

DOI: 10.19663/j.issn2095-9869.20181112001

http://www.yykxjz.cn/

张鹏, 张龙, 陈世波, 朱建新. 养殖水电化学同步脱氮响应面优化与验证. 渔业科学进展, 2020, 41(1): 66-74

Zhang P, Zhang L, Chen SB, Zhu JX. Optimization and validation of electrochemical technology for simultaneous nitrogen removal in aquaculture by using response surface methodology. Progress in Fishery Sciences, 2020, 41(1): 66-74

养殖水电化学同步脱氮响应面优化与验证*

张 鹏^{1,2} 张 龙^{1,2} 陈世波³ 朱建新^{2①}

(1. 上海海洋大学 水产科学国家级实验教学示范中心 上海 201306; 2. 中国水产科学研究院黄海水产研究所 农业农村部海洋渔业可持续发展重点实验室 青岛 266071; 3. 青岛卓越海洋集团有限公司 青岛 266400)

摘要 本研究先通过单因子实验分析了电流密度、极板面积比、极板间距和初始 pH 对总氨氮(TAN)和硝态氮(NO₃-N)去除率的影响。采用 Design-Expert 软件中 Box-Behnken 的中心组合原则设计四因素三水平响应面实验, 考察不同影响因子对脱氮效率的影响, 并建立响应面模型优化反应条件, 最后对优化的反应条件进行验证。结果显示, 电流密度、极板面积比、极板间距和初始 pH 的变化对 TAN 去除影响不大, 在所选反应条件下, TAN 去除率均高于 80%, 但反应条件的改变显著影响硝酸盐(NO₃)的去除, NO₃去除率在 29.8%~80.9%范围内变化。响应面模型的回归系数 R² 为 0.9340, 校正系数 R² 为 0.8681, 说明该模型具有较好的准确性。NO₃去除最优反应条件: 电流密度为 25.6 mA/cm², 阴阳极板面积比为 1.6 : 1, 极板间距为 2.5 cm, 初始 pH 为 6.6, 对该反应条件下的脱氮效果展开实验验证发现, TAN 去除率为 87.3%, NO₃去除率为 81.5%。研究表明, 电化学处理可实现对 TAN 和 NO₃-N 的同步去除, 同时, 响应面模型的运用有助于优化电化学法在养殖水处理中的脱氮效率。

关键词 水产养殖; 电化学技术; 同步脱氮; 响应面分析

中图分类号 X703.1 **文献标识码** A **文章编号** 2095-9869(2020)01-0066-09

水产养殖过程中大量投喂高蛋白饲料是保障养殖对象快速生长的关键, 而投饵产生的残饵、粪便以及生物代谢产物使水体中总氨氮(TAN)、亚硝酸盐(NO₂)等指标的快速升高(胡海燕等, 2004; 傅雪军, 2010)。传统养殖模式采用大换水的方式来降低养殖池中N污染物浓度, 而循环水养殖主要通过亚硝化菌和硝化菌将水中 TAN 和 NO₂ 转化为相对无毒的硝酸盐(NO₃) (Zhang *et al*, 2011; 朱建新等, 2014), 但水中 NO₃可逐渐积累到 ≥ 500 mg/L。在循环水养殖系统中, 高浓度的NO₃导致养殖对象生长发育迟缓、代谢紊乱、肝脾受损、死亡率增加, 同时, 含 NO₃污水的外排也对周围环境造成不良影响(Hondov *et al*,

1993; Chrisgj *et al*, 2012)。NO₃污染逐渐引起人们的关注, 欧盟已将 NO₃作为 N 污染源并限制其排放(Torno *et al*, 2018; European Council Directive, 1998)。目前, 我国海水养殖尾水一类排放标准规定的无机氮(DIN)排放指标为浓度低于 0.5 mg/L, 养殖水中 DIN 的主要成分为 TAN、NO₂ 和 NO₃, 过去只重视对 TAN 和 NO₂ 的去除, 但对循环水养殖而言, 水体中 NO₃含量远远高于 TAN 和 NO₂ 的含量, 因此, 同步脱除养殖水中的 DIN 是现阶段需要解决的问题。

目前, 常用的脱氮技术主要有物理法(吹脱、气提法)、化学法(折点氯化、离子交换法)及生物脱氮法(膜生物反应器、生物滤池、人工湿地等)(Mook *et al*,

* 科技部重点专项(2017YFD0701700)和山东省蓝色产业领军人才团队支撑计划共同资助 [This work was supported by the Important Special Program of the Ministry of Science and Technology, China (2017YFD0701700), and Blue Industry Leading Talent Team Support Program of Shandong Province]. 张 鹏, E-mail: zp921345@163.com

① 通讯作者: 朱建新, 研究员, E-mail: zhujx@ysfri.ac.cn

收稿日期: 2018-11-12, 收修改稿日期: 2018-12-03

2012)。物化法通常需要添加其他化学试剂,易打乱水中离子平衡并产生二次污染;而生物脱氮对水力停留时间及操作环境(如温度、盐度、溶解氧、pH、净化空间等)要求严格;采用生物脱氮法占地面积大、反应速率慢、运营及维护成本高(Ruan *et al*, 2016; 程海华, 2016)。

近年来,电化学技术主要通过电解的方式来处理污水,其基本原理是污染物在电极表面发生直接或间接电化学反应而得到转化,从而实现污染物的去除,具有简单可控、反应条件温和、工艺灵活等优势(Zhao *et al*, 2018),可以有效去除水体中的有机物、TAN、 PO_4^{3-} 、 NO_3^- 等污染物,因而在诸多领域中有广泛的应用(Xing *et al*, 2011; Ye *et al*, 2017)。同步去除 TAN 和 NO_3^- 是充分利用电解过程阴、阳极发生的氧化还原反应,阴极的 NO_3^- 得到电子被还原,随后还原产物(主要是 TAN)在阳极失去电子被氧化成氮气,从而将 TAN 氧化与 NO_3^- 还原进行耦合,实现 N 污染物的同步去除而不引入新的污染物(Ding *et al*, 2015)。虽然,电化学水处理技术对 TAN 和 NO_3^- 均有一定的去除效果,但在实际应用过程中,要想实现同步去除则需要对反应条件进行优化。本文通过单因素实验,研究电化学水处理过程中反应条件对 N 污染物去除效果的影响,再通过 Box-Behnken 实验建立响应面模型对电化学水处理同步脱氮的反应条件进行优化,并对优化后的反应条件进行实验验证,将为水产养殖脱氮技术的发

