



高级氧化技术去除水中溴系阻燃剂的研究进展

孙家宁^{1,2}, 孙韶华², 宋娜², 辛晓东², 赵清华², 贾瑞宝²

(1. 济南大学, 山东济南 250022; 2. 山东省城市供排水水质监测中心, 山东济南 250101)

[摘要] 随着新型阻燃材料的广泛应用, 水体中已检测到溴系阻燃剂的存在。溴系阻燃剂是一种通过物理或化学方法抑制聚合物燃烧的持久性有机污染物, 在生产使用过程中可能会对环境造成污染, 并通过食物链进入人体, 作用于神经系统对人体健康产生严重影响。介绍了高级氧化技术的作用机理及特性以及其在去除溴系阻燃剂方面的应用研究进展, 阐述了光化学氧化、臭氧氧化、过硫酸盐氧化、Fenton 氧化和类 Fenton 氧化、超声降解、电化学氧化等高级氧化技术的去除机理和技术特征。综合对比了高级氧化组合工艺对溴系阻燃剂的去除效果, 并以四溴双酚 A 为例, 比较了同一条件下不同高级氧化去除技术的降解效果及优缺点, 针对目前高级氧化技术存在的问题对今后的研究方向进行了展望。

[关键词] 高级氧化; 溴系阻燃剂; 有机污染物; 去除机理; 自由基

[中图分类号] X703; X592 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)02-0019-08

Research progress of advanced oxidation technology to remove brominated flame retardants from water

SUN Jianing^{1,2}, SUN Shaohua², SONG Na², XIN Xiaodong², ZHAO Qinghua², JIA Ruibao²

(1. Jinan University, Ji'nan 250022, China; 2. Shandong Province City Water Supply
and Drainage Water Quality Monitoring Center, Ji'nan 250101, China)

Abstract: With the wide application of new flame retardant materials, bromine flame retardants have been detected in water bodies. Brominated flame retardants are persistent organic pollutants that inhibit the combustion of polymers by physical or chemical methods. They may pollute the environment during production and use, and enter into human body through the food chain, acting on the nervous system and causing serious effects on human health. The advantages and application of advanced oxidation technology in the removal of brominated flame retardants were introduced. The removal mechanism and technical characteristics of advanced oxidation technology such as photochemical oxidation, ozone oxidation, persulfate oxidation, Fenton oxidation and Fenton-like oxidation, ultrasonic degradation and electrochemical oxidation were described. The removal effects of brominated flame retardant by advanced oxidation combined processes were comprehensively compared. Taking tetrabromobisphenol A as an example, the degradation effects, advantages and disadvantages of different advanced oxidation removal technologies under the same conditions were compared. In view of the existing problems of advanced oxidation technology, the future research direction was prospected.

Key words: advanced oxidation; brominated flame retardant; organic pollutants; removal mechanism; free radicals

阻燃剂是一种通过物理或化学方法来影响聚合物反应过程从而抑制聚合物燃烧的高分子材料^[1], 主要分为添加型阻燃剂和反应型阻燃剂。添加型阻

燃剂又分为有机、无机、卤系、非卤系 4 种类型。有机阻燃剂中的溴系阻燃剂以其优越的阻燃性能被大量生产和使用。溴系阻燃剂在自然环境中非常稳

[基金项目] 山东省自然科学基金项目青年基金(ZR2019QEE022); 山东省中央引导地方科技发展资金项目(YDZX20203700001642); 济南市水务科技项目(JNSWKJ202108); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07501003); 山东省泰山学者建设工程专项(ts201712084); 泉城“5150”引才倍增计划

定,不易被降解,是一种典型的持久性有机污染物^[2]。若人类暴露于溴系阻燃剂,可能会导致生长发育障碍、甲状腺功能和神经系统紊乱,致使糖尿病、癌症发病率增加^[3]。近年来,水中溴系阻燃剂的控制与去除已成为环境领域研究的热点问题之一。

1 溴系阻燃剂来源及危害

典型溴系阻燃剂主要有多溴联苯醚(PBDEs)、六溴环十二烷(HBCDs)和四溴双酚A(TBBPA)等,其广泛应用于塑料、纺织、建筑材料、装饰材料、泡沫和电子产品的外壳中^[2]。溴系阻燃剂在使用、运输、处理过程中可能会对大气、水和土壤造成污染,从而对人类健康造成影响。Honghua LI等^[4]调查了我国7个主要流域的复合表层沉积物中HBCDs的浓度,发现其质量分数范围从低于检测限到206 ng/g(干重,下同)不等,其中长江三角洲沉积物中HBCDs浓度最高。Bingqing ZHU等^[5]从珠江三角洲地区和大鹏湾采集了表面沉积物,发现十溴二苯乙烷(1.520~1 714 ng/g)是研究区主要污染物,超过了PBDEs(8.090~595.8 ng/g)。S. MANAGAKI等^[6]调查了日本的3条河流,发现HBCDs广泛分布在河流中,质量分数范围为0.8~2 060 ng/g。J. GUSTAVSSON等^[7]研究了瑞典河水中的阻燃剂,其中流入波罗的海的阻燃剂总量估计在31 kg/d,且主要是溴系阻燃剂。

