

文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-12

基于BDD电极的实际含能材料废水中氮转化电化学处理

尤家军¹,熊鹰^{1,2},王兵¹,汪建³

(1. 西南科技大学材料与化学学院, 四川 绵阳 621010; 2. 西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室, 四川 绵阳 621010; 3. 西南科技大学数理学院, 四川 绵阳 621010)

摘要: 中试含能材料废水含各类高浓度含氮化合物(氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)、亚硝酸盐(NO_2^-)、硝酸盐(NO_3^-)等)和有机污染物,是一类极难降解的废水。为实现对含能材料废水中含氮化合物的高效、定向去除,采用热丝化学气相沉积(HFCVD)法制备的掺硼金刚石(BDD)电极对其进行电化学降解,重点研究了氯化钠和硫酸钠等电解质成分及浓度、修饰电极类型(如Cu/BDD、Ni/BD电极)及电解装置结构(单池、双池)对含氮化合物降解效果的影响。结果表明:在含能材料废水中添加0.1 M氯化钠电解质有助于提高 $\text{NH}_3\text{-N}$ 直接转化为氮气(N_2)的选择性;采用Cu/BDD、Ni/BDD阴极可加速高价氮向 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的转化过程;双电解池结构体系下,以Cu/BDD、Ni/BDD电极为阳极可以提高 $\text{NH}_3\text{-N}$ 转化为 N_2 的降解速率。因此,采用金属修饰BDD电极为阳极的双电解池结构在添加0.1 M NaCl电解质情况下有望实现对宏量含能材料废水进行快速、高效、高选择性降解。

关键词: 掺硼金刚石(BDD)电极;含能材料废水;电化学

中图分类号: TJ55;X703

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2024092

0 引言

近年来随着工业化进程的加速,环境问题日趋严重,从水资源和废水中去除含氮化合物亟需解决。化工、军工产业中含能材料的大量使用,导致地下水、河流、湖泊和海水中的含氮化合物,尤其是氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)、亚硝酸盐(NO_2^-)和硝酸盐(NO_3^-)浓度的持续增加,对生态系统的破坏日趋严重^[1]。 NO_3^- 是一种相对无毒的物质,但可在环境、食物和消化系统中被还原为具有较大毒性的 NO_2^- ,如人体及动物过量摄入亚硝酸盐极易引发疾病。除 NO_3^- 和 NO_2^- 外, $\text{NH}_3\text{-N}$ 是另一种最常见的含能材料废水污染物,它不仅会严重损害人体以及动物的内脏,其过量排放还会增加土壤pH值,促进水体富营养化。通常采用生物法^[2]和离子

交换法^[3]去除含氮化合物中的氮元素。其中,生物法是一种经济环保处理含能材料废水的方法,在废水降解中发挥着重要作用。然而,较高的污染物浓度对微生物菌种的生长及培育极为不利,使得该法不再适用;离子交换法也只是将废液的特定污染物离子置换出来,并未彻底消除。因此,需要一种可持续的含能材料废水处理将含氮化合物中的氮成分高选择性地反硝化成无毒无害的 N_2 。

电化学氧化还原法是一种被广泛应用的降解废水的方法,大量研究表明通过阳极氧化和阴极还原过程可无选择性地去除废水中大多数有机和无机污染物。在众多影响电化学氧化还原法降解废水效率的因素中,电极材料的选择尤为重要,如Fe、Cu、Al、Ni、Pb、Pt、尺寸稳定阳极(DSA)、Ti/PbO₂等^[4-10]都是降解含氮化合物的电极材料。相比于以上电极材料,掺硼金刚石(BDD)电极具有更宽的电势窗口、更低且稳定的背景电流、更好的生物相容性、更弱的吸附性以及更耐强酸强碱等特性,被认为是性能优良的电极材料^[11-19],经常被用于处理一些极难降解的有机污染物。BDD电极表面弱吸附羟基自由基的高产率和强的非选择性氧化能力,及BDD电合成过氧化氢

收稿日期:2024-03-27;修回日期:2024-04-22

网络出版日期:2024-06-04

基金项目:电磁驱动聚变靶材料四川省自然科学基金创新研究群体项目(2023NSFSC1990);国家自然科学基金(62374140)

作者简介:尤家军(1999-),男,硕士研究生,主要从事BDD电极处理废水研究。e-mail:youjiajun2024@163.com

通信联系人:熊鹰(1980-),男,教授,主要从事功能薄膜材料研究。e-mail:xiongying@swust.edu.cn

引用本文:尤家军,熊鹰,王兵,等.基于BDD电极的实际含能材料废水中氮转化电化学处理[J].含能材料,DOI:10.11943/CJEM2024092.

YOU Jia-jun, WANG Bing, XIONG Ying, et al. Using BDD Electrode for Electrochemical Treatment of Nitrogen in Real Energetic Material Wastewater[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, DOI:10.11943/CJEM2024092.

(H_2O_2)的特性,使其成为可同时氧化和还原污染物的电极之一。同时,BDD表面生成的羟基自由基还可以协同其它电解质(如 Cl^-)产生更多强氧化性物质如活性氯(Cl_2 、 HClO/ClO^-)等促进污染物的降解,尤其是提高 $\text{NH}_3\text{-N}$ 往 N_2 转化的效率和选择性^[20]。此外,对BDD电极表面进行催化金属修饰也是提升电极性能的重要方法之一,例如Ni/BDD电极可用于石油衍生燃料化合物废物处理^[21],且经金属修饰的BDD电极已成功应用于一些硝酸盐模拟废液和相对简单的实际废水的处理^[5, 10, 13-14, 18, 22-24]并取得较好的降解效果。但是,对于一些复杂体系的实际废水(如高化学需氧量(COD)、高 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、高 NO_2^- 特征的含能材料废水)的研究未见相关报道。因此,对复杂体系含能材料废水进行降解,研究电解质成分、电极组分以及电解池结构^[25]等对含氮化合物的降解效果的影响,将为后期规模处理含能材料废水提供依据。

本研究采用HFCVD法制备的BDD电极对高COD、高 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、高 NO_2^- 中试含能废水进行降解,通过调节电解质成分、电化学镀铜、镍修饰BDD电极以及改变电解池结构等方式对含能材料废水中的含氮化合物进行降解,研究各种价态含氮化合物的转化途径及促进机理,以提高含氮化合物转化为 N_2 的选择性,减少含氮化合物在阴阳极间反复反应的几率,降低综合能耗。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯化钠试剂(AR),成都科隆化学试剂厂;硫酸钠试剂(AR),成都科隆化学试剂厂;氢氧化钠试剂(AR),成都科隆化学试剂厂;硝酸钠试剂(AR),成都科隆化学试剂厂;五水硫酸铜试剂(AR),成都科隆化学试剂厂;七水硫酸镍试剂(AR),成都科隆化学试剂厂;质子交换膜(N117),美国杜邦公司;超纯水,实验室自制。

德国Carl Zeiss公司Ultra-55型场发射扫描电镜(FE-SEM);荷兰Panalytical公司X'Pert PRO型X射线衍射(XRD)仪;英国雷尼绍公司型号为InVia的激光拉曼光谱(Raman)仪;上海辰华型号为CHI 760e的电化学工作站;河北兰格恒流泵有限公司型号为BT100-2J的蠕动泵;上海索宜电子有限公司型号为SOYI-50200的直流电源;美国哈希DR3900可见光分光光度计;北分瑞利公司型号为SP-3420A的气相色谱仪。

