

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017122904

刘洋, 胡筱敏, 赵研, 等. 全氟化合物及其替代品的处理技术[J]. 环境化学, 2018, 37(8): 1860-1868.

LIU Yang, HU Xiaomin, ZHAO Yan, et al. Treatment techniques for perfluorinated compounds and their alternatives [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(8): 1860-1868.

全氟化合物及其替代品的处理技术*

刘 洋¹ 胡筱敏^{1**} 赵 研¹ 王 军¹ 鲍 佳^{2**}

(1. 东北大学资源与土木工程学院, 沈阳, 110819; 2. 沈阳工业大学理学院, 沈阳, 110870)

摘 要 全氟化合物(PFCs)及其替代品是具有污染持久性、生物毒性和累积性的氟烃类化合物, 严重威胁生态系统乃至人类健康。已有 PFCs 及其替代品的处理技术主要包括吸附、电化学氧化等, 各技术的去除效果和适用范围不尽相同。目前我国缺少针对 PFCs 及其替代品处理技术的系统总结和对比研究。为了选择适合且有效的技术去除 PFCs 及其替代品污染物, 本文详细介绍了近年来处理该类污染物的常用技术, 从去除效果、去除机理及适用性等方面对比不同技术的优势与不足, 并展望不同技术的发展趋势, 为我国 PFCs 及其替代品的有效治理与控制提供科学依据。

关键词 全氟化合物(PFCs), 替代品, 处理技术, 去除效果, 对比研究。

Treatment techniques for perfluorinated compounds and their alternatives

LIU Yang¹ HU Xiaomin^{1**} ZHAO Yan¹ WANG Jun¹ BAO Jia^{2**}

(1. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang, 110819, China;

2. School of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang, 110870, China)

Abstract: Perfluorinated compounds (PFCs) and their alternatives are fluorinated hydrocarbons, which are persistent, toxic, and bioaccumulative, posing potential threats to the biosystems and even human health. So far, several treating techniques including adsorption and electrochemistry for PFCs and their alternatives have been developed, yet their removal efficiencies and applications are extremely different. Moreover, little systematic review and comparative research is available about the treating techniques for PFCs and their alternatives. In order to screen a suitable and effective removal technique for PFCs and their alternatives, extensive details were summarized from treating techniques in recent years. Based upon the comparisons among the removal efficiencies, removal mechanisms, applicability, advantages, and disadvantages of those techniques, and further analysis of their developing trends, a scientific basis for the effective treatment of PFCs and their alternatives could be provided.

Keywords: perfluorinated compounds (PFCs), alternatives, treating technique, removal efficiency, comparative research.

自 20 世纪 40 年代末全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)就开始被生产和使用, 它们是化合物分子中与碳链连接的氢原子完全被氟原子所取代的一类有机化合物^[1], 常见的有全氟丁酸

2017 年 12 月 29 日收稿 (Received: December 29, 2017).

* 国家自然科学基金(21507092, 51678118)资助。

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21507092, 51678118).

** 通讯联系人, Tel: 024-83673173, E-mail: hxmin_jj@163.com; Tel: 024-25496502, E-mail: baojia@sut.edu.cn

Corresponding author, Tel: 024-83673173, E-mail: hxmin_jj@163.com; Tel: 024-25496502, E-mail: baojia@sut.edu.cn

(perfluorobutanoic acid, PFBA)、全氟己酸(perfluorohexanoic acid, PFHxA)、全氟辛酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)、全氟壬酸(perfluorononanoic acid, PFNA)、全氟癸酸(perfluorodecanoic acid, PFDA)、全氟丁烷磺酸(perfluorobutane sulfonate, PFBS)、全氟己烷磺酸(perfluorohexane sulfonate, PFHxS)、全氟辛烷磺酸(perfluorooctane sulfonate, PFOS)等,其中应用最为广泛的是 PFOS 和 PFOA。PFCs 具有环境持久性、生物累积性以及多种毒性(内分泌毒性、生殖毒性、肝毒性、发育毒性、神经毒性和致癌毒性),因此其安全性受到全球研发者和使用者的高度关注,寻找和研发新的替代品成为近年来的研究热点。目前国内外针对 PFCs 替代品的研发一般分为两类,一是使用 C4、C6 结构的短链全氟烷基羧酸或磺酸盐,如 PFBA、PFHxA、PFBS;二是含功能官能团的全氟聚醚(PFPEs),尤其是全氟聚醚羧酸和磺酸(PFESAs 和 PFECAs),如 6:2 FTCA(6:2 Fluorotelomer carboxylic acid)、GenX(2,3,3,3-Tetrafluoro-2-(1,1,2,2,3,3,3-heptafluoropropoxy) propanoic acid)、F-53B(6:2 Chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonic acid)、6:2 FTSA(6:2 Fluorotelomer sulfonic acid)^[2]。近期,一些研究人员对替代品进行了初步研究,发现替代品仍然存在生物累积性和一定的毒性^[2-4]。由于 PFCs 及替代品具有极高的物理化学稳定性,被广泛地应用于皮革、金属电镀、水成膜泡沫灭火剂、表面活性剂等工业和商业生产中^[5],因此导致其在全球水体、大气、土壤、生物体甚至人体中都可被检出。特别值得关注的是,研究发现含有 PFCs 的饮用水是该类污染物进入人体的重要途径之一^[6],故对水体(尤其是水源)中的 PFCs 及其替代品污染物进行有效控制尤为重要。

