

2023-12-28

## Intelligent Control Based on BP Artificial Neural Network for Electrochemical Nitrate Removal

Xin-Wan Zhang

Guang-Yuan Meng

*National Engineering Laboratory of High Concentration Refractory Organic Wastewater Treatment Technology, East China University of Science and Technology, Shanghai200237, China, mengguangyuan1997@outlook.com*

Li-Qiang Fang

Ding-Ming Chang

Tong Li

Jin-Wen Hu

Peng Chen

*See next page for additional authors*

---

### Recommended Citation

Xin-Wan Zhang, Guang-Yuan Meng, Li-Qiang Fang, Ding-Ming Chang, Tong Li, Jin-Wen Hu, Peng Chen, Yong-Di Liu, Le-Hua Zhang. Intelligent Control Based on BP Artificial Neural Network for Electrochemical Nitrate Removal[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2023 , 29(12): 211215.

DOI: 10.13208/j.electrochem.211215

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol29/iss12/4>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

---

# Intelligent Control Based on BP Artificial Neural Network for Electrochemical Nitrate Removal

## Authors

Xin-Wan Zhang, Guang-Yuan Meng, Li-Qiang Fang, Ding-Ming Chang, Tong Li, Jin-Wen Hu, Peng Chen, Yong-Di Liu, and Le-Hua Zhang

## Corresponding Author(s)

Guang-Yuan Meng(mengguangyuan1997@outlook.com);  
Le-Hua, Zhang (lezhanghua@163.com)

# 基于 BP 神经网络的电化学还原硝酸盐过程智能控制

张芯婉<sup>a</sup>, 孟广源<sup>a\*</sup>, 方立强<sup>a</sup>, 常定明<sup>b</sup>, 李童<sup>c</sup>, 胡锦涛<sup>a</sup>, 陈鹏<sup>a,d</sup>, 刘勇弟<sup>a,d</sup>, 张乐华<sup>a,d,\*</sup>

<sup>a</sup> 华东理工大学高浓度难降解有机废水处理技术国家工程实验室, 上海 200237

<sup>b</sup> 上海易湃富得环保科技有限公司, 上海 200082

<sup>c</sup> 亳州学院教育中心, 安徽 亳州 236800

<sup>d</sup> 华东理工大学国家环境保护化工过程环境风险评价与控制重点实验室, 上海 200237

## 摘要

电化学还原硝酸盐过程关键在于该废水处理过程中参数的有效控制。基于硝态氮电化学还原的测试数据和各参数间的相关性, 得出与出水效果密切相关的四因素, 即反应时间、初始浓度、初始 pH 和电流密度, 采用 BP 神经网络算法建立了电化学还原硝态氮的预测模型, 并验证了模型的准确性。结果表明, 4-7-1 型 BP 神经网络网络构型最优, 模型预测的去除效果与实测值相吻合,  $R^2$  为 0.9095。利用 BP 神经网络模型对参数调控, 可以优化电化学处理过程: 对电流密度进行阶段性调控, 在相同处理量下可降低 15% 的能耗; 在水质波动情况下进行电流密度控制, 在相同处理时间内可保证出水达标。该研究结果可以为智能控制电化学去除硝态氮的过程提供参考。

关键词: 硝态氮; 电化学还原; BP 神经网络; 预测模型; 智能控制

## 1. 引言

农业活动中氮肥的大量使用和工业生产中氮盐的过度投加, 导致地表水和地下水中的硝酸盐含量不断上升, 并对环境和人类健康造成严重损害 [1]。水体中的高浓度氮化合物会引起水体富营养化, 影响河流生态系统, 甚至污染其他水源。另外, 硝酸盐被摄入人体后易被还原为亚硝酸盐, 引发癌症、蓝婴综合征等疾病 [2], 严重危害人类健康。世界卫生组织已将饮用水中的最大污染物水平限制为  $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $\text{NO}_3^-$ ) [3]。目前, 常见的硝酸盐处理方法有生物法、离子交换法和电化学还原法。其中, 电化学还原技术因无二次污染、选择性高等优势 [4], 被广泛应用于硝酸盐废水处理。

在实现废水处理达标排放的过程中, 保持处理过程污染物的去除效率和出水稳定性非常重要。然而, 电化学反应是一个复杂的非线性系统, 电流密度、电解时间、污染物浓度等参数均会影响电化学系统的稳定性。近些年, 随着智能算法的

新一轮技术革命, 人工智能技术尤其是神经网络技术 (ANN, artificial neural network) 在水质预测以及污水处理智能控制等领域得到了越来越多的青睐 [5-8]。其中, BP 神经网络 (BPNN, back propagation artificial neural network) 是最广泛应用的神经网络技术之一。它基于误差反向传播的算法训练, 可将建模过程分为信号向前传播和误差向后传播两个过程, 若输出值与理想值相差较大, 则通过梯度下降法调整隐含层节点数及各层之间的权值和阈值, 使误差最小化 [9]。神经网络技术具有强大的非线性映射能力、自适应和自学习能力, 可针对处理过程中的多变量控制问题, 精确逼近任意非线性函数, 并确定多参数的相关性 [10,11]。在实际应用中, 电化学还原硝态氮技术存在能耗大 [12]、反应过程复杂 [13] 和高活性催化剂制备复杂 [14] 等问题。目前, 国内外学者已利用神经网络模型在电化学相关领域进行了一些研究。Nasr 等人 [15] 在电絮凝处理灰水实验中, 利用 3-6-1 型人工神经网络模拟变量对浊

收稿日期: 2021-12-15, 修订日期: 2022-03-18; 录用日期: 2022-03-22; 网络出版日期: 2022-03-31

\* 通讯作者, 孟广源, Tel: (86)19117198860, E-mail: mengguangyuan1997@outlook.com

\* 通讯作者, 张乐华, Tel: (86-21)64253321, E-mail: lezhanghua@163.com

国家重点研发计划 (No.2019YFC0408202)、国家自然科学基金 (No.21876050) 资助

<https://doi.org/10.13208/j.electrochem.211215>

1006-3471/©2023Xiamen University and Chinese Chemical Society. This is an open access article under the CC BY 4.0 license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

度去除的影响, 最佳实验条件下的能耗优化至  $4.1 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ ; Manokaran 等人 [16] 在电化学处理蒸馏厂废水中, 利用前馈反向神经网络技术, 基于各操作参数如流出物流速、电流密度和支持电解质浓度等进行实验, 预测了废水 COD 的去除率, 预测相关系数  $R^2$  高达 0.9987; Moosavi 等人 [17] 结合智能算法, 评估材料合成中各条件重要性, 对 MOF 材料合成过程和试验次数进行优化。这些研究利用神经网络的智能预测, 对污水处理过程进行优化控制, 并对多目标进行有效预测。然而, 在电化学还原处理硝酸盐废水领域, 利用神经网络技术解决此类问题的研究较少。因此, 本研究尝试应用 BP 神经网络对硝态氮电还原过程进行建模, 并对其处理过程进行智能优化。

