

DOI:10.13205/j.hjgc.202507012

方广君,李菲菲,陈吕军,等.化工园区全氟新污染物废水治理现状与对策展望[J].环境工程,2025,43(7):104-111.

FANG G J, LI F F, CHEN L J, et al. Perfluorinated compounds in chemical industrial parks: current wastewater treatment technologies and perspective management strategies[J]. Environmental Engineering, 2025, 43(7): 104-111.

化工园区全氟新污染物废水治理现状与对策展望

方广君^{1,2} 李菲菲¹ 陈吕军^{1*} 徐大山² 张冰倩¹

(1. 清华大学 环境学院, 北京 100084; 2. 中化环境控股有限公司, 北京 100000)

摘要:我国作为全球最大的氟化工产销国,面临着严峻的全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)污染问题。氟化工园区作为一个关键污染源,已成为研究和治理PFCs污染的焦点区域。系统梳理了PFCs的污染来源、污染现状,指出氟化工园区企业生产及排放易造成园区内外多环境介质PFCs的污染,其中地表水和地下水是PFCs主要的污染和迁移介质,且多数PFCs浓度随着与园区距离的增加呈下降趋势。通过多种PFCs去除技术的总结和对比,发现单一的PFCs去除技术效率不理想,亟需开发复合集成技术协同高效去除PFCs。建议氟化工园区从源头控制、末端削减和全过程监管的角度提出相应的治理建议,为氟化工业园PFCs从生产、排放、迁移和转化,到最终排入流域的全过程治理提供参考。

关键词:化工园区;氟化工产业;全氟化合物;迁移和转化;治理。

Perfluorinated compounds in chemical industrial parks: current wastewater treatment technologies and management strategies

FANG Guangjun^{1,2}, LI Feifei¹, CHEN Lyujun^{1*}, XU Dashan², ZHANG Bingqian¹

(1. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Sinochem Environment Holdings Co., Ltd., Beijing 100000, China)

Abstract: China is the world's largest producer and consumer of fluorine chemicals, yet faces severe pollution challenges from perfluorinated compounds (PFCs). As a critical pollution source, fluorine chemical industrial parks have become focal areas for PFCs research and remediation efforts. This paper systematically reviews the sources and current status of PFCs pollution, highlighting that production and discharge activities within these industrial parks are likely contributing to PFCs pollution both inside and surrounding these areas. Surface water and groundwater have been identified as the primary media for the migration and pollution of PFCs, with concentrations of most PFCs showing a decreasing trend as the distance from the park increases. Through a summary and comparison of various PFCs removal technologies, it is evident that single removal methods are inadequate. Therefore, there is an urgent need to develop integrated composite technologies to effectively eliminate PFCs. This study recommends that fluorine chemical industrial parks adopt relevant treatment strategies from the perspectives of source control, emission reduction, and comprehensive process supervision. These strategies aim to establish a framework for managing PFCs throughout the entire process, from production and discharge to migration, transformation, and final discharge into the surrounding ecosystem.

Keywords: chemical industry park; fluorine chemical industry; perfluorinated compounds; migration and conversion; treatment

收稿日期:2024-07-17; 修改日期:2024-09-20; 接收日期:2024-10-14

第一作者:方广君(1985-),男,硕士,高级工程师,主要研究方向为化工园区环境综合治理。fangguangjun@163.com

* 通信作者:陈吕军(1965-),男,教授,主要研究方向为水处理新工艺新技术应用研究。chenlj@tsinghua.edu.cn

0 引 言

全氟化合物(perfluorinated compounds, PFCs)具有极强的化学和热稳定性、疏水疏油性及强表面活性,性质稳定难以降解,具有环境持久性,会通过食物链进入人、动植物体内产生生物累积,进而产生严重的生态危害。化工园区是承载我国化工发展的主阵地^[1],是PFCs等新污染物的主要源头,因此对化工园区的氟化产业进行系统分析是PFCs研究的重要切入点^[2,3]。

氟化工产业主要是以萤石矿为源头、氢氟酸为基础原料,通过化学合成产生主要 4 大类产品:含氟聚合物、氟烷烃、含氟精细化学品和氟化盐(无机)。目前国内生产企业已超 1000 家,产值超过 2000 亿。按照石化联合会提供的数据,2022 年各省公布认定的省级化工园区 572 家,其中以氟产业为主导的化工园区(以下称氟化工园区)有 34 家,其主要地区分布及产品类型汇总见表 1。

表 1 各省已认定的氟化工园区汇总

Table 1 Summary of fluorine chemical industrial parks approved by provincial governments in China

