

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2024.1004

水中 6:2 氯代多氟烷基醚磺酸的催化水热降解研究

邴孝慧, 张德哲, 张莹, 潘晨雨, 丁馨怡, 于洁*

(宁波大学 土木工程与地理环境学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 为有效解决传统全氟辛烷磺酸盐(PFOS)替代品 6:2 氯代多氟烷基醚磺酸(6:2 Cl-PFESA)的巨大潜在威胁, 利用在污染物处理方面发展前景广阔的水热液化技术对其进行降解, 通过催化剂筛选、反应 pH 值和温度条件的选择, 对水热液化降解 6:2 Cl-PFESA 反应体系进行优化。选择了 10 种催化剂考察 6:2 Cl-PFESA 的水热液化降解和脱氟效果, 从中优选出氧化铜(CuO)、零价铁(Fe)、羟基氧化铁(FeOOH), 并考察了不同 pH 值和温度对 6:2 Cl-PFESA 降解和脱氟效果的影响。结果显示, 在 350 ℃、pH=11 时, 各类催化剂对 6:2 Cl-PFESA 的降解和脱氟效果同时达到最好。此外, 还通过中间体测定推导出 6:2 Cl-PFESA 降解路径。最终结果将为水中 6:2 氯代多氟烷基醚磺酸的水热液化降解提供技术支撑和理论基础。

关键词: 6:2 氯代多氟烷基醚磺酸; 水热液化; 催化剂; 降解; 脱氟

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2025) 03-0072-07

随着传统全氟辛烷磺酸盐(PFOS)被禁用, 6:2 氯化聚氟烷基醚磺酸盐(6:2 Cl-PFESA, 商品名 F-53B)此类新兴 PFAS 作为 PFOS 的替代品逐渐进入市场, 特别是在金属电镀行业^[1-4]。中国是 6:2 Cl-PFESA 主要生产国之一, 其在中国使用时间已超过 40 a。Li 等^[5]对中国 31 个住宅区土壤进行采样, 研究发现 6:2 Cl-PFESA 的检测频率和质量分数分别为(98.9%和(216±306) pg·g⁻¹), 高于 PFOS(85.4%和(193±502) pg·g⁻¹), 表明 6:2 Cl-PFESA 在中国的积累和使用量已超过了 PFOS。同时, 6:2 Cl-PFESA 在大气、水体、沉积物甚至动植物和人体中皆被广泛检出^[6]。此外, 6:2 Cl-PFESA 可能还具有比 PFOS 更强烈的肝毒性和致癌性^[7]。因此, 针对于 6:2 Cl-PFESA 的降解研究十分具有必要性。

常见去除 PFAS 的方法有吸附法、离子交换法、膜分离法、声解、光解、电解、热解化学以及生物处理等^[8-10], 但这些方法皆存在一定局限性。如吸附法、离子交换法、膜分离法只是将 PFAS 进行转移, 而非降解; 声解、光解、电解在特定条件下能

取得一定处理效果, 但在实际应用中受水体水质、PFAS 种类、浓度等影响较大^[11-15]; 生物处理技术目前尚不成熟, PFAS 在处理过程中反应活性较低, 且生物去除过程复杂, 并受微生物种群、氟原子数量、PFAS 基团等因素影响^[16]。因此亟需开发更加高效可行的 PFAS 降解技术。

水热液化技术是一种十分有应用前景的新兴污染物处理技术, 为污染物去除和降低处理能耗提供了新的发展路径。在高温、高压环境下(250~350 ℃, 10~25 MPa), 水的介电常数从 25 ℃时的 80 左右降至 350 ℃时的 20 以下, 处于亚临界状态的水可以成为有效的酸碱催化反应介质, 非常有利于 PFAS 的去除^[17]。研究显示在水热体系中, 随着反应温度升高, 不同种类 PFAS 表现出不同的降解趋势; 同一温度下, 6:2 Cl-PFESA 相较于六氟环氧丙烷二聚酸(GenX)、4,8-二氧杂-3H-全氟壬酸铵(ADONA)这些新兴 PFAS 更具热抵抗性, 同时, 添加合适催化剂还能进一步促进 PFAS 的降解^[18-19]。此外, 水热体系中的 pH 值也会影响 PFAS 的降解

收稿日期: 2024-10-17

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金(51978343); 国家级大学生创新创业训练计划项目(202411646047)