本研究以 BP 神经网络为工具, 通过对隐含层节点数、神经元个数和 epoch 等超参数进行优化, 利用实验采集到的大量数据进行输入、输出训练, 建立电化学处理硝酸盐废水的预测模型。同时, 探究电化学还原过程中, pH、初始浓度和电流密度等参数对处理效果的影响。最后, 本研究利用 BP 神经网络模型对能耗和动态水质情况进行调控, 为智能控制电化学去除硝态氮的过程提供参考。

## 2. 实验

### 2.1. 实验材料

硝酸钠 ( $\text{NaNO}_3$ , 99 wt%)、硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 99 wt%) 和氯化钠 ( $\text{NaCl}$ , 99 wt%) 等均为分析纯, 购自上海麦克林生化有限公司。阴极为铜板 ( $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ , 中国常州雷口金属制品有限公司), 阳极为钌铱钛板 ( $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ ,  $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ , 中国苏州舒尔泰工业科技有限公司)。

### 2.2. 硝态氮的电化学去除

电化学法去除硝态氮实验系统如图 1 所示, 主要由直流电源、电化学反应器、监测设备以及在线检测软件等部分组成。

将铜板依次用 800 目、1000 目和 1200 目砂纸打磨后用去离子水冲洗, 用  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硫酸处理 15 分钟去除表面氧化膜, 然后用丙酮超声清洗 15 分钟, 每次实验前重复以上操作。实验控制阴阳极的极间距为 20 mm。首先配制一定浓度的硝酸盐模拟废水, 进行电化学还原。电解液利用蠕动泵在电化学反应器和

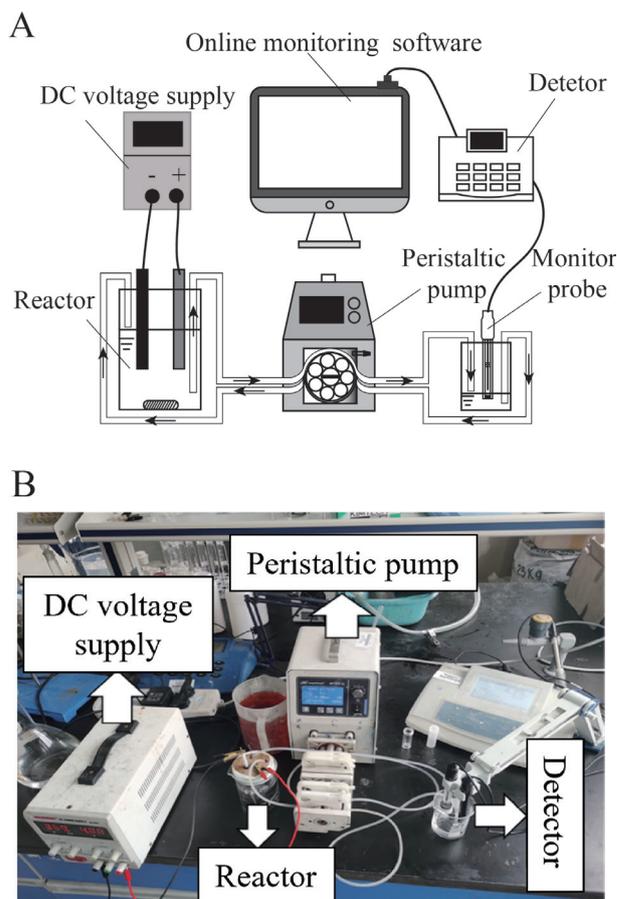


图 1 实验装置图: (A) 示意图; (B) 实物图  
Fig. 1 (A) Schematic sketch and (B) photographs showing the experimental setup

监测装置间循环, 在线检测软件记录每分钟的参数变化。为消除电解液循环带来的浓度波动, 在保证监测质量时, 尽量减少循环液体积。选择有一定差异性的数据来训练模型, 每次实验进行 3 个小时, 初始硝态氮浓度为  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 初始 pH 设为中性、酸性和碱性, 添加  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的硫酸钠作为电解质, 电流密度分别为  $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $12 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

### 2.3. 分析方法

电位计 (PHSJ-3F, 中国上海雷磁公司) 测量得到样品的硝酸盐浓度。在 100 mL 密封电解池中使用硝态氮离子选择性电极进行电位测量, 并通过雷磁 REXDCH 数据采集系统 V2.0 进行数据记录。直流集电器 (ZH-44121-14F2, 深圳中创智合公司) 测定电化学过程的电流。pH 计 (PHS-3C, 上海精密科学仪器有限公司) 测量 pH 值。能耗

计算见公式 (1), 相对能耗计算见公式 (2):

$$W = \frac{UIt}{V} \times 10^6 \quad (1)$$

$$\text{相对能耗} \% = \frac{W_2}{W_1} \times 100\% \quad (2)$$

其中,  $W$  为电化学过程中的能耗,  $W \cdot h \cdot m^{-3}$ ;  $U$  为电压,  $V$ ;  $I$  为电流,  $A$ ;  $V$  为反应器体积,  $mL$ ;  $W_1$ 、 $W_2$  为调控前、后能耗值。

## 2.4. BP 神经网络模型建立

本研究使用 Python3 中的 BPNN 工具箱, 进行电化去除硝态氮的建模。根据 BP 神经网络原理, 将模型的建立过程分为以下四步:

### (1) 样本选择和数据处理

通过实验一共得到 281 组试验数据, 随机划分其中 226 组作为训练集, 55 组作为测试集。在样本数据输入神经网络模型前, 使用离差标准化公式对数据进行归一化处理, 避免过大特征值对神经网络收敛速度的影响 [18]。

$$\bar{z} = \frac{z - z_{\min}}{z_{\max} - z_{\min}} \quad (3)$$

其中,  $z$  和  $\bar{z}$  分别为归一化前后的数据,  $z_{\min}$  和  $z_{\max}$  为最大值和最小值。

### (2) 神经网络结构确定

采用 4- $n$ -1 结构的 BP 神经网络模型,  $n$  为隐含层节点数, 由试测法确定。输入层包括 4 个神经元, 分别为硝态氮初始浓度、初始 pH、时间和电流密度; 输出层包括 1 个神经元为硝酸盐去除率。

