



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201905146

中图分类号 X524

文献标识码 A

李方, 孙立雯, 彭翔, 等. 氯自由基介导的 BDD 电极选择性氧化脱氮 [J]. 环境工程学报, 2020, 14(3): 662-670.

LI Fang, SUN Liwen, PENG Xiang, et al. Chlorine radical mediated selective oxidation denitrification by BDD electrode[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(3): 662-670.

## 氯自由基介导的 BDD 电极选择性氧化脱氮

李方<sup>1,2</sup>, 孙立雯<sup>1</sup>, 彭翔<sup>1</sup>, 梅建成<sup>1</sup>, 张珏铭<sup>1</sup>, 蒋晨晖<sup>3</sup>, 刘艳彪<sup>1,2,\*</sup>

1. 东华大学环境科学与工程学院, 国家环境保护纺织工业污染防治工程技术中心, 上海 201620

2. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200092

3. 中交上海航道勘察设计研究院有限公司, 上海 200120

第一作者: 李方(1979—), 男, 博士, 教授。研究方向: 膜分离与废水处理。E-mail: lifang@dhu.edu.cn

\*通信作者: 刘艳彪(1982—), 男, 博士, 研究员。研究方向: 废水处理与资源化。E-mail: yanbiaoliu@dhu.edu.cn

**摘要** 为实现氨氮的高效选择性转化, 设计了一个氯自由基介导的电化学体系。该电化学体系以稳定性好、氧化能力强的掺硼金刚石(BDD)电极为阳极, 以 Pd-Cu 修饰的泡沫镍材料(Pd-Cu/NF)为阴极, 以氯化钠为电解质, 对 BDD 电极选择性电催化氧化性能与机理进行了研究。结果表明: 在 4.0 V 电压下, 体系中的 Cl<sup>-</sup> 原位可转化成氯自由基(Cl·), Cl· 可选择性地将氨氮转化为 N<sub>2</sub> 和少量 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 副产物 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 在 Pd-Cu/NF 阴极被高效还原为 N<sub>2</sub>; 分别探究了阴极材料、电场强度、电极间距、溶液 pH 和电解质种类对氨氮转化性能的影响。通过电子顺磁共振和自由基捕获实验, 证实了 Cl· 在氨氮转化过程中发挥了重要作用。在最优条件下, 可实现 40 min 内 100% 的氨氮转化率和 25 mg·L<sup>-1</sup> 的 N<sub>2</sub> 生成量, 以上研究结果可为解决水体中氨氮的污染问题提供参考。

**关键词** 氨氮; BDD; 氯自由基; Pd-Cu/NF; 电化学催化氧化

近年来, 由水体中氨氮超标导致的水体富营养化等问题引起了国内外学者的高度关注<sup>[1-2]</sup>。现有的氨氮处理方法主要包括折点氯化法<sup>[3]</sup>、离子交换法<sup>[4]</sup>和生物法<sup>[5]</sup>。其中, 折点氯化法在实际工程中应用较为普遍, 但需要额外的处置单元对余氯进行去除, 且容易生成氯代有机物等高毒性副产物; 离子交换法对于高浓度氨氮废水的处理效果有限, 而生物法在低碳氮比条件下也难以达到理想的脱氮效果。

相比而言, 电化学氧化技术具有操控性强、处理效果好和操作简便等特点, 有望在含氨氮废水治理方面得到应用<sup>[6-7]</sup>, 而高效的电极材料是电化学体系的核心<sup>[8]</sup>。一方面, 可以利用电极材料的直接氧化作用将氨氮氧化为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 或 N<sub>2</sub><sup>[9-10]</sup>; 另一方面, 也可间接诱导产生氯自由基(Cl·)与富电子基团(如氨氮)发生选择性反应来实现其氧化<sup>[11]</sup>。前者通常须在较高的电压作用下才能够实现, 而后者则有望在低电压下实现氨氮的选择性转化。LI 等<sup>[12]</sup>利用 SnO<sub>2</sub>-CNT 阳极产生的 H<sup>+</sup>, 将 Cl<sup>-</sup> 原位转化成 Cl·, 后者进一步与氨氮发生选择性催化氧化反应, 生成 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 N<sub>2</sub>, 生成少量的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 副产物, 在阴极可被 Pd-Cu 修饰的泡沫镍材料催化还原为 N<sub>2</sub>。但在该体系中, 阳极 SnO<sub>2</sub>-CNT 材料的制备过程复杂(需要电吸附、水热和烘干等多道工序), 氧化速率较慢(40 min 仅能实现

收稿日期: 2019-05-25; 录用日期: 2019-09-06

基金项目: 上海市自然科学基金资助项目(18ZR1401000); 上海市浦江人才计划(18PJ1400400); 国家重点研发计划(2018YFF0215703)