第一作者: 邴孝慧, 硕士研究生, 主要研究方向: 市政污泥处理与资源化。E-mail: 2826429232@qq.com

*通信作者: 于洁, 博士/教授, 主要研究方向: 固体废物处理与资源化。E-mail: yujie@nbu.edu.cn

和脱氟^[20]。因此, 为进一步提高水热体系中 PFAS 的降解率和脱氟率, 寻找高效性能催化剂以及优化温度、pH 值等反应条件具有一定的研究价值。

以新兴磺酸基类 PFAS——6:2 Cl-PFESA 为研究对象, 在水热体系中分别加入 10 种催化剂, 从中优选出 3 种, 并探究了催化剂、pH 和温度对 6:2 Cl-PFESA 降解和脱氟的联合影响, 推导出 6:2 Cl-PFESA 降解路径。旨在选择能有效处理 6:2 Cl-PFESA 的催化剂, 优化反应条件, 实现 6:2 Cl-PFESA 的高效降解和脱氟。期待为水热液化降解水中 PFAS 提供路径参考, 为寻找合适的催化剂和反应条件以提高 PFAS 的降解和脱氟效果提供理论基础和技术支持。

1 材料和方法

1.1 试剂和材料

6:2 氯化多氟醚磺酸(6:2 Cl-PFESA)购买自 Wellinto Laboratories, 分子式为 C₈F₁₆ClSO₄K, 标准溶液以甲醇为溶剂。实验中所用试剂见表 1。

表 1 实验试剂

名称	分子式	CAS 号	纯度	生产厂家
氟化钠	NaF	7681-49-4	分析纯	国药
甲醇	CH ₃ OH	67-56-1	色谱纯	Fisher
氢氧化钠	NaOH	1310-73-2	分析纯	国药
盐酸	HCl	7647-01-0	分析纯	杭州高晶
总离子强度 缓冲液				广州臻萃

1.2 实验流程

水热反应在管长 10 cm, 外径 1.27 cm, 壁厚 1.651 mm, 实际容积 6.88 mL 的反应釜中进行。向微型反应釜中分别加入 0.045 g 催化剂和 3 mL 预先用 HCl 或 NaOH 调节成 pH 为 1~13 的质量浓度为 0.015、0.15 mg·L⁻¹ 的 6:2 Cl-PFESA 溶液, 使催化剂投加量达到 15 g·L⁻¹。然后将微型反应釜密封并涡旋 20 s, 称重后放入已预热至设定温度 250~350 ℃ 的高温鼓风干燥箱中反应 60 min。反应结束后取出微型反应釜, 立刻将其放置在冰袋环境中冷却至室温, 再置于干燥皿中干燥。记录微型反应釜质量, 打开微型反应釜, 释放气相产物, 将反应后的固液混合物倒至烧杯中, 用 0.45 μm 滤膜过滤后保存待测。所有反应至少重复 2 次。

1.3 分析方法

采用超高效液相色谱-串联三重四级杆质谱仪对 PFAS 的浓度进行测定, 并用 Analyst 软件(AB SCIEX)进行仪器控制、方法优化、样品运行和数据采集, 用 MultiQuant 3.0.2 进行初步分析。色谱柱采用 Waters ACQUITY UPLC@BEH C18 柱(2.1 mm × 100 mm, 1.7 μm)。采用梯度洗脱方式, 洗脱程序见表 2, 其中, 流动相 A 为甲醇, 流动相 B 为含 2 mmol·L⁻¹ 乙酸铵的甲醇水溶液(*V*_水:*V*_{甲醇}=95:5), 柱温 40 ℃, 进样体积 5 μL, 流速 0.4 mL·min⁻¹, 分析时间为 9.5 min。质谱离子源为电喷雾离子源, 氮气作为载气, 在负离子模式下进行质谱参数优化。相关工作参数见表 3(流动相单位都为体积分数)。

表 2 梯度洗脱程序

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0	40	60
0.5	40	60
3.0	80	20
5.0	95	5
7.0	95	5
7.1	40	60
9.5	40	60

表 3 仪器工作参数

参数	默认值
碰撞室入口电压/V	-10
碰撞室出口电压/V	-6
喷雾电压/V	-4 500
气帘气压力/kPa	275.84
雾化气压力/kPa	344.80
辅助气压力/kPa	379.28
离子源温度/℃	350

6:2 Cl-PFESA 降解率的计算公式如下:

$$A = 100\% - B / C \times 100\%$$
 (1)

式中: *A* 为降解率, %; *B* 为反应后溶液中 6:2 Cl-PFESA 质量浓度, mg·L⁻¹; *C* 为溶液中初始 6:2 Cl-PFESA 质量浓度, mg·L⁻¹。