环境中的溴系阻燃剂可通过食物链富集进入动物和人体内,人体血清中已有溴系阻燃剂类物质检出。T. SCHREIBER等^[8]研究发现,溴系阻燃剂具有多种神经毒性作用,包括改变自发行为和适应能力、改变神经运动系统发育、干扰神经递质系统等。因此,对溴系阻燃剂在水环境中赋存状况、迁移转化特性及控制去除开展系统研究具有非常重要的科学价值和现实意义。典型溴系阻燃剂四溴双酚A、六溴环十二烷、多溴联苯醚的化学结构如图1所示^[9]。

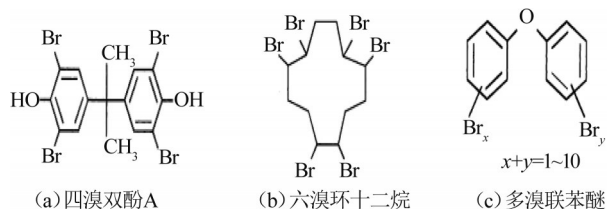
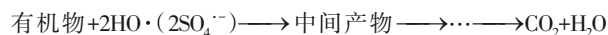


图1 典型溴系阻燃剂的化学结构图

Fig. 1 Chemical structure of typical brominated flame retardants

2 高级氧化去除特性与作用机理

目前,去除溴系阻燃剂的主要方法有生物法、物理法和化学法。其中生物法成本较低,但降解速率较慢,耗时较长;物理法主要是高温热解、燃烧和吸附,高温环境可能会产生毒性气体和有毒副产物,而高效的吸附剂成本高且制备困难;化学法成本低,降解速度快,效率高且操作简单。化学法中高级氧化技术因反应速度快、反应条件温和、处理效率高以及对有机物可实现彻底矿化的特点而被广泛应用,是目前难降解有机污染物降解领域的研究热点^[10]。高级氧化法(Advanced oxidation processes, AOPs)的概念由W. H. GLAZE等^[11]在20世纪80年代首次提出,用于水中有机污染物的降解,其利用产生的自由基,如超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、氢过氧化自由基($\text{HO}_2\cdot$)、羟基自由基($\text{HO}\cdot$)、烷氧基自由基($\text{RO}\cdot$)和硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)等,将有机物氧化降解为 CO_2 和无机离子等小分子物质^[12-13]。以具有强氧化性的 $\text{HO}\cdot$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 为例,有机物的氧化机理为:



近年来,国内外很多学者研究利用不同的高级氧化技术去除水中溴系阻燃剂,包括光化学氧化、臭氧氧化、过硫酸盐氧化、Fenton氧化和类Fenton氧化、超声降解和电化学氧化等。

2.1 光催化氧化

光催化氧化是光催化剂在吸收能量时,激发生成还原能力强的电子(e^-)和氧化能力强的空穴(h^+), O_2 被激发的 e^- 还原成 $\cdot\text{O}_2^-$,当 h^+ 迁移到光催化剂表面时, H_2O 被氧化生成 $\cdot\text{OH}$,然后,有机污染物可被 $\cdot\text{O}_2^-$ 或 $\cdot\text{OH}$ 分解^[14],从而达到去除有机污染物的效果。

相比于单一紫外光,光催化剂的加入能够更快速高效地降解溴系阻燃剂。二氧化钛(TiO_2)由于其低成本、无毒、高度稳定且具有高光催化能力的特点而成为最受欢迎的光催化剂。 TiO_2 可以固定在各种载体上,进行大规模的应用^[15]。

有研究^[16]表明,UV/ TiO_2 对溴系阻燃剂的降解效率受 TiO_2 浓度的影响,随着 TiO_2 浓度的升高,产生的活性自由基逐渐增多,从而降解效率提高;但过高的 TiO_2 浓度会导致悬浊液浊度增加,影响对光的有效利用,不利于活性自由基的生成。高亚杰等^[17]对

环境中的 HBCDs 进行了光降解研究,在紫外光的照射下,分别加入 0.10 g/L 和 0.25 g/L 的 TiO_2 , 2 h 内 HBCDs 的降解率分别达到 70% 和 60%,而在紫外光下直接光解达到相同降解率大约需要 6 h 和 3 h。所以, TiO_2 浓度过高会影响光催化过程,抑制降解效率,需要根据光催化剂以及有机污染物的性质确定最佳的浓度范围,避免影响活性自由基的产生。

光催化氧化有很高的降解率和矿化率,耗时短,氧化性较强,使用范围广,是一种降解水中有机物的有效方法。但是目前利用光催化去除水中有机污染物仍然存在光源利用率低、催化剂易失活^[18]等问题,需进一步优化改进,可通过对光催化剂改性,研究制备复合催化剂提高降解效率。

2.2 臭氧氧化

臭氧氧化反应速率快,氧化能力强,是一种有效的水处理技术。臭氧的氧化还原电位为 2.07 V,对难降解有机物的处理具有非常好的效果,主要通过分子态臭氧与有机物直接反应或通过链式反应产生 $\cdot\text{OH}$ 将难降解有机物由大分子降解成小分子^[10]。

