高盐水中硝酸根的电化学去除方法

顾雨薇, 李雪, 陈硕, 于洪涛*

大连理工大学环境学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024

* 联系人, E-mail: yuhongtao@dlut.edu.cn

2020-06-24 收稿, 2020-08-06 修回, 2020-08-07 接受, 2020-08-10 网络版发表

国家自然科学基金(21876021)资助

摘要 硝酸根去除是海水养殖尾水、反渗透浓水等高盐水处理的重要目标。由于高盐、低碳的特点, 微生物技术针对这类水的脱氮效果不佳。电化学还原脱氮可通过电子传递实现硝酸根到氮气的转化, 该过程要求较高的电导率且不受有机物含量限制, 因此特别适合处理此类水。本文简述了针对高盐低碳水电化学方法的比较优势, 介绍了电还原硝酸根过程机理和典型阴极材料, 分析了影响阴极性能的因素及其作用规律, 并对阴极阳极配合提高产氮气选择性进行了概述。最后总结了电化学去除硝酸根领域的研究进展并展望了发展方向。

关键词 高盐水, 硝酸根, 电化学, 氮气选择性

长期饮用硝酸盐浓度 $> 50 \text{ mg/L}$ 的水会导致高铁血红蛋白血症^[1]。为保证饮水安全, 世界卫生组织已经将饮用水中 NO_3^- -N的最高限值设置为 10 mg/L ^[2]。饮用水中硝酸盐一般来自作为水源的地下水或地表水。地下水中的硝酸盐主要来自农业活动^[3], 施用人造肥料使具有高稳定性和溶解性的硝酸根离子^[4]渗入土壤到达地下水。在世界许多地区, 地下水的硝酸盐污染已成为一个严重的问题^[5]。去除地下水中硝酸盐的方法包括离子交换、反渗透、电渗析、化学还原等。生活污水含有大量氨氮, 常规好氧微生物处理后将氨氮转化成硝酸盐, 如不经进一步处理排入地表水, 也可成为饮用水中硝酸盐的来源。针对生活污水去除硝酸盐的技术包括厌氧氨氧化、厌氧反硝化、短程氨氧化等。一般可以实现总氮低于 15 mg/L , 达标排放。

高盐水去除硝酸盐的目的和要求与地下水或生活污水不同。海水养殖尾水和反渗透浓水是典型的高盐水。养殖尾水中盐度为3.5%左右、碳氮比较低($<10:1$), 硝酸盐浓度超过 140 mg/L ^[6]时, 会出现养殖动物行动迟缓, 生长停滞的现象。《水族馆水生哺乳动物饲养水

质》SC/T 9411-2001要求氨氮($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$)和亚硝酸盐均为 $<1.2 \text{ mg/L}$, 但养殖系统中 NO_3^- -N的浓度可以积累到 $100\sim1000 \text{ mg/L}$ 。养殖动物在较高 NO_3^- 浓度下仍能生存可能是因为水生动物主要通过皮层从水中摄取硝酸盐, 而皮层对硝酸盐具有明显低渗透性^[7]。由于养殖海水需要循环利用, 因此去除硝酸盐的同时要保留其他盐离子。反渗透浓水一般通过蒸发法实现固液分离, 分离出来的盐渣包括硫酸盐、氯化物和硝酸盐, 如果能分离出纯度较高的硫酸盐或氯化物, 则可实现资源化利用。目前采用纳滤技术可将二价盐从一价盐中分离, 但硝酸盐和氯化物都是一价盐, 很难进一步分离。这些特殊要求导致针对地下水或生活污水的硝酸盐去除技术不适用于高盐水。

电化学方法有望满足高盐水去除硝酸盐的特殊要求, 但关于电化学脱氮的综述通常以地下水为处理对象, 未见以高盐水为重点的文章。本文针对高盐水中硝酸根的去除, 首先分析常见硝酸根去除方法的不足之处, 然后介绍电化学去除硝酸盐的原理、电极材料、性能影响因素, 最后综述目前电化学方法去除水

引用格式: 顾雨薇, 李雪, 陈硕, 等. 高盐水中硝酸根的电化学去除方法. 科学通报, 2020, 65: 2880–2894

Gu Y W, Li X, Chen S, et al. Electrochemical method to remove nitrate in high-salt water (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 2880–2894, doi: 10.1360/TB-2020-0766

中硝酸盐的研究进展, 希望推动针对高盐水的电化技术的发展。

1 去除水中硝酸根的方法对比

去除水中硝酸根的常见方法包括离子交换、反渗透、电渗析、活泼金属还原法、催化还原法、生物法等。

离子交换技术使用阴离子交换树脂, 通过与树脂中的氯离子或重碳酸根离子交换达到将硝酸根固定在树脂上, 从而从水中去除的目的^[8]。树脂被硝酸根饱和后, 可使用浓氯化钠或碳酸氢钠溶液反向交换, 使树脂再生^[9]。在这一过程中硝酸盐并没有分解, 同时再生过程中产生的废液含有高浓度的氯化钠和硝酸盐需要进一步处理, 这一方法并不适用于规模较大的水处理^[10]。

反渗透技术利用反渗透膜选择性地透过溶剂(通常是水)而实现硝酸盐从液体混合物中分离。电渗析技术是以电位差为推动力, 利用离子交换膜的选择透过性, 把硝酸盐从溶液中分离出来^[11]。反渗透和电渗析技术会使硝酸盐和其他离子(如 Cl^-)一起从水中去除^[12], 不适合应用在海产养殖水中。

活泼金属还原法是利用活泼金属(如Fe、Al、Zn、Cd、金属合金等)做还原剂, 还原去除硝酸盐。目前研究最多的是用铁粉还原去除水中的硝酸盐^[13~15], 硝酸盐主要被还原为氨, 并且会产生金属离子、金属氧化物和水合金属氧化物等二次污染物。反应过程中需要严格控制pH^[16], 催化剂投加量也较大^[17], 高成本和复杂操作限制了其实际应用。

催化还原法去除硝酸盐是在1989年由Vorlop和Tacke^[18]提出的, 以氢气、甲酸、甲醇等物质做还原剂, 并在Pd-Cu、Pd-Me等双金属催化剂的作用下将硝酸盐转化为氮气或氨氮。催化还原法所需要的操作条件比较苛刻, 催化反应的活性和选择性对溶液的pH、Pd-Cu、Pd-Me等双金属催化剂投加量和硝酸盐初始浓度等反应条件比较敏感^[19]。所以在实际应用中, 催化剂的活性选择性受水质因素的影响很大, 大规模地运用催化还原技术去除硝酸盐有待完善。

生物反硝化技术即反硝化细菌在缺氧条件下将硝酸盐作为终端电子受体, 使其逐步还原成为 N_2 的过程^[20,21], 根据碳源的不同, 可分为自养反硝化和异养反硝化两种。生物反硝化过程被广泛应用于城市污水处理厂对生活污水进行处理, 处理水质中硝酸盐可以达到《城镇污水厂污染物排放标准》GB18918-2002中的

一级A的排放标准。但生物反硝化过程也存在不能适应高盐环境、污泥量大且需后续处理、停留时间长、需外加碳源等问题^[22,23], 所以不能用于处理海水养殖水和反渗透浓水中的硝酸盐污染。

电化学还原硝酸根第一步是水相中 NO_3^- 吸附在电极表面, 然后与阴极材料传递的电子外加水溶液中的质子(H^+)反应生成 NO_2^- (反应式(R1))^[24], 这一步是整个反应过程的速率决定步骤^[25,26]。生成的 NO_2^- 通过直接电荷转移反应(R2)形成 NO_2^{2-} , NO_2^{2-} 迅速水解($k = 1.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$)并产生吸附的NO(反应式(R3))^[27]。吸附在电极表面的NO和水溶液中溶解的NO通过电荷转移生成 N_2O (反应式(R4), (R5))^[28], N_2O 通过电化学还原反应(R6)生成 N_2 析出^[29]。

电化学还原硝酸根的目标是生成无毒的 N_2 , 但目前氨和亚硝酸盐是两个主要最终产物, 对于硝酸盐还原产生的部分氨根, 可通过与阳极氧化高盐水中的 Cl^- 生成的 HClO 、 $\text{Cl}\cdot$ 或 $\text{ClO}\cdot$ 反应生成氮气^[31~33](图1(b)), 通过阴阳极的配合提高 N_2 的选择性。

通过上面的原理分析, 电化学法中 NO_3^- 通过电子和质子转移过程可以被分解产生无毒的 N_2 ^[34], 可以选

图1 硝酸盐阴极还原机理图(a)^[30]以及氨阳极氧化机理图(b)
Figure 1 Mechanism diagrams of nitrate reduction at cathode (a) and ammonia oxidation at anode (b)

择性去除 NO_3^- . 应用在高盐水中, 高盐水中的盐分可以作为电解质提高电导率, 存在的 Cl^- 在阳极氧化生成 HClO 、 $\text{Cl}\cdot$ 或 $\text{ClO}\cdot$ 参与反应, 提高硝酸根转为 N_2 的选择性, 电化学法可以应用于处理海水养殖水和反渗透浓水中的硝酸盐污染.

2 电化学还原硝酸根可用的阴极材料及电极结构

电极材料是电化学还原硝酸根的核心. 阴极材料的选择会直接影响电化学还原硝酸根的 N_2 选择性、电流效率和反应动力学等. 近年来研究中使用的阴极材料可分为金属材料、碳材料和负载型电极材料等.

