

典型工业废水中全氟化合物处理技术研究进展

张春晖^{1*}, 刘育¹, 唐佳伟¹, 王文倩¹, 唐元晖¹, 许斌², 邓建军², 贾广如², 王健², 魏巍², 杨林浩² (1.中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083; 2.邯钢钢铁集团有限责任公司, 河北 邯郸 056015)

摘要: 通过分析镀铬、农药、纺织等行业对 PFCs 的应用及排放情况,总结了各类工业废水的特点及分布,综述了近年来国内外研究学者针对半导体废水、镀铬废水等实际工业废水中 PFCs 去除技术的研究进展,分析了吸附法、高级氧化法等处理技术应用于实际废水中的机理及利弊,以期今后 PFCs 实际废水处理研究发展提供了理论基础。

关键词: 全氟类化合物; 工业废水; 吸附; 高级氧化技术

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2021)03-1109-10

Progress of research on treatment technology of perfluorinated compounds in typical industrial wastewater. ZHANG Chun-hui^{1*}, LIU Yu¹, TANG Jia-wei¹, WANG Wen-qian¹, TANG Yuan-hui¹, XU Bin², DENG Jian-jun², JIA Guang-ru², WANG Jian², WEI Wei², YANG Lin-hao² (1.School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China; 2.HBIS Group Hansteel Co., Ltd, Handan, Hebei Handan 056015, China). *China Environmental Science*, 2021,41(3): 1109~1118

Abstract: This paper firstly analyzes the application and discharge of PFCs in the industries of chromium plating, pesticide, textile, et al., and then summarizes the characteristics and distribution of various industrial wastewater. Subsequently, the research progress of PFCs removal technology in practical industrial wastewater including chromium plating wastewater and semiconductor wastewater was reviewed. Mechanism, advantages and disadvantages of various technologies including adsorption and advanced oxidation in practical wastewater treatment are analyzed. This work provides theoretical basis and suggestions for the future development of PFCs wastewater treatment.

Key words: perfluorinated compounds; industrial wastewater; adsorption; advanced oxidation technology

全氟化合物(PFCs)是一类氟原子取代碳氢化合物中全部氢原子的有机化合物。C-F 键的高键能(484kJ/mol)使得 PFCs 具有良好的疏水疏油性能以及极高的化学稳定性,以至于其在高温、强光、生物降解等作用下不易被降解,因此被广泛用于纺织、皮革、涂料、化工、食品包装等领域^[1-2]。全球流通的商用全氟类化合物种类高达 2060 种,其中全氟辛烷磺酸盐(PFOS)与全氟辛酸(PFOA)及其盐类是多种 PFCs 转化的最终产物,在环境中最为常见,因此受到研究学者的广泛关注^[3-4]。PFCs 结构稳定且可生化性差的特点导致其可在全球范围环境中持久存在,造成大范围环境污染。日本、美国、中国等多个国家地表水、饮用水中均检测到了不同浓度全氟化合物的存在^[5-8]。PFCs 伴随饮用水、地表水及其他介质进入生物体中,并随着食物链的传递在生物体内富集至较高浓度,对人体的生殖、免疫等系统健康造成严重威胁。2009 年 5 月斯德哥尔摩公约缔约方大会将 PFOS 及其盐类、全氟辛基磺酰氟列入《斯德哥尔

摩公约》,因此寻找控制并去除环境中全氟化合物的技术成为当前学者研究热点。

国内外对水中 PFCs 去除方法的研究已非常详尽,吸附法、膜分离法、光催化降解以及电化学法为主要去除方法^[9-10]。童锡臻等^[9]利用改性后的活性炭对实验室配水中 PFCs 进行吸附,结果表明微孔比表面积增大的改性活性炭,吸附能力增强,去除 PFCs 效果良好;PMIA 中空纤维纳滤膜对水中 PFOS 去除率可高达 99%^[11];卓琼芳等^[12]分别利用 11 种阳极材料对水中 PFOA 进行电化学氧化降解,发现当阳极材料为掺硼金刚石(BDD)时,去除率高达 98%;除此之外,二氧化钛在光催化条件下对低浓度 PFOA 也有良好的降解效果,而 Ag、Pd 等贵金属的掺杂可进一步提高 TiO₂ 的光催化降解效率^[13]。

收稿日期: 2020-07-08

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07402001); 国家重点研发计划(2018YFC0406400)

* 责任作者, 教授, ZHCumtb@hotmail.com

PFCs 去除方法的研究为治理环境中全氟污染物提供了理论基础,相关中英文文献高达 500 篇,然而以上大部分去除方法研究中所用水样为实验室配水,但目前环境中全氟类化合物主要来源为镀铬、化工、农药、皮革纺织等工业废水及生活污水,水质复杂,以实验室配水作为研究对象代表性不强,无法准确反映实际废水中全氟类污染物的去除效能,与实际应用结果有较大出入,因此将具有良好去除率的处理方法应用于实际环境样品,从而探究 PFCs 去除效果成为当前研究热点.本文通过介绍镀铬、农药、皮革废水等典型全氟化合物工业废水的来源、分布以及水质特点,总结了近年来针对实际废水中 PFCs 各种去除技术的机理、适用条件以及优缺点,分析了未来发展方向,以期为今后相关研究提供参考.

1 PFCs 工业废水来源、分布及特点

PFOS 因其具有良好的表面活性以及化学稳定性而被广泛用于镀铬行业、消防泡沫以及磺胺类农药的合成,我国 PFOS 年生产能力约为 100t^[14].

镀铬行业中 PFOS 常被用作铬雾抑制剂,具有代表性的主要为全氟醚基磺酸钾(F-53)、全氟辛基磺酸钾(FC-80)、全氟辛基磺酸四乙基胺(FC-248)^[15-16].镀铬过程中加入少量铬雾抑制剂形成致密泡沫层防止含铬氧化物溢出达到抑雾效果,减少铬的排放与原料损失,但其会随着最终产品出槽而被带出^[16].

我国镀铬行业每年向水中排放 PFOS 约 3.6kg,远低于欧盟国家^[17].其中,江苏、广州、浙江等沿海城市镀铬行业较发达,企业密集,废水带来的 PFOS 污染较严重.

