

蒋函灵,吴晨曦,周艾娟,等.活性碳催化膜活化过硫酸盐氧化水中氨氮 [J]. 中国环境科学, 2025,45(6):3063-3072.

Jiang H L, Wu C X, Zhou A J, et al. Activated carbon catalytic membrane for persulfate activation of ammonia nitrogen oxidation in water [J]. China Environmental Science, 2025,45(6):3063-3072.

## 活性碳催化膜活化过硫酸盐氧化水中氨氮

蒋函灵<sup>1</sup>,吴晨曦<sup>1</sup>,周艾娟<sup>1</sup>,龚小波<sup>1,2</sup>,王晶文<sup>1,2</sup>,刘咏<sup>1,2\*</sup> (1.四川师范大学化学与材料科学学院,四川 成都 610066; 2.四川省高校特种废水处理重点实验室,四川 成都 610066)

**摘要:** 通过真空抽滤的方法,以聚偏氟乙烯(PVDF)膜为基底,制得负载活性碳(AC)与 MgO 的催化膜(AC-MgO@PVDF),搭建了一个用于活化过硫酸盐(PS)的膜体系(AC-MgO@PVDF/PS),用于氧化水中的氨氮(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)。采用 SEM、Raman 和 XPS 等对催化膜的结构和元素组成进行了表征,探讨了 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 在 AC-MgO@PVDF/PS 中的氧化效能和机制。结果表明,在流速 1mL/min、PS 投加量 8g/L 和 AC 负载量 4.8mg/cm<sup>2</sup> 的条件下运行 25min 后,对浓度为 30mg N/L 的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的去除率和氧化产物的氮气(N<sub>2</sub>)选择性分别达到 100%和 91.7%。该体系具有较宽的初始 pH 值适用范围(3~12),基本不受水体中常见阴离子和天然有机物的影响。体系连续运行 240min 仍能达到 60%以上的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率。猝灭实验、EPR 测定及电化学测试结果表明,水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 主要通过非自由基途径被氧化去除,其中直接电子转移途径是其氧化为 N<sub>2</sub> 的主要机制。

**关键词:** 废水处理; 高级氧化; 催化膜; 氨氮; 氮气选择性

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2025)06-3063-10

**Activated carbon catalytic membrane for persulfate activation of ammonia nitrogen oxidation in water.** JIANG Han-ling<sup>1</sup>, WU Chen-xi<sup>1</sup>, ZHOU Ai-juan<sup>1</sup>, GONG Xiao-bo<sup>1,2</sup>, WANG Jin-wen<sup>1,2</sup>, LIU Yong<sup>1,2\*</sup> (1.College of Chemistry and Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China; 2.Key Laboratory of Treatment for Special Wastewater of Sichuan Province Higher Education System, Chengdu 610066, China). *China Environmental Science*, 2025,45(6): 3063~3072

**Abstract:** A novel catalytic membrane (AC-MgO@PVDF) was fabricated by loading activated carbon (AC) and MgO onto a poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membrane using a vacuum filtration method. The as-prepared catalytic membrane (AC-MgO@PVDF) was employed to activate persulfate (PS) for the oxidation of ammonia nitrogen (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N) in aqueous solution. The structure and elemental composition of the catalytic membrane were characterized by SEM, Raman and XPS. The efficiency and mechanism of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N oxidation by the AC-MgO@PVDF/PS system were investigated. The results showed that under the conditions of a flow rate of 1mL/min, a PS dosage of 8g/L and an AC loading of 4.8mg/cm<sup>2</sup>, the removal rate of 30mg N/L NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N and the nitrogen gas (N<sub>2</sub>) selectivity of the NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N oxidation products reached 100% and 91.7%, respectively, after 25min of operation. The system exhibited a broad pH tolerance range (3~12) and was barely affected by common anions and natural organic matters in water body. Even after 240min of continuous operation, the system could still achieve a removal rate of over 60% for NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N. Quenching experiments, EPR measurements, and electrochemical tests revealed that NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N was primarily oxidized through a non-radical pathway, with direct electron transfer being the main mechanism for its oxidation to N<sub>2</sub>.

**Key words:** wastewater treatment; advanced oxidation; catalytic membrane; ammonia nitrogen; nitrogen gas selectivity

目前,废水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的去除方法主要包括物理化学分离法(膜分离、吸附、吹脱和离子交换法等)、生物转化法(硝化-反硝化法和厌氧氨氧化法)和化学氧化法(折点加氯法和高级氧化法)等<sup>[1-3]</sup>。其中,膜分离法和高级氧化法(AOPs)因其性能优异、操作简便而日益受到水处理领域的关注<sup>[4]</sup>。膜分离法面临着高浓度 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓缩液的处理难题;过硫酸盐(PS)AOPs 通过产生羟基自由基(HO·, E<sub>0</sub>=1.9~2.8V)、硫酸根自由基(SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>, E<sub>0</sub>=2.5~3.1V)和单线态氧(<sup>1</sup>O<sub>2</sub>, E<sub>0</sub>=2.2V)等强氧化性活性物种(ROS)<sup>[5-6]</sup>,能有

效氧化水中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N。但是 PS 活化剂主要是微纳米颗粒,存在易流失、分离困难等缺点,难以实际工程应用<sup>[7]</sup>。为此,将活化剂负载在膜材料上的催化膜技术兼具膜分离和 AOPs 优点,在去除废水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 方面具有很大的潜力。

活化 PS 会导致溶液酸化,使水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 主要以 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>形态存在,会降低其反应活性<sup>[8]</sup>。在反应体系

收稿日期: 2024-11-26

基金项目: 国家自然科学基金(52070136)

\* 责任作者, 教授, liuyong75@sicnu.edu.cn

中加入环保、经济且来源广泛的固体碱可有效解决此问题.基于 PS 的 AOPs 体系(PS-AOPs)氧化  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  过程中存在的一个最大难题是产生的 ROS 容易将  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  过度氧化为亚硝酸盐( $\text{NO}_2^-$ )或硝酸盐( $\text{NO}_3^-$ ),造成二次污染<sup>[9]</sup>.针对此难题,课题组前期的工作中发现,在光活化 PS 的 AOPs 体系中加入还原助剂如低价铁、亚硫酸盐等作为调节剂,可以极大地提高氧化  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  为氮气( $\text{N}_2$ )的选择性<sup>[10-11]</sup>.已有研究发现在  $\text{Cl}^-$  存在的条件下,通过  $\text{Fe}^{2+}$  活化 PS 氧化  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,反应 120min 后, $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率为 96%,产物的  $\text{N}_2$  选择性达 100%<sup>[12]</sup>.尽管如此,这些过程需光、热等能量以及大量化学药剂的添加,既增加了运行成本,又操作不便,难以实际应用.因此,发展一种常温常压下、不添加还原助剂、且能氧化  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  为  $\text{N}_2$  的 PS-AOPs 具有较强的竞争力.