通过对自来水厂和污水处理厂调查发现,PFCs 及其替代品污染物在源水和出厂水中均被检出,可见水处理过程中传统常规方法(特别是生化法)对其去除效果较差^[3,7-8]。目前对 PFCs 废水处理技术的研究主要有吸附、电化学氧化、膜分离、光催化氧化、超声、微波热解等技术,然而对 PFCs 替代品的去除技术仍缺少相关研究。此外,由于 PFCs 的物理化学特性,使得各种方法对其处理效果不尽相同,甚至一些方法需要较严苛的操作条件或较高能耗等。因此,在我国缺少对 PFCs 及其替代品处理技术的系统对比研究情况下,总结各种方法的适用性、操作条件以及优缺点,找到常规条件下去除 PFCs 及其替代品的有效方法则具有重要的意义和应用价值。本文着重介绍了应用较为广泛的吸附技术和电化学氧化技术,以及其他物理化学技术;从去除效果、操作条件、能耗、机理及适用性等方面,对比了不同技术的优势与不足;并分析了不同技术的研究方向与发展趋势,解决了现阶段如何选择适合的 PFCs 及其替代品处理技术问题,为我国自来水和废水中 PFCs 及其替代品污染的有效治理及控制提供科学依据。

1 PFCs 及其替代品处理技术研究进展(Research progress of treating techniques for PFCs and their alternatives)

1.1 吸附技术

吸附技术能够高效地将污染物从水中去除,具有较强的实用性,被广泛应用于 PFCs 及其替代品的治理。该技术是利用表面具有多孔的固体作为吸附剂,当废水与其接触时,废水中的一种或数种污染物被吸附于吸附剂中从而达到净化的目的。常用的吸附材料主要有活性炭、碳纳米管、树脂、絮凝剂等;主要吸附机理为疏水作用和静电作用,并可能同时存在离子交换、氢键作用^[9-12]。经研究,影响该技术吸附效率和吸附速率的主要因素为吸附剂和溶液的性质^[9,13-14],如吸附剂的颗粒大小、孔径和表面积、表面化学性质,溶液 pH、无机离子和有机物浓度、PFCs 的物理化学性质等。各种吸附材料的吸附性能对比详见表 1。

1.1.1 碳材料吸附

活性炭由于成本低、效率高、操作简单,是被广泛应用于去除废水中污染物的吸附剂。余强^[13]对比了粉末和颗粒活性炭对水中 PFOA 和 PFOS 的去除效果,发现粒径较小的粉末活性炭具有较强的吸附性能,其 4 h 内对 PFOA 和 PFOS 的最大吸附量分别为 $0.67 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.04 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。为了优化活性炭对 PFCs 的吸附能力,童锡臻等^[15]分别采用 FeCl_3 及中功率微波对椰壳粉末活性炭进行改性,改性后椰壳活性炭的 BET 比表面积、中孔比表面积均明显增大,且表面附有正电荷,与带有负电性的 PFCs 结合力增强,与原炭相比 PFOS 吸附量明显提高。然而,为了使活性炭能够被重复利用,一些研究者对吸附后的活性炭进行洗脱,发现其再生能力较差^[9],因此有必要开发一些新型的催化剂对活性炭进行改性以提高其吸附和再生能力。

表 1 不同吸附材料对全氟化合物及其替代品的吸附性能对比

Table 1 Comparisons of adsorption capacities on different adsorbents for treating PFCs and alternatives

吸附材料 Adsorbents	PFCs 及 替代品 PFCs and Alternatives	去除效果 Removal capacity/ (mg·g ⁻¹)	平衡时间 Equilibrium time/h	PFCs 初始浓度 Initial concentration / (mg·L ⁻¹)	pH	主要去除机理 Removal mechanism	参考文献 References
粉末活性炭	PFOS	374—550	3—5	20—300	5—7	疏水、静电	[9,13,15]
	PFOA	175—524	4—5				
	PFOS	186.2—2575	48—168				
阴离子树脂	PFOA	125.2—1206	70—168	20—1000	5—7.5	疏水、离子 交换、静电	[9,13,19-21]
	PFBA	19.1—52.3	70—80	1000	7.5		
	PFBS	34.6—109.2	70—80	1000	7.5		
	PFOS	—153.3	48	5.4—16.1	4.5		
	F-53B	2396.8	48	20—450	3		
碳纳米管	PFOA	120.9—134.6	48	4.1—12.4	4.5	亲脂、静电	[16-17]
	PFHxS	66.1—103.3	48	4.4—13.1	4.5		
絮凝剂	PFOA	0.001—58	0.03—12	0.5—3	4.5—6.5	疏水、静电	[22-23]
铁/锌电极(电絮凝)	PFOA	78.3—99.7%	0.17—0.83	103.5—207	3.6—5	疏水	[10-12] [12]
	PFOS	99.6%	0.83	134.5	5.2		
壳聚糖分子 印迹吸附剂	PFOS	1565.6	30	50	5	静电	[13]
氮化稻壳吸附剂	PFBA	363.8	5	0—107	3	疏水、静电	[9,26]
	PFOA	1028	5	0—207	5		
	PFOS	1322	5	0—250	9		

在碳纳米材料应用方面,周艳萍等^[16]利用原碳纳米管(Pri-MWCNTs)和氧化型碳纳米管(O-MWCNTs)对3种PFCs吸附,吸附能力为PFOS>PFOA>PFHxS.该课题组^[17]随后又采用四丁基溴化铵(TBA)对碳纳米管改性,改性后的碳纳米管对PFCs的吸附能力提高2—3倍.为了进一步提高碳纳米管对PFCs的吸附能力,Wang等^[18]采用电化学联合技术,利用电化学法提高多层碳纳米管对PFOA和PFOS的吸附,在1V时对两种污染物的去除效率达到90%,是开路状态下的4倍多.目前,碳纳米管对PFCs的吸附研究主要为实验室模拟阶段,应在实际废水的吸附效果及其多种PFCs竞争吸附机理方面进行深入研究.

