

响应曲面法优化 EF-FeO_x 体系 处理餐厨废水

王诗雯, 李海松*

(郑州大学生态与环境学院, 河南 郑州 450001)

摘要:采用外加过氧化氢(H₂O₂)的电芬顿-铁氧化体系(EF-FeO_x体系)处理餐厨垃圾发酵液 MBR 出水。探究了 H₂O₂ 投加量、电流密度、反应时间对餐厨垃圾发酵液污染物去除率的影响,并用响应曲面法对以上 3 个因素进行优化,预测的最佳条件为:H₂O₂ 投加量为 1.94 mmol、电流密度为 0.016 5 A/cm²、反应时间为 45 min;预测的餐厨垃圾发酵液的 COD 去除率为 64.77%,验证实验的平均去除率为 64.32%,相对偏差为 2.8%。对比进出水三维荧光光谱(3D-EEM)可知,餐厨垃圾发酵液 MBR 出水的污染物在反应过程中被部分降解,自由基识别(EPR)结果显示·OH 起主要氧化作用。

关键词:电芬顿;餐厨垃圾发酵液 MBR 出水;响应曲面法;三维荧光;自由基

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S2-0182-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S2.036

Optimization of EF-FeO_x system for treating kitchen wastes fermentation liquid

WANG Shi-wen, LI Hai-song*

(School of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

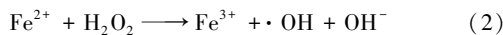
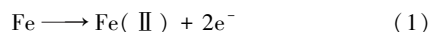
Abstract:The electro-Fenton-FeO_x system with externally added hydrogen peroxide is applied to treat with MBR effluent from kitchen wastes fermentation liquid.The effects of H₂O₂ concentration, current density and reaction time on COD removal efficiency are investigated, and these three factors are optimized by using response surface methodology.The predicted optimal conditions are as follows: H₂O₂ concentration is 1.94 mmol·L⁻¹, current density is 0.016 5 A·cm⁻² and reaction time is 45 min.It is predicted that the removal efficiency of COD is 64.77% under the optimal conditions.It is verified via experiments that the average removal efficiency of COD reaches 64.32%, showing a deviation of 2.8%.The pollutants in MBR effluent from kitchen wastes fermentation liquid are partly degraded during the reaction according to 3D-EEM and EPR results.It is indicated by free radical recognition results that ·OH plays a major role in oxidation.

Key words:MBR effluent from kitchen wastes fermentation liquid; electro-Fenton; response surface methodology; three-dimensional fluorescence; radical

餐厨垃圾是指居民日常生活和食品加工、餐饮服务、单位供餐等活动中产生的垃圾^[1],常包含菜叶、剩菜、剩饭、果皮、蛋壳、茶渣、骨头等^[2]。餐厨垃圾含水量较高,处理过程中会产生大量渗滤液^[3]。餐厨垃圾渗滤液污染物浓度高、成分复杂,常采用厌氧消化、厌氧好氧工艺(AO)和膜生物反应器(MBR)等工艺联合处理,以达到污水综合排放标准。然而在实际工程中,经过联合处理工艺,化学需氧量(COD)没有降至 150 mg/L 以下,MBR 出水仍未达到《GB 8978—1996 污水综合排放标准》二级排放标准,需要进行深度处理。MBR 出水具有难降解、含盐量高的特点,常采用高级氧化法中的芬顿和类芬顿法处理^[4],但存在成本较高的问题。考虑到 MBR 出水含盐量高,电流效率高,有较好的导电性,电芬顿(EF)可能是一种可行的深

度处理技术^[5]。

EF 体系中,通过牺牲阳极产铁,外加过氧化氢(H₂O₂)的条件可生成羟基自由基(·OH),·OH 具有强氧化性,可氧化降解废水中的难降解物质^[6],基于此原理的 EF 体系,称为电芬顿-铁氧化体系(EF-FeO_x体系),如反应式(1)和(2)所示。本研究通过单因素实验研究了 pH 值、H₂O₂ 投加量、电流密度和反应时间对废水处理性能的影响,并对处理成本进行优化;用响应曲面法优化反应条件,对模拟得出的反应体系最优操作参数进行 3 次平行的验证实验,平均去除率与预测值接近;利用三维荧光检测(3D-EEM)和自由基识别(EPR)结果解析 MBR 出水处理性能。