序号	省	市	园区名称	主导产业	园区重点企业
1	江苏	常熟	江苏高科技氟化学工业园	氟聚合物、氟精细化工品、氟制冷剂	上海三爱富、理文化工
2			太仓港经济技术开发区	含氟聚合物、氟烷烃	中化蓝天
3			如东县洋口化学工业园	含氟精细化学品	优嘉植保
4			南通经济技术开发区	含氟精细化学品	先正达、江山股份
5	浙江	湖州	长兴城南工业功能区	无机氟	中化蓝天
6			杭州湾上虞经济技术开发区	氟精细化学品	中化蓝天、中欣氟材
7			武义县新材料产业园	氟化氢、氟碳化学品、无机氟	三美化工股份
8			衢州高新技术产业开发区	氢氟酸、氟碳化学品、含氟高分子材料	巨化集团、永和股份
9	山东	济南	化学原料药基地椒江区块	氟精细化学品	永太科技股份
10			济南刁镇化工产业园	氟精细化学品、无机氟、含氟聚合物	华氟化工
11			莱芜口镇化工助剂产业园	氟烷烃、含氟聚合物	东岳氟材料
12			高青化工产业园	氟精细化学品	飞源集团
13	湖北	黄冈	东岳氟硅材料产业园	无机氟、完整的氟化工产业链	东岳集团
14			聊城化工产业园	氟硅化工	鲁西化工
15			罗田经济开发区化工集中区	无机氟	中化蓝天
16			江西会昌氟盐化工产业基地	无机氟、完整的氟化工产业链	石磊氟材料
17	江西	吉安	江西新干盐化工业城	氢氟酸、无机氟	中化蓝天
18			瑞昌经济开发区码头工业城	氟精细化学品、含氟聚合物	理文化工
19			邵武市金塘工业园区	氟精细化学品	海德福、永和金塘、
20			三明吉口循环经济产业园	氟精细化学品、含氟聚合物、无机氟	三化元福、研一氟化学
21	福建	南平	明溪县工业集中区	含氟精细化学品	海斯福化工
22			清流县氟新材料产业园	氢氟酸、含氟精细化学品、完整的氟化工产业链	中欣氟材
23			漳平华寮化工集中区	含氟精细化学品	九鼎氟化工
24			顺昌金山新材料产业园	氢氟酸、含氟精细化学品、无机氟	优力特材料、腾达化工
25	辽宁	阜新	建阳精细化工产业园	氢氟酸、无机氟	金石矿业
26			辽宁阜新氟产业开发区	无机氟化物、含氟聚合物、完整的氟化工产业链	鹰鹏集团、金凯化工
27			洛阳市石化产业集聚区	无机氟	昊华科技
28			焦作市工业产业集聚区	氟化盐(无机)	多氟多
29	贵州	遵义	务川氟钡新材料产业园	无机氟化物、含氟聚合物、完整的氟化工产业链	贵萤新材料、氟钡资源
30			开阳县现代化工业园区	无机氟化物	开磷集团、安达科技
31			自贡川南新材料化工园区	含氟聚合物、含氟精细化学品	中昊晨光院、西艾氟科技
32			宜章氟化学循环工业集中区	含氟聚合物、完整的氟化工产业链	中化蓝天
33	内蒙	包头	包头达茂巴润工业园区	含氟聚合物	永和股份
34			常丰氟化高新技术园区	氟聚合物、氟精细化工品、氟制冷剂	上海三爱富

1 氟化工园区 PFCs 污染现状与治理技术

1.1 PFCs 来源及污染现状

氟化工企业排放是环境中 PFCs 的重要直接来源,较高浓度的 PFCs 及其转化产物会给周边地区带来潜在的环境生态风险^[4-6]。全氟和多氟烷基化合物

(per- and polyfluoroalkyl substances, PFASs)的主要生产方法包括电化学氟化法和调聚反应^[7]。电化学氟化法是将碳氢链烷基的酰氯或磺酰氯直接换成相应全氟烷基酰氟或磺酰氟产物,最终得到的产物是不同链长的全氟烷烃的混合物,同时还有很多直