臭氧氧化很大程度上受 pH 影响,在酸性水溶液中,由于缺乏氢氧根离子(OH^-),臭氧分解缓慢;在碱性水溶液中, OH^- 作为引发剂,使臭氧迅速分解,产生具有更高氧化电位的 $\cdot\text{OH}$,从而提高了降解率,更有效地去除 TOC^[19]。Jie ZHANG 等^[20]研究了臭氧去除

TBBPA 的效果,当 pH 为 9.0,臭氧投加量为 52.3 mg/h 时,反应 25 min 后 TBBPA 降解率为 99.3%;而当 pH 为 4~6 时,降解率仅维持在 20% 左右。因此,碱性条件更适用于臭氧氧化降解有机污染物,特别是在 pH>8 的条件下,其对有机污染物的氧化明显增强。臭氧氧化能有效去除溴系阻燃剂,但也有一些局限性,如反应具有选择性、臭氧利用率低等。

近年来,以臭氧为基础的高级氧化组合工艺逐步发展起来,有学者探究了 UV/O_3 、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 等联用技术对溴系阻燃剂的去除效果,通过紫外光以及氧化剂的加入产生更多的 $\cdot\text{OH}$,加快氧化速率,提高降解率。董洪梅^[21]采用 UV/O_3 对废水中的 2,2',4,4'-四溴联苯醚(BDE47)进行处理,60 min 后 BDE47 降解率达到 83.8%;而单独 O_3 作用时,反应 40 min 后 BDE47 降解率为 56.8%,且随反应时间延长,降解率增加不明显。范洪凯^[22]比较了几种臭氧组合工艺对实际废水中溴系阻燃剂的去除效果。实验表明, H_2O_2 的加入会促进产生氧化还原电位更高的 $\cdot\text{OH}$,而 KMnO_4 与臭氧组合时其还原产物 Mn^{2+} 和 MnO_2 可以对臭氧起催化作用,因此 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 O_3/KMnO_4 对毒性的削减效果优于 O_3 ,去除效果见表 1。 O_3/KMnO_4 对 COD 的去除效果最好且可明显改善废水的可生化性。因此,基于臭氧的组合工艺可行性强,在水处理领域起着重要的作用。

表 1 臭氧组合工艺对溴系阻燃剂的去除效果综合对比

Table 1 Comprehensive comparison of removal effect of brominated flame retardants by ozone combination process

去除方式	去除效果				$\text{BOD}_5/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	BOD_5/COD	成本/(元 $\cdot\text{t}^{-1}$)
	TBBPA	TOC 去除率/%	氨氮去除率/%	TN 去除率/%			
O_3	完全去除	50	48.8	24.2	8.43	0.27	0.1
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	完全去除	50	46.2	37.5	9.01	0.33	0.347
O_3/KMnO_4	完全去除	50	44.8	35.7	8.87	0.35	0.128

基于臭氧的组合工艺是一种环保型处理技术,在水处理工程中应用广泛,去除效果好,但是运行成本高。I. KIM 等^[23]比较了 UV/O_3 和 O_3 降解有机污染物 PPCPs 的能源消耗,发现当去除的 PPCPs 种类数量占检测到的 PPCPs 总种类数量的比例超过 90% 时, O_3 工艺只需要 $0.09 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 的能耗,而 UV/O_3 工艺需要 $1.09 \text{ kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 。相比之下, O_3 氧化可能具有更高的成本效益,但是 UV/O_3 更节约时间。

另外,臭氧在水中的低溶解度会导致臭氧利用

率低,在臭氧氧化溴系阻燃剂过程中可能会形成有毒的消毒副产物^[24]。而以臭氧为基础的高级氧化组合工艺不仅去除率高,而且矿化效果更好,已成为处理溴系阻燃剂的研究热点,但在大规模水处理应用时还需要考虑成本问题。

2.3 过硫酸盐氧化

过硫酸盐是强氧化剂,且绿色环保、稳定性好、氧化反应速度快、降解效率高。过硫酸盐氧化是指过硫酸盐($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, PS)和单过氧硫酸氢盐(HSO_5^- ,

PMS)经过活化产生具有强氧化能力的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,同时, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 H_2O 或者 OH^- 反应生成 $\cdot\text{OH}$,有机物在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 共同作用下降解^[10]。

有研究^[25]表明, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的氧化性要高于 $\cdot\text{OH}$,能使有机污染物更好地矿化,是去除水体中高浓度难降解有机物的一种高效氧化技术。Hongjiang PENG等^[26]研究发现,在 $\text{pH}=3$,过硫酸钠剂量为 0.2 mol/L 条件下处理水中十溴联苯醚(BDE209),6 h后去除率为53%。