1.2 实验过程

1.2.1 电极制备

实验中使用的BDD电极通过HFCVD法制备,以高电导Si(100取向,厚1 mm,面积 20 cm^2)为基底,以硼烷、甲烷和氢气($n(\text{甲烷}):n(\text{氢气})=0.75\%$)为反应气源。BDD沉积过程中,热丝与基底间距设置为8 mm,气体总流量为 $400\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$,沉积温度保持在 $860\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,压力为2.5 kPa,沉积时间为6 h。

Cu/BDD, Ni/BDD电极以BDD电极为基底,采用电化学沉积法在三电极模式下恒电位法制备。电化学沉积Cu/BDD和Ni/BDD电极,分别采用0.5 M CuSO_4 和0.5 M Ni_2SO_4 溶液为电镀液,以等面积Pt片为对电极,Ag/AgCl电极为参比电极,在0.6 V(vs. Ag/AgCl)电压下沉积5 s。为测试改性电极的电化学性能,首先将其在0.5 M NaOH溶液中采用循环伏安法进行活化,扫描速率设置为 $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,电位窗口为0~1.0 V(vs. Ag/AgCl),循环周期设置为100次。

1.2.2 表征方法

(1) 电极形貌表征

采用SEM对电极的表面形貌和元素分布进行表征,采用XRD测试电极的晶粒择优取向及薄膜结晶度,波长为0.15406 nm的Cu $\text{K}\alpha$ 辐射源、 2θ 扫描范围为 $20^\circ\sim 100^\circ$ 、入射角度为 1° 、扫描速度为 $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 、步长为 0.01° ;采用波长为514 nm的拉曼光谱仪(Raman)测试电极的化学成分,波数范围为 $200\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 。

(2) 无机离子浓度测试

亚硝酸盐离子测试:参考文献[26]采用硫酸亚铁分光光度法定量检测亚硝酸盐离子浓度,在室温下将水样按照一定的稀释倍数加入比色皿中,再加入NitraVer 2亚硝酸盐试剂粉枕包(量程为 $0\sim 250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),摇匀反应10 min后立即放入哈希DR3900可见光分光光度计进行水样亚硝酸盐的测定,记录测定值进行换算后得到最终值。

硝酸盐离子测试:参考文献[26]采用镉还原分光光度法定量检测硝酸盐离子浓度,在室温下将水样按照一定的稀释倍数加入比色皿中,再加入NitraVer 5硝酸盐试剂粉枕包(量程为 $0\sim 30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),摇匀反应5 min后立即放入哈希DR3900可见光分光光度计进行水样硝酸盐的测定,记录测定值进行换算后得到的值。该值减去测试溶液中亚硝酸盐的浓度即为硝酸盐的浓度。

氨氮测试:参考文献[27]采用国标法水杨酸分光光度法定量检测氨氮浓度,在室温下将水样按照一定

的稀释倍数加入到氨氮预制试剂管中(量程为0.4~50 mg·L⁻¹),然后加入水杨酸氨(Ammonia Salicylate)试剂粉枕包和氰尿酸氨(Ammonia Cyanurate)试剂粉枕包摇匀后反应20 min,待反应显色后放入哈希DR3900可见分光光度计进行水样氨氮的测定,记录测定值进行换算后得到最终值。

1.2.3 电化学测试方法

BDD表面沉积Cu、Ni层,以及BDD、Cu/BDD和Ni/BDD电极的电化学性能均采用标准三电极系统进行测试,分别以BDD(或Cu/BDD、Ni/BDD)为工作电极、以等面积Pt片和Ag/AgCl为对电极和参比电极。其中,计时电流法(CA)用于在BDD表面恒电位沉积Cu、Ni,循环伏安法(CV)及线性扫描伏安法(LSV)用于对电极电化学性能表征,扫描速率50 mV·s⁻¹。

1.2.4 降解实验

废水取自某含能材料化工厂,呈淡黄色、刺激性气味、弱碱性(pH:8.82)、高电导率(36.70 mS·cm⁻¹)等特征,其主要成分含量如表1所示。

实验采用自制的密闭电解装置对废水进行降解,其结构如图1所示,主要由直流电源、蠕动泵(转速为70 r·min⁻¹)以及电解槽(单室和双室)组成。在单室电解装置中,阴阳极均采用等几何面积(约20 cm²)的圆片BDD(或Cu/BDD、Ni/BDD)电极,阴阳极间距设置为10 mm。双室采用与单室相同的电极,只是增加

表1 废水水质特征

Table 1 Wastewater quality characteristics

original water sample composition	NH ₃ -N	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
concentration/mg·L ⁻¹	1735	432	17280	3128	153.6

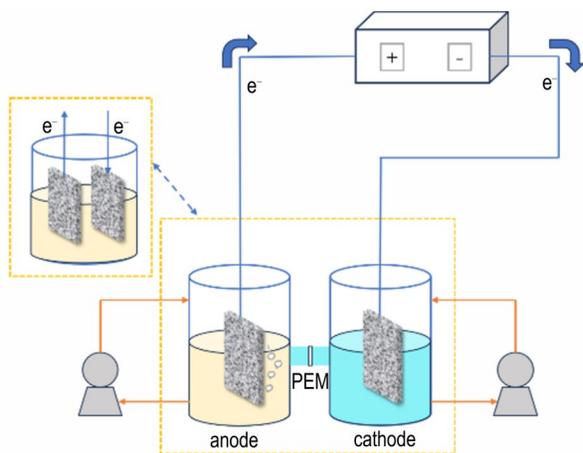


图1 电化学装置示意图

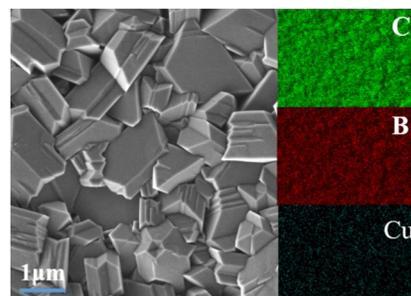
Fig.1 Schematic diagram of electrochemical device

了质子交换膜将两个电解槽进行隔离,且两个电解槽的废液体积相同。降解实验在恒流模式(80 mA·cm⁻²)下进行,分别在第1,4,8 h和12 h进行取样分析,样品量为1 mL。NO₂⁻、NO₃⁻及NH₃-N浓度采用哈希DR3900可见分光光度计进行测试,采用集气袋收集实验过程中产生的气体,用气相色谱仪对其进行检测。

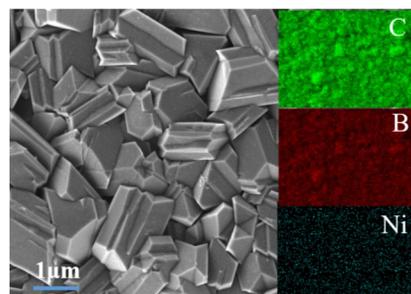
2 结果与讨论

2.1 电极形貌表征

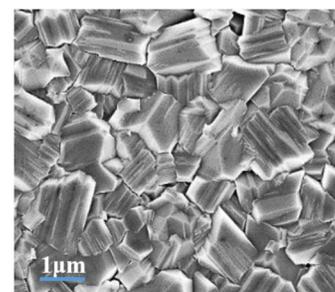
BDD、Cu/BDD和Ni/BDD电极的表面形貌如图2a~2c所示,BDD晶粒均匀覆盖在基片表面,膜层致密无孔洞,晶粒尺寸在1~2 μm左右,呈现典型的四