收稿日期:2023-03-28;修回日期:2023-07-05

基金项目:河南省重大科技专项(201300311100)

作者简介:王诗雯(1997-),女,硕士生,研究方向为污水处理,1685472352@qq.com;李海松(1980-),男,博士,教授,研究方向为污水处理理论与技术,通讯联系人,lhs@zzu.edu.cn。

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂:过氧化氢(H₂O₂)、氢氧化钠(NaOH)、硫酸(H₂SO₄),所用试剂为分析纯,实验用水为蒸馏水。

材料:铁电极板,镍电极板,实验水质为餐厨垃圾渗滤液:MBR出水,基本水质为COD:385 mg/L、NH₄-N:7 mg/L、NO₃-N:456 mg/L、NO₂-N:0.34 mg/L、pH=7.54。

仪器:恒流稳压电源,FA2004型电子天平,pHB-4便携式pH计,85-2A数显恒温磁力搅拌器,RF-6000型荧光分光光度计,Bruker电子顺磁共振仪。

1.2 实验方法

将300 mL的餐厨垃圾发酵液 MBR 出水置于烧杯中,用NaOH和H₂SO₄将pH值调为7,依次加入一定量的H₂O₂,调节电流,搅拌速度为300 rpm,在反应60 min后取样,参照《水和废水监测分析方法》(第四版)测定其COD和TOC。

1.3 测定方法

3D-EEM分析采用荧光分光光度计进行测定,选择激发光波长为200.0~450.0 nm,数据间隔为4 nm;选择发射光波长为250.0~600.0 nm,数据间隔为4 nm;光谱扫描速度为2000 nm/min。

EPR分析采用德国Bruker公司Bruker Elexsys 58电子自旋共振光谱测定其信号。EPR波谱参数设定如下:调制频率为100 kHz,微波频率为9.2~9.9 GHz,扫描宽度为100 G,调制振幅为1.00 G,X轴分辨率为1024,扫描时间为20.48 ms。在反应体系取出约1 mL的反应溶液,向其中加入DMPO捕获剂,静置15 min,然后用毛细管吸取少量溶液,放入核磁管中。对样品进行EPR信号检测。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 pH值对餐厨垃圾发酵液降解效果的影响

传统芬顿反应的最佳pH值在3左右。经计算,本实验在H₂O₂投加量为1.94 mmol、电流密度为0.011 A/cm²、反应时间为60 min的条件下,测定了初始pH值分别为3、5、7和9时EF-FeO_x体系对餐厨垃圾发酵液 MBR 出水的去除效果。考虑到实际工程应用中,pH值调节中的化学药剂费用占据废水处理成本较大比例,在基于废水处理达标的情况

下,为优化废水处理成本,增测在原木pH值下EF-FeO_x体系对MBR出水的处理效果。结果如图1所示。

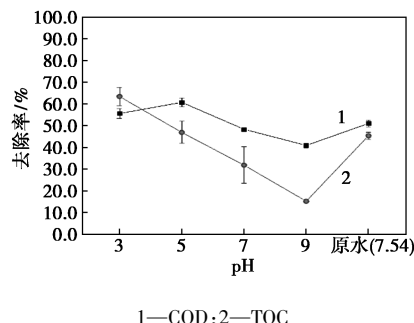


图1 不同初始pH值对餐厨垃圾发酵液 MBR 出水去除率的影响

由图1可知,当反应体系pH值从3增加到9时,餐厨垃圾发酵液的COD去除率从55.70%降低至41.00%,表明碱性条件下不能实现污染物的有效降解^[7]。而在原木pH值的条件下,MBR出水经处理,COD可降低至132 mg/L,达到出水排放标准(COD需低于150 mg/L)。考虑到工程应用时废水处理成本,选择不调节反应体系pH值,在原木pH值(7.54)条件下进行后续实验。

2.1.2 H₂O₂投加量对餐厨垃圾发酵液降解效果的影响

H₂O₂的投加量直接影响餐厨垃圾发酵液 MBR 出水的降解效果。在原木pH值7.54、电流密度为0.011 A/cm²、反应时间为60 min的条件下,不同H₂O₂投加量对餐厨垃圾发酵液 MBR 出水去除性能的影响结果如图2所示。

