DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2025.047
开放科学(资源服务)标识码OSID:

亚氧化钛阳极反应器构型差异对垃圾渗滤液处理效果及溶解有机物转化的影响

韦璐颖[1],赵建树[2],王思博[2],陈永易[1],金青海[2],何頔[1]
(1.广东工业大学 生态环境与资源学院;大湾区城市环境安全与绿色发展教育部重点实验室,广州 510006;2.深圳市盘古环保科技有限公司,广东 深圳 518055)

摘　要:垃圾渗滤液是卫生填埋产生的复杂有机废水,含有高浓度污染物,处理难度大。作为电化学高级氧化技术,阳极氧化法通过阳极反应直接或间接氧化降解难生化污染物,具有高效、少污染等优势,然而电极材料限制了其应用。Ti_4O_7电极因导电性强、耐腐蚀、析氧电位高且成本低廉,成为解决阳极氧化法电极材料问题的关键。目前,Ti_4O_7电极已用于降解多种有机污染物,包括垃圾渗滤液处理等,展现出广阔的应用前景。构建Ti_4O_7阳极反应器,采用构建平流式(Flow-by)与穿流式(Flow-through)两种构型处理垃圾渗滤液生化出水。考虑时间、电流密度、pH值、氯离子浓度等因素,确定最佳处理条件。结果表明,Flow-by模式在最佳条件下化学需氧量去除率达77.47%,优于Flow-through模式(60.56%)。Flow-by模式还能更有效改变DOM组成,前期处理效率更高,能将大部分溶解性有机物矿化去除。Ti_4O_7阳极反应器在处理垃圾渗滤液方面具有显著优势。

关键词:垃圾渗滤液;阳极反应器;亚氧化钛;化学需氧量;溶解性有机物
中图分类号:X703.1　　**文献标志码:**A　　**文章编号:**2096-6717(2026)04-0232-11

Influence of configuration differences of titanium suboxide anode reactors on the treatment effect of landfill leachate and the transformation of dissolved organic matter

WEI Luying[1], *ZHAO Jianshu*[2], *WANG Sibo*[2], *CHEN Yongyi*[1], *JIN Qinghai*[2], *HE Di*[1]
(1. School of Ecology, Environment and Resources; Key Laboratory for City Cluster Environmental Safety and Green Development of the Ministry of Education, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, P. R. China; 2. Shenzhen Pangu Environmental Protection Technology Co., Ltd., Shenzhen 518055, Guangdong, P. R. China)

Abstract: Landfill leachate is a complex organic wastewater produced by sanitary landfills, which contains high concentrations of pollutants and is difficult to treat. Anodic oxidation represents a sophisticated technological advancement within the domain of electrochemical oxidation, characterized by high efficiency and low environmental pollution. However, its application is limited by available electrode materials. The Ti_4O_7 electrode is the key to solving the problems of electrode materials for anodic oxidation because of its strong

收稿日期:2025-02-19
基金项目:深圳市科技计划(JSGG20210802154542024)
作者简介:韦璐颖(2000-),女,主要从事垃圾渗滤液处理研究,E-mail: 986389232@qq.com。
何頔(通信作者),男,教授,博士生导师,E-mail:di.he@gdut.edu.cn。
Received: 2025-02-19
Foundation item: Shenzhen Science and Technology Program (No. JSGG20210802154542024)
Author brief: WEI Luying (2000-), main research interest: landfill leachate treatment, E-mail: 986389232@qq.com.
HE Di (corresponding author), professor, doctorial supervisor, E-mail: di.he@gdut.edu.cn.

conductivity, corrosion resistance, high oxygen evolution potential and low cost. At present, Ti_4O_7 electrodes have been used to degrade a variety of organic pollutants, including landfill leachate treatment, showing broad application prospects. In this study, a Ti_4O_7 anode reactor was constructed, and two configurations includind were used to Flow-by and Flow-through treat the landfill leachate biochemical effluent. The optimal treatment conditions were determined by considering time, current density, pH, chloride ion concentration and other factors. The experimental results show that the Flow-by mode removes COD up to 77.47% under the optimal conditions, which is better than the 60.56% of the Flow-through mode. Flow-by mode can also change the DOM composition more effectively, with higher initial treatment efficiency, and can mineralized and remove most dissolved organic matter. In treating, the Ti_4O_7 anode reactor has significant advantages in treating landfill leachate.

Keywords: landfill leachate; anode reactor; titanium suboxide; chemical oxygen demand; dissolved organic matter

垃圾渗滤液是垃圾填埋过程中产生的一种成分复杂的有机废水[1]，含有高浓度腐殖质、氨氮、无机盐、悬浮物等典型污染物，具有氨氮浓度高、色度深、浊度大、异味重及生物毒性强等显著特点[2-3]。垃圾渗滤液的处理是水处理行业的热点和难点[4-5]，处理方法主要包括生物降解法（生化法）[6-7]、物理化学氧化法（物化法）[8-9]以及生化和物化联用法（综合法）[10]。尽管“物化预处理＋生化处理＋物化深度处理”的集成工艺已成为主流技术方案[11]，但该工艺仍存在处理流程繁琐、成本较高等问题，需进一步优化。

作为电化学高级氧化技术的核心方法之一[12]，阳极氧化法在难降解有机污染物处理领域展现出显著优势[13]。其作用机制主要包含两种路径：1）阳极表面直接电子转移氧化；2）通过电催化生成强氧化性羟基自由基（·OH）的间接氧化过程，该特性使其在无需投加化学试剂的条件下即可实现难生化污染物的高效矿化[14-15]。然而，传统阳极材料受限于析氧电位低、电流效率衰减快等问题，严重制约了该技术的工业化应用。Ti_4O_7电极凭借高导电性、强耐腐蚀性、高析氧电位及低成本等优势，有望解决上述问题。研究表明，Ti_4O_7电极对PPCPs（抗生素、化妆品等）及含偶氮的染料等新兴污染物的去除率可达90%以上[14, 16-17]，也有将其用于垃圾渗滤液处理的初步研究，是目前最有前景的电极材料[18]。Ti_4O_7电极因具有较高析氧电位（OEP）、良好电导率、优良化学稳定性和易于制备等特点[19]而被用作高效阳极材料，其具有廉价、无污染、成分丰富等特点[20]，在垃圾渗滤液处理中亦展现出较常规BDD电极更优的性价比（处理成本降低约40%）。相较贵金属电极（如Pt/Ti）和掺杂SnO_2电极，Ti_4O_7电极在保持相近催化活性的同时，使用寿命可延长3～5倍[21-22]，为垃圾渗滤液处理提供了创新解决方案。

电化学氧化技术处理垃圾渗滤液主要采用两种反应器构型：平流式（Flow-by）反应器与穿流式（Flow-through）反应器，其质量传输机制与反应动力学存在显著差异：Flow-by反应器包含由窄流道分隔的阳极和阴极，垃圾渗滤液以单程或再循环模式通过这些通道泵送。反应速率由基板通过在电极表面形成的薄停滞边界层的扩散控制；Flow-through反应器采用多孔电极，垃圾渗滤液通过孔内流动，电化学活性面积、比表面积高，能克服传质局限，提高活性物质的传质速率与效率。