氟虫胺是一种防治蚂蚁和其他爬行昆虫的原料为 PFOS 的有机氟杀虫剂,每年约有 4~8t PFOS 用于生产氟虫胺^[18].农药生产过程中会产生原料废水,其中含有大量全氟化合物,除此之外,农药杀虫剂等作用于农田后会残留大量全氟类化合物,伴随降雨等行为进入水体中产生农药废水,从而对环境造成不良影响.根据调查可知,我国全氟类农药生产主要集中在江苏、江西等地,农药废水污染也多聚集于这些地方.

PFOS 可提高水成泡沫的性能阻止油类等燃料的再燃,故常用于生产消防泡沫灭火剂.统计发现,2001~2008 年中国消防行业累计使用 PFOS 约 131t,生产 PFOS 类泡沫灭火剂约 24224t^[19].2008 年我国用于消防灭火的 PFOS 约 6.15~8.61t,集中分布于广东、黑龙江等石油化工产业密集的省份^[20].

C—F 键的极高键能使得 PFCs 具有良好的表面活性、热稳定性和疏水疏油性能,因此皮革、纺织等行业常利用全氟类化合物增加皮革制品以及纺织制品的舒适性以及防水性能^[21].除此之外,PFOS 还作为表面防污处理剂广泛用于造纸生产企业;不粘锅涂层、食品包装等也常用到 PFCs,工业废水来源广泛,具体种类、特点及分布如表 1 所示.

表 1 典型全氟化合物工业废水种类、特点及分布
Table 1 Types, characteristics and distribution of typical perfluorinated industrial wastewater

产业名称	主要 PFCs 种类	废水特点	主要分布城市
镀铬废水	PFOS、F-53B	pH 值低,呈酸性,Cr 浓度较高	江苏、广州、浙江
农药废水	PFOS	生化性差,含盐量高 ^[22]	江苏、江西
消防泡沫废水	PFOS	/	广东、黑龙江
皮革废水	PFOA、PFOS、PFOSA ^[9]	铬含量高,pH 值为 8~10,氯化物,磷酸盐浓度高 ^[23]	江苏、浙江、福建、广东
纺织废水	PPFCAs	碱性高、pH 值变化大 ^[24]	广东、浙江、江苏

2 典型工业废水中 PFCs 去除技术

2.1 吸附法

吸附是将某种吸附剂加入到污水中,对污染物进行选择吸附进而将污染物与水体进行分离达到去除污染物目的的一种污水处理技术^[25].除常见吸附材

料活性炭外,离子树脂、沸石、针铁矿、碳纳米管等都被证实可去除纯水配水中的全氟化合物^[26-29].

活性炭比表面积大,成本低廉,官能团较少,是目前最常用的去除全氟化合物的吸附剂^[30].Du 等^[31]发现利用商用椰子基活性炭(CAC)通过氢氧化钾(KOH)一步活化过程制备的颗粒活性炭(R-CAC)对

镀铬废水中全氟化合物具有良好的去除效果,吸附性能最优时,PFOS、F-53B、TOC 去除率分别为 64%、78%、45%.R-CAC 孔隙大,疏水基团较多,相比于 CAC 有明显优势,有利于对污染物的吸附,但废水中有机物会与 PFOS 竞争吸附点位,影响 R-CAC 对 PFOS 的吸附性能(图 1).实际废水处理应用中应调整 KOH/C 与活化温度使得 R-CAC 吸附性能最优并预处理消除实际废水中有机物对吸附性能的影响.

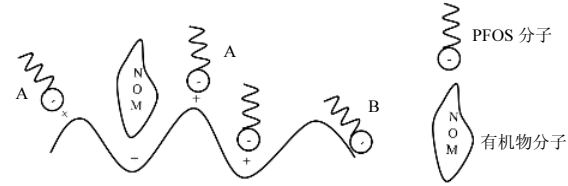


图 1 镀铬废水中有机物与 PFOS 竞争吸附点位机理
Fig.1 Competitive adsorption mechanism of organics and PFOS in chromium plating wastewater
A:静电作用、B:疏水作用

表 2 不同吸附方法对实际废水中全氟化合物去除的研究

Table 2 Removal of perfluorinated compounds from wastewater by different adsorption methods						
废水来源	废水特点	初始浓度	吸附材料	吸附条件	去除率(%)	参考文献
镀铬废水	PFOS、F53B 浓度较高;PAM 等无机离子含量较高,同时存在部分有机物	PFOS:44.1 μg/L	R-CAC	吸附时间: 34h 吸附剂用量: 10mg/L	PFOS:62 F53B:79	[31]
镀铬废水	PFOS、F-53B 浓度高,有较低浓度的六价铬	/	IRA67 型阴离子交换树脂	吸附剂用量: 10mg/L	PFOS:47.8 F-53B:37.6	[33]
垃圾渗滤液	COD 浓度较高,含有多种 PFCs	COD _{Cr} :483.2mg/L PFHxA:1435ng/L PFHpA:423ng/L PFOA:2683ng/L PFNA:221ng/L PFDoA:53ng/L	煤基粉状磁性活性炭(MAC)	吸附剂用量: 8g/150mL 吸附时间: 2h	PFHxA:83.2 PFHpA:78.5 PFOA:89.6 PFNA:79.5 PFDoA:72.8	[36]
全氟辛酸磺酰氟(PFOSF)洗涤废水	PFHxA、PFHpA、PFOA 的浓度较高,TOC 浓度较高,SO ₄ ²⁻ 、Mg ²⁺ 、Na ⁺ 、Ca ²⁺ 的浓度较高	PFHxA:0.10mmol/L PFHpA:0.11mmol/L PFOA:0.29mmol/L TOC:63.2mg/L	竹源活性炭(BAC)	吸附剂用量: 1.9g/L 吸附时间: 48h pH:4.0	PFHxA:92 PFHpA:96 PFOA:96.6	[34]
			IRA67 型阴离子交换树脂	吸附剂用量: 1.5g/L 吸附时间: 48h pH:4.0	PFHxA:90 PFHpA:95 PFOA:95.5	
水成膜泡沫灭火液(AFFF)废水	PFOS 浓度高,TOC 含量较多,pH 偏中性	PFOS:22.5mg/L TOC:2234mg/L pH = 6.4	1/19-MF-VT	吸附剂用量: 150mg/L	PFOS:98	[35]
			PAC	吸附剂用量: 250mg/L	PFOS:38	
			IRA67 型阴离子交换树脂	吸附剂用量: 250mg/L	PFOS:50	
污水处理厂污水	COD 含量高,含多种 PFCs,PFOA、PFOS 浓度相对较高,	COD:92±2.8mg/L PFOS:175ng/L PFOA:166ng/L	涂覆有 ZnO 的活性炭(ZnO/AC)	吸附剂用量: 0.8g/L 吸附时间:4h 黑暗环境; 吸附剂用量: 0.8g/L 吸附时间:4h 光照环境; 吸附剂用量: 0.8g/L 吸附时间:4h	COD:70.5 PFOS:67 PFOA:68.2 COD:76.8 PFOS:76 PFOA:75 COD:86.5 PFOS:82.1 PFOA:86.5	[37]