展提供新的思路和方法。

1 材料与方 法

1.1 材料与设备

实验装置见图 1。实验系统由直流稳压电源(30 V, 5 A)、阴阳极板(100 mm×30 mm×5 mm)、磁力搅拌器、沸石、2000 ml 烧杯等组成。

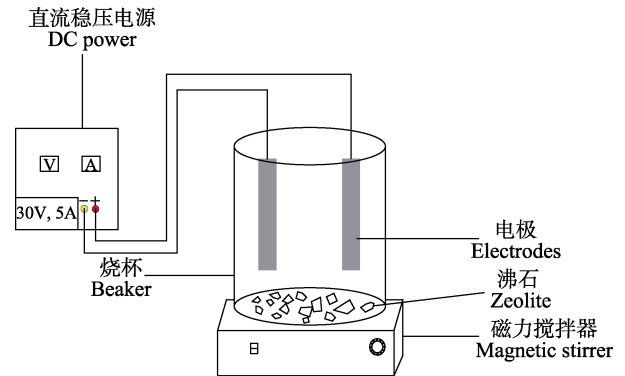


图 1 实验装置

Fig.1 Schematic diagram of experimental device

1.2 实验用水

实验用水取自青岛卓越海洋集团循环水养殖车间,主要水质指标见表 1。

表 1 实验用水水质指标
Tab.1 Water quality indexes of experimental water

总氨氮 TAN (mg/L)	亚硝酸盐 NO_2^- (mg/L)	硝酸盐 NO_3^- (mg/L)	总氮 TN (mg/L)	温度 Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	pH
2.32~2.54	0.02~0.05	13.1~15.7	21.8~26.5	25.9~26.4	6~8

1.3 实验方法

实验通过控制电流密度、极板间距、阴阳极板面积比、初始 pH 的大小来研究反应条件变化对 TAN、 NO_3^- 去除的影响。采用磁力搅拌器加速水体搅拌混合效果,利用沸石进一步吸附 TAN,提高反应体系的净化效率。实验过程中,调节电源大小将电流密度设为 3 个不同梯度, $J_1=10 \text{ mA/cm}^2$ 、 $J_2=20 \text{ mA/cm}^2$ 、 $J_3=30 \text{ mA/cm}^2$,调整极板位置控制极板间距 $D_1=1.0 \text{ cm}$ 、 $D_2=2.5 \text{ cm}$ 、 $D_3=4.0 \text{ cm}$,实验中,阳极板大小不变,采用同种材质不同规格的阴极极板,调节阴阳极板面积比为 $A_1=1:1$ 、 $A_2=1.5:1$ 、 $A_3=2:1$,研究极板面积比变化对 TAN、 NO_3^- 去除的影响,运用 NaOH 及 HCl 调节实验用水初始 pH 分别为 $P_1=6$ 、 $P_2=7$ 、 $P_3=8$ 。

在研究电流密度对 TAN、 NO_3^- 去除的影响时,将其他 3 个因子分别控制 D_2 、 P_2 、 A_2 的水平。在研究极板间距对 TAN、 NO_3^- 去除的影响时,将其他 3 个因子分别控制 J_2 、 P_2 、 A_2 的水平。在研究极板面积比对 TAN、 NO_3^- 去除的影响时,将其他 3 个因子分别控制 D_2 、 J_2 、 P_2 的水平。在研究初始 pH 对 TAN、 NO_3^- 去除的影响时,将其他 3 个因子分别控制 D_2 、 J_2 、 A_2 的水平,单独研究某一条件变化对去除效果的影响。单因素实验结束后,将 TAN、 NO_3^- 去除率作为建立响应面模型的基准,进一步分析及优化反应条件对 N 污染物处理效果的影响,并开展实验来验证响应面模型分析的结果。实验过程中,每 10 min 测定 1 次水中 TAN、 NO_3^- 浓度,每组实验重复 3 次。

1.4 水质分析方法

各项水质指标的测定均参照《海洋监测规范》(GB17378.4-2007)中的方法。其中, TAN 的检测采用靛酚蓝分光光度法; NO_2^- 采用萘乙二胺分光光度法; NO_3^- 采用锌镉还原法; pH、温度等参数采用 YSI 多功能水质测定仪(美国)测定。

1.5 参数计算

电流密度 J (mA/cm^2): $J=I/S$

式中, I 为实验电流大小(A), S 为极板面积(cm^2)。

去除率 $R=(C_0-C_t)/C_0 \times 100\%$

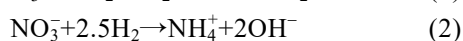
式中, C_0 为初始物质浓度(mg/L), C_t 为电解 t 分钟时溶液中的剩余浓度(mg/L)。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 电流密度对总氨氮、硝酸盐去除效率的影响

电流密度实验显示, TAN、 NO_3^- 浓度均随电流密度的上升和电解时间的延长而逐渐下降, 电解 40 min 后, $J_1 \sim J_3$ 组 TAN 浓度由初始的 2.4 mg/L 分别降低到 0.34、0.22、0.20 mg/L, 其中, J_2 、 J_3 组去除效果显著好于 J_1 组 ($P < 0.05$) (图 2)。由于电流密度的升高能加速电子迁移转化的速率, 使间接氧化反应产生的 HClO 浓度不断增加, 同时, 电极周围产生的气泡(N_2) 起到一定的混合作用, 加速了 TAN 的去除(舒欣等, 2012; Cao *et al.*, 2016)。在实验中发现, J_2 、 J_3 的电流密度下 TAN 的去除效果基本相同, 这可能是当 J 达到一定程度后, 后续反应中电流密度不再是限制污染物去除的主要因素, 继续增加电流密度只会加快副反应的速率, 导致电流效率的下降(叶舒帆等, 2011)。电解 40 min 后, $J_1 \sim J_3$ 组 NO_3^- 浓度由初始值 13.1 mg/L 分别降为 9.2、3.4、2.5 mg/L, 去除率分别达到 29.8%、74.0%、80.9%, 各组间差异显著 ($P < 0.05$) (图 3)。李智等(2009)研究认为, NO_3^- 的还原需要 H_2 参与(反应 1、2), $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时反应速率较慢, 体系中没有足量的 H_2 供 NO_3^- 还原, 这可能是 J_1 组去除率偏低的主要原因。电子迁移速度随着 J 的增加而加快, 实验产生的 H_2 为 NO_3^- 还原提供了大量的电子供体, 有助于 NO_3^- 去除率的提高(李智等, 2009)。