用氟离子电极法测定溶液中氟离子的质量浓度, 脱氟率计算公式如下:

$$D = E / F \times 100\%$$
 (2)

式中: *D* 为脱氟率, %; *E* 为反应后溶液中氟离子质量浓度, mg·L⁻¹; *F* 为反应前 6:2 Cl-PFESA 中氟的

初始质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂筛选

图 1 为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7$ 时, 加入 10 种催化剂且水热液化 60 min 后 6:2 Cl-PFESA 的降解率情况。由图可见, 所有催化剂均对 6:2 Cl-PFESA 降解表现出促进作用。相较于 $29.94\%\pm 7.93\%$ 的对照组, 加入催化剂后, 6:2 Cl-PFESA 降解率普遍提高, 最低为 $66.07\%\pm 4.98\%$, 最高可至 100%, 其中, Fe、FeOOH、CuO 催化降解效果较好, 分别达 100%、 $95.13\%\pm 2.76\%$ 、 $94.91\%\pm 0.21\%$ 。因此, 选择降解效果最好的 Fe、FeOOH、CuO 进行后续实验。

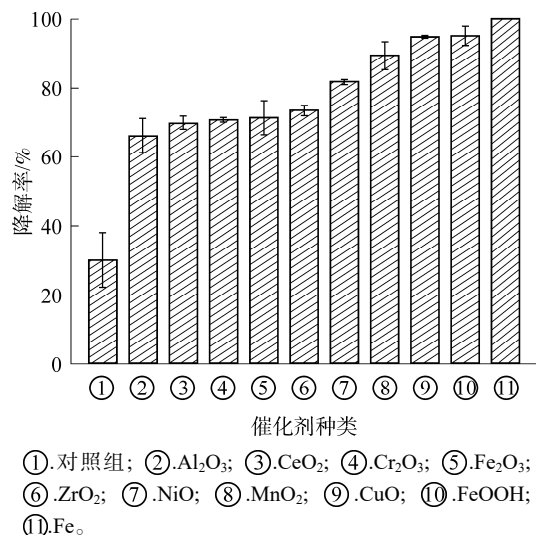


图 1 $0.15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 6:2 Cl-PFESA 在有无催化剂的水热体系中的降解情况

表 4 展示了相同反应条件下水热液化过程中加入 FeOOH、CuO 和 Fe 对 6:2 Cl-PFESA 脱氟效果的影响。从表 4 可见, 不同催化剂对 6:2 Cl-PFESA 水热脱氟起促进或抑制作用。与对照组相比, 在 pH 值为 7 的水溶液中, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, FeOOH 对 6:2

表 4 3 种催化剂对 6:2 Cl-PFESA 水热脱氟效果 单位: %

催化剂种类	脱氟率
无	6.13
FeOOH	0
CuO	3.90 ± 0.21
Fe	8.06

注: 6:2 Cl-PFESA 质量浓度为 $0.015\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

Cl-PFESA 的脱氟起完全抑制作用; CuO 同样起抑制作用, 但脱氟率仅达 $3.90\%\pm 0.21\%$; 此外, Fe 一定程度地促进了脱氟效果, 脱氟率达 8.06%。

2.2 pH 值和温度的影响

2.2.1 对 6:2 Cl-PFESA 降解的影响

图 2 为在不同 pH 值(1~11)和温度(250 、 300 、 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$)下, 对照组及分别加入 CuO、Fe、FeOOH (催化剂投加量为 $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)且水热液化 60 min 后 6:2 Cl-PFESA 的降解效果。可以看出, 6:2 Cl-PFESA 的降解率在不同 pH 、温度和催化剂作用下变化各不相同。如图 2(a)所示, 纯水体系中, 在相同温度下, 6:2 Cl-PFESA 降解率基本随着 pH 的升高呈先降低后升高的趋势, 皆在 $\text{pH}=7$ 时降解率最低, 分别为 $7.31\%\pm 0.05\%$ ($250\text{ }^{\circ}\text{C}$)、 $15.58\%\pm 0.02\%$ ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$)、 $17.93\%\pm 0.24\%$ ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$); 随后随着碱性增强, 降解效果逐渐改善, 最终在 $\text{pH}=11$ 时达到最佳, 分别达 $27.39\%\pm 0.02\%$ ($250\text{ }^{\circ}\text{C}$)、 $43.1\%\pm 0.23\%$ ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$)、 $52.53\%\pm 0.02\%$ ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$)。结果表明, 6:2 Cl-PFESA 的降解效果与 PFOS 表现出相似的规律, 在水热降解过程中存在碱性促进机制。Wu 等^[20]利用不同质量浓度 NaOH 水热处理 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PFOS 时, 发现 NaOH 质量浓度越高, PFOS 降解效率越高, 在反应 48 min 后, PFOS 质量浓度降至 $70\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下。此外在温度变化方面, 对于任意 pH 值, 降解率皆随温度的升高而升高, 这与 Zhang 等^[18]的研究结论相似。Zhang 等^[18]利用水热液化对香蒲进行实验, 发现 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水热 2 h 后, 香蒲中 6:2 Cl-PFESA 的降解率为 $38.91\%\pm 3.74\%$ (茎部)和 $24.64\%\pm 6.10\%$ (根组织), 且温度升高进一步促进了 6:2 Cl-PFESA 的降解, 在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 6:2 Cl-PFESA 的降解率提升至 100% (茎部)和 $76.17\%\pm 1.67\%$ (根组织)。