笔者构建低能耗且高效的Ti_4O_7阳极反应器，实现垃圾渗滤液生化出水的有效处理，旨在应用Flow-by、Flow-through两种不同构型的Ti_4O_7阳极反应器对垃圾渗滤液进行效果实验，并对处理过程中的时间、电流密度、pH值、Cl^-浓度等因素进行考量，确定关键影响因素及优化方案。基于EEM-PARAFAC模型对垃圾渗滤液生化出水的关键组分特征进行解析，结合三维荧光光谱技术动态追踪反应体系中有机物的结构演变规律，采用超高分辨率Orbitrap质谱仪分析DOM的分子组成、化学性质[23-24]，基于Ti_4O_7-Ti构型反应器，系统解析垃圾渗滤液生化出水中溶解性有机物（DOM）的形态转化特征。

1　实验

1.1　渗滤液水质

使用的垃圾渗滤液来自广东省深圳市龙岗区某垃圾填埋场，具体水质参数：pH值为6.23，TOC为229.21 mg/L，COD为542.84 mg/L，BOD_5为45.23 mg/L，BOD_5/COD为0.083，NH_3-N为865.82 mg/L，盐度为0.482%。在实验准备环节，采用玻璃纤维滤膜（孔径0.45 μm）对渗滤液进行固液分离，所得滤液密封于棕色玻璃瓶内，于低温恒湿箱

((4±1)℃)中保存待用。

1.2 试剂和仪器装置

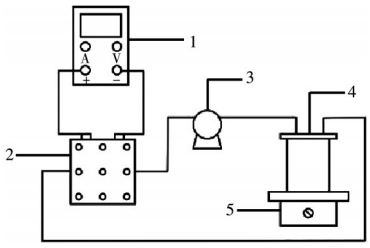
1.2.1 试剂

实验中涉及的氯化钠(NaCl,AR,CAS 7647-14-5)、硫酸(H_2SO_4,AR,CAS 7664-93-9)及氢氧化钠(NaOH,AR,CAS 1310-73-2),采购自天津市大茂化学试剂厂。

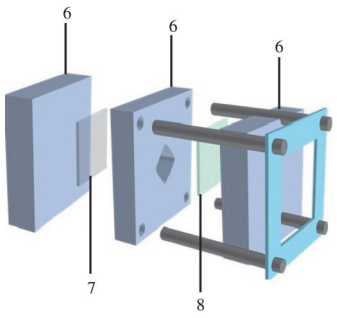
1.2.2 仪器装置

阳极氧化实验系统如图1(a)所示,其核心组件包括:250 mL反应烧杯、HSPY-60-02型直流稳压电源、BT100-2J恒流泵(保定兰格)、磁力搅拌台及两类电极结构。其中,Flow-by反应器(图1(b))采用有机玻璃腔体集成Ti/Ti_4O_7平板阳极(40 mm×40 mm×1 mm)与钛阴极;Flow-through反应器(图1(c))则配置网孔尺寸为1 mm×1 mm的网状Ti_4O_7阳极(40 mm×40 mm×1 mm),以增强传质效率,且两种反应器的板间距为10 mm。实验时,向烧杯注入250 mL待处理水样并置于磁力搅拌台,启动恒流泵(流速20 mL/min)构建循环体系,随后通电进行氧化反应,每间隔30 min取样检测,持续检测至240 min。

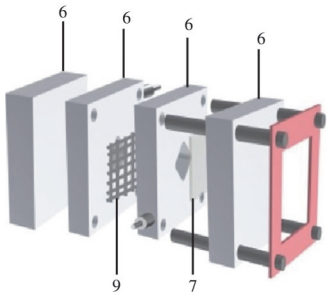
现有电化学氧化法处理垃圾渗滤液有两种构型,Flow-by反应器包含由窄流道分隔的阳极和阴极,垃圾渗滤液以单程或再循环模式通过这些通道泵送(图1(b))。反应速率由基板通过在电极表面形成的薄停滞边界层的扩散控制;Flow-through反应器采用多孔电极,垃圾渗滤液通过孔内流动,电化学活性面积、比表面积高,能克服传质局限,提高活性物质的传质速率与效率(图1(c))。笔者搭建Flow-by和Flow-through两种不同构型反应器,对垃圾渗滤液中COD指标的去除效果进行比较。对反应时间、电流密度、pH值、氯离子投加量进行参数优化。



(a) 总体实验装置示意图



(b) Flow-by阳极反应器示意图



(c) Flow-through阳极反应器示意图

1.直流稳压电源;2.反应器;3.恒流泵;4.反应烧杯;5.磁力搅拌台;6.有机玻璃;7.钛阴极;8.Ti/Ti_4O_7平板阳极;9.网状Ti_4O_7阳极。

图1 反应装置图

Fig. 1 Diagram of the reaction setup

1.3 分析方法

1.3.1 水质常规指标分析

COD采用COD快速测定仪(5B3A,连华科技有限公司)测定;BOD_5依据《稀释与接种法》(HJ 505—2009)测定;pH值采用pH计(pHB-4,上海雷磁)测定。

1.3.2 三维荧光光谱测试与平行因子分析(PARAFAC)

三维荧光光谱分析设置激发波长(E_x)与发射波长(E_m)分别为200~550、250~550 nm,激发/发射狭缝宽度均设为5 nm。样品预处理包括:将样品稀释至UV254吸光度<0.05,以校正内滤效应,并利用超纯水(电阻率为18.0 MΩ·cm)的拉曼散射峰(E_x=350 nm)进行荧光强度校准。三维荧光数据通过DOMFluor工具箱(MATLAB R2018b平台)执行PARAFAC分解,以最大荧光强度(F_{max},R.U.)表征组分相对丰度[25-26]。

1.3.3 溶解性有机物提取

溶解性有机物(DOM)富集实验通过Agilent Bond Elut PPL固相萃取柱(500 mg/6 mL)进行,具体操作程序如下:

1)柱体预处理。采用12 mL高效液相色谱级甲醇进行活化;

2)酸化水样预处理。采用甲酸调节样品pH值至2.0±0.1后,通过0.22 μm尼龙滤膜进行过滤;

3)处理后的样品以5 mL/min恒定流速进样;

4)用12 mL 0.01 mol/L的优级纯HCl洗脱阳离子、高纯氮气(99.999%)吹扫20 min去除水分;

5）以 10 mL 甲醇洗脱目标组分，洗脱液经氮吹浓缩后避光保存待测[25]。

1.3.4　Orbitrap MS 分析

DOM 分子特征解析基于 Thermo Q Exactive Orbitrap 高分辨质谱系统（负离子 ESI 模式）实施，参数设置：离子源电压为－3.00 kV，流速为 20 μL/min，全扫描模式分辨率为 140 000（m/z=200），扫描范围 m/z 为 100～800，单样本累积扫描≥100 次，以确保数据稳定性。分子式归属基于 MATLAB 算法，约束条件为 $C_{1\text{-}5013}C_1H_{1\text{-}120}O_{1\text{-}50}N_{0\text{-}5}S_{0\text{-}3}P_{0\text{-}2}C_{l0\text{-}3}$，大多数鉴定的分子式中含有 C、H、O、N 和 S 元素。利用样品中每个分子式的相对强度计算元素摩尔数比值（n_H/n_C 和 n_O/n_C），计算式为

$$X/_{Cwa}=\sum(X/C_i\times M_i) \tag{1}$$

式中：$X/_{Cwa}$ 为目标元素（X 指 H、O、N 或 S 相对于碳的加权平均值；X/C_i 为第 i 个分子式中目标元素的原子数与碳原子数之比；M_i 为 i 个分子式对应的质谱相对强度（峰强度或面积），代表其在样品中的丰度。

