

磁性复合微粒直接光催化氧化氨氮生成氮气

吴莹莹¹, 覃荣高^{1,2*}, 谢一鸣¹, 曹广祝^{1,2}, 王刚¹, 程芳玲¹, 李泳¹, 袁国宇¹

(1. 昆明理工大学国土资源工程学院, 云南 昆明 650031;

2. 自然资源部高原山地地质灾害预报预警与生态保护修复重点实验室, 云南 昆明 650228)

摘要:为高效去除高原湖泊水体中氨氮,通过一步水热法成功制备 NiFe-LDH@ Biochar (NFB) 磁性复合微粒,并将其用于活化过一硫酸盐(PMS)以构建高级氧化体系,深度去除氨氮。在可见光照射下,对于初始浓度 50 mg/L 的氨氮溶液,最优条件下 60 min 去除率最高可达 98.2%,符合 g 准二级动力学模型和 Freundlich 模型。此外,该 NFB 表现优异的稳定性,在 5 次循环后仍能达到 82.1%。机理研究表明,氨氮氧化主要是通过电子转移和 $\cdot\text{O}_2^-$ 途径发生,并且有 96.3% 的氨氮被选择性转化为无害的 N_2 ,有效避免了亚硝酸盐副产物的积累,为高效去除水中 NH_4^+-N 提供了一种新技术。

关键词:磁性复合微粒;氨氮;光催化;高级氧化;去除

中图分类号:X705

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)09-0108-09

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.09.020

Direct photocatalytic oxidation of ammonia nitrogen to nitrogen gas over magnetic composite particles

WU Ying-ying¹, QIN Rong-gao^{1,2*}, XIE Yi-ming¹, CAO Guang-zhu^{1,2}, WANG Gang¹,
CHENG Fang-ling¹, LI Yong¹, YUAN Guo-yu¹

(1. Faculty of Land Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650031, China;

2. Key Laboratory of Plateau and Mountainous Geological Hazard Forecasting, Early Warning and Ecological Protection and Restoration, Ministry of Natural Resources, Kunming 650228, China)

Abstract: To efficiently remove ammonia nitrogen from plateau lake water, NiFe-LDH@ Biochar (NFB) magnetic composite particles were successfully prepared via a one-step hydrothermal method and used to activate peroxymonosulfate (PMS) to construct an advanced oxidation system for the deep removal of ammonia nitrogen. Under visible light irradiation, for an ammonia nitrogen solution with an initial concentration of 50 mg/L, the maximum removal efficiency reached 98.2% within 60 min under optimal conditions, conforming to the pseudo-second-order kinetic model and the Freundlich model. In addition, the NFB exhibited excellent stability, with a removal efficiency of 82.1% maintained after five cycles. Mechanism studies revealed that ammonia nitrogen oxidation mainly occurred through electron transfer and the $\cdot\text{O}_2^-$ pathway, and 96.3% of the ammonia nitrogen was selectively converted into harmless N_2 , effectively avoiding the accumulation of nitrite by-products. This study provides a novel technology for the efficient removal of NH_4^+-N from water.

Key words: magnetic composite particles; ammonia nitrogen; photocatalysis; advanced oxidation; removal

洱海周围 NH_4^+-N 来源复杂,包括农业面源污染、生活污水排放以及沉积物内源释放^[1]。该地区浅层地下水是地表水的重要补给来源,上游冲洪积扇主要为粗/细砂,垂向入渗快易造成深层土壤高氮淋失通量和低氮积累量;湖泊洼地区多为厚粘土,土壤水垂向入渗较上游稳定^[2-4]。在这种水文地质条件下, NH_4^+-N 通过包气带进入地下水,再通过径流进入到地表水体中。高浓度 NH_4^+-N 会引起水体富营养化,消耗水中溶解氧,破坏水生动植物生态系统的平衡。 NH_4^+-N 氧化产物形成的亚硝酸盐和硝酸盐等副产物,会增加致畸、致突变的风险。此外,在进行饮用水处理时 NH_4^+-N 会与 Cl^- 生成 NH_4Cl ,增

加致癌物、消毒副产物生成风险^[5]。因此,处理水中 NH_4^+-N 污染具有非常重要的意义。

目前关于处理水中 NH_4^+-N 的技术。包括生物氧化(厌氧氨氧化^[6]、好氧硝化-缺氧反硝化^[7]等)、化学氧化(高级氧化^[8]、折点氯化^[9]、电化学氧化^[10]、臭氧氧化^[11]等)、物理分离(吹脱^[12]、吸附^[13]、离子交换^[14]、膜分离^[15]等)。生物氧化法通常对环境温度、pH 以及溶解氧含量要求苛刻,且在操作中需要额外补充碳源和碱度而增加处理成本、为维持溶解氧平衡需要大量曝气导致产生高能耗。化学氧化通常面临是否生成毒性更强的氧化副产物(Cl_2 、 NaClO 、 NO_3^- 等)、背景水质(无机离子和有机

收稿日期:2025-11-06;修回日期:2026-06-29

基金项目:国家自然科学基金项目(42167052,42267063);云南省“兴滇英才支持计划”青年人才((KKXX202421024))

作者简介:吴莹莹(1999-),女,硕士生,研究方向为地下水污染治理,2722109605@qq.com;覃荣高(1982-),男,博士,副教授,研究方向为地下水污染物迁移模拟,通讯联系人,3192992671@qq.com。

物)与 NH_4^+-N 竞争氧化剂以及氧化剂成本高昂的问题。物理分离法最明显的缺点是 NH_4^+-N 的转移并非去除,后续仍需处理产生的二次污染。此外,吸附法虽环保,但吸附容量有限,频繁更换及延长材料再生能力是其处理污染物的关键。

目前关于生物炭的改性包括球磨改性^[16]、氧化剂改性^[17]、负载金属改性^[18]等。Peng 等^[19]通过构筑花状 CuAl 水滑石,并将其负载在碳纤维上制备出 CuAl 水滑石复合碳纤维材料,在可见光下、 $\text{pH}=9$ 时展现出良好的氨氮催化去除率。CuAl 水滑石复合碳纤维材料具有更高的催化性能是由于负载的碳纤维在一定程度改善了 CuAl-LDH 的团聚,且碳纤维的导电性和多孔性使得氨氮更易扩散。

高级氧化工艺(AOP),包括芬顿类反应^[20]、光催化氧化^[21]、臭氧类氧化^[22]和基于过硫酸盐的氧化^[23]等。AOP 对于芳烃、有机酸、农药、燃料、抗生素、氨氮等的降解起着主要作用^[24-25]。Medri 等^[14]使用 1%的 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 对水溶液中的 NH_4^+-N 进行光催化氧化,在 8 h 反应后, NH_4^+-N 的转化率达到 83.5%。Liu 等^[8]采用由紫外激活过的过硫酸盐(PS)与氧化钙(CaO)结合的工艺将 NH_4^+-N 氧化为 N_2 ,30 min N_2 选择性达到 95%。尽管上述处理氨氮的方法已经较为高效,但其处理材料不具有循环利用性且对环境要求苛刻。因此,开发一种绿色环保、高效便捷、可重复利用的新材料在处理氨氮的工艺中显得尤为重要。