链和支链异构体^[8]。调聚反应则是以四氟乙烯为单体进行生产,得到的主要是直链或异丙醇异构体,该方法也是目前实际生产采用的主要工艺^[9]。园区中氟化工企业的生产过程产生和排放了大量的PFCs^[10],其中园区废渣、废气和废水排放是造成周边环境PFCs污染的重要原因。Oliaei等^[11]研究表明,园区废水、废液和废渣可直接或间接进入附近的土壤,进而对周边地下水、农作物和植物造成危害。废气中的PFASs除了对当地大气造成污染,还能通过大气扩散传输到更远的地区^[12],并能以干沉降或湿沉降的方式进入周边土壤和水体介质中。另外,PFCs利用其较高的迁移能力及环境持久性,能在多种环境介质间进行迁移,从而引起PFASs污染周边土壤等环境,并在植物及农作物中富集。Jin等^[13]对江苏常州氟化工园区内及周边的土壤样品进行监测,发现园区内土壤样品中的全氟烷基羧酸盐(perfluoroalkyl carboxylates, PFCAs)浓度显著高于园区周边公路土壤,且全氟辛酸(perfluorooctanoate, PFOA)和全氟己酸(perfluorohexanoate, PFHxA)占比较高,分别为0.33~11.1 ng/g和0.42~4.43 ng/g。Bao等^[14]对辽宁阜新氟化工园区周边农业大棚土壤和农作物筛查发现,全氟丁酸(Perfluorobutyric acid, PFBA)、PFOA和全氟丁基磺酸盐(perfluorobutanesulfonate, PFBS)是主要的PFCs类别,在土壤中的含量分别为6.1, 6.8, 46 ng/g,在番茄样品中的含量分别为87, 1.7, 13 ng/g,在黄瓜样品中的含量分别为63, 2.6, 15 ng/g,其浓度与地下水中的PFAS类别和含量显著相关,也说明PFASs可以通过长期地下水灌溉进行迁移,导致土壤和蔬菜中PFCs浓度水平有显著上升。

由于PFASs具有较高的极性和水溶性,水体是其最主要的传输介质,园区污水也成为园区排放PFCs的最重要途径。Liu等^[15]研究发现,氟化工园区未被利用而被直接释放到各环境介质的PFCs中,大气中含量占23%,土壤含量占12%,水体中含量占65%。然而,目前园区污水处理厂很少考虑或设计针对PFCs去除功能的工艺单元^[16],未降解的PFCs也随之被转移到了污水处理厂的出水和剩余污泥中^[17]。Wang等^[18]发现江苏常熟某氟化工园区污水处理厂出水中包含15个类别、90种的PFCs,其中只有1个类别的PFCs浓度相比进水浓度显著下降,有4个类别的PFCs浓度均有明显上升,说明该园区污水处理厂无法有效去除PFCs。另外,该氟化工园区污水处理厂

出水中的18种PFCs在附近的长江水体中被检测到,说明周围地表水的PFCs污染极有可能与该园区末端出水排放有关。Jin等^[13]也对氟化工园区内污水厂、上下游地表水进行了筛查,污水处理厂进水中,PFCAs总浓度最高达到80900 ng/L,其中以C₄—C₈的PFCAs为主,PFCAs的浓度普遍高于全氟磺酸盐(perfluoroalkyl sulfonates, PFSA);在活性污泥中,PFCs以PFHxA和PFOA为主,PFSA中PFBS的浓度较高,达到26.7 ng/g;经过CAST生物处理后,PFCAs和PFSA的浓度均有不同程度的增加,这主要与部分PFASs前驱体被生物降解生成PFCs有关。Song等^[19]对山东淄博氟化工园区下游的小清河进行PFASs筛查和监测,发现了42种PFCs,包括六氟丙烯的四聚酸氧化物(hexafluoropropylene oxide tetramer acid, HFPO-TeA)和许多初步检测到的C₉—C₁₄全氟或多氟烷基醚羧酸的异构体酸(perfluoroether carboxylic acids, PFECAs)等,且随着河流断面与氟化工园区距离的增加,其PFASs浓度水平有较为明显的下降,说明随着距离增加沉淀、稀释及迁移等作用导致PFASs浓度降低。朱永乐^[20]对辽宁阜新2个氟化工园区周边地表水和地下水的PFCs进行了筛查,在已废弃的旧园区周边地表水与地下水中均检出了18种PFCs,最高总浓度值达到68142.16 ng/L,主要检出的PFCs的单体种类及平均浓度分别为PFBS(7153.43 ng/L)、PFOA(1284.48 ng/L)、PFBA(329.38 ng/L)、PFHxA(111.53 ng/L)等,在新的园区筛查研究中也发现,较高浓度的点位都临近消防站及园区污水处理厂。Chen等^[21]则在研究时发现氟化工业园区内外的空气、室外尘埃和地表水的PFASs浓度随着与园区距离的增加呈指数下降,而在园区38 km外的地表水中,短链PFCAs(C₂—C₄)残留仍然维持在较高浓度(3000 ng/L)。

综上,氟化工园区企业生产及排污易造成园区内外及周边地表水、地下水、土壤、空气以及农作物和植物等多环境介质PFCs的污染,其中地表水和地下水是PFCs主要的污染和迁移介质,且主要PFCs类别具有显著相关性,而多数含氟污染物浓度随着与园区距离的增加呈下降趋势。