1.3.5　能耗分析

采用式（2）计算电化学氧化单位 COD 的比能耗（EEC，Wh/mg COD）及反应体系的耗电程度。

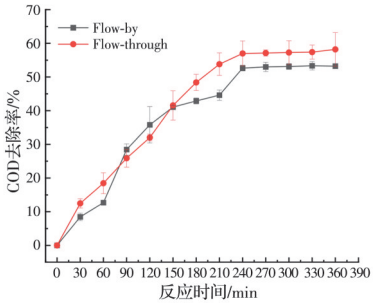
$$W=\frac{UIt}{(C_0-C_t)V} \tag{2}$$

式中：W 为电化学氧化单位 COD 的比能耗；C_0 为零时刻 COD 的量，g/L；C_t 为处理 t 时间后 COD 的量，g/L；U 为外加电压，V；t 为电解时间，h；V 为待处理渗滤液的体积，L；I 为电解的电流强度，A。

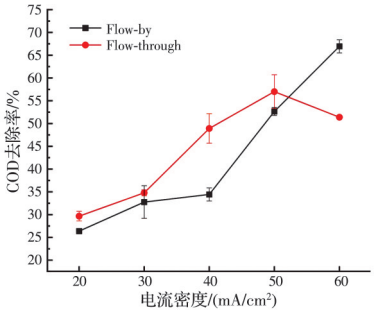
2　实验结果与讨论

2.1　效果优化实验

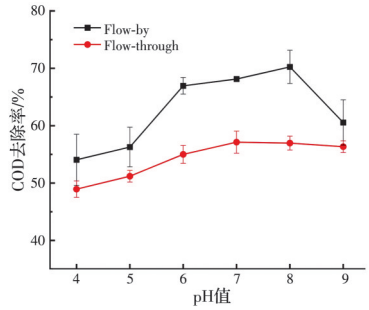
对比 Flow-by 和 Flow-through 两种阳极反应器处理模式下反应时间、电流密度、pH 值以及氯离子浓度对化学需氧量（COD）去除率的影响，并得出各自的最佳处理条件。由不同反应时间下 COD 去除率的变化情况（图 2（a））可知，在 Flow-by 模式下，随着反应时间的延长，COD 去除率逐渐从 0 增大至 52.64%，至 240 min 时增长趋势减缓，因此，选择 240 min 作为实验的反应时间。由反应器不同电流密度下 COD 去除率的变化情况（图 2（b））可知，电流密度的变化对实验结果影响较大，随着电流密度的增大，COD 去除率逐渐上升。当电流密度达到 60 mA/cm² 时，COD 去除效果（66.95%）最佳。由不同初始 pH 值对 COD 去除率的影响（图 2（c））可知，当 pH 值为 8 时，COD 去除率达到最佳，这是因为，在该 pH 值范围内阳极表面的反应活性增加，促进了有机污染物的氧化分解[27]。由不同氯离子添加量对 COD 去除率的影响（图 2（d））可知，加入氯离子质量浓度至 200 mg/L 时，COD 去除率显著升高，氯离子在电化学反应中可转化为活性氧化剂，进而有效降解渗滤液中的有机污染物。随着氯离子浓度的增加，氧化剂的生成量相应提升，从而显著提高了 COD 的去除效率，反应式见式（3）、式（4）。



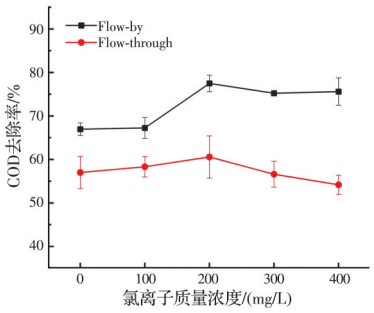
（a）反应时间



（b）电流密度



（c）pH 值



（d）氯离子浓度

图 2　不同因素对 COD 去除效果的影响

Fig. 2　Influence of different factors on COD removal effect

$$2Cl^-\rightarrow Cl_2+2e^- \tag{3}$$

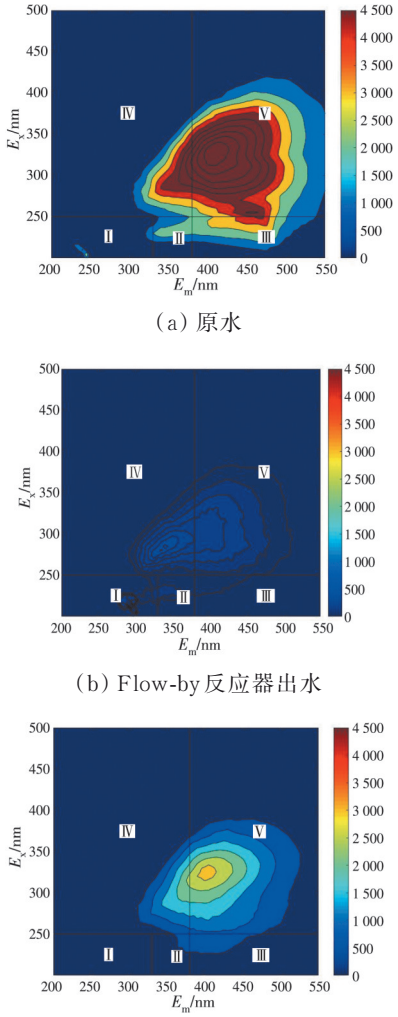
$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + H^+ + Cl^- \quad (4)$$

因此,在最佳条件下(电流密度为60 mA/cm²、pH值为8、氯离子质量浓度为200 mg/L),Flow-by模式的COD去除率达77.47%,BOD_5/COD提升至0.33,可生化性有效提高,每mg COD能耗为0.710 W·h。

在Flow-through模式下,随着反应时间的延长,COD去除率也逐渐增大。与Flow-by模式类似,随着电流密度的增大,COD去除率逐渐上升。但最佳电流密度为50 mA/cm²(图2(b)),略低于Flow-by模式。随着pH值的增大,COD去除率也逐渐升高。当pH值为7时,COD去除率达到最佳,较Flow-by模式的最佳pH值低1个单位(图2(c))。与Flow-by模式相同,提高氯离子浓度至200 mg/L时,COD去除率显著升高,之后趋于平稳。在最佳条件下(电流密度为50 mA/cm²,pH值为7,氯离子浓度为200 mg/L),Flow-through模式的COD去除率达60.56%,BOD_5/COD为0.21,每mg COD的能耗为0.736 W·h,表现比Flow-by模式差。研究结果表明,Flow-by模式在处理垃圾渗滤液有机物方面表现优于Flow-through模式。在Flow-through模式下,渗滤液穿透多孔电极孔隙时,阳极产生的氧气和氯气易形成气泡并滞留于孔隙内,造成有效传质通道缩减与气膜屏障效应,阻碍污染物与电极活性位点的充分接触;同时,副产物在孔隙内的持续积累会毒化电极表面或形成钝化层,抑制活性物种的生成,导致电化学氧化效率逐渐衰减。而在Flow-by模式下,渗滤液沿电极表面平行流动的开放式流道设计使气泡快速脱离电极表面,减少了气膜覆盖并维持稳定的传质边界层,同时开放结构有利于副产物随流体排出,避免电极活性位点被副产物覆盖,从而保障反应物与活性位点的持续接触,维持电化学氧化反应的高效性与稳定性。为进一步阐明垃圾渗滤液溶解性有机物(DOM)组成对阳极氧化法处理的影响,采用激发发射矩阵-平行因子分析(EEM-PARAFAC)和Orbitrap质谱技术进行深入分析。