65%的氨氮转化率), 负载的纳米 SnO<sub>2</sub> 材料容易从膜表面脱落, 严重影响了电化学体系的稳定性。

针对上述问题, 本研究采用稳定性更好、氧化能力更强的硼掺杂金刚石 (BDD 电极) 作为阳极<sup>[13]</sup>。与其他电极材料相比, BDD 电极具有优异的理化性质和高达 3.5 V 的氧化电位, 被视为理想的电极材料。目前, 已有利用 BDD 电极处理氨氮废水的报道<sup>[14-16]</sup>, 但在相同处理时间内处理效率有限 (氨氮的间接转化率仅为 70%)。本研究拟采用一种高效的处理模式进行氨氮的选择性降解, 可在 40 min 内实现 100% 的氨氮转化。本研究还探究了阴极材料、电场强度、电极间距和电解质等参数对氨氮转化效能的影响, 并借助电子顺磁共振 (EPR) 等表征技术, 对氨氮的选择性氧化机理进行了解析, 可为氨氮废水的高效处理提供潜在高效的可行性方案。

## 1 材料和方法

### 1.1 主要仪器及试剂

DH1766A-1 型直流电源 (北京大华无线电仪器有限公司); 紫外-可见分光光度计 (TU-1810, 北京); Inspect F50 型场发射扫描电子显微镜 (美国 FEI 公司); Smartlab9 型 X 射线衍射仪 (日本理学公司); CHI 660E 电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司); MS5000 EPR 电子顺磁共振波谱仪 (德国美嘉图公司)。

HCl(36.0%~38.0%)、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(96.0%~98.0%)、CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH(≥96.0%)、CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>(≥99.5%)、PdCl<sub>2</sub>(≥98%)、CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O(≥99.0%)、NaOH(96.0%~98.0%)、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(≥99.0%) 和 NaCl(≥99.5%) 购自国药控股 (中国) 有限公司; 镍基 BDD 电极片购自康迪雅环境有限公司 (40 mm×20 mm×2 mm, 99%); 碳 (C) 棒 (*D*=4.0 mm, 99.5%) 由上海申北长丰碳棒有限公司提供; 钛 (Ti) 片 (99.5%) 购于 Sigma-Aldrich 西格玛奥德里奇 (上海) 贸易有限公司; NF(0.5 mm 厚) 购自中国深圳立信源电子有限公司, 实验用水为超纯水。

### 1.2 实验装置及方法

实验装置见图 1。BDD 阳极板的尺寸为 40 mm×20 mm×2 mm, 购自康迪雅 (杭州) 环境有限公司。电压由 DH1766A-1 型直流电源提供 (北京大华无线电仪器有限公司, 96 W)。以 30 mg·L<sup>-1</sup> 硫酸铵为模拟氨氮废水, 反应器为 50 mL 体积的烧杯, 磁力搅拌速度为 300 r·min<sup>-1</sup>, 电解质为 0.03~0.09 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaCl 溶液。在一定的电压下, 每隔 5 min 取样 1 mL, 并稀释至 50 mL。用钠氏试剂法测定氨氮的含量, 采用紫外-可见分光光度计在 420 nm 处测定总氮含量, 所有实验均重复 3 次。

### 1.3 BDD 阳极的制备

采用热丝化学气相沉积法 (CVD) 制备 BDD 电极, 先将丙酮溶液中加入金刚石粉末, 超声约 30 min, 继续加入无水乙醇, 超声清洗 10 min, 然后用去离子水冲洗干净。在 EA-HFCVD 沉积设备的反应内腔中, 加入已经除杂的多孔镍基体, 调节衬底和灯丝 (钨丝直径 0.15 mm) 的距离为 8 mm 左右, CH<sub>4</sub>(>99.99%) 和 H<sub>2</sub>(>99.99%) 的混合物作为气源, B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> 作为硼源, 此时 CH<sub>4</sub>、B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 的流量比为 3:8:300, 在薄膜生长初期反应 1.5 h; 当三者的流量比为 3:3:300 时, 设定薄膜生长后期反应约为 5.5 h, 温度始终控制在 600~1 000 °C, 压强为 3.0 kPa, 从

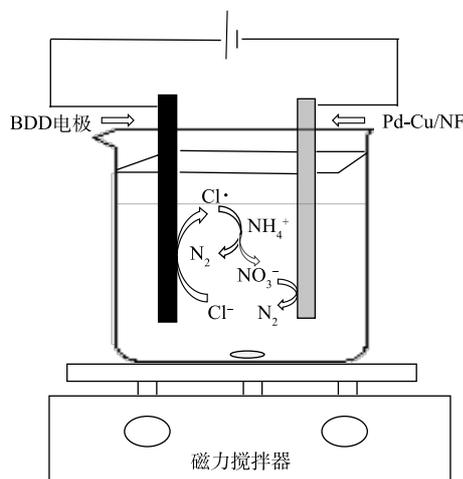


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

而制取铌基 BDD 电极<sup>[17]</sup>。

#### 1.4 Pd-Cu/NF 阴极的制备

Pd-Cu/NF 的制备参照文献中的方法<sup>[18]</sup>。Ni 泡沫塑料 (NF, 0.5 mm 厚) 先裁剪成尺寸为 40 mm×15 mm 的方形。在使用前, NF 按照 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、丙酮和水的顺序分别超声波清洗 20 min, 去除表面氧化层。再通过电沉积 Pd 和 Cu, 进一步制备 Pd-Cu/NF。电解质由含有 2 mmol·L<sup>-1</sup> PdCl<sub>2</sub>、4 mmol·L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 和 0.1 mol·L<sup>-1</sup> HCl 的水溶液组成。采用 NF 工作电极、Pt 对电极和饱和甘汞参比电极 (SCE) 三电极体系进行电沉积实验, 使用 CHI 660E 电化学工作站将应用电位设为 -1.0 V (0.5 h)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 分析