2.1.2 极板面积比对总氨氮, 硝酸盐去除效率的影响

极板面积比实验显示, 随着极板面积比的增加, TAN 的去除速率逐渐下降, 且整个反应过程中, TAN

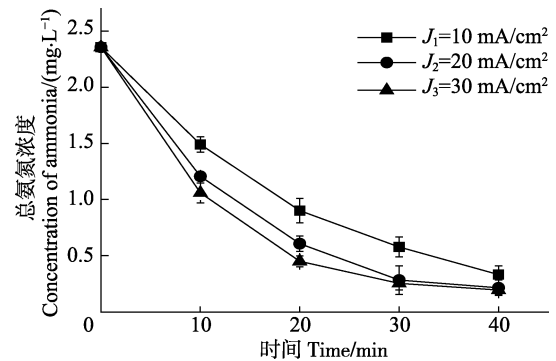


图 2 电流密度对总氨氮去除的影响

Fig.2 Effects of different current density on ammonia removal

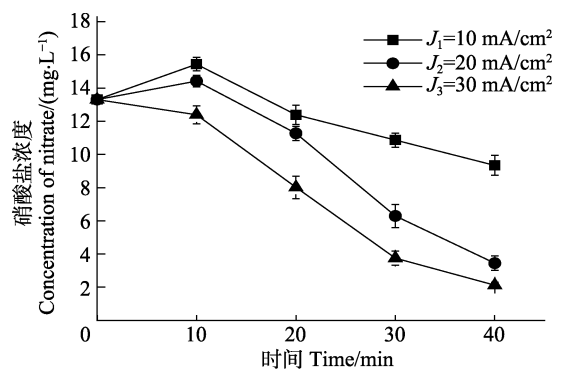


图 3 电流密度对硝酸盐去除的影响

Fig.3 Effects of different current density on nitrate removal

浓度均存在明显差异 ($P < 0.05$)。电解 40 min 后, $A_1 \sim A_3$ 组 TAN 浓度分别降为 0.21、0.31、0.38 mg/L (图 4)。由于去除 TAN 的反应受到 NO_3^- 还原的影响, 极板面积比增加时, 阴极面积增大, NO_3^- 还原速率加快, 反而增加了水中 TAN 的浓度, 不利于 TAN 去除效率的提高(朱艳, 2013)。极板面积大小影响污染物的去除是因为电极反应主要发生在极板表面, 极板面积变大时, 为 TAN、 NO_3^- 提供更多吸附位点(郑华均, 2018), 反应过程中, NO_3^- 浓度均呈先下降后上升的趋势, 极板面积比的增大有助于 NO_3^- 的去除, 实验中 $A_1 \sim A_3$ 组 NO_3^- 浓度由 14.6 mg/L 分别降低到 7.9、3.2、4.4 mg/L。 A_2 组条件下, NO_3^- 去除效果显著高于其他各组 ($P < 0.05$) (图 5)。Reyter 等(2010)研究发现, 当阴、阳极板面积比发生改变时, NO_3^- 还原效率和产物也随之变化, 当阴、阳极板面积比为 2.25 时, NO_3^- 先还原产生 TAN, 随后 TAN 氧化生成 N_2 , 最终 NO_3^- 去除效果明显提升。本研究中, 阴、阳极板面积比为 1.5 : 1 时, NO_3^- 去除效果明显更好, 且未观察到明显的 TAN 升高, 这可能与实验中采用的电极材质以及阴极电位等因素有关。本研究中, NO_3^- 浓度较高, 为实现同步脱氮效果, 适当增加阴极板面积更有利于 NO_3^- 的还原。

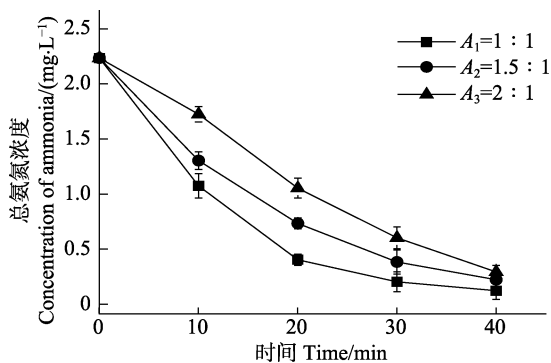


图 4 极板面积比对总氨氮去除的影响
Fig.4 Effects of different plate area ratio on ammonia removal

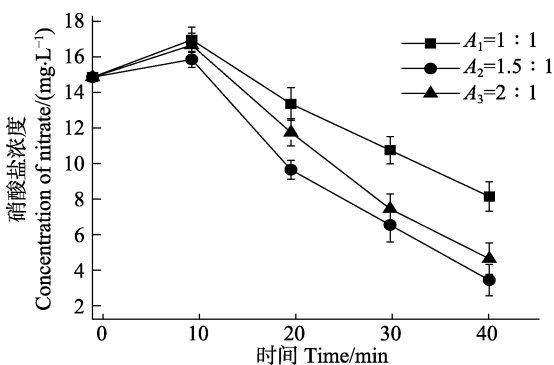


图 5 极板面积比对硝酸盐去除的影响
Fig.5 Effects of different plate area ratio on nitrate removal

2.1.3 极板间距对总氨氮、硝酸盐去除效率的影响

极板间距实验结果显示, 电解 40 min 后, $D_1\sim D_3$ 组 TAN 由 2.54 mg/L 分别降低到 0.23、0.23、0.24 mg/L, 各组间无显著差异($P>0.05$) (图 6)。宋协法等(2016)在利用钉铈电极处理含 N 养殖废水时发现, 在一定范围内, 极板间距的改变不影响 TAN 的去除, 与本研究结果基本一致。朱艳(2013)研究表明, 极板间距不是影响 TAN 去除的主因, 极板距离的远近主要决定电子迁移速率, 进而影响 TAN 的去除效果。极板间距较小时反应速率快, 产生的 HClO 多, 而随电解时间的延长, 反应体系中 HClO 充足, 极板间距不再是影响 TAN 去除的主要因素, 因此, 各组去除率基本相同(陈金鑫, 2008)。随着电解时间的延长, 不同间距的 NO_3^- 去除效果存在显著差异, $D_1\sim D_3$ 组 NO_3^- 浓度分别降低到 8.3、4.3、6.8 mg/L ($P<0.05$) (图 7)。姚利军(2015)研究发现, 极板间距增加, NO_3^- 去除率由 32% 提高到 77.2%, 去除率不断增加。而本研究中, 极板间距为 2.5 cm 时, NO_3^- 去除效果最为理想, 增大或减小极板间距均不利于污染物的去除, 这主要因为当极板两侧在电压不变条件下, 极板距离的增加会增大电极间电阻, 使电子转移速率降低, 进而影响去除效果; 当极板间距过小时, 由于液体粘滞作用导致 NO_3^- 转移过程受阻,