### (3) 训练参数设置

首先构建神经网络模型, 使用的训练算法为 Levenberg-Marquardt, 隐含层和输出层激活函数分别选择 sigmoid 函数和 linear 函数。然后, 确定隐含层层数、各隐含层单元数、学习率、迭代次数, 最后使用训练集对模型网络进行训练。

### (4) 模型评价方法

本实验采用均方根误差 (RMSE) 和决定系数 ( $R^2$ ) 来衡量预测精度的性能。为了避免由于随机分配互连权重造成的任何偏差, 模型训练次数设置为 100 次, 并计算回归系数的平均值。

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_i^*)^2}{n}} \quad (4)$$

其中,  $y_i$ 、 $y_i^*$  和  $n$  分别表示输入、输出和样本数。

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i^* - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (5)$$

其中,  $\sum_{i=1}^n (y_i^* - \bar{y})^2$  和  $\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$  分别代表回归平方和和总平方和;  $y_i$ 、 $y_i^*$  和  $\bar{y}$  分别表示输入、输出和输入平均值。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 各参数随反应进行的变化情况

不同初始 pH 值对硝态氮去除率的影响如图 2 (A) 所示。结果表明, 随着电还原反应的进行, 硝态氮的去除率逐渐增加; 在反应 120 min 后, 去除率变化平缓, 反应速率逐渐减慢。如图 2 (B) 所示, 在碱性条件下, 电化学系统对硝态氮的还原速率明显提高, 其中, 初始 pH 为 7.80 时, 硝态氮去除率最高, 达 45%。同时, 随着硝态氮还原反应的发生, 整个系统的 pH 值不断上升。在偏碱性条件下, 经 180 min 反应后, pH 从 7.8 上升至 11.87; 而在偏酸性条件下, pH 从 3.45 上升至 9.17, pH 值增长更快, 反应过程受 pH 影响更大。由于硝态氮还原过程会产生碱度, 以反硝化为例, 每反硝化 1 mg 硝态氮可增加 3.57 mg 碱度, 因此整个电化学系统对 pH 条件敏感 [19]。关于电导率在反应进程中的变化如图 2 (C) 所示。随着硝态氮电还原反应的进行, 电解液的电导率值整体呈上升趋势; 在添加 0.05 mol·L<sup>-1</sup> 硫酸钠时, 电导率上升 1.36 mS·cm<sup>-1</sup>, 变化不明显。

### 3.2. 原始数据分析

为探究电化学还原硝态氮实验中各因素对去除率效果的影响, 以反应时间、初始硝态氮浓度、电流密度、电导率、pH、溶解氧浓度和硝态氮去除率为特征, 实验得到相关系数表 1。其中 30 min 去除率为因变量, 其他参数为自变量。该表描述了各个参数的分布情况, 便于比较多变量间的相关性, 其中, 电导率与 pH、初始浓度间的相关系数分别为 0.4906 和 0.4350, 呈显著正相关。同时由表 1 可知, 反应时间、pH 值和溶解氧浓度与硝态氮去除率呈负相关, 初始浓度、电流密度和电导率与硝态氮去除率呈正相关。在各个因素中, 反应时间和初始浓度对去除效果的影响较大,

相关系数分别为 -0.4103 和 0.3183; pH 和电流密度次之, 相关系数为 -0.1863 和 0.1709; 电导率和溶解氧浓度的影响较小, 相关系数为 0.0823 和

0.0555。因此, 本研究选择反应时间、初始硝态氮浓度、pH 和电流密度四参数作为 BP 神经网络的输入层进行模型的建立。

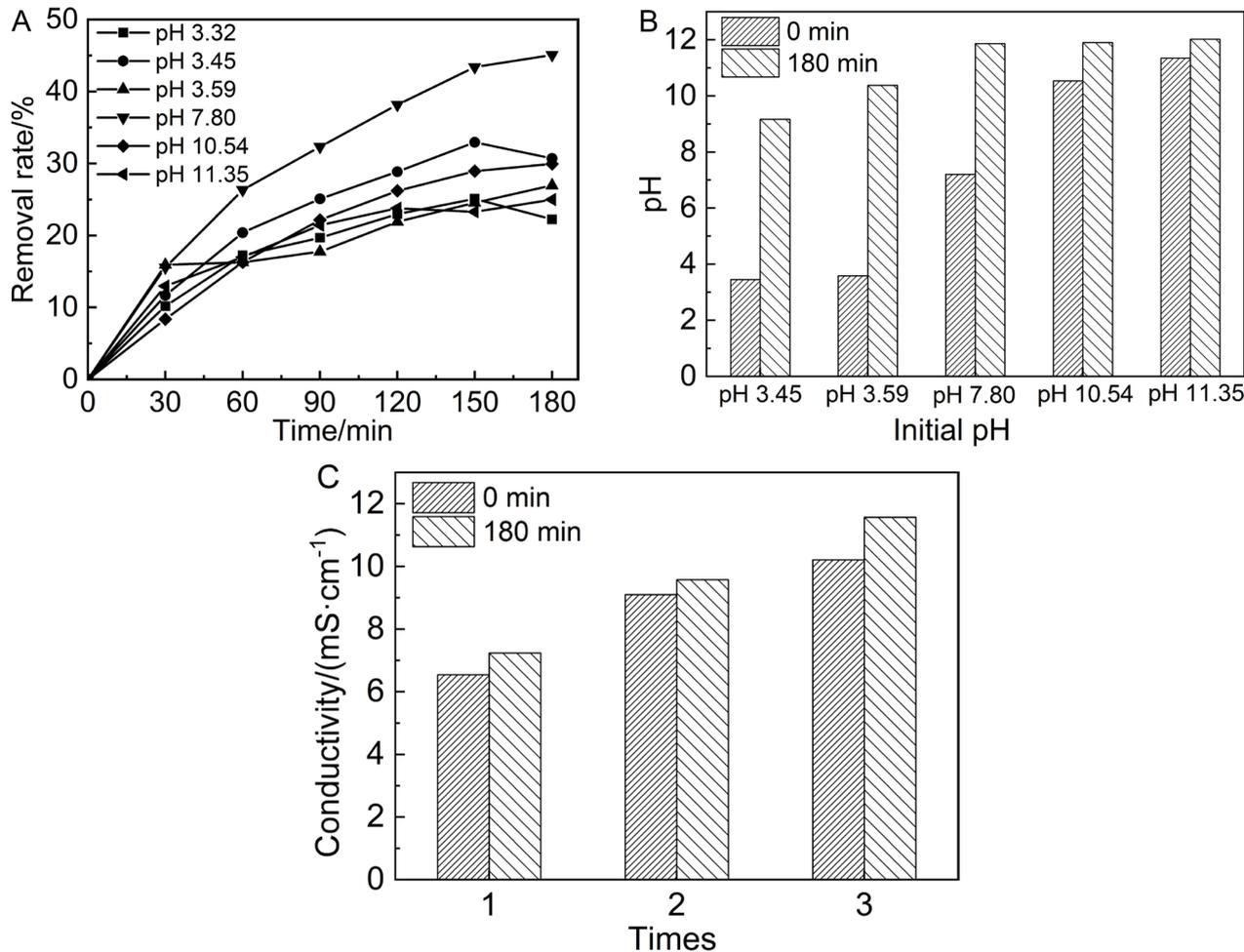


图 2 (A) 初始 pH 对硝态氮去除率的影响; (B) 180 min 反应后 pH 变化情况; (C) 180 min 反应后电导率变化情况  
 Fig. 2 (A) Effect of initial pH on the removal rate of nitrate nitrogen; Comparisons of (B) pH changes and (C) conductivity changes before and after 180 minutes of reaction

