



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202104054

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

王飞, 刘峻峰, 张杰, 等. 电化学氧化对尿液处理过程中消毒副产物的生成控制和去除[J]. 环境工程学报, 2021, 15(9): 2973-2984.

WANG Fei, LIU Junfeng, ZHANG Jie, et al. Control and removal of disinfection by-products (DBPs) during electrochemical oxidation of urine[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(9): 2973-2984.

# 电化学氧化对尿液处理过程中消毒副产物的生成控制和去除

王飞<sup>1,2</sup>, 刘峻峰<sup>1</sup>, 张杰<sup>1</sup>, 周抗寒<sup>2</sup>, 冯玉杰<sup>1,\*</sup>

1. 哈尔滨工业大学环境学院, 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090

2. 中国航天员科研训练中心, 人因工程重点实验室, 北京 100094

第一作者: 王飞 (1978—), 男, 博士研究生。研究方向: 电化学氧化技术。E-mail: pheinx@126.com

\*通信作者: 冯玉杰 (1966—), 女, 博士, 教授。研究方向: 电化学技术。E-mail: yujief@hit.edu.cn

**摘要** 减少和去除电化学氧化处理的尿液中残留的消毒副产物 (DBPs), 是解决该技术潜在风险的关键。为此, 开展电化学氧化实验并探求 DBPs 的生成调控及其后处理效果。电化学氧化实验结果表明, 当电流密度为  $25\sim 100\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、耗电量为  $40\text{ Ah}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 模拟尿液中游离氯的浓度出现由基本不变到快速升高的转折点 (氯化折点)。在折点之前, DBPs 的生成受氨氮、尿素氯代反应对游离氯的竞争抑制, 浓度保持在较低水平; 在折点之后, 有机氯代消毒副产物 (OCBPs) 浓度快速升高并达到峰值, 此后 OCBPs 有所减少, 但游离氯大部分转化为无机氯代消毒副产物 (ICBPs), 主要成分为氯酸盐 ( $\text{ClO}_3^-$ )。总之, 采用较高的电流密度、在折点时结束电解, 可以实现氨氮完全去除、微生物完全灭活, 同时将 DBPs 的浓度控制在较低水平的目标。使用活性炭对电化学处理后的尿液进行吸附后处理, 结果表明, 当加炭量为  $30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 尿液中残留的主要 DBPs 成分二氯乙酸 (DCAA) 和三氯乙酸 (TCAA) 的去除率分别为 71.6% 和 96.5%。电解工艺优化结合活性炭后处理能够有效减少电化学处理的尿液中的 DBPs。

**关键词** 电化学氧化; 尿液; 消毒副产物; 生成控制; 去除

尿液是生活废水中营养成分的主要来源, 虽然其体积仅占生活废水总体积的 1%, 却贡献了其 80% 的氮和 50% 的磷<sup>[1]</sup>。尿液废水直接排放不但会导致水源污染、水体富营养化, 还具有携带病原体、传播传染病的风险<sup>[2]</sup>。传统的尿处理方式是排入生活废水中通过污水处理厂进行集中处理, 这种混合处理方式具有基础设施投资大、运营成本高的缺点, 故不适合在居民分散、经济欠发达地区应用<sup>[3-4]</sup>。因此, 对尿液单独分离并进行原位处理的源分离、分散式尿处理技术日益引起业界的关注<sup>[5-8]</sup>。

电化学氧化技术具有占地面积小、建造成本低、运营需求少等优点, 特别适合在分散式旱厕污水、畜禽养殖废水等小型、分散式水处理设施中应用<sup>[9]</sup>。多项研究证明: 电化学氧化方法同时具备脱氮、矿化、消毒功能, 被认为是最具有应用前景的尿液处理技术之一<sup>[10-12]</sup>。HOFFMANN 等<sup>[13]</sup>

收稿日期: 2021-04-10; 录用日期: 2021-08-12

基金项目: 载人航天预先研究资助项目 (050403); 人因工程重点实验室自主课题 (SYFD150051803)

开发了基于电化学氧化技术的“Eco-san”原位处理厕所系统,尿液废水经过4 h的处理后COD去除率达到88.3%,其出水水质满足冲洗厕所或排放的要求。

有研究<sup>[14-15]</sup>表明,在电化学氧化尿液过程中,氯离子( $\text{Cl}^-$ )阳极氧化产生的活性氯( $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{Cl}_2\cdot^-$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HClO}/\text{ClO}^-$ 等)在氨氮去除、有机物降解以及灭菌过程中发挥了重要作用。然而,氯与有机物之间会发生反应生成消毒副产物(DBPs)。DIBRA等<sup>[11]</sup>发现,使用硼掺杂金刚石电极(BDD)电化学氧化模拟尿液时,TOC去除效率远高于钨、铱氧化物涂层电极,但采用BDD电极存在将 $\text{Cl}^-$ 氧化成无机消毒副产物(ICBPs)的问题,其主要成分为高氯酸盐( $\text{ClO}_4^-$ )。JASPER等<sup>[16]</sup>采用铱氧化物涂层电极电化学氧化尿液废水,发现DBPs的主要成分为有机消毒副产物(OCBPs)以及氯酸盐( $\text{ClO}_3^-$ )。现有研究的重点主要集中在脱氮、脱磷、灭菌以及降低能耗等问题<sup>[10-12]</sup>,虽然有些研究注意到产生DBPs的问题,然而电极反应与尿液中复杂有机成分的降解反应互相耦合,特别是电极性能的差异使上述过程更加复杂<sup>[10-11]</sup>,导致目前对DBPs产生机理的认识尚不充分。由于多种DBPs具有三致效应<sup>[17]</sup>,因此,如何减少和去除DBPs的问题历来受到高度重视<sup>[18-20]</sup>。然而,作为一种潜在的来源,电化学氧化后的尿液中残留DBPs的问题尚未得到充分关注和认识,给该技术的广泛应用带来了潜在的风险。基于上述原因,本研究从电化学析氯以及氯“催化”降解有机物与去除氨氮的机理入手,重点探究了电化学氧化尿液过程中OCBPs、ICBPs生成与转化的基本规律,并以此为基础进行电化学工艺优化。针对电化学处理后的尿液中残留的DBPs成分主要为有机物的情况,采用适合有机物去除的活性炭吸附方法进行后处理技术研究。本研究结果可为电化学氧化技术在尿处理以及畜禽养殖废水预处理等类似领域的应用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与材料

1) 模拟尿液。由于尿液的成分和浓度受个体差异、饮食、代谢等情况的影响较大,为保证不同批次实验结果的可比性,采用根据文献[21]报道的成分和浓度自行配制的模拟尿液进行实验,详见表1。

2) 实验试剂。所用试剂均为分析纯,除尿酸购自Sigma-Aldrich公司外,其余均购自国药试剂有限公司。配液用水为超纯水。颗粒活性炭购自国药试剂有限公司,其苯吸附率 $\geq 30.0\%$ 、碘值为 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、灰度为 $9.8\%$ 、抗磨强度 $\geq 80.0\%$ 、装填密度 $\geq 350.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、比表面积 $\geq 500\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、pH为7.0~9.0。