加入各类催化剂后, 6:2 Cl-PFESA 降解率在不同 pH 和温度下均有不同程度提高。相关实验研究表明, CuO、Fe 和 FeOOH 在一些特定条件下发生金属离子价态的变化和反应, 可以促进水合电子(e^-)、 $\cdot\text{OH}$ 等不同类型自由基的生成与转化, 这些自由基可以攻击 PFAS 的头基或碳氟键, 同时, 催化剂的加入也为反应提供了更多的活性位点, 从而促进 PFAS 降解与脱氟^[21-25]。如图 2(b)~(d)所示, 无论加入何种催化剂, $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温水热时的降解表现出与对照组相同趋势, 均随着 pH 的升高呈先降

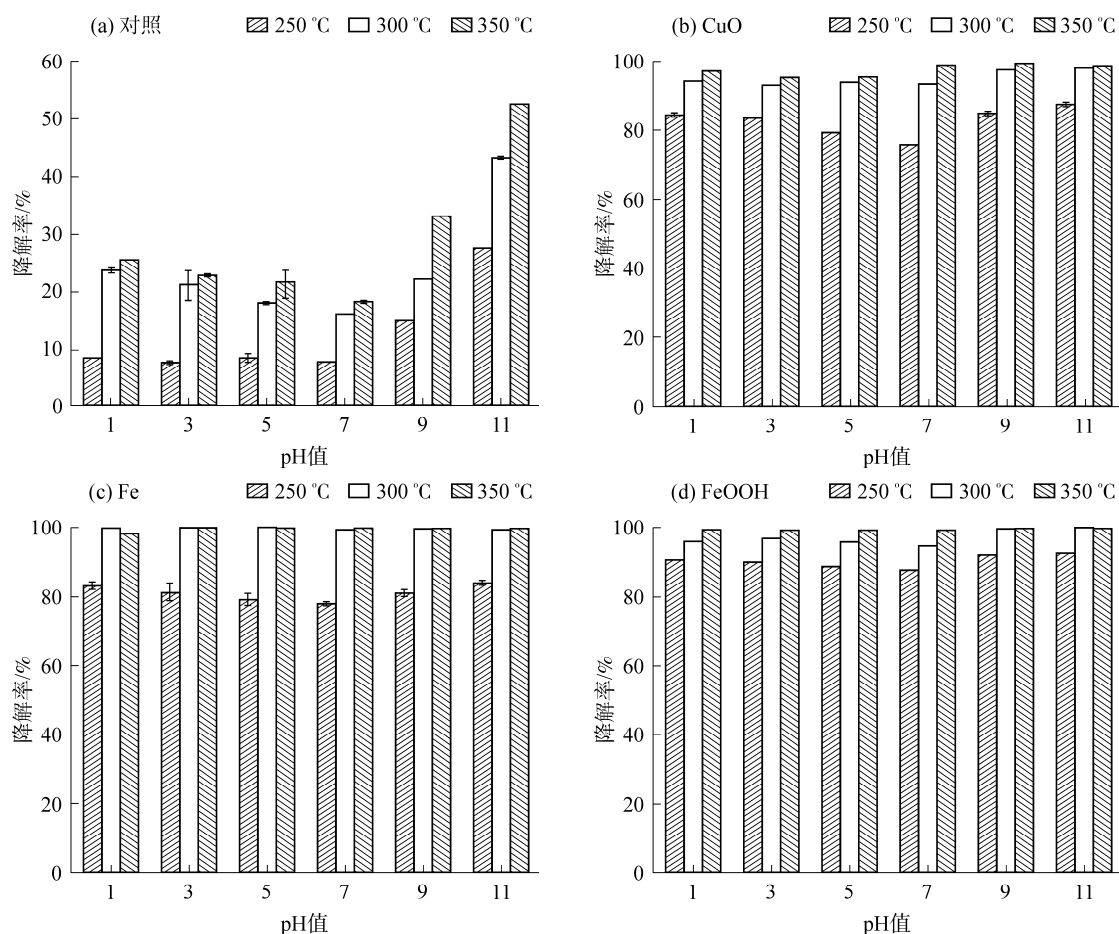


图2 不同 pH 和温度的水热体系中, 质量浓度为 $0.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 6:2 Cl-PFESA 的降解率情况