2.2 EEM-PARAFAC分析

图3为两种模式下垃圾渗滤液处理前后荧光组分的变化。两种处理模式对垃圾渗滤液中的类胡敏酸和类富里酸类物质的影响不同[28]。Flow-by模式下,渗滤液中类胡敏酸类物质荧光强度明显减弱;Ⅲ区类富里酸类物质完全去除,一部分转化为易降解的类蛋白质类等物质,一部分未能转化或转化为其他难降解的类胡敏酸,且荧光峰转移。在Flow-through模式下,反应后虽荧光强度明显减弱,但仍呈现出较强的荧光强度,且小峰无转移。进一步表明Flow-by模式可高效去除难降解有机物并引发物质的种类和结构发生变化,而Flow-through模式虽然也有一定的去除效果,但对物质的种类和结构影响较小。



(a) 原水

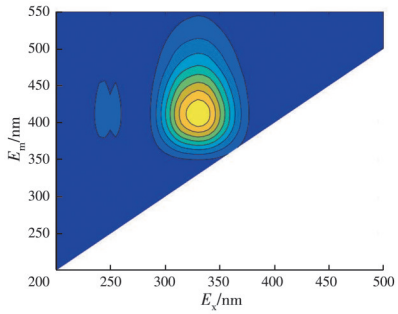
(b) Flow-by反应器出水

(c) Flow-through反应器出水

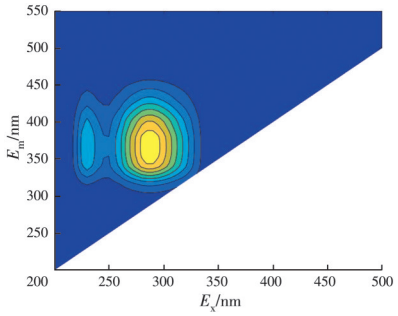
图3 水样三维荧光谱图

Fig. 3 Three-dimensional fluorescence spectra of water samples

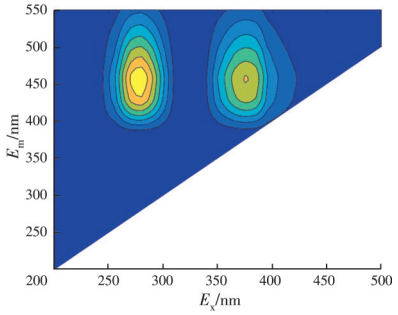
基于激发-发射矩阵荧光光谱耦合平行因子分析(EEM-PARAFAC)模型,对不同模式处理前后的渗滤液样品进行组分解析,识别出4类具有显著差异的荧光组分(结果见图4、图5),并通过非负约束算法计算各组分最大荧光强度(F_{max})的空间分布特征(见图6),揭示DOM分子结构在工艺流程中的转化规律[26]。由图4可知,在Flow-by模式下,组分1(E_x=325 nm,E_m=450 nm)归属为胡敏酸类似物;组分2(E_x=275 nm,E_m=350 nm)则表征为可溶性微生物代谢副产物等蛋白类组分;组分3(E_x=250、375 nm,E_m=475 nm)为类富里酸类物质、类胡敏酸类物质;组分4(E_x=225、325 nm,E_m=550 nm)分别为类富里酸类物质、类胡敏酸类物质[28]。



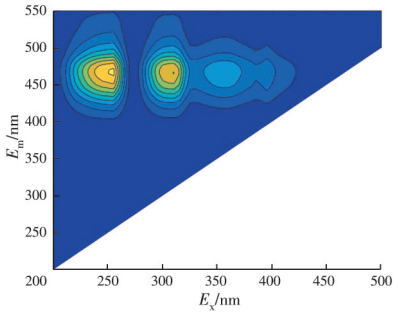
(a) 组分 1



(b) 组分 2



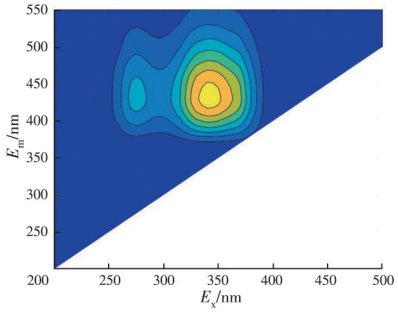
(c) 组分 3



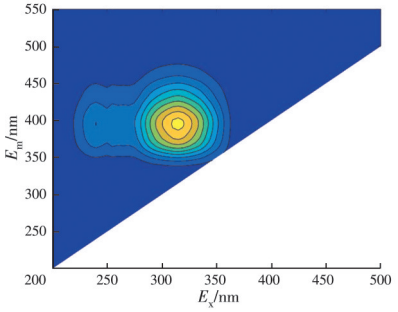
(d) 组分 4

图 4　Flow-by 模式下平行因子分析得到的 4 个荧光组分

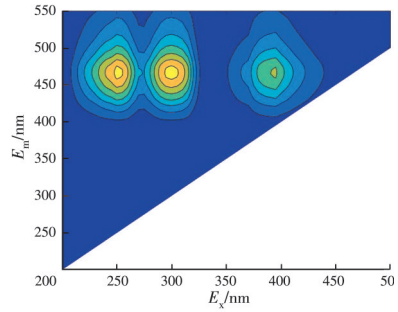
Fig. 4　Four fluorescence components obtained by parallel factor analysis under Flow-by model



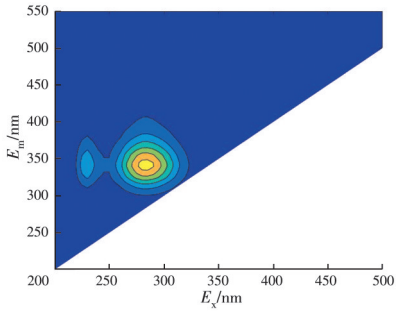
(a) 组分 1



(b) 组分 2



(c) 组分 3



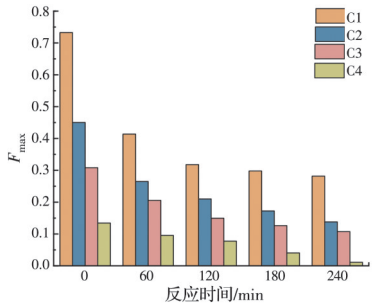
(d) 组分 4

图 5　Flow-through 模式下平行因子分析得到的 4 个荧光组分

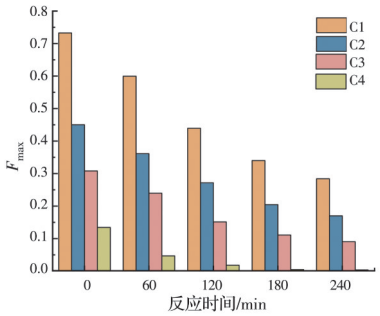
Fig. 5　Four fluorescence components obtained by parallel factor analysis under Flow-through mode