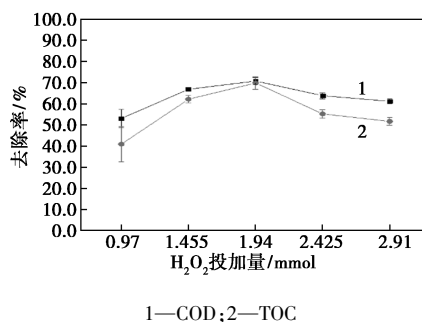


图2 不同H₂O₂投加量对餐厨垃圾发酵液 MBR 出水去除率的影响

由图2可知,随着H₂O₂投加量的增加,餐厨垃圾发酵液 MBR 出水的COD去除率也随之增加。当H₂O₂投加量为1.94 mmol时,餐厨垃圾发酵液 MBR 出水COD去除率达到最高值,为70.80%。当继续提高H₂O₂投加量时,餐厨垃圾发酵液的COD去除

率下降至 61.21%。废水 COD 去除率变化的原因主要为:当 H₂O₂ 的投加量不足时,H₂O₂ 浓度越高,生成的·OH 越多,越有利于餐厨垃圾发酵液的降解^[8];而当 H₂O₂ 过量时,就会与·OH 反应生成氧化性较弱的过氧羟基自由基(HO₂·),进而降低对废水中有机物的氧化性能^[9]。因此,选择 1.94 mmol 作为 H₂O₂ 的最佳浓度。

2.1.3 电流密度对餐厨垃圾发酵液降解效果的影响

在电化学体系中,电流决定了反应物的生成,恒电压条件下,电流决定了阳极的铁溶出量^[10]。因此研究了在 H₂O₂ 投加量为 1.94 mmol、反应时间为 60 min、pH 值为 7.54 时,不同电流密度下餐厨垃圾发酵液 MBR 出水的污染物降解率,结果如图 3 所示。

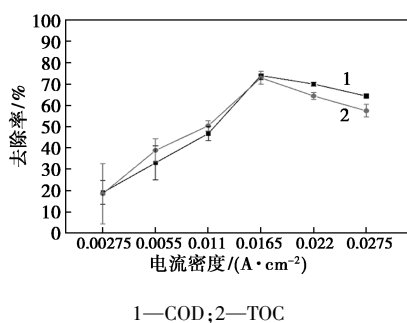


图 3 不同电流密度对餐厨垃圾发酵液 MBR 出水去除率的影响

由图 3 可知,餐厨垃圾发酵液 MBR 出水的 COD 去除率随电流密度的增加呈上升趋势,当电流密度从 0.00275 增加到 0.0165 A/cm² 时,餐厨垃圾发酵液 MBR 出水的 COD 去除率从 19.22% 提高到了 74.06%。电流密度决定了溶液中反应物 Fe(II) 的生成,产生了更多的·OH,提高了污染物的去除率^[11],继续提升反应体系内电流密度,MBR 出水 COD 去除率不再继续提高并且略微降低至 64.38%。该结果的原因可能为:当电流密度超过一定的阈值,·OH 与 H₂O₂ 生成水和 HO₂· 的副反应,反而抑制了芬顿反应^[12]。因此,最佳电流密度选择 0.0165 A/cm²。

2.1.4 反应时间对餐厨垃圾发酵液降解效果的影响

反应时间是化学反应的重要影响因素之一^[13],实验研究了 H₂O₂ 投加量为 1.94 mmol、电流密度为 0.011 A/cm²、pH 值为 7.54 时,一系列不同反应时间(5、10、15、30、45、60 min)对 EF-FeO_x 体系去除

餐厨垃圾发酵液 MBR 出水效能的影响,结果如图 4 所示。

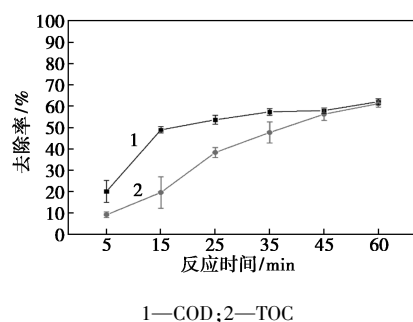


图 4 不同反应时间对餐厨垃圾发酵液 MBR 出水去除率的影响

由图 4 可知,当反应时间增加到 45 min 时,餐厨垃圾发酵液 MBR 出水的 COD 去除率从 20.20% 提高到 58.06%,而当继续增加到 60 min 时,COD 去除率仅提高到 62.21%。原因可能是 H₂O₂ 消耗,无法进行芬顿反应产生·OH,增加后续时间无法促进餐厨垃圾发酵液 MBR 出水的污染物降解。