在 PS 活化剂中,碳材料具有来源广泛、廉价易得、环境友好等催化剂特性<sup>[13]</sup>.在碳材料中,活性炭(AC)不仅含有丰富的含氧官能团如  $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{COOH}$  等,还含有多种硫成分<sup>[14]</sup>.这不仅有利于 PS 的高效活化,而且一些成分具有还原性,有助于抑制  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的过度氧化.

本文采用将 PS-AOPs 与膜分离技术相耦合的方式氧化水中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,选择耐酸碱、具有较稳定和较长使用寿命的聚偏氟乙烯(PVDF)膜作为基底,将 AC 和 MgO 抽滤至 PVDF 膜上,构建一种动态的 AC-MgO@PVDF 催化膜体系;系统地研究了 AC-MgO@PVDF 催化膜体系氧化  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的效能与机制,探究 AC 活化 PS 过程中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的氧化去除效果,探讨 PS 用量、AC 负载量和溶液初始 pH 值等因素影响  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除的规律,揭示 AC-MgO@PVDF 催化膜体系氧化去除  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的作用机制;并应用 AC-MgO@PVDF 催化膜体系去除实际废水中的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ .

## 1 材料和方法

### 1.1 试剂

化学品包括过硫酸钾、氧化镁、浓硫酸、氢氧化钠、硫酸铵、PVDF 膜(0.22 $\mu\text{m}$ )由成都市科龙化工试剂厂提供.叔丁醇(TBA)、甲醇(MeOH)、糠醇(FFA)、酒石酸钾钠、纳氏试剂等其他化学品购自阿拉丁试剂(上海)有限公司.除非另有说明,化学药品

均为分析纯,活性炭(AC)由杭州回水科技股份有限公司提供.实验用水均为去离子水.

### 1.2 AC-MgO@PVDF 催化膜的制备

称取 60mg AC 与 50mg MgO 置于装有 50mL 去离子水的 100mL 烧杯中,室温下磁力搅拌 30min,得到 AC 与 MgO 共存的混合溶液,将该混合溶液真空抽滤到 PVDF 膜基底上,获得湿润的 AC-MgO@PVDF 催化膜,最后,自然风干 12h 得到 AC-MgO@PVDF 催化膜.

### 1.3 材料表征

采用 15kV 的扫描电镜(SEM,JSM-7500F,Jeol,日本)观察 AC 和 AC-MgO@PVDF 催化膜的表面形貌.利用 LabRAM HR800 光谱仪(Horiba Jobin Yvon,France)以激发波长为 523nm 的光源,在室温下记录拉曼光谱.使用光谱仪(Bruker Optics-Vertex 70,德国)测定材料的傅里叶变换红外(FT-IR)光谱.利用 X 射线光电子能谱仪(XPS,ESCALAB Xi,Thermo Scientific)对材料中所含元素进行测定.电子顺磁共振仪(EMXnano,Bruker,德国)用于活性物种的检测.

### 1.4 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 氧化去除实验

将 AC-MgO@PVDF 催化膜安装在膜过滤装置中,为增加过滤器中 AC 负载量,将多层膜串联安装,采用动态流方式去除水中的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ .具体操作如下:将 PS 先加入到  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  废水中,混匀,然后将添加有 PS 的废水通过蠕动泵引入到膜过滤器.混合物在重力作用下,废水穿透催化膜,产生干净的过滤水.  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度为 30mg N/L,流速设置为 1mL/min,过滤装置流出第一滴液体时开始计时.每隔一定时间采集 2mL 样品.在整个过程中,进料流流过膜,渗透流没有循环回进料罐.

### 1.5 分析测试方法

1.5.1 膜通量计算 通过测量 25mL 去离子水在真空泵作用下通过 AC-MgO@PVDF 催化膜所需的时间来计算膜通量  $J$ (LMH),计算见公式(1).

$$J = \frac{V}{A \cdot t} \quad (1)$$

式中: $V$  为膜的渗透体积,L; $A$  为膜的有效过滤面积, $\text{m}^2$ ; $T$  为膜过滤时间,h.

### 1.5.2 $\text{N}_2$ 选择性计算

$$S_{(\text{N}_2)} = \frac{\Delta C(\text{TN}) - \Delta C(\text{N}_2\text{O}) - \Delta C(\text{NO}_x)}{\Delta C(\text{NH}_4^+\text{-N})} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $S(N_2)$ 为  $N_2$  选择性; $\Delta C(TN)$ 、 $\Delta C(NH_4^+-N)$ 、 $\Delta C(N_2O)$ 和 $\Delta C(NO_x)$ 分别为总氮(TN)、 $NH_4^+-N$ 、 $N_2O$ 和  $NO_x$  的浓度变化量。

**1.5.3 分析方法** pH 计(上海利奇仪器有限公司, 中国)用于测定反应溶液的 pH 值;采用纳氏比色法在 420nm 处测定  $NH_4^+-N$  浓度;采用碱性过硫酸钾紫外分光光度法测定水中 TN 浓度;用对二甲氨基苯甲醛分光光度法测定胍( $N_2H_4$ )的浓度;反应过程中产生的  $NO_x$  采用分光光度计测定,其原理是  $NO_x$  先被三氧化铬吸收氧化为  $NO_2$ ,与对氨基苯磺酸和盐酸萘乙二胺反应后,生成的产物在波长为 540nm 处进行定量分析;一氧化二氮( $N_2O$ )采用气相色谱法测定;用空气采样器收集可能溢出的  $NH_3$ ,用 4mmol/L 硼酸吸收测定;采用离子色谱法测定溶液中生成的亚硝酸盐和硝酸盐( $NO_x^-$ )的浓度.使用微软 Office Excel 2010 对原始数据进行处理,利用 Avantage 对 XPS 数据进行处理,其余绘图均由 Origin 2021 和 WPS Office 完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 AC 与 AC-MgO@PVDF 催化膜的表征

图 1(a~d)表明,AC/MgO 通过真空抽滤成功负载至 PVDF 膜上.由图 1(b~e)发现,反应前后 AC-MgO@PVDF 催化膜平面较为粗糙,形貌一致,表明 AC-MgO@PVDF 催化膜结构相对稳定.同时,对反应前后 AC 的形貌进行扫描(图 1c~f),可以观察到反应前后 AC 的层状结构保存良好。

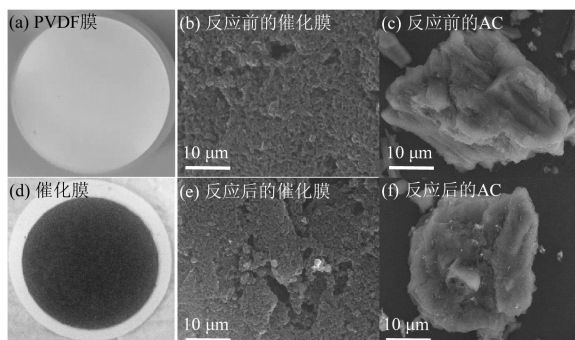


图 1 PVDF 膜和 AC-MgO@PVDF 催化膜的实物及反应前后 AC-MgO@PVDF 催化膜和 AC 的 SEM 图

Fig.1 Photographs of PVDF and AC-MgO@PVDF catalytic membrane, SEM images of AC-MgO@PVDF catalytic membrane and AC before and after reaction