由图 5 可知，在 Flow-through 模式下，组分 1（E_x=350 nm，E_m=450 nm）为类胡敏酸类物质；组分 2（E_x=320 nm，E_m=400 nm）为类富里酸类物质；组分 3（E_x=250、300、375 nm，E_m=475 nm）为类富里酸类物质、类胡敏酸类物质；组分 4（E_x=225 nm，E_m=300 nm）为类色氨酸类物质[29]。

由图 6 可知，两组反应构型下 F_{max} 强度均显著下降，而 Flow-by 模式下各组分荧光强度较 Flow-through 模式更低，更能有效去除垃圾渗滤液中 DOM。表明这一过程包含了大分子有机物的分解转化，具体表现为部分大分子物质被裂解成小分子有机物，而另一部分则被进一步矿化，从而实现有效去除。分析垃圾渗滤液中组分 1～组分 4 发现，在电化学过程中，大分子的胡敏酸及富里酸物质被显



(a) Flow-by



(b) Flow-through

图 6 两种模式下 F_{max} 的变化

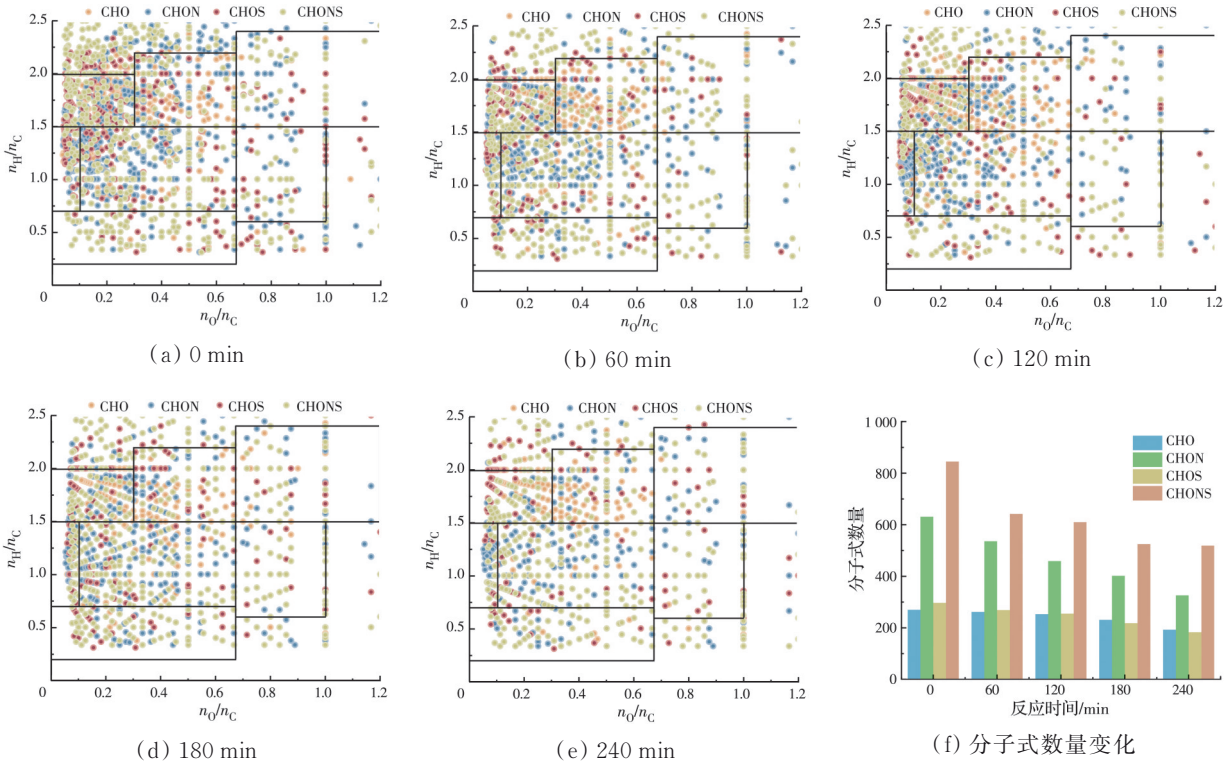
Fig. 6 F_{max} changes under two modes

著氧化分解,腐殖化进程的抑制显著促进了有机质矿化。反应至 240 min 时,大分子有机组分的 F_{max} 降至较低水平,表明其结构已接近完全分解。

2.3 Orbitrap 分析

DOM 分子演化特征通过 van Krevelen 化学空间分析(图 7)来揭示,根据所识别分子式的 n_H/n_C 和 O/C 值将其划分为 7 类化合物之一,包括碳水化合物($1.5 \leqslant n_H/n_C \leqslant 2.4$、$0.67 \leqslant n_O/n_C \leqslant 1.2$)、脂肪族/类蛋白质化合物($1.5 \leqslant n_H/n_C \leqslant 2.2$、$0.3 \leqslant n_O/n_C \leqslant 0.67$)、脂类($1.5 \leqslant n_H/n_C \leqslant 2.0$、$0 \leqslant n_O/n_C \leqslant 0.3$)、木质素/富羧基脂环类($0.7 \leqslant n_H/n_C \leqslant 1.5$、$0.1 \leqslant n_O/n_C \leqslant 0.67$)、不饱和烃($0.7 \leqslant n_H/n_C \leqslant 1.5$、$0 \leqslant n_O/n_C \leqslant 0.1$)、芳香结构类($0.2 \leqslant n_H/n_C \leqslant 0.7$、$0 \leqslant n_O/n_C \leqslant 0.67$)和单宁酸类($0.6 \leqslant n_H/n_C \leqslant 1.5$、$0.67 \leqslant n_O/n_C \leqslant 1.0$)等多种有机物[28]。在 Flow-by 模式下,随着反应时间的变化,垃圾渗滤液 DOM 在 V-K 图中的分布如图 7 所示,均为脂类、即脂肪族/蛋白质类、不饱和烃和木质素/富羧基脂环类。依据化合物的元素构成进行分类,可以划分为 CHO、CHONS、CHON 和 CHOS 四大类别,且各物质随着反应时间减少,当反应至 240 min 时,渗滤液中 2 043 个分子式减少至 1 220 个,说明有机物得到有效去除。

去除物质和新生物质在 V-K 图中的分布呈现显著的空间分异。如图 8 所示,在该水样反应至 60、120 min 过程中,DOM 的去除转化规律相似,去除和新生物质数量相当,且主要集中在更低氧化度区域($n_O/n_C < 0.6$),说明反应至 120 min 时大部分有机物发生相互转化,仅有小部分被矿化去除。而从 120 min 反应至 240 min 时,新生物质则主要集中于高氧化度区域($n_O/n_C > 0.6$),同时,生成的新生物质