图 2 为掺硼金刚石电极放大 200 000 倍的 SEM 图。BDD 电极表面结构致密且均匀, 出现少量的掺硼金刚石团聚的形态, 晶粒呈现细小且致密的棒状, 长度为 (200±3) nm, 直径为 (20±2) nm。

### 2.2 XRD 分析

图 3 为铌基掺硼金刚石电极的 XRD 衍射谱图。在 36.1°、56.0°、69.7°和 82.3°的衍射峰分别对应 Nb 晶面 {110} 和 {211} 的特征衍射峰。而 2θ 为 43.5°和 73.8°的衍射峰, 分别为金刚石晶面 {111} 和 {220} 的特征衍射峰, 与伍新驰<sup>[19]</sup>的研究结果相符。此外, 还检测到了碳化物过渡层 (Nb<sub>2</sub>C) 的衍射峰, 其存在原因为掺杂铌基表层时, 与碳结构组合, 形成部分碳化物的过渡层, 提高了 BDD 电极的抗氧化性能, 并能使铌基与掺硼金刚石紧密地结合, 保护电极不受合成中的 H 原子腐蚀, 从而提升其性能<sup>[19]</sup>。

### 2.3 不同操作因素对氨氮转化动力学的影响

实验探究了电压 (2.5、3.0、3.5、4.0 和 4.5 V)、氯离子浓度 (0.03、0.05、0.07 和 0.09 mol·L<sup>-1</sup>)、阴阳极间距 (2、5、8、12 和 20 mm)、pH (3、5、7 和 9) 对氨氮转化率的影响。如图 4(a) 所示, 电压是影响氨氮转化性能的关键因素。在 40 min 内, 当电压为 2.5 V 时, 氨氮的去除率仅为 (10±0.5)%。当电压为 3.5 V 时, 氨氮的转化率达到 (46±0.3)%, 表明此时氨氮被氧化生成 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 或者 N<sub>2</sub>。随着电压增加到 4.0 V 时, 氨氮的转化率可达到 (100±0.2)%, 氨氮的转化性能大大提高。然而进一步加大电压, 却对氨氮的转化产生抑制作用, 这可能是由于水的裂解等其他副反应导致电流效率降低。权衡电流效率与去除效果, 选取 4.0 V 作为最优电压。

Cl<sup>-</sup>也是影响氨氮转化性能的重要参数<sup>[20]</sup>。如图 4(b) 所示, 在 40 min 内, 当电压为 4.0 V、Cl<sup>-</sup>浓度为 0.03 mol·L<sup>-1</sup> 时, 氨氮的转化率仅为 (33.3±0.5)%。当浓度增加到 0.05 mol·L<sup>-1</sup> 时, 可实现 100% 的氨氮转化。这说明由于电解质浓度的增加, 体系中由 Cl<sup>-</sup>电氧化产生 Cl· 的量也相应增加。



图 2 BDD 电极的 SEM 图

Fig. 2 SEM image of BDD electrode

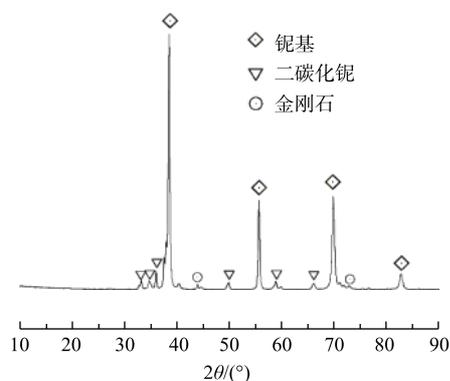
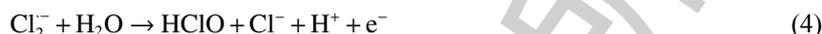


图 3 BDD 电极的 XRD 衍射谱图

Fig. 3 XRD pattern of BDD electrode

进一步增加  $\text{Cl}^-$  至  $0.09 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 在相同时间内, 也可实现氨氮的完全转化。但  $\text{Cl}^-$  浓度的升高会增大副反应的发生概率 ( $\text{Cl}\cdot$  可与  $\text{Cl}^-$  反应生成  $\text{Cl}_2^-$  和  $\text{HClO}$ , 如式 (1)~式 (4) 所示), 导致  $\text{Cl}\cdot$  被消耗, 不利于体系的长期稳定性<sup>[12]</sup>。因此, 本研究选择  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  作为  $\text{Cl}^-$  最优浓度进行后续研究。