2.2 响应曲面优化

2.2.1 Box-Behnken 实验设计

根据以上单因素实验的结果,对影响餐厨垃圾发酵液 MBR 出水 COD 去除率的 3 个因素采取合适的取值范围,并进行响应曲面分析。利用 Box-Behnken Design 模型对 H₂O₂ 投加量、电流密度和反应时间进行优化,分别记为变量 A、B、C,以餐厨垃圾发酵液 MBR 出水 COD 和 TOC 的去除率为响应值,并用响应曲面拟合,预测最佳实验条件。设计影响因子编码及水平见表 1,响应面实验设计方案与结果见表 2。

表 1 影响因子水平及编码

影响因子	代号	编码及水平		
		-1	0	+1
H ₂ O ₂ 投加量/mmol	A	0.97	1.94	2.91
电流密度/(mA·cm ⁻²)	B	2.75	9.63	16.5
反应时间/min	C	15	30	45

表 2 实验方案及结果

编号	H ₂ O ₂ 投加量/mmol	电流密度/(mA·cm ⁻²)	反应时间/min	COD 去除率/%	TOC 去除率/%
1	0.30	2.75	30.00	13.71	4.283
2	0.20	16.50	45.00	67.06	61.97
3	0.20	9.63	30.00	40.32	32.92

续表

编号	H ₂ O ₂ 投加量/ mmol	电流密度/ (mA·cm ⁻²)	反应 时间/ min	COD 去除率/ %	TOC 去除率/ %
4	0.30	9.63	45.00	37.48	20.87
5	0.10	16.50	30.00	42.29	21.41
6	0.30	9.63	15.00	34.27	11.14
7	0.20	9.63	30.00	40.32	32.92
8	0.10	2.75	30.00	11.43	5.353
9	0.20	16.50	15.00	57.12	32.42
10	0.10	9.63	15.00	27.74	8.740
11	0.20	9.63	30.00	40.32	32.92
12	0.20	9.63	30.00	40.32	32.92
13	0.20	2.75	15.00	15.38	8.723
14	0.10	9.63	45.00	32.57	16.70
15	0.20	2.75	45.00	18.05	16.67
16	0.20	9.63	30.00	40.32	32.92
17	0.30	16.50	30.00	53.83	35.89

2.2.2 实验模型及方差分析

使用 Design-Expert 8.0.6 软件对表 2 实验数据进行回归拟合,建立以 H₂O₂ 投加量(A)、电流密度(B)和反应时间(C)为变量,以餐厨垃圾发酵液去除率为响应值(Y)的二次多项式模型,拟合得到二次回归方程并对二次多项式模型进行方差分析,分析结果如表 3 所示。

表 3 回归方程的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方差	F 值	P 值
模型	7568.56	9	840.95	189.96	<0.0001
A	15.21	1	15.21	3.44	0.1062
B	2536.86	1	2536.86	573.04	<0.0001
C	138.36	1	138.36	31.25	0.0008
AB	133.29	1	133.29	30.11	0.0009
AC	0.72	1	0.72	0.16	0.6983
BC	73.87	1	73.87	16.69	0.0047
A ²	903.37	1	903.37	204.06	<0.0001
B ²	2923.46	1	2923.46	660.37	<0.0001
C ²	439.57	1	439.57	99.29	<0.0001
残差	30.99	7	4.43		
失拟项	25.72	3	8.57	6.51	0.0510
误差	5.27	4	1.32		
总和	7599.55	16			

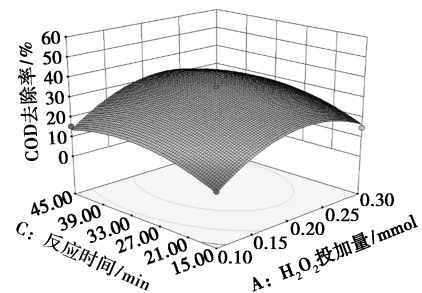
注:P<0.000 1,高度显著;0.000 1<P<0.05,显著;P>0.05,不显著。

由表 3 的分析结果可知,模型回归项 P<0.000 1,回归效果良好,具有统计学意义。决定系数 R² 是最常用于评价回归模型优劣程度的指标,R² 越大,表明实验结果与拟合结果的相关性越好。本研究的 R²=0.986 3,说明在实验条件范围内,该模型所能解释的响应变量变异占其总变异的 98.63%。调整决定系数 R²_{adj}=0.968 6,与 R² 非常接近,变异系数 CV=7.57%<10%,说明模型可信度和精密度在范围内。以上结果说明该模型是合理准确的。