本研究通过复合 NiFe-LDH 与芦苇生物炭(BC),制备一种具有光催化性能的磁性复合颗粒 NiFe-LDH@BC(NFB),以过一硫酸盐(PMS)为基础的高级氧化体系去除水中 NH_4^+-N 。通过 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)、投射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、电子顺磁共振(EPR)、紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)、光致发光光谱(PL)、计时电流法(IT)和电化学阻抗(EIS)等表征测试考察了 NFB 的形貌结构、化学组成以及光电性能等;以 NH_4^+-N 作为目标污染物,实验了 NFB 在可见光下的光催化活性,并结合屏蔽实验、EPR 表征及去除 NH_4^+-N 过程中的氮物种转变得出 NFB/PMS/ $h\nu$ 体系去除 NH_4^+-N 的机理。

1 材料与方法

1.1 材料及化学试剂

芦苇来自于云南洱海。 NH_4Cl 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、

$\text{FeCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 CON_2H_4 、 HCl 、 NaOH 、 H_3BO_3 、 HgI_4K_2 、 $\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$,购自国药化学试剂有限公司(中国)。 NaCl 、 Na_2HPO_4 、 K_2HPO_4 、 NaHCO_3 、 CaSO_4 、 MgCl_2 、对氨基苯磺酰胺(EDTA)、异丙醇(IPA)、对苯醌(P-BQ)、 H_2SO_5 ,购自中国阿拉丁化学有限公司。

1.2 NFB 的制备

采用热解制备工艺芦苇生物炭(BC)。将芦苇反复清洗、研磨和烘干后放入管式炉中通入 N_2 ,500℃的条件下热解 3 h,加热速率为 5℃/min。热解后冷却将制得的生物炭用去离子水和乙醇交替洗涤 3 次,80℃烘干 16 h 后冷却备用。

制备 NiFe-LDH:(1)称取 9 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、15.85 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、4 g NaOH 、2.12 g Na_2CO_3 分别溶于 100 mL 去离子水中,搅拌 1 h。将 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 定容配制成总金属离子浓度为 1 mol/L 的液体混合体系 A; NaOH 、 Na_2CO_3 的液体混合体系为 B;(2)配制体积分数 33%的 CON_2H_4 溶液,将 A、B 在 N_2 的保护下同时以 3 mL/min 的速率加入反应容器中;(3)将反应溶液转移至 160℃反应釜中密封加热 14 h,静置冷却后将反应后的产物用去离子水和乙醇交替离心洗涤 3 次,干燥后制得 NiFe-LDH。采用一步水热合成法制备 NiFe-LDH@BC。

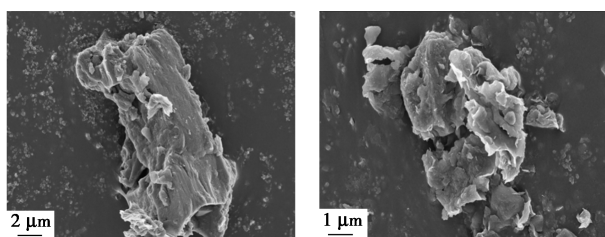
1.3 去除水中 NH_4^+-N 实验

NFB 去除 NH_4^+-N 实验均在 25℃的 250 mL 玻璃烧杯中进行。反应容器中加入 200 mL 0.05 g/L NH_4^+-N 溶液作为模拟污染物。通过筛选最佳复合比材料、最佳投加量、调节溶液 pH 以得到最佳实验条件。此外,考虑到实际水体的复杂情况,设置不同 NH_4^+-N 初始浓度、常见阴阳离子(K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-})、光照条件(黑暗、自然光照)及洱海周边自然水体样品 4 份(湖泊、湿地、农田、人工围塘)。

2 结果与讨论

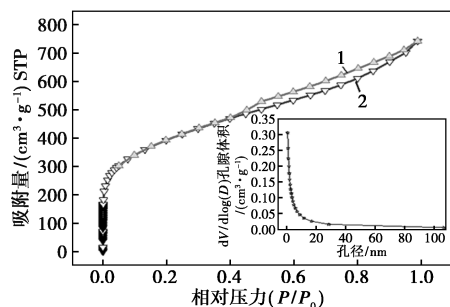
2.1 NFB 的形貌结构、化学状态及光电性质

SEM 图像(图 1)显示,通过 BC 与 NiFe-LDH 的复合,NFB 表面粗糙,有较多空隙,这为后续吸附 NH_4^+-N 提供了大量吸附活性位点。通过比表面积(BET)和孔径分析测试(BJH)方法,得到 BC、NFB 比表面积、孔径分布和 N_2 吸附/解吸等温线(图 2),与 IV 型 H4 回滞环型吸附等温线相似,表明介孔和微孔共存,存在孔隙堆叠。