由于电极间距对电子传输的速率具有显著影响, 因而也影响了氨氮的转化性能。如图 4(c) 所示, 在相同反应时间内, 随着间距的增大, 去除率呈下降趋势。这是由于体系的内电阻随电极间距的增加而增大。在 40 min 的反应时间内, 当电压为 4.0 V、 $\text{Cl}^-$  浓度为  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 当间隔达到 20 mm 时, 氨氮的去除效果仅达到  $(10\pm 0.5)\%$ 。相反, 在其他反应参数相同的条件下, 阴、阳极间隔越小, 该电化学体系的内电阻越小, 电流效率也相应越高。结果表明, 阴、阳极间隔为 2 mm 时为最佳, 可在 40 min 的反应时间内实现  $(100\pm 0.2)\%$  的氨氮转化率。

图 4(d) 反映了溶液 pH 对氨氮转化性能的影响。在所有情况下, 反应体系在实验过程中逐渐均呈酸性, 溶液 pH 最后降至  $3.3\pm 0.2$ , 并产生  $\text{HClO}$  的刺激性气味。在 4.0 V 电压下,  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  电解质浓度, 2 mm 电极间距, pH 分别为 3、5、9 时, 40 min 内氨氮的转化率分别为  $(76.1\pm 0.3)\%$ 、

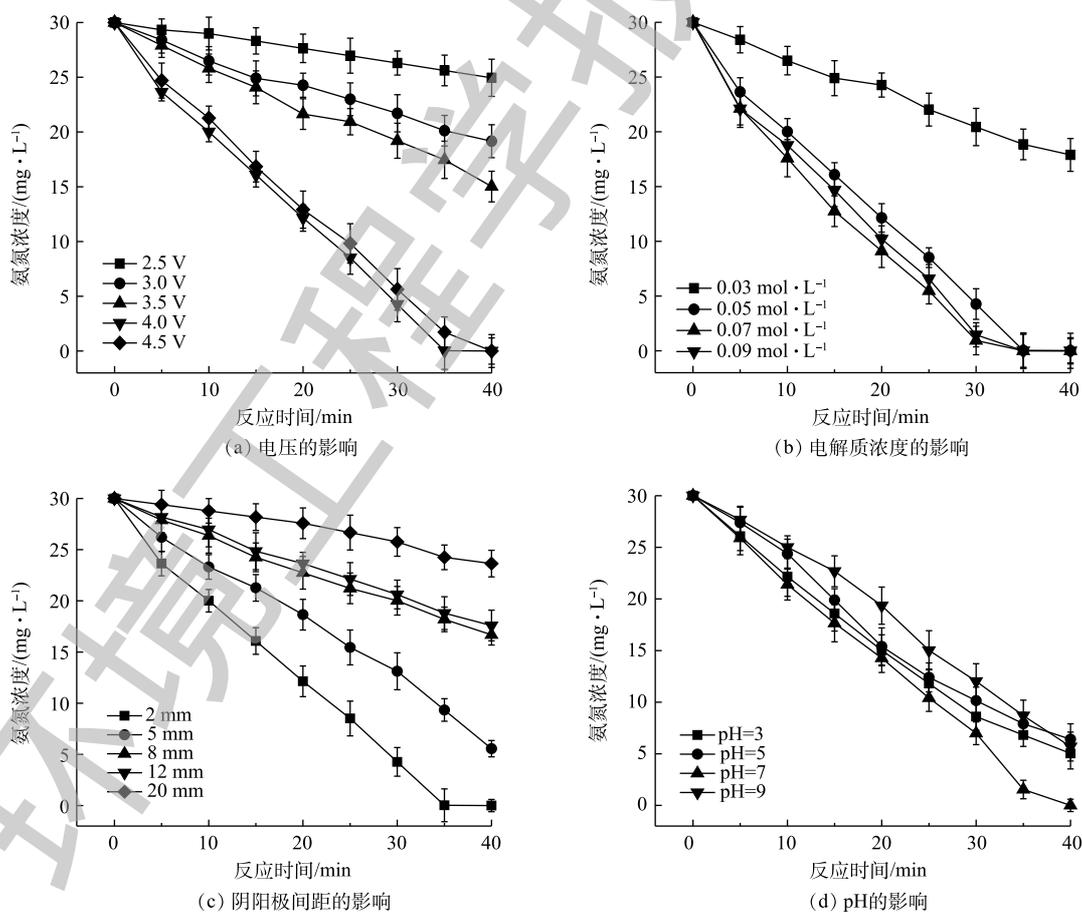


图 4 不同操作因素对氨氮转化的影响

Fig. 4 Effects of the different operating factors on ammonia nitrogen conversion

(80.2±0.3)%、(83.3±0.2)%。在其他条件不变的情况下,当初始 pH 为 7 时,可实现氨氮的完全转化,这可能是由于中性条件下氨氮与亲电自由基有较强的反应活性。水中的氨氮以非离子型的(NH<sub>3</sub>)或氨氮(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)形式存在,NH<sub>3</sub>和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>之间存在的依赖平衡也是中性条件下氨氮转化率显著增加的原因<sup>[20]</sup>。