2.1 金属材料

硝酸盐是有氧环境中最稳定的含氮化合物形式, 硝酸盐最低未占据分子 π^* 轨道($\text{LUMO}\pi^*$)的能量较高, 这使得电荷注入 π^* 轨道困难^[35,36], 所以硝酸根还原较困难. 但也有研究显示, d轨道电子能促进硝酸根 $\text{LUMO}\pi^*$ 轨道的电荷注入^[37], 所以具有高度占据的d轨道和未封闭的d轨道壳造币金属(Cu 、 Ag 、 Au)和铂类金属(Ru 、 Rh 、 Ir 、 Pd 、 Pt)在电催化还原硝酸盐上被广泛研究^[38].

2.1.1 造币金属

造币金属由于其优秀的电催化性能和稳定性而成为极好的材料. 块状 Cu 电极还原硝酸根具有过电势低^[30]、对硝酸盐的吸附强的特点, 这有利于亚硝酸盐的形成^[39]. 与 Ag 和 Au 相比, Cu 电催化还原硝酸盐为亚硝酸盐的动力学常数较大^[26]. 但 Cu 电极长时间电解会将亚硝酸盐转化为氨^[40,41], 当电解电位恒定时, 氨气向氮气的电化学氧化非常困难^[42]. 随着反应的进行, 溶液的 pH 升高会导致 Cu 表面钝化, 影响电催化活性^[43]. 所以 Cu 在应用中多与其他材料相配合减少氨的生成和表面钝化, 提高对氮气的选择性.

2.1.2 铂族金属

铂族金属耐蚀性强、电催化活性高, 既可作为阳极, 又可用作阴极, 电催化还原硝酸根活性顺序为 $\text{Rh} > \text{Ru} > \text{Ir} > \text{Pd} > \text{Pt}$ ^[26]. 与 Rh 、 Ru 、 Ir 和 Pt 相比, Pd 具有最高的还原 NO 为 N_2 的选择性^[44], 在碱性溶液中电位低于0.1 V的条件下, Pd 选择性的还原 NO 为 N_2 的法拉第效率可以达到95%^[45]. 金属 Pd 电极单独应用时对 NO_3^- 还原的活性很小, 这可能是因为相比于 NO_3^- , 氢在 Pd 上的吸附焓较高, 在强氢覆盖的电位下, 电极的硝酸盐还原

作用会受到抑制^[26,46]. 所以 Pd 一般和其他具有高 NO_3^- 还原为 NO_2^- 活性的金属材料(如 Cu)配合, 构建双金属催化剂提高 NO_3^- 的转化率.

2.1.3 其他金属电极

电极材料的选择要面向实际应用, 造币金属和铂族金属在水处理应用中成本较高, 其他相对廉价的金属如铁和钛也被广泛研究. Li 等人^[47]用 Ti/TiO_2 纳米管阵列做阳极, 比较了 Fe 、 Al 、 Cu 和 Ni 阴极还原硝酸盐的性能, 去除性能依次为 $\text{Fe} > \text{Al} > \text{Cu} > \text{Ni}$. 与 Al 、 Cu 和 Ni 阴极相比, Fe 阴极将硝酸盐转换为氮气或副产物的负电位值(-1.35 V)较小, 有利于硝酸盐去除效率的增加. Li 等人^[48]将 Fe 电极的 NO_3^- 还原曲线与 Pd 和 Cu 的曲线进行对比, 认为 Fe 阴极上的 NO_3^- 还原也通过连续反应机制发生^[49]. 根据实验结果计算发现 NO_2^- 还原的速率常数是 NO_3^- 还原为 NO_2^- 的速率常数的37倍, 所以 Fe 电极更有利于 NO_2^- 还原. 有研究表明, Fe 阴极还原硝酸根主要生成氨^[50], Fe 阴极还原 NO_3^- 生成的氨可以利用阳极产生的活性氯氧化去除, 用 Fe 作阴极、 $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Pt}$ 做阳极, 处理水中硝酸盐浓度从100.0降到7.2 mg/L ^[48].

与 Cu 和 Fe 相比, Ti 的催化活性较低. Ma 等人^[51]对比了纯金属 Ti 、纳米钛和低电流再氧化纳米钛电极去除硝酸盐的能力. 发现钛电极对硝酸盐的转化率只有37.9%, 但纳米钛和低电流再氧化纳米钛电极提高了硝酸盐的转化率(65.8%, 94.6%). 这可能是因为电极表面形成 TiO_2 纳米管, 增加了其比表面积、孔体积和表面能, 从而促进了硝酸盐的还原. 所以可以用阳极氧化金属 Ti 在其表面形成 TiO_2 纳米管层的形式来提高对硝酸盐的电化学还原能力, 但基于目前的研究发现纳米钛电极主要将硝酸盐还原为氨^[52]. 以 TiO_2 纳米管做阳极, 活化 Cl^- 产生 HOCl 、 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{ClO}\cdot$, 氧化 NH_4^+ 等阴阳极协同作用去除硝酸盐的研究越来越多.

金属材料单独使用对硝酸盐的催化性较单一, 存在 N_2 选择性不高的问题, 开展了大量金属作为基底、形成合金或金属配合物、不同金属以纳米颗粒的形式组合负载在载体上的研究.

2.1.4 双金属催化剂

两种金属间形成金属键可使电子密度发生变化, 这种电子扰动会改变金属间的电子相互作用. 当催化活性高的金属与氮气选择性强的金属结合成双金属作为电化学还原硝酸盐的电极材料时, 它既可以维持高催化活性也能够保证氮气选择性, 且在保证电极吸附性的同时使电极不易中毒失活. 双金属的催化性能与

金属种类、组分含量以及结构有关。

因为铂族金属(Pt、Pd)具有较高的氮气选择性,含铂族金属的双金属催化剂电化学还原硝酸盐被广泛研究。Rh金属中加入Pt形成PtRh双金属阴极,电还原硝酸盐过程中在阴阳极都检测到了中间产物NO、N₂O,而使用其组分单金属时,只在阴极检测到中间产物。这说明双金属的抗中毒能力要好于单金属^[53],但PtRh双金属电极主要的还原产物仍为氨氮。而Pt与Cu合成的PtCu双金属催化剂电极具有较高的N₂选择性,同时反应动力学常数增加。在Cu/Pt(100)电极上,Cu位点能够将NO₃⁻还原为NO₂⁻,然后NO₂⁻被吸附到Pt(100)表面进一步还原,从而实现了在碱性溶液中将硝酸盐还原为氮气^[54]。PtSn双金属电极对氮气也具有一定的选择性,在PtSn电极上,主要的气体产物是N₂O,它可以在Pt位点上进一步还原为N₂^[29]。PdSn双金属的电化学行为与PtSn双金属相似,经电化学预处理后的PdSn双金属电极使得硝酸盐还原电流增加数倍,氮气的选择性也增加到51%^[55,56]。

单金属Cu作为阴极电化学还原硝酸盐时,在碱性电解液环境中还原产物主要是氨,电极会被腐蚀。这是由于Cu电极在电催化反应过程中会以氧化物的形式存在,当溶液中有铵根时,铜的氧化层会形成可溶性的[Cu(NH₃)₆]²⁺。而在单金属Cu中加入另一种金属制备双金属电极,可以提高氮气的选择性,减少氨的形成,避免了可溶性[Cu(NH₃)₆]²⁺的形成,在一定程度上可以解决腐蚀问题。如双金属Cu₇₀Ni₃₀电极比单金属Cu具有更强的耐腐蚀性,NO₃⁻的去除率达到92%,且能够100%转化为氮气,能量消耗也小于使用单金属电极^[57]。在钯铜双金属中,钯是晶格较小的贵金属,铜是晶格较大的活泼金属,二者之间形成异核金属键,因此能体现出Cu、Pd各自的特性。将少量的Pd加入到Cu中,发现电极的平衡电势降低,电催化还原硝酸盐的活性增强^[58]。在CuPd电极上,Cu作为启动因子,提高硝酸盐还原限速步骤的速率,如离子吸附等,而Pd的活性位点能够将中间产物选择性还原为氮气,目前Pd和Cu组合制备双金属材料受到广泛的关注。

在双金属催化剂中,两种金属的含量配比对于电极的性能起重要作用。每种金属都发挥着自身的作用,比如吸附硝酸盐、加快还原速率、吸附氢原子、提高选择性等,其在双金属中含量越高越能发挥本身特性。对低含铜量(<50%)、中含铜量(50%~70%)和高含铜量(70%~90%)的CuNi双金属电极性能进行比较,发现高含

铜量的双金属电极尤其是Cu₈₀Ni₂₀和Cu₉₀Ni₁₀有优异的还原硝酸盐的性能,其还原效率高、稳定性好、选择性高,硝酸盐几乎全部转化为NH₃^[59]。因为在CuNi双金属中,铜位点的作用是吸附硝酸根,镍位点的作用是吸附氢原子,在硝酸盐还原中污染物的吸附是第一步,高含铜量有助于吸附反应。对于CuSn双金属电极,Sn的含量增加到10wt%(质量百分比,下同)时,CuSn电极的还原速率加快,氮气的选择性也增强^[60]。但当含Sn量超过49wt%,双金属的电化学行为几乎和纯Sn相同^[61]。CuPd双金属催化剂活性最好时是在含铜量为84%左右,且范围很小。当Cu的含量过高时,N₂O的产量增加,该中间产物很难被Pd活性位点吸附,从而影响其进一步还原^[26]。钯能够影响铜表面氧化还原动力学,并改变了氧化物的热力学稳定性。随着钯含量升高,铜表面的氧化还原电位也随之升高。当钯含量高于最优比例16%时,导致电极表面氧化铜不稳定,双金属的催化活性降低^[62]。