过硫酸盐在室温下更稳定,可被热、碱、过渡金属和紫外光等活化,加快 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的产生,节约能耗。Haihong LI等^[27]通过制备生物炭载体纳米零价铁(BC-nZVI)活化过硫酸盐,nZVI具有较高的活化效率和多相催化性能,负载材料生物炭可增加nZVI的分散性和稳定性,nZVI通过酸化或氧化连续转化为 Fe^{2+} 激活PS,也可以直接与PS反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,当 pH 为3时,反应240 min后BDE209的去除率为82.06%。Jianliang SUN等^[28]采用UV/过硫酸盐法对2,2-双(溴甲基)-1,3-丙二醇(BBMP)进行氧化脱溴研究,在初始过硫酸盐剂量为 $500\text{ }\mu\text{mol/L}$, pH 为6时,BBMP脱溴率在60 min内为95%,而仅由紫外光光解60 min内脱溴率约为30%。

相比于臭氧氧化,过硫酸盐氧化适用的 pH 范围更广,在优化条件下,过硫酸盐氧化可以实现对某些难降解有机物的完全去除。但是在反应有效性、低成本和及时去除污染物方面仍然存在一些挑战,例

如氧化剂的不断添加可能会改善反应效果,但同时也可能造成资源浪费^[25]。同时,氧化过程也会受到腐殖酸(HA)、温度、 pH 的影响,需要进一步探索最佳的反应条件。

2.4 Fenton 氧化

Fenton 氧化是指 H_2O_2 在亚铁盐的催化作用下发生反应生成 $\cdot\text{OH}$,将有机物氧化和矿化,从而去除水中有机污染物的过程^[29]。Fenton 氧化降解效率和矿化效率高,操作简便,是去除有机污染物的有效方法之一。何锡辉等^[30]用Fenton法处理含阻燃剂的化工废水,在投加 $660\sim 990\text{ mg/L FeSO}_4$ 和 $27\sim 42\text{ mmol/L H}_2\text{O}_2$ 的条件下,反应5 h后COD去除率可达98.34%。Fenton 氧化的氧化效率与 pH 有关,通常在 pH 为2~4的情况下,氧化效果最好^[31]。

单一的Fenton技术虽然有效,但有一些局限性,如铁渣的过量产生造成处置困难并有可能导致二次污染、化学药品投入较高且要求 pH 范围狭窄等^[32]。因此,研究人员在Fenton试剂的基础上引入氧化剂或紫外光等进一步提高 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率,进而提高氧化效能,这种氧化方法称为类Fenton氧化^[29]。类Fenton氧化可以减少铁泥的产生和 Fe^{2+} 的输入,增强氧化能力^[14]。以改性氧化铁为基础的复合材料,具有良好的稳定性和抗干扰性,而且复合材料的比表面积大、吸附容量高、催化性能强,被广泛应用于类Fenton氧化工艺^[33-35]。表2给出了类Fenton氧化工艺中几种复合催化材料及其应用。

表2 类Fenton氧化工艺中几种复合催化材料的应用

Table 2 Application of several composite catalytic materials in Fenton-like oxidation process

催化材料	去除机理	去除效果	文献
$\text{Fe}^0\text{@C@MnFe}_2\text{O}_4$	(1)材料本身具有吸附性能,可吸附部分TBBPA;(2)可催化 H_2O_2 ,将其分解为 $\cdot\text{OH}$ 作为活性物种降解TBBPA	120 min去除率近90%	[33]
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@}\beta\text{-CD/MWCNT}$	(1)多壁碳纳米管(MWCNT)具有较大的比表面积,能够在富集TBBPA的同时提供丰富的活性位点;(2) β -环糊精($\beta\text{-CD}$)可以增强TBBPA的水溶性,并将污染物封装在内腔内;(3) Fe^{2+} 在 Fe_3O_4 表面与 H_2O_2 反应生成 $\cdot\text{OH}$,从而降解TBBPA	97%的TBBPA可以被去除	[34]
Graphene- $\text{BiFeO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-UV-EDTA}$	(1)石墨烯具有完美的二维循环平面结构,可以作为一种优良的催化剂载体;(2)复合材料石墨烯-铁酸铋(Graphene- BiFeO_3)有较大的比表面积,增大吸附容量和电子转移能力,有利于光诱导活性物质的产生	15 min TBBPA去除率达80%	[35]

总的来说,Fenton氧化和类Fenton氧化均广泛用于难降解有机污染物的去除。Fenton试剂易于储存,Fenton氧化操作简单,反应条件温和,但存在二次污染问题。类Fenton氧化可以提高有机污染物的去除率和矿化率,加快反应速度,但存在费用高、能