表 1 相关系数表  
 Table 1 Correlation coefficient data

Parameter	Time	Initial concentration	Current density	Conductivity	pH	Dissolved oxygen concentration	30-min removal
Time	1	0.1470	-0.0810	0.3161	0.4522	0.0420	-0.4103
Initial concentration	0.1470	1	0.2015	0.4350	0.1818	-0.0605	0.3183
Current density	-0.0810	0.2015	1	0.0735	-0.0594	-0.110	0.1709
Conductivity	0.3161	0.4350	0.0735	1	0.4906	0.0508	0.0823
pH	0.4522	0.1818	-0.0593	0.4906	1	0.0709	-0.1863
Dissolved oxygen concentration	0.0420	-0.0605	-0.1105	0.0508	0.0709	1	-0.0555
30-min removal	-0.4103	0.3183	0.1709	0.0823	-0.1863	-0.0555	1

### 3.3. BP 神经网络中超参数的优化

不同神经网络隐含层节点数对硝态氮去除率预测模型准确性的影响如图 3 所示。从图 3 (A) 可以看出, 随着隐含层节点数的增加, 训练误差呈现先减小后增大的趋势, 在节点数 7 时达到误差最小值 0.0795; 同时, 节点数增加到  $R^2$  不再增加时, 此时模型的可靠性最优。隐含层节点数对预测模型的准确性影响很大, 较大的节点数会减慢网络计算速度, 影响其泛化能力 [20]。因此, 确定本预测模型的最佳隐含层节点数为 7, 对应的 BP 神经网络模型的最佳结构为 4-7-1。

由图 3 (B) 可知神经网络模型中神经元个数对预测准确性的影响。对于 5~100 区间范围内神经元个数, 训练集和测试集的误差变化规律相吻合, 即神经元数量为 5 时, 模型的均方根误差较大, 模型处于欠拟合状态; 随着神经元个数的增加至 10, 以训练集为例, 均方根误差从 0.1107 迅速下

降 1 倍至 0.0681,  $R^2$  从 0.1866 升至 0.8593; 继续增加神经元个数, 误差变化不大。因此, 1~5 层隐含层设置 100 个神经元, 6、7 层分别设置 10 和 5 个神经元, 以提高神经网络的计算效率。

图 3 (C) 显示了 BP 神经网络模型中 epoch 个数对预测精度的影响。对训练集和测试集进行 epoch 个数研究, 分别以灰色实线和虚线表示其误差变化情况。由于训练结果存在波动, 采用移动平均值减弱序列中的不规则变动, 以此揭示变化规律 [21]。随着 epoch 个数的增加, [0,100] 区间内, 模型误差迅速降低, 从 0.1633 降至 0.0811。在 [0,100] 区间内, 模型误差的变化趋势为持续下降, BP 神经网络的训练次数未达到信息学习需求而发生欠拟合现象; 在整个区间变化范围内, 训练集和测试集的最小误差分别为 0.0448 和 0.0696。