通过拉曼光谱仪测得拉曼图谱,并根据  $I_D/I_G$  的强

度比评估了反应前后 AC 的缺陷程度.如图 2(a)所示,反应后 AC 的  $I_D/I_G$  从 0.91 上升到了 0.92,缺陷水平略微上升,这表明在活化 PS 氧化  $NH_4^+-N$  的过程中,AC 的石墨化碳不断受到攻击,反应后 AC 的缺陷增加。

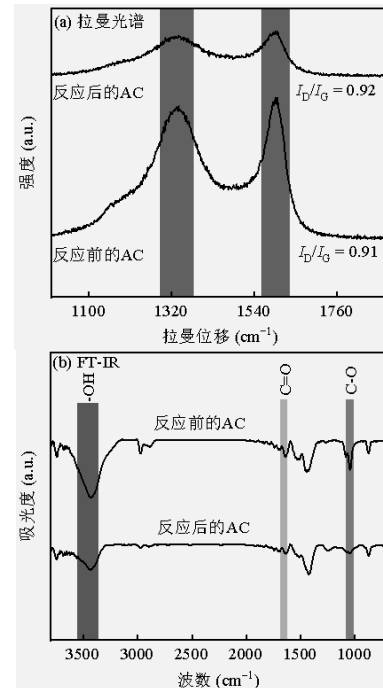


图 2 反应前后 AC 的拉曼光谱图,反应前后 AC 的红外谱  
Fig.2 Raman spectra of AC before and after reaction, infrared spectra of AC before and after reaction

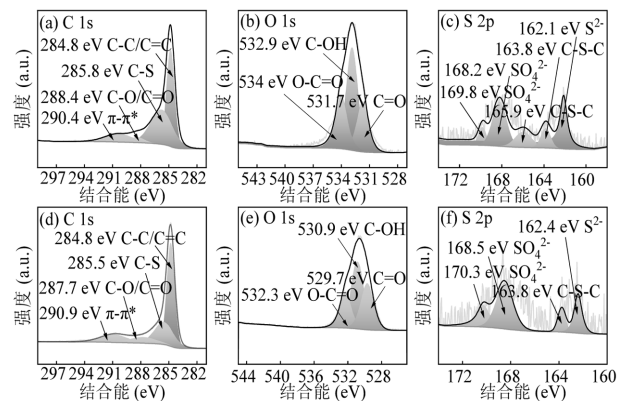


图 3 反应前后 AC 的 XPS 光谱

Fig.3 XPS spectra of AC before and after reaction

在 C 1s 和 O 1s 的 XPS 谱图中(图 3),反应后 AC 的 C-O/C=O 官能团(287.7eV)和 C=O 官能团(520.7eV)的相对强度减弱,表明 C=O 官能团在氧化  $NH_4^+-N$  的过程中被消耗<sup>[15-16]</sup>,与 FT-IR 结果一致,因此推测 AC 中的 C=O 官能团可能是活化 PS 的活

化位点之一.此外,由图 3(c)和 3(f)可知,反应后 C-S-C(165.9eV)的峰强明显降低,这可能是因为在  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  氧化过程中,C-S-C 作为活化 PS 的活性位点被消耗.除此以外,对比反应前后 S 2p 的光谱图,可以发现, $\text{S}^{2-}$ (162.4eV)的峰强有所减弱,这可能与  $\text{S}^{2-}$  的还原性有关<sup>[17]</sup>.综上,反应后催化剂 AC 中 C=O 和 C-S-C 的含量明显减少,说明 AC 中的 C=O 和 C-S-C 是 AC-MgO@PVDF 催化膜活化 PS 的主要活性位点.

## 2.2 催化性能

以  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率为指标,采用终端过滤方式对 AC-MgO@PVDF 催化膜的性能进行了评价.如图 4 所示,单独的 PVDF 膜对  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的去除率为 0%,表明 PVDF 膜不能吸附去除  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ .在加入 PS 后,PVDF/PS 体系对  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的去除率为 18.3%,这表明,单独的 PS 对  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的氧化能力是有限的.在 PVDF 膜上负载 MgO,发现 25min 后  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的溢出量为 0.6mg N/L,表明碱性逸散的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  对体系去除  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的影响可以忽略.在此基础上,进一步投加 PS,反应 25min 后,MgO@PVDF/PS 体系对  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的去除率为 13.3%,说明单独 MgO 活化 PS 在  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  氧化过程中的作用不大.同时,单独的 AC-MgO@PVDF 膜在 25min 后,对  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的去除率为 11.7%,可能由于 AC-MgO@PVDF 催化膜对  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  具有良好的吸附能力.在加入 PS 后,AC-MgO@PVDF 催化膜对  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的去除有明显的促进作用,且  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的去除率达 100%.这一结果表明 AC-MgO@PVDF 催化膜活化 PS 体系 (AC-MgO@PVDF/PS)能高效氧化水中的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ .

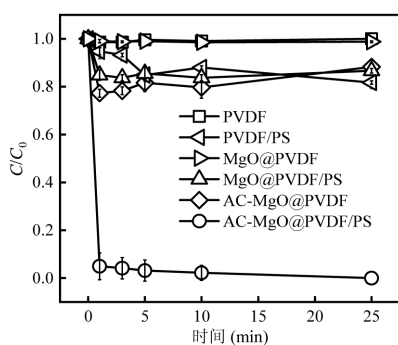


图 4 不同体系中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的去除率

Fig.4 Removal efficiency of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  in different systems

实验条件为 PS:8g/L,MgO:5g/L,AC:4.8mg/cm<sup>2</sup>,流

速:1mL/min, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ :30mg N/L

## 2.3 单因素实验

**2.3.1 AC 负载量的影响** 如图 5 所示,当 AC 负载量为 2.4mg/cm<sup>2</sup> 时,25min 后  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率为 77.5%( $\text{N}_2$  选择性为 79.8%).当 AC 负载量上升到 4.8mg/cm<sup>2</sup>, $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率升为 100%( $\text{N}_2$  选择性为 91.7%).这可能是由于更多的 AC 可以为 PS 活化提供更多的活性位点,从而提高 ROS 的生成速率,加快  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的氧化<sup>[18]</sup>.然而,进一步提高 AC 负载量分别为 9.6 和 19.2mg/cm<sup>2</sup> 后, $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率分别降低为 87.8%和 68.6%,这是因为 AC 负载过多,可能屏蔽了部分活性位点,并且影响了  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  在膜表面的扩散速率,导致  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  氧化率下降.因此,选择 4.8mg/cm<sup>2</sup> 为后续研究的 AC 负载量.