除活性炭外,离子交换树脂也常用于去除废水中 PFCs.离子交换树脂主要是由树脂骨架以及离子

活性基团构成,离子活性基团包括固定基团以及交换基团,交换基团在一定条件下可变为自由基团,与水溶液中具有相同电性的离子进行交换,将其从水溶液中去除^[32].Gao 等^[33]发现 IRA67 型阴离子交换树脂对电镀工业园区中的镀铬废水中 PFOS 及 F-53B 的去除率可达到 48%和 39%,但废水溶液中存在的硫酸根等其他无机离子会在处理过程中与 PFOS 和 F-53B 形成竞争关系,竞争离子交换点位,降低处理效率.此外,Du 等^[34]利用 IRA67 分别对实验室配水以及全氟辛基磺酰氟(PFOSF)企业洗涤废水中 PFCAs 进行吸附去除,发现实际废水中 Na_2SO_4 的二价阴离子与 PFCAs 在吸附过程中也形成了竞争关系,降低了去除效率;但废水中存在的高浓度盐促进了 PFCAs 胶束的形成,与 Na_2SO_4 的竞争作用相抵消,故整体去除效率与实验室配水相差不大.与非离子交换树脂(XAD4、XAD7HP)、煤基活性炭(CAC)相比,BAC、IRA67 对废水中 PFOA 去除率较高,其中 IRA67 对实际废水中 PFOA 去除率可达 90%,循环利用率高.

实际废水中存在的其他离子对吸附剂吸附 PFCs 具有抑制作用,故寻找制备具有选择性吸附作用的吸附材料成为当前研究热点.杜子文^[35]将磁性氟化蛭石(1/19-MF-VT)吸附剂用于处理水成膜泡沫灭火液(AFFF)废水,结果表明 Fe_3O_4 的嵌入使吸附剂表面变为亲水性,分散于水中为 PFOS 提供更多的吸附点位.相同条件下其对 AFFF 废水中 PFOS 去除率远高于离子交换树脂和粉末活性炭,且废水中其他有机物质对磁性氟化蛭石的吸附性能影响较小,对 PFOS 有较好的选择性.

吸附法去除效率高、成本低、工艺简单,吸附动力学符合拟二级动力学,与实验室配水水样实验结果一致,适用于处理镀铬废水以及氟化企业洗涤废水,但实际废水中存在硫酸根等多种离子以及其他有机物分子(NOM)会与目标全氟污染物竞争吸附剂上的吸附点位,降低污染物去除率.各种吸附材料对实际废水的处理效果及条件如表 2 所示,通过比较不同吸附材料对不同实际废水处理研究,发现众多吸附剂中离子交换树脂 IRA67 因对 PFOS 选择性较强,受废水中其它离子影响较小,在实际废水中吸附效果较好,故离子交换树脂 IRA67 作为吸附剂处理实际工业废水具有可行性,而研究制备选择性良好的吸附剂成为

吸附法处理实际废水中 PFCs 的关键.

2.2 膜分离法

膜分离技术是利用液体中不同粒径混合物通过特殊膜的能力不同,将混合物选择性分离的技术^[38].特殊膜孔径不同,可选择分离的物质也不同,常见用于分离全氟类化合物的膜包括纳滤膜(NF)和反渗透膜(RO).

纳滤膜成本低,水通量高,可有效分离出分子量为 200~2000 的有机物等,NF 270,NF 200,DK 和 DL 四种纳滤膜均可有效去除水溶液中全氟表面活性剂^[39-40].王钦等^[41]利用 NAS-4010 型膜在最优条件下对生产聚四氟乙烯过程中产生的全氟辛酸铵(APFO)废水进行二级纳滤处理(图 2).整个过程 APFO 总去除率高达 97%,最终透过液中 APFO 浓度达到国家一级排放标准,可直接排放,而浓缩液经过进一步处理后可回收用于生产聚四氟乙烯,整个处理过程成本低,效率高,可回收生产原料,经济效益高,可应用于实际工程处理中.

相比纳滤法,反渗透膜由于其膜孔径较小,表面致密,具有更好去除效果.反渗透膜耗能低,工艺简单,可截留溶解盐离子及部分有机物,对自来水中全氟化合物去除效果良好^[42-43].Tang 等^[44]利用反渗透膜这一特性对半导体工业废水进行处理,发现几种不同反渗透膜对废水中 PFOS 截留率均达到 99%,同时废水中异丙醇对膜通量有一定影响,故利用反渗透膜处理半导体工业废水实际应用中应根据目标污染物浓度选择相应反渗透膜,同时预处理消除异丙醇的影响.

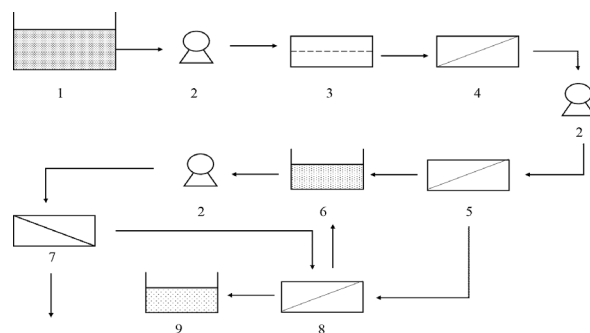


图 2 二级纳滤处理低浓度全氟辛酸铵废水工艺流程^[46]

Fig.2 Treatment of low concentration ammonium perfluorooctanoate wastewater by two stage nanofiltration

1:废水存储池 2:泵 3:过滤单元 4:微滤装置 5:一级纳滤装置 6:一级纳滤透过液存储池 7:二级纳滤装置 8:一、二级纳滤浓缩液存储池 9:二级纳滤透过液存储池

单独使用膜处理工艺处理 PFCs 废水存在二次污染问题,且能耗较大,工艺流程复杂,所以越来越多研究学者将膜处理技术与其他处理方法联合,达到净化废水的目的.南碎飞等^[45]将纳滤与泡沫分离技术结合处理聚四氟乙烯生产过程中产生的全氟辛酸铵废水.预处理的废液进入泡沫分离塔,分离后的稀液进入膜分离装置进行纳滤,总去除率高达 91%;而分离出的泡沫消泡后可回收利用.整个处理流程能耗小、效率高,可用于实际废水处理.Tsai 等^[46]利用电微滤装置对台湾一家电子/光电制造厂废水进行处理,电微滤过程中的电场作用可以改变微滤膜通量,而膜电位产生的电泳引力、静电斥力以及液体动力共同作用于 PFOS 和 PFOA,使其从废水中分离.除此之外,工业废水中溶解性有机物(DOM)的存在会影响膜通量,降低全氟化合物去除率.