耗大等问题。

2.5 超声降解

超声波(US)技术是通过高温热解效应、自由基氧化效应、超临界氧化效应、机械效应等声化学效应来处理水中难降解有机污染物的一种新型水处理技

术^[36-37]。超声降解反应条件温和且操作简单,没有二次污染,但是降解效率低。

有学者^[38-40]探究了超声及超声与氧化技术联用工艺对有机污染物的去除效果,如表3所示。超声

的引入使得氧化工艺的降解效率明显提高,这是因为在超声的作用下,氧化剂不断产生大量的活性自由基,将有机污染物氧化降解。

表3 基于超声的氧化技术组合工艺去除效果对比

Table 3 Comparison of removal effects of combined oxidation technologies based on ultrasound			
工艺技术	实验条件	去除效果	文献
US	超声频率为 40 kHz,声强 0.255 W/cm ² , $\rho(4,4'-DBB)=6\text{ mg/L}$	240 min 降解率为 18%	[38]
UV/TiO ₂		240 min 降解率为 43.16%	
US-UV/TiO ₂		240 min 降解率为 78.8%	
US	超声频率 20 kHz,声强 0.16 W/cm ² , $\rho(4,4'-DBB)=10\text{ mg/L}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)=20\text{ mg/L}$	240 min 降解率为 12.1%	[39]
H ₂ O ₂		210 min 降解率为 13.9%	
US-H ₂ O ₂		180 min 降解率为 20.9%	
US	$\rho(\text{BDE-209})=20\text{ mg/L}$,pH=2,超声功率 420 W, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)=150\text{ mg/L}$	80 min 降解率为 40%	[40]
Fenton		80 min 降解率为 25%	
US-Fenton		80 min 降解率为 100%	

超声降解是一种环保无污染的降解技术,适用范围广。单独使用超声技术消耗能量大,会受声强、声波频率、温度等因素影响,降解不彻底。将超声降解技术与其他氧化技术联用,可提高氧化效率并降低中间有毒副产物的形成。

2.6 电化学氧化

电化学氧化是指利用外加电场,使污染物在电场中发生一系列物理化学反应,从而达到去除污染物的处理工艺^[2]。C. COMNINELLIS^[41]在 1994 年提出了电化学氧化机理,如图 2 所示。H₂O(或 OH⁻)在阳极放电产生吸附的·OH,吸附的·OH 可能与氧化阳极中已有的氧相互作用,氧可能从吸附的·OH 转移到氧化阳极的晶格上,形成所谓的高氧化物 MO_{x+1},从而氧化降解有机污染物。

电化学氧化法反应条件温和,兼具气浮、絮凝、

杀菌作用,反应装置简单,占地面积小,可操控性强且可二次使用^[42]。何勇^[42]以电化学电解法去除溴系阻燃剂 TBBPA,以 Ti 基 PbO₂ 电极为阳极,铁丝网为阴极,在 TBBPA 初始质量浓度为 5 mg/L,电流密度为 10 mA/cm²,电解质浓度为 5 mmol/L,pH 为 7.62 条件下,TBBPA 去除率可达 97.72%。目前电化学氧化工艺处于探索研究阶段,电极材料的导电性、溶解性、化学稳定性等方面需要进一步完善,且与其他氧化方法联用的技术和经济适用的新型电化学反应器的构建也正处于开发之中。

A. N. A. HEBERLE 等^[43]采用直接光解(DP)和光电解(PEC)技术对 2,4,6-三溴苯酚(TBP)进行去除,结果表明,直接光解虽然去除率高,但是产生了比亲本毒性更高的副产品,没有实现 TBP 的最终矿化;而光电解过程具有较高的矿化性,同时也降低了溶液毒性,表明 PEC 过程对·OH 的生成有协同作用,从而降低了 TBP 对环境的影响。

3 高级氧化技术比较

表4列出了以溴系阻燃剂TBBPA为处理对象的高级氧化技术去除效果对比情况。

由表4可知,UV/Fenton氧化对TBBPA的降解效率要高于UV/TiO₂,这是由于在紫外光照射下,钛磁铁矿表面生成的Fe(Ⅲ)可以有效地还原为Fe(Ⅱ)并同时产生·OH,再生Fe(Ⅱ)可以进一步参与Fenton反应生成·OH,使UV/Fenton体系对TBBPA的降解表现出更高的处理性能^[44]。PS有极强的氧化性,