同时, 板间电压导致极板表面发生钝化, 因此, 增大或减小板间距都会影响 NO_3^- 还原的效率(Brylev *et al.*, 2007; 叶舒帆等, 2011)。

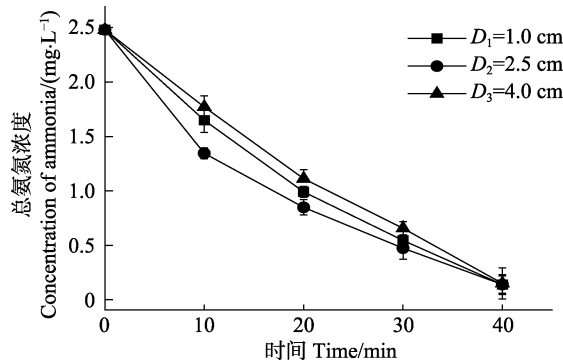


图 6 极板间距对总氨氮去除的影响
Fig.6 Effects of different plate distance on ammonia removal

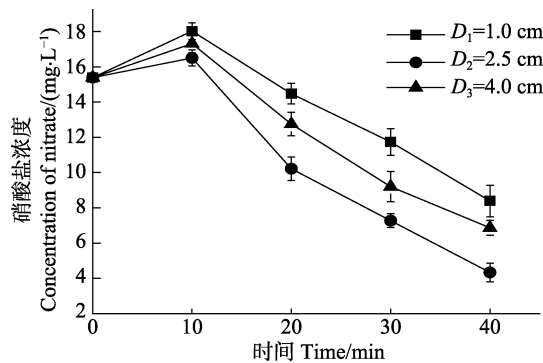


图 7 极板间距对硝酸盐去除的影响
Fig.7 Effects of different plate distance on nitrate removal

2.1.4 初始 pH 对总氨氮、硝酸盐去除效率的影响

初始 pH 实验显示, 初始 pH 的升高不利于 TAN 和 NO_3^- 的去除, 电解 40 min 后, $P_1\sim P_3$ 组 TAN 浓度分别降为 0.18、0.25、0.36 mg/L (图 8), $P_1\sim P_3$ 组 NO_3^- 浓度由 14.6 mg/L 分别降低到 3.2、4.7、5.5 mg/L (图 9), 各组间差异显著($P<0.05$)。Gendel 等(2012)研究表明, pH 通过影响水中游离氯的存在形式进而影响 TAN 的去除(反应式 3), 当 $\text{pH}<7$ 时, 水中游离氯主要以 HClO 形式存在, $\text{pH}>7$ 时, 水中游离氯主要以 OCl^- 存在, HClO 的氧化性要明显好于 OCl^- , 因此, 酸性环境有助于加速 TAN 的去除, pH 较低时有助于 NO_3^- 的去除, 这主要是因为酸性条件下水中 H^+ 浓度高, 产生的 H_2 可作为电子供体直接参与到 NO_3^- 还原中, 因此, 有助于提高 NO_3^- 的还原效率(李智等, 2009)。

从单因素实验结果看, 电化学水处理对 TAN 的去除率在实验条件下都能达到 80% 以上, 但不同反应条件下, NO_3^- 的去除效果差别很大, NO_3^- 去除率不高, 限制了 TAN、 NO_3^- 的同步去除, 为实现养殖水同步脱氮的效果, 采用响应面分析模型对 NO_3^- 去除的条件进行优化。

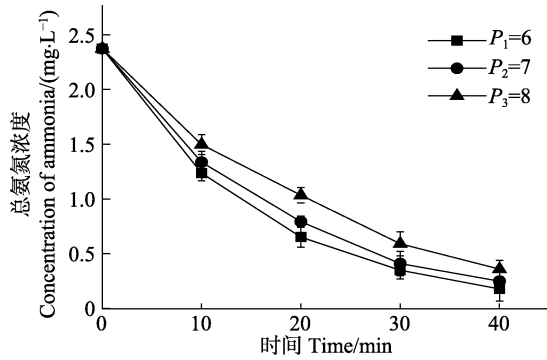


图8 初始 pH 对总氨氮去除的影响

Fig.8 Effects of different initial pH on ammonia removal

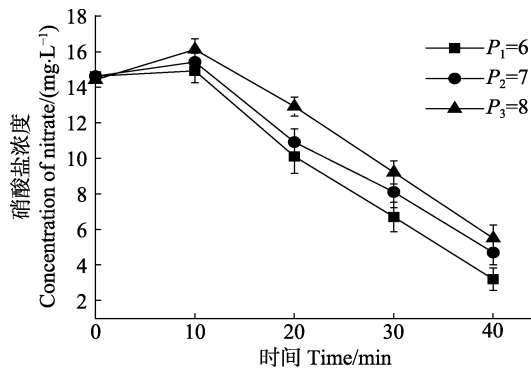


图9 初始 pH 对硝酸盐去除的影响

Fig.9 Effects of different initial pH on nitrate removal

2.2 响应面分析硝酸盐的去除率

2.2.1 模型建立及显著性分析 本研究在单因素实验结果基础上, 利用 Design-Expert 8.0.6 软件内 Box-Behnken 中心组合设计原理, 以电流密度、极板间距、极板面积比, 初始 pH 共 4 个影响因子为响应变量, 以 NO₃ 去除效率为响应面, 进行四因素三水平的响应面实验设计, 实验因素水平及编码见表 2(邵玉楠等, 2018)。

表 2 Box-Behnken 试验设计因子及水平

Tab.2 Factors and levels for Box-Behnken design

变量 Variable	代码 Code	编码水平 Coding level		
		-1	0	1
电流密度 Current density	A	10	20	30
极板间距 Plate distance	B	1.0	2.5	4.0
极板面积比 Plate ratio	C	1 : 1	1.5 : 1	2 : 1
初始 pH Initial pH	D	6	7	8