为验证 BP 神经网络模型对硝态氮去除的预测精准性, 选取 55 组数据进行模型的检验。由 BP 神经网络模型得出的预测值与真实值对比可知,

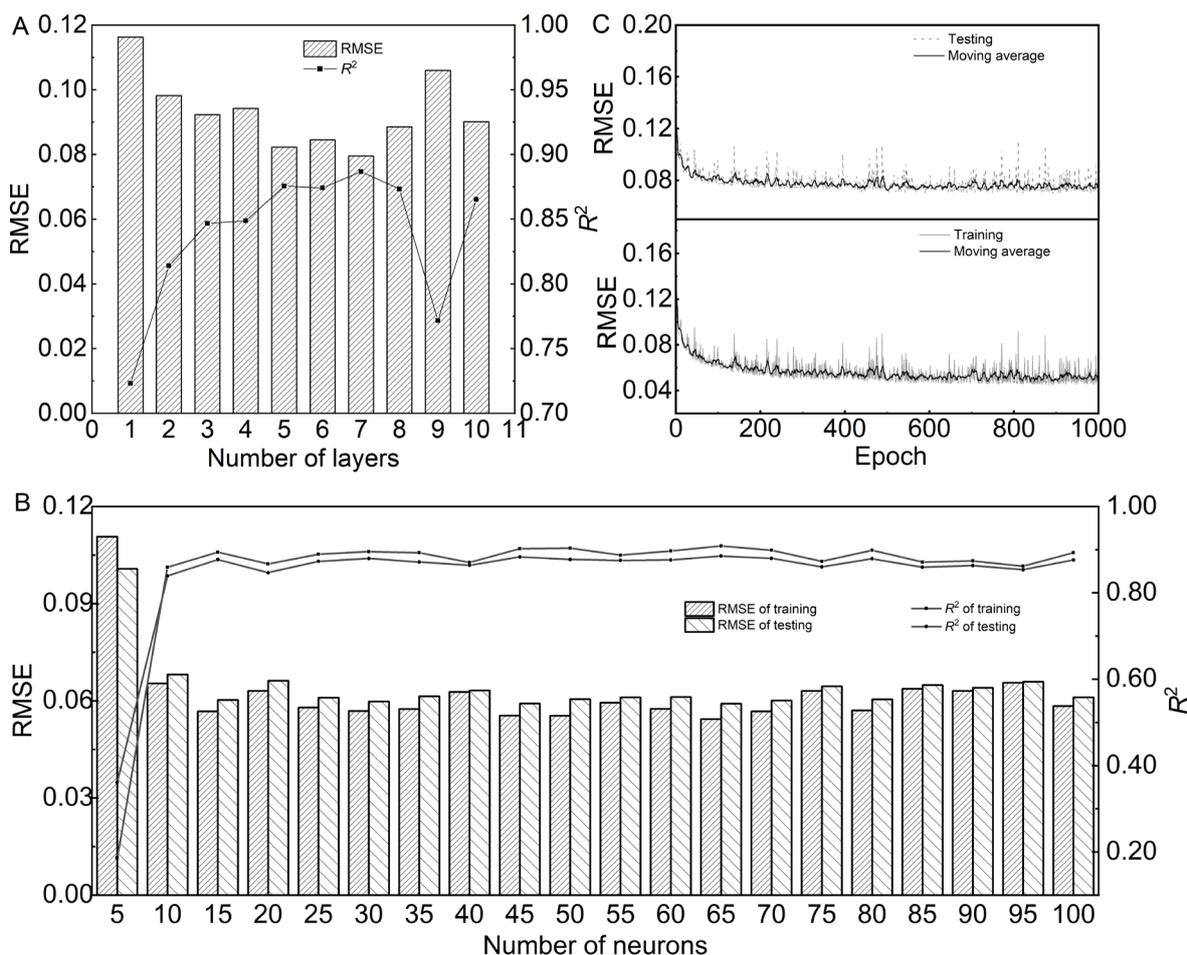


图 3 (A) 隐含层节点数变化的均方根误差和决定系数变化; (B) 神经元个数变化的均方根误差和决定系数变化; (C) 不同 epoch 的均方根误差变化曲线  
Fig. 3 (A) Variations of RMSE and  $R^2$  with hidden layer node number; (B) RMSE and  $R^2$  as a function of neuron number; (C) RMSE change curves of different epochs

反应后硝态氮浓度的预测值与真实值的变化规律保持一致，数据间的匹配性较好，决定系数  $R^2$  为 0.9095。结果表明，该 BP 神经网络模型训练后可对此系统 90% 以上的电化学还原硝态氮结果进行预测，达到了预期目标。

### 3.4. 影响电化学还原过程的因素探究

为探究 pH 对电化学反应过程中的影响，在 pH3.0、6.5 和 11.0 条件下进行试验。如图 4 (A) 所示，随着电解池中初始 pH 的增加，硝酸盐去除率从 27.44% (pH3.0) 迅速上升至 53.39% (pH6.5) 后降至 46.07% (pH11.0)。比较 3 个 pH 梯度的预测模型准确性，pH3.0 和 11.0 条件下拟合线的偏离程度较大，决定系数  $R^2$  分别为 0.9184 和 0.9110。pH6.8 时，硝态氮预测值与真实值一致性较好 ( $R^2=0.9908$ )。因此，在弱碱性的环境下，硝酸盐电还原的稳定性和可靠性都高于酸性和碱性环境。

通过 BP 神经网络模型的预测，图 4 (B) 显示了 50~300  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  初始浓度条件下硝态氮随反应

时间的去除情况。随着反应时间的增加，硝酸盐去除的速率逐渐减慢，在 200 min 时趋于稳定，获得约 60% 的去除率。结果表明，200 min 反应时间后对硝酸盐去除效率的影响不大，相应缩短反应时间，可以提高单位处理量、减小能耗。反应时间 200 min 时，初始浓度为 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时获得的硝态氮的去除率约为初始浓度为 300  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的 1.4 倍，达到 54.94%。这一结果表明，硝态氮初始浓度较高时，可以通过增加反应时间来获得更高的去除效率。

图 4 (C) 为不同电流密度下硝态氮去除率的预测图。在低电流密度条件下，反应 180 min 后，硝态氮的去除率仅为高电流密度条件下的 66%。高电流密度条件下，随着反应的发生，硝态氮的还原效率明显上升，在 180 min 获得 60.65% 的去除效率；随后反应速率逐渐减缓并达到反应平衡，硝态氮去除率保持约 64%。这是因为电流密度的增加使得电极表面的电子数增加，同时增强了  $\text{NO}_3^-$  的扩散 [22]。故基于预测模型，电还原过程可以通过调控反应时间达到预期的污染物去除效果。