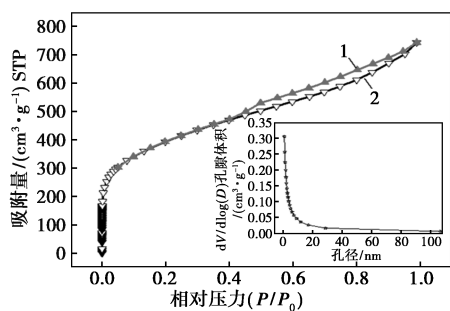


(a)使用前NFB的SEM图 (b)使用后NFB的SEM图

图1 使用前后NFB的SEM图



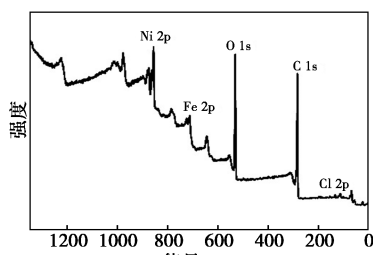
(a)使用前NFB的N₂吸附-脱附等温线及孔径分布图



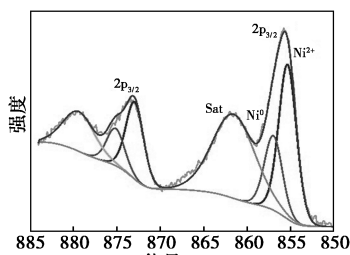
(b)使用后NFB的N₂吸附-脱附等温线及孔径分布图

1—脱附等温线;2—吸附等温线

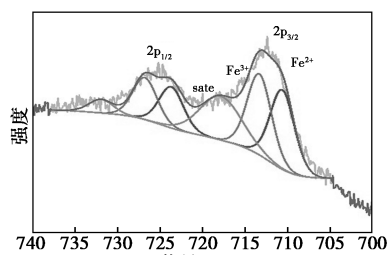
图2 使用前后NFB的N₂吸附-脱附等温线及孔径分布图



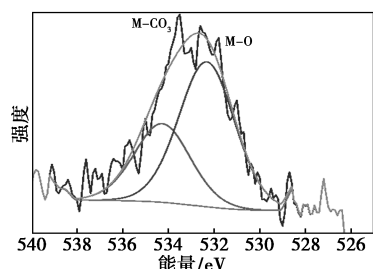
(a)总谱



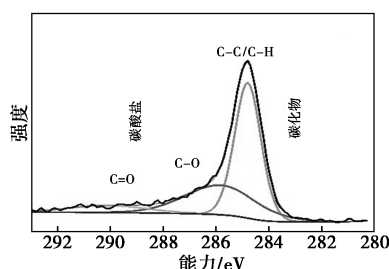
(b)Ni 2p



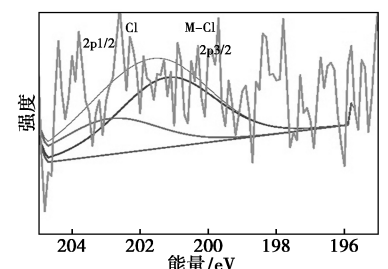
(c)Fe 2p



(d)O 1s



(e)C 1s



(f)Cl 2p

图3 NFB的XPS光谱

为研究 NFB 的化学组成与元素状态,进行了 XPS 表征,图 3(a)显示 Ni、Fe、O、C、Cl 均被检测到。图 3(b)中 Ni 2p_{3/2} 在 853.4、872.6 eV 处出现,表明存在 Ni²⁺;855.5 eV 的峰为 Ni³⁺。图 3(c)中 712.3、723.8 eV 分别代表 Fe 2p_{3/2}、2p_{1/2},结合能升高表明存在 Fe²⁺、Fe³⁺;Fe²⁺ 可参与到·OH 自由基的产生中^[26]。图 3(d)中 532.00、534.00 eV 处分别为 M—CO₃、M—O,对应表面吸附 H₂O 和—OH。图 3(e)中 288.50、286.00、284.80 eV 分别为 C=O、C—O 和 M—C、C—C 和 C—H。图 3(f)中,在 200.15 eV 处存在 2p_{3/2} 发出的 M—Cl。

FT-IR 光谱[图 4(a)]显示 NFB 在 C—O 峰(1 240 cm⁻¹)与 NiFe-LDH 的—OH 峰形成宽化叠加,1 380 cm⁻¹处为 CO₃²⁻ 的反对称伸缩振动,3 450 cm⁻¹处对应层间—OH 的伸缩振动^[27]。NiFe-LDH 的—OH 峰向低频 3 400 cm⁻¹偏移,表明两者通过氢键或静电作用形成了界面连接;而 BC 的 C=O 峰强度减弱,表明 C=O 与 Ni²⁺/Fe³⁺ 发生配位^[28]。

通过 XRD 分析 NFB 的晶体结构与复合效应[图 4(b)]。在 2θ 分别为 11.6、23.5、35.46、37.08、39.06、44.99、46.43、59.93、61.34°观察到明显的(003)、(101)、(012)、(015)、(018)、(110)、(006)、(018)晶面衍射峰,这些峰都指向 NiFe-LDH 相的存在,表明 NiFe-LDH 是主要晶相。BC 在 2θ 为 25°附近呈现典型的非晶碳(002)衍射峰,NFB 的(110)晶面峰强度显著增强,表明 BC 的限域效应抑制了 NiFe-LDH 纳米片的堆叠,提高了暴露的活性晶面比例,保证了其应用分散性^[29]。

PL 光谱表示光的吸收及发射发生在能级之间的跃迁。低 PL 强度对应光生电子-空穴对的低复合率。图 4(c) 中 NFB 表现出最低的谱响应强度,证实了光生载流子的有效分离,表明其具有低光电子-空穴对复合率,因此氧化还原的能力高,即降解水中 NH_4^+-N 具有光催化效率。

光电流的产生及光催化性能如图 4(d) 所示, NFB 在光电流的光照下迅速增加,在光照停止后又恢复到稳定状态, NFB 的光电流密度大于 NiFe-LDH, 光电流的峰值也更高,表明 NFB 能够更有效地促进光生电子空穴对的分离。此外, EIS 表示电子的传输过程[图 4(e)]。图中 NFB 的 Nyquist plot 半圆的半径更小,即材料的电荷转移电阻越小,对应光生电子-空穴对迁移率的提高。

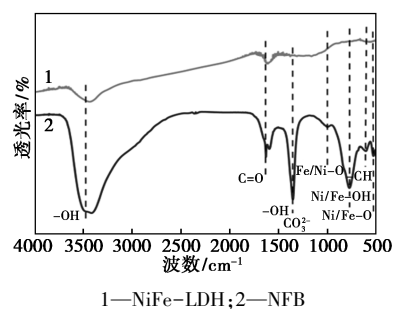
光催化效率是评估催化性能的关键参数,用于查看催化剂的光吸收能力。图 4(f) 表明加入 NiFe-LDH 后显著增强了吸收光谱,复合材料对可见光具有高响应。根据 Kubelka-Munk 函数式[式(1)]推导出样品的带隙能量(E_{CB}) [图 5(a)], 并通过 XPS 图获得价带能量(E_{VB}) [图 5(b)], 由式(2)、(3)得到, NFB 的 E_{CB} 为 0.52 eV, NFB 的 E_{VB} 为 1.02 eV。

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_{\text{bg}}) \quad (1)$$

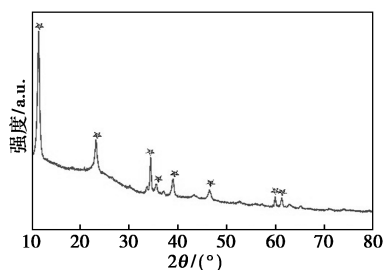
$$E_{\text{CB}} = X - E_{\text{e}} - (1/2)E_{\text{bg}} \quad (2)$$

$$E_{\text{VB}} = E_{\text{bg}} - E_{\text{CB}} \quad (3)$$

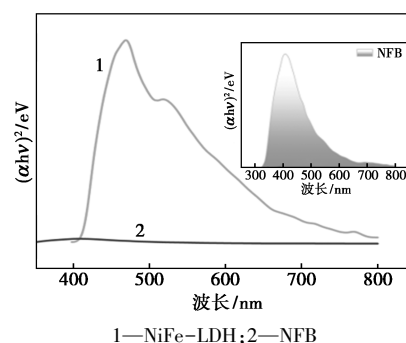
式中, α 为吸收系数, cm^{-1} ; h 为普朗克常数, $\text{eV} \cdot \text{s}$; ν 为光学频率, Hz ; A 为比例常数; E_{bg} 为禁带宽度, eV ; λ 为吸收波长, nm 。