#### 2.4 阴极材料对氨氮降解的影响

本研究考察了不同阴极材料对氨氮降解性能的影响。如图 5(a) 所示,当采用 Pd-Cu/NF 作为阴极材料时,在 40 min 的反应时间内和 4.0 V 电压下,可实现 (100±0.2)% 的氨氮转化。但当采用碳棒为阴极材料时,在相同实验条件下,仅能够实现 (73±0.3)% 的氨氮转化(如图 5(b) 所示)。这是由于阴极材料钛片表面带负电荷与阳极氧化氨氮生成的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>产生静电排斥作用,并有部分生成的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>再次转化成氨氮。而改性的 Pd-Cu/NF 阴极本身带正电荷<sup>[18]</sup>,通过静电的吸引作用使阳极氧化生成的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>吸附到电极表面,在阴极表面的 Pd 和 Cu 结合的位点上增加 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的还原率,进一步还原为 N<sub>2</sub>(式(5)~式(9))<sup>[12]</sup>。虽然碳棒与钛片在阳极电压达到 4.5 V 时,氨氮的转化效率可达到 (100±0.2)%,但使用碳棒电极时析氧副反应严重,有大量气泡产生。因此,最终选择性能优良的 Pd-Cu/NF 作为阴极材料。

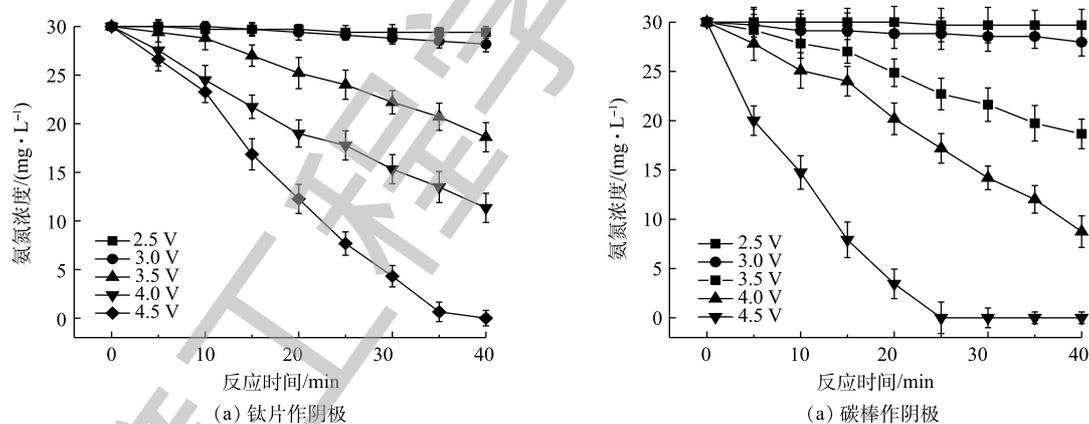
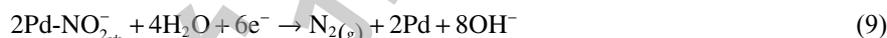


图 5 不同阴极材料对氨氮转化的影响

Fig. 5 Effects of the cathode materials on ammonia nitrogen conversion

#### 2.5 电压对氨氮转化效率的影响

本研究对比了氨氮的降解产物随电压和反应时间的关系。如图 6(a) 所示,当电压为 3.5 V、阴阳极间距为 2 mm、Cl<sup>-</sup>浓度为 0.05 mol·L<sup>-1</sup>和 pH 为 7 时,氨氮的转化率约为 50% (转化为 N<sub>2</sub>的效率约为 33.3%)。如图 6(b) 所示,当其他条件相同、电压为 4.0 V 时,氨氮的转化率约达 (100±0.2)% (转化为 N<sub>2</sub>的效率为 (83.3±0.3)%)。由上述结果可知,理想产物 N<sub>2</sub>的转化率随着时间逐渐增加,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的转化率随时间先增加后减少,这是由于阳极电解产生的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>在 Pd-Cu/NF 阴极处进一步转化为 N<sub>2</sub>。