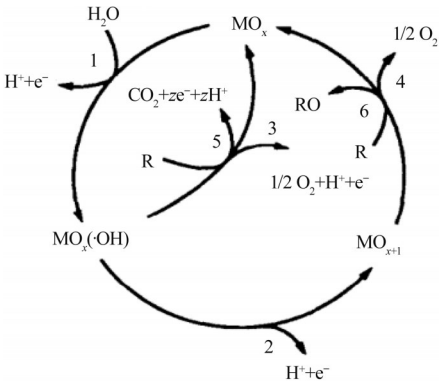


Fig. 2 阳极电化学氧化机理

Fig. 2 Mechanism of anodic electrochemical oxidation

表4 高级氧化技术去除效果对比

Table 4 Comparison of removal effects of advanced oxidation technologies

处理方法	实验条件	去除效果	文献
UV/TiO ₂	UV照射下,ρ(TBBPA)=20 mg/L,pH=6.5,25℃	240 min TBBPA降解率为58%左右	[44]
UV/Fenton	ρ(TBBPA)=20 mg/L,c(Fe _{2.02} Ti _{0.98} O ₄)=0.5 g/L,c(H ₂ O ₂)=10 mmol/L,pH=6.5	240 min TBBPA去除率在97%以上	
PS	c(TBBPA)=0.1 mmol/L,c(PS)=20 mmol/L,pH=12.0	240 min TBBPA降解率达50%~60%	[45]
UV/PS	UV照射下,c(TBBPA)=0.1 mmol/L,c(PS)=20 mmol/L,pH=12.0	240 min TBBPA降解率达80%以上	
O ₃	pH=9.0,ρ(TBBPA)=1 mg/L,ρ(O ₃)=1 mg/L	10 min TBBPA降解率达56.5%	[22]
O ₃ /H ₂ O ₂	pH=9.0,ρ(TBBPA)=1 mg/L,ρ(O ₃)=1 mg/L,n(H ₂ O ₂)/n(O ₃)=1	10 min TBBPA降解率达73.7%	
US	pH=6,ρ(TBBPA)=2 mg/L,超声(输出功率400 W)	120 min TBBPA降解率不到5%	[46]
US/SPI/Ag	pH=6,ρ(TBBPA)=2 mg/L,超声(输出功率400 W)协同SPI/Ag双金属体作用	120 min TBBPA降解率可达92.6%	

但是运行成本高,而UV/PS与PS法相比,降低了能耗,更高效稳定,相同实验条件下能够实现更高的降解率。O₃氧化适用于降解低浓度有机污染水体,氧化性强且反应具有选择性,通常在碱性条件下降解效果较好。基于O₃的高级氧化工艺O₃/H₂O₂对TBBPA的降解效果与O₃相比,有机物的去除率及O₃的利用率都有所提高,且矿化作用增强,同时H₂O₂

的加入使O₃更易分解产生反应性自由基,降低了O₃的消耗,降低了成本,更有效地控制了溴酸盐的生成。超声降解没有二次污染,单独使用时,降解率很低且消耗能量大,加入催化材料或与其他氧化技术联用后,降解率得到大幅度提升。

表5对几种高级氧化技术优缺点及适用范围进行了比较。

表5 高级氧化技术的工艺比较

Table 5 Comparison of advanced oxidation technologies

处理方法	优点	缺点	适用范围
UV/TiO ₂	操作简单,反应条件温和,氧化性较强,反应速度快	太阳光利用率低,催化剂易失活且不易回收,运行成本较高	适用范围广
Fenton-like	工艺简单,便于操作,矿化度高	受pH影响较大,运行成本高	适用于处理低浓度有机废水
PS	氧化性强,降解效率高	氧化能力有选择性	适用于处理高浓度有机废水
UV/PS	氧化性强,降解效率高,矿化能力好	氧化能力有选择性,受水质因素影响大	适用于处理高浓度有机废水
O ₃	氧化性强,反应速度快	运行成本高,反应选择性强	适用于处理低浓度有机废水
O ₃ /H ₂ O ₂	氧化性强,快速高效	操作复杂,易产生消毒副产物	适用于处理低浓度有机废水
US	操作简单,无二次污染,反应条件温和	能量消耗大,矿化率低,降解效率低	适用范围广
电化学	反应条件温和,兼具气浮、絮凝、杀菌作用	耗电量大,稳定性不高	适用于难降解有机废水

由表5可知,高级氧化技术有很多种,每种高级氧化技术都有各自的优点以及局限性,去除效果和适用性也不尽相同,在实际应用中,需根据实际情况选择最适宜的技术或技术组合。

4 结论与展望

目前,高级氧化技术以其降解速度快、氧化能力强、效率高等优点而成为水处理领域研究的热点,其通过产生HO·和SO₄⁻来降低水中有机污染物的毒性,可以有效地改善水环境生态。但是高级氧化技术还存在一些缺陷,比如运行成本高、易受水质条件及其他环境因素的影响、可能会生成有毒副产物、造成二次污染等。针对以上问题,可以从以下几个方面开展深入研究:

(1)开发绿色、高效的氧化剂,降低处理成本,减

少氧化剂的消耗量,避免对环境造成二次污染。

(2)发展高级氧化技术与其他技术联用技术,研发更加稳定、经济、高效的工艺技术组合,控制影响因素及能耗,降低水质条件对降解过程的影响,加快反应速率,提高降解效率。

(3)开展溴系阻燃剂降解的中间产物及最终产物的毒性控制研究,避免产生新的生态环境问题。

参考文献

[1] XIAO Feipeng, GUO Rui, WANG Jingang. Flame retardant and its influence on the performance of asphalt : A review[J]. Construction and Building Materials, 2019, 212: 841-861.

[2] 刘青青. 典型溴代阻燃剂物质的光降解技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.

LIU Qingqing. Study on the photodegradation of selected brominated flame retardants[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014.