### 1.2 实验、评估方法

1) 电化学氧化。采用单室反应器,通过恒温水浴控制反应温度为 $(25\pm 2)^\circ\text{C}$ ,工作模式为恒电流、批处理,每批处理量为360 mL。电流密度为25、50、100  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,电解时间分别为22、16、8 h。阳极采用自制的钨铱金属氧化物涂层钛电极( $\text{Ti}/\text{RuO}_x\text{-IrO}_x$ ),有效面积为 $40\text{ mm}\times 90\text{ mm}$ ,阴极采用与阳极同等规格的不锈钢板,阳、阴极间距为3 mm。电解过程中消耗的电量采用施加在单位体积模拟尿液上的比电量来评估,比电量按式(1)计算。

$$Q = \frac{\int_0^t I dt}{V} \quad (1)$$

表1 模拟尿液的成分及其质量浓度

Table 1 Components and concentrations in SU

| 成分  | 质量浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | 成分    | 质量浓度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ |
|-----|---------------------------------------|-------|---------------------------------------|
| 尿素  | 12 012                                | 氯化钙   | 333                                   |
| 尿酸  | 168                                   | 硫酸镁   | 241                                   |
| 肌酸  | 597                                   | 碳酸氢钠  | 168                                   |
| 柠檬酸 | 1 471                                 | 草酸钠   | 13                                    |
| 氯化钠 | 3 156                                 | 硫酸钠   | 1 278                                 |
| 氯化钾 | 2 237                                 | 磷酸二氢钠 | 432                                   |
| 氯化铵 | 802                                   | 磷酸氢二钠 | 57                                    |

式中： $Q$ 为比电量， $\text{Ah}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $I$ 为电流， $\text{A}$ ； $t$ 为反应时间， $\text{h}$ ； $V$ 为体积， $\text{L}$ 。

2) 微生物灭活。对经过电化学氧化处理、未处理的模拟尿液采用标准方法进行培养并检查微生物的繁殖情况，通过比较微生物繁殖情况来考察灭活效果。样品培养依据 GB/T 5750.12-2006《生活饮用水标准检验方法 微生物指标》<sup>[22]</sup> 进行，微生物繁殖情况采用菌落计数法进行评估。

3) 活性炭吸附。在电化学处理后的模拟尿液中投加活性炭，以探究 OCBPs 的吸附去除情况(电化学处理的工艺条件采用通过工艺优化确定的最佳条件)。取若干份电化学氧化处理后的模拟尿液，每份 100 mL，分别加入到 250 mL 棕色具塞锥形瓶中，投加定量活性炭后放置在恒温振荡器上  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  摇匀，定时采样分析。吸附量和去除率依次按式(2)和式(3)进行计算。

$$q_{ei} = \frac{(C_{0i} - C_{ei})V}{m} \quad (2)$$

$$\eta_e = \frac{(C_{0i} - C_{ei})}{C_{0i}} \times 100\% \quad (3)$$

式中： $q_{ei}$ 为活性炭对成分*i*的平衡吸附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ； $\eta_e$ 为去除率，%； $C_{0i}$ 为成分*i*的初始质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $C_{ei}$ 为成分*i*的平衡质量浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $V$ 为溶液体积， $\text{L}$ ； $m$ 为活性炭质量， $\text{g}$ 。

### 1.3 检测分析方法

总有机碳(TOC)、氨氮、氯离子采用标准方法测定<sup>[23]</sup>。游离氯、总氯采用 N,N-二乙基-对苯二胺(DPD)/KI 分光光度法测定，DPD 试剂采用 WTW 试剂套装(00599, WTW, 德国)。

由于尿液中基本不含溴，因此，有机、无机 DBPs 均不考虑含溴物质，重点研究代表性的有机、无机氯代消毒副产物(OCBPs、ICBPs)。其中，OCBPs 包括三氯甲烷(TCM)、一氯乙酸(MCAA)、二氯乙酸(DCAA)及三氯乙酸(TCAA)，均采用气相色谱法<sup>[24]</sup>进行检测，气相色谱仪(Trace 1300, 赛默飞, 美国)配套的色谱柱型号为 TR-FFAP，检测器为电子捕获检测器(ECD)。具体方法为：水样经过酸化、盐析后用甲基叔丁基醚萃取，取 1 mL 萃取液经过无水硫酸钠脱水后直接进行 TCM 检测。另取 2 mL 萃取液经酸化甲醇衍生化后，经饱和碳酸氢钠溶液洗涤、无水硫酸钠脱水后进行上述 3 种氯乙酸(CAAs)的检测。ICBPs 包括  $\text{ClO}_3^-$  和  $\text{ClO}_4^-$ ，采用离子色谱仪(ICS-5000, 戴安, 美国)测定，配套的色谱柱型号为 IonPac AS23，淋洗液为  $15\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $90\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 溶液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氨氮去除与有机物降解

图 1 为氨氮、TOC 质量浓度随时间的变化情况。如图 1(a) 所示，氨氮浓度呈先升高后降低的变化趋势。这是因为电化学处理前模拟尿液中的氨氮来源于  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ，开始电解后，溶液中的  $\text{Cl}^-$  被

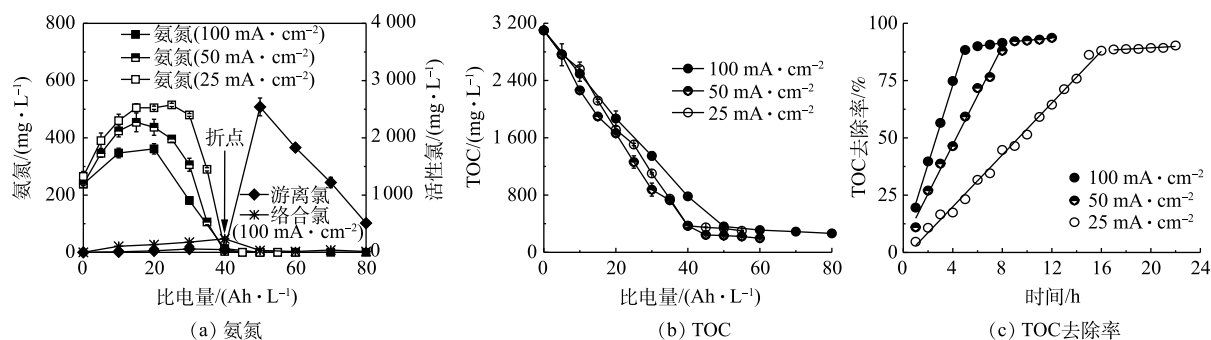


图 1 电化学氧化模拟尿液时氨氮去除和 TOC 降解情况

Fig. 1  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  removal and TOC degradation during galvanostatic electrolysis of SU