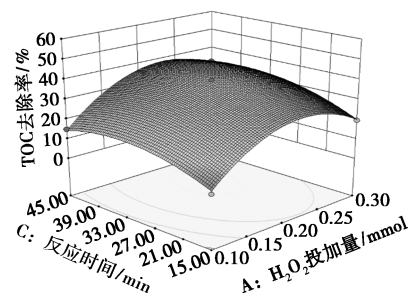
2.2.3 响应面分析

为进一步分析 H₂O₂ 投加量、电流密度和反应时间 3 个变量及其交互作用对餐厨垃圾发酵液去除率的影响,建立回归模型的响应曲面图,结果如图 5 所示。

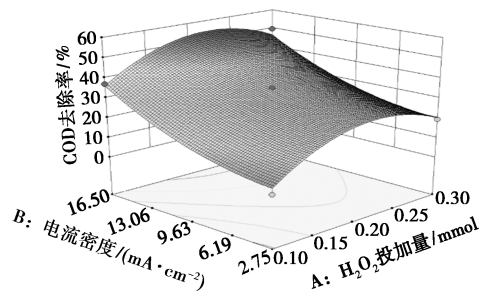
由图 5(a)、(b)可知,餐厨垃圾发酵液 MBR 出水 COD 和 TOC 的去除率会随着 H₂O₂ 投加量和反应时间的增加而提高,但过量的 H₂O₂ 会导致餐厨垃圾发酵液的去除率有所下降,在研究的浓度范围内,当反应时间较长时,餐厨垃圾发酵液 MBR 出水



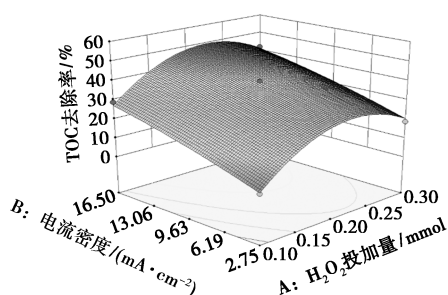
(a) H₂O₂ 投加量和反应时间对 COD 去除率的响应曲面



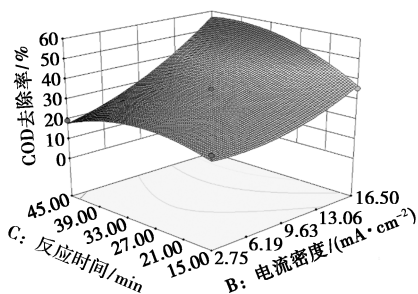
(b) H₂O₂ 投加量和反应时间对 TOC 去除率的响应曲面



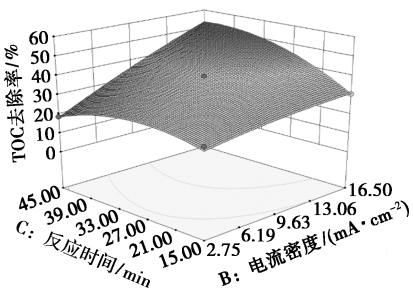
(c) H₂O₂ 投加量和电流密度对 COD 去除率的响应曲面



(d) H_2O_2 投加量和电流密度对 TOC 去除率的响应曲面



(e) 反应时间和电流密度对 COD 去除率的响应曲面



(f) 反应时间和电流密度对 TOC 去除率的响应曲面

图 5 多因素交互影响餐厨垃圾发酵液 MBR 出水去除率的响应曲面

的 COD 和 TOC 去除率进入平缓阶段,原因是该体系的反应达到动态平衡,溶液中的反应物浓度达到稳定,再增加反应时间,反应进度不会再继续。

由图 5(c)、(d)可以看出,当反应时间不变,较小的电流密度不足以产生足够的 $Fe(II)$,所以此时即使增加 H_2O_2 投加量,餐厨垃圾发酵液 MBR 出水 COD 和 TOC 去除率也还是很低。当电流密度逐渐升高时,餐厨垃圾发酵液 MBR 出水的去除率随 H_2O_2 投加量的增加有所上升,但过量的 H_2O_2 会对 MBR 出水的处理起抑制作用,导致 COD 和 TOC 去除率有所下降。