1.1.2 树脂吸附

树脂由于具有较强的吸附和再生能力,逐渐受到研究者的关注.为了考察离子交换树脂对PFCs的吸附性能,Chularueangakorn等^[19]对比了离子交换树脂(PFA300)、颗粒活性炭(F400)和非离子树脂(陶氏树脂Marathon A和XAD 4)对5 μg·L⁻¹ PFOA的去除效果,发现PFA300效果较佳.此后,Zaggia等^[20]考察了A520E(非疏水性)、A600E(一般疏水性)和A532E(高疏水性)等3种阴离子树脂对饮用水中PFAS的吸附性能,发现树脂的疏水性越强吸附性越强,但是疏水性强的A532E树脂原位再生能力却较差.为了研究树脂再生能力和阴离子树脂对实际废水的处理效果,Gao等^[21]采用IRA67阴离子交换树脂吸附电镀废水中的PFOS和替代品F-53B,其吸附量分别为4.2 mmol·g⁻¹和5.5 mmol·g⁻¹,且PFOS和F-53B可以有效被NaCl/NaOH和甲醇的混合溶液洗脱,IRA67阴离子交换树脂得到有效再生.目前,关于树脂吸附PFCs污染物的研究主要集中在树脂的吸附和再生能力方面,而其吸附平衡时间较长,且后续相关处理研究较少.因此,在研究树脂改性以提高吸附效率方面外,还应深入研究低毒或无毒的洗脱方法、洗脱后的污染物及洗脱废液处理或回用等.

1.1.3 絮凝剂及电絮凝

絮凝剂具有价格低廉、吸附效率高等特点.Deng等^[22]研究发现当聚合氯化铝(PACl)投加量为10 mg·L⁻¹时,PFOA的去除率可达到90%以上,且添加活性炭可以进一步提高PFOA的去除率;而当多种PFCs混合存在时,PFOA的去除率明显降低,且去除率呈现PFBA > PFHxA > PFOA > PFDoA > PFOS

规律.Xiao 等^[23]采用絮凝法去除饮用水中的 PFOA 和 PFOS,发现常规絮凝法的去除率仅为 20%,而在高絮凝剂量(明矾用量 $>60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)和低 pH 值(4.5—6.5)下可提高絮凝效果。

电絮凝是采用铁、铝等金属为牺牲阳极,通过电化学、水解、聚合等一系列反应产生的多核羟基络合物及氢氧化物将污染物吸附去除的技术.该技术具有 PFCs 去除率高、处理时间短等优点而受到广泛关注.电极材料、电压/电流密度、pH 值、电解质种类等影响因素对 PFCs 的去除起到至关重要的作用,Lin 等^[10]考察了铁、镁、铝和锌等 4 种不同牺牲电极做阳极时对 PFCs 的去除效果,发现锌电极对 PFOA 和 PFOS 具有较宽浓度范围的去除效果($1.5\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ — $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$).PFCs 的去除规律为锌 $>$ 铝 $>$ 镁和铁,去除机理可能为 PFCs 的疏水作用.随后该课题组 Wang 等^[11]以锌为阳极,分别对比了不同阴极材料以及不同电解质对 PFOA 去除效果的影响,发现不锈钢作为阴极、 Cl^{-} 为电解质时去除效果最佳,处理 20 min 后 PFOA 的去除效率提升至 99.7%, $\text{Zn}_{0.70}\text{Al}_{0.30}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 ZnO 这对 PFOA 去除起到至关重要的作用.Yang 等^[12]以铁为阳极,当电流密度为 $25.0\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、转速 $180\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaCl}$ 电解质,处理 50 min 时 PFOS 的最佳去除率为 99.6%。

1.1.4 其它材料吸附

Zhao 等^[24]分别采用蒙脱土、高岭土、赤铁矿对 PFOS、PFHxS、PFOA、PFHxA4 种物质进行吸附性实验,发现吸附量为赤铁矿 $>$ 高岭土 $>$ 蒙脱土.Arvaniti 等^[25]采用改性纳米零价铁对 PFCs 进行吸附试验,在初始 pH 值为 3.0 时 PFCs 的去除率为 38%—96%,优于改性前纳米零价铁的 27%.余强^[13]利用两步交联法制备了壳聚糖分子印迹吸附剂,其对 PFOS 具有较好的吸附选择性,30 h 左右即完成对 PFOS 的吸附,25 $^{\circ}\text{C}$ 下最大吸附量可达 $2.91\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$.牛利^[26]制备出稻壳为母体材料的氨化吸附剂,当 pH 5 时,9 h 之内即可吸附平衡,且该吸附剂对 PFBA、PFOA 和 PFOS 的最大吸附量分别为 1.70、2.49、 $2.65\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$,吸附速率优于传统多孔吸附剂。

1.2 电化学氧化技术

电化学氧化法是一种新兴的高级氧化技术,由于其具有较高的去除效率而受到广泛关注.目前该技术采用的电极普遍是以 Ti 为基底的 SnO_2 、 PbO_2 、BDD 电极及其改性电极等,其具有较好的电导性或热导性以及较高的氧化还原电位^[27].以 PFOA 污染物的电化学氧化处理为例,普遍认为 PFOA 是通过电子转移、脱羧基、自由基氧化反应以及水解、分解等直接和间接作用被有效去除的,反应过程为 PFOA 脱羧基形成全氟辛基,随后 C—C 键断裂脱去 $-\text{CF}_2$,最终形成短链 PFCs 和 CO_2 、 HF ^[27-31]。