电化学氧化为游离氯, 尿素与游离氯发生氯代、水解反应, 部分转化为 $\text{NH}_4^+$ <sup>[25]</sup>, 其与溶液中原有的 $\text{NH}_4^+$ 累加导致了氨氮浓度的升高。当电流密度分别为 25、50、100  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时, 氨氮的峰值质量浓度分别为 515.0、454.0、361.5  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 表现为随电流密度升高而降低的趋势。这是因为氨氮浓度同时受 $\text{NH}_4^+$ 生成和转化的影响。游离氯优先与尿素反应生成 $\text{NH}_4^+$ , 其次与 $\text{NH}_4^+$ 反应“催化”其转化、去除。当电流密度较低时, 产生的游离氯较少, 用于“催化” $\text{NH}_4^+$ 去除的部分也较少, 因此,  $\text{NH}_4^+$ 累加效应更明显; 当电流密度升高时, 游离氯产量增加, 其“催化” $\text{NH}_4^+$ 转化的比例增加, 导致 $\text{NH}_4^+$ 累加量减少。氨氮的浓度在尿素完全分解时达到峰值, 继续电解, 游离氯全部参与 $\text{NH}_4^+$ 去除反应, 导致氨氮浓度快速降低, 在比电量达到 40  $\text{Ah}\cdot\text{L}^{-1}$  时降低到检测限以下。

在反应初期, 游离氯与尿素、氨氮反应形成含氯络合物(即络合氯), 导致游离氯的质量浓度升高不明显, 而络合氯的质量浓度快速升高。络合氯不稳定, 通过水解、歧化等反应分解为 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NO}_3^-$ 等产物, 同时游离氯被还原为 $\text{Cl}^-$ 。在上述过程中,  $\text{Cl}^-$ 通过先被氧化、后被还原, 在价态不变的情况下促使有机物、氨氮去除, 起到了类似于催化剂的作用。当氨氮被完全降解后, 其与游离氯反应生成络合氯的反应结束, 游离氯开始析出, 导致在氨氮被完全去除的同时出现游离氯浓度由基本不变到快速升高的转折点, 该过程与在高氮废水中加入氯气进行脱氮处理的原理相同(简称为“折点加氯法”<sup>[26]</sup>), 上述转折点即为“氯化折点”。由图 1(a) 可知, 达到折点时所消耗的比电量与电流密度无关。

如图 1(b) 所示, 在电流密度为 25、50、100  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时, 溶液中 TOC 的质量浓度呈连续降低的变化趋势, 在折点时, TOC 的去除率分别为 88.0%、88.0%、74.8%。继续电解, 在比电量达到 50  $\text{Ah}\cdot\text{L}^{-1}$  时, TOC 的去除率趋于稳定, 分别为 89.2%、92.5%、88.4%。经过进一步分析发现: TOC 去除率与电解时间呈线性关系(图 1(c)), 说明当采用恒流模式进行电解时, 矿化速率保持不变, 即 TOC 降解近似零级反应。其原因为: 电化学氧化尿液时, 虽然通过直接电极反应和通过游离氯为媒介的间接氧化对有机物降解均有贡献, 但间接氧化起主要作用<sup>[13]</sup>。在氯“催化”反应中<sup>[27]</sup>, 阳极析氯是限速步骤。由于  $\text{Ti}/\text{RuO}_x\text{-IrO}_x$  具有良好的析氯活性和选择性, 在电流密度 25~100  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时, 在阳极产生的游离氯浓度随电流密度线性增加。在电流恒定而且有机物过量时, 游离氯的生成速率不变, 使得 TOC 降解也近似匀速, 表现为零级反应。MINEO 等采用铂铱电极电化学氧化尿液废水进行脱氮研究时也发现了类似的变化规律<sup>[28]</sup>。

## 2.2 微生物灭活

如图 2 所示, 未电化学处理的模拟尿液, 按标准方法培养后菌落总数达到  $2\times 10^5 \text{CFU}\cdot\text{mL}^{-1}$ , 说明由于尿液中含有丰富的营养物质而且具有良好的生物相容性, 排入环境后其中的微生物会大量繁殖。如果尿液被大肠杆菌、血吸虫卵等病原体污染就会造成传播腹泻、血吸虫等疾病的风险<sup>[29]</sup>。在电流密度为 100  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时, 通过 1 h 的电化学处理后, 模拟尿液中总氯(包括游离氯和络合氯)的质量浓度达到 115.0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 采用同样的方法检测, 未发现微生物滋生, 这

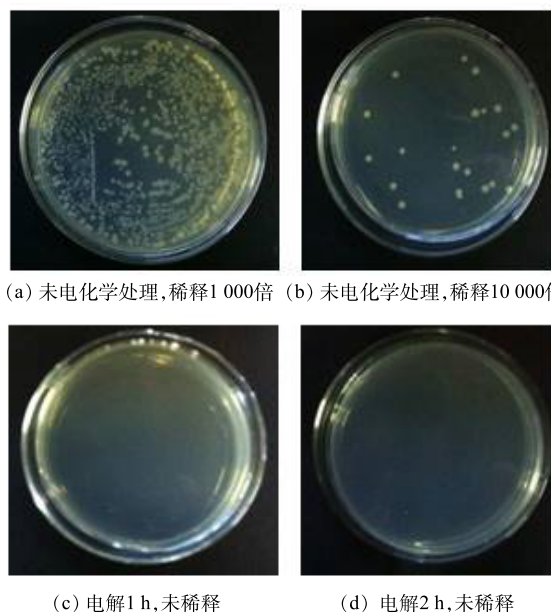


图 2 经过和未经过电化学氧化处理的尿液中菌落的生长情况

Fig. 2 Microbial strains growth in SU with and without electrochemical oxidation

是因为游离氯、络合氯均具有高效、广谱的杀菌效果。MINEO 等<sup>[30]</sup>的研究结果表明, 当溶液中总氯的质量浓度保持在  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  以上时, 能够使微生物彻底灭活。在折点时, 尿液中总氯的质量浓度达到  $284.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 能够达到可靠灭菌的效果。

### 2.3 析氯和氯元素转化规律

图3为电化学氧化处理模拟尿液过程中阳极析氯和氯元素的转化情况, 图4为根据析氯和氯元素转化规律得出的氯“催化”尿素、氨氮降解以及 OCBPs、ICBPs 生成、转化的历程。根据体系中发生的主要反应, 可将反应历程大致分为3个阶段。