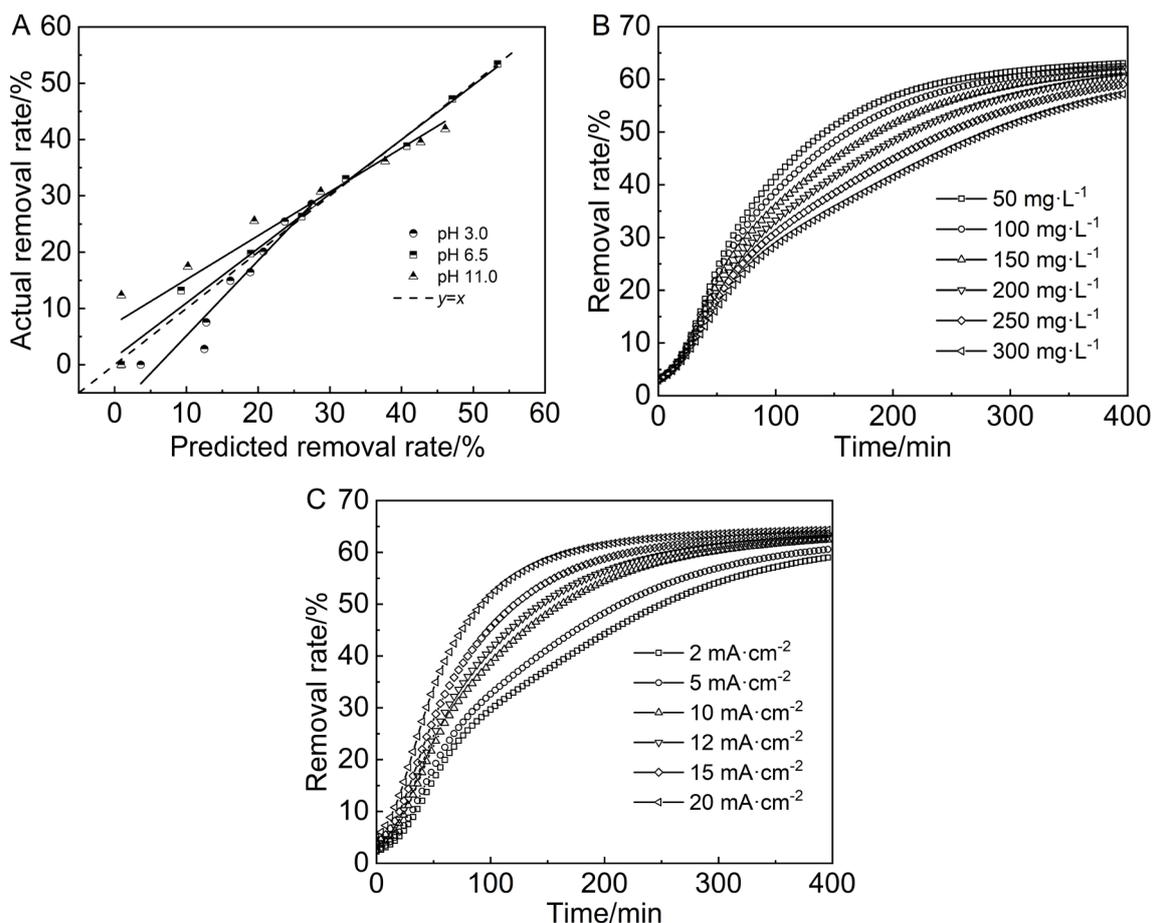


图 4 (A) 初始 pH 对硝态氮去除率的影响; (B) 初始浓度对硝态氮去除率的影响; (C) 电流密度对硝态氮去除率的影响  
Fig. 4 Effects of (A) initial pH, (B) initial concentration and (C) current density on nitrate nitrogen removal rate

### 3.5. 电化学还原过程的智能调控

为实现电化学还原过程的智能调控, 试验利用 BP 神经网络模型进行能耗调控和水质调控的预测试验, 并依据预测结果进行对应的验证试验。能耗调控试验中选取初始浓度为  $89.64 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (初始 pH6.8) 的硝态氮溶液为处理对象, 目标浓度为  $53.78 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (即 40% 硝态氮去除率)。模型学习建立的映射函数预测在  $7.6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  下反应 120 min 可以到达预期目标。实验将调控时段划分为 4 段, 利用 BP 神经网络算法得到 40% 去除率下能耗的最优方案, 即为 0~30 min ( $4.4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )、30~60 min ( $4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )、60~90 min ( $11.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 和 90~120 min ( $6.4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), 如表 2 所示。预测模型通过降低三个阶段的电流密度和增大一个阶段的电流密度, 以减少高电流密度下的处理时间, 降低了 15% 的能耗。图 5 (A) 验证了调控前后的硝态氮去除率, 60 min 反应时间内, 由于调控后的电流密度降低, 硝态氮的去除率比调控前下降 7.4%; 随着第三阶段电流密度增加至  $11.2$

$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , 去除率增至 33.4%, 处理效果明显增强; 120 min 后, 调控后的试验达到 40% 的去除率, 与预测结果相一致。

针对污水处理过程中冲击负荷大引起出水水质效果变差的问题, BP 神经网络模型通过输入变化的硝态氮浓度模拟水质波动, 调控电流密度, 预测一定时间内的硝态氮浓度变化。为降低反应器能耗, 实验尽可能在低电流密度条件下运行, 预测结果如表 3 所示。实验初始浓度设置为  $94.69 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 以 120 min 内达到  $58.90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  为目标进行模型设计。水质波动前, 在  $7.6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  条件下反应 120 min, 硝态氮浓度降至  $56.86 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。设计水质波动分两阶段进行, 即 30 min 和 60 min 阶段分别添加高浓度的硝态氮模拟废水, 浓度分别增加  $6.65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $6.07 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。为避免测量延迟带来的系统误差以及降低模型偏差, 实验对电流密度进行 3 次调整, 为  $12.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (30 min 后)、 $16.6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (60 min 后) 和  $18.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (90 min 后)。结果表明, 阶段性的增加电流密度, 可以增强电化学系统对硝态氮去除能力, 最终浓度可降至  $58.90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由图 5 (B) 可知, 验证

表 2 基于 BP 神经网络的能耗预测结果  
Table 2 Predicted results of energy consumption based on BPNN

Group	Initial concentration/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Current density/( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	Time/(min)	Final concentration/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Target concentration/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Relative energy consumption/(%)
Before regulation	89.64	7.6	120	53.39	53.78	100
		4.4	30	82.03		
After regulation	89.64	4.4 → 4	60	70.48	53.78	85
		4 → 11.2	90	59.46		
		11.2 → 6.4	120	53.58		

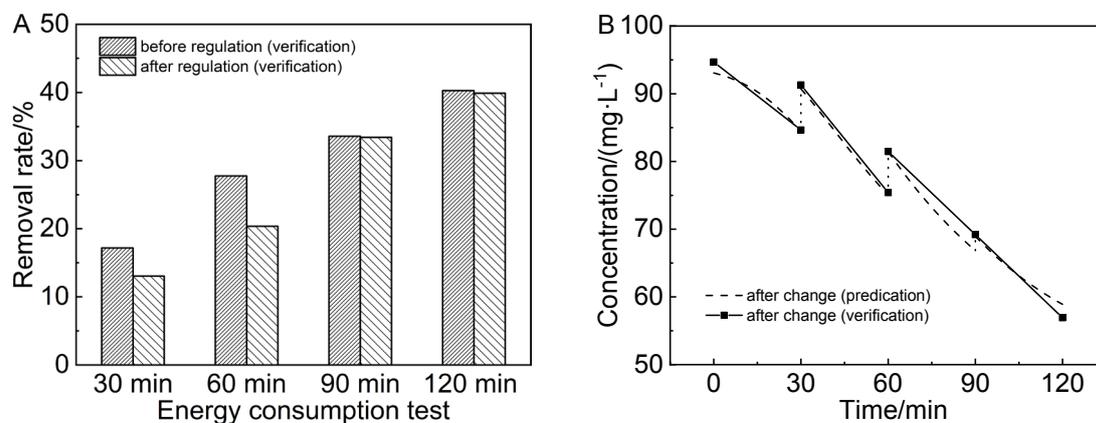


图 5 (A) 能耗验证试验的调控前、后硝态氮去除率对比图; (B) 水质变化后硝态氮浓度的预测和验证结果  
Fig. 5 (A) Comparison of nitrate nitrogen removal rate before and after regulation of energy consumption verification test; (B) Prediction and verification results of nitrate nitrogen concentration after water quality change

表 3 基于 BPNN 的水质变化预测结果  
Table 3 Predicted results of water quality change based on BPNN

Group	Initial concentration/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Current density/ ( $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	Time/(min)	Final concentration/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	Target concentration/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
Before change	94.69	7.6	120	56.86	58.90
	94.69	7.6	30	84.46	
After change	84.46 → 91.30	7.6 → 12.5	60	75.05	58.90
	75.05 → 84.46	12.5 → 16.8	90	66.83	
	66.83	16.8 → 18.8	120	58.90	