Lin 等^[28]采用 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 、 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}/\text{PbO}_2$ 和 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}/\text{MnO}_2$ 3 种电极对 PFOA 进行处理, $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}/\text{PbO}_2$ 电极效果最佳,其去除率为 91.1%,脱氟率可达 77.4%.随后该课题组^[29]又进一步对 SnO_2 电极改性,研究了 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb-Ce}(\text{SnO}_2)$ 、 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}/\text{Ce-PbO}_2(\text{PbO}_2)$ 和 $\text{Ti}/\text{BDD}(\text{BDD})$ 电极在室温下、恒电流电解 PFNA 和 PFDA,结果为 BDD 电极效果最佳.不同电极材料对 PFCs 的去除效果参见表 2.通过对电极改性,除对 PFCs 的去除率和脱氟率产生影响,还可以有效改善电极寿命,Zhuo 等^[30]通过对 $\text{Ti}/\text{SnO}_2\text{-Sb}$ 电极掺杂 Bi 金属,处理 PFOA 废水,可将电极使用寿命从 0.4 h 延长至 0.8 h.然而,对电极材料的掺杂改性主要是向电极中涂覆某些重金属或稀有金属材料等,这些金属的掺杂可能导致其在处理过程中有部分析出而产生二次污染,因此应在今后的研究中多关注其安全性问题。

为了提高 PFCs 及其替代品的去除效率、有效降低处理能耗,应多开展相关影响因素研究,例如电压/电流密度、pH 值、电解质种类、溶液中离子和有机物含量、污染物初始浓度和种类等.特别是对实际天然水体的处理,PFCs 及其替代品污染物往往是多种类型同时存在,且含有较多的无机物和其他有机物,使得去除效率受到一定影响,因此进行该技术的影响因素研究可有效提高其对实际水体的处理效率.另外,电化学氧化技术虽然具有较高的去除效率,但其对 PFCs 的处理仍处在实验模拟阶段,且考察的浓度主要在 $50\text{—}200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内,而在地表水和地下水等环境水体中 PFCs 的浓度往往较低($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 至 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$),电化学氧化技术是否适合较低浓度的实际水体处理仍缺少相关的研究。

1.3 光化学氧化技术

光化学氧化技术是指环境中污染物受到光的照射,吸收光子后使污染物分子处于激发态,再经一系列变化最终降解成对环境无害的物质.经研究,F-53B 和 6:2 FTSA 经紫外照射后,分解率几乎为零,说明仅使用紫外照射单一技术的效果较差;而加入 H_2O_2 后经紫外照射,F-53B 分解率为 5%,80 min 时

6:2 FTSA仅剩余 4.2%,可见 UV/H₂O₂体系对 6:2 FTSA 的降解效果较好^[2].Park 等^[32]使用热活化过硫酸盐对 6:2 FTSA 进行降解,发现其很快即可转化.Yamamoto 等^[33]利用低压汞灯(254 nm,32 W)对水中 PFOS 进行紫外光照降解,发现在原水和碱性异丙醇溶液中,光照 1 d 后降解率分别为 8%和 76%,10 d 后降解率为 68%和 92%.宋洲^[34]使用紫外光助 Fe²⁺活化 S₂O₈²⁻,促进体系自由基 SO₄·⁻的生成,提高常温常压等温条件下 S₂O₈²⁻体系氧化降解 PFOA 的能力,20.0 μmol·L⁻¹ PFOA 的脱氟率为 63.3%,远高于单独紫外光活化的 23.2%和单独 Fe²⁺活化的 1.6%.Chen 等^[35]采用紫外光(254 nm,400 W)对 PFOA 光照 48 h 可有效将其降解为短链氟化合物和氟离子.光化学氧化技术可以有效降解 PFCs 及其替代品,但高能耗、苛刻的操作条件仍是限制其发展的主要因素.且在实际水体中,由于其成分复杂(如含有大量碳酸盐),会抑制体系的降解效果,因此往往需要采取预处理措施才可以达到降解效果.

表 2 不同电极材料处理 PFCs 的去除性能对比
Table 2 Comparisons of removal capacities on different electrodes for treating PFCs

电极材料 Electrode	PFCs	PFCs 初始浓度 Initial concentration/ (mg·L ⁻¹)	实验条件 Experimental conditions	去除效率 Removal rate/%	处理时间 Treating time/min	脱氟率 Defluorination ratio/%	能耗 Energy consumption/ (Wh·L ⁻¹)	参考文献 References
Ti/SnO ₂ -Sb	PFOA	100	电极 12 cm×5 cm×1 mm,100 mL PFOA 溶液,电流密度 10 mA·cm ⁻² ,电解液为 10 mmol·L ⁻¹ NaClO ₄	90.3	90	72.9	—	[28]
Ti/SnO ₂ -Sb/PbO ₂				91.1	90	77.4		
Ti/SnO ₂ -Sb/MnO ₂				31.7	90	45.6		
Ti/SnO ₂ -Sb			电极 12 cm×5 cm×1 mm,100 mL PFOA 溶液,电流密度 40 mA·cm ⁻² ,电解液为 10 mmol·L ⁻¹ NaClO ₄ ,极板间距=1.0 cm,初始 pH=5.	98.8	90	73.9		
Ti/SnO ₂ -Sb-Ce	PFNA	116	电极 5 cm×5 cm,100 mL 溶液,电流密度 10 mA·cm ⁻² ,电解液为 10 mmol·L ⁻¹ NaClO ₄ ,初始 pH=3,极板间距=1.5 cm,转速为 800 r·min ⁻¹	95.8±1.7	180	72.4±1.8	53.6	[29]
	PFDA	128.5		88.7±2.6	180	32.0±1.5	56.1	
Ti/SnO ₂ -Sb/Ce-PbO ₂	PFNA	116		97.1±1.0	180	78.1±1.7	71.6	
	PFDA	128.5		92.2±1.9	180	40.9±1.7	56.1	
Ti/BDD	PFNA	116		98.7±0.4	180	88.0±1.5	41.7	
	PFDA	128.5		96.0±1.4	180	50.7±1.5	29.5	
Ti/SnO ₂ -Sb-Bi	PFOA	50	25 mL 溶液,电解液为 1.4 g·L ⁻¹ NaClO ₄ ,电流=0.25 A.	89.8	180	63.8	132.5/13.04	[30]