第1阶段(比电量为  $0 \sim 40 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 被电化学氧化的  $\text{Cl}^-$  生成了游离氯, 后者分别与尿素、 $\text{NH}_4^+$  发生氯代和氯胺化反应, 通过氯代(氯胺化)、水解、歧化系列反应, 实现了尿素的矿化和  $\text{NH}_4^+$  的去除<sup>[27]</sup>。在本阶段, 溶液中氯元素的主要存在形式仍然是  $\text{Cl}^-$ 。这是因为: 虽然  $\text{Cl}^-$  在阳极被电化学氧化生成了游离氯, 但其与尿素、 $\text{NH}_4^+$  反应, 又被还原为  $\text{Cl}^-$ 。溶液中络合氯的浓度有所升高, 在比电量为  $40 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 其含有的氯元素质量占溶液中全部氯元素质量的 11.0%。这是因为络合氯是尿素、氨氮降解过程的中间产物, 在分解为小分子产物前有一定的积累。OCBPs 总浓度保持在较低水平, 这是因为大部分 OCBPs 是活性前驱体与游离氯反应的产物<sup>[31]</sup>。本阶段游离氯更容易与浓度高、易分解的尿素、 $\text{NH}_4^+$  等小分子反应, 而这些物质并不是 OCBPs 的活性前驱体, 因此, 产生的 OCBPs 较少。在比电量为  $40 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 在溶液中检测到微量的  $\text{ClO}_3^-$  (其含有的氯元素质量占溶液中全部氯元素质量的 1.5%)、未检测到  $\text{ClO}_4^-$ 。其原因为:  $\text{ClO}_3^-$  和  $\text{ClO}_4^-$  是游离氯被电化学氧化的产物。在折点之前, 溶液中游离氯的浓度较低, 导致其与电极接触进而被氧化为  $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$  的部分较少<sup>[14]</sup>。

第2阶段(比电量为  $40 \sim 60 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 随着尿素、氨氮完全降解, 游离氯不再被还原为  $\text{Cl}^-$ , 导致析氯成为本阶段的主要反应。在比电量为  $50 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 游离氯的质量浓度达到峰值(图1(a)), 其对溶液中全部氯元素的质量占比为 68.1%。随着游离氯浓度升高, 其与尿酸、肌酸等成分的接触增加, 这些大分子有机酸具有较高的 OCBPs 生成势<sup>[16,32]</sup>, 与游离氯反应产生了大量的 TCM 以及 CAAs 类物质。在比电量为  $70 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$  时, TCM、MCAA、DCAA、TCAA 的质量浓度之和达到峰值, 此时上述4种物质含有的氯元素的质量之和占溶液中全部氯元素质量的 6.0%。溶液中  $\text{ClO}_3^-$  的质量浓度开始增加, 在比电量为  $60 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 其含

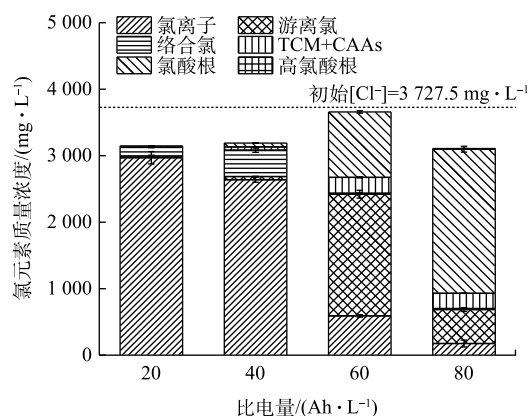


图3 尿液电解过程中析氯和氯元素转化情况  
(电流密度:  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )

Fig. 3 Chlorine evolution and conversion during galvanostatic electrolysis of SU (current density:  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )

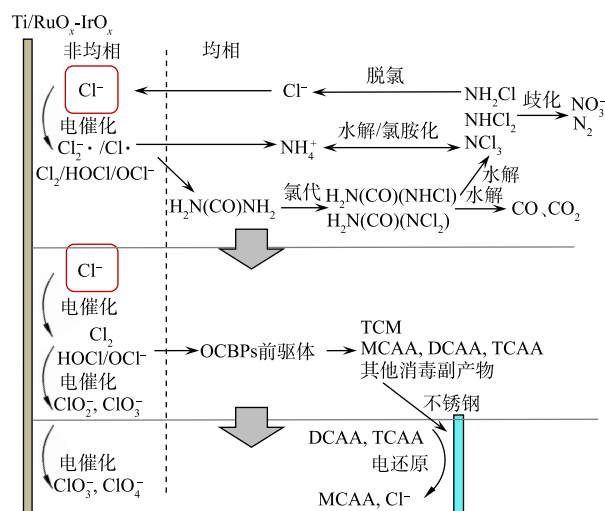


图4 阳极析氯“催化” $\text{NH}_4^+$ 转化、有机物降解与 DBPs 生成机理

Fig. 4 Mechanisms for chlorine-mediated ammonia nitrogen conversion, organics degradation as well as DBPs generation during SU electrolysis

有的氯元素质量达到氯元素总质量的 26.4%。出现上述现象的原因为:  $\text{Ti/RuO}_x\text{-IrO}_x$  电极能够将游离氯电化学氧化为  $\text{ClO}_3^-$ , 随着溶液中游离氯浓度的升高, 有更多的游离氯被氧化为  $\text{ClO}_3^-$ 。

第3阶段(比电量  $>60 \text{ Ah}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 溶液中游离氯的质量浓度达到峰值后快速降低, 而  $\text{ClO}_3^-$  的质量浓度随之升高。上述现象说明溶液中发生的主要反应为游离氯被氧化, 生成了  $\text{ClO}_3^-$ 。当比电量为  $80 \text{ Ah}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $\text{ClO}_3^-$  中含有的氯元素质量占溶液中全部氯元素质量的 58.2%, 仅检测到微量的  $\text{ClO}_4^-$  (其含有的氯元素质量占溶液中全部氯元素质量的 0.3%)。这是由于  $\text{Ti/RuO}_x\text{-IrO}_x$  为活性电极, 氧化能力较弱<sup>[12]</sup>, 难以将  $\text{ClO}_3^-$  进一步氧化为  $\text{ClO}_4^-$ 。TCM、MCAA、DCAA、TCAA 含有的氯元素质量之和有所减少, 其主要原因是 TCM 的挥发以及 DCAA、TCAA 的电化学脱氯作用<sup>[32]</sup>。

## 2.4 OCBPs 生成的控制

1) OCBPs 的质量浓度随电解时间的变化情况。如图 5 所示, 在电流密度为  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时, TCM、MCAA、DCAA 及 TCAA 的质量浓度均在折点时出现突变, 呈显著升高的趋势, 说明 OCBPs 的生成与游离氯浓度密切相关<sup>[29]</sup>。在折点之前, 游离氯被尿素、 $\text{NH}_4^+$  氯代反应消耗, 其在溶液中的浓度保持在较低水平, 从而抑制了 OCBPs 的产生; 在折点之后, 游离氯浓度快速升高并与尿酸、肌酸等大分子充分反应, 生成大量 TCM、CAAs 等 OCBPs 成分<sup>[33-34]</sup>。其中, TCM 的质量浓度在比电量为  $50 \text{ Ah}\cdot\text{L}^{-1}$  时达到峰值, 由折点时的  $3.17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  升高到  $14.73 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 此后, TCM 的质量浓度持续降低。吹脱实验(不电解)结果表明, 导致 TCM 质量浓度降低的主要原因是该物质的挥发作用。DCAA 是 3 种 CAAs 中的主要成分, 其质量浓度在折点时为  $67.08 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 在比电量为  $70 \text{ Ah}\cdot\text{L}^{-1}$  时达到最大值, 为  $352.19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。MCAA 与 TCAA 的质量浓度接近, 在比电量为  $70 \text{ Ah}\cdot\text{L}^{-1}$  时分别为  $36.95 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $40.13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。此后继续电解, DCAA、TCAA 浓度有缓慢下降趋势, 而 MCAA 的浓度略有增加。这是因为: DCAA、TCAA 可以在阴极发生脱氯反应, 转化为 MCAA, 但 MCAA 不能被电化学分解<sup>[32]</sup>。