通过 Design-Expert 软件进行多元二次回归获得的拟合方程: $R_1 = 0.81 + 0.073 \times A + 0.011 \times B + 0.033 \times C - 0.009 \times D - 0.025 \times A \times B + 0.003 \times 10^{-3} \times A \times C - 0.024 \times A \times D + 0.0046 \times B \times C - 0.006 \times B \times D - 0.003 \times C \times D - 0.076 \times A^2 - 0.100 \times B^2 - 0.075 \times C^2 - 0.038 \times D^2$ 。对模型进行方差分析, 所得结果见表 3。从表 3 可以看出, 模型 $P < 0.0001$, 说明所得回归

表 3 回归方程方差分析

Tab.3 Analysis of variance for regression equation

项目 Items	平方和 Sum of square	自由度 Df	均方 Mean square	F 值 F-value	显著性 Significance
模型	0.19	14	0.013	14.16	<0.0001*
A~J	0.064	1	0.064	68.02	<0.0001*
B~D	1.34×10^{-3}	1	1.34×10^{-3}	1.43	0.2522
C~A	0.013	1	0.013	13.8	0.0023*
D~P	9.90×10^{-4}	1	9.90×10^{-4}	1.05	0.3227
AB	2.50×10^{-3}	1	2.50×10^{-3}	2.65	0.1256
AC	4.23×10^{-5}	1	4.23×10^{-5}	0.045	0.8353
AD	2.40×10^{-3}	1	2.40×10^{-3}	2.55	0.0327*
BC	8.10×10^{-5}	1	8.10×10^{-5}	0.086	0.7737
BD	1.56×10^{-4}	1	1.56×10^{-4}	0.17	0.69
CD	2.50×10^{-5}	1	2.50×10^{-5}	0.027	0.8729
A ²	0.038	1	0.038	40.02	<0.0001*
B ²	0.065	1	0.065	68.49	<0.0001*
C ²	0.037	1	0.037	38.97	<0.0001*
D ²	9.49×10^{-3}	1	9.49×10^{-3}	10.07	0.0068*
残差 Residual	0.013	14	9.42×10^{-4}		
失拟项 Lack of fit	0.012	10	1.19×10^{-3}	3.53	0.1179
纯误差 Pure error	1.34×10^{-3}	4	3.36×10^{-4}		
总和 Total	0.20	28			

注: P 为回归方程与实际值的拟合程度; F 值为该因素的影响显著性程度, *为影响显著

Note: P is the fitting degree between the regression equation and the actual value; F is the significance degree of the influence of this factor, * is the significance degree of the influence

方程差异极显著, 失拟项 $P=0.1179$, $P>0.05$ 说明失拟不显著, 实验构建的回归方程效果理想, 故可用此模型对不同参数条件下的 NO_3^- 去除效果进行分析和预测。模型的回归系数 $R^2=0.9340$, 校正系数 $R^2=0.8681$, 说明模型预测结果与真实值吻合度较高(林建原等, 2013), 从表 3 可以看出, 电流密度及极板面积比对 NO_3^- 去除的影响极显著($P<0.0001$); 电流密度和初

始 pH 的交互作用也显著影响 NO_3^- 的去除($P<0.05$); 此外, 模型中二次项 A^2 、 B^2 、 C^2 、 D^2 对 NO_3^- 处理效率影响也达到极显著水平。

2.2.2 两因子间交互作用分析 为进一步考察各因子的交互效应对 NO_3^- 去除率影响, 同时, 获得最佳反应条件, 固定其中 2 个条件不变, 获得任意 2 个因素交互作用对 NO_3^- 去除影响的响应面 3D 效果图(图 10)。