不同的电催化行为与双金属的结构也存在相关性,Mattarozzi等人^[63]对比了致密CuZn与多孔CuZn的性能,结果表明多孔CuZn电极抵抗中毒的能力更强。这是由于多孔电极的比表面积要远大于致密型电极,当电极被中间产物覆盖失活时,多孔电极表面积大,仍有较多未被覆盖的活性位点。研究发现与致密型CuNi双金属电极相比,多孔CuNi电极具有更好的还原硝酸盐能力,因其过电压较低且峰电流值明显提高^[64]。Comisso等人^[65]比较了多孔CuNi与多孔CuRh的性质,虽然CuNi电极的敏感性稍低,但在多数条件下,它的稳定性是最好的。可以看出,结构的变化对催化性能的影响与电极材料等其他因素也具有一定的关联性。

虽然双金属催化剂与单金属相比,提高了对硝酸盐的氮气选择性,但在长期电解过程中,也会存在金属浸出的问题。金属浸出会改变双金属组成,使得电极的催化性能下降,所以亟须提高双金属催化剂电极的稳定性。

2.2 碳材料

目前,用于电催化反硝化的非金属材料主要为碳材料,其具有导电性能好、比表面积大、化学稳定性高、来源广泛等优点。

常用的碳材料有石墨、碳毡、碳纳米管、多孔碳、生物质碳等。大部分碳材料对NO₃⁻还原具有弱电催化响应和较慢的动力学速率^[66]。Bouzek等人^[43]用循环伏安对石墨电极的硝酸盐还原性能进行研究,实验数据显示石墨对硝酸盐还原效率很低。碳材料单独应

用在电化学还原硝酸盐上的研究较少,目前其主要作为电催化纳米颗粒的载体,用于电化学还原硝酸盐过程中。

硼掺杂金刚石(boron-doped diamond, BDD)因具有较宽的工作电位窗口,在高酸和碱性介质中也具有很高的稳定性,对大多数类型分子的弱吸附^[67-69]等优异的电化学性能而被认为是研究硝酸盐还原极佳的电极。Tenne等人^[70]首次报道了金刚石材料在硝酸盐电化学还原中的应用。Georgeaud等人^[69]利用BDD电极电催化还原处理2200 mg/L的硝酸盐模拟废水,最适条件下硝酸盐的出水浓度低于50 mg/L,产物中没有 NO_2^- -N和 NH_4^+ -N,能耗低于25 kWh/kg NO_3^- 。BDD电极既可以做阳极又可以做阴极,做阳极时在合适的电位下BDD可以产生 $\text{OH}\cdot$,利用 $\text{OH}\cdot$ 氧化氨生成氮气;当电解液中存在 Cl^- 时,可以通过产生的 HOCl 氧化氨生成氮气^[71]。但是,由于价格昂贵、电极面积难以扩大,BDD电极的应用受到限制^[72]。

2.3 负载型电极材料

相比于整体结构的金属电极,通过减小催化剂的粒径,可以获得比表面积大、表面能大、具有较高活性的催化剂材料,这些材料负载在载体上可以应用于电化学研究。但在负载过程中会存在催化剂分散不均匀、颗粒大小难控制、催化剂易脱落的问题,所以基底材料的选择对电化学还原硝酸盐有显著影响。

2.3.1 催化活性载体

常用作载体的活性材料包括碳材料和金属材料。将催化剂负载到碳基体上,既利用了催化剂的催化性能,也结合了碳材料比表面积大、导电性好等优点。活性炭材料具有很好的吸附性,Pt负载在活性炭上做电极(Pt_{10}/C)还原硝酸根通过吸附和电化学还原的共同作用硝酸盐去除效果增强^[73]。碳纳米管具有机械强度高、比表面积大、导电性良好且稳定性强的特点,将 CuO_x 均匀分散到碳纳米管表面形成的电极显示出极好的电化学活性^[74]。将PdSn负载到活性炭纤维上,增大电极的比表面积使活性位点增多,最终硝酸盐的去除率达到96%以上^[75]。有序介孔碳孔径均匀且结构规则利于增加催化剂的分散程度,且使催化剂分散均匀。催化剂的尺寸越小,分散程度越高,催化活性越强。如以负载纳米零价铁的有序多孔碳($n\text{ZVI}@ \text{OMC}$)作为阴极,阴极表面积可以达到660~830 m^2/g ,铁催化剂的尺寸为3~9 nm,纳米零价铁促进氢的快速生成,使N-O键快

速裂解,最终氮气的选择性可以达到74%以上^[76]。Xu等人^[77]利用模板自组装的方法将高度分散的催化剂金属固定到氮掺杂有序介孔碳上(nitrogen-containing ordered mesoporous carbon, NOMC),制备出PdCu NCs-NOMC催化剂。合成的PdCu纳米晶体尺寸为8~16 nm,且均匀地嵌入到有序介孔碳中,表面积高达743 m^2/g ,有效增加了阴极的活性位点。在处理硝酸盐浓度<100 mg/L的水中,硝酸盐去除率达到90%以上,氮气的选择性在60%以上,且在10次重复实验后仍具有良好的催化稳定性。

金属材料因具有良好的导电性常用作阴极载体。以Ti板为载体的电极,负载不同的催化剂如 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ti}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ ^[78]、PdCo/Ti、PdCoCu/Ti^[26],对电催化还原硝酸盐都有很好的效果。Shen等人^[79]以泡沫镍(nickel foam, NF)为基底,利用两步电沉积法制备了Cu/Pd修饰的泡沫镍电极(Cu/Pd-NF),泡沫金属的多孔结构为反应提供更多的活性位点。该电极处理含有100 mg/L的硝酸盐氮溶液,硝酸盐去除率达到97%,氮气的选择性达到99%,且具有长期稳定的点催化活性。

2.3.2 惰性载体

惰性材料的表面特性能够促进硝酸盐的还原,也可使催化剂均匀分散。将双金属催化剂负载到惰性载体上,催化剂的反应活性和选择性发生了显著变化。Gayen等人^[80]研究了电化学膜在去除硝酸盐领域的适用性,将Pd-Cu和Pd-In分别负载到亚氧化钛微滤膜上,实现了流动态电化学还原硝酸盐,以此增强物质传递,提高氮气选择性。Pd-Cu/ $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 电极对硝酸根的转化率达到67%以上,产物中氨氮含量<2%,且能耗较低。Lei等人^[81]依次将Pd、Cu负载到多孔 TiO_2 基底上制成Cu-Pd-TNPs电极,多孔的 TiO_2 增加了电极的表面积,Pd、Cu纳米颗粒提高了电极的催化活性和氮气选择性。利用该电极处理废水,硝酸盐几乎全部去除,且只产生少量的氨氮,几乎检测不到亚硝酸根。

催化剂以载体材料作为支撑发挥电还原硝酸盐的作用。在这个过程中,催化剂脱落是突出的问题。如何加强催化剂与载体间的相互作用是未来研究的方向,同时开发成本低、性能较好且适合工程应用的载体材料是不变的目標。

2.4 电极结构和反应方式

电极的结构可以为平板电极、颗粒堆积电极、多孔平板电极、三维立体电极和膜电极等,不同结构的

电极应用在硝酸根去除中的方式也存在差异。硝酸盐处理中应用较多的电极结构为平板电极, 平板电极主要应用在序批式反应器中, 在该装置中含有硝酸盐的污水流经电极表面, 硝酸根被电极表面的催化剂催化还原。颗粒堆积电极作为阴极多用于构建填充床反应器, 污水充分地具有催化还原硝酸盐性能的颗粒或圆球接触, 通过增加阴极的活性面积和传质的方式提高硝酸根的去效率。颗粒堆积电极需要保证颗粒之间和颗粒与阴极板之间的充分接触, 因为松散接触可能会导致电极内阻增大, 能耗增加。多孔平板电极(金属网)、三维立体电极(Cu泡沫、Ni泡沫、Fe泡沫等)和膜电极(CNTs、TiO₂反应性电化学膜)可以构建流通式反应器, 含有硝酸盐的污水从电极内部流过, 利用电极内部的孔道增强传质。与平板电极相比, 这些电极的有效面积和催化位点增加, 电催化还原效率增加。