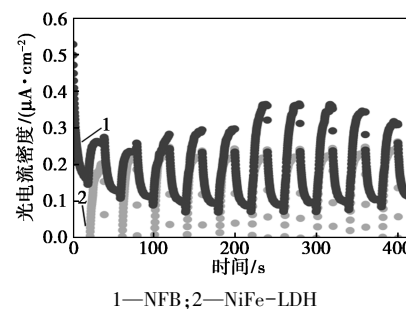
(a) NiFe-LDH 与 NFB 的傅里叶变换红外光谱



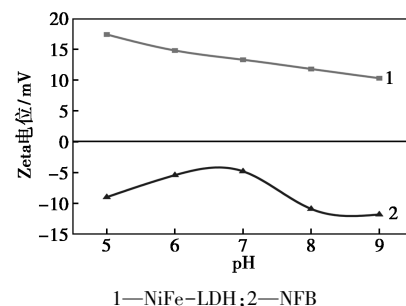
(b) NFB 的 X 射线衍射谱



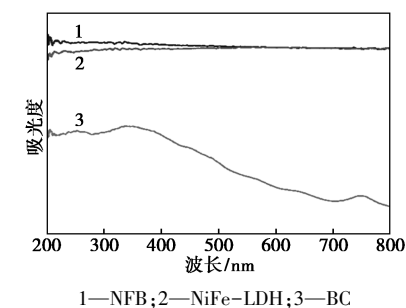
(c) NiFe-LDH 与 NFB 的荧光发射光谱



(d) NiFe-LDH 与 NFB 的瞬态光电流响应



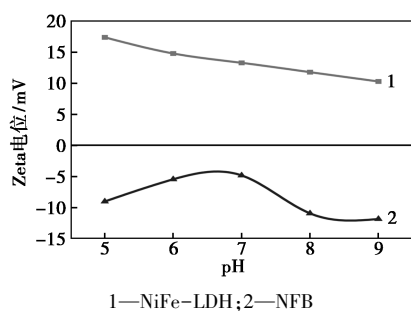
(e) NiFe-LDH 与 NFB 的电流-时间测试曲线



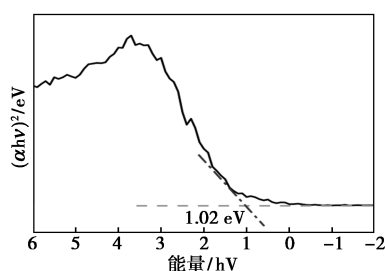
(f) NiFe-LDH 与 NFB 的紫外-可见漫反射光谱

图 4 NiFe-LDH 与 NFB 的傅里叶变换红外光谱, NFB 的 X 射线衍射谱, NiFe-LDH 与 NFB 的荧光发射光谱, NiFe-LDH 与 NFB 的瞬态光电流响应, NiFe-LDH 与 NFB 的电流-时间测试曲线, NiFe-LDH 与 NFB 的紫外-可见漫反射光谱

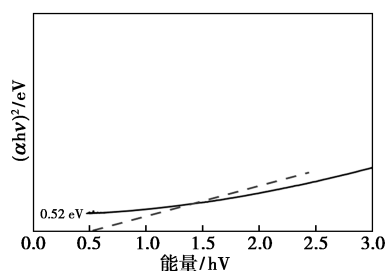
禁带宽度减小是由于负载 NiFe-LDH 过程中引入了氧空位,降低了跃迁所需的能量阈值。生物炭负载 NiFe-LDH 后,表面 C—O、Fe—O 可作为电子



(a) NFB 和 NiFe-LDH 的 Zeta 电位



(b) Tauc 图

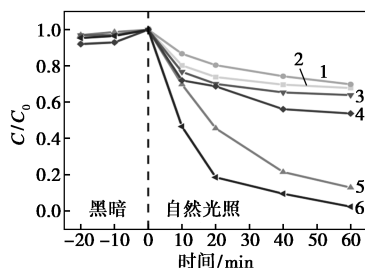


(c) 莫特-肖特基曲线

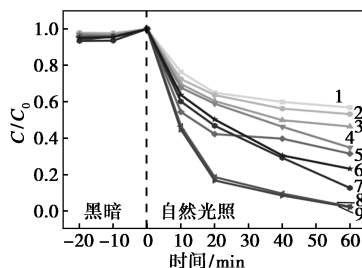
图5 NFB 和 NiFe-LDH 的 Zeta 电位、Tauc 图、莫特-肖特基曲线

传输通道,降低电子跃迁的势垒^[30]。

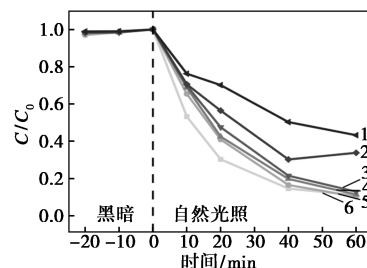
通过 Zeta 电位测试研究材料表面电荷特性及分散稳定性。图 5(a) 中 NFB 在 pH=5~9 时电位均为负,表明材料复合后增强了其表面的负电性。当 pH=7~9 时,NFB 的电位绝对值持续增大,是因为通过静电排斥抑制了纳米片团聚^[28],从而维持高比表面积和活性位点的暴露[图 5(c)]。



(a) 材料种类



(b) 溶液 pH



(c) 不同生物炭与 NiFe-LDH 复合比例

2.2 不同条件下去除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 效率

以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 作为目标污染物,考察了 BC、NiFe-LDH、NFB、BC/PMS、NiFe-LDH/PMS、NFB/PMS (pH=8) 不同材料在可见光下去除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的效率。如图 6(a) 所示。在 60 min 时,不同材料的去除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 顺序由高到低分别是: NFB/PMS>NFB>LDH/PMS>BC/PMS>LDH>BC。其他体系去除率低的原因分别是 NiFe-LDH 带正电的层板与 NH_4^+ 存在静电排斥;未经改性的 BC 只有物理吸附;BC/PMS、NiFe-LDH/PMS 体系中 PMS 对溶液的快速酸化,使得 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 主要以 NH_4^+ 为主。

图 6(b) 显示了不同溶液 pH 下 NFB 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率。在酸性条件下对 NH_4^+ 效果较差。当 pH=8~9 时,去除率由 16.7% 升至 97.9%, pK_a 决定了氨氮的主要存在形式,在碱性条件下,·OH 有利于光催化体系中活性氧(ROS)的产生。当 pH=10 时,去除率下降,是由于高浓度的·OH 被吸附到材料表面的位点上, NH_3 与位点的结合下降。