a. SEM and EDS images of Cu/BDD electrode



b. SEM and EDS images of Ni/BDD electrode



c. SEM image of BDD electrode

图2 Cu/BDD、Ni/BDD及BDD电极的SEM表征

Fig.2 SEM characterization of Cu/BDD, Ni/BDD and BDD electrodes

面体微米晶结构。尽管在BDD表面沉积了Cu、Ni,但由于沉积时间较短,沉积的Cu、Ni金属较少,晶粒小,在低倍SEM图像中并未观察到明显的Cu、Ni沉积物。从EDS图谱(图2a,图2b)可明显看出三种电极中的B、C元素都均匀分布在BDD电极表面,实现了B的高浓度均匀掺杂;在Ni/BDD和Cu/BDD电极中,Ni和Cu元素均布在BDD电极表面,但密度明显低于C、B元素,表明C、B仍是电极表面主要元素,这将在保持BDD电极本身优异的电极性能基础上充分发挥纳米金属催化剂的作用。三种电极的Raman光谱(图3a)均呈现典型的高浓度B掺杂特征,在 1320 cm^{-1} 附近有一小凸起,属于 $\text{sp}^3\text{-C}$ 杂化特征峰,其较金刚石尖锐的 1332 cm^{-1} 特征峰有明显向低波数偏移的现象主要是由高浓度的B掺杂导致的;在 480 cm^{-1} 和 1220 cm^{-1} 附近出现了明显的宽峰,进一步印证了BDD电极B掺杂量较高;而 1560 cm^{-1} 附近低强度的宽峰主要来源于金刚石晶界的 $\text{sp}^2\text{-C}$,表明采用HFCVD法制备的BDD电极具有较高纯度。三种电极的XRD图样基本相同(图3b),具有明显的(111)择优取向,与SEM结

果一致;同时,由于Cu、Ni金属的少量附着,并未观察到Cu和Ni的XRD峰。

2.2 电极电化学氧化还原性能测试

图4a和图4b显示了BDD、Cu/BDD和Ni/BDD三种电极分别在 $0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 与含有 $0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 和 0.01 M NaNO_3 溶液中的线性扫描伏安特性曲线(LSV),以分析不同电极还原 NO_3^- 性能。在 $0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中,3种电极在 $-2.0\sim 0\text{ V}$ 电位范围内均未观察到明显的还原峰,析氢电位随着BDD表面Cu和Ni的引入逐渐向正电位偏移,表明尽管采用Ni、Cu表面改性BDD表面会降低BDD电极的析氢电位,但在该电位范围金属催化剂并没有氧化还原反应。在含有 $0.1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 和 0.01 M NaNO_3 溶液中,3种电极的LSV曲线区别明显,BDD电极在 -1.2 V 处有仅有一微弱还原峰,而Ni/BDD和Cu/BDD电极分别在 -1.35 V 和 -1.55 V 左右出现了显著的还原峰,可能是 NO_3^- 在电极表面发生了还原反应。同时,由于经Ni、Cu修饰后的BDD电极表面更容易析氢,使更多氢原子富集在Ni、Cu修饰的BDD电极表面,有助于 NO_3^- 往低价态的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 转化。而BDD电极的 NO_3^- 还原峰在 -1.2 V ,峰值相对较弱,这可能是由于BDD电极的抑制析氢,促进 NO_3^- 还原为 N_2 ,所需电子转移较少,电流密度较小;同时,在Cu/BDD和Ni/BDD电极的LSV测量中,可以分别观察到电位为 -1.35 V 和 -1.55 V 时电流密度的增加(图4b),这可能是 NO_3^- 还原和HER的共同作用的结果。

图4c和图4d为BDD、Cu/BDD和Ni/BDD电极分别在 0.5 M NaOH 和含有 0.5 M NaOH 和 $0.5\text{ M NH}_3\text{-N}$ 溶液中的CV曲线,以分析不同电极氧化 $\text{NH}_3\text{-N}$ 性能。在电位扫描过程中,Ni的氧化态发生了变化,因此在 0.544 V (vs. Ag/AgCl)的电压下,通常可以在Ni(III)/Ni(II)氧化还原产生的阳极峰和阴极峰上找到明确的电流峰,以及Cu/BDD的Cu(I)/Cu(II)氧化还原产生的阳极峰。图4c中,Ni/BDD在Ni(III)/Ni(II)氧化还原峰处的最大电流密度为 $27.4\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,远高于BDD和Cu/BDD电极。这说明Ni/BDD的电子转移率更高。图4d显示了CV曲线随 $\text{NH}_3\text{-N}$ 氧化反应的变化,当施加的扫描电位达到 0.39 V (vs. Ag/AgCl)时,电极的电流密度不断增加,这说明 $\text{NH}_3\text{-N}$ 在较高的电位下发生氧化反应,从而提高了电流。但是由于铜的导电能力更强,Cu/BDD的氧化还原峰值电流也高于Ni/BDD。事实证明,金属掺杂可以显著提升电子传递性能和氧化还原反应电流。

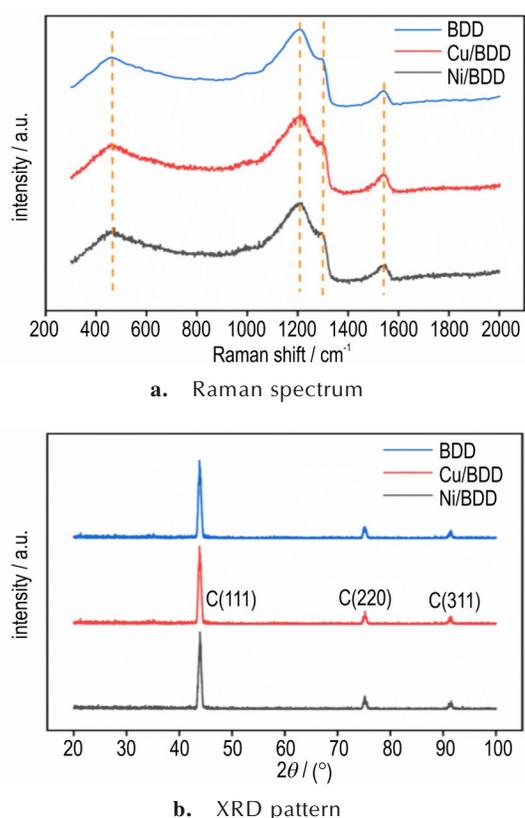


图3 Cu/BDD、Ni/BDD及BDD电极的拉曼及XRD表征
Fig. 3 Raman and XRD characterization of Cu/BDD, Ni/BDD and BDD electrodes