3 阴极还原硝酸根产氮气性能影响因素和规律

用于评价电极材料性能的指标包括N₂选择性、NO₃⁻转化率、电流效率、能耗、动力学常数和电极使用寿命等, 计算公式如下:

$$S_{N_2}(\%) = \frac{C_{(NO_3^-)_0} - C_{(NO_3^-)_N} - C_{(NO_2^-)_N} - C_{(NH_4^+)_N}}{C_{(NO_3^-)_0}} \times 100, \quad (1)$$

$$S_{(NO_3^-)}(\%) = \frac{C_{(NO_3^-)_0} - C_{(NO_3^-)_N}}{C_{(NO_3^-)_0}} \times 100, \quad (2)$$

$$\varphi = \frac{nF\Delta v}{Q}, \quad (3)$$

$$EC = \frac{E_{cell}It}{V_s}, \quad (4)$$

其中, S_{N_2} 和 $S_{(NO_3^-)}$ 分别为N₂选择性和NO₃⁻转化率; $C_{(NO_3^-)_0}$ 为NO₃⁻的初始浓度; $C_{(NO_3^-)_N}$ 、 $C_{(NO_2^-)_N}$ 和 $C_{(NH_4^+)_N}$ 分别为反应完成后溶液中剩余的NO₃⁻、NO₂⁻和NH₄⁺的浓度; φ 为电流效率; n 为交换的电子数, F 是法拉第常数(96485 C/mol); Δv 是消耗的反应物的摩尔数; Q 为测得的电荷; EC 为电能消耗(kWh/m³); E_{cell} 为电势(V); I 为电流(A); t 为反应时间(h); V_s 为溶液处理量(m³)。

目前, 电化学去除硝酸盐更希望生成无害的氮气,

但这一过程会受到很多因素的影响, 如pH、电流密度、硝酸盐的浓度等。这些影响因素并不是单独作用的, 在同一个系统内, 电极性能的变化是它们共同作用的结果。所以想要获得最优的处理效果, 了解各个因素对系统的基本影响规律很重要。

3.1 pH对产物选择性和动力学的影响

反应体系的pH显著影响反应过程中的还原效率和产物的选择性。(1) 在酸性介质中, 大量的氢吸附在电极表面, 氢吸附阻止了电极表面NO₃⁻的存在, 与NO₃⁻争夺电子, 阻碍了硝酸盐的还原^[46], 使得酸性介质中硝酸盐还原的反应动力学常数较小^[82,83]。(2) 随着反应的进行, 溶液pH增加^[84]。碱性条件有利于氧化物质(OH、OH⁻、O_x⁻)的吸附, 这些氧化物吸附在电极表面的活性位点上, 导致NO₃⁻和NO₂⁻的吸附受到抑制, 电极对硝酸盐的催化还原活性降低^[85]。(3) 酸性条件有利于电极表面对氢的吸附, 从而使电极表面处于还原态, 有利于N-H键的形成, 能够促进NH₄⁺的生成^[86], 碱性条件更有利于NO₂⁻的累积^[87-89]。(4) 有研究显示, pH在0~4时, 水合氢离子为质子供体, NO₃⁻的还原速率与初始溶液中水合氢离子的浓度成正比; 在pH>4时, 水分子为质子供体, NO₃⁻还原速率不依赖于pH^[90]。但pH对NO₃⁻还原效率的影响还因电极材料不同而产生差异, Li等人^[31]以Cu-Zn为阴极、Ti/IrO₂-Pt为阳极时发现, 在低pH 4.0~4.8时, 硝酸盐还原速率是最低的, 在高pH 9.2~10.1时, 硝酸盐还原率最高。而以Co₃O₄-TiO₂-PVP为阴极, IrO₂-RuO₂/Ti做阳极时, 不同的pH条件在整个电解过程中对NO₃⁻的还原效率没有显著影响^[84]。

3.2 电流密度对电催化还原反应效率的影响

电流密度是影响硝酸盐去除率、产物选择性和硝酸盐还原速率常数的主要因素。(1) 随着电流密度的增加, 硝酸盐的去除量增加。Yao等人^[91]以Ti板为阳极和阴极, 在电流密度从0.6增加到6.0 mA/cm²时, NO₃⁻去除率从36.5%增加到83.4%, 总氮(total nitrogen, TN)去除率从27.3%增加到68%。但产物中氨的浓度也随电流密度的增加而增加, 这可能是因为随着电流密度的增加, 产氢增多, 促进了N-H的结合, 而阻碍N-N的产生^[92]。(2) 硝酸盐还原速率随电流密度的增加而增加, 以Ti板为阳极和阴极, 反应速率常数从0.0005 min⁻¹(0.6 mA/cm²)增加到0.0025 min⁻¹(6.0 mA/cm²)^[91]。以Fe和Ti/IrO₂作为阴极和阳极, 硝酸盐还原速率常数 k_1 从0.008 min⁻¹

(10 mA/cm²)增加到0.016 min⁻¹(60 mA/m²)^[48]. (3) 从表1可以看出, 电流密度增加到一定程度, NO₃⁻去除率和去除速率增加较为缓慢, 但能耗增加较多^[93], 且电流密度过高, 电解水的副反应增强, 电流效率降低. 而电流密度过低, 电解体系中不能电解产生足够的活性H, 会存在硝酸根不能完全转化为亚硝酸根的现象, 硝酸盐很难完全还原成氮. 所以有必要在降低能耗与NO₃⁻处理要求之间寻求平衡, 以获得最佳的处理性能.

4 两极法去除硝酸盐产氮气的原理

目前, 大多数研究仅用单极去除硝酸盐, 硝酸盐电催化还原的产物主要为氨和亚硝酸盐, 硝酸盐的N₂选择性仍然较低. 为了解决这一问题, 研究人员采用双极法在电解液中添加氯离子, 通过产生的次氯酸^[94,95]、氯自由基和氯氧自由基^[31~33]氧化NH₄⁺为N₂, 一般选择氯化钠盐^[48,96,97]作为添加的氯化物盐.

4.1 次氯酸的作用

电解质中的Cl⁻在阳极被氧化生成Cl₂, Cl₂水解产生HOCl(反应式(R7)、(R8)). 氨首先与活性氯反应, 然后逐步生成氯胺物质, 即一氯胺、二氯胺和三氯胺(反应式(R9)~(R11)), 当氯和氨氮的重量比增加到7.6(断点)以上时, 发生断点氯化反应, 生成氮气(反应式(R12)), 这一过程可以实现游离氯的循环利用^[98].

Li等人^[31]以不同类型的材料作为阳极, 利用双极法来进行高效的硝酸盐还原, 包括Ti/IrO₂-Pt阳极、Ti/IrO₂阳极、钛基纳米电极和低电流再氧化纳米钛电极. (1) 以Cu-Zn为阴极, Ti/IrO₂-Pt为阳极组装了一个电化学处理系统. 在0.50 g/L NaCl存在的情况下, 电解300 min后, NO₃⁻-N从100.0降至9.7 mg/L; 在处理过的溶液中未检测到氨和亚硝酸盐. (2) 通过阳极氧化工艺与酸性溶液中的低水平电流氧化相结合, 成功地制造出了高效的纳米钛电极, 处理过的电极(94.6%)的电还原硝酸盐活性几乎是未处理电极(65.8%)的2倍, 在1.5 g/L氯化钠的存在下, 氨的生成水平<1.0%, 总脱氮率可以达到92.6%^[51]. (3) 钛基纳米电极在地下水^[99]和反渗透浓水^[100]中硝酸盐的去除具有很好的效果.

4.2 氯自由基的作用

氯自由基(Cl·)具有2.4 V的氧化还原电位^[101], 可以选择性地与NH₄⁺反应, 反应速率可以达到5 × 10¹³ L/(mol s)^[102]. Cl·可以通过光孔氧化Cl⁻生成(反应式(R14))^[103], 也可以在适当的阳极电势下利用电化学方法氧化Cl⁻产生^[101,104]. Cl·对富电子化合物具有很好

表1 不同电极电流密度对电催化还原硝酸盐反应效率的影响^{a)}

Table 1 Effect of different electrode current density on the efficiency of electrocatalytic reduction of nitrate

电极	pH	NO ₃ ⁻ (mg/L)	电流密度 (mA/cm ²)	NO ₃ ⁻ 去除率 (%)	TN去除率 (%)	k(min ⁻¹)	能耗 (kWh/g) ^{c)}	文献
Ti	7.2	25.9	0.6	36.5	27.3	0.0005	—	[91]
			2	70.2	57.6	0.0018		
			4	75.9	61.4	0.002		
			6	83.4	68	0.0025		
Fe	7	100	10	78	—	0.008	—	[48]
			60	94.1	—	0.016		
Co ₃ O ₄ -TiO ₂ /Ti	7	50	2.5~5	22~57	—	0.19~0.44	—	[84]
			10~25	89~98	—	0.018~0.027		
Co/AC _x -AB _y	7	20	0.1~0.4 ^{b)}	—	17.5~91	—	1.5~3.1	[93]
			0.4~0.5 ^{b)}	—	91	—	3.1~4.6	

a) “—”表示未查得数据; b) 数据的单位为A; c) 能耗表示的是去除1 g氮消耗的能量

的反应性, 可以将 NH_4^+ 氧化为 N_2 (反应式(R17)~(R22))^[105]. 与其他反应过程相比, 反应式(R19)和(R20)的反应速率常数较小(分别为354.2和166.7 L/(mol s)), 控制 NH_4^+ 向 N_2 的转化, $\text{Cl}\cdot$ 还可以被 Cl^- 淬灭生成 $\text{Cl}_2\cdot^-$, $\text{Cl}_2\cdot^-$ 水解产生 HOCl 共同参与 NH_4^+ 的矿化^[103].

Zhang等人^[32]以Pd-Cu/NF为阴极, WO_3 为阳极, 设计了 Cl^- 存在的情况下进行彻底的光电化学循环反应系统, 在90 min内30 mg/L无机氮的总氮去除率达到98.2%, 并且延长反应时间可以完全除去残留的氮. Cl^- 在此过程中经历了催化循环^[106], 避免每次运行都要添加.