如图 6(c) 所示,对比了不同比例复合材料在可见光条件下(pH=9)对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率。去除率随着复合比例的增加而增加,是因为 BC 与 NiFe-LDH 复合之后微孔结构增多,提供了更多的吸附孔径有关。双金属氢氧化物材料中的 Cl^- 吸附于 NiFe-LDH 中的 Fe 位点,抑制了金属浸出,显著提升其活性。

如图 6(d) 所示,随着 NFB 投加量的增多, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率呈现上升趋势,是由于当 NFB 用量较低时,ROS 的生成受到限制,增加的量可以在光照条件下暴露更多的活性位点,从而产生更多的 ROS,提高催化活性。后续再继续投加 NFB 时不再呈上升趋势,是因为过量的催化剂会降低溶液的透光率和造成材料团聚,从而影响对氨氮的去除率。

此外,通过选取以上最佳实验条件(NFB 1.0 g/L,

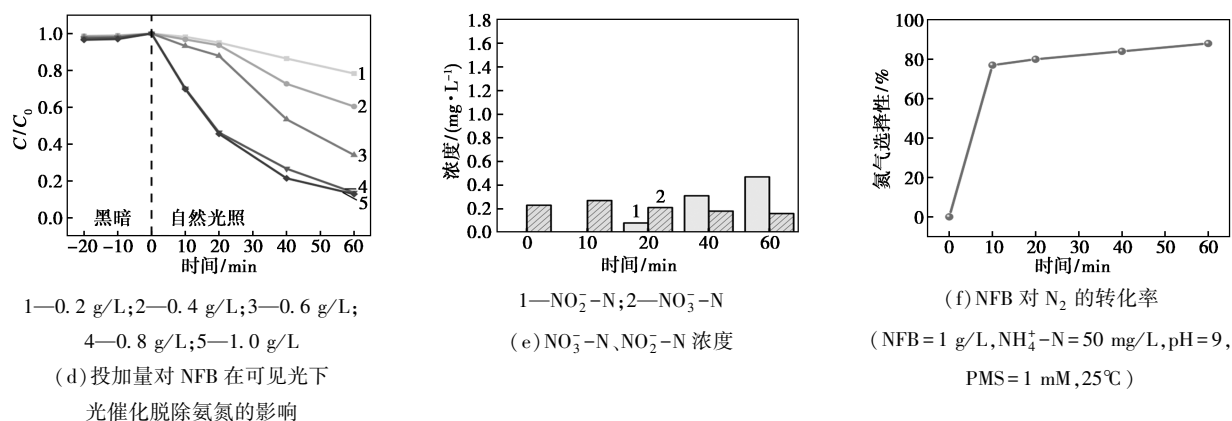


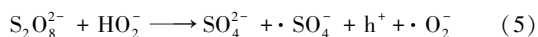
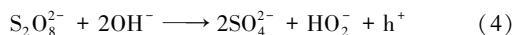
图 6 不同材料种类、溶液 pH、不同生物炭与 NiFe-LDH 复合比例、投加量对 NFB 在可见光下光催化脱除氨氮的影响、 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 浓度、NFB 对 N_2 的转化率

NH_4^+ -N 50 mg/L, pH = 9) 对 NH_4^+ -N 去除过程中的 NO_2^- -N、 NO_3^- -N 的含量以及 N_2 选择性进行测定。结果如图 6(e) 所示, 20 min 后, 水溶液中 NO_3^- -N 浓度逐渐增加并达到平衡 (0.17 mg/L), NO_2^- -N (0.41 mg/L)。根据仪器检测 [图 6(f)], 推测 NH_4^+ -N 有 89.7% 转化为 N_2 。

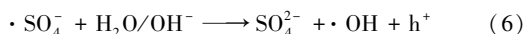
2.3 NFB/PMS/ $h\nu$ 体系环境影响性分析

由于氨氮赋存形态和浓度分布存在差异性, 因此设置了不同初始浓度。如图 7(a)、(b) 所示, 在固定 NFB 投加量下, 其最大吸附能力受到限制, 但吸附容量却逐渐增加, 由于高浓度的 NH_4^+ -N 与材料表面之间的浓度差有利于 NH_4^+ -N 进入材料内部。通过 EPR 分析 [图 8(a) ~ (c)], 表明随着增加 NFB 投加量, $\cdot\text{OH}$ 生成数量增多, $\cdot\text{O}_2^-$ 数量逐渐减少, 是由于该电子在转移时迅速在表面形成活性物质, 与 H_2O 快速反应生成 $\cdot\text{OH}$ 。此外, e^- 与 O_2 作用产生 $\cdot\text{O}_2^-$ 。

式 (4) 显示 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 与 OH^- 反应, 生成 SO_4^{2-} 和 HO_2^- , 式 (5) 生成 SO_4^{2-} 、 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 。



式 (6) 显示 $\cdot\text{SO}_4^-$ 与 $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ 反应时产生的反应性较低的 $\cdot\text{OH}$, 影响对 NH_4^+ -N 去除率。



为研究光生载流子、ROS 对 NH_4^+ -N 光催化氧化中的作用, 分别选择 P-BQ、IPA 作为活性物种的屏蔽剂, 以猝灭体系中 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 。KBrO₃、EDTA-2Na 作为电子和 h^+ 的捕获剂。由图 8(d) 可知, EDTA-2Na、P-BQ、IPA 对反应过程有抑制过程, KBrO₃ 则影响很小。表明体系产生了 h^+ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、

$\cdot\text{OH}$, 并参与 NH_4^+ -N 的催化反应中。

在天然水和大多数工农业废水中, 常会遇到高浓度的氯化物、硫酸盐和碳酸盐, 因此本研究选择了常见的阴阳离子— Cl^- 、 HCO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 。如图 7(c)、(d) 所示, K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 HCO_3^- 的影响性较小, 在 60 min 时仍能达到 80% 以上。此外, 有研究认为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 相较于 K^+ 、 Na^+ 对某些官能团有一定的络合能力, 因此占据部分特异性吸附位点, 导致吸附效率降低。 HCO_3^- 可以激活 PMS 以产生更多的反应性物质, Na^+ 、 K^+ 对其去除 NH_4^+ -N 几乎无影响。

此外, 通过选取以上最佳实验条件 (NFB 1.0 g/L, NH_4^+ -N 50 mg/L, pH = 9, PMS = 1.0 mmol/L) 对 NH_4^+ -N 去除过程中的 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 含量及 N_2 选择性进行了检测。如图 7(e) 所示, 20 min 后, 水溶液中 NO_3^- -N 的浓度逐渐增加并达到平衡 (0.09 mg/L), 并检测到少量 NO_2^- -N (0.28 mg/L)。根据仪器检测 [图 7(f)], NH_4^+ -N 有 96.3% 转化为 N_2 。