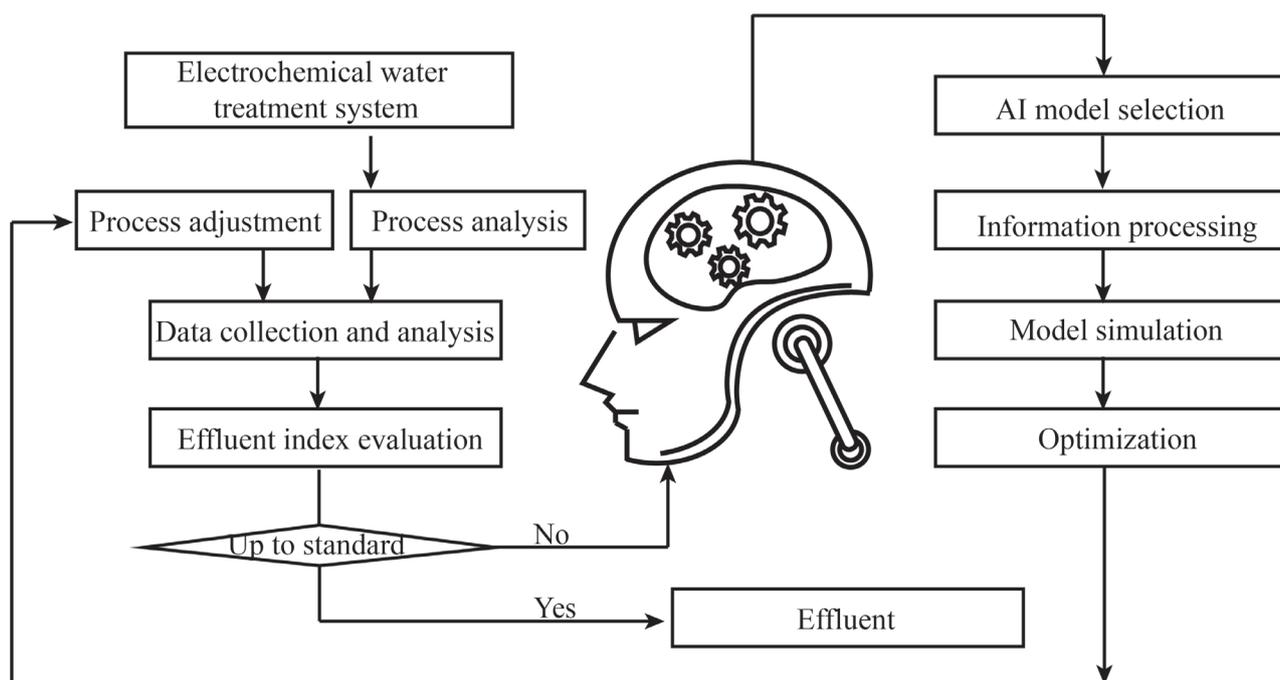


图 6 拟定的电化学水处理流程

Fig. 6 Proposed electrochemical water treatment process

试验与预测结果相吻合，反应 120 min 内，硝态氮浓度降至  $56.92 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ，达到预期。因此，根据 BP 神经网络模型的设计，模型可以对反应参数进行精准调控并将去除率准确性控制在预期范围内，以实现污染物去除过程的智能调控。

## 4. 展望

BP 神经网络在调控非线性、时变性的废水处理过程，保证污染物的高效去除以及实现电化学废水处理系统的智能控制等方面有较强的实用性，以 BP 神经网络为代表的人工智能技术在污水处理过程中的应用是未来的大势所趋。结合电化学处理体系和现有的人工智能技术，本研究对人工智能技术应用在电化学水处理方向的研究提出以下展

望，如图 6 所示：通过人工智能技术，实现（1）对电化学系统中的过程参数，即电流密度、电压、pH、反应时间、电导率等进行智能控制；（2）对电化学废水处理的进行软测量以及实时监控，实现测量的精准性和及时性；（3）对废水处理过程进行能耗控制，优化电能利用效率；（4）对废水处理过程中的动态特性进行模拟，建立故障预警和诊断系统；（5）对算法进行优化，构建智能化电化学处理系统。

## 5. 结论

（1）较少的神经元个数和 epoch 数会出现欠拟合现象，影响预测模型的准确性。通过各反应参数相关性的比较以及 BP 神经网络模型超参数的

优化, 以 RMSE 和  $R^2$  为评价标准, 确定最优网络构型为 4-7-1 型。

(2) 建立了基于 BP 神经网络的电化学硝态氮浓度预测模型 ( $R^2=0.9095$ ), 在弱碱性条件下, 模型预测得到硝态氮去除有更高的准确性; 初始浓度与去除率呈负相关, 与电流密度呈正相关。

(3) 利用 BP 神经网络模型为降低能耗进行试验设计, 将全过程以  $7.6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  的反应调整为  $4.4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $11.2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  和  $6.4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  四个阶段, 可以在 120 min 内获得相近硝态氮去除效果, 并减少 15% 的能耗。