4.3 氯氧自由基的作用

$\text{ClO}\cdot$ 可以通过活性氯物质(HOCl 或 OCl^-)与 $\text{OH}\cdot$ 和 $\text{Cl}\cdot$ 反应生成, 如反应式(R24)~(R26)^[105]. $\text{ClO}\cdot$ 与 NH_4^+ 反应是 $\text{ClO}\cdot$ 将 NH_4^+ 分子上的H带走, 形成以N中心的不稳定的自由基, 这些自由基逐渐转化为 N_2 (反应式(R27)~(R34))^[107].

Zhang等人^[108]采用双面阳极前 WO_3 光电阳极和后Sb-SnO₂阳极的方式, 将光催化和电化学还原结合起来原位生成 $\text{ClO}\cdot$. Sb-SnO₂/ WO_3 阳极上的氨分解率是 WO_3 的4.4倍, 是Sb-SnO₂的3.3倍, 实现了90 min 99.2%的 NH_4^+ -N去除率. 在与Pd-Cu/F阴极结合形成电极系统中, Sb-SnO₂/ WO_3 表现出优异的总氮去除率(98.4%). 去除率增强归因于 $\text{ClO}\cdot$ 和 NH_4^+ 的具有高反应速率常数, 是 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{HO}\cdot$ 的2.8和34.8倍, 同时 $\text{ClO}\cdot$ 的稳态浓度(2.5×10^{-13} mol/L)是 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{Cl}\cdot$ 的 10^2 倍.

实际废水中的无机成分(例如卤化物和碳酸盐/碳酸氢盐)可能会因其淬灭 $\text{HO}\cdot$ 的能力而对电化学系统的性能产生负面影响. 电化学系统中 Cl^- 和 HCO_3^- 的存在有利于 $\text{ClO}\cdot$ 的形成, $\text{ClO}\cdot$ 在促进同时消除焦化二级废水中生物难降解有机物和氮方面起着重要作用. 耦合电化学系统(具有 PbO_2/Ti 阳极和Cu/Zn阴极的无分隔电解槽)在37.5 mA/cm²的电流密度下运行6 h, 可去除87.8%的化学需氧量(COD)和86.5%的总氮^[33].

$\text{ClO}\cdot$ 的原位产生及其在氨废水处理中的应用, 为使用电化学法去除高盐水中的硝酸根提供了新思路.

5 电化学法去除水中硝酸盐的研究进展

相比于地下水, 海水养殖水和反渗透浓水具有高盐的环境, 同时污染物成分更复杂, 利用传统的生物法不再适用于处理这两种水, 而基于分离的方法不能在本质上分解去除硝酸盐. 所以电化学方法有望解决高盐水脱氮的特殊要求, 这需要选择适宜的电极材料和实验参数, 构建稳定的电化学系统来解决.

5.1 三维铜纳米带阴极高效电催化还原硝酸盐

研发三维结构电极一直是电催化还原硝酸根领域的研究热点. Wang等人^[109]开发了一种新型三维铜纳米带材料, 其作为阴极可以有效地还原去除硝酸盐. 在-1.4 V(vs. Ag/AgCl)的电势下, 三维Cu纳米带电极主要生成氨, 但氨与Pt阳极原位生成的 ClO^- 离子作用被氧化成无害的 N_2 , 在60 min时可以达到100%的硝酸盐去除效率, 而在相同条件下, Cu泡沫电极的去除率为2.6%. 三维Cu纳米带阴极在很宽的pH范围内都具有很高的催化活性, 经循环实验测试电极催化性能的稳定

性发现, 5次实验硝酸盐和TN去除效率均在97%以上. 同时, 在处理包含高浓度 NO_3^- -N和同时包含 NO_2^- -N/ NH_4^+ -N的废水时均表现良好的性能.

三维Cu纳米带电极大的表面积促进了硝酸盐的质量转移, 电荷转移能力也得到改善, 从而加快了电化学生动力学. 其次, 与原始Cu泡沫电极容易与溶解氧(DO)反应生成 H_2O_2 相比, 三维Cu纳米带电极优先与硝酸盐反应, 表明这种电极材料可适用于常规厌氧和缺氧反应器. 这项研究为电化学技术在去除废水中硝酸根方面提供了高效的电极材料. 同时, 实际废水通常包含一定量的盐(如NaCl), 该系统也展现出处理高盐废水中硝酸盐污染的潜能.

5.2 双极法去除高浓度硝酸盐

利用电极材料对氨氮和活性氯的催化性能不同, 在反应过程中可以采取更换电极材料的方式提高硝酸盐的转换率和电流效率. Wu等人^[110]通过在电解过程中更换阳极的方法促进高浓度硝酸盐的去除. 电化学系统以Fe为阴极, 第一阶段0~3.5 h将Ti/IrO₂用作阳极促进氨氮的生成. 第二阶段3.5~7 h将阳极转换为Ti/RuO₂增强活性氯的释放, 产生的活性氯氧化第一阶段产生的氨为氮气, 提高硝酸根的转化效率. 当初始硝酸盐浓度为500 mg/L时, 总氮去除效率达到85%. 与单独Ti/RuO₂和Ti/IrO₂电极电化学还原硝酸根相比较发现, 组合阳极提高了硝酸根还原的电流效率. 更换电极材料的方式避免了阳离子交换膜的使用, 有效降低了运行成本, 简化了操作流程.

5.3 流通式电化学系统选择性还原硝酸盐

流通式反应器显著增强反应系统的传质效率, 这有利于硝酸根和电极表面的接触, 提高硝酸根的转化率. Liu等人^[111]建立了一种流通式电化学系统(图2). 该系统以石墨空心柱和与之接触的nZVI@D201颗粒为阴极, Ru-Ir/Ti棒为阳极, 阴极和阳极之间用多孔无纺布分隔. 电化学还原硝酸根为氨根由nZVI以及产生的 Fe^0 @ Fe_3O_4 -Fe(II)结构介导, 石墨阴极产生的电子和活性氢原位还原Fe(III)为Fe(II)实现催化剂循环使用. 阴极产生的副产物 NH_4^+ 被Ru-Ir/Ti棒阳极上产生的活性氯有效地氧化成 N_2 . 这一电化学体系展现很好的 N_2 选择性和硝酸根去除的稳定性, 至少在60 h内, N_2 选择性能高达95%. 但颗粒填充需要考虑电极接触紧密程度的问题, 长时间运行可能会出现电阻增加导致能耗增加的现象.

图2 流通式电化学系统中nZVI增强硝酸盐还原的机制示意图^[111]
Figure 2 Schematic diagram of the proposed mechanism for enhanced nitrate reduction by nZVI under electrochemical regulation^[111]

5.4 流通式膜电化学系统还原硝酸盐

相比于传统的平板电化学系统, 流通式膜电化学系统增强传质速率提高了6倍^[107], 膜中的多孔网络结构可以有效增强硝酸根还原. Liu等人^[101,104]分别以Ti₄O₇管和纳米级氧化锡改性的碳纳米管(SnO₂-CNT)为阳极, 以Pd-Cu/NF为阴极构建了连续流电化学系统. 图3(a)中, Pd-Cu/NF阴极放置在Ti₄O₇管中心, 图3(b)中SnO₂-CNT阳极和Pd-Cu/NF阴极平行放置. Ti₄O₇和SnO₂-CNT阳极能够在适当的阳极电势下将Cl⁻氧化为氯自由基(Cl·), 氯自由基可以选择性地与氨反应生成N₂. 以Ti₄O₇为阳极的系统连续运行40 min可完全转化30 mg/L氨. 在最佳条件下, SnO₂-CNT可以实现99.9%的氨的去除率. 与常规间歇系统相比, 流通式膜电化学系统表现出增强的反应动力学. 膜电极对于硝酸盐的处理效果明显, 能耗较低(0.28 kWh/m³), 但应用在实际水处理中, 需要考虑Ca²⁺、Mg²⁺等离子存在产生电极结垢现象.

5.5 配对电极连续流系统还原硝酸盐

不同电极材料组成电极对以一定顺序排列在反应

图3 Ti₄O₇(a)和SnO₂-CNT(b)为阳极硝酸盐还原机理的示意图^[101,104]
Figure 3 Schematic diagram of the mechanism of Ti₄O₇ (a) and SnO₂-CNT (b) anode reduction of nitrate^[101,104]

器内, 废水依次通过这些电极对时可以利用电极不同的作用(如利于 NO_3^- 还原为 NO_2^- 、利于 N_2 的生成、利于活性氯的生成等)提高硝酸根的还原效率, 减少能耗. Reyter等人^[57]以 $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ 为阴极, 商业 Ti/IrO_2 格栅用作阳极, 使用多池电解槽交替地将多个阳极栅格和多个阴极板面对面放置实现配对电解过程. 此过程将硝酸盐从620 mg/L减少至50 mg/L, 具有100%的 N_2 选择性, 平均能耗低至20 kWh/kg NO_3^- .

电化学方法应用在高盐水脱氮上, 需要选择具有在氯化物、硝酸盐和氨的存在下耐腐蚀性强的电极材料; 同时结合目前硝酸盐电化学还原产物主要为氨和高盐水中包含大量盐(如 NaCl)的特点, 可以利用两极法的原理实现 N_2 的高选择性, 同时避免了外加盐的费用; 此外, 利用流动态模式能明显增强传质效率, 而且可以根据要求改变流动态模式中电极组合方式. 不仅是已介绍的电极材料或组成的电化学系统具有可应用在高盐水脱氮上, 在两极法中介绍的电极材料和电化学系统 also 具有很好的应用前景.