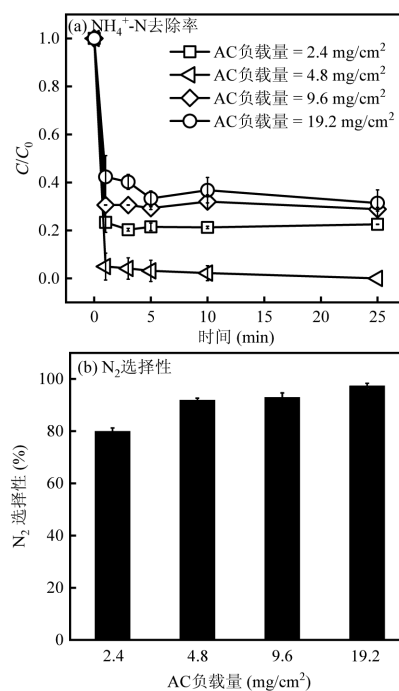


图 5 AC 负载量对  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除效能的影响

Fig.5 Effect of AC loadings on  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  removal

**2.3.2 PS 投加量的影响** 由图 6 可知,PS 投加量从 4g/L 增至 8g/L,体系运行 25min 后  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的去除率从 66.6%增大到 100%.这是由于 PS 是体系中 ROS 的前驱物,适量加大 PS 投量可增加溶液中 ROS 数量,从而加强  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  氧化.然而,当 PS 投加量继续增加为 12 和 16g/L 时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率分别为 88.0%和 83.4%, $\text{N}_2$  选择性为 90.9%和 90.6%.这与 PS 的自淬灭有关<sup>[19]</sup>,且过量的 PS 会氧化  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  为  $\text{NO}_x^-$ ,导致  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的氧化效果受到抑制.进一步测定了 PS 投加量为 8g/L 的体系的出水 PS 浓度,发现反应 25min 后,有 5.9g/L 的 PS

被消耗,表明添加的 PS 可以在该体系中得到很好的利用,为增加 PS 的利用效率,将在下一步的工作中采取出水中 PS 循环利用的策略。

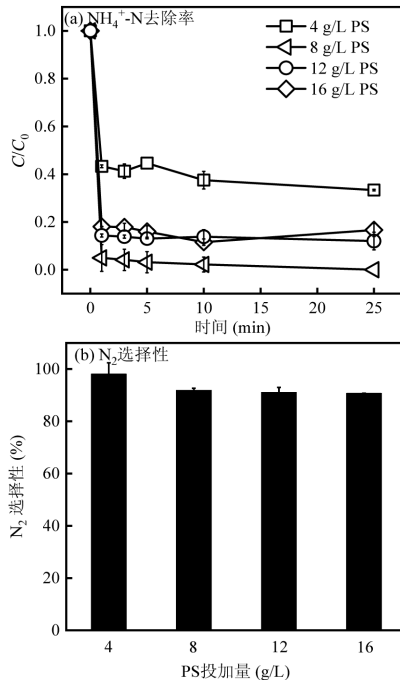


图 6 PS 投加量对 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除效能的影响  
Fig.6 Effect of PS dosages on NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N removal

**2.3.3 废水流速的影响** 如图 7 所示,当废水流速从 0.5mL/min 提高到 1mL/min 时,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率从 86.3% 升至 100%,且 N<sub>2</sub> 选择性从 79.8% 升高为 91.7%,说明 AC-MgO@PVDF/PS 氧化 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的性能在此范围内受传质速率控制.然而,当流速增加到 2mL/min 时,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除效率开始下降,进一步将流速增加到 4mL/min 时 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率下降至 33%.这说明,在此流速条件下,NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和催化剂 AC 之间的传质不再是决定 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 氧化速率的关键步骤.同时,单位时间内 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的负荷量随着流速的加快而增加,AC-MgO@PVDF 膜上活性位点的数量成为决定 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 氧化效率的主要因素.因此,后续实验采用废水流速为 1mL/min.

**2.3.4 初始 pH 值的影响** 水中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 主要以 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和 NH<sub>3</sub> 两种形式存在,并且 NH<sub>3</sub> 的还原性强于 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>[20].因此,用 NaOH 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调节 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 溶液的初始 pH 值,考察溶液初始 pH 值对 AC-MgO@PVDF/PS 去除 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 效能的影响.如图 8 所示,在初始 pH 值为 3~12 范围内,反应 25min 后,

溶液的出水 pH 值均为 9~10,且 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的去除率没有明显差异,均大于 97%,同时均实现了较高的 N<sub>2</sub> 选择性(>90%).结果表明,AC-MgO@PVDF/PS 可以在较宽的 pH 值范围内(3~12)氧化 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N.这可归功于催化膜上的 MgO.MgO 作为固体碱能将 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 转化为 NH<sub>3</sub>,并且具有维持溶液 pH 值的缓冲作用[21].

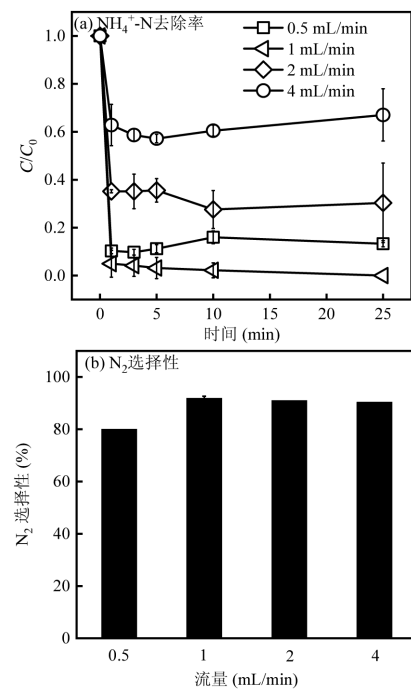


图 7 废水流速对 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除效能的影响  
Fig.7 Effect of wastewater flow rate on NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N removal

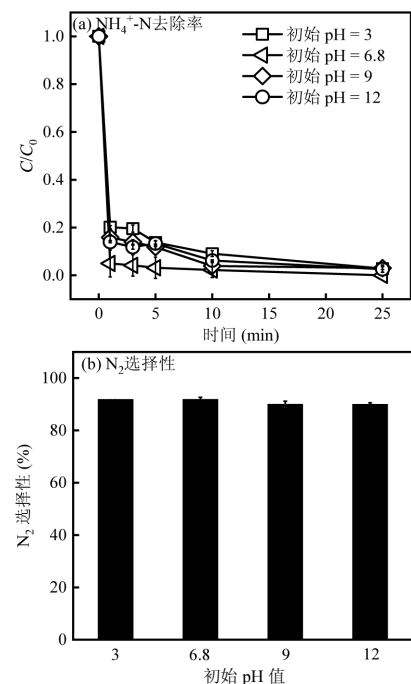


图 8 初始 pH 值对 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除效能的影响  
Fig.8 Effect of initial pH on NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N removal