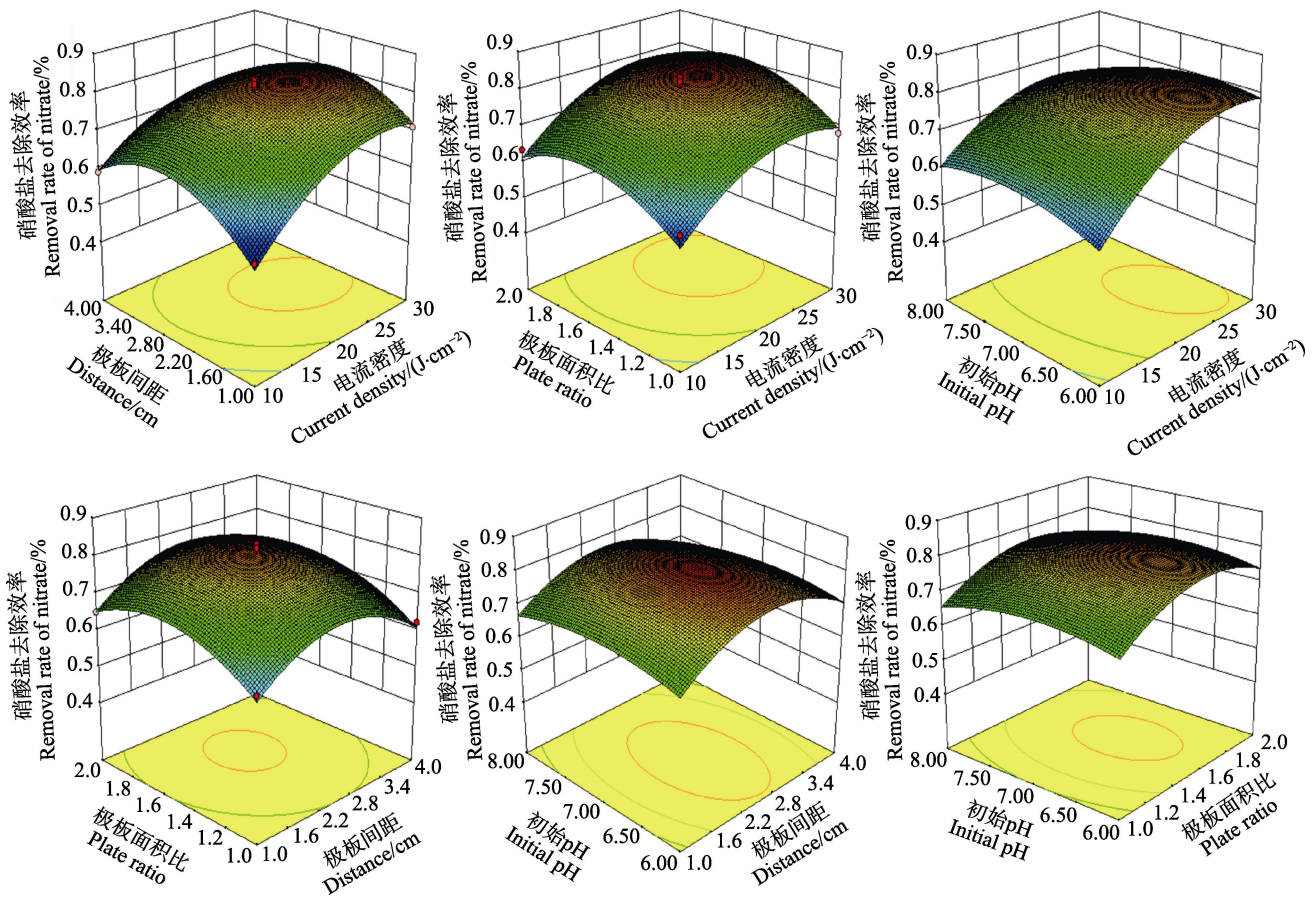


图 10 因素交互作用对硝酸盐去除效率影响的响应面

Fig. 10 Response surface plot for effects on nitrate removal under the interaction of different factors

从图 10 可以看出, 等高线的形状以及曲线坡度反映了交互效应的强弱, 等高线呈椭圆形且坡度越陡说明交互作用越显著; 反之为交互作用不显著(张洋等, 2018; 杨晶晶等, 2018)。电流密度与初始 pH 之间交互作用最为明显。通过 NO_3^- 去除率曲面还可以发现, 反应条件中, 电流密度对 NO_3^- 去除效率影响最大, 其次是极板面积比, 这也印证了表 3 中方差分析的结果。响应面呈现折叠的曲面, 表明各因素与响应结果之间的关系比较复杂, 无法用一次线性方程解释, 但所得响应面均为开口向下(图 10), 说明 4 个因素的实验范围内均存在最佳值(王周利等, 2014)。通过对模型回归方程的优化求解, 获得了 NO_3^- 最佳去除率为

83.4%, 此时的反应条件: $J=25.6 \text{ mA/cm}^2$, 极板间距为 2.5 cm, 极板面积比为 1.6 : 1, 初始 pH 为 6.6。

2.3 验证实验

在模型优化后的实验条件下开展 3 次重复试验, 用于验证养殖废水的脱氮效果见图 11。从图 11 可以看出, 实验中 TAN 浓度由 2.28 mg/L 降为 0.29 mg/L, 平均去除率达到 87.3%; NO_3^- 浓度由 13.5 mg/L 降为 2.5 mg/L, 平均去除率达到 81.5%。而响应面模型优化后 NO_3^- 去除率的预估值为 83.4%, 二者间误差为 1.9%, 此外, 对实验中间产物 NO_2^- 浓度分析后发现, 尽管实验过程中 NO_3^- 浓度大幅度上升, 但一段时间后

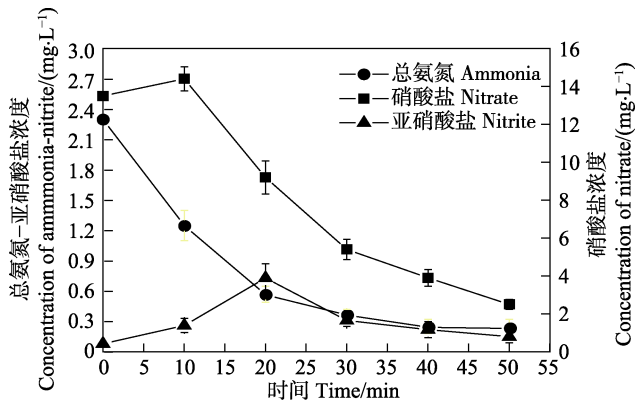


图 11 最佳反应条件下的脱氮效果

Fig.11 The nitrogen removal effect under optimal reaction conditions.

其浓度逐渐下降,且不存在较高浓度 NO_2^- 积累的问题。实验结果表明,采用响应面模型对电化学生物处理反应条件进行优化,有助于养殖废水脱氮效率的提高。

3 结论

单因素实验表明,电流密度、极板间距、极板面积比和初始 pH 的改变对 TAN 的去除影响较小,在给定的反应条件下,各组 TAN 的去除率达到 80% 以上;而电流密度、极板间距、极板面积比和初始 pH 的改变显著影响 NO_3^- 的去除,为实现 TAN 和 NO_3^- 的同步去除,须对 NO_3^- 反应条件进行优化。

以电流密度、极板间距、极板面积比、初始 pH 为影响因子,以 NO_3^- 去除率为响应值建立响应面模型,通过对回归方程求解获得去除 NO_3^- 的最佳反应条件:电流密度为 25.6 mA/cm^2 ,极板间距为 2.5 cm,极板面积比为 1.6 : 1,初始 pH 为 6.6,此时, NO_3^- 去除率为 83.4%。

在响应面优化反应条件下开展验证实验,得到 TAN 去除率为 87.3%, NO_3^- 去除率为 81.5%,实验结果表明,采用响应面模型对反应条件进行优化有助于养殖废水脱氮效率的提高。

参 考 文 献

Brylev O, Sarrazin M, Roué L, *et al.* Nitrate and nitrite electrocatalytic reduction on Rh-modified pyrolytic graphite electrodes. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(21): 6237–6247

Cao Z. Simultaneous removal of COD and ammonia nitrogen using a novel electro-oxidation reactor: A technical and economic feasibility study. *International Journal of Electrochemical Science*, 2016, 11(5): 4018–4026

Chen H, Huang GL, Wang JD. Industrial application of electro-oxidation to simultaneous removal of COD and ammonia

nitrogen in wastewater. *China Water and Wastewater*, 2016

Chen HH, Zhu JX, Qu KM, *et al.* Effect of different organic carbon sources and C/N On the bio-filter purification. *Progress in Fishery Sciences*, 2016, 37(1): 127–134 [程海华, 朱建新, 曲克明, 等. 不同有机碳源及 C/N 对生物滤池净化效果的影响. *渔业科学进展*, 2016, 37(1): 127–134]

Chen JL. Study and application of electrochemical oxidation technology for ammonia removal. Doctoral Dissertation of Tsinghua University, 2008 [陈金奎. 氨氮的电化学氧化技术及其应用研究. 清华大学博士研究生学位论文, 2008]