1.4 膜分离技术

膜分离法是利用特殊薄膜对液体中不同粒径的混合物进行选择分离的技术,根据其孔径大小可分为微滤膜(MF)、超滤膜(UF)、纳滤膜(NF)、反渗透膜(RO)等.纳滤膜对二价和多价离子及分子量在 200—1000 间的有机物有较高的去除效果,张健等研究了饮用水中 PFOS 的纳滤去除法,可以有效截留 90%以上的 PFOS^[36].Hang 等^[37]分别采用 NF270 和 NF90 两种纳滤膜对废水中 PFOA 处理,当 PFOA 浓度在 800 mg·L⁻¹以下时,NF90 对 PFOA 的去除效率几乎可达到 100%.王涛等^[38]制备了中空纤维纳滤膜,对 PFOS 的截留率为 92.89%(10 μg·L⁻¹)到 96.61%(500 μg·L⁻¹).Tang 等^[39]利用反渗透膜对半导体废水中 PFOS (0.5—1500 mg·L⁻¹)进行处理,截留率达到 99%,且不受 zeta 电位影响.目前,膜分离技术研究的处理对象主要为实验室 PFCs 模拟废水,然而由于实际废水中多种价态离子和不同分子量有机物同时存在,这对膜技术的选择性、膜通量及其稳定性提出了新的挑战.

1.5 微波热解技术

微波是一种超高频电磁波,可以使 H₂O 等极性分子高频振动发热,输给极性分子很高的能量,破坏分子结构,将物质降解.Lee 等^[40]采用过硫酸盐微波水热法,发现过硫酸盐即便在室温 27 ℃下仍然对 PFOA 起到有效的氧化作用.该课题组^[41]还采用过硫酸盐对零价铁活化,利用微波水热法在 60—90 ℃对 PFOA 进行处理,当过硫酸盐为 5 mmol·L⁻¹、90 ℃时处理 2 h,67.6%的 PFOA 被降解为短链氟化物和氟离子,脱氟率为 22.5%.过硫酸盐和零价铁的协同作用可加速 PFOA 的降解效率、减少反应时间.Krusic 等^[42]采用高温气相 NMR 技术分别在硼硅酸钠和石英管中对 PFOA 进行热解降解,发现在硼硅酸钠中反应速率较快,在经过 65 h 后主要产物为 1H-全氟庚烷以及少量的全氟-1-庚烯醇和 NaF;在石英管中的

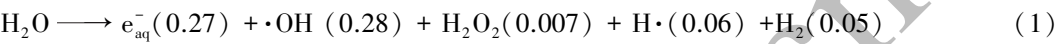
降解产物为 1H-全氟庚烷、全氟-1-庚烯醇和 SiF₄。

1.6 超声技术

近 10 年来,超声辅助或强化降解水体中有机污染物的研究十分活跃.Moriwaki 等^[43] 利用超声技术在充满氙气情况下处理 PFOS,利用空穴现象产生的高温、高压和羟基自由基等将其转化为 PFOA,并逐步脱掉—CF₂变为短链的 PFCs,降解半衰期为 43 min.Vecitis 等^[44] 采用超声技术对 10 nmol·L⁻¹ 到 10 μmol·L⁻¹ 的 PFOA 和 PFOS 进行处理,由于表面热解反应和瞬时空穴现象产生的蒸汽相使 PFOA 和 PFOS 几乎都被转化为 CO、CO₂、F⁻ 和 SO₄²⁻,达到最终降解的目的.然而超声技术存在能耗高、费用昂贵等局限性,更有效的方法可将该技术与其他水处理技术联合使用。

1.7 其它技术

射线是处理有机污染物的新型技术,污染物可吸收其射线辐射并产生如 e_{aq}⁻ 和 ·OH 等自由基(如式 1),可以矿化污染物.Zhang 等^[45] 采用⁶⁰Co 源 γ 射线对 PFOA 进行降解,PFOA 可以完全快速被去除,一级反应动力学速率常数为 0.67 h⁻¹。



机械化学技术具有节能(无需加热)、不易二次污染等优点,且适合处理固态 PFCs 及替代品,Yan 等^[46] 采用该技术,利用球磨机在最佳条件下(60 g 球,过硫酸盐:NaOH:F-53B=4.17:1.75:0.05)处理 8 h,88% 的 F-53B 被降解,氟回收率为 54%。

2 不同处理技术对比(Comparisons on different treating techniques)

目前对 PFCs 及其替代品处理技术研究较多的有吸附、电化学氧化、光化学氧化、膜分离、微波热解、超声及射线技术等.各技术均能处理 PFCs 及其替代品污染物,但因技术特点和作用机理差异而具有不同的去除效果,且处理时间、操作简便性、能耗等不尽相同.详见表 3。

表 3 PFCs 及其替代品不同处理技术对比

Table 3 Comparisons of different techniques for treating PFCs and their alternatives

处理技术 Technique	常用材料 Materials	去除效果 Removal efficiency	处理时间 Treating time	机理 Mechanism	优点 Advantages	不足 Disadvantages	参考文献 References
吸附	粉末/颗粒活性炭、改型活性炭、阴离子交换树脂、碳纳米管、纳米零价铁、絮凝剂/电絮凝等	0.001—2575 mg·g ⁻¹ (或 20%—99%)	0.17—168 h	静电作用、疏水作用、离子交换、(氢键作用)	成本和能耗低、操作简单;对较宽浓度范围 PFCs 及其替代品均有较好吸附效果.不改变物质理化性质,吸附后的污染物可以洗脱后再利用.	吸附时间较长,吸附剂再生能力需提升,吸附量受溶液和吸附剂性质影响.	[9-26]
电化学氧化	Ti/SnO ₂ -Sb (Ce 或 Bi)、Ti/SnO ₂ -Sb/PbO ₂ 、Ti/SnO ₂ -Ce/PbO ₂ 、Ti/BDD 等	约 90%	1.5—3 h	氧化作用、疏水作用	去除效率高,可以对有机物矿化和脱氟.	处理时间相对较长,能耗相对较大,不能完全矿化.	[27-31]
光氧化	紫外光	5%—92%	5 h—10 d	紫外光氧化	有效对 PFCs 矿化和脱氟.	能耗高,处理时间较长,部分需要加入催化氧化剂.	[2,32-35]
膜分离	RO 膜、纳滤膜、中空纤维滤膜	>90%	—	截留	不发生相变,无二次污染,能耗低,可处理较宽浓度范围 PFCs 废水.可回用被分离的污染物.	易产生浓度极化现象而影响截留速率和效率;不适合大流量的水溶液及实际水体处理.	[36-39]
微波热解	高频电磁波	67.6%	2—65 h	高能量破坏分子结构	有效对 PFCs 矿化和脱氟.	能耗较高,处理时间较长,部分需要加入催化氧化剂.	[40-42]
超声射线	—	99%	—	热解、空穴;·OH 自由基、水电子	去除效率高,可以对有机物进行有效矿化和脱氟.	能耗高.	[43-44] [45]