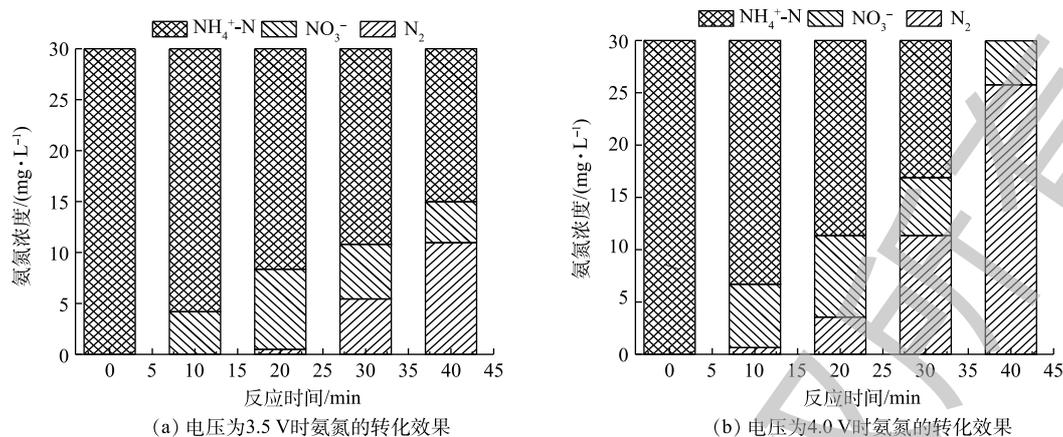


图6 不同电压对氨氮转化的影响

Fig. 6 Effects of the voltages on ammonia nitrogen conversion

## 2.6 背景溶液对氨氮转化效率的影响

为探究该电化学系统的实际应用性,本研究考察了背景溶液对氨氮转化性能的影响(见图7)。结果表明,在自来水和湖水条件下,氨氮转化趋势均与在去离子水条件下的趋势相似,但转化速率略低。天然水中的组成复杂,存在干扰离子和天然有机质等物质,但在4.0 V电压、0.05  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 电解质浓度、2 mm电极间距和中性条件下,40 min内,湖水中氨氮转化率也达到(90±0.3)%以上。可以看出,这些竞争物质离子对氨氮选择性去除的抑制效果有限。

## 2.7 通过EPR分析推测氨氮的选择性氧化机理

为检验自由基对氨氮转化的影响,反应开始前,在30  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 模拟氨氮废水中加入一定量的自由基淬灭剂。叔丁醇作为 $\text{HO}\cdot$  ( $k=6\times 10^8 \text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ )和 $\text{Cl}\cdot$  ( $k=1.9\times 10^9 \text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ )的淬灭剂,而硝基苯作为 $\text{HO}\cdot$ 的淬灭剂 ( $k=3.9\times 10^9 \text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ )。如图8所示,在加入0.25  $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 叔丁醇后,氨氮的转化率降低了(56.7±0.2)%。加入硝基苯后,氨氮的转化率仅降低(16.7±0.5)%,表明 $\text{Cl}\cdot$ 在氨氮的转化反应中起主导作用。如图9所示,当把电解质由 $\text{NaCl}$ 变为 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 时,在不同电压下,均无法实现氨氮的有效转化(<2%)。结果表明, $\text{Cl}\cdot$ 在氨氮的转化反应中占主导地位。

为进一步验证电化学氧化过程中 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{HO}\cdot$ 的产生,本研究采用EPR技术对体系中产生的自由基种类进行了准确定性。使用5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)作为自由基的捕获剂,与其反应并拦截高反应性的 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{HO}\cdot$ 。

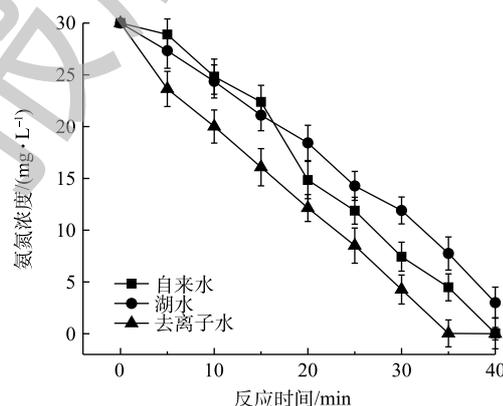


图7 不同背景溶液对氨氮转化的影响

Fig. 7 Effects of background solvents on ammonia nitrogen degradation

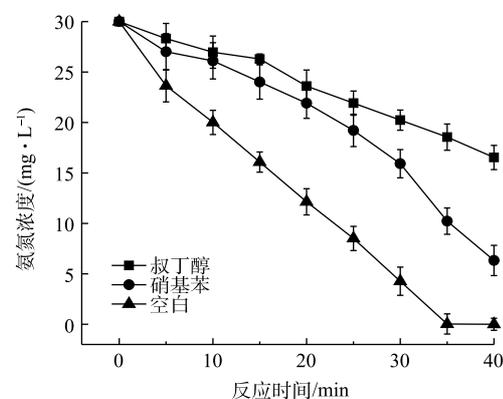


图8 不同捕获剂对氨氮转化的影响

Fig. 8 Effects of the capture agents on ammonia nitrogen conversion

(式(10)~式(13))。在低电压条件下,阳极表面主要产生  $\text{HO}\cdot$ , 在 2 V 左右的偏压下,空穴将会与水发生反应,产生  $\text{O}_2$  或  $\text{HO}\cdot$  [21-22]。如图 10(a) 所示,当电压为 3.0 V 时,出现了典型的 1:2:2:1 的 DMPO-OH 信号峰,这说明在此电化学体系中有  $\text{HO}\cdot$  的产生。高电压条件下产生的  $\text{Cl}\cdot$  是氧化体系性能提高的关键因素。LI 等 [23] 证实了在 2.4 V (AgCl 为参比电极) 的电势条件下可产生  $\text{Cl}\cdot$ 。如图 10(b) 所示,增加电压至 4.0 V 时,没有再观察到  $\text{HO}\cdot$  的信号,出现了一个新的 7 重峰。根据 LI 等 [12] 的研究结果,这个新峰信号与 DMPO-Cl 相对应。LIN 等 [24] 也报道过类似的结果,将这个 7 重峰与 DMPO 的氧化衍生物谱图 (DMPOX) 比较,进一步证实了反应中  $\text{Cl}\cdot$  的产生。