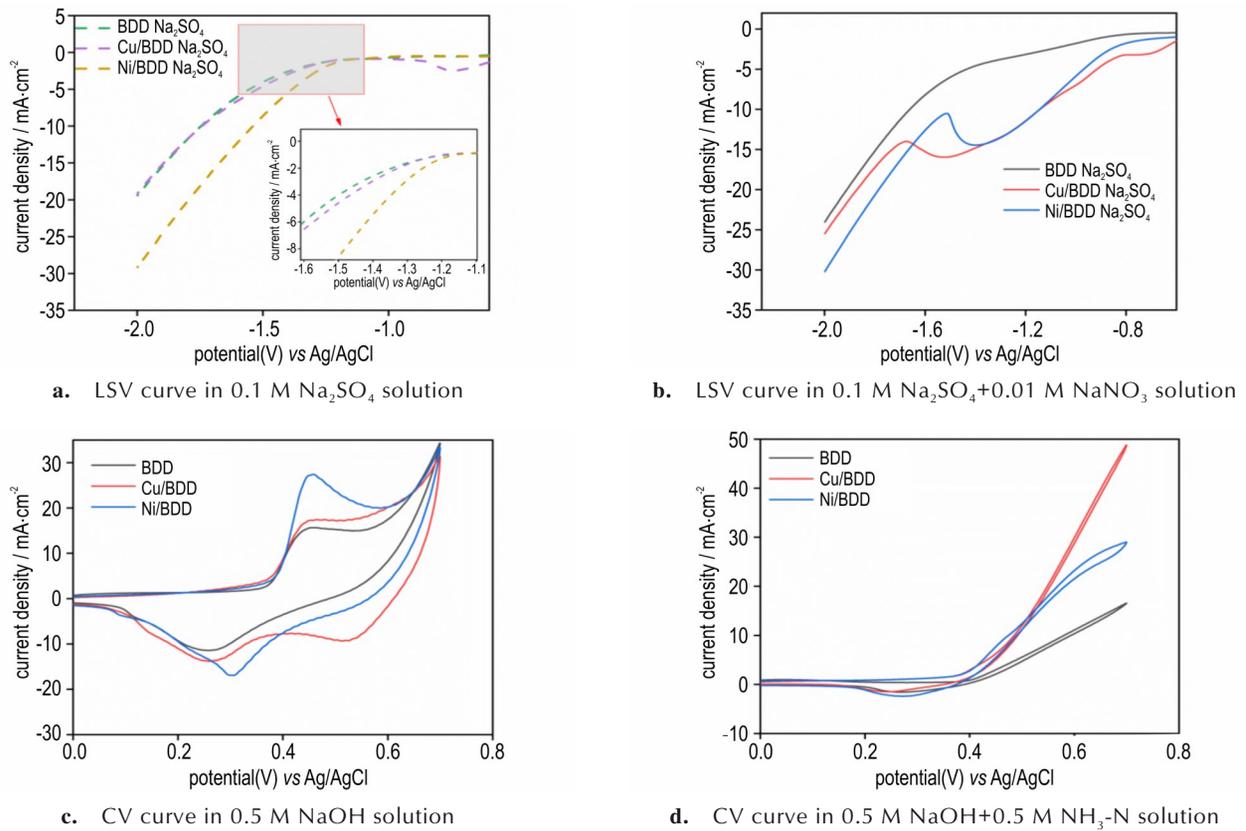


图4 BDD、Cu/BDD和Ni/BDD电极在不同溶液中的LSV及CV曲线

Fig.4 LSV and CV curves of BDD, Cu/BDD and Ni/BDD electrodes in different solutions.

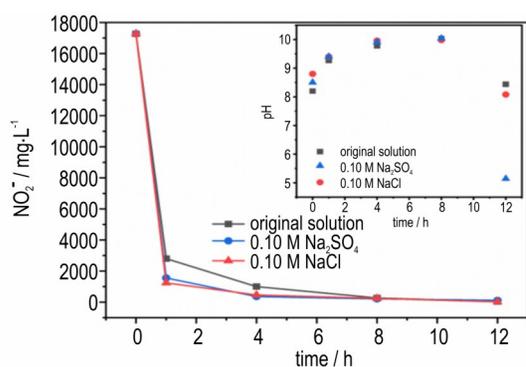
2.3 电化学降解性能

2.3.1 电解质对含氮化合物的降解效果

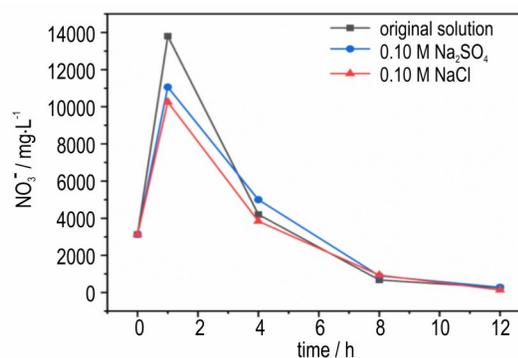
在采用BDD电极降解有机废水的研究中,Cl⁻及SO₄²⁻等离子经常被用于协同BDD电生·OH以提高对废水的降解效率。因此,实验首先研究了单室电解槽模式下电解质成分对废水降解效率的影响。实验所用的阴阳极均为BDD电极,电解质分别为添加了0.1 M NaCl和0.1 M Na₂SO₄的废水混合液,并选择经实验室长期优化后的电流密度(80 mA·cm⁻²)及温度(25 °C)对废水进行12 h的降解。

图5为含能材料废水经不同时间降解后NO₂⁻、NO₃⁻以及NH₃-N浓度随时间的变化趋势。在图5a中,经1 h降解后,NO₂⁻的浓度急剧下降,未添加电解质,添加0.1 M NaCl及添加0.1 M Na₂SO₄后对NO₂⁻的1 h去除率均接近或超过90%。其中,添加NaCl后去除效果最快,添加Na₂SO₄次之,未添加电解质效果最差。伴随NO₂⁻的下降,NO₃⁻的浓度急剧上升。图5b可以看出,其中未添加电解质的NO₃⁻浓度上升幅度最大,由降解前的3128 mg·L⁻¹升至13800 mg·L⁻¹,添加Na₂SO₄的次之,添加NaCl的上升最少。随后NO₃⁻的浓度随降

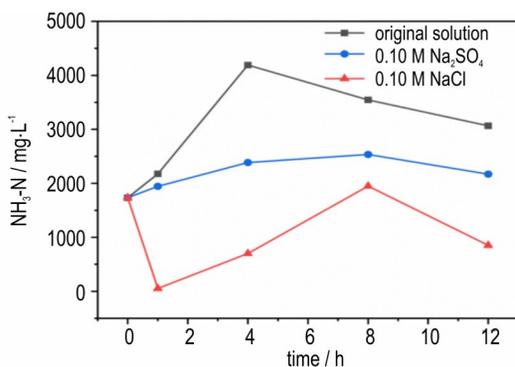
解时间的延长逐渐降低,经8 h降解后均已低于原始水样浓度,经12 h降解后其在原液,NaCl混合液和Na₂SO₄混合液中的浓度分别为260,140 mg·L⁻¹和280 mg·L⁻¹。在图5c中,NH₃-N的变化趋势随电解质的添加呈现明显差异,在原液和添加Na₂SO₄情况下NH₃-N的浓度先升高后降低,但添加Na₂SO₄的趋势更平坦。在未添加电解质情况下,NH₃-N的浓度经4 h后升至峰值后逐渐降低,但经12 h降解后仍高于原液未经降解时浓度,而添加Na₂SO₄的废水其NH₃-N浓度经8 h处理后升至峰值,12 h后为2170 mg·L⁻¹。在添加了NaCl电解质的废水中,NH₃-N的浓度经1 h降解后迅速降至54 mg·L⁻¹,之后出现先增加后降低的趋势,经8 h后到达峰值,12 h后又降至852 mg·L⁻¹。在含氮化合物转变的过程中,对收集的尾气进行了气相色谱分析,检测到的含氮气氛绝大多数为氮气(N₂),其余含氮气体可能低于检测下限在色谱中均未发现。对N₂的选择性计算结果如图5d所示,N₂的选择性随降解时间的延长逐渐增加,经12 h降解后均超过80%,添加NaCl后对N₂的选择性最好(96.78%),Na₂SO₄次之(88.39%),不添加电解质的最低(84.80%)。