膜分离法本质是利用物理方法对水中全氟化合物进行处理,并未对污染物结构造成影响,在净化废水同时还可回收利用原料,但膜分离方法在实际应用中易造成膜污染导致处理效率降低,故可与其它处理方法联合对工业废水进行处理.除此之外,实际工业废水成分复杂,其中溶解性有机物由于粒径原因可能影响膜通量,从而降低全氟化合物去除率,在实际应用时应预处理降低其它有机物的影响.

2.3 高级氧化法

高级氧化工艺即通过光照、超声、电解、添加催化剂等一系列手段使溶液中产生强氧化性自由

基·OH,与溶液中全氟化合物反应从而将其去除,常见高级氧化工艺包括直接光解、光催化氧化、电化学氧化、超声降解等^[42,47]电化学氧化法即在高电流密度下,使全氟化合物在阳极上直接或间接氧化从而得以去除的方法,由于其无二次污染、能效高,已被广泛用于废水处理,常用电极材料包括硼掺杂的石墨烯(BDD)、PbO₂、TiO₂等^[48-49].本课题组^[50]曾分别利用铝、不锈钢、钛和涂覆有纳米氧化锌的钛作为阳极构造电化学体系对北京市密云污水处理厂污水中全氟化合物进行去除,结果表明纳米氧化锌提高了电化学反应器对废水中全氟化合物降解效率,成为四种阳极材料中最优材料,部分全氟类化合物去除率可达 60%及以上.Schaefer 等^[51]研究了 Ti/RuO₂ 作为电化学反应器阳极对含 AFFFs 消防基地地下水处理的效果,处理过程中 PFOS 与 PFOA 降解符合一级动力学,当电流密度为 10mA/cm² 时,通电 9h,地下水中 PFOS、PFOA 去除率均达到 90%以上,大部分 PFOS、PFOA 转化为挥发性气体被回收.除此之外,BDD 作为阳极分别处理地下水、污水处理厂废水、垃圾渗滤液均有良好效果,对水样中 PFOS、PFOA 去除率均高于 70%,对于废水中 TOC 去除也有一定效果,但是该方法能耗较高^[52-54].尽管实际废水水质复杂,但以上各个研究表明,电化学氧化法可彻底去除废水中某种 PFCs,处理效率高,去除过程均遵循一级动力学,与之前实验室配水研究结果一致,但能耗较高.

表 3 不同高级氧化法对实际废水中全氟化合物的去除效率

Table 3 Removal efficiency of perfluorinated compounds in wastewater by different advanced oxidation processes

处理方法	废水来源	废水水质	去除效率(%)	参考文献
电化学氧化(纳米氧化锌电极)	污水处理厂污水	PFCs 种类多,TOC 等含量较低	部分 PFCs 达 60	[50]
电化学氧化(Ti/RuO ₂ 作阳极)	含 AFFFs 消防基地地下水	硫酸盐浓度高,包含多种 PFCs	PFOA、PFOS 均达到 90	[51]
电化学氧化(Ti ₄ O ₇ 作阳极)	离子交换树脂再生废液	TOC/氯化物含量高	PFOS:100 PFOA:100	[59]
	地下水	TOC 含量低,中性	PFOA:90	[52]
	工业废水污水处理厂	PFCs 种类多,含量高,中性	PFHpA:90;PFHxA:99 PFPeA:97;PFBA:75	[53]
电化学氧化(BDD 作阳极)	垃圾渗滤液	COD/氨氮/氯离子含量高,	PFOA:80 PFOS:75	[54]
	污水处理厂	/	PFOS:50	[55]
UV/PS 光催化氧化	半导体工业废水	/	PFOA:92 PFOS:100	[56]
超声氧化	填埋场地下水	含有少量有机化合物,中性	PFOS:90	[58]

注:“/”为未获得相关数据.

光化学氧化即在紫外光或可见光的照射下对有机物进行降解,多数情况下会添加光催化剂促使

反应发生,常见催化剂包括 H_2O_2 、过硫酸盐等.Qian 等^[55]利用紫外线/过硫酸盐(UV/PS)去除消毒后污水处理厂废水中的 PFOA,去除率约为 67%;对比发现氯离子含量较少的地表水中 PFOA 去除效率约为 80%,且反应时间较短.考虑到氯离子对光降解效率的影响,利用该方法处理实际废水时应对水中氯离子进行预处理消除影响.

臭氧氧化是通过 O_3 与水体中有机污染物直接或间接反应去除污染物的过程,臭氧分解过程中会产生 $\cdot\text{OH}$,促进反应进程.Lin 等^[56]对半导体废水进行臭氧预处理后将废液 pH 值调至 11,确保臭氧充分分解为羟基自由基,从而促进典型全氟类化合物的降解去除.研究发现,处理 6h 后,PFOA 去除率达到 92% 而 PFOS 被完全去除,pH 值也由 11 降为 6 左右,变为中性,能耗较低,去除率高,应用潜力大.

超声辐射水溶液使得超声波在水中传播形成气泡,气泡压缩时内部温度迅速升高使得水热解产生 $\cdot\text{OH}$ 与 O 、 H 原子,从而导致 PFCs 降解,反应环境要求低,降解迅速^[42,57].Cheng 等^[58]对超声降解填埋场地下水中全氟化合物进行了研究,水样中存在的挥发性有机化合物导致液面温度降低,抑制了全氟物质的分解,故与超纯水配水相比,填埋场地下水中 PFOS 降解速率与效率均较低.