吸附技术是通过静电、疏水等作用机理将污染物吸附而达到净化目的,该技术对高低浓度的 PFCs 及其替代品具有较好的吸附效果,且操作简便、低成本、低能耗,部分研究者还将其应用于实际废水的处理并取得较佳效果;但该技术普遍存在吸附时间较长,受溶液性质影响较大等不足,且吸附后的吸附剂再生问题也一直是制约其发展的主要因素;电絮凝可以有效缩短吸附时间,20 min 即可将 PFCs 有效去除,但其仍需解决吸附絮体后续处理的问题.电化学氧化技术可以有效去除较高浓度 PFCs 污染物,并将其降解为短链 PFCs,甚至矿化至 CO_2 和 F^- ,且处理时间和能耗小于其他化学氧化技术;然而该技术处理时间往往需要数小时,并且受限于电极材料的制备和成本问题,且处理含有较低浓度 PFCs 及其替代品的天然水体仍需研究.

在科学研究和实际应用中,吸附技术和电化学氧化技术因具有较高的去除效率和较低能耗等优势而受到广泛应用.光化学氧化、微波热解、超声及射线技术可以将 PFCs 及其替代品有效降解,但普遍能耗较高;膜分离技术可以有效截留 PFCs 污染物,但易存在膜污染、膜通量不稳定等问题.因此,应根据所需处理的 PFCs 和替代品的性质以及各项技术的优势和不足来选择适合的处理技术.

3 结论与展望 (Conlusion and prospect)

通过 PFCs 及其替代品处理技术的对比研究,上述各种技术均能去除该类污染物.综合考虑去除效率、处理时间、能耗等因素,吸附技术和电化学氧化技术应用最为广泛,并具有较好的去除效果.其中,吸附技术能有效去除较宽浓度范围的 PFCs 及其替代品污染物,且操作简便、成本和能耗较低;电化学氧化技术可以将 PFCs 及其替代品降解为短链 PFCs、 CO_2 和 F^- .

PFCs 及其替代品的处理技术研究正逐渐深入,但仍需要进一步改进和完善.吸附技术不能改变污染物的化学性质,因此如何将吸附的污染物再次处理和利用、以及吸附剂再生是该技术未来研究的重点;如何通过电极改性或添加催化剂等方法缩短处理时间、延长电极寿命和处理低浓度污染物是电化学氧化技术未来研究的重要内容;光化学氧化、热解、射线和膜分离技术普遍能耗较高或不稳定,因此可考虑技术改良或与其他技术多元整合,以提高其应用性.此外,处理实际水体中的 PFCs 及其替代品污染物的相关研究报道较少,今后可开发吸附、电化学氧化或联合技术对实际水体中 PFCs 及其替代品的处理.

参考文献 (References)

- [1] CAMPO J, PEREZ F, MASIA A, et al. Perfluoroalkyl substance contamination of the Llobregat River ecosystem (Mediterranean area, NE Spain) [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 503-504: 48-57.
- [2] 周秀鹏, 盛南, 王建设, 等. 全氟和多氟化合物替代品的研究进展 [J]. *生态毒理学报*, 2017, 12(3): 3-12.
ZHOU X J, SHENG N, WANG J S, et al. The current research status of several kinds of fluorinated alternatives [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2017, 12(3): 3-12 (in Chinese).
- [3] WANG S W, HUANG J, YANG Y, et al. First report of a chinese PFOS alternative overlooked for 30 years: its toxicity, persistence, and presence in the environment [J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47: 10163-10170.
- [4] SHI G H, CUI Q Q, PAN Y T, et al. 6:2 Chlorinated polyfluorinated ether sulfonate a PFOS alternative induces embryo toxicity and disrupts cardiac development in zebrafish embryos [J]. *Aquatic Toxicology*, 2017, 185: 67-75.
- [5] NELSON J W, HATCH E E, WEBSTER T F. Exposure to polyfluoroalkyl chemicals and cholesterol, body weight, and insulin resistance in the general U.S. population [J]. *Environmental Health Perspectives*, 2010, 118(2): 197-202.
- [6] BAO J, LIU L, WANG X, et al. Human exposure to perfluoroalkyl substances near a fluorochemical industrial park in China [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(10): 9194-9201.
- [7] TAKAGI S, ADACHI F, MIYANO K, et al. Perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate in raw and treated tap water from Osaka, Japan [J]. *Chemosphere*, 2008, 72(10): 1409-1412.
- [8] 王凯, 郭昌盛, 张远, 等. 不同微生物处理工艺对全氟化合物的去除效果 [J]. *环境科学研究*, 2015, 28(1): 110-116.
WANG K, GUO C S, ZHANG Y, et al. Removal efficiency of perfluorinated compounds with different microbial treatment techniques [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015, 28(1): 110-116 (in Chinese).
- [9] DU Z W, DENG S B, BEI Y, et al. Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents—A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 274: 443-454.
- [10] LIN H, WANG Y J, NIU J F, et al. Efficient Sorption and Removal of Perfluoroalkyl Acids (PFAAs) from aqueous solution by metal hydroxides generated in situ by electrocoagulation [J]. *Environment Science and Technology*, 2015, 49: 10562-10569.
- [11] WANG Y J, LIN H, JIN F Y, et al. Electrocoagulation mechanism of perfluorooctanoate (PFOA) on a zinc anode; Influence of cathodes