由图 5(e)、(f)可知,在 H_2O_2 投加量固定的条件下,餐厨垃圾发酵液 MBR 出水的 COD 和 TOC 去除率随着反应时间和电流密度的增加而增加,较高的电流密度和反应时间共同作用才能使体系中有足够的活性 $Fe(II)$ 。当电流密度过低时,体系中不能产生足够的 $Fe(II)$,当反应时间过低时,即使存在

足够的 $Fe(II)$,也因不能进行反应生成自由基,导致污染物去除率下降。

2.2.4 验证实验

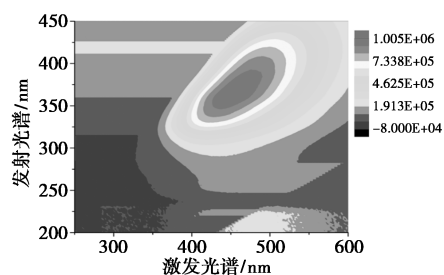
通过 Design-Expert 8.0.6 软件模拟分析可以得到餐厨垃圾发酵液去除率最大时的最优参数: H_2O_2 投加量 1.94 mmol、电流密度 0.016 5 A/cm^2 ,反应时间 45 min,在该条件下,模型预测餐厨垃圾发酵液的 COD 去除率为 64.77%,TOC 去除率为 57.55%。3 次平行的验证实验得出的 COD 和 TOC 去除率分别为 66.37%、62.75%、63.85% 和 60.12%、61.39%、58.70%,平均 COD 去除率为 64.32%,TOC 去除率为 60.07%,与预测值接近,相对偏差仅为 2.8% 和 2.2%,说明该模型对餐厨垃圾发酵液去除率的预测较为准确。

2.3 降解分析

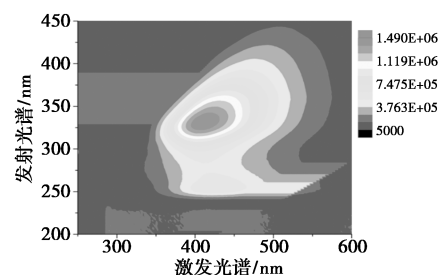
为了进一步分析餐厨垃圾发酵液 MBR 出水的污染物去除情况,分别对反应前和反应后的溶液进行了 3D-EEM 检测和 EPR 分析。

2.3.1 3D-EEM 结果分析

3D-EEM 检测结果如图 6 所示。由图 6 可知,反应前的溶液在 375/450nm 有明显的峰,主要为类腐殖酸^[14],这类物质主要为大分子有机物,且具有较高的生物难降解性,说明 MBR 出水可生化性较低,而利用电芬顿体系能够高效处理该废水^[15]。经过 $EF-FeO_x$ 体系处理,反应后的有机物光谱中峰值发生了蓝移,并在 325/400nm 处产生新峰,说明大分子腐殖质被降解转化为芳香族蛋白质结构类型的



(a) 反应前



(b) 反应后

图 6 3D-EEM 结果

物质^[16],餐厨垃圾渗滤液 MBR 出水中难降解有机物在反应过程中得到了高效降解。

2.3.2 识别反应中的主要自由基

采用电子顺磁共振仪检测了捕获剂 DMPO 存在下反应体系中的信号强度,探究反应体系内的功能自由基,测定结果如图 7 所示。图 7 中加合物 DMPO-OH 典型的 1:2:2:1 的四峰谱,证明了·OH 的存在,说明体系中通过芬顿反应生成了·OH,对有机物进行氧化^[17-18]。除此以外,MBR 出水中含有高浓度氯离子,电催化产生的活性 Cl 自由基也是废水中污染物得到降解的原因^[19-20]。

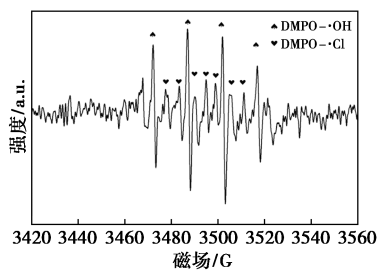


图 7 EPR 测定结果

3 结论

(1)通过单因素实验分别探究了 H₂O₂ 投加量、电流密度和反应时间对餐厨垃圾发酵液 MBR 出水 COD 和 TOC 去除率的影响,结果表明 3 个因素均对去除率有一定的影响。