后上升趋势, 但降解率皆提高至 78% 以上。当温度达 $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 加入任意催化剂后, 降解率皆进一步提高。此时, 加入 CuO 后, 降解率提高至 93% 以上; 加入 FeOOH 时, 在 $\text{pH} > 7$ 条件下, 降解率皆达 99% 以上; 加入 Fe 时, 降解效果最好, 任意 pH 下, 降解率皆达 99% 以上。当温度升高至 $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 在 $\text{pH} > 7$ 的碱性条件下, 无论加入何种催化剂, 6:2 Cl-PFESA 皆基本降解。

综上所述, 催化剂与碱性条件和高温之间存在协同作用, 能够有效促进 6:2 Cl-PFESA 的降解, 原因可能是高温环境下, 亚临界水解离出更多的 $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$, 且碱性环境下, $\cdot\text{H}$ 更易与 OH^- 反应生成更多的 e^- 攻击 PFAS, 如式(3)~(4)^[26]。

此外, 催化剂的加入也进一步促进了反应的活跃性以及自由基的反应, 最终达到优异的降解效果。



2.2.2 对 6:2 Cl-PFESA 脱氟的影响

图 3 为不同 pH(1~11)和温度($250 \sim 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$)下, 对照组及分别加入不同催化剂, 水热液化 60 min 后 6:2 Cl-PFESA 的脱氟效果。如图 3(a)所示, 在纯水体系中, 与 6:2 Cl-PFESA 降解不同, 不论什么温度, 6:2 Cl-PFESA 在 $\text{pH}=1$ 时脱氟率皆取得最大值, 分别为 $11.36\% \pm 0.91\%$ ($250 \text{ }^{\circ}\text{C}$)、 14.47% ($300 \text{ }^{\circ}\text{C}$)、 14.39% ($350 \text{ }^{\circ}\text{C}$)。在温度变化方面, 6:2 Cl-PFESA 的脱氟趋势和降解率趋势一致, 相同 pH 下, 皆随温度的升高而升高。特别在 $\text{pH}=11$ 时, 脱氟率提升十分显著, 从 $2.39\% \pm 0.60\%$ ($250 \text{ }^{\circ}\text{C}$) 提升至 $6.72\% \pm 0.06\%$ ($300 \text{ }^{\circ}\text{C}$), 最后为 $11.61\% \pm 0.59\%$ ($350 \text{ }^{\circ}\text{C}$)。

加入催化剂后, 结果表明催化剂在不同 pH 和温度下对 6:2 Cl-PFESA 脱氟起着联合促进或抑制作用。此状况与降解效果并不一致, 推测是由于催化剂体系中产生的自由基种类和存在时间以及自由基对 PFAS 的攻击位点不同所致^[27]。当加入 CuO 时(图 3(b)), 在碱性条件下($\text{pH} > 7$), 脱氟率提升显

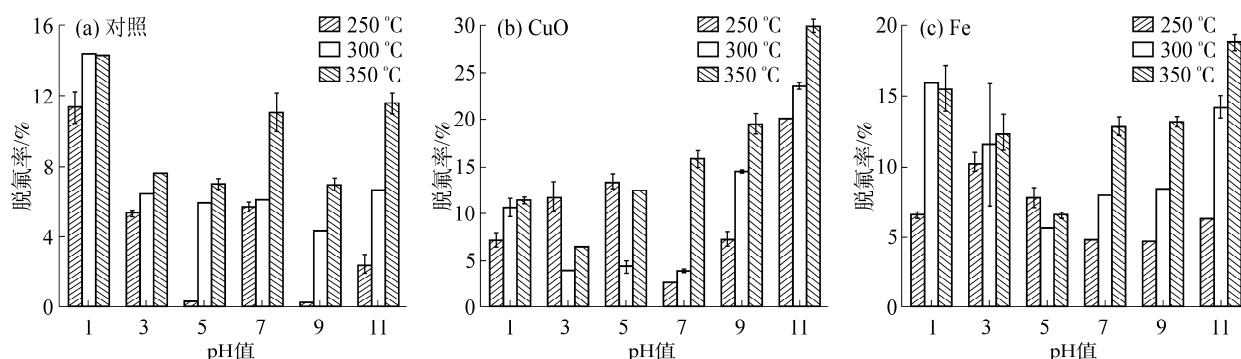


图3 不同 pH 和温度的水热体系中质量浓度为 $0.15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 6:2 Cl-PFESA 的脱氟率