Chrisjg VB, Janp S, Sven W, *et al.* The chronic effect of nitrate on production performance and health status of juvenile turbot (*Psetta maxima*). *Aquaculture*, 2012, 326–329(1): 163–167

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. *Water Research*, 2011, 45(1): 125–134

Ding J, Zhao Q, Zhang Y, *et al.* The eAND process: Enabling simultaneous nitrogen-removal and disinfection for WWTP effluent. *Water Research*, 2015, 74: 122–131

European council directive. Directive no.98/83/EC on the quality of water intended for human consumption. Adopted by the Council, on November 3, 1998

Fu XJ, Ma SS, Qu KM, *et al.* Ammonia removal by bio-film and its impact factors in recirculation aquaculture systems. *Progress in Fishery Sciences*, 2010, 31(1): 95–99 [傅雪军, 马绍赛, 曲克明, 等. 循环水养殖系统生物挂膜的消氨效果及影响因素分析. *渔业科学进展*, 2010, 31(1): 95–99]

Gao YN, Sun MQ, Zhou LT, *et al.* Study on optimization of modified chitosan of modified chitosan removal of nitrate by response surface methodology. *Environmental Engineering*, 2018(3): 33–37, 43 [郜玉楠, 孙美乔, 周历涛, 等. 响应曲面优化改性壳聚糖强化混凝处理硝酸盐研究. *环境工程*, 2018(3): 33–37, 43]

Gendel Y, Lahav O. Revealing the mechanism of indirect ammonia electrooxidation. *Electrochimica Acta*, 2012, 63: 209–219

Hondav H, Watnab Y, Kikuchi K, *et al.* High density rearing of Japanese flounder, *Paralichthys olivaceus* with a closed seawater recirculation system equipped with a denitrification unit. *Aquaculture*, 1993, 41: 19–26

Hu HY, Shan BT, Wang XL, *et al.* Review of common reagents used in wastewater treatment of marine aquaculture. *Marine Sciences*, 2004, 28(12): 59–62 [胡海燕, 单宝田, 王修林, 等. 工厂化海水养殖水处理常用制剂. *海洋科学*, 2004, 28(12): 59–62]

Lahav O, Asher RB, Gendel Y. Potential applications of indirect electrochemical ammonia oxidation within the operation of freshwater and saline-water recirculating aquaculture systems. *Aquacultural Engineering*, 2014, 65: 55–64

Lin JY, Ji LH. Optimization of flavonoids from ginkgo biloba using response surface analysis. *Journal of Chinese Institute of*

- Food Science and Technology, 2013, 13(2): 83–90 [林建原, 季丽红. 响应面优化银杏叶中黄酮的提取工艺. 中国食品学报, 2013, 13(2): 83–90]
- Lin SH, Wu CL. Electrochemical removal of nitrite and ammonia for aquaculture. *Water Research*, 1996, 30(3): 715–721
- Li Z, Zhang YX. Study on nitrate improvement of electrosorption desalination by its following process: Water electrolysis catalytic reduction. *Water and Wastewater Engineering*, 2009, 35(5): 146–150 [李智, 张玉先. 电吸附除盐后续工艺电解水催化还原去除硝酸盐的研究. 给水排水, 2009, 35(5): 146–150]
- Mook WT, Chakrabarti MH, Aroua MK, *et al.* Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review. *Desalination*, 2012, 285(3): 1–13
- Reyter D, Bélanger D, Roué L. Nitrate removal by a paired electrolysis on copper and Ti/IrO₂ coupled electrodes—influence of the anode/cathode surface area ratio. *Water Research*, 2010, 44(6): 1918–1926
- Song XF, Bian M, Huang ZT, *et al.* Studies of the ammonia and nitrite removal by electrochemical oxidation in recirculating aquaculture system. *Periodical of Ocean University of China (Natural Science)* 2016, 46(11): 127–135 [宋协法, 边敏, 黄志涛, 等. 电化学氧化法在循环水养殖系统中去除氨氮和亚硝酸盐效果研究. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2016, 46(11): 127–135]
- Ruan Y, Lu C, Guo X, *et al.* Electrochemical treatment of recirculating aquaculture wastewater using a Ti-RuO₂-IrO₂ anode for synergetic total ammonia nitrogen and nitrite removal and disinfection. *Transactions of the Asabe*, 2016, 59(6): 1831–1840
- Shu X, Ding J, Zhao QL. Experimental study on the electrochemical oxidation of ammonia wastewater. *Journal of Natural Science of Heilongjiang Univeisrty*, 2012, 29(2): 246–250 [舒欣, 丁晶, 赵庆良. 电化学法处理氨氮废水的实验研究. 黑龙江大学自然科学学报, 2012, 29(2): 246–250]
- Torno J, Einwächter V, Schroeder JP, *et al.* Nitrate has a low impact on performance parameters and health status of on-growing European sea bass (*Dicentrarchus labrax*) reared in RAS. *Aquaculture*, 2018, 489: 21–27
- Wang ZL, Wu XH, Yue TL, *et al.* Application of ultra-filtration technology in cider clarification. *Journal of Agricultural Machinery*, 2014, 45(1): 209–213 [王周利, 伍小红, 岳田利, 等. 苹果酒超滤澄清工艺的响应面法优化. 农业机械学报, 2014, 45(1): 209–213]
- Xing Y, Lin J. Application of electrochemical treatment for the effluent from marine recirculating aquaculture systems. *Procedia Environmental Sciences*, 2011, 10(1): 2329–2335
- Xiong GQ. Removal of nitrates and nitrites in water by modified capacitive deionization activated carbon electrode. Master's Thesis of Chongqing University, 2017 [熊关全. 改性活性炭电极电吸附去除水中的硝酸盐和亚硝酸盐. 重庆大学硕士研究生学位论文, 2017]
- Xu LL, Shi HC, Chen JL. Electrochemical oxidation of ammonia nitrogen waste water using Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂-SnO₂ electrode. *Environment Science*, 2007, 28(9): 2009–2013 [徐丽丽, 施汉昌, 陈金鑫. Ti/RuO₂-TiO₂-IrO₂-SnO₂ 电极电解氧化含氨氮废水. 环境科学, 2007, 28(9): 2009–2013]
- Yang JJ, Duan Y. Light condition optimization for removal of high ammonia nitrogen in wastewater based on *Scenedesmus obliquus* using response surface methodology science. *Technology and Engineering*, 2018(19): 329–334 [杨晶晶, 端允. 响应面法优化斜生栅藻处理高氨氮废水的光照条件. 科学技术与工程, 2018(19): 329–334]
- Yao LJ. Study on strengthening effect of nitrate reduction by electrochemical methods using organics. Master's Thesis of China University of Geosciences, 2015 [姚利军. 有机物强化电化学法去除地下水硝酸盐的研究. 中国地质大学(北京)硕士研究生学位论文, 2015]
- Ye SF, Hu XM, Dong J, *et al.* Catalytic electrolysis removal of nitrate in water by modified Ti substrate electrodes. *China Environmental Science*, 2011, 31(1): 44–49 [叶舒帆, 胡筱敏, 董俊, 等. 钛基修饰电极催化电解去除水中硝酸盐氮的研究. 中国环境科学, 2011, 31(1): 44–49]
- Ye ZY, Wang S, Gao W, *et al.* Synergistic effects of micro-electrolysis-photocatalysis on water treatment and fish performance in saline recirculating aquaculture system. *Scientific Reports*, 2017, 7: 45066
- Zhang P, Wang S, Chen SB, *et al.* The effects of current density on the efficiency of aquaculture wastewater treatment by electrochemical technology. *Fishery Modernization*, 2018, 45(2): 13–19 [张鹏, 王朔, 陈世波, 等. 电流密度对电化学处理水产养殖废水效率的影响. 渔业现代化, 2018, 45(2): 13–19]
- Zhang SY, Li G, Wu HB, *et al.* An integrated recirculating aquaculture system (RAS) for land-based fish farming: The effects on water quality and fish production. *Aquacultural Engineering*, 2011, 45(3): 93–102
- Zhang Y, Chu YX, Wang HP. Operating condition of ammonia nitrogen removal in BMED process optimized by response surface method. *Environmental Science and Technology*, 2018(4): 134–138 [张洋, 褚衍旭, 王红萍. 响应面法优化 BMED 工艺氨氮迁移操作条件. 环境科学与技术, 2018(4): 134–138]
- Zhao J, Li N, Yu R, *et al.* Magnetic field enhanced denitrification in nitrate and ammonia contaminated water under 3D/2D Mn₂O₃/g-C₃N₄, photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 349: 530–538
- Zhao J, Wang WH, Cheng Y, *et al.* Condition optimization for adsorption of ammonia nitrogen in seawater by modified sand using response surface methodology. *Chemical Industry and Engineering*, 2017, 34(3): 65–71 [赵瑾, 王文华, 成玉, 等. 响应面法优化改性砂吸附海水中氨氮的条件. 化学工业与工程, 2017, 34(3): 65–71]