对比类似的研究, 在折点时, 电化学处理后的模拟尿液中 TCM 和 CAAs 的质量浓度为电化学处理厕所废水中相应成分的 5~10 倍<sup>[16]</sup>。出现这种情况的原因是: 厕所废水中的有机物被冲洗水稀释, 导致 TCM 与 CAAs 的前驱体浓度降低, 从而减少了 TCM 和 CAAs 的生成量。如果采用相同的倍数对电化学氧化处理的模拟尿液进行稀释, 其 TCM 和 CAAs 的质量浓度与电化学氧化厕所废水中相应成分的质量浓度相当。

2) 电流密度对 OCBPs 浓度的影响。如图 6 所示, 当电流密度分别为 25、50、 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时, 在折点之前, TCM 的浓度受电流密度的影响不明显, 均保持在较低水平(图 6(a))。其原因是: TCM 的生成速率主要受游离氯浓度的影响<sup>[31]</sup>, 在折点之前, 无论电流密度高低, 溶液中游离氯的浓度均比较低, 因此, TCM 的生成速率也比较低。在折点之后, 溶液中 TCM 的浓度随电流密度提高而增加。这是因为, 影响 TCM 浓度的因素包括 2 方面: 一是游离氯与前驱体反应生成 TCM, 导致其浓度升高; 二是 TCM 在  $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  等气体产物的吹脱作用下出现挥发, 导致其浓度降低。当比电量相同时, 电流密度较低时吹脱时间较长, 导致 TCM 挥发、减少的作用更加突出。

对于非挥发性的 CAAs 类物质, MCAA 的质量浓度在电解过程中呈连续上升的趋势, 尤其是

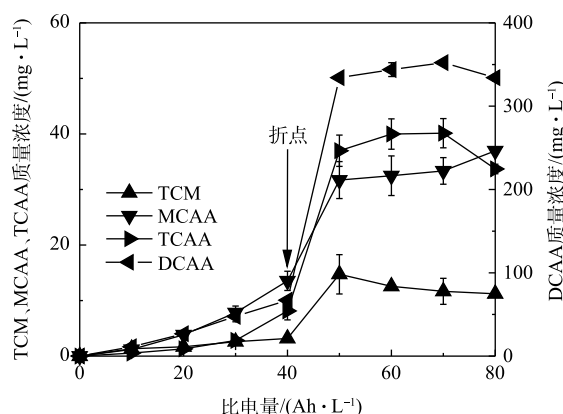


图5 OCBPs 浓度随电解时间的变化情况  
(电流密度:  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )

Fig. 5 Concentration changes of OCBPs during galvanostatic electrolysis of SU (current density:  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )

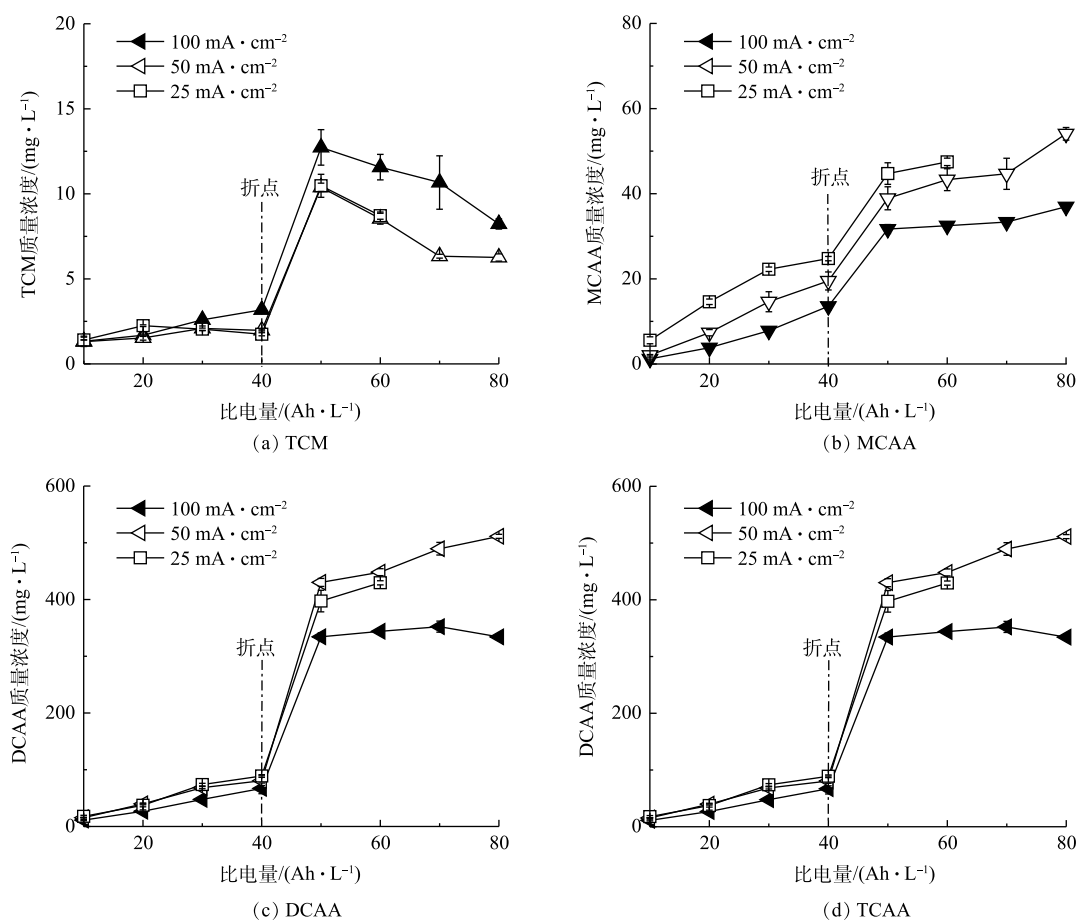


图6 OCBPs浓度随电流密度的变化情况

Fig. 6 Concentration changes of OCBPs during galvanostatic electrolysis of SU at different current density

在折点之前, 游离氯浓度较低的情况下, 其质量浓度仍然连续升高。这说明 MCAA 不仅是前驱体与游离氯反应的产物, 也是氯代尿素、氯胺降解的副产物, 其生成机理与 DCAA、TCAA 的生成机理有差异<sup>[33]</sup>。MCAA 的质量浓度在整个电解过程中随电流密度的提高而减小 (图 6(b)), 其原因是电流密度较大时尿素与  $\text{NH}_4^+$  降解更快, 导致 MCAA 的积累量较少。