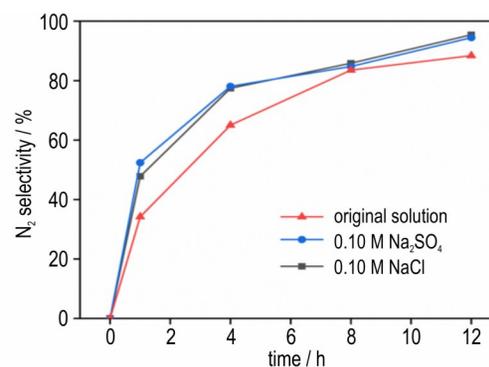
a. relationship between NO_2^- concentration and pH with time



b. relationship between NO_3^- concentration time



c. relationship between $\text{NH}_3\text{-N}$ concentration and time



d. relationship between N_2 conversion rate and time

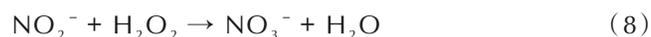
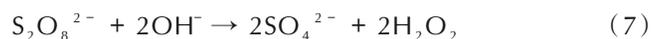
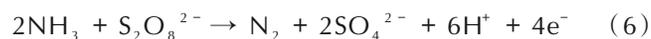
图5 添加不同电解质对含能材料废水含氮化合物降解性能的影响

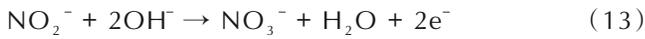
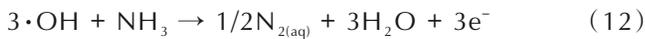
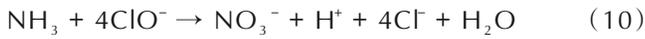
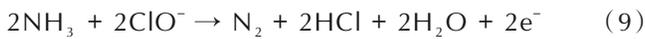
Fig.5 Effect of adding different electrolytes on degradation performance of nitrogenous compounds in wastewater containing energetic materials

以上实验结果表明NaCl的加入对含氮化合物的降解影响较大,对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除尤为明显。这主要是在电生 $\cdot\text{OH}$ 的作用下, Cl^- 被氧化为 Cl_2 ,随即与水反应生成强氧化性的 ClO^- , ClO^- 迅速将 $\text{NH}_3\text{-N}$ 氧化为 N_2 ,导致1 h后 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度大幅降低,在浓度梯度作用下促使 NO_3^- 向 $\text{NH}_3\text{-N}$ 转化。此外,根据反应(11、13、16、17), NO_2^- 在阳极大部分被氧化为 NO_3^- ,小部分在阴极转化为 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 N_2 。由反应(1~5)生成的强氧化剂(ClO^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)可促进 NO_2^- 向 NO_3^- 转化,因此添加了NaCl和 Na_2SO_4 后 NO_2^- 的去除速率较不添加电解质的快。随着 NO_3^- 的升高,阴极上加速发生多电子还原反应(14~15), NO_3^- 被逐渐转化为 N_2 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 。在强氧化剂(ClO^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)协同作用下, $\text{NH}_3\text{-N}$ 加速降解,同时 NO_3^- 还原速率加快,因此在加入电解质后 NO_3^- 浓度比无电解质时低;又因为 ClO^- 比 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 更易与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 反应^[26],在上述反应过程中更有利于 $\text{NH}_3\text{-N}$ 向 N_2 转化,因此在添加NaCl以后 NO_3^- 的浓度上升速率较添加 Na_2SO_4

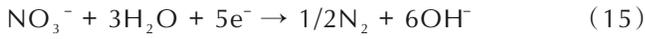
低,对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除速率更快;另一方面,加入 Na_2SO_4 电解质时 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的整体趋势呈现为缓慢上升再下降是由于 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 可能促进 NO_3^- 转化为 N_2 ^[6],从而减弱了 NO_3^- 向 $\text{NH}_3\text{-N}$ 转化。溶液中pH的变化(图5a插图)也证明了 NO_3^- 在阴极发生还原反应生成 OH^- 导致pH在前几个小时不断升高,随着 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度降低,溶液pH也随之降低;而原溶液与添加 Na_2SO_4 电解质溶液中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 降解缓慢,因而pH相对NaCl电解质溶液偏高。

在BDD阳极上可能发生的主要反应如下^[28-29]:





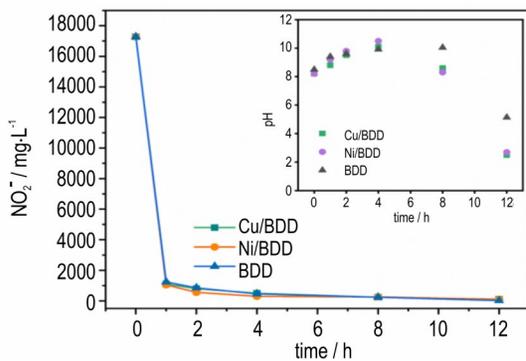
在BDD阴极上可能发生的主要反应如下：



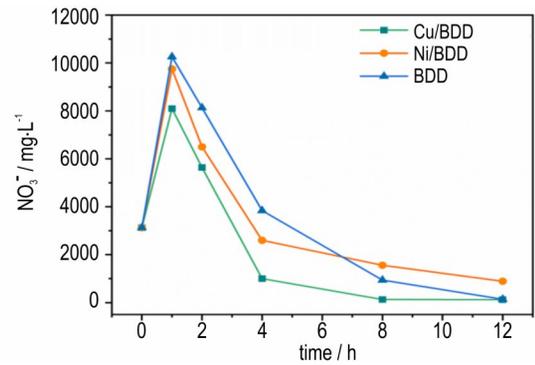
2.3.2 Cu、Ni修饰BDD阴极对含氮化合物降解的影响

BDD阳极协同其他阴离子可以实现对 NO_2^- 的快速去除,但由 NO_2^- 经阳极氧化转化的 NO_3^- 并不稳定,还会被阴极还原为 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 N_2 等,因此,选择合适的阴极匹配BDD阳极有望促进 NO_3^- 的转化并提高对 N_2 的选择性。采用电化学沉积法在BDD电极表面沉积了Cu、Ni催化剂,以Cu/BDD、Ni/BDD为阴极,BDD为阳极对含能材料废水进行降解,并选用0.1 M NaCl

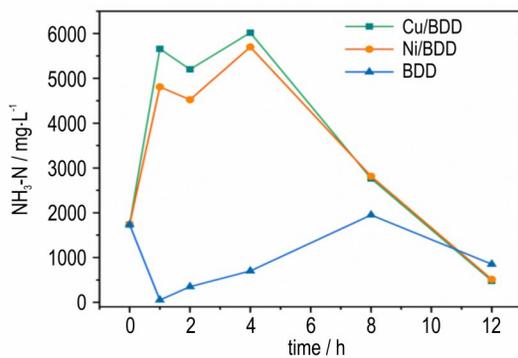
为电解质,降解效果如图6所示。从图6a可以明显看出,经Cu、Ni修饰后的BDD阴极对 NO_2^- 的转化影响不大,经1 h降解后对 NO_2^- 的去除率仍然为90%左右。而图6b和图6c表明Cu/BDD和Ni/BDD对 NO_3^- 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的转化影响较为明显,采用Cu/BDD和Ni/BDD电极作为阴极后,尽管仍有大部分 NO_2^- 在羟基自由基或活性氯基团的作用下氧化为 NO_3^- ,但废液中的 NO_3^- 浓度明显变低,其中Cu/BDD尤为突出,经1 h后 NO_3^- 的浓度为8000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右。同时,采用Cu/BDD、Ni/BDD阴极检出的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度明显增加,其中,经Cu/BDD阴极降解1 h后 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度已接近6000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,表明经金属修饰的BDD阴极较纯BDD阴极对高价氮化合物具有更强的还原性。经Ni/BDD、Cu/BDD及BDD还原的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 又经阳极氧化为 N_2 ,完成整个氮转化过程。由于Cu/BDD较Ni/BDD对高价氮成分具有更强的还原性,使得经Cu/BDD还原后的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度及对 N_2 的选择性(图6d,96.78%)高于Ni/BDD阴极(93.20%)和BDD阴极(94.20%)。随着 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度的变化,废液pH值