高级氧化法的本质都是通过溶液中羟基自由基促进全氟污染物降解,研究表明电化学氧化、臭氧氧化、光催化氧化均可促进实际废水中羟基自由基的生成,从而去除各类工业废水中全氟类化合物,但由于实际废水成分复杂,各种高级氧化法去除机理不同,不同高级氧化工艺在处理实际废水过程中都受到水中其他有机物或无机离子不同程度的影响,对实际废水的处理效果也有所区别(图 3),表三列举了近年来相关高级氧化技术处理实际废水的研究,其中电化学处理受水中其他物质影响较小,光催化氧化由于催化剂的存在受其他有机物影响较大,除此之外臭氧氧化法对处理环境要求较高,但去除率高.尽管实际废水与实验室配水在水质方面具有非常大的区别,但研究发现实际废水处理中也符合一级动力学.实际应用高级氧化法去除废水中全氟化合物时,应根据水中离子、有机物的种类对去除率的影响选择合适的方法.

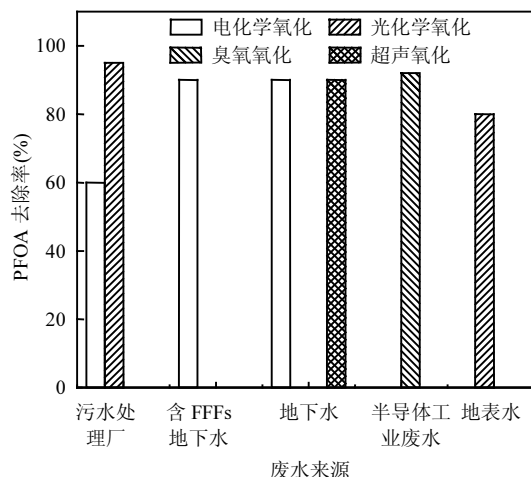


图 3 各种高级氧化法最优条件下对不同类型废水中 PFOA 去除率对比^[51-52, 55-56, 58]

Fig.3 Comparison of removal rate of PFOA in different types of wastewater under the optimal conditions of various advanced oxidation methods

2.4 生物处理法

生物处理工艺并不能将水中 PFCs 降解去除,其浓度降低主要依靠活性污泥对其吸附作用.在实际污水处理中,生物处理工艺的活性污泥对废水中全氟化合物具有一定去除效果.王凯等^[60]研究了辽宁 4 个不同污水处理厂不同处理工艺对全氟化合物的去除效果,结果表明,4 个污水处理场中 PFCs 去除主要依靠活性污泥的吸附作用,与具体微生物处理工艺形式无太大关联,其中短链全氟化合物去除率最高可达 85%,而长链去除率仅为 10%以下.范庆等^[61]通过对北京三个污水处理厂中各流程进出水中全氟化合物含量进行测定,分析得知全氟戊酸(PFPA)、全氟丁酸(PFBA)、全氟己烷磺酸(PFHxS)三类短链物质因生物降解性较差,在经过二级处理后由于活性污泥的吸附浓度有轻微降低.以上研究表明生物处理法可将部分长链全氟化合物降解为短链化合物,但并不能完全去除,实际废水中 PFCs 去除主要依靠污泥吸附作用.

2.5 其他去除技术

除了常见氧化法去除全氟化合物,利用水合电子对 PFOA 的还原作用也可使 C-F 键断裂,从而将其去除.在紫外线照射下,碘化钾光解产生水合电子,促使 PFOA 还原脱氟,Qu 等^[62]研究了通过向溶液中添加碘化钾光还原去除其中全氟化合物并将该方法用于去除江苏省特氟龙生产厂生产废水中的

PFOA.结果发现,照射 12h 后,废水中约 96%的 PFOA 被有效去除,其他全氟化合物去除效率也均在 38.3~62.0%之间,具有低能耗、高去除率等优点.F-53B 作为铬雾抑制剂大量存在于镀铬废水中,具有抗氧化性,Bao 等^[63]发现紫外线/亚硫酸盐(UV/Sulfite)还原法可完全去除镀铬废水中的 F-53B,但由于废水中其他物质的干扰,速率低于超纯水配水.

在实际处理全氟化合物废水过程中,除单独使用各种工艺外,许多学者及工厂将多种工艺联合使用,提升处理效率,降低能耗.黄俊^[64]对哈尔滨市某污水处理厂各处理工艺过程全氟化合物的含量进行测定.该污水处理厂主要包括混凝沉淀、生物降解等过程,研究发现经过初沉池、二沉池后,污水中的 PFOA 浓度分别降低约 20%和 30%,而 PFOS 浓度降低约 45%和 10%;A/O 工艺中的厌氧段对 PFOA 和 PFOS 降解率分别为 13%与 4%,BAF 工艺对 PFOA 与 PFOS 的去除率分别为 33%与 12%.由此可知在污水厂整个处理工艺流程中,相比初沉池以及二沉池对全氟化合物的去除率,生物降解工艺对其降解效果微乎其微,不能作为 PFCs 主要处理手段,但将生物降解工艺与混凝沉淀结合可有效提升 PFCs 的去除率.

2.6 典型工业废水中 PFCs 去除效率对比

表 4 列举了几类主要废水以及最优去除方法,生物处理工艺作为工业废水主要处理技术对全氟化合物有一定去除效果,但由于全氟化合物性质稳

定不易被降解,故生物法处理含 PFCs 废水主要依靠活性污泥对其的吸附作用,去除效率低;而吸附法作为 PFCs 去除技术研究中出现频率最高的方法操作简便,去除效率高,应用范围广,能耗低,但水质复杂的实际废水中的多种物质会干扰吸附材料对 PFCs 的去除,与其竞争吸附点位,随着研究深入,各种吸附材料层出不穷,但寻找选择性高、再生性能好、吸附稳定的吸附材料仍是当前研究热点;膜分离法根据全氟化合物的不同粒径选择不同膜对其进行去除,操作简便能耗低,但废水中有机物的存在会影响膜通量,降低去除效率,除此之外膜污染也是该方法的缺点之一;电化学氧化、光化学氧化、超声辐射等高级氧化法均能对实际废水中 PFCs 进行去除,去除效果可观,但部分方法受实际废水水质影响大,操作能耗较高,实际应用推广仍有较大困难.不同类型 PFCs 废水由于水质不同适用处理方法也不同,但表 4 结果表明,吸附法与膜分离技术作为较常用水处理技术成本低,去除效率高,可作为去除实际废水中 PFCs 的主要方法,但吸附剂性能以及膜分离性能会受到水质不同程度影响,故对实际废水进行预处理以及研究开发选择性强的吸附剂成为当前吸附法与膜分离技术处理实际废水中 PFCs 的关键;除此之外,将吸附法,膜分离技术与其他技术结合减轻废水中其他物质的干扰,也是去除废水中 PFCs 的可行性方法.