[3] KIM Y R, HARDEN F A, TOMS L M L, et al. Health consequences

- of exposure to brominated flame retardants: A systematic review[J]. *Chemosphere*, 2014, 106: 1-19.
- [4] LI Honghua, SHANG Hongtao, WANG Pu, et al. Occurrence and distribution of hexabromocyclododecane in sediments from seven major river drainage basins in China[J]. *Journal of Environment Science*, 2013, 25(1): 69-76.
- [5] ZHU Bingqing, LAM J C W, LAM P K S. Halogenated flame retardants (HFRs) in surface sediment from the Pearl River Delta region and Mers Bay, South China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 129(2): 899-904.
- [6] MANAGAKI S, ENOMOTO I, MASUNAGA S. Sources and distribution of hexabromocyclododecanes (HBCDs) in Japanese river sediment[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2012, 14(3): 901-907.
- [7] GUSTAVSSON J, WIBERG K, RIBELI E, et al. Screening of organic flame retardants in Swedish river water[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 625: 1046-1055.
- [8] CHREIBER T, GASSMANN K, GOTZ C, et al. Polybrominated diphenyl ethers induce developmental neurotoxicity in a human in vitro model: Evidence for endocrine disruption[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2009, 118(4): 572-578.
- [9] 余娜. 水中典型溴系阻燃剂污染控制技术研究[D]. 深圳: 哈尔滨工业大学, 2015.
- YU Na. Study on pollution control technology of typical bromine flame retardants in water[D]. Shenzhen: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [10] 顾雍. 生物降解及过硫酸盐氧化去除典型酚类有机污染物的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2018.
- GU Yong. Study on the removal of typical phenolic organic pollutants by biodegradation and persulfate oxidation[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2018.
- [11] GLAZE W H, KANG J W. Advanced oxidation process. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1989, 28(11): 1580-1587.
- [12] BABU D S, SRIVASTAVA V, NIDHEESH P V, et al. Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 696: 133961.
- [13] WANG Jianlong, XU Lejin. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2012, 42(3): 251-325.
- [14] WANG Jianlong, ZHUAN Run. Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 701: 135023.
- [15] BYRNE C, SUBRAMANIAN G, PILLAI S C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(3): 3531-3555.
- [16] 黄爱珍. 十溴联苯醚的氧化降解研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2015.
- HUANG Aizhen. Study on oxidative degradation of decabromodiphenyl ether[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2015.
- [17] 高亚杰, 张炯, 颜昌宙. 水环境中六溴环十二烷的光降解研究[J]. *环境化学*, 2011, 30(3): 598-603.
- GAO Yajie, ZHANG Xian, YAN Changzhou. Photodegradation of hexabromocyclododecanes in water[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(3): 598-603.
- [18] 郭耀广. 基于光化学高级氧化技术降解水中典型卤代酚类污染物的研究[D]. 上海: 东华大学, 2014.
- GUO Yaoguang. Study on degradation of typical halogenated phenolic pollutants in water based on photochemical advanced oxidation technology[D]. Shanghai: Donghua University, 2014.
- [19] GOUNDEN A N, SOOBOO S, JONNALAGADDA S B. Simultaneous removal of 2, 4, 6-tribromophenol from water and bromate ion minimization by ozonation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 357: 415-423.
- [20] ZHANG Jie, HE Shilong, REN Haixia, et al. Removal of tetrabromobisphenol A from wastewater by ozonation[J]. *Procedia Earth & Planetary Science*, 2009, 1(1): 1263-1267.
- [21] 董洪梅. O_3 /UV 工艺降解 2, 2', 4, 4'-四溴联苯醚废水的实验研究[D]. 长沙: 湖南师范大学, 2013.
- DONG Hongmei. Experimental study on degradation of 2, 2', 4, 4'-tetrabromodiphenyl ether wastewater by O_3 /UV process[D]. Changsha: Hunan Normal University, 2013.
- [22] 范洪凯. 臭氧化组合工艺降解四溴双酚 A 特性及副产物控制[D]. 深圳: 哈尔滨工业大学, 2014.
- FAN Hongkai. Degradation characteristics and by-product control of tetrabromobisphenol A by ozonation combined process[D]. Shenzhen: Harbin Institute of Technology, 2014.
- [23] KIM I, TANAKA H. Energy consumption for PPCPs removal by O_3 and O_3 /UV[J]. *Ozone Science & Engineering*, 2011, 33(2): 150-157.
- [24] WANG Jianlong, CHEN Hai. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 704: 135249.
- [25] MATZEK L W, CARTER K E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review[J]. *Chemosphere*, 2016, 151: 178-188.
- [26] PENG Hongjiang, ZHANG Wei, LIU Lin, et al. Degradation performance and mechanism of decabromodiphenyl ether (BDE209) by ferrous-activated persulfate in spiked soil[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 307: 750-755.
- [27] LI Haihong, ZHU Fang, HE Siying. The degradation of decabromodiphenyl ether in the e-waste site by biochar supported nanoscale zero-valent iron/persulfate[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 183: 109540.
- [28] SUN Jianliang, CHEN Yu, XIANG Yingying, et al. Oxidative de-