6 展望

海水养殖尾水和反渗透浓水等高盐水在去除硝酸盐的同时还要保留其他盐离子, 考虑高盐水的特性和

硝酸盐去除的特殊要求, 电化学法是最有能力解决这一问题的方法. 目前开发出的负载金属纳米颗粒的电极和流通式电化学系统具有很好的电化学还原硝酸盐的催化活性, 但通常是以地下水和生活污水为处理对象, 还原产物主要为氨且易受溶液中的 Cl^- 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 腐蚀中毒, 在高盐水复杂的盐环境下硝酸盐还原机理可能会存在很大差异, 选择性可能会受到其他盐离子的影响.

综上, 高盐水的电化学脱氮方法应注重以下几方面. (1) 深入研究高盐水中硝酸盐还原的反应机理, 分析其他盐离子对电化学还原硝酸根反应的影响, 为电极材料的选择和反应体系的构建提供理论基础, 提高高盐水中硝酸根还原的 N_2 选择性, 降低能耗. (2) 稳定高效的电极材料是电化学还原硝酸盐的核心, 电极材料的选择必须要考虑应用要求. 考虑到实际水中存在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子会产生电极结垢和竞争性反应析氢反应的存在, 电极在长时间运行过程要选择不易结垢、产气少、寿命长、价格便宜的材料. (3) 构建适合高盐水中硝酸盐还原的电化学反应系统, 考虑电极结构和反应器结构对传质的影响, 构建的电化学系统需要可以实现规模化应用, 电极组装简单, 操作参数可实现自动化调控.

参考文献

- 1 Fewtrell L. Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and global burden of disease: A discussion. *Environ Health Perspect*, 2004, 112: 1371–1374
- 2 Cast K L, Flora J R V. An evaluation of two cathode materials and the impact of copper on bioelectrochemical denitrification. *Water Res*, 1998, 32: 63–70
- 3 Feleke Z. A bio-electrochemical reactor coupled with adsorber for the removal of nitrate and inhibitory pesticide. *Water Res*, 2002, 36: 3092–3102
- 4 Fanning J. The chemical reduction of nitrate in aqueous solution. *Coord Chem Rev*, 2000, 199: 159–179
- 5 Mohseni-Bandpi A, Elliott D J, Zazouli M A. Biological nitrate removal processes from drinking water supply—A review. *J Environ Health Sci Eng*, 2013, 11: 35
- 6 Schram E, Roques J A C, Abbink W, et al. The impact of elevated water nitrate concentration on physiology, growth and feed intake of African catfish *Clarias gariepinus* (Burchell 1822). *Aquac Res*, 2014, 45: 1499–1511
- 7 van Bussel C G J, Schroeder J P, Wuertz S, et al. The chronic effect of nitrate on production performance and health status of juvenile turbot (*Psetta maxima*). *Aquaculture*, 2012, 326–329: 163–167
- 8 Nujic M, Milinkovic D, Habuda-Stanic M. Nitrate removal from water by ion exchange. *Croat J Food Sci Technol*, 2017, 9: 182–186
- 9 Kapoor A, Viraraghavan T. Nitrate removal from drinking water—Review. *J Environ Eng*, 1997, 123: 371–380
- 10 Boumediene M, Achour D. Denitrification of the underground waters by specific resin exchange of ion. *Desalination*, 2004, 168: 187–194
- 11 Li G, Liang Y L, Wei H. Development and application of electrodialysis technology (in Chinese). *Technol Dev Chem Ind*, 2008, 7: 28–30 [李广, 梁艳玲, 韦宏. 电渗析技术的发展及应用. 化工技术与开发, 2008, 7: 28–30]
- 12 Chi F. The research on nitrate from groundwater by Reverse Osmosis (in Chinese). Master Dissertation. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2010 [迟峰. 反渗透法脱除地下水中硝酸盐的研究. 硕士学位论文. 上海: 华东理工大学, 2010]
- 13 Huang Y H, Zhang T C. Enhancement of nitrate reduction in Fe^0 -packed columns by selected cations. *J Environ Eng*, 2005, 131: 603–611
- 14 Chen Y M, Li C W, Chen S S. Fluidized zero valent iron bed reactor for nitrate removal. *Chemosphere*, 2005, 59: 753–759

- 15 Liao C H, Kang S F, Hsu Y W. Zero-valent iron reduction of nitrate in the presence of ultraviolet light, organic matter and hydrogen peroxide. *Water Res*, 2003, 37: 4109–4118
- 16 Li S Y, Jin Z H, Jin X Q, et al. Removal of nitrate in groundwater by zero-valent iron pack columns (in Chinese). *J Agro-Environ Sci*, 2004, 23: 1203–1206 [李胜业, 金朝晖, 金晓秋, 等. 还原铁粉反应柱去除地下水中硝酸盐氮的研究. *农业环境科学学报*, 2004, 23: 1203–1206]
- 17 Fan X M, Guan X H, Ma J. Mechanisms and affecting factors of nitrate reduction by zero-valent iron (in Chinese). *China Water Waste Water*, 2008, 24: 5–9 [范潇梦, 关小红, 马军. 零价铁还原水中硝酸盐的机理及影响因素. *中国给水排水*, 2008, 24: 5–9]
- 18 Vorlop K D, Tacke T. Erste Schritte auf dem Weg zur edelmetallkatalysierten Nitrat- und Nitrit-Entfernung aus Trinkwasser. *Chem Ingenieur Technik*, 1989, 61: 836–837
- 19 Zhang Y, Chen Y X, Liu H Y. Countermeasure and removal of nitrate in groundwater (in Chinese). *Agro-Environ Prot*, 2002, 21: 183–184 [张燕, 陈英旭, 刘宏远. 地下水硝酸盐污染的控制对策及去除技术. *农业环境保护*, 2002, 21: 183–184]
- 20 Gibert O, Pomierny S, Rowe I, et al. Selection of organic substrates as potential reactive materials for use in a denitrification permeable reactive barrier (PRB). *Bioresour Technol*, 2008, 99: 7587–7596
- 21 Wang J, Chu L. Biological nitrate removal from water and wastewater by solid-phase denitrification process. *Biotechnol Adv*, 2016, 34: 1103–1112
- 22 Ghafari S, Hasan M, Aroua M K. Bio-electrochemical removal of nitrate from water and wastewater—A review. *Bioresour Technol*, 2008, 99: 3965–3974
- 23 Lay-Son M, Drakides C. New approach to optimize operational conditions for the biological treatment of a high-strength thiocyanate and ammonium waste: pH as key factor. *Water Res*, 2008, 42: 774–780
- 24 Liu J X, Richards D, Singh N, et al. Activity and selectivity trends in electrocatalytic nitrate reduction on transition metals. *ACS Catal*, 2019, 9: 7052–7064
- 25 Dima G E, Beltramo G L, Koper M T M. Nitrate reduction on single-crystal platinum electrodes. *Electrochim Acta*, 2005, 50: 4318–4326
- 26 Dima G E, de Vooy A C A, Koper M T M. Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions. *J Electroanal Chem*, 2003, 554–555: 15–23
- 27 Zheng J, Lu T, Cotton T M, et al. Photoinduced electrochemical reduction of nitrite at an electrochemically roughened silver surface. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 6567–6572
- 28 de Groot M T, Koper M T M. The influence of nitrate concentration and acidity on the electrocatalytic reduction of nitrate on platinum. *J Electroanal Chem*, 2004, 562: 81–94
- 29 Yang J, Duca M, Schouten K J P, et al. Formation of volatile products during nitrate reduction on a Sn-modified Pt electrode in acid solution. *J Electroanal Chem*, 2011, 662: 87–92
- 30 Yoshioka T, Iwase K, Nakanishi S, et al. Electrocatalytic reduction of nitrate to nitrous oxide by a copper-modified covalent triazine framework. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 15729–15734
- 31 Li M, Feng C, Zhang Z, et al. Simultaneous reduction of nitrate and oxidation of by-products using electrochemical method. *J Hazard Mater*, 2009, 171: 724–730
- 32 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. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 1413–1420
- 33 Zheng W, Zhu L, Liang S, et al. Discovering the importance of $\text{ClO}^\bullet$ in a coupled electrochemical system for the simultaneous removal of carbon and nitrogen from secondary coking wastewater effluent. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 9015–9024
- 34 Eichenauer W, Lewis F A. The Palladium Hydrogen System. London: Academic Press, 1967
- 35 Da Cunha M C P M, Weber M, Nart F C. On the adsorption and reduction of NO_3^- ions at Au and Pt electrodes studied by *in situ* FTIR spectroscopy. *J Electroanal Chem*, 1996, 414: 163–170
- 36 De D, Kalu E E, Tarjan P P, et al. Kinetic studies of the electrochemical treatment of nitrate and nitrite ions on iridium-modified carbon fiber electrodes. *Chem Eng Technol*, 2004, 27: 56–64
- 37 Khomutov N E, Stamkulov U S. Nitrate reduction at various metal electrodes. *Sov Electrochem*, 1971, 7: 312–316
- 38 Garcia-Segura S, Lanzarini-Lopes M, Hristovski K, et al. Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 236: 546–568
- 39 Szpyrkowicz L, Daniele S, Radaelli M, et al. Removal of NO_3^- from water by electrochemical reduction in different reactor configurations. *Appl Catal B-Environ*, 2006, 66: 40–50
- 40 Paidar M. Influence of cell construction on the electrochemical reduction of nitrate. *Chem Eng J*, 2002, 85: 99–109
- 41 Rajmohan K S, Chetty R. Nitrate reduction at electrodeposited copper on copper cathode. *ECS Trans*, 2014, 59: 397–407
- 42 de Vooy A C A, Koper M T M, van Santen R A, et al. Mechanistic study of the nitric oxide reduction on a polycrystalline platinum electrode. *Electrochim Acta*, 2001, 46: 923–930