(2)基于 Box-Behnken Design 响应曲面法建立的模型回归性良好,模型的决定系数 $R^2 = 0.9863$,调整决定系数 $R_{adj}^2 = 0.9686$,拟合度和准确度较高。模拟分析结果表明,最佳的反应条件下,模型预测与 3 次平行的验证接近,相对偏差仅为 2.8% 和 2.2%,说明响应曲面法可以有效优化 EF-FeO_x 体系来处理餐厨垃圾发酵液 MBR 出水。

(3)根据 3D-EEM 可知餐厨垃圾发酵液 MBR 出水在此体系内被有效降解,EPR 分析结果表明芬顿反应分解了芳香族蛋白质结构。

参考文献

- [1] 鞠晓丹,张云,李季,等.餐厨垃圾废水与垃圾渗滤液混合生化预处理技术研究[J].环境卫生工程,2013,21(1):63-64.
- [2] 曾宪兴,宫本水,王富生.高压蒸汽灭菌工艺处理餐厨垃圾[J].环境卫生工程,2007,(1):55-56,59.
- [3] 饶坤,谭小红,黄安娜,等.二级串联 UASB 反应器处理餐厨垃圾废水研究[J].中国给水排水,2014,30(21):23-26.
- [4] 丁正丹,张洪林.高级氧化技术在难降解有机废水中的研究及应用[J].化学与粘合,2010,32(4):72-75.
- [5] 王罕,蒋文化,顾礼炜,等.新型 IC 反应器处理餐厨垃圾废水的实验研究[J].工业水处理,2014,34(9):47-50.
- [6] 汤萌萌,张亚琳,丁西明,等.预处理/MBR/臭氧高级氧化工艺处理餐厨垃圾废水[J].中国给水排水,2017,33(22):71-73.
- [7] 程爱华,雷昕钰.聚铁硅盐掺杂羟基氧化铁类芬顿催化氧化苯酚[J].环境工程学报,2021,15(3):817-825.
- [8] Wang X, Zhao J, Song C, et al. An eco-friendly iron cathode Electro-Fenton system coupled with a pH-regulation electrolysis cell for p-nitrophenol degradation [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2021, 9:837761.
- [9] 毕强,薛娟琴,郭莹娟,等.电芬顿法去除兰炭废水 COD[J].环境工程学报,2012,6(12):4310-4314.
- [10] Assassi M, Madjene F, Amrane A. Degradation of an organophosphorus insecticide in aqueous medium by Electro-Fenton process [J]. *Acta Periodica Technologica*, 2021, (52):63-72.
- [11] Anh N T, Khoi T T, Huy N N, et al. Treatment of wastewater containing reactive dyes by Electro-Fenton method [C]. *Proceedings of the 2020 5th International Conference on Green Technology and Sustainable Development*, 2020.
- [12] 徐甲慧,霍守亮,张靖天,等.电芬顿法降解含酚类有机废水[J].上海大学学报(自然科学版),2019,25(4):576-589.
- [13] 郜玉楠,郭晓莹,张伦秋,等.响应曲面法优化 Fenton 氧化处理印染废水的研究[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2022,38(6):1145-1152.
- [14] 白璐,徐雄,刘权震,等.武汉市不同类型天然水体中溶解性有机质的三维荧光光谱特征[J].光谱学与光谱分析,2022,42(5):1642-1647.
- [15] 王艳秋.载铁炭基电芬顿电极的制备及其处理含盐有机废水研究[D].鞍山:辽宁科技大学,2021.
- [16] Li R C, Jin X Y, Mallavarapu M, et al. Heterogeneous Fenton oxidation of 2,4-dichlorophenol using iron-based nanoparticles and per-sulfate system-ScienceDirect [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 264:587-594.
- [17] 徐向荣,王文华.化学发光法测定 Fenton 反应中的羟自由基及其应用[J].环境科学,1998,19(2):53-56.
- [18] 屈勇军,马洪奎,罗太能,等.芬顿氧化深度处理餐厨垃圾厌氧消化废水的研究[J].广州化工,2020,48(8):62-63,92.
- [19] 袁瑞霞.基于自由基反应的高盐染料废水降解动力学及有机卤代物(AOX)生成机制研究[D].上海:东华大学,2012.
- [20] Miao F, Liu Y, Gao M, et al. Degradation of polyvinyl chloride microplastics via an Electro-Fenton-like system with a TiO₂/graphite cathode[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399:123023. ■