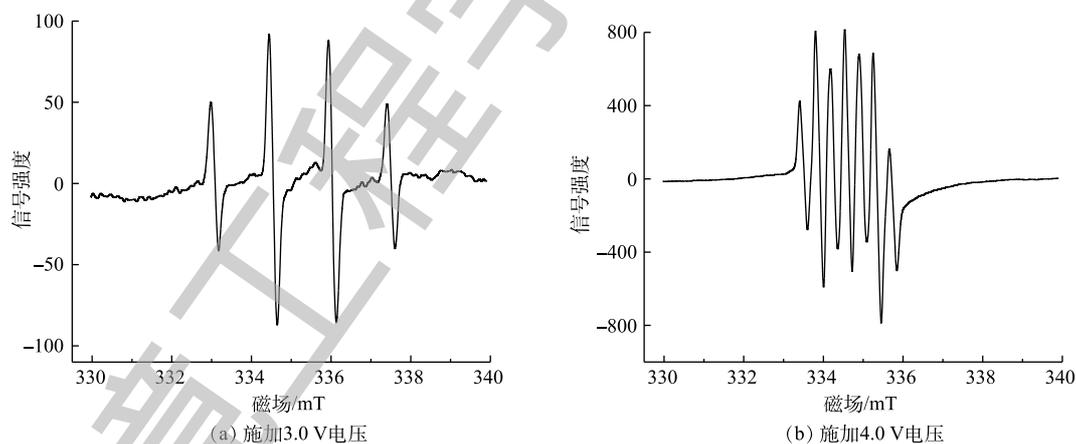


图 10 不同电压下的 EPR 谱图  
Fig. 10 EPR spectra at different voltages

### 3 结论

1) EPR 检测结果表明,反应中  $\text{Cl}\cdot$  在电化学转化氨氮过程中发挥了重要作用,通过改变电场强度可有效调控自由基的种类。

2) 探究了不同操作因素对氨氮转化动力学的影响。结果表明,在电压为 4.0 V,电解质浓度为  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,电极间距为 2 mm 和中性条件下,40 min 内可实现  $(100\pm 0.2)\%$  的氨氮转化,  $\text{N}_2$  的生成量约为  $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

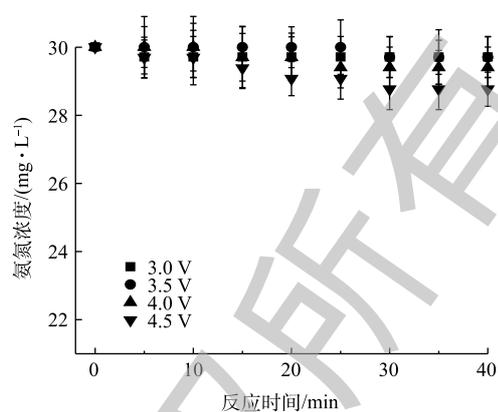


图 9 不同电压下  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  作电解质对氨氮转化的影响  
Fig. 9 Effects of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  as electrolyte on ammonia nitrogen conversion at different voltages

## 参 考 文 献

- [1] KUANG P, NATSUI K, EINAGA Y. Comparison of performance between boron-doped diamond and copper electrodes for selective nitrogen gas formation by the electrochemical reduction of nitrate[J]. *Chemosphere*, 2018, 210: 524-530.
- [2] HUANG H, LIU J, ZHANG P, et al. Investigation on the simultaneous removal of fluoride, ammonia nitrogen and phosphate from semiconductor wastewater using chemical precipitation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 696-706.
- [3] JORGENSEN T C, WEATHERLEY L R. Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants[J]. *Water Research*, 2003, 37: 1723-1728.
- [4] THOMAS A, DOLLOFF F, STEPHANIE G. Ammonia-nitrogen removal by breakpoint chlorination[J]. *Environmental Science & Technology*, 1972, 6: 622-628.
- [5] VIDAL S, ROCHA C, GALVAO H. A comparison of organic and inorganic carbon controls over biological denitrification in aquaria[J]. *Chemosphere*, 2002, 48: 445-451.
- [6] CHEN L, LEI C, LI Z, et al. Electrochemical activation of sulfate by BDD anode in basic medium for efficient removal of organic pollutants[J]. *Chemosphere*, 2018, 210: 516-523.
- [7] 王世平, 冯文佩, 梁咏梅, 等. BDD电化学氧化苯酚及垃圾渗滤液研究[J]. *环境工程*, 2013, 31(6): 37-40.
- [8] PANIZZA M, MARTINEZ-HUITLE C A. Role of electrode materials for the anodic oxidation of a real landfill leachate comparison between Ti-Ru-Sn ternary oxide, PbO<sub>2</sub> and boron-doped diamond anode[J]. *Chemosphere*, 2013, 90: 1455-1460.
- [9] DU R, CAO S, LI B, et al. Performance and microbial community analysis of a novel DEAMOX based on partial-denitrification and anammox treating ammonia and nitrate wastewaters[J]. *Water Research*, 2017, 108: 46-56.
- [10] LAWSON C E, LUCKER S. Complete ammonia oxidation: An important control on nitrification in engineered ecosystems[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2018, 50: 158-165.
- [11] 陈荣玲, 黄卫民, 何亚鹏, 等. 阴极脱氯协同多孔Ti/BDD电极阳极电催化氧化对氯苯酚[J]. *电化学*, 2018, 24(2): 129-136.
- [12] LI F, PENG X, LIU Y B, et al. A chloride-radical-mediated electrochemical filtration system for rapid and effective transformation of ammonia to nitrogen[J]. *Chemosphere*, 2019, 229: 383-391.
- [13] GHAZOUANI M, AKROUT H, BOUSSELMI L. Nitrate and carbon matter removals from real effluents using Si/BDD electrode[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24: 9895-9906.
- [14] 王春荣, 邱县金, 李贵伟, 等. BDD电极去除废水中氨氮的反应机理[J]. *工业水处理*, 2015, 35(4): 32-35.
- [15] GHAZOUANI M, AKROUT H, JELLALI S, et al. Comparative study of electrochemical hybrid systems for the treatment of real wastewaters from agri-food activities[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 647: 1651-1664.
- [16] FUDALA-KSIAZEK S, SOBASZEK M, LUCZKIEWICZ A, et al. Influence of the boron doping level on the electrochemical oxidation of raw landfill leachates: Advanced pre-treatment prior to the biological nitrogen removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1074-1084.
- [17] 苏革, 黄荣芳, 闻立时, 等. 采用热丝CVD法在多种基材上沉积金刚石薄膜[J]. *表面技术*, 1998(1): 5-7.
- [18] ZHANG Y, LI J, BAI J, et al. Exhaustive conversion of inorganic nitrogen to nitrogen gas based on a photoelectro-chlorine cycle reaction and a highly selective nitrogen gas generation cathode[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52:

1413-1420.

- [19] 伍新驰. Nb/BDD膜电极的电化学性质和对石化废水的处理研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2012.
- [20] MARCIONILIO S, ALVES G M, SILVA R, et al. Influence of the current density on the electrochemical treatment of concentrated 1-butyl-3-methylimidazolium chloride solutions on diamond electrodes[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23: 19084-19095.
- [21] 谢明政, 冯玉杰, 栾鹏, 等. N, S共掺杂纳米TiO<sub>2</sub>: 水解-溶剂热法合成及可见光催化活性[J]. *无机化学学报*, 2014, 30(9): 2081-2086.
- [22] SUN L Q, WANG Y Y, RAZIQ F, et al. Enhanced photoelectrochemical activities for water oxidation and phenol degradation on WO<sub>3</sub> nanoplates by transferring electrons and trapping holes[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 1303.
- [23] LI T, JIANG Y, AN X Q, et al. Transformation of humic acid and halogenated byproduct formation in UV-chlorine processes[J]. *Water Research*, 2016, 102: 421-427.
- [24] LIN S H, WU C L. Electrochemical removal of nitrite and ammonia for aquaculture[J]. *Water Research*, 1996, 30: 715-721.
- (本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

## Chlorine radical mediated selective oxidation denitrification by BDD electrode

LI Fang<sup>1,2</sup>, SUN Liwen<sup>1</sup>, PENG Xiang<sup>1</sup>, MEI Jiancheng<sup>1</sup>, ZHANG Jueming<sup>1</sup>, JIANG Chenhui<sup>3</sup>, LIU Yanbiao<sup>1,2,\*</sup>

1. Textile Pollution Controlling Engineering Center of Ministry of Environmental Protection, College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China

2. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai 200092, China

3. Shanghai Waterway Engineering Design and Consulting Co. Ltd., Shanghai 200120, China

\*Corresponding author, E-mail: yanbiaoliu@dhu.edu.cn

**Abstract** An electrochemical oxidation system mediated by chlorine radical was designed to achieve the efficient selective transformation of ammonia nitrogen. In the electrochemical system, a boron-doped diamond (BDD) electrode with good stability and strong oxidation ability was used as anode, Pd-Cu-modified nickel foam material (Pd-Cu/NF) and sodium chloride were used as cathode and electrolyte, respectively. The results showed that at a voltage of 4.0 V, Cl<sup>-</sup> in the system could in situ convert into chlorine radical (Cl·), Cl· could selectively convert ammonia nitrogen into N<sub>2</sub> and a small amount of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and the latter one as a by-product could be efficiently reduced to N<sub>2</sub> at the Pd-Cu/NF cathode. In addition, the effects of cathode material, electric field intensity, electrode distance, solution pH and electrolyte type on the ammonia nitrogen conversion were studied. Electron paramagnetic resonance and free radical capture experiments confirmed that Cl· played an important role in ammonia nitrogen conversion. Under the optimal conditions, 100% ammonia nitrogen conversion rate and N<sub>2</sub> production amount of 25 mg·L<sup>-1</sup> could be achieved within 40 min, which can provide a new idea for solving the problem of ammonia nitrogen pollution in waterbody.

**Keywords** ammonia; BDD; chlorine radical; Pd-Cu/NF; electrochemical catalytic oxidation