DCAA 与 TCAA 质量浓度的变化规律类似 (图 6(c)、图 6(d))。在折点之前, 受电流密度影响不大, 其质量浓度均保持在较低水平, 说明 DCAA 和 TCAA 的生成速率主要受游离氯浓度的影响<sup>[31]</sup>。在折点之后, DCAA、TCAA 的质量浓度均随电流密度提高而减少。这是因为 DCAA 和 TCAA 能够在阴极发生电化学还原脱氯反应, 而且电流密度越高, 反应速度越快<sup>[32]</sup>。在折点时, DCAA、TCAA 的浓度受游离氯浓度升高、电化学脱氯的共同影响, 随电流密度变化的规律有所不同, 当电流密度为 25、50、100  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时, DCAA 的质量浓度分别为 88.96、80.72、67.08  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , TCAA 的质量浓度分别为 5.28、7.30、8.13  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 说明采用较高的电流密度有利于减少折点时溶液中 DCAA 和 TCAA 的总量。

## 2.5 活性炭吸附 OCBPs 的效果

如图 7 所示, 当投加活性炭的质量为 0.6~3.0 g 时, TCM、MCAA、DCAA 及 TCAA 均在投加活性炭 3 h 后达到吸附平衡。在投加活性炭前, 上述 4 种成分在溶液中的质量浓度分别为 3.48、13.55、67.08、8.13  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 当加炭量为 1.2 g 时, 该 4 种成分的去除率分别为 75.2%、19.9%、48.8%、85.6%; 当活性炭投加量增加到 3.0 g 时, 其去除率分别增加到 79.6%、36.9%、71.6%、96.5%。上述

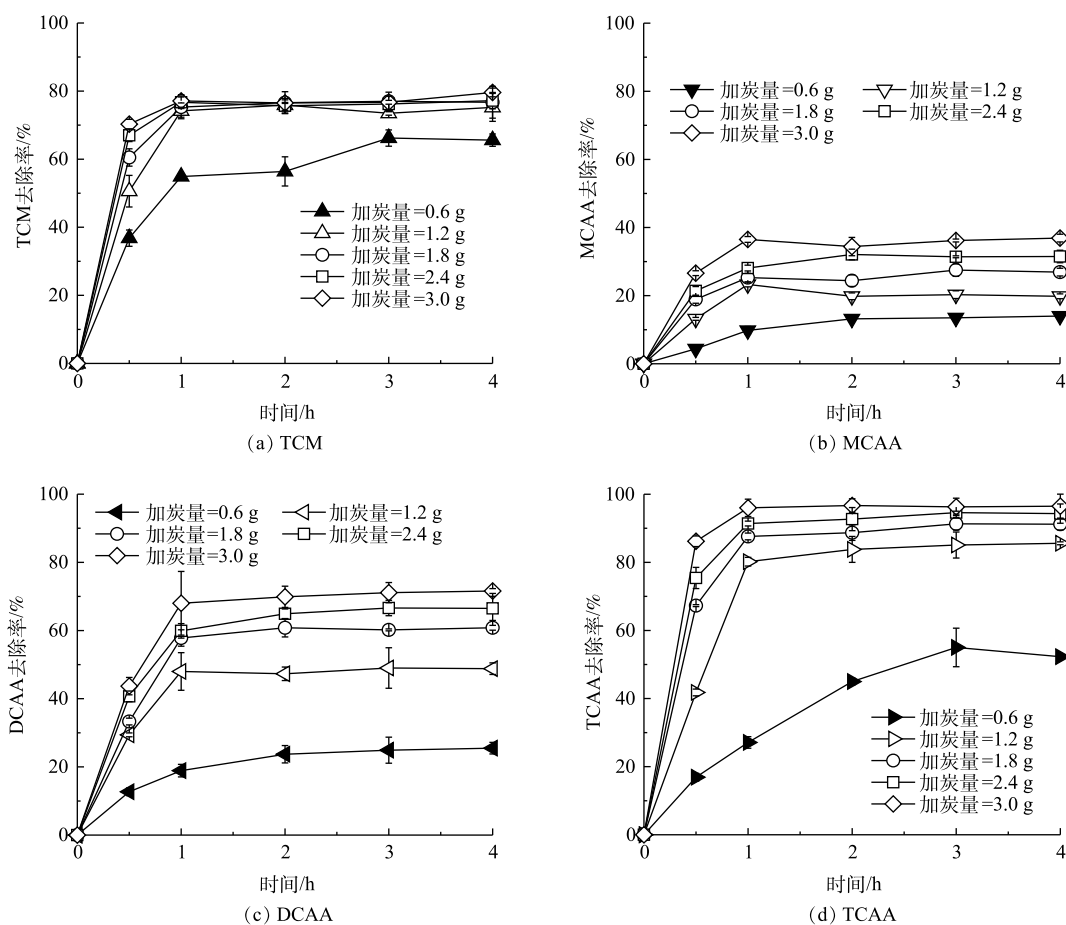


图7 TCM、MCAA、DCAA、TCAA 吸附去除率 (电流密度:  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )

Fig. 7 Removal efficiency of TCM, MCAA, DCAA and TCAA by activated carbon (current density:  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ )

结果表明, 活性炭对主要污染物 DCAA、TCAA 具有较好的吸附效果。优先吸附 TCAA, 其次为 DCAA。上述结果与叶必雄等的研究结果一致<sup>[35]</sup>。出现这种现象的原因是, 活性炭为非极性吸附剂, 易吸附弱极性成分。在 CAAs 分子中, 氯原子的强吸电子效应使乙酸根的负电荷得到分散, 导致其极性减弱, 由于引入的氯原子越多, 该物质的极性越弱, 因此, TCAA 比 DCAA 更容易被活性炭吸附<sup>[36]</sup>。

图 8 为 DCAA、TCAA 的吸附等温线。如图 8 所示, 当活性炭的投加量为  $0.6 \sim 3.0 \text{ g}$  时, DCAA 的平衡浓度  $c_{\text{eD}}$  为  $19.03 \sim 50.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 其平衡吸附量  $q_{\text{eD}}$  为  $1.60 \sim 2.85 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  (图 8(a)); TCAA 的平衡浓度  $c_{\text{eT}}$  为  $0.29 \sim 3.88 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 其平衡吸附量  $q_{\text{eT}}$  为  $0.26 \sim 0.71 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  (图 8(c))。上述结果表明, 在电化学处理的模拟尿液中, DCAA 的平衡吸附量高于 TCAA, 这与 DCAA、TCAA 单组分吸附实验的结果不同<sup>[37]</sup>。出现这种现象的原因是, 在电化学处理后的模拟尿液中存在多种有机成分, 这些成分同时被吸附时会对活性位点产生竞争效应, 导致各种组分的平衡吸附量均低于单组分吸附过程。沈忠等<sup>[38]</sup>的研究结果表明, 对于多组分吸附的情况, 每种组分的平衡吸附量近似与其平衡浓度成正比, 亦即平衡浓度越高, 该组分的平衡吸附量越大。在电化学处理的模拟尿液中, DCAA 的平衡浓度为 TCAA 的数十倍, 导致 DCAA 的平衡吸附量也高于 TCAA。