表 4 典型工业废水中 PFCs 最优去除技术
Table 4 Optimal removal technology of PFCs in typical industrial wastewater

废水类型	水质特点	去除方法	去除效果	优点	缺点
镀铬废水	PFOS、F53B 浓度高、各种有机、无机离子含量较高	吸附法(R-CAC)	PFOS、F-53B 去除率均 50%以上	能耗低,成本低	去除能力受废水中其他离子影响较大
垃圾渗滤液	有机物含量高、PFCs 种类多	吸附法(MAC)	多种 PFCs 去除率均 70%以上	能耗低,操作简便	去除效率受其他离子影响
全氟辛酸铵(APFO)废水	APFO 浓度较低,pH 偏高	纳滤法	97%以上	工艺简单、节能、回收率高	长期运行会出现膜污染现象
水成膜泡沫灭火液(AFFF)废水	\	吸附法(1/19-MF-VT)	PFOS 去除率 98%	对 PFOS 吸附选择性好,能耗低	\
半导体工业废水	PFOS 浓度较高同时含有异丙醇	反渗透法	90%以上	效率高、无二次污染、能耗低	受异丙醇影响较大,需预处理

注:“\”表示未获得相关数据.

3 结语

全氟化合物作为良好的表面活性剂因其疏水

疏油的特点在工业上应用日益广泛,随之带来的环境问题也日益严重不可忽视.当前关于处理含 PFCs 实际废水的研究主要涉及吸附、离子交换、膜分离

等物理方法以及电化学氧化、光催化氧化、声化学降解等化学方法。物理法通过不破坏 PFCs 结构的方法将其去除,还可对其进行回收,操作简单、成本低、经济效益高,但无法从根本上降解全氟类化合物,可能存在二次污染的问题;而化学法可将 C-F 键破坏降解 PFCs,去除较彻底,但工艺复杂,能耗较高;两类方法均不同程度上受到实际废水水质的影响,在实际应用时需根据实际废水水质情况进行处理方法选择以及预处理。

当前处理含 PFCs 工业废水的研究中多将 PFOA 与 PFOS 作为目标污染物,但其他种类全氟化合物也不同程度存在于工业废水中,且同样对生态环境与人体健康具有不利影响,故今后研究者应将除 PFOA 与 PFOS 外的其他全氟化合物考虑到目标污染物行列。

目前为止对工业废水中 PFCs 去除技术的研究中多数只观察了全氟化合物在整个过程中的变化以及去除率,但在实际应用中还需考虑工艺对废水中其他污染物的去除以及废水水质变化,在今后研究中应全面考虑处理技术对废水水质的改变。

为减轻全氟化合物环境污染,除积极寻找高效率、低成本、操作简单的全氟类化合物去除工艺外,还应积极寻找各类全氟化合物在工业生产应用中的替代品,从根源上减少环境污染。

参考文献:

- [1] Sagiv S K, Rifas-Shiman S L, Webster T F, et al. Sociodemographic and perinatal predictors of early pregnancy per- and polyfluoroalkyl substance (PFAS) concentrations [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015,49(19):11849-11855.
- [2] 祝凌燕,林加华.全氟辛酸的污染状况及环境行为研究进展 [J]. *应用生态学报*, 2008,19(5):1149-1157.
Zhu L, Lin J. Pollution trend and environmental behavior of perfluorooctanoic acid: A review. [J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2008,19(5):1149-1157.
- [3] Wang Z, Dewitt J C, Higgins C P, et al. A never-ending story of per- and polyfluoroalkyl substances (pfass) [J]. *Environmental Science and Technology*, 2017,51(5):2508-2518.
- [4] 史亚利,潘媛媛,王杰明,等.全氟化合物的环境问题 [J]. *化学进展*, 2009,21(Z1):369-376.
Shi Y, Pan Y, Wang J, et al. Perfluorinated chemicals related environmental problems [J]. *Progress in Chemistry*, 2009,21(Z1): 369-376.
- [5] Zushi Y, Takeda T, Masunaga S. Existence of nonpoint source of perfluorinated compounds and their loads in the Tsurumi River basin, Japan [J]. *Chemosphere*, 2008,71(8):1566-1573.
- [6] Hansen K J, Johnson H O, Eldridge J S, et al. Quantitative characterization of trace levels of PFOS and PFOA in the Tennessee River [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002,36(8):1681-1685.
- [7] 金一和,刘 晓,秦红梅,等.我国部分地区自来水和不同水体中的 PFOS 污染 [J]. *中国环境科学*, 2004,24(2):166-169.
Jin Y, Liu X, Qin H, et al. The status quo of perfluorooctane sulfonate (PFOS) pollution in tap water and different waters in partial areas of China [J]. *China Environmental Science*, 2004,24(2):166-169.
- [8] Mak Y L, Taniyasu S, Yeung L W Y, et al. Perfluorinated compounds in tap water from china and several other countries [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009,43(13):4824-4829.
- [9] 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 X, Shi B, Xie Y, et al. Adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) onto modified activated carbons [J]. *Environmental Science*, 2012,33(9):3132-3138.
- [10] 孙 博,马 军.离子交换树脂对水中全氟羧酸的吸附去除 [J]. *水处理技术*, 2017,(1):22-26.
Sun B, Ma J. Removal of perfluorocarboxylic acids from water by anion exchange resins [J]. *Technology of Water Treatment*, 2017,(1): 22-26.
- [11] 王 涛,李 烨,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,(7):103-108.
Wang T, Li Y, Ma W, et al. Removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) from drinking water using pmia hollow fiber nanofiltration membrane [J]. *Technology of Water Treatment*, 2015,(7):103-108.
- [12] 卓琼芳,韩 姣,魏清伟,等.电化学氧化 PFOA 阳极材料筛选及其机制研究 [C]// 2015 年中国环境科学学会学术年会论文集.
Zhuo Q, Han J, Yi Q, et al. Screening of PFOA anode materials for electrochemical oxidation and its mechanism [C]// *Proceedings of the 2015 Annual Conference of the Chinese Society of Environmental Sciences*.
- [13] 李明洁.二氧化钛和铂掺二氧化钛光催化降解全氟辛酸的机制研究 [D]. 南宁:广西大学, 2014.
Li M. Photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by TiO₂ and Pt doped TiO₂ [D]. Nanning: Guangxi University, 2014.
- [14] Zhang L, Liu J, Hu J, et al. The inventory of sources, environmental releases and risk assessment for perfluorooctane sulfonate in China [J]. *Environmental Pollution*, 2012,165:193-198.
- [15] 吴广龙,余立风,胡 乐,等.我国削减并逐步替代全氟辛烷磺酸盐 (PFOS)的策略与建议 [J]. *生态毒理学学报*, 2012,(5):17-22.
Wu G, Yu L, Hu L, et al. Strategies for eliminating production and substituting perfluorooctane sulfonate (PFOS) in china [J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2012,(5):17-22.
- [16] 樊陆欢,项 平,洪 岚.江苏省 PFOS 生产使用现状分析 [J]. *低碳世界*, 2017,(6):24-25.
Fan L, Xiang P, Hong L. Present situation analysis of perfluorooctane sulfonate (PFOS) production and use in jiangsu province [J]. *Low Carbon World*, 2017,(6):24-25.
- [17] 刘 超,胡建信,刘建国,等.镀铬企业周边全氟辛烷磺酰基化合物环境风险评价 [J]. *中国环境科学*, 2008,28(10):950-954.