著,且皆随温度的升高而升高,在 $\text{pH}=11$ 、 350°C 取得最大值($29.83\% \pm 0.64\%$)。加入 Fe 时(图 3(c)),相较于对照组,Fe 同样在 $\text{pH}>7$ 的碱性环境中对脱氟率有明显提升效果,同样在 $\text{pH}=11$ 、 350°C 取得最大值($18.92\% \pm 0.61\%$)。可能是因为 Fe 的活性较

高,自身在酸性水热体系中更容易反应或转化^[28]。

尽管部分条件下的脱氟效果并不理想,但在碱性高温环境下,脱氟率得到有效提升,且催化剂的加入进一步促进了 6:2 Cl-PFESA 的脱氟,表明部分催化剂与碱性高温环境对处理 6:2 Cl-PFESA 具有协同脱氟效果。

2.3 降解路径

利用超高效液相色谱-串联三重四级杆质谱仪对降解产物进行检测,分析发现存在中间产物 $\cdot\text{OC}_3\text{F}_6$ ($m/z=165.9$),表明 6:2 Cl-PFESA 在水热体系中进一步降解发生在第 3 个碳原子和第 4 个碳原子间,因此提出 6:2 Cl-PFESA 可能的降解路径(图 4)。首先,在 NaOH 、 $\cdot\text{OH}$ 、 e^- 作用下,6:2 Cl-PFESA 中不稳定的氯原子被羟基自由基取代,转化为 $\text{HO}(\text{CF}_2)_6\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3^-$,接着 $\text{HO}(\text{CF}_2)_6\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3^-$ 进一步分解为 $\text{HO}(\text{CF}_2)_3\text{H}$ 和 $\text{H}(\text{CF}_2)_3\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3^-$,然后不断脱去 CF_2 单元,生成 $\text{HCF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3^-$,最终降解为 SO_3^{2-} 和 H^+ 等^[18,29-30]。

3 结论

利用水热液化与催化剂的结合方法有效地提高了 6:2 Cl-PFESA 降解率和脱氟率。优选出 CuO 、Fe 和 FeOOH ,在 $\text{pH}=11$,温度为 350°C 条件下,三者的催化降解和脱氟效果同时达到最佳。其中,催化剂的作用主要有促进自由基生成、转化和提供更多的反应位点;碱的主要作用为促进更多 e^- 的生成。笔者的研究为水热液化降解水中 6:2 Cl-PFESA 提供了重要思路 and 理论支持,同时也为水热液化过程中催化剂的选取提供了思路创新和数据支撑。未来研究需要对催化剂作用机理、6:2 Cl-PFESA 中间产物的鉴定、对其他 PFAS 降解和脱氟的影响以