1.2 含PFCs的废水治理技术

园区污水处理厂接收园区内工业废水、垃圾填埋场渗滤液以及消防泡沫等含PFASs的废水^[22],作为收集和排放的关键节点,园区污水处理厂中PFASs的削

减与控制是其污染治理的重要途径^[23]。传统的污水处理技术,如混凝、絮凝、沉淀、氧化、消毒,均无法有效去除水中的PFASs^[24]。目前用于废水中PFASs削减

膜分离技术被认为是水体中PFASs的有效去除技术之一,截留率通常高于90%^[25,26]。Tang等^[27]采用4种复合芳香聚酰胺考察了RO膜对半导体废水中PFOS的去除性能,在0.5~1500 mg/L的浓度范围内,PFOS截留率>99%,且截留率随着初始浓度的升高而增加。但当进水料液PFOS浓度>10 mg/L,膜通量开始显著下降,说明膜表面吸附的污染物导致了明显的膜污染。采用NF膜截留PFASs同样具有优势,由于NF膜孔径稍大于RO膜,因此对PFASs截留率有所降低,但仍然能够确保产水PFAS浓度低于检测下限^[28]。在膜分离处理过程中,PFASs化合物的截留也受到膜表面电荷的影响,研究考察了带负电荷的NF膜对阴离子PFASs化合物的截留,结果表明pH为3~10时,PFASs能够完全离解成离子形式而达到被分解的目的^[29-31]。膜分离技术是典型的物理处理方法,没有对污染物结构造成破坏,当污染物组分较为单一时有利于回收利用,而膜污染依然是实现PFASs分离效率稳定的阻碍因素,且其他溶解性有机物的存在可能使得膜污染加剧,并造成浓缩液组分复杂,影响PFASs的分离和回收。因此,在实际应用时,应考虑联合预处理技术降低非氟类污染物污染物的影响,提高PFASs的分离和回收效率。

吸附法一直是PFASs在内的多种新污染物的主要处理方法之一^[32]。PFASs阴离子中的氧原子能够与吸附剂上的一COOH和一OH等官能团发生氢键键合^[33],而氟原子也能够与吸附剂上的一OH基团形成氢键。目前常用于PFASs污染物去除的吸附材料包括碳质材料、阴离子交换树脂(IRA)、生物材料、矿物材料和分子印迹聚合物。例如,颗粒活性炭(GAC)、粉末活性炭(PAC)和生物炭在水溶液中均具有良好的PFASs吸附性能。Dudley等^[34]研究发现,PAC对8种不同的PFASs污染物均具有超过70%的去除能力,但对短链PFASs化合物(如PFBS、PFBA等)去除率则明显较低,原因可能是随着碳链的缩短,PFASs化合物疏水性降低。另有研究表明,吸附剂表面疏水性的提升会增加PFASs吸附量^[35],强疏水相互作用可以在吸附剂表面的狭窄空间中形成半胶束/胶束,且其浓度远低于临界胶束浓度,而随着PFASs化合物链长的增加,其强疏水性能会得到提升^[36]。

的技术主要有分离和破坏处理。分离技术包括膜分离和吸附,而破坏处理技术则包括等离子处理、高级氧化及还原等。

离子交换树脂用于去除PFAS同样具有较好的交换能力。研究者们对不同类型的阴离子交换树脂,包括大孔聚苯乙烯树脂、凝胶型树脂和聚丙烯酸树脂对PFASs的去除性能开展了大量研究。Deng等^[37]使用IRA910大孔树脂去除PFOA,证明了离子树脂对PFOA具有显著吸附性能。Woodard等^[38]采用Sorbix A3F离子交换树脂考察了地下水中的PFOS和PFOA的去除性能,并与采用GAC进行了对比,结果表明在污染物浓度为70 ng/L时,离子交换树脂的吸附量是GAC的4倍,达到1.66 mg/g,其主要归因于与GAC中的单一吸附机制相比,离子交换具备离子交换和疏水性强化吸附双重去除机制^[39]。此外,与活性炭相比,离子交换树脂还具备能够实现较大规模原位再生的优势^[40],有研究发现,用于降解PFOS的离子交换树脂的再生过程比GAC更快,PFOS的解吸率也更高,这一结果归因于PFOS在碳表面的吸附性能更强,从GAC深孔解吸的时间也会更长^[41]。目前,吸附技术已被证明是去除长链PFASs化合物的有效方法,但对短链PFASs需要进一步研究。值得注意的是,吸附材料对PFASs的吸附能力取决于多个关键因素,包括溶液化学性质(如pH值、共离子的存在等)、PFASs特性(如疏水性、官能团类型等),以及吸附剂特性(如表面电荷、表面积、功能基团、疏水性、孔径、聚合物构型等)。因此,还需要进一步在中试及大规模试验中优化参数和验证性能。