2.3.5  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  初始浓度的影响 如图 9(a)所示,当  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  初始浓度从 15mg N/L 增加到 60mg N/L 时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除效率从 100% 下降到 77.7%。这是因为在固定 PS 投加量(8g/L)下,去除较高浓度的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  需要更多 ROS。由图 9(b)知,反应 25min 后,随着  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度从 30mg N/L 增加到 60mg N/L, $\text{N}_2$  选择性从 91.7% 下降到 83.3%。这可能是由于  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  氧化过程中,AC-MgO@PVDF 膜中的还原性活性位点可以抑制其过度氧化。高浓度  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  需要更多的还原性活性位点才能不被 ROS 氧化成  $\text{NO}_x^-$ 。因此,在 AC-MgO@PVDF 膜中还原性活性位点固定的条件下, $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度过高会产生较多  $\text{NO}_x^-$ ,导致其  $\text{N}_2$  选择性降低。

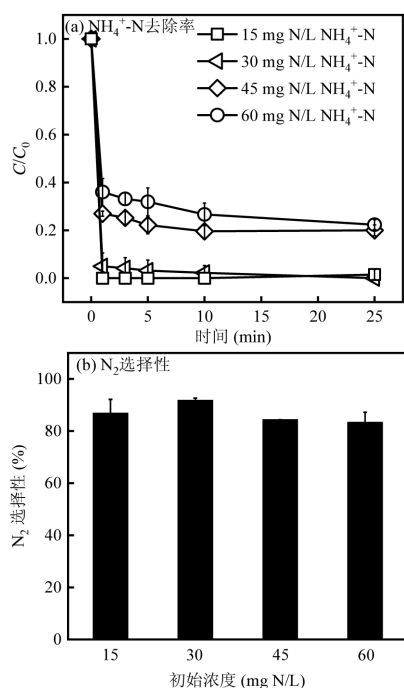


图 9  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  初始浓度对  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除效能的影响  
Fig.9 Effect of initial  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  concentration on  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  removal

## 2.4 共存离子和实际废水

催化膜体系的抗干扰能力是评判其实际应用潜力的一项重要参数。 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 和  $\text{NO}_3^-$ 广泛存在于实际水体中,可能影响 AC-MgO@PVDF/PS 中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的氧化去除。由图 10(a~b)可知,上述阴离子对  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的氧化具有轻微的抑制作用。其原因是它们能与 ROS 发生反应,生成氧化能力更弱的其他自由基<sup>[22]</sup>。尽管如此,在上述离子存在的情况

下, $\text{NH}_4^+\text{-N}$  氧化仍具有较高的  $\text{N}_2$  选择性(89.4%)。进一步探究有机质(腐殖酸(HA)和富里酸(FA))和水质对  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除效能的影响。如图 10(c~d)所示,向 AC-MgO@PVDF/PS 中分别加入 10mg/L HA 和 10mg/L FA, $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率分别为 85.3%和 80.4%。这可能是由于有机质会与  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  争夺吸附位点,导致膜表面活性位点被堵塞,也可能是因为有机质会与  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  竞争 ROS<sup>[23]</sup>。此外,AC-MgO@PVDF/PS 在处理几种实际废水时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的去除效率与去离子水相比稍有所降低, $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除效率依次为城市污水(80.7%)<稀土废水(84.0%)<泡菜废水(91.6%)(图 10(e~f)),这可能是由于上述实际废水中存在一些矿物质、有机质以及微生物等,它们会影响  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的氧化。尽管如此,处理实际废水时的  $\text{N}_2$  选择性均在 93.7%以上。这说明 AC-MgO@PVDF/PS 在处理实际废水方面具有较大的应用潜力。

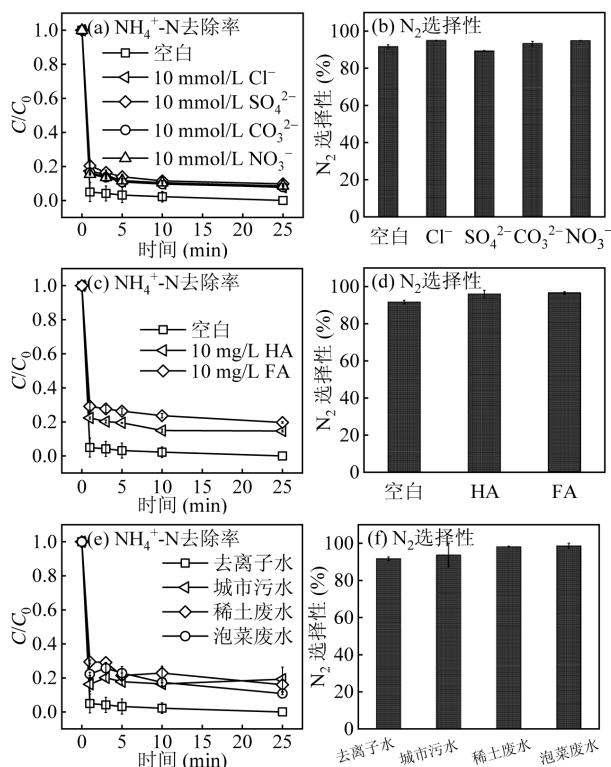


图 10 共存离子和实际废水对  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除效能的影响  
Fig.10 Effect of coexisting ions and actual wastewater on  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  removal

## 2.5 作用机制

2.5.1 活性氧化物种的鉴定 为了明晰 AC-MgO@PVDF/PS 氧化  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的机制,进行了 EPR、猝灭实验和电化学测试。首先,对该体系中可能存在