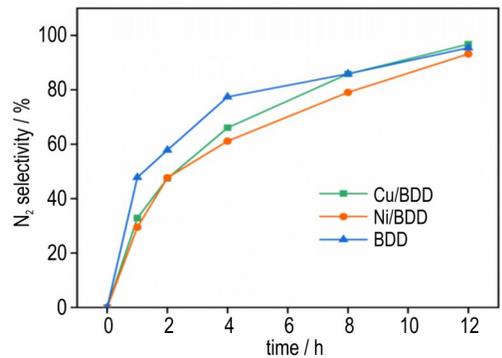
a. relationship between NO_2^- concentration and pH with time



b. relationship between NO_3^- concentration time



c. relationship between $\text{NH}_3\text{-N}$ concentration and time



d. relationship between N_2 conversion rate and time

图6 不同阴极对含能材料废水中含氮化合物降解性能的影响

Fig.6 Effects of different cathodes on the degradation performance of nitrogenous compounds in energetic material wastewater

也随之变化,进一步印证了氮的转化过程上述实验结果表明,以纯BDD为阴阳极时, NO_2^- 更趋向于在羟基自由基及活性氯基团等强氧化性基团作用下被直接氧化为 NO_3^- ,然后 NO_3^- 缓慢地被阴极或 H_2O_2 等还原为 N_2 ;而金属修饰BDD阴极更倾向于将高价氮(NO_3^- 或 NO_2^-)直接快速转化为 $\text{NH}_3\text{-N}$,然后再经阳极氧化为 N_2 。因此经过金属修饰的BDD电极(Cu/BDD 、 Ni/BDD)可以有效还原 NO_3^- ,从而促进废水中总氮的降解。

金属修饰阴极可以加速 NO_3^- 还原过程,对废水中氮转化起到促进效果。因此,金属修饰阴极的稳定性是制约其实际应用的重要因素^[30]。为此,对多次连续实验后 Cu/BDD 和 Ni/BDD 电极的形貌进行了表征测试,测试结果如图7所示。从图7a可以看出,使用后

的电极表面形貌没有明显变化,未发生起泡、膜层脱落等情况;而在高倍SEM图像中可以看出,BDD的晶体形貌也没有明显变化,且并未有化合物的沉积;图7b和图7c显示由于金属本身的微量电化学沉积,金属与BDD基体间的结合力不是太好,导致 Cu 、 Ni 金属颗粒在多次实验后负载量有少许减少,且 Ni 较 Cu 更为明显。尽管金属颗粒负载量随降解时间的延长有所减少,但仍能满足BDD基底的长期使用^[30],且后期会采用其他方法使金属颗粒锚定到BDD表面以增强金属颗粒与BDD基底间的结合力。综上,本文制备的金属修饰电极,不仅对含能材料废水中氮的转化有明显的实验效果,同时还具备较好的电极稳定性。

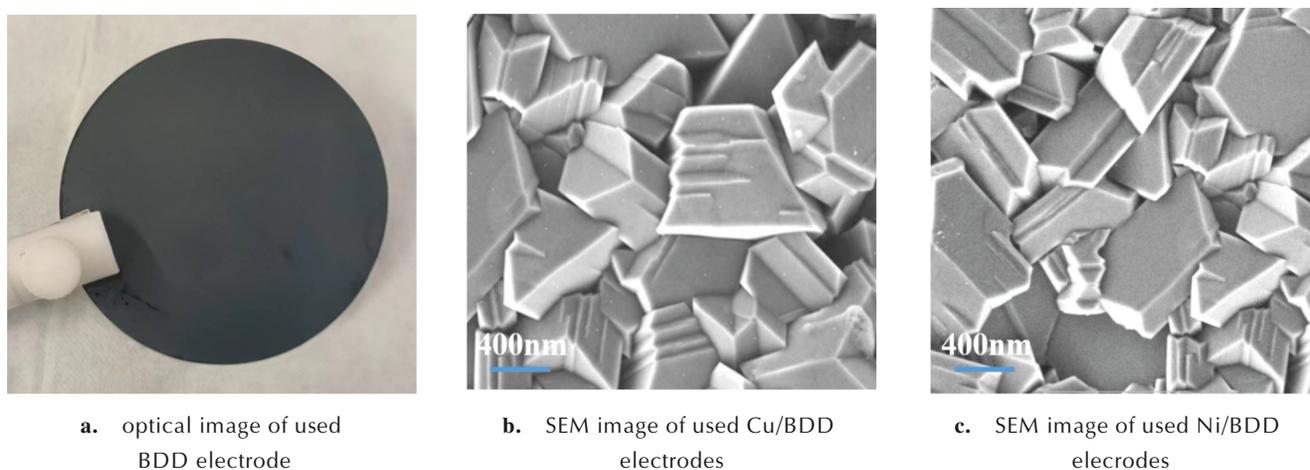


图7 使用后的 Cu/BDD 、 Ni/BDD 电极的光学图像及SEM表征

Fig.7 Optical images and SEM characterization of used Cu/BDD and Ni/BDD electrodes

2.3.3 含氮化合物在双室电解池中的降解

为避免含氮化合物副反应对降解效率的影响,本研究采用双电解池结构将阴阳电极用质子交换膜隔离,阳极分别采用BDD、 Cu/BDD 和 Ni/BDD 电极,阴极采用等几何面积的不锈钢电极,设置阴阳极间距为10 mm,在 $80 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度和 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下对废水进行降解。其中,阳极室中放入添加了 0.1 M NaCl 电解质的含能材料废水,阴极室中放入等体积的 $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 溶液,实验中仅对阳极室废水取样分析,实验结果如图8所示。在图8a中,1 h后 NO_2^- 浓度快速降至 $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下,而图8b和图8c显示, NO_3^- 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的浓度均迅速上升, NO_2^- 可能在阳极室发生了歧化反应并转化为 NO_3^- 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 。采用 Cu/BDD 或 Ni/BDD 阳极时 NO_3^- 浓度上升幅度明显低于BDD阳极时的水平,而 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的浓度变化正好相

反,表明 Cu/BDD 或 Ni/BDD 阳极可以促进 NO_2^- 往 $\text{NH}_3\text{-N}$ 转化,而活性氯基团又能促进 $\text{NH}_3\text{-N}$ 往 N_2 转化,因而可实现对含氮化合物的快速去除并提高对 N_2 的选择性。图8d计算结果表明,使用 Cu/BDD 阳极时对 N_2 的最终转化率为99.01%, Ni/BDD 阳极为98.35%,BDD电极为95.01%。同时,废液pH(图8a插图)在2 h后开始下降,与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的变化趋势一致。高价态的 NO_3^- 浓度在阳极室仍在降低,但并未检测到更高价态含氮化合物的存在,表明 NO_3^- 在阳极室发生了还原变化,这可能是由于BDD电极具有高的电化学窗口,可在BDD阳极生成大量 H_2O_2 将高价氮还原为 N_2 ^[6, 19]。因此,双电解池结构可以有效减小氮转化副反应,同时采用 Cu/BDD 阳极可以取得更好的氮转化效率。

