al.* Rapid and green synthesis of fluorescent carbon dots from starch for white light-emitting diodes[J]. *New Carbon Materials (新型炭材料)*, 2018, 33(3): 276-288.
- [35] SUN Y P, ZHOU B, LIN Y, *et al.* Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(24): 7756-7757.