利用准一级动力学方程 [式 (7)] 和准二级动力学方程 [式 (8)] 对数据进行拟合。

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (7)$$

$$q_t = (q_e^2 k_2 t) / (1 + q_e k_2 t) \quad (8)$$

式中, k_1 (min^{-1}) 为准一级速率常数; k_2 [$\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$] 为准二级速率常数; q_e (mg/g)、 q_t (mg/g) 分别是吸附平衡时和 t (min) 时刻的吸附量。

利用 Langmuir [式 (9)] 和 Freundlich [式 (10)] 模型对实验数据进行拟合。

$$q_e = (K_L q_m C_e) / (1 + K_L C_e) \quad (9)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (10)$$

去除 NH_4^+ -N 符合准二级动力学模型和 Freundlich 模型 [图 8(e)、(f)], 由于复合材料表面有丰富的含

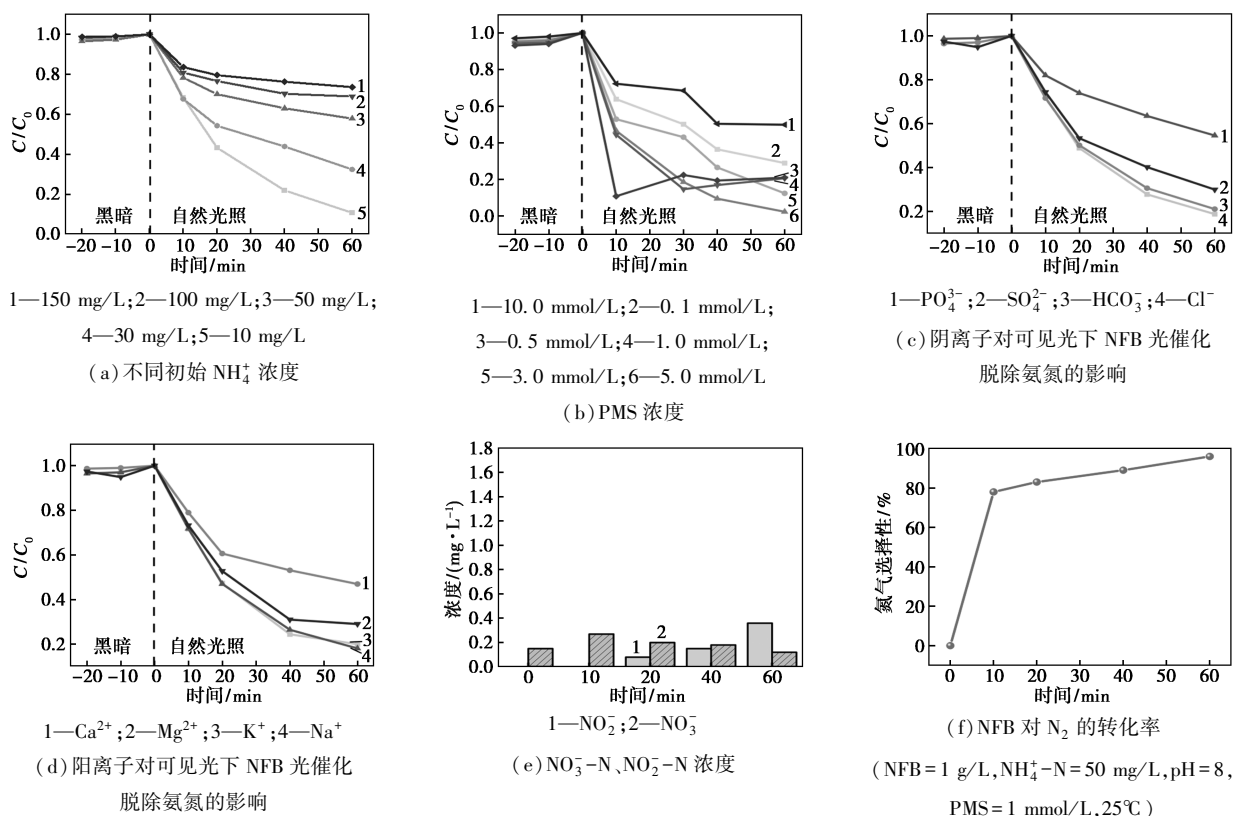


图 7 去除 NH_4^+ -N 的机理分析

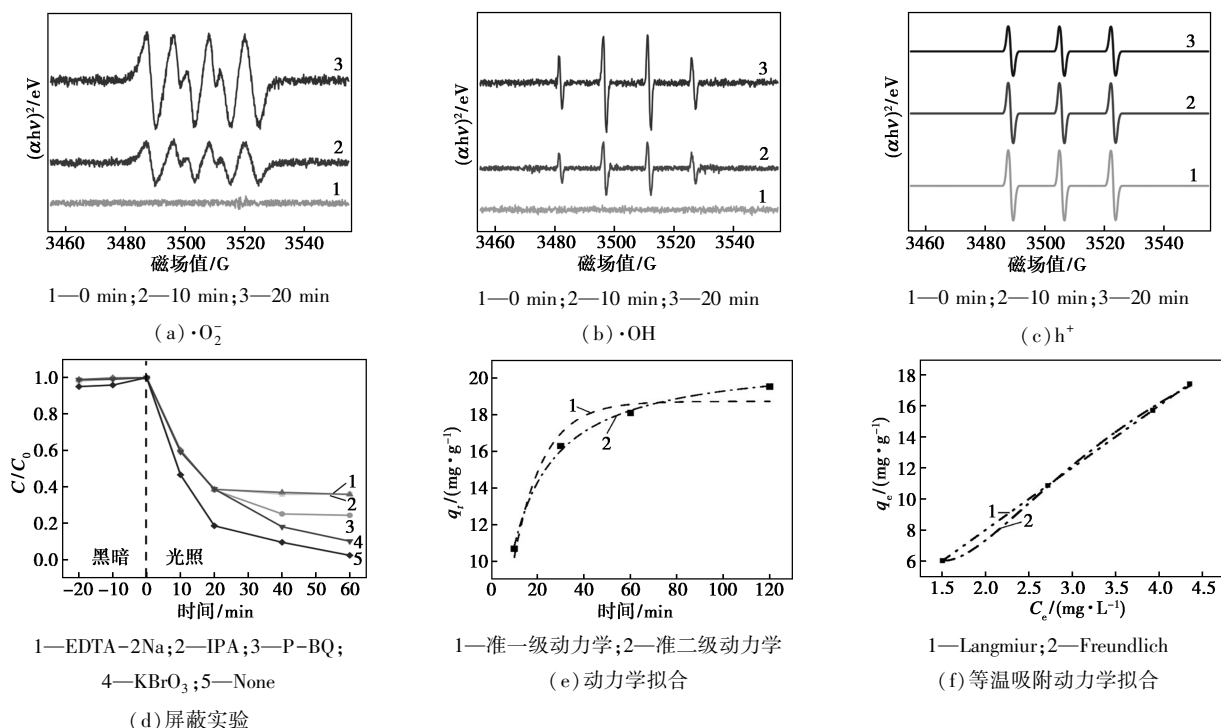


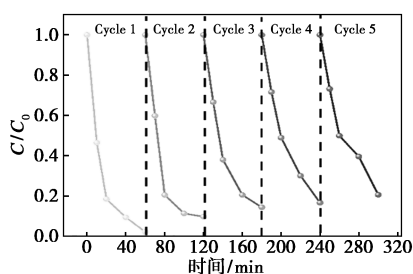
图 8 NFB 在室温下的 EPR 谱图

氧官能团、高比表面积和添加的 NiFe-LDH 促进了材料表面的电荷转移有关。NFB/PMS/ $h\nu$ 高级体系可以通过产生不同种类自由基 ($\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 h^+) 来去除 NH_4^+ -N。

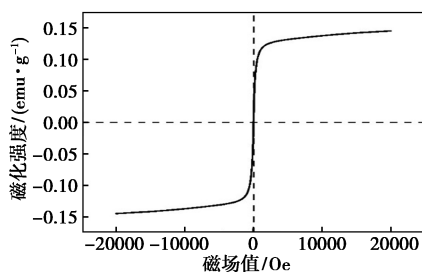
2.4 NFB 的可重复性和稳定性

循环经济性和稳定性是评价 NFB 复合材料的经济效益两个关键指标。在相同的实验条件下,循环测试 5 次结果仍能达到 82.10% [图 9(a)]。图 9

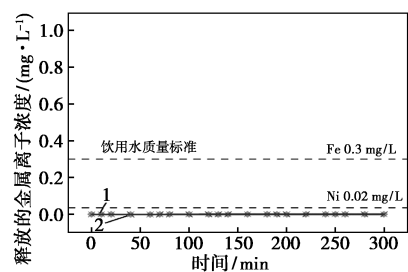
(c)的循环磁滞回线也证实了材料的稳定性与持久性。为避免在实际应用过程中产生二次污染,图9(b)为检测 NFB 在水中的 Ni、Fe 的浸出浓度,结果均低于国标上限。此外,为验证实际水环境中 NFB 对 NH_4^+-N 的去除效果,对采集的水样在最优条件下进行处理[图9(d)],在 60 min 时去除率基本在



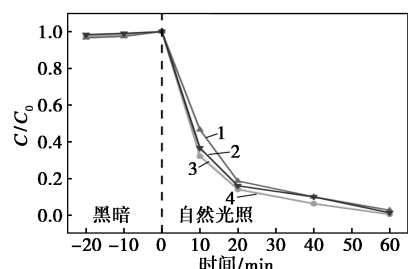
(a) NFB 对氨氮光催化去除的循环测试



(b) NFB 的磁化滞后曲线