高级氧化法(advanced oxidation processes, AOP)是通过化学反应在废水中产生羟基自由基、硫酸根自由基、过硫酸根自由基等强化有机污染物降解,主要类型包括催化臭氧氧化、芬顿氧化、光催化氧化、电化学氧化及过硫酸盐氧化。从化学结构及元素性质分析,F本身氧化还原电位最高,具有高氧化性,且C—F键本身结构稳定,因此利用自由基氧化实现PFASs的完全矿化并不十分有效。研究证明,PFASs化合物在适宜的环境下能够被高反应性自由基有效降解为F和CO₂^[42-44]。Thompson等^[45]研究发现,在澳大利亚污水处理厂采用臭氧氧化并不能有效降解水中的PFASs。因此对PFASs化合物的完全矿化,可以考虑高级氧化工艺(如光芬顿氧化、电化学氧化和光化学氧化)的结合使用^[46]。与AOP不同,高级还原(advance reduction

processes, ARP)能够将还原剂,如(亚铁、硫化物、亚硫酸盐和碘化物)以及活化方法(超声波、紫外光、微波和电子束)相结合,产生高活性物质,降解污染物或将其矿化为毒性较小的产品,例如紫外光通过 SO_3^{2-} 和 $\text{SO}_3\cdot$ 光离子化产生水合电子,该水合电子被认为是一种极强的还原剂,可以将有毒污染物还原为对环境无害的化合物^[47,48]。Yu等^[49]研究表明,水合电子能够裂解PFASs,并产生 F^- 。然而,水合电子也会与废水中的其他污染物或清除剂相互作用,导致实际效果低于实验室研究^[50]。此外,等离子处理也是PFASs破坏处理的一种主要方法,处理系统通过释放等离子体来氧化PFASs分子^[51]。Yasuoka等^[52]应用直流等离子体处理50 mg/L的PFOA和PFOS废液,并分别获得了约55%和57%的降解效率。Singh等^[53]利用中试规模的等离子体反应器处理多种PFASs化合物,在50 min内从1.4 mg/L降解至美国EPA出水标准以下。然而PFASs化合物经等离子分解后会产生许多气态和非氟化物副产物,要进一步处理,高电压需求(高达30 kV)和运行安全问题,也可能限制等离子技术在PFASs处理中的应用。

汇总PFASs的主要处理技术及其性能优缺点比较,如表2所示。

2 氟化工园区中PFCs治理对策建议

2.1 开发更有效的PFASs治理技术

氟化工产业园的生产活动,特别是污水排放是

PFCs的主要污染来源,占比达到PFCs释放的70%~80%^[15]。如前所述,单类别的处理技术对水环境中PFASs的降解具有一定局限性,当前应该开展针对各种介质中PFASs的降解性能及降解路径研究,开发复合及集成去除技术,利用各类技术的协同作用或组合优势提升PFASs降解性能。

2.2 建立全过程的PFCs监测、评估及控制标准

在氟化工园区中,建议以产业链完整的园区为切入点,由园区管委会、环保局牵头,联合生产企业以及第三方治理单位,对园区氟产业链进行全链条全过程系统分析。首先,摸清园区企业及生产过程与PFCs关联物质生产使用的品种、数量、用途、流向等基本信息清单,详细分析PFCs产生的风险点,如企业污水、土壤和固危废,以及园区污水处理厂等。其次,开发出可靠、高效、低成本的检测方法,通过对园区PFCs的来源、去向、迁移及控制的分析,建立相应的评估机制,建立针对氟化工园区PFCs的排放标准。最后,在企业实际生产和排放中进行过程监管和监测,系统掌握PFCs的产生及排放特征。

2.3 探索以源头资源化,园区末端强化保障的控制手段,实现PFCs的零排放

鼓励含氟产品生产企业统一进入以氟产业为主导的园区,强化产业间协同,持续优化绿色化工生产工艺,极大地减少PFCs的排放。强化化学品全生命周期绿色管理,推动企业有序替代PFCs产生集中的

表 2 PFASs典型处理技术的优缺点比较

Table 2 Advantages and disadvantages of various treatment technologies for PFASs removal