- and anions[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 557-558(2016): 542-550.
- [12] YANG B, HAN Y, YU G, et al. Efficient removal of perfluoroalkyl acids (PFAAs) from aqueous solution by electrocoagulation using iron electrode[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 303: 384-390.
- [13] 余强.水中典型全氟化合物的吸附去除研究[D].北京:清华大学,2010.
YU Q. Removal of representative perfluorinated compounds from water by sorption process[D]. Beijing: Tsinghua University, 2010(in Chinese).
- [14] PAN G, JIA C X, ZHAO D Y, et al. Effect of cationic and anionic surfactants on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on natural sediments[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157: 325-330.
- [15] 童锡臻, 石宝友, 解岳, 等.改性活性炭对水中 PFOS 的吸附去除研究[J]. *环境科学*, 2012, 33(9): 3132-3138.
TONG Z X, SHI B Y, XIE Y, et al. Adsorption of perfluorooctanesulfonate (PFOS) onto modified activated carbons[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(9): 3132-3138(in Chinese).
- [16] 周艳萍, 温蓓, 胡晓宇, 等.全氟化合物在碳纳米管上的吸附研究[J]. *环境化学*, 2011, 30(12): 2003-2008.
ZHOU Y P, WEN B, HU X Y, et al. Adsorption of perfluorinated compounds on multiwalled carbon nanotubes[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(12): 2003-2008(in Chinese).
- [17] 周艳萍, 温蓓, 胡晓宇, 等.全氟化合物在阳离子表面活性剂改性碳纳米管上的吸附[J]. *环境化学*, 2012, 31(1): 43-49.
ZHOU Y P, WEN B, HU X Y, et al. Adsorption of perfluorinated compounds on cationic surfactant coated multiwalled carbon nanotubes[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(1): 43-49(in Chinese).
- [18] WANG H Y, LI X N, ZHANG Y B, et al. Electrochemically enhanced adsorption of PFOA and PFOS on multiwalled carbon nanotubes in continuous flow mode[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2014, 59(23): 2890-2897.
- [19] CHULARUEANGAKSORN P, TANAKA S, FUJII S, et al. Adsorption of perfluorooctanoic acid (PFOA) onto anion exchange resin, non-ion exchange resin, and granular-activated carbon by batch and column[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2013, 51: 1-7.
- [20] ZAGGIA A, CONTE L, FALLETTI L, et al. Use of strong anion exchange resins for the removal of perfluoroalkylated substances from contaminated drinking water in batch and continuous pilot plants[J]. *Water Research*, 2016, 91: 137-146.
- [21] GAO Y X, DENG S B, DU Z W, et al. Adsorptive removal of emerging polyfluoroalkyl substances F-53B and PFOS by anion-exchange resin: A comparative study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 323: 550-557.
- [22] DENG S B, ZHUO Q, YU G, et al. Removal of perfluorooctanoate from surface water by polyaluminium chloride coagulation[J]. *Water Research*, 2011, 45: 1774-1780.
- [23] XIAO F, SIMCIK M F, GULLIVER J S. Mechanisms for removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from drinking water by conventional and enhanced coagulation[J]. *Water Research*, 2013, 47: 49-56.
- [24] ZHAO L X, BIAN J N, ZHANG Y H, et al. Comparison of the sorption behaviors and mechanisms of perfluorosulfonates and perfluorocarboxylic acids on three kinds of clay minerals[J]. *Chemosphere*, 2014, 114: 51-58.
- [25] ARVANITI O S, HWANG Y, ANDERSEN H R, et al. Reductive degradation of perfluorinated compounds in water using Mg-aminoclay coated nanoscale zero valent iron[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 133-139.
- [26] 牛利.氨化吸附剂的制备及吸附重金属和全氟化合物研究[D].北京:清华大学,2011.
NIU L. Aminated sorbents preparation and adsorption for heavy metals and PFCs[D]. Beijing: Tsinghua University, 2011(in Chinese).
- [27] NIU J F, LI Y, SHANG E X, et al. Electrochemical oxidation of perfluorinated compounds in water[J]. *Chemosphere*, 2016, 146: 526-538.
- [28] LIN H, NIU J F, DING S Y, et al. Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by Ti/SnO₂-Sb, Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ and Ti/SnO₂-Sb/MnO₂ anodes[J]. *Water Research*, 2012, 46: 2281-2289.
- [29] LIN H, NIU J F, XU J L, et al. Highly efficient and mild electrochemical mineralization of long-chain perfluorocarboxylic acids (C₉—C₁₀) by Ti/SnO₂-Sb-Ce, Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂, and Ti/BDD electrodes[J]. *Environment Science and Technology*, 2013, 47: 13039-13046.
- [30] ZHUO Q F, DENG S B, YANG B, et al. Efficient electrochemical oxidation of perfluorooctanoate using a Ti/SnO₂-Sb-Bi anode[J]. *Environment Science and Technology*, 2011, 45: 2973-2979.
- [31] NIU J F, LIN H, GONG C, et al. Theoretical and experimental insights into the electrochemical mineralization mechanism of perfluorooctanoic acid[J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47: 14341-14349.
- [32] PARK S, LEE L S, MEDINA V F. Heat-activated persulfate oxidation of PFOA, 6: 2 fluorotelomer sulfonate, and PFOS under conditions suitable for in-situ groundwater remediation[J]. *Chemosphere*, 2016, 82(6): 376-383.
- [33] YAMAMOTO T, NOMA Y, SAKAI S, et al. Photodegradation of perfluorooctane sulfonate by UV irradiation in water and alkaline 2-propanol[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41: 5660-5665.
- [34] 宋洲.紫外光化学氧化/还原处理全氟辛酸的研究[D].武汉:华中科技大学,2014.
SONG Z. Photochemical oxidation or reduction degradation of perfluorooctanoic acid using UV irradiation[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2014(in Chinese).
- [35] CHEN Y C, LO S L, KUO J. Effects of titanate nanotubes synthesized by a microwave hydrothermal method on photocatalytic decomposition