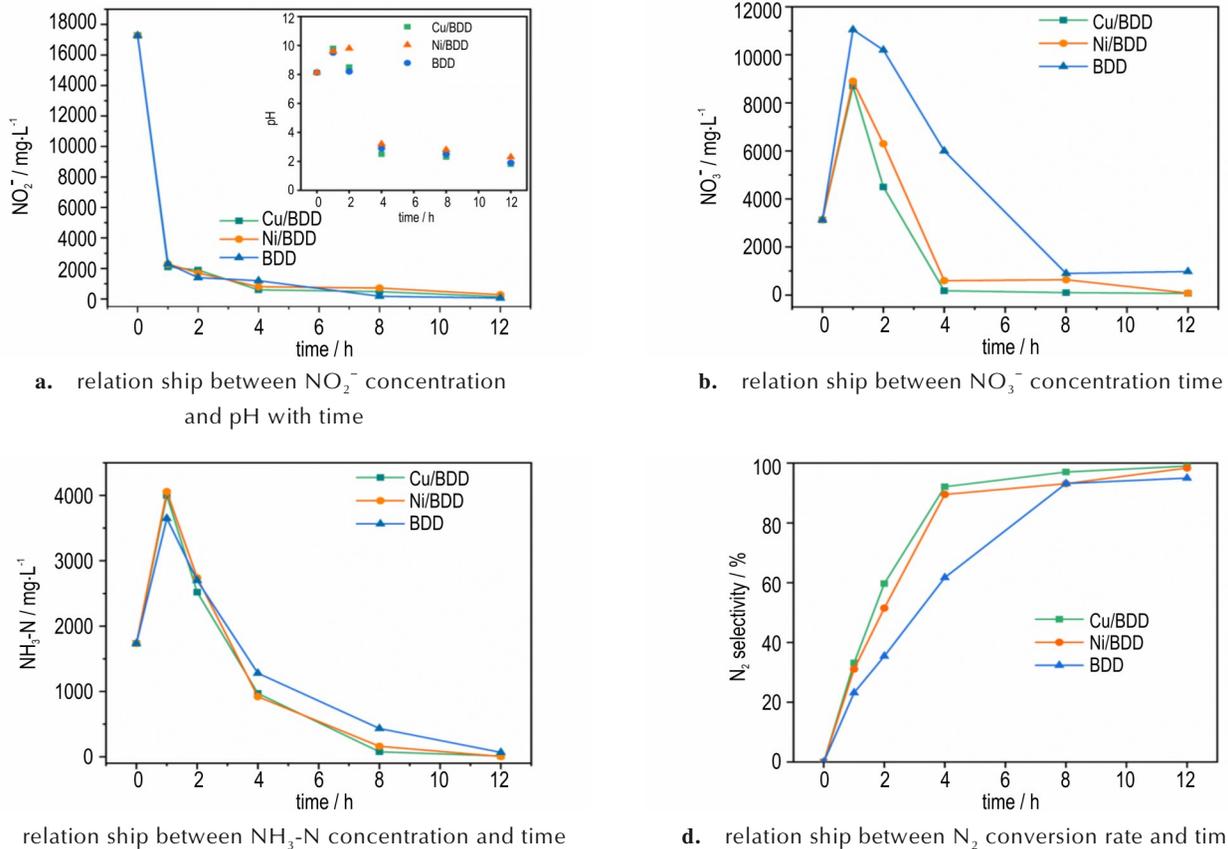


图8 双电解池体系下不同阳极对含氮化合物降解性能的影响

Fig.8 Effect of different anodes on the degradation of nitrogen-containing compounds in double electrolytic cell system

3 结论

首先通过HFCVD法制备了不同的BDD电极,并分析了其形貌及电化学氧化还原性能;同时还具体研究了电解质,Cu、Ni金属掺杂BDD电极分别作为阴阳极等对实际含能材料废水中含氮化合物降解处理性能的影响,主要结论如下:

(1) 在BDD电极表面沉积金属催化剂,制备了Cu/BDD, Ni/BDD电极,其表现出对硝酸盐还原和氨氮氧化良好的电化学性能。

(2) 与 Na_2SO_4 电解质相比,添加0.1 M NaCl可以提高溶液中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的降解,提升 N_2 的转化效率;在0.1 M NaCl电解质体系下, N_2 的转化率为96.78%,优于0.1 M Na_2SO_4 电解质(88.39%)和直接降解原溶液(84.80%)。

(3) 以Cu/BDD、Ni/BDD为阴极可加速 NO_3^- 还原过程;将 NO_3^- 直接快速转化为 $\text{NH}_3\text{-N}$,然后再经阳极氧化为 N_2 。在Cu/BDD阴极体系中 N_2 的转化率为96.78%,高于BDD阴极(94.20%)和Ni/BDD阴极(93.20%)。

(4) 双电解池结构体系下,以Cu/BDD、Ni/BDD电极为阳极可以显著提高 $\text{NH}_3\text{-N}$ 转化为 N_2 的降解速率,同时Cu/BDD电极的降解性能优于Ni/BDD电极;在Cu/BDD阳极体系中 N_2 的转化率为99.01%,高于Ni/BDD阳极(98.35%)和BDD阳极(95.01%)。

(5) BDD电极降解实际含能材料废水中含氮化合物的最佳条件:在双电解池体系中,在添加0.1 M NaCl,Cu/BDD阳极处理12 h后, N_2 的转化率接近为99.01%。

参考文献:

[1] GARCIA-SEGURA S, LANZARINI-LOPES M, HRISTOVSKI K, et al. Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 236: 546-568.

[2] SHRIMALI M, SINGH K. New methods of nitrate removal from water [J]. *Environmental pollution*, 2001, 112 (3) : 351-359.

[3] HEKMATZADEH A, KARIMI-JSDHANI A, TALEBBEYDOKHTI N, et al. Modeling of nitrate removal for ion exchange resin in batch and fixed bed experiments [J]. *Desalination*, 2012, 284: 22-31.