- 43 Bouzek K, Paidar M, Sadílková A, et al. Electrochemical reduction of nitrate in weakly alkaline solutions. *J Appl Electrochem*, 2001, 31: 1185–1193
- 44 de Voors A C A, Koper M T M, van Santen R A, et al. Mechanistic study on the electrocatalytic reduction of nitric oxide on transition-metal electrodes. *J Catal*, 2001, 202: 387–394
- 45 Shibata M, Murase K, Furuya N. Reduction of nitrogen monoxide to nitrogen at gas diffusion electrodes with noble metal catalysts. *J Appl Electrochem*, 1998, 28: 1121–1125
- 46 Petrii O A, Safonova T Y. Electroreduction of nitrate and nitrite anions on platinum metals: A model process for elucidating the nature of the passivation by hydrogen adsorption. *J Electroanal Chem*, 1992, 331: 897–912
- 47 Li W, Xiao C, Zhao Y, et al. Electrochemical reduction of high-concentrated nitrate using Ti/TiO₂ nanotube array anode and Fe cathode in dual-chamber Cell. *Catal Lett*, 2016, 146: 2585–2595
- 48 Li M, Feng C, Zhang Z, et al. Treatment of nitrate contaminated water using an electrochemical method. *Bioresour Technol*, 2010, 101: 6553–6557
- 49 Katsounaros I, Ipsakis D, Polatides C, et al. Efficient electrochemical reduction of nitrate to nitrogen on tin cathode at very high cathodic potentials. *Electrochim Acta*, 2006, 52: 1329–1338
- 50 Dash B P, Chaudhari S. Electrochemical denitrification of simulated ground water. *Water Res*, 2005, 39: 4065–4072
- 51 Ma X, Li M, Feng C, et al. Development and reaction mechanism of efficient nano titanium electrode: Reconstructed nanostructure and enhanced nitrate removal efficiency. *J Electroanal Chem*, 2016, 782: 270–277
- 52 Kim D E, Pak D. Ti plate with TiO₂ nanotube arrays as a novel cathode for nitrate reduction. *Chemosphere*, 2019, 228: 611–618
- 53 da Cunha M C P M, De Souza J P I, Nart F C. Reaction pathways for reduction of nitrate ions on platinum, rhodium, and platinum-rhodium alloy electrodes. *Langmuir*, 2000, 16: 771–777
- 54 Chen T, Li H, Ma H, et al. Surface modification of Pt(100) for electrocatalytic nitrate reduction to dinitrogen in alkaline solution. *Langmuir*, 2015, 31: 3277–3281
- 55 Birdja Y Y, Yang J, Koper M T M. Electrocatalytic reduction of nitrate on tin-modified palladium electrodes. *Electrochim Acta*, 2014, 140: 518–524
- 56 Motahar Hossain M, Nakata K, Kawaguchi T, et al. Reduction of nitrate on electrochemically pre-reduced tin-modified palladium electrodes. *J Electroanal Chem*, 2013, 707: 59–65
- 57 Reyter D, Bélanger D, Roué L. Optimization of the cathode material for nitrate removal by a paired electrolysis process. *J Hazard Mater*, 2011, 192: 507–513
- 58 Milhano C, Pletcher D. The electrodeposition and electrocatalytic properties of copper-palladium alloys. *J Electroanal Chem*, 2008, 614: 24–30
- 59 Mattarozzi L, Cattarin S, Comisso N, et al. Electrochemical reduction of nitrate and nitrite in alkaline media at CuNi alloy electrodes. *Electrochim Acta*, 2013, 89: 488–496
- 60 Mácová Z, Bouzek K, Šerák J. Electrocatalytic activity of copper alloys for NO₃[−]—Reduction in a weakly alkaline solution. *J Appl Electrochem*, 2007, 37: 557–566
- 61 Shams El Din A M, Abd El Wahab F M. The behaviour of copper-zinc alloys in alkaline solutions upon alternate anodic and cathodic polarization. *Corros Sci*, 1977, 17: 49–58
- 62 Anastasopoulos A, Hannah L, Hayden B E. High throughput optimisation of PdCu alloy electrocatalysts for the reduction of nitrate ions. *J Catal*, 2013, 305: 27–35
- 63 Mattarozzi L, Cattarin S, Comisso N, et al. Electrodeposition of compact and porous Cu-Zn alloy electrodes and their use in the cathodic reduction of nitrate. *J Electroanal Chem*, 2015, 162: D236–D241
- 64 Mattarozzi L, Cattarin S, Comisso N, et al. Electrodeposition of Cu-Ni alloy electrodes with bimodal porosity and their use for nitrate reduction. *ECS Electrochem Lett*, 2013, 2: D58–D60
- 65 Comisso N, Cattarin S, Guerriero P, et al. Study of Cu, Cu-Ni and Rh-modified Cu porous layers as electrode materials for the electroanalysis of nitrate and nitrite ions. *J Solid State Electrochem*, 2016, 20: 1139–1148
- 66 Epstein J A, Levin I, Raviv S. Electrochemical reduction of dilute nitric acid. *Electrochim Acta*, 1964, 9: 1665–1673
- 67 Einaga Y, Foord J S, Swain G M. Diamond electrodes: Diversity and maturity. *MRS Bull*, 2014, 39: 525–532
- 68 Garcia-Segura S, Vieira dos Santos E, Martínez-Huitle C A. Role of sp³/sp² ratio on the electrocatalytic properties of boron-doped diamond electrodes: A mini review. *Electrochem Commun*, 2015, 59: 52–55
- 69 Georgeaud V, Diamand A, Borrut D, et al. Electrochemical treatment of wastewater polluted by nitrate: Selective reduction to N₂ on boron-doped diamond cathode. *Water Sci Technol*, 2011, 63: 206–212
- 70 Tenne R, Patel K, Hashimoto K, et al. Efficient electrochemical reduction of nitrate to ammonia using conductive diamond film electrodes. *J Electroanal Chem*, 1993, 347: 409–415