处理方法	材料或设备类别	去除率/%		优点	缺点
		长链 PFASs	短链 PFASs		
膜分离技术	NF膜组件、RO膜组件	≥90	≥90	对多数PFASs去除率高; 同时去除有机物及无机盐; 占地面积小,易操作	产水量低,膜污染显著; 投资及运行成本较高; 浓缩液处置,二次污染
吸附	活性炭、生物炭	≥80	≤40	较大的pH使用范围; 低运行成本且易操作维护; 适用于长链PFASs脱除	选择性差; 吸附剂需再生和处置,再生效率低; 短链PFASs脱除效果差
离子交换	离子交换树脂	50~90	≤55	较短的反应时间; 较低的投资和运行成本; 更小的占地面积; 易于操作维护	选择性差; 价格高,需再生和处置; 对pH条件较为苛刻; 竞争污染物或离子降低处理效率
高级氧化	UV/H ₂ O ₂ 、臭氧	10~50	—	高去除率,反应速度快; 占地面积小; 能去除有机物使其直接矿化	产水量低,膜污染显著; 投资及运行成本较高; 浓缩液处置,二次污染
高级还原	UV\微波\电子束、还原剂	50~90	—	高去除率; 无浓缩液等二次污染物;	电子清除剂影响还原性能; 水合电子与其他物种相互作用; 高能耗
等离子	等离子体发生器、反应堆、扩散器、燃气泵	≥90	—	高去除率,反应速度快; 环境友好,无二次污染	高能耗; 短链PFASs脱除效果较差

注:去除率预估数值来自Yadav等^[50]研究。

工艺过程,加大清洁生产力度,以源头减量和资源化为主,全过程控制含氟污染物的产生。在园区污水处理厂末端通过技术创新,选择可行的强化保障处理技术控制PFCs排放至所在区域流域中,建设氟化工循环经济和绿色可持续发展示范园区。

3 结束语

PFCs治理是一个系统工程,氟化工园区作为关键污染源,已成为研究和治理PFCs的焦点。本文聚焦氟化工园区PFCs,通过梳理PFCs来源、污染现状以及治理技术等,指出我国PFCs污染的严峻性和防治技术创新的必要性。建议通过产业引导,即氟化学品生产企业入驻氟化工产业园区,强化氟化工园区生产过程的系统分析,建立PFCs监测、评估及控制标准体系。同时,全面深入开展技术创新,推动氟化工企业/园区加大清洁生产力度,坚持源头控制、末端削减和资源化利用等措施,最终实现PFCs生产和排放的生态安全治理体系。

参考文献

- [1] 孙伟善,戚志强,蔡恩明,等. 大力推进园区产业高质量发展的“新集结”——来自山东省化工园区整合优化的调研报告[J]. 中国石油和化工, 2020(12):23-28.
- SUN W S, QI Z Q, CAI E M, et al. Vigorously promoting the 'new assembly' of high-quality industrial development in parks: investigation report on the integration and optimization of chemical industrial parks in Shandong Province[J]. China Petroleum and Chemical Industry, 2020(12):23-28.
- [2] 白颐. 石油化工园区(企业)产业及建设发展评价与诊断[J]. 化学工业, 2017, 35(2):1-8.
- BAI Y. Evaluation and diagnosis of industry and construction development in petrochemical parks (enterprises)[J]. Chemical Industry, 2017, 35(2):1-8.
- [3] 腾名广. 世界氟化工行业的竞争态势和应对方法[J]. 有机氟工业, 2012(2):5.
- Teng M G. Competitive situation and countermeasures of world fluorochemical industry [J]. Organo-Fluorine Industry, 2012 (2):5.
- [4] ZHANG Y, ZHOU Y, Dong R, et al. Emerging and legacy per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in fluorochemical wastewater along full-scale treatment processes: Source, fate, and ecological risk [J]. Journal of Hazardous Materials, 465 (2024) 133270.
- [5] PROCOPIO N A, KARL R, GOODROW S M, et al. Occurrence and source identification of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the Metedeconk River Watershed, New Jersey [J]. Environmental science and pollution research international, 2017, 24 (35) : 27125-27135.
- [6] OLIAEI F, KRIENS D, WEBER R, et al. PFOS and PFC releases and associated pollution from a PFC production plant in Minnesota (USA) [J]. Environmental science and pollution research international, 2013, 20(4):1977-1992.
- [7] 王媛,张彭义. 全氟辛酸和全氟辛烷磺酸人体暴露途径解析及其污染控制技术[J]. 化学进展, 2010(1):210-219.
- WANG Y, ZHANG P Y. Human exposure pathways and pollution control technology of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) [J]. Progress in Chemistry, 2010(1):210-219.
- [8] LEHMLER H J. Synthesis of Environmentally relevant fluorinated surfactants - a review[J]. Chemosphere, 2005, 58(11):1471-1496.
- [9] YANG Q, XIE Y, DEPIERRE J W. Effects of peroxisome proliferators on the thymus and spleen of mice[J]. Clinical and Experimental Immunology, 2000, 122(2):219-226.
- [10] 宋璐宁,陆志波,尹志高. PFOA与PFOS环境排放与控制的综述[J]. 四川环境, 2015(34):149-153.
- SONG L N, LU Z B, YIN Z G. Review on Environmental Emission and Control of PFOA and PFOS [J]. Sichuan Environment, 2015(34):149-153.
- [11] OLIAEI F, KRIENS D, WEBER R, et al. PFOS and PFC releases and associated pollution from a PFC production plant in Minnesota (USA) [J]. Environmental Science & Pollution Research International, 2013, 20(4):1977-1992.
- [12] PREVEDOUROS K, COUSINS I T, BUCK R C, et al. Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates [J]. Chemosphere, 2006, 40(1):32-44.
- [13] JIN H, ZHANG Y, ZHU L, et al. Isomer profiles of perfluoroalkyl substances in water and soil surrounding a Chinese fluorochemical manufacturing park[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(8):11007-11016.
- [14] BAO J, LI C, LIU Y, et al. Bioaccumulation of perfluoroalkyl substances in greenhouse vegetables with long-term groundwater irrigation near fluorochemical plants in Fuxin, China [J]. Environmental Research, 2020, 188: 109751.
- [15] LIU S, JIN B, HANS PETER H, et al. The fate and transport of chlorinated polyfluorinated ether sulfonates and other PFAS through industrial wastewater treatment facilities in China [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56 (5) : 3002-3010.
- [16] APPLEMAN T D, HIGGINS C P, QUINONES O, et al. Treatment of poly- and perfluoroalkyl substances in U. S. full-scale water treatment systems [J]. Water Research, 2014, 51: 246-255.
- [17] COGGAN T L, MOODIE D, KOLOBARIC A, et al. An investigation into per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in nineteen Australian wastewater treatment plants (WWTPs) [J]. Heliyon, 2019, 5: e02316.
- [18] WANG Y, YU N, ZHU X, et al. Suspect and Nontarget Screening of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Wastewater from a Fluorochemical Manufacturing Park [J]. Environmental