的 ROS(如:HO $\cdot$ 、SO $_4^{\cdot-}$ 和  $^1\text{O}_2$ )进行 EPR 测试,并以 DMPO 作为 HO $\cdot$ 和 SO $_4^{\cdot-}$ 的捕获剂,TEMP 作为  $^1\text{O}_2$ 的捕获剂<sup>[24]</sup>.测得的 DMPO $\cdot$ -OH 与 TEMP- $^1\text{O}_2$ 加合物谱峰如图 11(a)所示,HO $\cdot$ 和  $^1\text{O}_2$ 的生成是符合预期的,但 SO $_4^{\cdot-}$ 加合物(DMPO $\cdot$ -OSO $_3^-$ )的强度可以忽略不计,因为 AC-MgO@PVDF 催化膜中存在固体碱 MgO,使得溶液 pH 值保持在 9~10 的范围内,而碱性条件下 SO $_4^{\cdot-}$ 加合物容易向 DMPO $\cdot$ -OH 转变<sup>[25]</sup>.进一步通过猝灭实验揭示了 HO $\cdot$ 、SO $_4^{\cdot-}$ 和  $^1\text{O}_2$ 对 NH $_4^+$ -N 氧化去除的贡献.MeOH、TBA 和 FFA 被广泛用作活性物种的猝灭剂来区分 HO $\cdot$ 、SO $_4^{\cdot-}$ 和  $^1\text{O}_2$ 对污染物去除的贡献<sup>[26]</sup>.由图 11(b)知,MeOH、TBA 和 FFA(10mmol/L)均能抑制 AC-MgO@PVDF/PS 对 NH $_4^+$ -N 的氧化,并且 25min 时 NH $_4^+$ -N 的去除率分别为 81.9%、85.0%和 66.4%.进一步添加足量的猝灭剂(20mmol/L),反应 25min 后,NH $_4^+$ -N 的去除率分别为 79.9%、82.0%和 58.6%.说明 ROS 中的  $^1\text{O}_2$ 对 NH $_4^+$ -N 的氧化起主要作用.除此以外,当  $^1\text{O}_2$ 被完全捕获时,仍然有 38.5%的 NH $_4^+$ -N 被氧化去除.为此,本研究利用电化学测试(*i*-*t* 和 LSV 测试)对 AC-MgO@PVDF/PS 氧化 NH $_4^+$ -N 的电子转移过程进行了验证.由图 11(c)知,在使用 AC 修饰玻碳旋转环形圆盘电极为工作电极、碱性硫酸钠溶液(pH=10.5)作为电解质,依次添加 PS 和 NH $_4^+$ -N 分别检测到了明显的负电流和正电流响应信号,其中,负电流的产生可能是由于 PS 与 AC 表面相互作用,形成的不稳定的 AC-PS\*中间体,致使电子从 AC 向 PS 移动,而后,随着 NH $_4^+$ -N 的加入,AC-PS\*与 NH $_4^+$ -N 接触时,形成 AC-PS\*与 NH $_4^+$ -N 之间的电荷转移配合物,AC-PS\*直接从 NH $_4^+$ -N 中夺取电子,导致正电流的产生<sup>[27-28]</sup>.该结果直接证实了 AC 与 PS 两者之间以及 AC、PS 与 NH $_4^+$ -N 三者之间存在直接电子转移过程.另外,LSV 的检测结果如图 11(d)所示,以 AC 修饰玻碳旋转环形圆盘电极为工作电极时,体系在有和无 NH $_4^+$ -N 条件下测得的 LSV 电流响应强度差别不大,但当 NH $_4^+$ -N 与 PS 共存时的电流响应强度明显高于仅 NH $_4^+$ -N 存在时的电流响应强度,进一步证明了 AC 介导了 NH $_4^+$ -N 与 PS 间的电子转移.

**2.5.2 NH $_4^+$ -N 氧化产物的鉴定** 由于 AC-MgO@PVDF/PS 中存在 ROS,可能氧化 NH $_4^+$ -N 为 NO $_x$ .为此,对可能产生的 NO $_x$ 进行了吸收和光谱测

定,未检测到 NO $_x$ ,表明在 NH $_4^+$ -N 氧化过程中没有 NO $_x$ 产生.此外,采用离子色谱和紫外分光光度法对 NH $_4^+$ -N 氧化过程的中间产物进行分析测定(图 12(a~b)),共检测出了 NO $_3^-$ 、NO $_2^-$ 和 N $_2$ H $_4$ ,3 种产物.为进一步探讨 NH $_4^+$ -N 氧化途径,用 PS 与 N $_2$ H $_4$ 进行了反应,发现生成的产物是 N $_2$ .这说明 N $_2$ H $_4$ 中间物在反应过程中不断地生成和消耗,也可解释图 12(b)中 N $_2$ H $_4$ 的浓度在 10min 后基本维持在一个很低的浓度.

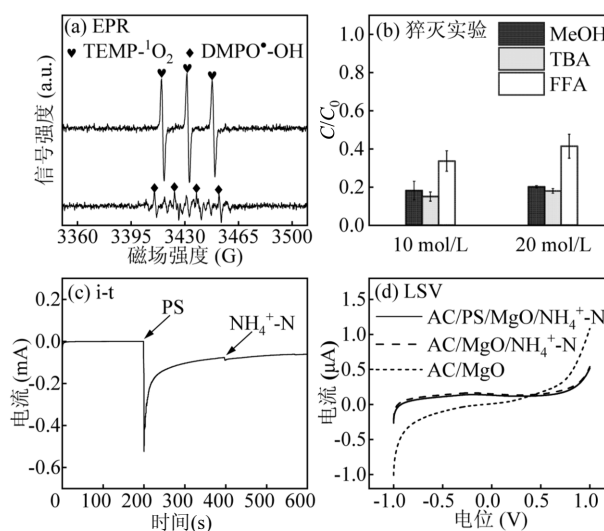


图 11 活性氧化物种的鉴定

Fig.11 Identification of ROS

基于前面的表征分析、试验结果和相关文献,本文提出了 AC-MgO@PVDF/PS 氧化 NH $_4^+$ -N 的作用机制(图 13).在 AC-MgO@PVDF/PS 中,AC 中含有大量的含氧基团和噻吩 S,能将 PS 活化为 ROS;同时,MgO 表面丰富的碱性位点和溶于水后形成的 Mg(OH) $_2$ 使得 NH $_4^+$ -N 主要以 NH $_3$ 存在.进一步地,NH $_4^+$ -N 通过两种途径被氧化.途径一:PS 与 AC 相互作用形成 AC-PS\*中间体,当 AC-PS\*与 NH $_4^+$ -N 接触时,形成 AC-PS\*与 NH $_4^+$ -N 之间的电荷转移配合物,其中,NH $_4^+$ -N 将电子转移给 AC-PS\*后自身转化为 N $_2$ ;途径二:NH $_4^+$ -N 被 ROS 氧化,生成 NO $_3^-$ 、NO $_2^-$ 和 N $_2$ H $_4$ ,其中 N $_2$ H $_4$ 可被 PS 直接氧化为 N $_2$ .在这两种途径中,电子直接转移途径主导了 NH $_4^+$ -N 选择性氧化为 N $_2$ ,而 ROS 中的  $^1\text{O}_2$ 起到了辅助作用.

此外,与本文前期对 UV/PS/CaO 体系氧化 NH $_4^+$ -N 的研究相比,NH $_4^+$ -N 氧化机理的差异主要

体现在两个方面<sup>[27]</sup>.一方面,AC-MgO@PVDF/PS 主要由非自由基途径氧化  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,而 UV/PS/CaO 体系主要通过自由基途径氧化  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ;另一方面,在 UV/PS/CaO 体系中, $\text{N}_2$  选择性高的主要原因是  $\text{N}_2\text{H}_4$  在 UV 和 CaO 的作用下与  $\text{NO}_2^-$  反应生成  $\text{N}_2$ ,而在 AC-MgO@PVDF/PS 中,AC 中的多种硫成分促进了  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  与 PS 之间的非自由基作用途径,从而提高了  $\text{N}_2$  选择性.