采用 Langmuir、Freundlich 等模型对 DCAA、TCAA 的吸附特性进行分析, 均未取得很好的拟合结果 (图 8(b)、图 8(d))。其原因同样为多种吸附质互相干扰, 导致各组分的吸附特性偏离了该物质的单组分等温吸附规律。

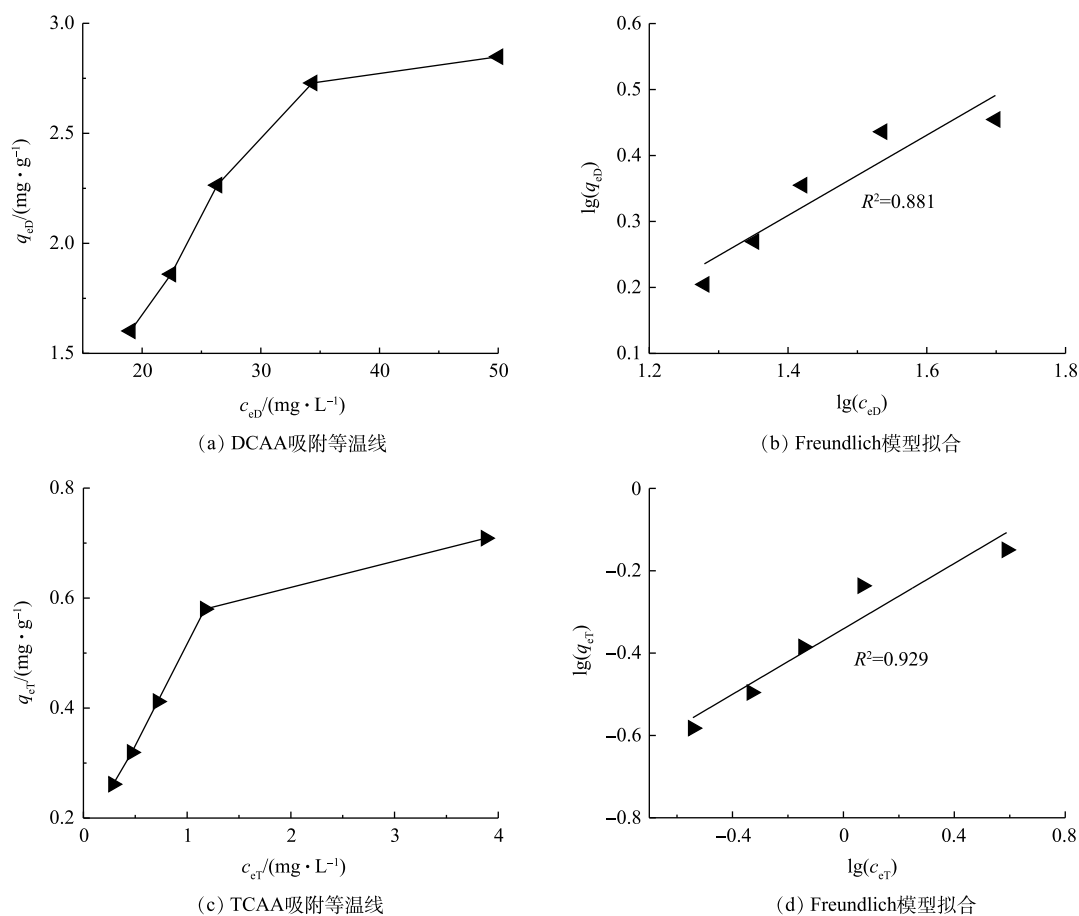


图8 DCAA、TCAA 吸附等温线

Fig. 8 Isotherms of DCAA and TCAA adsorption on activated carbon in effluents of SU electrolysis

### 3 结论

1) 采用  $\text{Ti}/\text{RuO}_x\text{-IrO}_x$  电极电化学氧化模拟尿液, 在折点之前, 阳极产生的游离氯优先与尿素、氨氮等小分子反应, 阻止了游离氯与 OCBPs 的前驱体接触 (生成 OCBPs) 以及其被进一步电化学氧化 (生成 ICBPs), 从而抑制了 OCBPs、ICBPs 的形成; 在折点之后, 小分子被完全降解, 对游离氯的竞争反应结束, 导致其浓度快速升高, OCBPs、ICBPs 的浓度也随之升高。

2) 通过优化工艺能够有效减少电化学氧化处理的尿液中残留的 DBPs。优化后的工艺条件为: 电流密度为  $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 处理时间为 4 h (在折点时结束电解)。此时尿液中的氨氮完全去除、TOC 去除率为 74.8%、微生物完全灭活, 残留的主要 DBPs 成分为 OCBPs, 其浓度约为峰值浓度的 20%, 基本不含 ICBPs。

3) 活性炭对电化学氧化处理后尿液中残留的 OCBPs 具有较好的吸附效果。在加炭量为  $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, OCBPs 中主要成分 DCAA、TCAA 的去除率分别为 71.6%、96.5%, 这为减少电化学处理的尿液中残留的 DBPs、控制排放风险提供了可行的方案。

### 参考文献

- [1] CHEN X, GAO Y F, HOU D X, et al. The microbial electrochemical current accelerates urea hydrolysis for recovery of nutrients from source-separated urine[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2017, 4: 305-310.
- [2] LI J H, LIU R D, ZHAO S, et al. Simultaneous desalination and nutrient recovery during municipal wastewater treatment using

- microbial electrolysis desalination cell[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 261: 1-9.
- [3] ZOLLIG H, REMMELE A, MORGENROTH E, et al. Removal rates and energy demand of the electrochemical oxidation of ammonia and organic substances in real stored urine[J]. *Environmental Science Water Research & Technology*, 2017, 3(3): 480-491.
- [4] TARPEH W A, UDERT K M, NELSON K L. Comparing ion exchange adsorbents for nitrogen recovery from source-separated urine[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(4): 2373.
- [5] IGOS E, BESSON M, GUTIERREZ T N, et al. Assessment of environmental impacts and operational costs of the implementation of an innovative source-separated urine treatment[J]. *Water Research*, 2017, 126: 50-59.
- [6] CHRISTIAENS M E R, GILDEMYN S, MATASSA S, et al. Electrochemical ammonia recovery from source-separated urine for microbial protein production[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(22): 13143-13150.
- [7] PAEPE J D, PAEPE K D, GODIA F, et al. Bio-electrochemical COD removal for energy-efficient, maximum and robust nitrogen recovery from urine through membrane aerated nitrification[J]. *Water Research*, 2020, 185: 116223.
- [8] ZAMORA P, GEORGIEVA T, HEIJNE A T, et al. Ammonia recovery from urine in a scaled-up microbial electrolysis cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 356: 491-499.
- [9] 黄琳琳, 戴常超, 刘峻峰, 等. CFD模拟用于电催化反应器电极结构及进水方式的优化[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(10): 2742-2750.
- [10] LI H, YU Q N, YANG B, et al. Electro-catalytic oxidation of artificial human urine by using BDD and IrO<sub>2</sub> electrodes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 738: 14-19.
- [11] DBIRA S, BENSALAH N, AHMAD M I, et al. Electrochemical oxidation/disinfection of urine wastewaters with different anode materials[J]. *Materials*, 2019, 12(8): 1-16.
- [12] CHO K D, HOFFMANN M R. Electrochemical treatment of human waste coupled with molecular hydrogen production[J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 4596-4608.
- [13] HOFFMANN M R. Development of integrated reactor systems for the combined biological and electrochemical treatment of wastewater without discharge to the environment[C]//*Proceedings of Science Summit on Urban Water*, 2016: 1-5.
- [14] CHO K W, HOFFMANN M R. Urea degradation by electrochemically generated reactive chlorine species: Products and reaction pathways[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(19): 11504-11511.
- [15] CHO K, QU Y, KWON D, et al. Effects of anodic potential and chloride ion on overall reactivity in electrochemical reactors designed for solar-powered wastewater treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(4): 2377-2384.
- [16] JASPER J T, YANG Y, HOFFMANN M R. Toxic byproduct formation during electrochemical treatment of latrine wastewater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(12): 7111-7119.
- [17] CHAVES R S, GUERREIRO C S, CARDOSO V V, et al. Hazard and mode of action of disinfection by-products (DBPs) in water for human consumption: Evidences and research priorities[J]. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 2019, 223: 53-61.
- [18] MAZHAR M A, KHAN N A, AHMED S, et al. Chlorination disinfection by-products in municipal drinking water: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 273: 123159.