- Liu C, Hu J, Liu J, et al. Environmental risk assessment of perfluorooctane sulphonate near chromium plating site [J]. *China Environmental Science*, 2008,28(10):950-954.
- [18] 朱冰春,许天明,孔小林,等.全氟异丙基苯衍生物的合成及其在新农药创制中的应用 [J]. *农药*, 2009,48(10):712-714.
- Zhu B, Xu T, Kong X, et al. Synthesis of perfluoroisopropyl benzenes and its application in the discovery of innovative chemicals [J]. *Agrochemicals*, 2009,48(10):712-714.
- [19] 余威,王鹏翔,田亮,等.PFOS 受控的公约进展及中国消防行业使用 PFOS 情况 [J]. *消防科学与技术*, 2010,(6):61-63.
- Yu W, Wang P, Tian L, et al. The latest information of the Stockholm Convention and an introduction of the using of PFOS in China fire industry [J]. *Fire Science and Technology*, 2010,(6):61-63.
- [20] FDMPS, Fire Department of Ministry of Public Security of China [M]. *China Fire Services*, 2009:420-425.
- [21] 夏晓慧,牛增元,姚鹏,等.皮革中全氟化合物检测技术研究进展 [J]. *皮革科学与工程*, 2019,29(2):36-42.
- Xia X, Niu Z, Yao P, et al. Progress in the detection technology of perfluorinated compounds in leather [J]. *Leather Science and Engineering*, 2019,29(2):36-42.
- [22] 纪涛.农药废水预处理技术及生化处理效果研究 [J]. *中国航班*, 2019,(8):103-103.
- Ji T. A study on the pretreatment technology and biochemical treatment effect of pesticide wastewater [J]. *China Flights*, 2019,(8):0103-0103.
- [23] 游伟民.皮革废水治理技术的研究进展 [J]. *皮革与化工*, 2009,(2):20-24.
- You W. Research progress in techniques of tannery wastewater treatment [J]. *Leather and Chemicals*, 2009,(2):20-24.
- [24] 刘路.纺织印染废水处理技术研究现状及进展 [J]. *上海工程技术大学学报*, 2017,31(2):174-177.
- Liu L. Research state and progress of textile printing and dyeing wastewater treatment technologies [J]. *Journal of Shanghai University of Engineering Science*, 2017,31(2):174-177.
- [25] 张盼盼.水体中持久性有机污染物 PFOS 的去除方法研究 [D]. 北京:首都经济贸易大学, 2016.
- Zhang P. Removal of persistent organic pollutants PFOS in water [D]. Beijing: Capital University of Economics and Business, 2016.
- [26] Deng S, Yu Q, Huang J, et al. Removal of perfluorooctane sulfonate from wastewater by anion exchange resins: Effects of resin properties and solution chemistry [J]. *Water Research*, 2010,44(18):5188-5195.
- [27] Punyapalakul P, Suksomboon K, Prarat P, et al. Effects of surface functional groups and porous structures on adsorption and recovery of perfluorinated compounds by inorganic porous silicas [J]. *Separation Science & Technology*, 2013,48(5):775-788.
- [28] Tang C Y, Fu Q S, Gao D, et al. Effect of solution chemistry on the adsorption of perfluorooctane sulfonate onto mineral surfaces [J]. *Water Research*, 2010,44(8):2654-2662.
- [29] Chen X, Xia X, Wang X, et al. A comparative study on sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by chars, ash and carbon nanotubes [J]. *Chemosphere*, 2011,83(10):1313-1319.
- [30] Du Z, Deng S, 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.
- [31] Du Z, Deng S, Liu D, et al. Efficient adsorption of PFOS and F53B from chrome plating wastewater and their subsequent degradation in the regeneration process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 290(15):405-413.
- [32] 孙博.离子交换与吸附及活化过硫酸盐氧化去除水中全氟有机物 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2018.
- Sun B. Removal of perfluorinated compounds in water by anion exchange and adsorption and activated persulfate oxidation [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [33] Gao Y, Deng S, Du Z, et al. Adsorptive removal of emerging polyfluoroalkyl substances F-53B and PFOS by anion-exchange resin: A comparative study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016,323: 550-557.
- [34] Du Z, Deng S, Chen Y, et al. Removal of perfluorinated carboxylates from washing wastewater of perfluorooctanesulfonyl fluoride using activated carbons and resins [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015,286:136-143.
- [35] 杜子文.吸附去除废水中全氟化合物及高选择性氟化吸附剂的研究 [D]. 北京:清华大学, 2017.
- Du Z. Adsorptive removal of perfluorinated compounds from industrial wastewater and preparation of highly selective fluorinated adsorbents [D]. Beijing: Tsinghua University, 2017.
- [36] Zhang C, Jiang S, Tang J, et al. Adsorptive performance of coal based magnetic activated carbon for perfluorinated compounds from treated landfill leachate effluents [J]. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers Process Safety & Environmental Protection Part B*, 2018,117:383-389.
- [37] Tang J, Liu Y, Su P, et al. Removal of COD, $\text{NH}_4\text{-N}$, and perfluorinated compounds from wastewater treatment plant effluent using ZnO -coated activated carbon [J]. *Water Science & Technology*, 2020,81(11):2459-2470.
- [38] 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 Y, Hu X, Zhao Y, et al. Treatment techniques for perfluorinated compounds and their alternatives [J]. *Environmental Chemistry*, 2018, 37(8):1860-1868.
- [39] Hang X, Chen X, Luo J, et al. Removal and recovery of perfluorooctanoate from wastewater by nanofiltration [J]. *Separation & Purification Technology*, 2015,145(5):120-129.
- [40] Steinle-Darling E, Reinhard M. Nanofiltration for trace organic contaminant removal: structure, solution, and membrane fouling effects on the rejection of perfluorochemicals [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008,42(14):5292-5297.
- [41] 王钦,南碎飞,窦梅.纳滤法处理低浓度全氟辛酸废水的研究 [J]. *高校化学工程学报*, 2008,(4):142-147.
- Wang Q, Nan S, Dou M. Experimental investigation on nanofiltration treatment of waste water containing low concentration ammonium perfluorooctanoate [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2008,(4):142-147.
- [42] 李垣皓,林秋凤,罗峰,等.全氟有机化合物污染近况及去除技术探讨 [J]. *水处理技术*, 2018,(9):7-11.
- Li Y, Lin Q, Dou M, et al. Removal technology and current situation of