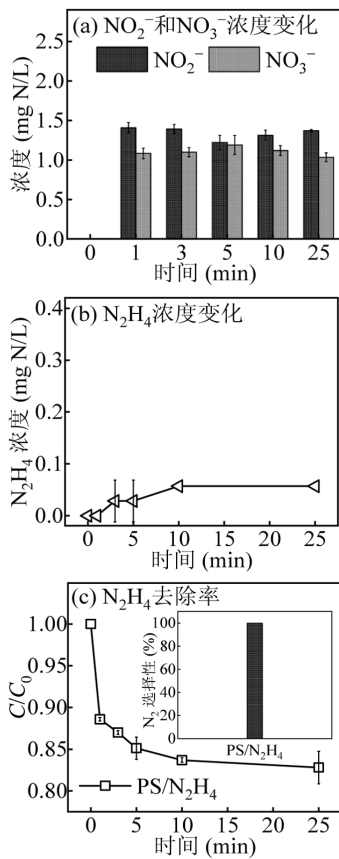


图 12  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的氧化产物和氧化中间产物的变化  
Fig.12 Evolution of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  oxidation products and oxidation intermediate

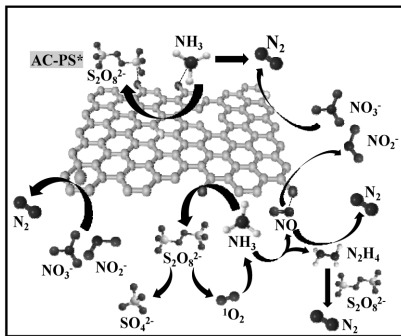
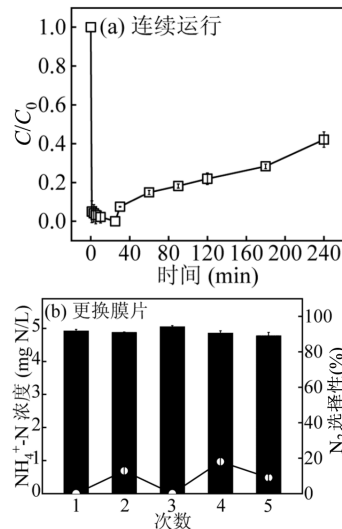


图 13 AC-MgO@PVDF/PS 氧化  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的机理推测  
Fig.13 The proposed mechanism of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  oxidation in the AC-MgO@PVDF/PS system

## 2.6 实际应用潜力

催化膜能否连续稳定运行是判断其性能的关键依据.因此,探究了长期运行过程中 AC-MgO@PVDF/PS 对  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的去除效果(图 14(a)).在  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度为  $30\text{mg N/L}$ ,PS 投加量为  $8\text{g/L}$ ,AC 负载量为  $4.8\text{mg/cm}^2$  以及  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  通量为  $47.8\text{LMH}$  的条件下,连续运行  $240\text{min}$  时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$  仍然能达到  $60\%$  以上的去除效率.这表明 AC-MgO@PVDF/PS 具有一定的连续氧化去除  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的能力.为了使 AC-MgO@PVDF/PS 更高效的持续氧化  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,以  $25\text{min}$  为一个周期更换进水的表层膜片,如图 14(b)所示,在  $125\text{min}$  内更换 5 次表层膜,每次更换后  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率和  $\text{N}_2$  选择性分别大于  $96\%$  和  $89\%$ ,因此,更换表层膜片可能是提高 AC-MgO@PVDF/PS 持续去除  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的有效手段.此外,考虑到 MgO 的引入会导致处理后废水呈碱性 ( $\text{pH}=10.5$ ),不利于后续处理.因此,通过调整 MgO 的负载量,可以进一步控制处理出水的 pH 值.如图 14(c)所示,最底层膜片不负载 MgO 的条件下,AC-MgO@PVDF/PS 实现了  $88.9\%$  的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率和  $85.7\%$  的  $\text{N}_2$  选择性且处理后废水的 pH 值降至  $7.1$ ,降低了实际应用过程中与溶液 pH 值有关的潜在风险.根据 AC, MgO 和 PS 的价格及其在水处理中的消耗,计算每去除  $1\text{mg NH}_4^+\text{-N}$  的药剂成本约为  $0.14$  元.此外,膜分离技术与 AC 活化 PS 的 AOPs 耦合,不仅减少了光电输入,使得装置简单、便于实际操作,而且  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  转化为无害的  $\text{N}_2$ ,大大减少了二次污染,具有明显的环境效益.



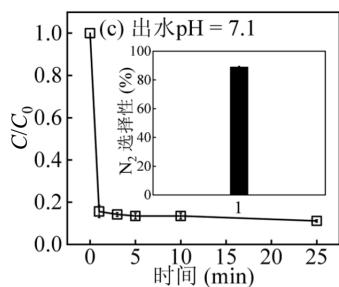


图 14 AC-MgO@PVDF/PS 的实际应用潜力

Fig.14 The practical application potential of AC-MgO@PVDF/PS

### 3 结论

3.1 采用真空抽滤技术制备了 AC-MgO@PVDF 催化膜.AC-MgO@PVDF 催化膜由于 AC 具有丰富的活性位点(C=O 与 C-S-C),能有效活化 PS 选择性氧化  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  为  $\text{N}_2$ .

3.2 AC 负载量为  $4.8\text{mg}/\text{cm}^2$ ,废水流速为  $1\text{mL}/\text{min}$  时,AC-MgO@PVDF/PS 中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ( $30\text{mg N}/\text{L}$ )的去除率达 100%, $\text{N}_2$  选择性达 91.7%.

3.3 猝灭实验、EPR 和电化学测试证实了  $^1\text{O}_2$  和直接电子转移途径对 AC-MgO@PVDF/PS 氧化  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的显著贡献.

3.4 常见阴离子( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 和  $\text{NO}_3^-$ )、有机质(HA 和 FA)以及实际废水对 AC-MgO@PVDF/PS 氧化  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的影响较小.即使在连续运行 240min 后, $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的去除率仍保持在 60%以上.

3.5 更换表层膜能高效连续氧化  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,每次更换后  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率和  $\text{N}_2$  选择性分别大于 96%和 89%.

3.6 通过减少膜片上 MgO 的负载量能使处理出水的 pH 值呈中性,且可达到 88.9%的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率和 85.7%的  $\text{N}_2$  选择性.综上,本研究开发的 AC-MgO@PVDF/PS 具有膜材料制备简单、运行操作简便、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除效率高且产物主要为  $\text{N}_2$  等优点,在实际废水处理中具有广阔的应用前景.

#### 参考文献:

[1] Li Y X, Pan Z Z, Liao J S, et al. Micro-aeration and low influent C/N are key environmental factors for achieving anammox in livestock farming wastewater treatment plants [J]. Water Research, 2024,253: 120141.

[2] 袁林杰,袁林江,陈希,等.厌氧氨氧化 UASB 系统对氨氮的超量去

除机制研究 [J]. 中国环境科学, 2021,41(10):4686-4694.