- of perfluorooctanoic acid[J]. *Water Research*, 2011, 45: 4131-4140.
- [36] 张健, 赵长伟, 宋娜, 等. 纳滤去除饮用水中的 PFOS[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(11): 4236-4240.
- ZHANG J, ZHAO C W, SONG N, et al. Nanofiltration membrane process for removal of PFOS from drinking water[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(11): 4236-4240(in Chinese).
- [37] HANG X F, CHEN X R, LUO J Q, et al. Removal and recovery of perfluorooctanoate from wastewater by nanofiltration[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 145: 120-129.
- [38] 王涛, 李焱, 马文瑾, 等. PMIA 中空纤维纳滤膜去除饮用水中的 PFOS[J]. *水处理技术*, 2015, 41(7): 103-108.
- WANG T, LI Y, MA W J, et al. Removal of PFOS from drinking water using PMIA hollow fiber nanofiltration membrane[J]. *Technology of Water Treatment*, 2015, 41(7): 103-108(in Chinese).
- [39] TANG C Y, FU Q S, ROBERTSON A P, et al. Use of reverse osmosis membranes to remove perfluorooctane sulfonate (PFOS) from semiconductor wastewater[J]. *Environmental Science and Technology*, 2006, 40(23): 7343-7349.
- [40] LEE Y C, LO S L, CHIUH P T, et al. Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids in aqueous solution using microwave-induced persulfate[J]. *Water Research*, 2009, 43: 2811-2816.
- [41] LEE Y C, LO S L, CHIUH P T, et al. Microwave-hydrothermal decomposition of perfluorooctanoic acid in water by iron-activated persulfate oxidation[J]. *Water Research*, 2010, 44: 886-892.
- [42] KRUSIC P J, MARCHIONE A A, ROE D C, et al. Gas-phase NMR studies of the thermolysis of perfluorooctanoic acid[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2005, 126: 1510-1516.
- [43] MORIWAKI H, TAKAGI Y, TANAKA M, et al. Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 3388-3392.
- [44] VECITIS C D, PARK H, CHENG J, et al. Kinetics and mechanism of the sonolytic conversion of the aqueous perfluorinated surfactants, perfluorooctanoate (PFOA), and perfluorooctane sulfonate (PFOS) into inorganic products[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(18): 4261-4270.
- [45] ZHANG Z, CHEN J J, LYU X J, et al. Complete mineralization of perfluorooctanoic acid (PFOA) by gamma-irradiation in aqueous solution[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(7418): 1-6.
- [46] YAN X, LIU X, QI C, et al. Mechanochemical destruction of achlorinated polyfluorinated ether sulfonate (F-53B, a PFOS alternative) assisted by sodium persulfate, *Research Advances*, 2015, 5: 85785-85790.

第九届慕尼黑上海分析生化展 (analytica China) 简介

第九届慕尼黑上海分析生化展 (analytica China) 将于 2018 年 10 月 31 日—11 月 2 日登陆上海新国际博览中心的 E1—E4 馆. 今年展会扩馆升级, 规模从原先的 3 个馆扩大至 4 个馆, 开设生命科学、生物技术与诊断, 分析与质量控制, 实验室装备与技术, 食品安全装备与技术和环境监测五大主题展区, 总展示面积达 46000 平方米. 生命科学、生物技术与诊断展区 (E2 馆) 作为主要热门展区, 将为医药行业带来生命科学及诊断领域全新的技术、产品与系统解决方案, 共同打造分析生化领域不容错过的饕餮盛宴.

analytica China 慕尼黑上海分析生化展已经成为亚洲重要的分析、实验室技术、诊断和生化技术领域的专业博览会和网络平台, 位于行业在亚洲最具成长性的市场之一——中国. 展会每两年在上海浦东新国际博览中心举办一次. 上海同时是中国的化工和制药产业集聚地. 观众来自化学、医疗、食品、环境和医药产业, 以及工业和政府研究部门的用户和决策者. analytica China 2016 云集了 848 家国内外参展企业, 展示面积达 35000 平米, 接待了来自 62 个国家和地区的 24582 名专业观众. 展会同期举办的 analytica China 国际研讨会聚焦多个行业热点话题, 吸引了 3323 名来自不同行业领域的专业用户前来参会. (更多内容请访问: www.analyticachina.com.cn.)

analytica China 慕尼黑上海分析生化展是 analytica 全球网络的一部分. 该网络涵盖了 analytica 德国国际分析、生化技术、诊断和实验技术贸易博览会暨国际研讨会 (analytica 2018, 2018 年 4 月 10 日至 13 日, 慕尼黑)、analytica China 慕尼黑上海分析生化展 (analytica China 2018, 2018 年 10 月 31 至 11 月 2 日, 中国上海)、analytica Anacon India 印度国际分析、生化技术、实验室技术博览会暨国际研讨会 (analytica Anacon India 2017, 2017 年 9 月 21 日至 23 日, 印度海德拉巴) 以及 analytica Vietnam 越南国际分析、生化技术、实验室技术博览会暨国际研讨会 (analytica Vietnam 2017, 2017 年 3 月 29 日至 31 日, 越南河内). 更多以上展会及同期活动信息, 请访问: www.analytica.de.