(c) NFB 对氨氮光催化过程中金属离子释放量随接触时间的变化规律



(d) NFB 在可见光下对不同类型废水氨氮的光催化去除效果
(NFB=1 g/L, NH_4^+-N =50 mg/L, pH=9, PMS=1 mmol/L, 25℃)

图9 NFB 对氨氮光催化去除的循环测试、磁化滞后曲线、金属离子释放量随接触时间的变化规律及光催化去除效果

98%以上,之所以没有更为优异的结果,是因为实际水环境中存在有机物、无机离子等的干扰。

2.5 NFB/PMS/hv 去除 NH_4^+-N 机理

结合以上表征与去除特性分析,NFB/PMS 体系对 NH_4^+-N 的去除机理主要可以归纳为 4 类。首先是物理吸附(孔隙填充、静电引力、氢键作用),NFB 具有较大的比表面积,孔隙结构以微孔和介孔为主,孔隙为吸附氨氮提供场所;NFB 表面—OH、C=O 为负电,带正电的 NH_4^+ 吸引在材料表面;含氧官能团—OH 能够增强材料的亲水性,使 NFB 分散在水环境中增加与污染物的接触面积。其次是光催化作用, NiFe-LDH 与 BC 复合生成的 NFB 能够使光生载流子发生有效分离,活性自由基 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 增多,NFB 对于 N_2 的选择性效果也更佳。

加入 PMS 后发生高级氧化反应,NFB 中的 $\cdot\text{OH}$ 将 NH_4^+ 转化为 $\cdot\text{NH}_2$, $\cdot\text{NH}_2$ 发生重组生成联氨,与 PMS 反应后转化为 N_2 。以上 2 个过程有少量 NO_x 生成。最后其他类型(离子交换、官能团反应), Ni^{2+} 、 Fe^{3+} 与 NH_4^+ 发生离子交换;NFB 表面官能团 C=O、 Ni/Fe-O 与 NH_4^+ 发生配位作用;此外,C—O、 Ni-O 、 Fe-O 官能团降低电子跃迁势, $\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化还原加速电荷转移效率,机理图如图 10 所示。

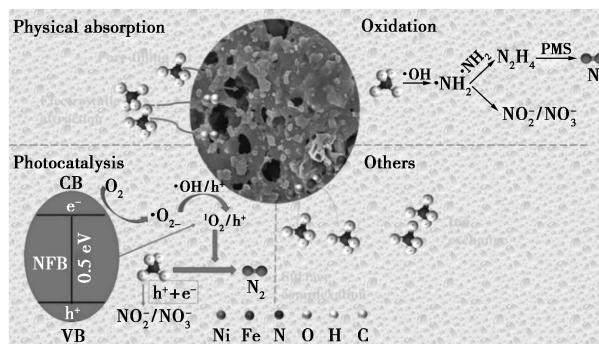


图 10 NFB/PMS/hv 体系去除 NH_4^+-N 的机理

3 结论

本研究基于高原湖泊水环境氨氮污染特征,制备合成了 NiFe-LDH@BC (NFB) 环境功能材料,实验研究表明该材料可用于高效去除高原湖泊水环境中的氨氮。本研究采用开发的 NFB/PMS 工艺对氨氮进行光催化氧化处理,在自然光照下、NFB 投加量为 1.0 g/L 时,60 min NH_4^+-N 的去除率为 98.2%, N_2 的选择性超过 96.3%。更重要的是,NFB 中的低价态 Ni、Fe 可以抑制 ROS 过度氧化 NH_4^+-N ,提高 N_2 选择性。将其与高级氧化剂 PMS 联合使