[4] REYTER D, CHAMOULAUD G, BÉLANGER D, et al. Electro-

- catalytic reduction of nitrate on copper electrodes prepared by high-energy ball milling[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006, 596(1): 13–24.
- [5] DASH B P, CHAUDHARI S. Electrochemical denitrification of simulated ground water[J]. *Water Research*, 2005, 39(17): 4065–4072.
- [6] LACASA E, CAÑIZARES P, LLANOS J, et al. Removal of nitrates by electrolysis in non-chloride media: Effect of the anode material [J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 80(3): 592–599.
- [7] ZHANG Z, XU Y, SHI W, et al. Electrochemical-catalytic reduction of nitrate over Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ catalyst in cathode chamber: Enhanced removal efficiency and N₂ selectivity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 290: 201–208.
- [8] REYTER D, BELANGER D, ROUE L. Nitrate removal by a paired electrolysis on copper and Ti/IrO₂ coupled electrodes-influence of the anode/cathode surface area ratio[J]. *Water Research*, 2010, 44(6): 1918–1926.
- [9] LI M, FENG C, ZHANG Z, et al. Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen using Ti/IrO₂-Pt anode and different cathodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(20): 4600–4606.
- [10] FERNANDES A, SANTOS D, PACHECO M J, et al. Nitrogen and organic load removal from sanitary landfill leachates by anodic oxidation at Ti/Pt/PbO₂, Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O₄ and Si/BDD [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 148: 288–294.
- [11] MATSUSHIMA J, SILVA W, AZEVEDO A, et al. The influence of boron content on electroanalytical detection of nitrate using BDD electrodes[J]. *Applied surface science*, 2009, 256(3): 757–762.
- [12] LACASA E, LLANOS J, CAÑIZARES P, et al. Electrochemical denitrification with chlorides using DSA and BDD anodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 184: 66–71.
- [13] DÍAZ V, IBÁÑEZ R, GÓMEZ P, et al. Kinetics of electro-oxidation of ammonia-N, nitrites and COD from a recirculating aquaculture saline water system using BDD anodes[J]. *Water Research*, 2011, 45(1): 125–134.
- [14] PÉREZ G, IBÁÑEZ R, URTIAGA A, et al. Kinetic study of the simultaneous electrochemical removal of aqueous nitrogen compounds using BDD electrodes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 197: 475–482.
- [15] ABDESSAMAD N, AKROUT H, HAMDIOUI G, et al. Evaluation of the efficiency of monopolar and bipolar BDD electrodes for electrochemical oxidation of anthraquinone textile synthetic effluent for reuse [J]. *Chemosphere*, 2013, 93(7): 1309–1316.
- [16] GHAZOUANI M, AKROUT H, BOUSSELM L. Efficiency of electrochemical denitrification using electrolysis cell containing BDD electrode [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 53(4): 1107–1117.
- [17] GHAZOUANI M, AKROUT H, JOMAA S, et al. Enhancing removal of nitrates from highly concentrated synthetic wastewaters using bipolar Si/BDD cell: Optimization and mechanism study[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 783: 28–40.
- [18] GHAZOUANI M, AKROUT H, BOUSSELM L. Nitrate and carbon matter removals from real effluents using Si/BDD electrode [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(11): 9895–9906.
- [19] PATRICIO J E-M, PAULINA A-P, BERNARDO A F-U, et al. Electrochemical production of hydrogen peroxide on Boron-Doped diamond (BDD) electrode[J]. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2022, 26(3): 100988.
- [20] KAPAŁKA A, JOSS L, ANGLADA Á, et al. Direct and mediated electrochemical oxidation of ammonia on boron-doped diamond electrode[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(12): 1714–1717.
- [21] DA SILVA J C O, SOLANO A M S, BARBOSA SEGUNDO I D, et al. Achieving sustainable development goal 6 electrochemical-based solution for treating groundwater polluted by fuel station[J]. *Water*, 2022, 14(18): 2911.
- [22] JINGJIN S, YANG Y, YINGNA J, et al. Improved NH₃-N conversion efficiency to N₂ activated by BDD substrate on NiCu electrocatalysis process[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 276: 119350.
- [23] RIBEIRO M C E, COUTO A B, FERREIRA N G, et al. Nitrate removal by electrolysis using Cu/BDD electrode cathode [J]. *ECS Transactions*, 2014, 58(19): 21.
- [24] KUANG P, NATSUI K, EINAGA Y, et al. Annealing enhancement in stability and performance of copper modified boron-doped diamond (Cu-BDD) electrode for electrochemical nitrate reduction [J]. *Diamond and Related Materials*, 2021, 114: 108310.
- [25] DING J, LI W, ZHAO Q L, et al. Electroreduction of nitrate in water: Role of cathode and cell configuration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 271: 252–259.
- [26] SINGH P, SINGH M K, BEG Y R, et al. A review on spectroscopic methods for determination of nitrite and nitrate in environmental samples[J]. *Talanta*, 2019, 191: 364–381.
- [27] 石慧. 纳氏试剂分光光度法与水杨酸分光光度法测定废水中氨氮的方法比对[J]. *皮革制作与环保科技*, 2024, 5(3): 19–21.
- SHI Hui. Comparison between Nessler's reagent spectrophotometry and salicylic acid spectrophotometry for the determination of ammonia nitrogen in wastewater [J]. *Leather Manufacture and Environmental Technology*, 2024, 5(3): 19–21.
- [28] AGUSTINA F, BAGASTYO A Y, NURHAYATI E. Electro-oxidation of landfill leachate using boron-doped diamond: Role of current density, pH and ions[J]. *Water Science and Technology*, 2019, 79(5): 921–928.
- [29] GHAZOUANI M, BOUSSELM L, AKROUT H. Combined electrocoagulation and electrochemical treatment on BDD electrodes for simultaneous removal of nitrates and phosphates [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(6): 104509.
- [30] KUANG P, NATSUI K, EINAGA Y, et al. Annealing enhancement in stability and performance of copper modified boron-doped diamond (Cu-BDD) electrode for electrochemical nitrate reduction [J]. *Diamond and Related Materials*, 2021, 114: 108310.

Using BDD Electrode for Electrochemical Treatment of Nitrogen in Real Energetic Material Wastewater

YOU Jia-jun¹, WANG Bing^{1,2}, XIONG Ying¹, WANG Jian³

(1. School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. State Key Laboratory for Environmental-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 3. College of Mathematics and Science, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The pilot-scale energetic material wastewater is a kind of wastewater which is extremely difficult to degrade, containing high concentrations of various nitrogen-containing compounds, such as ammonia nitrogen ($\text{NH}_3\text{-N}$), nitrite (NO_2^-), nitrate (NO_3^-), and other organic pollutants. To realize the efficient and directional removal of these nitrogen-containing compounds, boron-doped diamond (BDD) electrodes were prepared by the hot-filament chemical vapor deposition (HFCVD) method and utilized to degrade the wastewater. The effects of electrolyte composition and concentration, modified electrode type, and electrolysis device structure on the degradation efficiency were investigated. It demonstrated that adding 0.1 M sodium chloride (NaCl) electrolyte to energetic material wastewater could improve the selectivity of $\text{NH}_3\text{-N}$ direct conversion to nitrogen (N_2). Using Cu/BDD and Ni/BDD cathodes accelerate the conversion process of high-valent nitrogen to $\text{NH}_3\text{-N}$. Under the dual electrolysis cell structure system, employing Cu/BDD and Ni/BDD electrodes as anodes improve the degradation rate of $\text{NH}_3\text{-N}$ conversion to N_2 . Therefore, the approach utilizes metal-modified BDD electrodes as anodes, is expected to be a highly effective method in the rapid and selective degradation of energy material wastewater, especially when using 0.1 M NaCl as electrolyte.

Key words: BDD electrode; energetic material wastewater; electrochemistry

CLC number: TJ55; X703

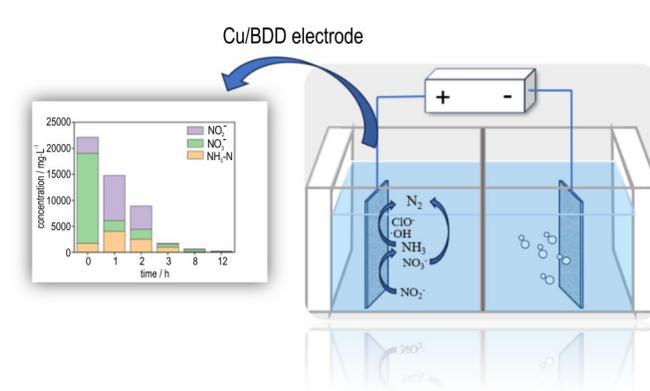
Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024092

Grant support: Supported by Sichuan Science and Technology Program (No. 2023NSFSC1990); National Natural Science Foundation of China (No. 62374140)

(责编: 高毅)

图文摘要:



This research focuses on the removal of wastewater containing nitrogen compounds from complex energetic materials using a BDD electrode. It covers the preparation and characterization of the electrode, the impact of experimental conditions and the possible transformation path of nitrogen. The study also examines the degradation process of nitrogen-containing compounds in the anode cell and compares the treatment effects of BDD electrodes modified by different metals as anode or cathode.