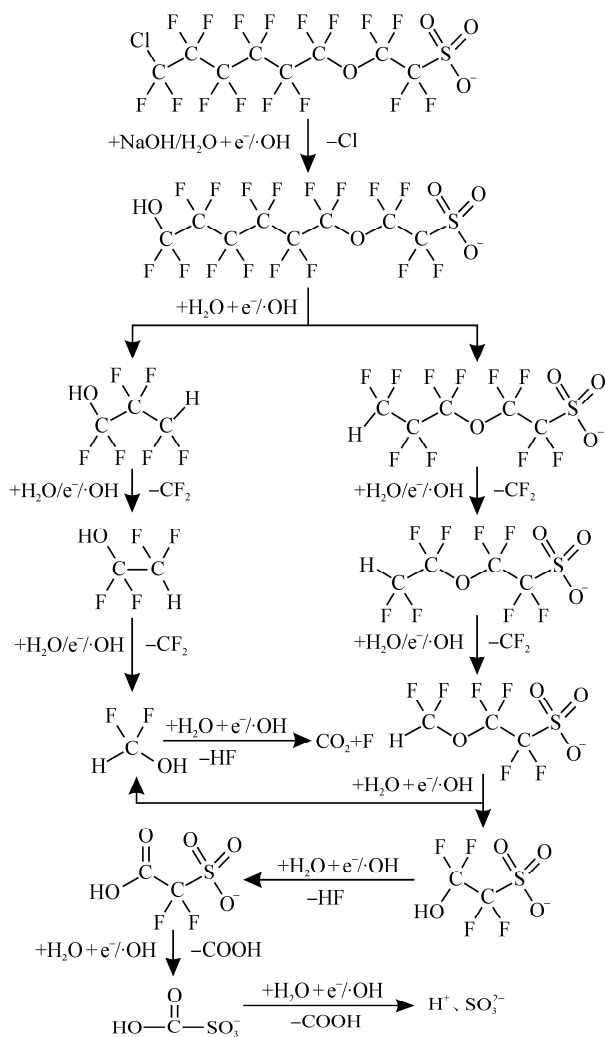


图4 6:2 Cl-PFESA 在催化水热体系中的可能降解路径

及考虑实际应用后水体中共存物质的影响进行深入挖掘。

参考文献:

- [1] LEE M J, KIM J, PARK Y K. Survey of perfluorinated compounds in consumer products by liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. *Energy & environment*, 2020, 31(4):713-729.
- [2] ANNUNZIATO K M, DOHERTY J, LEE J, et al. Chemical characterization of a legacy aqueous film-forming foam sample and developmental toxicity in zebrafish (*Danio rerio*)[J]. *Environmental health perspectives*, 2020, 128(9):97006.
- [3] VERMA S, VARMA R S, NADAGOUDA M N. Remediation and mineralization processes for per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water: a review[J]. *Science of the total environment*, 2021, 794:148987.
- [4] UNEP. Governments unite to step-up reduction on global DDT reliance and add nine new chemicals under international treaty[EB/OL]. [2024-05-15]. <http://chm.pops.int/Convention/Media/Pressreleases/COP4Geneva9May2009/tabid/542/lan>.
- [5] LI J F, HE J H, NIU Z G, et al. Legacy per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) and alternatives (short-chain analogues, F-53B, GenX and FC-98) in residential soils of China: present implications of replacing legacy PFASs[J]. *Environment international*, 2020, 135:105419.
- [6] PAN Y, WEN B, ZHANG H N. Comparison of 6:2 chlorinated polyfluorinated ether sulfonate (6:2 Cl-PFESA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) accumulation and toxicity in mung bean[J]. *Environmental pollution*, 2021, 287:117332.
- [7] HONG J W, DU K Y, JIN H B, et al. Evidence of promoting effects of 6:2 Cl-PFESA on hepatocellular carcinoma proliferation in humans: an ideal alternative for PFOS in terms of environmental health?[J]. *Environment international*, 2024, 186:108582.
- [8] BANAYAN E E, DIXIT F, ASADI Z F, et al. Ion exchange and advanced oxidation/reduction processes for per- and polyfluoroalkyl substances treatment: a mini-review[J]. *Current opinion in chemical engineering*, 2023, 42:100953.
- [9] WANG Y Q, DARLING S B, CHEN J H. Selectivity of per- and polyfluoroalkyl substance sensors and sorbents in water[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2021, 13(51):60789-60814.
- [10] 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.
- [11] MCINTYRE H, MINDA V, HAWLEY E, et al. Coupled photocatalytic alkaline media as a destructive technology for per- and polyfluoroalkyl substances in aqueous film-forming foam impacted stormwater[J]. *Chemosphere*, 2022, 291:132790.
- [12] REN Z F, BERGMANN U, LEIVISKÄ T. Reductive degradation of perfluorooctanoic acid in complex water matrices by using the UV/sulfite process[J]. *Water research*, 2021, 205:117676.
- [13] SHI H H, CHIANG S Y D, WANG Y Y, et al. An electrocoagulation and electrooxidation treatment train to remove and degrade per- and polyfluoroalkyl substances in aqueous solution[J]. *Science of the total environment*, 2021, 788:147723.
- [14] FERNANDES A, PACHECO M J, CIRÍACO L, et al. Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: present and future [J]. *Applied catalysis B: environmental*, 2015, 176/177: 183-200.
- [15] CHENG J, VECITIS C D, PARK H, et al. Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in groundwater: kinetic effects of matrix inorganics[J]. *Environmental science & technology*, 2010, 44(1):445-450.
- [16] WACKETT L P. Why is the biodegradation of polyfluorinated compounds so rare?[J]. *mSphere*, 2021, 6(5):e0072121.
- [17] PETERSON A A, VOGEL F, LACHANCE R P, et al. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub- and supercritical water technologies[J]. *Energy & environmental science*, 2008, 1(1):32-65.
- [18] ZHANG W L, CAO H M, LIANG Y N. Degradation by hydrothermal liquefaction of fluoroalkylether compounds accumulated in cattails (*Typha latifolia*)[J]. *Journal of environmental chemical engineering*, 2021, 9(4):105363.
- [19] YU J, NICKERSON A, LI Y L, et al. Fate of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) during hydrothermal liquefaction of municipal wastewater treatment sludge[J]. *Environmental science: water research & technology*, 2020, 6(5):1388-1399.
- [20] WU B R, HAO S L, CHOI Y, et al. Rapid destruction and