- 71 Ghazouani M, Akrouit H, Bousselmi L. Nitrate and carbon matter removals from real effluents using Si/BDD electrode. *Environ Sci Pollut Res*, 2017, 24: 9895–9906
- 72 Fabiańska A, Białk-Bielinska A, Stepnowski P, et al. Electrochemical degradation of sulfonamides at BDD electrode: Kinetics, reaction pathway and eco-toxicity evaluation. *J Hazard Mater*, 2014, 280: 579–587
- 73 Estudillo-Wong L A, Arce-Estrada E M, Alonso-Vante N, et al. Electro-reduction of nitrate species on Pt-based nanoparticles: Surface area effects. *Catal Today*, 2011, 166: 201–204
- 74 Pan D, Lu W, Wu S, et al. In situ spontaneous redox synthesis of carbon nanotubes/copper oxide nanocomposites and their preliminary application in electrocatalytic reduction of nitrate. *Mater Lett*, 2012, 89: 333–335
- 75 Wang Y, Qu J, Wu R, et al. The electrocatalytic reduction of nitrate in water on Pd/Sn-modified activated carbon fiber electrode. *Water Res*, 2006, 40: 1224–1232
- 76 Teng W, Bai N, Liu Y, et al. Selective nitrate reduction to dinitrogen by electrocatalysis on nanoscale iron encapsulated in mesoporous carbon. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 230–236
- 77 Xu H, Xu H, Chen Z, et al. Bimetallic PdCu nanocrystals immobilized by nitrogen-containing ordered mesoporous carbon for electrocatalytic denitrification. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 3861–3868
- 78 Su L, Li K, Zhang H, et al. Electrochemical nitrate reduction by using a novel $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ti}$ cathode. *Water Res*, 2017, 120: 1–11
- 79 Shen Z, Liu D, Peng G, et al. Electrocatalytic reduction of nitrate in water using Cu/Pd modified Ni foam cathode: High nitrate removal efficiency and N_2 -selectivity. *Sep Purif Technol*, 2020, 241: 116743
- 80 Gayen P, Spataro J, Avasarala S, et al. Electrocatalytic reduction of nitrate using Magnéli phase TiO_2 reactive electrochemical membranes doped with Pd-based catalysts. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 9370–9379
- 81 Lei X, Liu F, Li M, et al. Fabrication and characterization of a Cu-Pd-TNPs polymetallic nanoelectrode for electrochemically removing nitrate from groundwater. *Chemosphere*, 2018, 212: 237–244
- 82 Brylev O, Sarrazin M, Roué L, et al. Nitrate and nitrite electrocatalytic reduction on Rh-modified pyrolytic graphite electrodes. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 6237–6247
- 83 Ribeiro M C E, Couto A B, Ferreira N G, et al. Nitrate removal by electrolysis using Cu/BDD electrode cathode. *ECS Trans*, 2014, 58: 21–26
- 84 Gao J, Jiang B, Ni C, et al. Non-precious $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ cathode based electrocatalytic nitrate reduction: Preparation, performance and mechanism. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 254: 391–402
- 85 Martínez J, Ortiz A, Ortiz I. State-of-the-art and perspectives of the catalytic and electrocatalytic reduction of aqueous nitrates. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 207: 42–59
- 86 Li D. Removal of nitrate from water by the electrocatalytic denitrification (in Chinese). Master Dissertation. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2017 [李丹. 电催化反硝化去除水中硝酸盐实验研究. 硕士学位论文. 沈阳: 沈阳工业大学, 2017]
- 87 Metcalf E I. Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse. New Delhi: Tata McGraw Hill Publishing Company, 2003
- 88 Liou Y H, Lin C J, Weng S C, et al. Selective decomposition of aqueous nitrate into nitrogen using iron deposited bimetal. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 2482–2488
- 89 Mikami I, Sakamoto Y, Yoshinaga Y, et al. Kinetic and adsorption studies on the hydrogenation of nitrate and nitrite in water using Pd-Cu on active carbon support. *Appl Catal B-Environ*, 2003, 44: 79–86
- 90 Dortsiou M, Katsounaros I, Polatides C, et al. Influence of the electrode and the pH on the rate and the product distribution of the electrochemical removal of nitrate. *Environ Technol*, 2013, 34: 373–381
- 91 Yao F, Yang Q, Zhong Y, et al. Indirect electrochemical reduction of nitrate in water using zero-valent titanium anode: Factors, kinetics, and mechanism. *Water Res*, 2019, 157: 191–200
- 92 El-Deab M S. Electrochemical reduction of nitrate to ammonia at modified gold electrodes. *Electrochim Acta*, 2004, 49: 1639–1645
- 93 Ye W, Zhang W, Hu X, et al. Efficient electrochemical-catalytic reduction of nitrate using $\text{Co}/\text{AC}_{0.9}\text{-AB}_{0.1}$ particle electrode. *Sci Total Environ*, 2020, 732: 139245
- 94 Li M, Feng C, Zhang Z, et al. Electrochemical reduction of nitrate using various anodes and a Cu/Zn cathode. *Electrochem Commun*, 2009, 11: 1853–1856
- 95 Crowston K, Nahon K. Introduction to the digital and social media track. *Inst Electr Electr Eng*, 2015, 15: 1530–1605
- 96 Lin S H, Wu C L. Electrochemical removal of nitrate and ammonia for aquaculture. *Water Res*, 1996, 30: 715–721
- 97 Abuzaid N S, Al-Hamouz Z, Bukhari A A, et al. Electrochemical treatment of nitrate using stainless steel electrodes. *Water Air Soil Pollut*, 1999, 109: 429–442
- 98 Bowen D H M. Editorial. Playing the environmental numbers game. *Environ Sci Technol*, 1972, 6: 7
- 99 Wang L, Li M, Liu X, et al. Electrochemical behavior of Ti-based nano-electrode for highly efficient denitrification in synthetic groundwater. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: E326–E331

- 100 Ma X, Li M, Feng C, et al. Electrochemical nitrate removal with simultaneous magnesium recovery from a mimicked RO brine assisted by *in situ* chloride ions. *J Hazard Mater*, 2020, 388: 122085
- 101 Liu Y, Mei J, Shen C, et al. Rapid and selective electrochemical transformation of ammonia to N_2 by substoichiometric TiO_2 -based electrochemical system. *RSC Adv*, 2020, 10: 1219–1225
- 102 Gao Y D, Alecu I M, Hsieh P C, et al. Thermochemistry is not a lower bound to the activation energy of endothermic reactions: A kinetic study of the gas-phase reaction of atomic chlorine with ammonia. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 6844–6850
- 103 Zhang Y, Li J, Bai J, et al. Total organic carbon and total nitrogen removal and simultaneous electricity generation for nitrogen-containing wastewater based on the catalytic reactions of hydroxyl and chlorine radicals. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 238: 168–176
- 104 Li F, Peng X, Liu Y, et al. A chloride-radical-mediated electrochemical filtration system for rapid and effective transformation of ammonia to nitrogen. *Chemosphere*, 2019, 229: 383–391
- 105 Wu Z H, Fang J Y, Xiang Y Y, et al. Roles of reactive chlorine species in trimethoprim degradation in the UV/chlorine process: Kinetics and transformation pathways. *Water Res*, 2016, 104: 272–282
- 106 Xiao S, Qu J, Zhao X, et al. Electrochemical process combined with UV light irradiation for synergistic degradation of ammonia in chloride-containing solutions. *Water Res*, 2009, 43: 1432–1440
- 107 De Laat J, Boudiaf N, Dossier-Berne F. Effect of dissolved oxygen on the photodecomposition of monochloramine and dichloramine in aqueous solution by UV irradiation at 253.7 nm. *Water Res*, 2010, 44: 3261–3269
- 108 Zhang Y, Li J, Bai J, et al. Extremely efficient decomposition of ammonia N to N_2 using $ClO\cdot$ from reactions of $HO\cdot$ and $HOCl$ generated *in situ* on a novel bifacial photoelectroanode. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 6945–6953
- 109 Wang X, Zhu M, Zeng G, et al. A three-dimensional Cu nanobelt cathode for highly efficient electrocatalytic nitrate reduction. *Nanoscale*, 2020, 12: 9385–9391
- 110 Wu L K, Shi Y J, Su C, et al. Efficient electrochemical reduction of high concentration nitrate by a stepwise method. *Catal Lett*, 2019, 149: 1216–1223
- 111 Liu Z, Dong S, Zou D, et al. Electrochemically mediated nitrate reduction on nanoconfined zerovalent iron: Properties and mechanism. *Water Res*, 2020, 173: 115596

Summary for “高盐水中硝酸根的电化学去除方法”

Electrochemical method to remove nitrate in high-salt water

Yuwei Gu, Xue Li, Shuo Chen & Hongtao Yu*

Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering (Ministry of Education), School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

* Corresponding author, E-mail: yuhongtao@dlut.edu.cn

Nitrate removal is an important target for the treatment of high-salt water such as marine aquaculture tail water or reverse osmosis concentrated water. The purpose and requirements of high salt water to remove nitrate are different from groundwater or domestic sewage. The salinity of the marine aquaculture tail water is about 3.5%, and the carbon and nitrogen are relatively low (less than 10:1), marine aquaculture tail water needs to be recycled, so it is necessary to remove the nitrate while retaining the other salt ions. Reverse osmosis concentrated water generally achieves solid-liquid separation by evaporation. The separated salt residue includes sulfate, chloride and nitrate. If sulfate or chloride with higher purity can be separated, it can be used as a resource. At present, nanofiltration technology can be used to separate divalent salts from monovalent salts, but nitrate and chloride are both monovalent salts, and it is difficult to separate further. So these special requirements make the nitrate removal technology for groundwater or domestic sewage not suitable for high-salt water. Ion exchange, reverse osmosis and electrodialysis only separate nitrate from waste water but not removing it, meanwhile reverse osmosis and electrodialysis technology will remove nitrate and other ions (such as Cl^-) from the water together. The biological denitrification process cannot adapt to the high salt environment. Electrochemical reduction denitrification can achieve the conversion of nitrate to nitrogen through electron transfer, and high salt environment can provide the higher conductivity required by this process. Electrochemical methods are expected to meet the special requirement of high-salt water removal for nitrate. Electrode material is the core of electrochemical reduction of nitrate which will directly affect the N_2 selectivity, current efficiency and reaction kinetics of electrochemical reduction of nitrate. This review briefly introduces the cathode materials used in electrochemical reduction nitrate including metal materials, carbon materials, and modified electrode materials. The factors of pH and current density that affect the performance of cathode reduction of nitrate to produce nitrogen, the effects of pH on the rate of nitrate reduction vary with electrode materials, and acidic conditions are conducive to the adsorption of hydrogen on the electrode surface, so that the electrode surface is in a reduced state, which is conducive to the formation of N-H bonds and can promote the formation of NH_4^+ , alkaline conditions are more conducive to the accumulation of NO_2^- . With the increase of current density, the removal rate and reduction rate of nitrate increase. But if the current density is too high, the energy consumption increases more, the side reaction of brine electrolysis increases, and the current efficiency decreases. Therefore, it is necessary to find a balance between reducing energy consumption and NO_3^- treatment requirements in order to obtain highly impressive treatment performance. This paper outlines the technical characteristics of total nitrogen removal with the coordination of cathode and anode.

At present, most studies only use unipolar to remove nitrate, the products of electrocatalytic reduction of nitrate are mainly ammonia and nitrite, and the N_2 selectivity is still low. In order to solve this problem, the researchers used the cathode and anode coordination method, by adding chloride ions in the electrolyte which generating HClO , $\text{Cl}\cdot$ and $\text{ClO}\cdot$ to oxidize NH_4^+ to N_2 , sodium chloride is generally selected as the added chloride salt. The review summarizes the research process of electrochemical removal of nitrate and gives suggestions for the application of electrochemical technology in high-salt water denitrification at last.

high-salt water, nitrate, electrochemical, nitrogen selectivity

doi: [10.1360/TB-2020-0766](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0766)