- [19] GHERNAOUT D, ELBOUGHDIRI N, ALGHAMDI A, et al. Trends in decreasing disinfection by-products formation during electrochemical technologies[J]. Open Access Library Journal, 2020, 7: e6337.
- [20] SUN X F, CHEN M, WEI D B, et al. Research progress of disinfection and disinfection by-products in China[J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 31(7): 54-69.
- [21] BOUATRA S, AZIA F, MANDAL R, et al. The human urine metabolome[J]. PLoS One, 2013, 8(9): 1-28.
- [22] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法 微生物指标: GB/T 5750.12-2006[S]. 北京, 2006.
- [23] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [24] 黄睿, 刘志泉, 闫博引, 等. 基于EPA标准开发同步检测饮用水中三卤甲烷和卤乙酸的方法[J]. 给水排水, 2016, 42(5): 32-36.
- [25] HERNLEB B J. Electrolytic destruction of urea in dilute chloride solution using DSA electrodes in a recycled batch cell[J]. Water Research, 2005, 39(11): 2246-2252.
- [26] SHANG C, GONG W L, BLATCHLEY E R. Breakpoint chemistry and volatile byproduct formation resulting from chlorination of model organic-N compounds[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(9): 1721-1728.
- [27] BLATCHLEY E R, CHENG M M. Reaction mechanism for chlorination of urea[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(22): 8529-8534.
- [28] MINEO I, KAZUHIRO K, MASAHIRO I, et al. Electrochemical treatment of human urine to remove nitrogen and phosphorus[J]. Chemistry Letters, 2006, 35(6): 576-577.
- [29] MAURER M, PRONK W, LARSEN T A. Treatment processes for source-separated urine[J]. Water Research, 2006, 40(17): 3151-3166.
- [30] MINEO I, KAZUHIRO K, MASAHIRO I, et al. Electrochemical treatment of human urine for its storage and reuse as flush water[J]. Science of Total Environment, 2007, 382(1): 159-164.
- [31] BOUGEARD C, GOSLAN E H, JEFFERSON B, et al. Comparison of the disinfection by-product formation potential of treated waters exposed to chlorine and monochloramine[J]. Water Research, 2010, 44(3): 729-740.
- [32] KORSHIN G V, JENSEN M D. Electrochemical reduction of haloacetic acids and exploration of their removal by electrochemical treatment[J]. Electrochimica Acta, 2003, 47(5): 747-751.
- [33] BOND T, GOSLAN E H, PASON S A, et al. A critical review of trihalomethane and haloacetic acid formation from natural organic matter surrogates[J]. Environmental Technology Reviews, 2012, 1(1): 93-113.
- [34] LIANG L, YANG Y, SINGER P C. Influencing the formation and relative distribution of haloacetic acids and trihalomethanes in drinking water[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(13): 2920-2928.
- [35] 叶必雄, 王五一, 魏建荣, 等. 饮用水中消毒副产物的消减措施[J]. 环境化学, 2008, 27(4): 539-540.
- [36] 曹莉莉, 张晓健, 王占生, 等. 饮用水处理中活性炭吸附卤乙酸的特性[J]. 环境科学, 1999, 20(5): 72-75.
- [37] 汪昆平, 齐嵘, 张昱, 等. 5种颗粒活性炭对水中卤乙酸的等温吸附试验[J]. 环境科学, 2005, 26(3): 96-99.
- [38] 沈钟, 赵振国, 康万利. 胶体与表面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- (责任编辑: 曲娜)

## Control and removal of disinfection by-products (DBPs) during electrochemical oxidation of urine

WANG Fei<sup>1,2</sup>, LIU Junfeng<sup>1</sup>, ZHANG Jie<sup>1</sup>, ZHOU Kanghan<sup>2</sup>, FENG Yujie<sup>1,\*</sup>

1. State Key laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China

2. National Key Laboratory of Human Factors Engineering, China Astronaut Research and Training Center, Beijing 100094, China

\*Corresponding author, E-mail: yujief@hit.edu.cn

**Abstract** Reduction and removal of disinfection by-products (DBPs) residues in the effluents of electrochemical oxidation of urine are the key points to eliminate the potential risk of this technique. In this study, the experiments on electrochemical oxidation of urine were conducted to regulation and control of DBPs production and their post-treatment. The results demonstrated at the current density of 25~100 mA·cm<sup>-2</sup> and power consumption of 40 Ah·L<sup>-1</sup>, the inflection point of free chlorine concentration from almost invariable to rapid increase (i.e., the chlorination breakpoint) occurred when treating synthetic urine (SU). Before the breakpoint, the competitive inhibition occurred between the ammonia ions and urea chlorination reaction and free chlorine, the concentration of produced DBPs kept at relative low level. After breakpoint, the concentrations of organic chlorination by-products (OCBPs) increased rapidly to the peak value. Thereafter, OCBPs concentrations declined slightly, but most free chlorine transformed into inorganic chlorination by-products (ICBPs) with the main species of chlorate. Overall, at higher current density, electrolysis at the end of chlorination breakpoint could control DBPs production at low level, completely remove ammonia nitrogen and inactivate microorganisms. The residues of DBPs in urine subjected to electrochemical oxidation were further post-treated by adsorption. The results showed that at the activated carbon dosage of 30 g·L<sup>-1</sup>, the removal efficiencies of the major DBPs dichloroacetic acid (DCAA) and trichloroacetic acid (TCAA) were 71.6% and 96.5%, respectively. Therefore, electrolysis process optimization coupled with the activated carbon post-treatment can effectively reduce the DBPs residues in urine treated by electrochemical oxidation.

**Keywords** electrochemical oxidation; urine; disinfection by-products (DBPs); production control; removal