- Science & Technology, 2018, 52 (19): 11007–11016.
- [19] SONG X, VESTERGREN R, SHI Y, et al. Emissions, transport, and fate of emerging per- and polyfluoroalkyl substances from one of the major fluoropolymer manufacturing facilities in China [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(17):9694–9703.
- [20] 朱永乐. 氟化工园区及周边环境中全氟化合物的污染特征及风险评价. [D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2022.
- ZHU Yongle. Pollution characteristics and risk assessment of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment of fluorochemical industrial parks and their surrounding areas [D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2022.
- [21] CHEN H, YAO Y, ZHAO Z, et al. Multimedia distribution and transfer of per- and polyfluoroalkyl substances (pfass) surrounding two fluorochemical manufacturing facilities in Fuxin, China [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(15): 8263–8271.
- [22] WANNINAYAKE D M. Comparison of currently available PFAS remediation technologies in water: A review [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 283(1–13): 111977.
- [23] BECKER A M, GERSTMANN S, FRANK H. Perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in the sediment of the Roter Main river, Bayreuth, Germany [J]. Environmental Pollution, 2008, 156 (3): 818 – 820.
- [24] SAAWARN B, MAHANTY B, HAIT S, et al. Sources, occurrence, and treatment techniques of per- and polyfluoroalkyl substances in aqueous matrices: A comprehensive review Hussain [J]. Environmental Research, 2022, 214.
- [25] KUCHARZYK K H, DARLINGTON R, BENOTTI M, et al. Novel treatment technologies for PFAS compounds: a critical review [J]. Journal of Environmental Management, 2017, 204: 757–764.
- [26] 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.
- [27] TANG C, FU Q, ROBERTSON A P, et al. Use of reverse osmosis membranes to remove perfluorooctane sulfonate (PFOS) from semiconductor wastewater [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(23): 7343–7349.
- [28] APPLEMAN T D, DICKENSON E V, BELLONA C, et al. Nanofiltration and granular activated carbon treatment of perfluoroalkyl acids [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 260: 740–746.
- [29] HANG X, CHEN X, LUO J, et al. Removal and recovery of perfluorooctanoate from wastewater by nanofiltration [J]. Separ. Purif. Technol., 2015, 145: 120–129.
- [30] STEINLE D 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.
- [31] ZENG C, TANAKA S, SUZUKI Y, et al. Impact of feed water pH and membrane material on nanofiltration of perfluorohexanoic acid in aqueous solution [J]. Chemosphere, 2017, 183: 599–604.
- [32] ZAHRA A C, REZA F. A review on per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) remediation: separation mechanisms and molecular interactions [J]. ACS ES&T Water, 2022, 2 (12): 2258–72.
- [33] OYETADE O A, VARADWAJ G B B., Nyamori V. O., et al. A critical review of the occurrence of perfluoroalkyl acids in aqueous environments and their removal by adsorption onto carbon nanotubes [J]. Reviews of Environmental Science and Biotechnology, 2018, 17(4): 603–635.
- [34] DUDLEY L A. Removal of Perfluorinated Compounds by Powdered Activated Carbon, Superfine Powder Activated Carbon, and Anion Exchange Resin. [D]. Raleigh, North Carolina: North Carolina State University, 2012.
- [35] SIRIWARDENA D P, CRIMI M, HOLSEN T M, et al. Changes in adsorption behavior of perfluorooctanoic acid and perfluorohexanesulfonic acid through chemically-facilitated surface modification of granular activated carbon [J]. Environmental Engineering Science, 2019, 36: 453–465.
- [36] DU Z, DENG S, BEI Y, Huang Q, et al. Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compoundson various adsorbents—a review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 274: 443–454.
- [37] 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.
- [38] WOODARD S, BERRY J, NEWMAN B. Ion exchange resin for PFAS removal and pilot test comparison to GAC [J]. Remediation, 2017, 27 (3): 19–27.
- [39] CONTE L, FALLETTI L, ZAGGIA A, et al. Polyfluorinated organic micropollutants removal from water by ion exchange and adsorption [J]. Chemical Engineering Transactions, 2015, 43: 2257–2262.
- [40] CHULARUEANGAKSORN P, TANAKA S, FUJII S, et al. Batch and column adsorption of perfluorooctane sulfonate on anion exchange resins and granular activated carbon [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, DOI:10.1002/app.39782.
- [41] SENEVIRATHNA S T M L D, TANAKA S, FUJII S, et al. Adsorption of perfluorooctane sulfonate (n-PFOS) onto non ion-exchange polymers and granular activated carbon: batch and column test [J]. Desalination, 2010, 260 (1–3): 29–33.
- [42] HORI H, YAMAMOTO A, HAYAKAWA E, et al. Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39 (7): 2383–2388.
- [43] PARK S, LEE L S, MEDINA V F, et al. Heat-activated