Yuan C J, Yuan C J, Chen X, et al. Mechanism of excessive removal of ammonia nitrogen by anammox UASB system [J]. China Environmental Science, 2021,41(10):4686-4694.

[3] Liu N, Sun Z, Zhang H, et al. Emerging high-ammonia nitrogen wastewater remediation by biological treatment and photocatalysis techniques [J]. Science of the Total Environment, 2023,875:162603.

[4] 张志伟,徐斌,张毅敏,等.GO-TiO<sub>2</sub> 改性 PVDF 复合膜去除微污染水体中氨氮 [J]. 中国环境科学, 2019,39(6):2395-2401.

Zhang Z W, Xu B, Zhang Y M, et al. Removal of ammonia nitrogen from micro-polluted water by GO-TiO<sub>2</sub> modified PVDF composite membrane [J]. China Environmental Science, 2019,39(6):2395-2401.

[5] Gong X B, Xie J L, Pan X F, et al. S, N co-doped carbon material functionalized catalytic membrane for efficient peroxymonosulfate activation and continuous refractory pollutants flow-treatment [J]. Chemical Engineering Science, 2023,282:119353.

[6] Liu Z, Pan S Y, Xu F, et al. Revealing the fundamental role of MoO<sub>3</sub> in promoting efficient and stable activation of persulfate by iron carbon based catalysts: efficient Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> cycling to generate reactive species [J]. Water Research, 2022,225:119142.

[7] 申祖武,罗浩伟,覃琦露,等.高级氧化法去除水中内分泌干扰物的研究进展——基于硫酸根自由基 [J]. 中国环境科学, 2024,44(12): 6886-6907.

Shen Z W, Luo H W, Tan Q L, et al. Review on removal of endocrine disrupting chemicals from water by advanced oxidation——based on sulfate radicals [J]. China Environmental Science, 2024,44(12): 6886-6907.

[8] Ou H H, Liao C H, Liou Y H, et al. Photocatalytic oxidation of aqueous ammonia over microwave-induced titanate nanotubes [J]. Environmental Science & Technology, 2008,42(12):4507-4512.

[9] Zhang Y, Li J H, Bai J, et al. Extremely efficient decomposition of ammonia N to N<sub>2</sub> using ClO<sup>•</sup> from reactions of HO<sup>•</sup> and HOCl generated in situ on a novel bifacial photoelectroanode [J]. Environmental Science & Technology, 2019,53(12):6945-6953.

[10] Liu Y, Zhang L, Liu T, et al. Photocatalytic selective oxidation of ammonium to dinitrogen by FeO<sub>x</sub>-MgO activated persulfate under solar-light irradiation [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,454: 140499.

[11] Zhang L, Liu Y, Wang J L, et al. Selective and effective oxidation of ammonium to dinitrogen in MgO/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> system [J]. Chemosphere, 2023,325:138401.

[12] Guo Q, Xu Z X, Jin W. Selective oxidation of ammonia nitrogen to nitrogen gas by Fe<sup>2+</sup>/PMS/Cl<sup>-</sup>: the role of reactive chlorine species [J]. Separation and Purification Technology, 2024,342:127024.

[13] Chen X, Oh W D, Lim T T. Graphene- and CNTs-based carbocatalysts in persulfates activation: material design and catalytic mechanisms [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,354: 941-976.

[14] 温昶,文郭浩,王大鹏,等.活性焦脱除烟气污染物研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2023,29(1):83-107.

Wen C, Wen W H, Wang D P, et al. Research progress on removal of flue gas pollutants by activated coke [J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(1):83-107.

[15] Feng X C, Xiao Z J, Shi H T, How nitrogen and sulfur doping

- modified material structure, transformed oxidation pathways, and improved degradation performance in peroxymonosulfate activation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022,56(19):14048–14058.
- [16] Liu S Y, Lai C, Li B S, et al. Role of radical and non-radical pathway in activating persulfate for degradation of p-nitrophenol by sulfur-doped ordered mesoporous carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,384:123304.
- [17] Zhang J P, Xi W, Yu F, et al. Constructing MoS<sub>2</sub>-SnS heterostructures on N-doped carbon nanosheets for enhanced catalytic conversion of polysulfides in lithium-sulfur batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,475:146009.
- [18] Zheng H A, Zhou Y, Wang D R, et al. Surface-functionalized PVDF membranes by facile synthetic Cu-MOF-74 for enhanced contaminant degradation and antifouling performance [J]. *Colloids and Surfaces, A. Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022,651:129640.
- [19] Wang C, Zhao Z W, Deng X Y, et al. Ultrafast oxidation of emerging contaminants by novel VUV/Fe<sup>2+</sup>/PS process at wide pH range: performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426:131921.
- [20] Zhang L, Liu T, Zhu M, et al. A novel photo-assisted activated persulfate strategy for selective oxidation of ammonia nitrogen to dinitrogen using sodium silicate and sodium sulfite as regulators [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024,479:147542.
- [21] Liu H L, Chen L, Li J. Ozonation of ammonia at low temperature in the absence and presence of MgO [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019,376:125–132.
- [22] Li H, Yang Y L, Li X, et al. Enhanced degradation mechanism of sulfamethazine by vacuum ultraviolet/persulfate [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021,9(6):106489.
- [23] Pang K F, Sun W, Ye F, et al. Sulfur-modified chitosan derived N, S-co-doped carbon as a bifunctional material for adsorption and catalytic degradation sulfamethoxazole by persulfate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022,424:127270.
- [24] Qin M Z, Bian Y Y, Niu H Y. Reveals that electron transfer regime mediated by electron shuttle rather than adjacent transfer in B-doped 3D porous carbon framework: exploration interactions and identification the main active site [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2023,324:122285.
- [25] Jiang H L, Wang J W, Zhou A J, et al. Rapid oxidation of ammonia nitrogen to nitrogen gas by UV activated persulfate with calcium oxide [J]. *ACS ES&T Engineering*, 2024,4(5):1092–1101.
- [26] Pan X X, Chen J, Wu N N. Degradation of aqueous 2,4,4'-trihydroxybenzophenone by persulfate activated with nitrogen doped carbonaceous materials and the formation of dimer products [J]. *Water Research*, 2018,143:176–187.
- [27] Lee H, Kim H I, Weon S, et al. Activation of persulfates by graphitized nanodiamonds for removal of organic compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016,50(18):10134.
- [28] Liu S Y, Lai C, Zhou X R, et al. Peroxydisulfate activation by sulfur-doped ordered mesoporous carbon: insight into the intrinsic relationship between defects and <sup>1</sup>O<sub>2</sub> generation [J]. *Water Research*, 2021:118797.

**作者简介:** 蒋函灵(1999-),女,四川中江人,四川师范大学硕士研究生,主要从事氨氮废水处理技术方向研究.发表论文 2 篇.1830981451@qq.com.