(a) 0 min (b) 60 min (c) 120 min

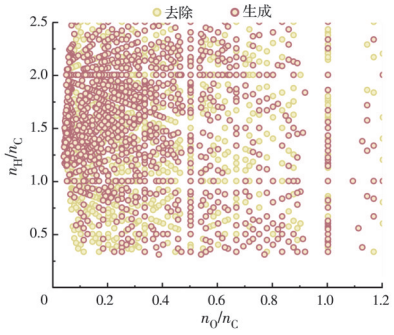
(d) 180 min (e) 240 min (f) 分子式数量变化

图 7 Flow-by 模式下 DOM 组分及分子式数量随时间的变化

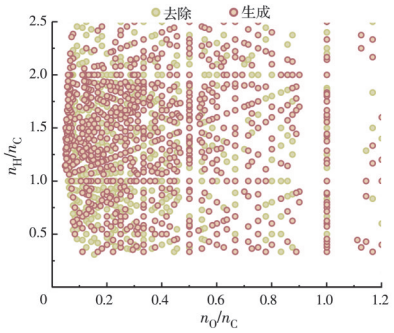
Fig. 7 Changes of DOM components and molecular abundances over time under Flow-by mode

数量显著少于被去除物质，表明处理流程中大部分有机物经历了矿化过程并被有效去除。

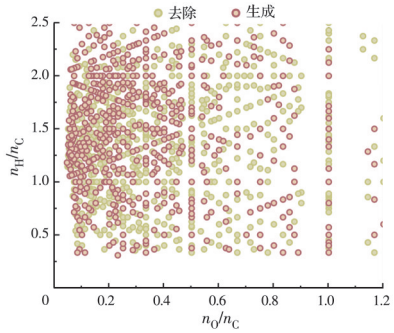
在Flow-through模式下，随着反应时间的变化，垃圾渗滤液DOM在V-K图中的分布如图9所示。DOM的主导组分为脂类、脂肪族/蛋白质类、木质素/富羧基脂环类和不饱和烃，当反应至240 min时，渗滤液中物质由2 325个分子式减少至1 520个，大部分有机物得到去除，但较Flow-by模式，该模式下有机物去除效率低。反应时间为60 min时，去除1 163个分子式，生成1 445个分子式，反应时间为120 min时，去除1 885个分子式，生成1 010个分子式；反应时间为180 min时，去除1 686个分子式，生成1 460个分子式；反应时间为240 min时，去除922个分子式，生成688个分子式。说明随着反应的进行，电化学处理垃圾渗滤液中DOM的效率逐渐提高，但180～240 min时，反应效率降低，垃圾渗滤液的可生化性逐渐减弱。



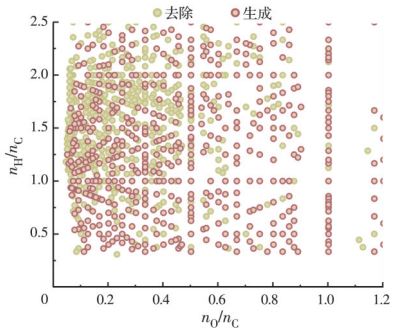
(a) 0～60 min



(b) 60～120 min



(c) 120～180 min



(d) 180～240 min

图8　Flow-by模式下不同时间变化时的去除和生成分子式V-K图

Fig. 8　V-K diagrams for removal and generation of molecular formulas at different times under Flow-by mode

对应去除和生成的物质在V-K图中的分布如图10所示。在水样反应至60、120 min过程中，DOM的去除转化规律相似，说明反应至120 min时，大部分有机物发生相互转化，仅有小部分被矿化去除。120～180 min时，去除及生成的物质明显减少，说明此过程中有机物大量去除；而180～240 min时，去除及生成的物质增多，且主要集中于高氧化度区域（$n_O/n_C>0.6$），说明此时大部分有机物在处理过程中进行转化。

对比图7及图9可见，Flow-by模式下，有机物的去除效率较高，随着反应时间的延长，各组分得到有效去除，且去除效率在反应初期至240 min时持续上升。相比之下，Flow-through模式虽然同样能去除有机物，但效率相对较低，特别是在反应后期（180～240 min），去除率有所下降，表明电化学处理效率降低，垃圾渗滤液的可生化性逐渐减弱。

对比图8及图10可见，在Flow-by模式下，随着反应时间的延长，DOM的去除效率在前期较高，随后逐渐减弱，反应至240 min时，生成的物质主要集中于高氧化度区域，且数量远低于去除物质，表明此阶段大部分有机物被矿化去除。相比之下，Flow-through模式在处理过程中呈现出不同的趋势。在反应初期，DOM的去除转化规律与Flow-by模式相似，大部分有机物发生相互转化。然而，反应后期去除及生成的物质又增多，且主要集中于高氧化度区域，说明此时大部分有机物仍在进行转化，而非被矿化去除。通过阳极氧化处理，垃圾渗滤液中DOM的分子复杂性、环境毒性及化学稳定性均被显著削弱，表明初始以大分子腐殖质为主的DOM高稳定性的芳香环结构与共轭双键结构被破坏，逐步降解为低分子量类蛋白质物质。这一过程同步实现了深度脱毒：Flow-by模式下，腐殖质荧光

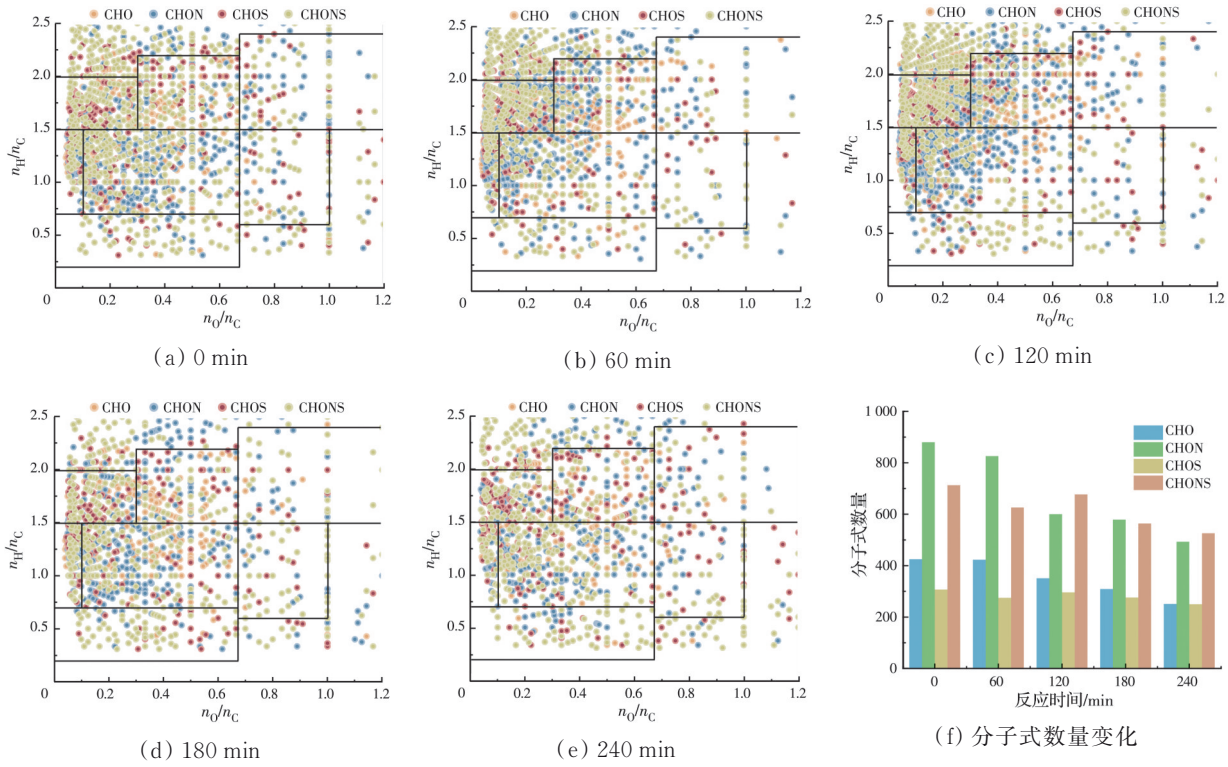


图 9 Flow-through 模式 DOM 组分及分子式数量随时间的变化

Fig. 9 Changes of DOM components and molecular abundances over time under Flow-through mode