- persulfate oxidation of PFOA, 6:2 fluorotelomer sulfonate, and PFOS under conditions suitable for in-situ groundwater remediation[J]. *Chemosphere*, 2016, 145: 376–383.
- [44] REN Z, BERGMANN U, LEIVISKA T. Reductive degradation of perfluorooctanoic acid in complex water matrices by using the UV/sulfite process[J]. *Water Research*, 2021, 205: 117676.
- [45] THOMPSON J, EAGLESHAM G, REUNGOAT J, et al. Removal of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl acids at water reclamation plants in South East Queensland Australia [J]. *Chemosphere*, 2011, 82(1): 9–17.
- [46] SAAWARN B, MAHANTY B, HAIT S, et al. Sources, occurrence, and treatment techniques of per- and polyfluoroalkyl substances in aqueous matrices A comprehensive review [J]. *Environmental Research*, 2022, 214(4): 114004.
- [47] LIU X, VELLANKI B P, BATCHELOR B, et al. Degradation of 1, 2-dichloroethane with advanced reduction processes (ARPs): Effects of process variables and mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 237, 300–307.
- [48] VELLANKI B P, BATCHELOR B, ABDEL W A. Advanced reduction processes: a new class of treatment processes [J]. *Environmental Engineering Science*, 2013, 30: 264–271.
- [49] YU K, LI X, CHEN L, et al. Mechanism and efficiency of contaminant reduction by hydrated electron in the sulfite/iodide/UV process[J]. *Water Research*, 2018, 129: 357–364.
- [50] YADAV S, IBRAR I, AL-JUBOORI R A, et al. Updated review on emerging technologies for PFAS contaminated water treatment [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2022, 182: 667–700.
- [51] JIANG B, ZHENG J, QIU S, et al. Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 348–368.
- [52] YASUOK K, SASAKI K, Hayashi R. An energy-efficient process for decomposing perfluorooctanoic and perfluorooctane sulfonic acids using dc plasmas generated within gas bubbles[J]. *Plasma Sources Science & Technology*, 2011, 20(3): 034009.
- [53] SINGH R K, MULTARI N, NAU-HIX C, et al. Rapid removal of poly- and perfluorinated compounds from investigation-derived waste (IDW) in a pilot-scale plasma reactor[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(19): 11375–11382.