(4) BP 神经网络模型通过智能控制电流密度, 在进水浓度波动时, 分阶段调整电流密度, 可以保障出水浓度达标。

#### 参考文献 (References) :

- [1] Zhao X Y, Zhao K, Quan X, Chen S, Yu H T, Zhang Z H, Niu J F, Zhang S S. Efficient electrochemical nitrate removal on Cu and nitrogen doped carbon[J]. Chem. Eng. J., 2021, 415: 128958.
- [2] Huang J X, Xu J Y, Liu X Q, Liu J, Wang L M. Spatial distribution pattern analysis of groundwater nitrate nitrogen pollution in Shandong intensive farming regions of China using neural network method[J]. Math. Comput. Model., 2011, 54(3-4): 995-1004.
- [3] WHO. Guidelines for drinking-water quality. 2nd ed. Volume1: Recommendations[J]. Geneva Switzerland Who, 1993.
- [4] Niu H, Zhang Z F, Wang X T, Wan X H, Shao C, Guo Y Z. Theoretical insights into the mechanism of selective nitrate-to-ammonia electroreduction on single-atom catalysts[J]. Adv. Funct. Mater., 2020, 31(11): 2008533.
- [5] Singh R M, Datta B. Artificial neural network modeling for identification of unknown pollution sources in groundwater with partially missing concentration observation data[J]. Water Resour. Manag., 2007, 21(3): 557-572.
- [6] Nolan B T, Fienen M N, Lorenz D L. A statistical learning framework for groundwater nitrate models of the Central Valley, California, USA[J]. J. Hydrol., 2015, 531: 902-911.
- [7] Saleh B A, Kayi H. Prediction of chemical oxygen demand from the chemical composition of wastewater by artificial neural networks[J]. J. Phys. Conf. Ser., 2021, 1818(1): 012035.
- [8] Debnath A, Majumder M, Pal M, Das N S, Chattopadhyay K K, Saha B. Enhanced adsorption of hexavalent chromium onto magnetic calcium ferrite nanoparticles: Kinetic, isotherm, and neural network modeling[J]. J. Disper. Sci. Technol., 2016, 37(12): 1806-1818.
- [9] Chen Z Q, Wang H C, Chen Z B, Ren N Q, Wang A J, Shi Y, Li X M. Performance and model of a full-scale up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) to treat the pharmaceutical wastewater containing 6-APA and amoxicillin[J]. J. Hazard. Mater., 2011, 185(2-3): 905-913.
- [10] Tabatabai-Yazdi F S, Pirbazari A E, Saraei F E K, Gilani N. Construction of graphene based photocatalysts for photocatalytic degradation of organic pollutant and modeling using artificial intelligence techniques[J]. Physica B, 2021, 608: 412869.
- [11] Karaboga D, Kaya E. Adaptive network based fuzzy inference system (ANFIS) training approaches: a comprehensive survey[J]. Artif. Intell. Rev., 2019, 52(4): 2263-2293.
- [12] Huang W W, Zhang B G, Li M, Chen N, Feng C P, Zhang Z Y. An electrochemical process intensified by bipolar iron particles for nitrate removal from synthetic groundwater[J]. J. Solid State Electr., 2013, 17(4): 1013-1020.
- [13] Xu D, Li Y, Yin L F, Ji Y Y, Niu J F, Yu Y X. Electrochemical removal of nitrate in industrial wastewater[J]. Front. Env. Sci. Eng., 2018, 12(1): 9.
- [14] Wang Y T, Wang C H, Li M Y, Yu Y F, Zhang B. Nitrate electroreduction: mechanism insight, *in situ* characterization, performance evaluation, and challenges[J]. Chem. Soc. Rev., 2021, 50(12): 6720-6733.
- [15] Nasr M, Ateia M, Hassan K. Artificial intelligence for greywater treatment using electrocoagulation process[J]. Sep. Sci. Technol., 2016, 51(1): 96-105.
- [16] Manokaran P, Saravanathamizhan R, Basha C A, Kannadasan T. Feed-forward back-propagation neural network for the electro-oxidation of distillery effluent[J]. Chem. Eng. Commun., 2014, 201(10): 1404-1416.
- [17] Moosavi S M, Chidambaram A, Talirz L, Haranczyk M, Stylianou K C, Smit B. Capturing chemical intuition in synthesis of metal-organic frameworks[J]. Nat. Commun., 2019, 10: 539.
- [18] Chen J W, Xu J, Wang Y L, Zhang H W, Li X H. Granary rice temperature prediction model based on BP neural[J]. Mod. Electron. Tech., 2021, 44(19): 178-182.
- [19] Song J Q, Li J, Chen G H, Zhang Z J. Influence of pH on denitrification with embedded immobilized technology[J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(3): 78-82.
- [20] Luo Y, Yuan W, Luo L Y, Chen M C, Tang J, Wan W L, Fan J Z. Model of PM2.5 concentration prediction based on multivariable hybrid long short-term memory neural network in Changsha[J]. Sci. Technol. Eng., 2021, 21(25): 10967-10975.
- [21] Robissout D, Zaid G, Colombier B, Bossuet L, Habrard A. Online Performance evaluation of deep learning networks for profiled side-channel analysis[M]. Constructive Side-Channel Analysis and Secure Design (COSADE 2020), Berlin, Springer-Verlag Berlin, 2021, 12244: 200-218.
- [22] Huang W L, Li M, Zhang B G, Feng C P, Lei X H, Xu B. Influence of operating conditions on electrochemical reduction of nitrate in groundwater[J]. Water Environ. Res., 2013, 85(3): 224-231.

# Intelligent Control Based on BP Artificial Neural Network for Electrochemical Nitrate Removal

Xin-Wan Zhang<sup>a</sup>, Guang-Yuan Meng<sup>a,\*</sup>, Li-Qiang Fang<sup>a</sup>, Ding-Ming Chang<sup>b</sup>, Tong Li<sup>c</sup>,  
Jin-Wen Hu<sup>a</sup>, Peng Chen<sup>a,d</sup>, Yong-Di Liu<sup>a,d</sup>, Le-Hua, Zhang<sup>a,d,\*</sup>

<sup>a</sup>National Engineering Laboratory of High Concentration Refractory Organic Wastewater Treatment Technology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

<sup>b</sup>Shanghai Espac Environmental Technology Co., Ltd., Shanghai 200082, China

<sup>c</sup>Continuing Education Center, Bozhou University, Bozhou 236800, China

<sup>d</sup>State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Risk Assessment and Control on Chemical Process, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

## Abstract

Achieving effective control of parameters in the process of nitrate wastewater treatment is critical to electrochemical water treatment. The powerful nonlinear mapping ability, self-adaptation and self-learning ability of neural network technology can optimize the electrochemical processing. However, there are few researches in this direction. Hence, based on the test data of the electrochemical reduction of nitrate, an electrochemical prediction model was established by using the BP neural network algorithm. Considering the correlation of various parameters in the electrochemical process, the reaction time, initial nitrate nitrogen concentration, pH and current density were determined as the input layer of the BP neural network for model establishment. Results showed that the optimal network configuration of 4-7-1 was achieved by optimizing the hyperparameters of hidden layers number, and the numbers of neurons and epochs. The predicted value of nitrate nitrogen concentration was consistent with the measured value, and the  $R^2$  value of 0.9095 was obtained. Meanwhile, the model predicted the effects of initial concentration, pH and current density on the removal efficiency of nitrate nitrogen. In the weak alkaline environment, the stability and reliability of nitrate electroreduction were higher than those in acidic and alkaline environments, and the predicted value of nitrate nitrogen was highly correlated to the true value ( $R^2=0.9908$ ). The initial concentration was negatively correlated to the removal rate, while the current density was positively correlated. Finally, the neural network model was used to control the electrochemical nitrate reduction process. Energy consumption tests were designed by optimizing current density, and 15% reduction energy consumption was obtained within the same processing time and processing efficiency. Also, through the prediction model, the effluent quality can be guaranteed by timely adjusting the parameter in the case of sudden water quality changes. The research results can provide a reference for the intelligent control in the electrochemical removal of nitrate. At the same time, combining the understanding of the electrochemical treatment system and artificial intelligence technology, several ideas are proposed for the application of artificial intelligence technology in the field of electrochemical water treatment.

**Key words:** Nitrate nitrogen; Electrochemical reduction; BPNN; Prediction model; Intelligent control