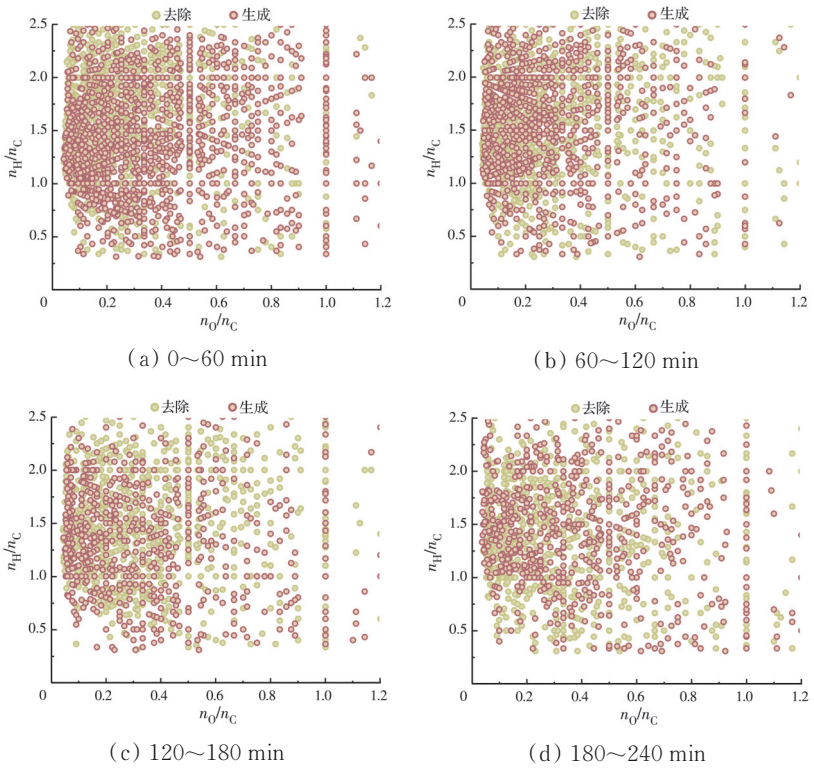


图 10 Flow-through 模式下不同时间变化时的去除和生成分子式 V-K 图

Fig. 10 V-K diagrams for removal and generation of molecular formulas at different times under Flow-through mode

强度显著降低,表明具有生态毒性的疏水性大分子被高效清除;同时,DOM 分子式净减少率达 40.28%,表明其化学惰性组分被矿化为无机产物,体系持久性污染风险大幅降低。相比之下,Flow-through 体系虽能削减 34.62% 的 DOM 分子式,但残留小分子毒物清除不足。

3　结论

1）对比 Flow-by 和 Flow-through 两种阳极反应器在处理垃圾渗滤液时的效能，通过调整反应时间、电流密度、pH 值和氯离子浓度等参数，探究它们对化学需氧量（COD）去除率的影响，并确定各自的最佳处理条件。结果表明，Flow-by 模式在最佳条件下（电流密度为 60 mA/cm^2、pH 值为 8、氯离子浓度 200 mg/L）的 COD 去除率达 77.47%，优于 Flow-through 模式（60.56%）。随着反应时间的延长，两种模式下 COD 去除率均逐渐提升，但 Flow-by 模式在 240 min 时即达到较为稳定的去除率，而 Flow-through 模式则在整个反应过程中持续上升，但效率相对较低。

2）通过 PARAFAC-EEM 分析发现，两种模式对垃圾渗滤液中的溶解性有机物（DOM）组成影响也不同。Flow-by 模式能更有效地去除难降解的类胡敏酸和类富里酸类物质，使其部分转化为易降解的类蛋白质类物质，而 Flow-through 模式则对 DOM 的种类和结构影响较小。

3）通过 Orbitrap-MS 分析可知，随着反应的进行，两种模式处理垃圾渗滤液中 DOM 的效率均逐渐降低，但 Flow-by 模式在前期处理效率更高，且能将大部分有机物矿化去除。而 Flow-through 模式虽然在后期也有一定去除效果，但整体效率相对较低。

综上所述，Flow-by 模式在处理垃圾渗滤液有机物方面表现更优，高去除率和对 DOM 组成的有效改变使其成为处理此类废水的有力工具。

参考文献

[1] Ma S J, Zhou C B, Pan J J, et al. Leachate from municipal solid waste landfills in a global perspective: Characteristics, influential factors and environmental risks[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 333: 130234.

[2] 何小松，席北斗，姜永海，等. 填埋垃圾渗滤液水溶性有机物分组与光谱学表征研究现状[C]//2011 中国环境科学学会学术年会论文集（第一卷）. 乌鲁木齐，2011: 782-786.
He X S, Xi B D, Jiang Y H, et al. Research status of grouping and spectroscopic characterization of water-soluble organic compounds in landfill leachate[C]// Proceedings of the 2011 Academic Annual Conference of Chinese Society for Environmental Sciences (Volume 1). Urumqi, 2011: 782-786. (in Chinese)

[3] 邹建勇. 浙江省某污水处理厂进、出水水量及水质分析[J]. 皮革制作与环保科技，2022，3(7): 149-152.
Zou J Y. Analysis of inlet and outlet water quantity and quality of a sewage plant in Zhejiang Province[J]. Leather Manufacture and Environmental Technology, 2022, 3(7): 149-152. (in Chinese)

[4] 唐明博，车彤，李帝伸，等. 垃圾渗滤液处理技术研究及应用现状[J]. 环境保护与循环经济，2024，44(10): 24-27.
Tang M B, Che T, Li D S, et al. Research and application status of landfill leachate treatment technology[J]. Environmental Protection and Circular Economy, 2024, 44(10): 24-27. (in Chinese)

[5] 顾晓扬，汪晓军，陈振国. 老龄垃圾渗滤液厌氧氨氧化处理工程运行效能分析[J]. 工业水处理，2024，44(11): 182-187.
Gu X Y, Wang X J, Chen Z G. Engineering operational efficiency analysis of Anammox process for mature landfill leachate[J]. Industrial Water Treatment, 2024, 44(11): 182-187. (in Chinese)

[6] Yuan C L, Wang Y Z, Zhu T, et al. Multistage biological contact oxidation for landfill leachate treatment: optimization and bacteria community analysis[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2017, 125: 200-207.