Zheng HJ, Niu P, Zhao ZF, *et al.* Synthesis of Pt@rGO-Bi₂WO₆/FTO and its photoelectrocatalytic properties for methanol oxidation. *Journal of Zhejiang University of Technology*, 2018(1): 83–89 [郑华均, 牛平, 赵浙菲, 等. Pr@GO-Bi₂WO₆/FTO 复合材料的制备及其光电催化甲醇氧化性能. *浙江工业大学学报*, 2018(1): 83–89]

Zhu JX, Liu H, Xu Y, *et al.* Dual-culture techniques for the rapid start-up of recirculating aquaculture system. *Progress in*

Fishery Sciences, 2014, 35(4): 118–124 [朱建新, 刘慧, 徐勇, 等. 循环水养殖系统生物滤器负荷挂膜技术. *渔业科学进展*, 2014, 35(4): 118–124]

Zhu Y. Ammonia treatment by the PbO₂ powder porous electrode and its application in the nitrate treatment. Master's Thesis of Hefei University of Technology, 2013 [朱艳. PbO₂ 粉末多孔电极处理氨氮及其在硝酸盐去除中的应用. 合肥工业大学硕士研究生学位论文, 2013]

(编辑 陈 严)

Optimization and Validation of Electrochemical Technology for Simultaneous Nitrogen Removal in Aquaculture by Using Response Surface Methodology

ZHANG Peng^{1,2}, ZHANG Long^{1,2}, CHEN Shibo³, ZHU Jianxin^{2①}

(1. *National Demonstration Center for Experimental Fisheries Science Education, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306;*

2. *Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Key Laboratory of Sustainable Development of Marine Fisheries, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Qingdao 266071;*

3. *Qingdao Excellent Ocean Group Co., Ltd., Qingdao 266400*)

Abstract The simultaneous removal of ammonia and nitrate nitrogen is a challenging process in the treatment of recirculating aquaculture systems. This study first analyzed the effects of current density, plate area ratio, plate spacing, and initial pH on the removal rates of ammonia and nitrate nitrogen by a single-factor experiment. To understand the effects of different influencing factors on the efficiency of nitrogen removal, four-factor and three-level response surface experiments were designed on the basis of the central combination principle of Box-Behnken in Design-Expert software. Subsequently, the reaction conditions for the simultaneous removal of ammonia and nitrate nitrogen were optimized using a response surface model. Finally, the optimized reaction conditions were evaluated using verification experiments. In the single-factor experiments, we found that the changes in the current density, plate area ratio, plate spacing, and initial pH had little effect on ammonia and nitrate nitrogen removal. The removal rate of ammonia is always > 80% in the given reaction conditions, whereas the changes in reaction conditions significantly affected the removal rate of nitrate nitrogen, which ranges from 29.8% to 80.9%. The constructed response surface model showed that the regression coefficient (R^2) was 0.9340 and the correction coefficient (R^2) was 0.8681, which showed that the model has good accuracy. We obtained the optimal reaction conditions using the response surface model: current density was 25.6 mA/cm², plate area ratio between cathode and anode was 1.6:1, plate spacing was 2.5 cm, and initial pH was 6.6. Experimental verification under the reaction conditions proved that the removal rate of nitrate nitrogen could reach up to 81.5% and the removal rate of ammonia up to 87.3%. This experiment showed that electrochemical treatment can effectively achieve the simultaneous removal of ammonia and nitrate nitrogen and that application of the response surface model can improve the nitrogen removal efficiency of electrochemical treatment in aquaculture wastewater.

Key words Aquaculture; Electrochemical technology; Simultaneous nitrogen removal; Response surface methodology

① Corresponding author: ZHU Jianxin, E-mail: zhujx@ysfri.ac.cn