- defluorination of perfluorooctanesulfonate by alkaline hydrothermal reaction[J]. *Environmental science & technology letters*, 2019, 6(10):630-636.
- [21] ZHANG T, ZHANG J J, YU Y H, et al. Synthesis of CuO/GO-DE catalyst and its catalytic properties and mechanism on ciprofloxacin degradation[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(23):4305.
- [22] SONG G, ZHENG Y, ZHOU M H. The electro-Fenton/sulfite process with Fe-Mn bimetallic catalyst for diclofenac degradation at neutral pH[J]. *Journal of environmental chemical engineering*, 2024, 12(2): 112299.
- [23] PENG X X, TIAN Y, LIU S W, et al. Degradation of TBBPA and BPA from aqueous solution using organo-montmorillonite supported nanoscale zero-valent iron[J]. *Chemical engineering journal*, 2017, 309:717-724.
- [24] ZHANG T, LI C J, MA J, et al. Surface hydroxyl groups of synthetic α -FeOOH in promoting OH generation from aqueous ozone: property and activity relationship[J]. *Applied catalysis B: environmental*, 2008, 82(1/2):131-137.
- [25] YIN K K, HAO L L, LI G J. CuO nanosheets incorporated scrap steel slag coupled with persulfate catalysts for high-efficient degradation of sulfonamide from water[J]. *Environmental research*, 2023, 216:114614.
- [26] GU Y R, JIANG C C, DONG Z J, et al. Efficient PFOS decomposition in an alkaline ultrasonic system[J]. *IOP conference series: earth and environmental science*, 2021, 687(1):12009.
- [27] 巩志坚, 田原宇, 李文华, 等. 铁氧化物的热特性研究[J]. *洁净煤技术*, 2006, 12(3):95-97.
- [28] HORI H, NODA Y, TAKAHASHI A, et al. Decomposition of perfluorinated ionic liquid anions to fluoride ions in subcritical and supercritical water with iron-based reducing agents[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2013, 52(38):13622-13628.
- [29] ZHANG K L, CAO Z G, HUANG J, et al. Mechanochemical destruction of Chinese PFOS alternative F-53B[J]. *Chemical engineering journal*, 2016, 286:387-393.
- [30] CAO H M, ZHANG W L, WANG C P, et al. Photodegradation of F-53B in aqueous solutions through an UV/Iodide system[J]. *Chemosphere*, 2022, 292:133436.

Catalytic hydrothermal degradation of 6:2 chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonic acid (6:2 Cl-PFESA) in water

BING Xiaohui, ZHANG Dezhe, ZHANG Ying, PAN Chenyu, DING Xinyi, YU Jie

(School of Civil & Environmental Engineering and Geography Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: As an alternative to traditional perfluorooctane sulfonate (PFOS), 6:2 chlorinated polyfluoroalkyl ether sulfonate (6:2 Cl-PFESA) also presents serious risks to human health and environment. One promising method of treating pollutants is hydrothermal liquefaction that can break down some fluoride in water. In order to accomplish the objective of efficient degradation and defluorination of 6:2 Cl-PFESA, it is necessary to investigate efficient catalysts for hydrothermal liquefaction and optimize the reaction conditions. In order to examine the removal and defluorination effect of 6:2 Cl-PFESA, ten catalysts were chosen for the hydrothermal liquefaction of this compound, with which copper oxide (CuO), zero-valent iron (Fe), and hydroxyl iron oxide (FeOOH) were identified with optimization. The impact of pH and temperature on the elimination and defluorination of 6:2 Cl-PFESA was also examined. The optimal conditions for the simultaneous breakdown and defluorination of 6:2 Cl-PFESA by all catalyst types were eventually obtained as being 350 °C and pH=11. Additionally, an intermediate determination was used to infer the breakdown process of 6:2 Cl-PFESA.

Keywords: 6:2 chloropolyfluoroalkyl ether sulfonic acid; hydrothermal; catalyst; degradation; defluorination

(责任编辑 章践立)