[7] 严茜. 藻膜阴极微生物电化学系统处理垃圾渗滤液效能及机理研究[D]. 山东 烟台：烟台大学，2023.
Yan X. Research on the efficacy and mechanism of algal biofilm cathode microbial electrochemical system for waste leachate treatment[D]. Yantai, Shandong: Yantai University, 2023. (in Chinese)

[8] Liu C, Li D, Li J H, et al. Treatment of landfill leachate by two-stage electrochemical combination technology [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(2): 115355.

[9] 王海红. 混凝-电化学氧化处理垃圾渗滤液 MBR 出水的效能研究[J]. 绿色矿冶，2023，39(4): 78-83.
Wang H H. Study on the efficiency of coagulation-electrochemical oxidation in the treatment of MBR effluent from landfill leachate[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2023, 39(4): 78-83. (in Chinese)

[10] 杨超. 垃圾渗滤液的复极式电凝聚-臭氧耦合工艺处理特性研究[D]. 西安：西安建筑科技大学，2023.
Yang C. Study on the treatment characteristics of leachate by a novel composite anode supported electro-hybrid ozonation-coagulation (CA-E-HOC) process[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2023. (in Chinese)

[11] Tałałaj I A, Biedka P, Bartkowska I. Treatment of landfill leachates with biological pretreatments and reverse osmosis[J]. Environmental Chemistry Letters, 2019, 17(3): 1177-1193.

[12] 王光凯，史强，孟祥顺，等. 阳极氧化联合电-Fenton 氧化深度处理垃圾渗滤液[J]. 环境工程学报，2014，8(12): 5377-5382.
Wang G K, Shi Q, Meng X S, et al. Advanced treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton

oxidation and anodic oxidation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(12): 5377-5382. (in Chinese)

[13] 常杰云, 李定龙. PbO_2/Ti阳极电化学氧化法处理垃圾渗滤液[J]. 江苏工业学院学报, 2007, 19(3): 25-28.
Chang J Y, Li D L. Landfill leachate treatment about the electrochemical oxidation technology using PbO_2/Ti anode[J]. Journal of Jiangsu Polytechnic University, 2007, 19(3): 25-28. (in Chinese)

[14] Gomri C, Krzyzanowski D, Rivallin M, et al. Electrochemical advanced oxidation of PFOA by Ti_4O_7 reactive electrochemical membrane anode[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(5): 113495.

[15] 黄伟俊, 严樟, 旷文杰, 等. 阳极材料对电氧化及其耦合UV处理酸性氨氮废水的影响分析[J]. 环境化学, 2023, 42(11): 3645-3657.
Huang W J, Yan Z, Kuang W J, et al. Effects of anode materials on ammonium removal performance using the electro-oxidation (EO) and the coupled UV/EO systems for acidic wastewater treatment[J]. Environmental Chemistry, 2023, 42(11): 3645-3657. (in Chinese)

[16] 李竹青, 刘美增, 耿聪, 等. Ti_4O_7电极电催化氧化去除水中双氯芬酸[J]. 工业催化, 2022, 30(7): 73-76.
Li Z Q, Liu M Z, Geng C, et al. Degradation of diclofenac in water using Ti_4O_7 electrode[J]. Industrial Catalysis, 2022, 30(7): 73-76. (in Chinese)

[17] 智丹, 王建兵, 王维一, 等. Ti/Ti_4O_7阳极电化学氧化降解水中的美托洛尔[J]. 环境科学学报, 2018, 38(5): 1858-1867.
Zhi D, Wang J B, Wang W Y, et al. Electrochemical degradation of metoprolol in aquatic environment over a Ti/Ti_4O_7 anode[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018, 38(5): 1858-1867. (in Chinese)

[18] Pang R, Duan P Z, Li M Y, et al. Enhancing electrocatalytic oxidation via spatial confinement in Ti_4O_7 Nanopore Membranes: synthesis, characterization, and mechanistic insights[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 500: 157346.

[19] 王文俊, 刘会军, 罗梦琪, 等. 亚氧化钛块体电极的电化学特性及其对几种工业有机废水的降解效能研究[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(3): 393-401.
Wang W J, Liu H J, Luo M Q, et al. Electrochemical properties of titanium sub-oxide bulk electrodes and its degradation efficiency to several industrial organic wastewaters[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(3): 393-401. (in Chinese)

[20] Lee S, Lee G H, Kim J C, et al. Magnéli-phase Ti_4O_7 nanosphere electrocatalyst support for carbon-free oxygen electrodes in lithium-oxygen batteries[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(3): 2601-2610.

[21] Mandal P, Gupta A K, Dubey B K. Role of inorganic anions on the performance of landfill leachate treatment by electrochemical oxidation using graphite/PbO_2 electrode[J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 33: 101119.

[22] Zhang S C, Chen X, Du S W, et al. Facile synthesis of highly active Ti/Sb-SnO_2 electrode by sol-gel spinning technique for landfill leachate treatment[J]. Water Science and Technology, 2021, 84(6): 1366-1378.

[23] Yuan Z W, He C, Shi Q, et al. Molecular insights into the transformation of dissolved organic matter in landfill leachate concentrate during biodegradation and coagulation processes using ESI FT-ICR MS[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(14): 8110-8118.

[24] Remucal C K, Salhi E, Walpen N, et al. Molecular-level transformation of dissolved organic matter during oxidation by ozone and hydroxyl radical[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(16): 10351-10360.

[25] 钟全发, 钟琳, 许国徽, 等. 垃圾渗滤液膜浓缩液全量化处理中溶解性有机物分子水平转化特征[J]. 工业水处理, 2025, 45(2): 109-117.
Zhong Q F, Zhong L, Xu G H, et al. Unravelling molecular transformation of dissolved organic matter in the full quantization treatment of landfill leachate concentrate [J]. Industrial Water Treatment, 2025, 45(2): 109-117. (in Chinese).

[26] 廖晓婷, 钟全发, 张众, 等. 溶解性有机物组成对混凝及类芬顿工艺处理垃圾渗滤液膜浓缩液的影响[J]. 土木与环境工程学报(中英文), 2023, 45(5): 238-248.
Liao X T, Zhong Q F, Zhang Z, et al. Impact of dissolved organic matter composition on coagulation and Fenton-like processes for treating landfill leachate concentrate[J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2023, 45(5): 238-248. (in Chinese)

[27] Bagastyo A Y, Hidayati A S, Herumurti W, et al. Application of boron-doped diamond, Ti/IrO_2, and Ti/Pt anodes for the electrochemical oxidation of landfill leachate biologically pretreated by moving bed biofilm reactor[J]. Water Science and Technology, 2021, 83(6): 1357-1368.

[28] Chen W, Westerhoff P, Leenheer J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(24): 5701-5710.

[29] 邓阳, 冯传平, 胡伟武, 等. 电化学氧化垃圾渗滤液生化出水过程中溶解性有机物形态及可生化性[J]. 环境化学, 2018, 37(7): 1647-1659.
Deng Y, Feng C P, Hu W W, et al. DOM composition and biodegradability of biologically treated landfill leachate during electrochemical oxidation degradation[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(7): 1647-1659. (in Chinese)

(编辑 王秀玲)