- bromination of 2, 2-bis(bromomethyl)-1, 3-propanediol by UV/persulfate process and corresponding formation of brominated by-products[J]. *Chemosphere*, 2019, 228: 735-743.
- [29] 鲁金凤, 郭文娟, 郭晓燕, 等. 高级氧化技术降解微囊藻毒素的研究进展[J]. *水处理技术*, 2010, 36(4): 14-18.
- LU Jinfeng, GUO Wenjuan, GUO Xiaoyan, et al. Research progress of microcystins degradation by advanced oxidation technology[J]. *Water Treatment Technology*, 2010, 36(4): 14-18.
- [30] 何锡辉, 王睿, 彭昌荣, 等. 阻燃剂废水的处理研究[J]. *化学研究与应用*, 2005, 17(6): 749-752.
- HE Xihui, WANG Rui, PENG Changrong, et al. Study on the treatment of flame retardant wastewater[J]. *Chemical Research and Application*, 2005, 17(6): 749-752.
- [31] 曹煜彬, 杨洪晓, 朱祥伟. 高级氧化工艺降解水体中PPCPs的研究进展[J]. *水处理技术*, 2017, 43(6): 18-23.
- CAO Yubin, YANG Hongxiao, ZHU Xiangwei. Research progress of advanced oxidation process for degradation of PPCPs in water[J]. *Water Treatment Technology*, 2017, 43(6): 18-23.
- [32] BELLO M M, ABDUL A A R, ASGHAR A. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2019, 126: 119-140.
- [33] HE Fu, JI Yong, WANG Yang, et al. Preparation of bifunctional hollow mesoporous $\text{Fe}^0/\text{C}/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ as Fenton-like catalyst for degradation of tetrabromobisphenol A[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 80: 553-562.
- [34] ZHANG Yimei, WU Panpan, CHEN Zhuang, et al. Synergistic effect in heterogeneous Fenton degradation of tetrabromobisphenol A by MWCNT and β -CD co-modified Fe_3O_4 [J]. *Materials Research Bulletin*, 2019, 113: 14-24.
- [35] AN Junjian, ZHU Liahua, WANG Nan, et al. Photo-Fenton like degradation of tetrabromobisphenol A with graphene- BiFeO_3 composite as a catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 219(3): 225-237.
- [36] 郭洪光, 高乃云, 姚娟娟, 等. 超声波技术在水处理中的应用研究进展[J]. *工业用水与废水*, 2010, 41(3): 1-4.
- GUO Hongguang, GAO Naiyun, YAO Juanjuan, et al. Research progress of ultrasonic technology in water treatment[J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2010, 41(3): 1-4.
- [37] YANG Lie, XUE Jianming, HE Liuyang, et al. Review on ultrasound assisted persulfate degradation of organic contaminants in wastewater: Influences, mechanisms and prospective[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122146.
- [38] 张萍, 季彩宏, 韩萍芳, 等. 超声协同 TiO_2 光催化降解 4, 4'-二溴联苯[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(8): 145-149.
- ZHANG Ping, JI Caihong, HAN Pingfang, et al. Photocatalytic degradation of 4, 4'-dibromobiphenyl by ultrasonic assisted TiO_2 [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4(8): 145-149.
- [39] 王磊, 朱勇军, 吕效平. 有机溶剂中 4, 4'-二溴联苯的超声降解[J]. *南京工业大学学报: 自然科学版*, 2007(2): 102-105.
- WANG Lei, ZHU Yongjun, LÜ Xiaoping. Ultrasonic degradation of 4, 4'-dibromobiphenyl in organic solvents[J]. *Journal of Nanjing University of Technology: Natural Science*, 2007(2): 102-105.
- [40] DEBABRATA P, SIVAKUMAR M. Heterogeneous sono-Fenton treatment of decabromodiphenyl ether(BDE-209): Debromination mechanism and transformation pathways[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 209: 914-920.
- [41] COMNINELLIS C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment[J]. *Electrochemical Acta*, 1994, 39(11/12): 1857-1862.
- [42] 何勇. MIEX 树脂吸附-电解两步法去除水中溴代阻燃剂研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2017.
- HE Yong. Removal of brominated flame retardants from water by MIEX resin adsorption-electrolysis two-step process[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2017.
- [43] HEBERLE A N A, SILVA S W D, KLAUCK C R, et al. Electrochemical enhanced photocatalysis to the 2, 4, 6 tribromophenol flame retardant degradation[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 351: 136-145.
- [44] ZHONG Yuanhong, LIANG Xiaoliang, ZHONG Yin, et al. Heterogeneous UV/Fenton degradation of TBBPA catalyzed by titanomagnetite: Catalyst characterization, performance and degradation products[J]. *Water Research*, 2012, 46(15): 4633-4644.
- [45] GUO Yaoguang, ZHOU Jun, LOU Xiaoyi, et al. Enhanced degradation of tetrabromobisphenol A in water by a UV/base/persulfate system: Kinetics and intermediates[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 254: 538-544.
- [46] 高珊珊. 超声辅助海绵铁/银双金属对水中四溴双酚 A(TBBPA)的催化还原脱溴研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2013.
- GAO Shanshan. Degradation of tetrabromobisphenol A by granular sponge iron/silver bimetallic particles under the ultrasound irradiation[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2013.

[作者简介] 孙家宁(1996—), 硕士. E-mail: 763359092@qq.com。
通讯作者: 贾瑞宝, 博士生导师. E-mail: jiaruibao68@126.com。

[收稿日期] 2021-11-18(修改稿)