用,可在不需要能源等工艺下也能够高效去除氨氮,与传统方式相比,该去除方式具有更高效、更低能耗且操作简便的优势。此外,由于 NFB 具有磁性,易于从水中回收。本研究为高原湖泊水环境氨氮污染原位修复技术奠定了理论基础,对高原湖泊水环境 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 污染修复和湖泊富营养化污染防治具有重要意义。

参考文献

- [1] Li X, Shuai Y, Zhang Y, *et al.* GIS-based analysis on the temporal and spatial variation characteristics of nitrogen and its sources in Lake Erhai basin[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2022, 34(3): 816–827.
- [2] 栗浩亮, 徐继伟, 王传澍, 等. 外源氨氮输入对星云湖入湖区域表层沉积物-水界面氨迁移和交换通量的影响[J]. *自然保护区*, 2025, 5(1): 136–146.
- [3] 王化, 宝冬润, 梁启斌, 等. 洱海罗时江湿地表层沉积物氨氮释放特征及影响因素[J]. *环境化学*, 2024, 43(10): 3416–3424.
- [4] 李桂芳, 杨恒, 叶远行, 等. 高原湖泊周边浅层地下水: 氮素时空分布及驱动因素[J]. *环境科学*, 2022, 43(6): 3027–3036.
- [5] Zheng L M, Adalibieke W, Zhou F, *et al.* Indirect emissions contribute a quarter of air pollution-related health burden of food systems in China[J]. *Nature Food*, 2025, 6: 1193.
- [6] Tian G X, Kong Z, Zhang Y F, *et al.* Simultaneous ammonia and nitrate removal by novel integrated partial denitrification-anaerobic ammonium oxidation-bioelectrochemical system [J]. *Bioresource Technology*, 2024, 396: 130428.
- [7] Liang Y S, Fu M K, Tang J R, *et al.* SCVFA chain length regulates denitrifiers & DNRA cells from cooperation to competition during nitrate bioreduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 522: 167928.
- [8] Liu Y, Jiang H L, Zhang L, *et al.* Direct oxidation of ammonia to di-nitrogen through persulfate activation by coal-based activated carbon: Selectivity and mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 366: 132752.
- [9] Feng K, Bao M, Li H, *et al.* Removal characteristics of ammonia nitrogen and refractory organic matter in waste leachate by Co^{2+} /peroxymonosulfate process at high chloride ion concentration[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(6): 108590.
- [10] Ren L H, Li Y, Guo Y, *et al.* Electrochemical oxidation of reverse osmosis concentrate using a pilot-scale reactive electrochemical membrane filtration system: Performance and mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 465: 133315.
- [11] Zhang C, Shen C, Huang Z, *et al.* Nonradical-dominated pathway toward selective catalytic ozonation of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ to N_2 in drinking water over birnessite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 350: 127916.
- [12] Chen T L, Lin Y J. Advanced ammonia nitrogen removal and recovery technology using electrokinetic and stripping process towards a sustainable nitrogen cycle: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 309: 127369.
- [13] Yue B, Wang J, Bian Q, *et al.* On-demand ammonia capture and separation with open aluminophosphate frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(36): 33264–33272.
- [14] Medri V, Papa E, Landi E, *et al.* Ammonium removal and recovery from municipal wastewater by ion exchange using a metakaolin K-based geopolymers[J]. *Water Research*, 2022, 225: 119203.
- [15] Li Y J, Hu X M, Wu Z H, *et al.* Review of liquid-liquid hollow fiber membrane contactor for ammonia recovery from wastewater: Membrane, feed and receiving solution [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(5): 113515.
- [16] Rajapaksha A U, Chen S S, Tsang D C W, *et al.* Engineered/designer biochar for contaminant removal/immobilization from soil and water: Potential and implication of biochar modification[J]. *Chemosphere*, 2016, 148: 276–291.
- [17] Xie M, Yang W, Zhou X, *et al.* Multiscale thermodynamic insights into membrane fouling control by biochar-activated peroxymonosulfate pretreatment: Synergy of oxidation and adsorption [J]. *Water Research*, 2026, 288: 124564.
- [18] Yu F, Pan J, Zhang X, *et al.* Adsorption of contaminants from aqueous solutions by modified biochar: A review [J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 19(2): 53–81.
- [19] Peng X, Wang M, Hu F, *et al.* Facile fabrication of hollow biochar carbon-doped TiO_2/CuO composites for the photocatalytic degradation of ammonia nitrogen from aqueous solution[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 770: 1055–1063.
- [20] Ahmed H R, Kayani K F. A comparative review of Fenton-like processes and advanced oxidation processes for Methylene Blue degradation [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, 170: 113467.
- [21] Ma Y R, Chen P, Liao J Z, *et al.* Fe^{3+} induced surface hole generation for selective —OH formation and efficient NO_2 suppression in photocatalytic NO oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 515: 163634.
- [22] Tian M, Chang J, Ding J, *et al.* Impact of coexisting components on the catalytic ozonation of emerging contaminants in wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 362: 131847.
- [23] Sun M X, Huo X Q, Yan H C, *et al.* Research advances in electrochemical advanced oxidation processes based on persulfate: Activation mechanisms, optimization strategies of electrode materials, and water treatment applications[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2026, 546: 217111.
- [24] Bermudez L A, Pascual J M, Martinez M D M M, *et al.* Effectiveness of advanced oxidation processes in wastewater treatment: State of the art [J]. *Water*, 2021, 13(15): 2094.
- [25] Wang J, Wang S. Toxicity changes of wastewater during various advanced oxidation processes treatment: An overview [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 315: 128202.
- [26] 王鹤松, 赵丽红, 陈樑彬. 载铁活性炭过滤器优化及去除氨氮性能研究[J]. *应用化工*, 2025, 54(10): 2636–2641, 2668.
- [27] Li Z, Liu M, Yan J, *et al.* A “doping-interfacing” strategy enables efficient alkaline freshwater and seawater oxidation by NiFe-layered double hydroxides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 473: 145293.
- [28] Zhang B, Liu S, Zhang S, *et al.* High corrosion resistance of nife-layered double hydroxide catalyst for stable seawater electrolysis promoted by phosphate intercalation [J]. *Small*, 2022, 18(45): 2203852.
- [29] Sun Y, Li H, Hu Y, *et al.* Single-atomic ruthenium coupling with NiFe layered double hydroxide in-situ growth on BiVO_4 photoanode for boosting photoelectrochemical water splitting[J]. *Applied Catalysis B-Environment and Energy*, 2024, 340: 123269.
- [30] Wang Q, Liu K, Hu K, *et al.* Attenuating metal-substrate conjugation in atomically dispersed nickel catalysts for electroreduction of CO_2 to CO[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 6082. ■