- perfluorotyped organic compounds pollution [J]. *Technology of Water Treatment*, 2018,(9):7-11.
- [43] 高士奇,孙力平,张 浩,等.运用 GC/MS 对反渗透工艺过程中痕量有机物的去除效果考查 [J]. *中国建设信息:水工业市场*, 2009,(12):60-63.
- Gao S, Sun L, Zhang H, et al. Analysis of trace organic compounds removal effect in RO process by GC/MS [J]. *Information of China Construction. Water-Industry Market*, 2009,(12):60-63.
- [44] Tang C, Fu Q, Robertson A, et al. Use of reverse osmosis membranes to remove perfluorooctane sulfonate (PFOS) from semiconductor wastewater [J]. *environmental science & technology*, 2006,40(23):7343-7349.
- [45] 南碎飞,王 斐,王 钦,等.纳滤和泡沫分离联合处理含全氟辛酸铵废水的研究 [J]. *高校化学工程学报*, 2009,(4):167-172.
- Nan S, Wang F, Wang Q, et al. Process integration of nanofiltration and foam separation for disposal of waste water with low concentration ammonium perfluorooctanoate [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2009,(4):167-172.
- [46] Tsai Y T, Lin Y C, Weng Y H, et al. Treatment of perfluorinated chemicals by electro-microfiltration [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010,44(20):7914-7920.
- [47] Trojanowicz M, Bojanowska-Czajka A, Bartosiewicz I, et al. Advanced oxidation/reduction processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) – A review of recent advances [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 336:170-199.
- [48] Chaplin B P. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2014,16(6):1182-1203.
- [49] Sirés I, Brillas E, Oturan M, et al. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 2014,21(14):8336-8337.
- [50] Zhang C, Tang J, Peng C, et al. Degradation of perfluorinated compounds in wastewater treatment plant effluents by electrochemical oxidation with Nano-ZnO coated electrodes [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016,221:1145-1150.
- [51] Schaefer C E, Andaya C, Urtiaga A, et al. Electrochemical treatment of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) in groundwater impacted by aqueous film forming foams (AFFFs) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015,295(15):170-175.
- [52] Schaefer C E, Andaya C, Burant A, et al. Electrochemical treatment of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate: Insights into mechanisms and application to groundwater treatment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017,317(1):424-432.
- [53] Beatriz G, Sonia G, Nazely D, et al. Efficient electrochemical degradation of poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) from the effluents of an industrial wastewater treatment plant [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017,322:196-204.
- [54] Mattia P, Małgorzata S, Barbara K, et al. Electrochemical oxidation of PFOA and PFOS in landfill leachates at low and highly boron-doped diamond electrodes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020.
- [55] Qian Y, Guo X, Zhang Y, et al. Perfluorooctanoic acid degradation using uv-persulfate process: modeling of the degradation and chlorate formation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016,50(2):772-781.
- [56] Lin Y C, Panchangam S C, Chang C Y, et al. Removal of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate via ozonation under alkaline condition [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012,243:272-277.
- [57] Li P, Zhi D, Zhang X, et al. Research progress on the removal of hazardous perfluorochemicals: A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019,250(15).
- [58] Cheng J, Vecitis C D, Park H, et al. Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in landfill groundwater: environmental matrix effects [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008,42(21):8057-8063.
- [59] Liang S, Pierce Jr. R, Lin H, et al. Electrochemical oxidation of PFOA and PFOS in concentrated waste streams [J]. *Remediation the Journal of Environmental Cleanup Costs Technologies & Techniques*, 2018,28:127-134.
- [60] 王 凯,郭昌胜,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, Zhang Y, et al. Removal efficiency of perfluorinated compounds with different microbial treatment techniques [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2015,28(1):110-116.
- [61] 范 庆,邓述波,周 琴,等.城市污水处理厂中全氟化合物的存在及去除效果研究 [J]. *环境污染与防治*, 2011,33(1):43-48.
- Fan Q, Deng S, Zhou Q, et al. Occurrence and removal of perfluorinated compounds in municipal wastewater treatment plants [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2011,33(1):43-48.
- [62] Qu Y, Zhang C, Li F, et al. Photo-reductive defluorination of perfluorooctanoic acid in water [J]. *Water Research*, 2010,44(9):2939-2947.
- [63] Bao Y, Huang J, Cagnetta G, et al. Removal of F-53B as PFOS alternative in chrome plating wastewater by UV/Sulfite reduction [J]. *Water Research*, 2019,163:114907.
- [64] 黄 俊.全氟化合物的检测方法开发及在污水处理中的残留特征 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2010.
- Huang J. Analysis of perfluorinated compounds and evaluation of their fate in wastewater treatment plant [D]. Harbin:Harbin Institute of Technology, 2010.

作者简介: 张春晖(1973-),男,河北省景县人,教授,博士,主要研究方向为水污染控制工程.发表论文 40 余篇。