

# 工业废水中氯离子去除技术研究进展

张萌晰<sup>1</sup>, 姜高亮<sup>1,2</sup>, 段理哲<sup>1</sup>, 负清航<sup>1</sup>, 周国莉<sup>1</sup>, 李国胜<sup>2</sup>

(1. 郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450012; 2. 中原关键金属实验室(郑州大学), 河南 郑州 450001)

**[摘要]** 介绍工业废水中氯离子的去除原理, 综述化学沉淀法、膜分离法、离子交换法、氧化法等含氯废水处理方法的研究, 分析各种处理方法的优点及存在的主要问题, 并对不同来源废水中氯离子去除方法进行总结。研究发现, 化学沉淀法非常适合处理氯含量较高的废水以及大型工业应用。离子交换法具有吸附效率高、无污染等优点。膜分离法适合处理高氯废水, 具有操作简单和操作条件温和等优点。氧化法除Cl<sup>-</sup>效率高, 可用于处理含高浓度Cl<sup>-</sup>的废水。在常规的除氯方法基础上可以通过几种氯离子去除方法耦合的方式进而提高氯离子的去除率。

**[关键词]** 水处理; 化学沉淀法; 离子交换法; 氧化法; 膜分离法

**[中图分类号]** X703.1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 04-0084-11

## Research progress on removal methods of chloride ions in industrial wastewater

ZHANG Mengxi<sup>1</sup>, JIANG Gaoliang<sup>1,2</sup>, DUAN Lizhe<sup>1</sup>, YUN Qinghang<sup>1</sup>, ZHOU Guoli<sup>1</sup>, LI Guosheng<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450012, China;

2. Zhongyuan Critical Metals Laboratory (Zhengzhou University), Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The principle of removing chloride ions from industrial wastewater is introduced, the research on chlorine-containing wastewater treatment methods such as chemical precipitation, membrane separation, ion exchange, oxidation, etc. is reviewed, the advantages of the various treatment methods and the main problems are analyzed, and the methods of removing chloride ions from wastewater under different sources are summarized. It is found that the chemical precipitation method is very suitable for the treatment of wastewater with high chlorine content and for large-scale industrial applications. The ion exchange method has the advantages of high adsorption efficiency and non-pollution. Membrane separation is suitable for the treatment of wastewater with high chlorine content and has the advantages of simple operation and mild operating conditions. The oxidation method has the advantage of high Cl<sup>-</sup> removal efficiency and can be used to treat wastewater with high chloride content. Based on conventional dechlorination methods, the removal rate of chloride can be improved by coupling several chloride removal methods.

**Key words:** water treatment; chemical precipitation method; ion exchange method; oxidation method; membrane separation method

## 0 引言

目前生产生活中的氯离子(Cl<sup>-</sup>)主要来自化工、食品加工、采矿、机械制造、纺织和冶金等行业的工业废水排放, 以及日常生活中洗涤和消毒产品的使用<sup>[1]</sup>。水中氯离子含量增加对环境和工业生产带来了巨大影响<sup>[2]</sup>, 现今工业废水中 $\rho(\text{Cl}^-)$ 普遍大于2 000 mg/L, 尤其是冶金废水(排放量约占全国工业废水总排放量的12%左右<sup>[3]</sup>)  $\rho(\text{Cl}^-)$ 远高于2 000 mg/L, 甚至高达10 000 mg/L<sup>[4]</sup>。稀土金属冶炼行业每年排放超过20亿t的废水, 这些废水中 $\rho(\text{Cl}^-)$ 在3 000~40 000 mg/L<sup>[6]</sup>。

根据盐化工一级水排放要求,  $\rho(\text{Cl}^-)$ 必须控

制在300 mg/L以下, 此外, 世界卫生组织《饮用水质量指南》也规定, 中国、美国、欧盟和加拿大的饮用水标准中 $\rho(\text{Cl}^-)$ 的限值为250 mg/L。工业废水中的氯离子浓度需严格遵守排放限制, 因为高浓度的氯离子会造成管道设施的腐蚀和结垢<sup>[7]</sup>, LU等<sup>[8]</sup>研究表明, 90 mg/L的氯化物会降低不锈钢的

**[收稿日期]** 2024-09-23

**[作者简介]** 张萌晰(1999-), 女, 河南商人, 硕士研究生, 研究方向为化工冶金废水处理。

**[通信作者]** 姜高亮, 博士。

**[基金项目]** 国家重点研发计划项目(2021YFC2901300); 河南省自然科学基金资助项目(242300421235)

耐腐蚀性。由于氯离子具有相对较小的半径，使其具有强穿透性，容易穿透金属表面的保护膜，使其能够剥离材料的钝化膜并引发点蚀。氯离子是生物体中含量最丰富的阴离子之一，参与生物体的许多生理活动，包括电荷平衡、渗透压调节、细胞膨压和膜电位调节等<sup>[9]</sup>。氯离子超过一定的含量会对动植物的生长造成损害， $\rho(\text{Cl}^-)$  超过 500 mg/L 时，鱼类大规模死亡，当  $\rho(\text{Cl}^-)$  超过 1 500 mg/L 时，可引起生物中毒<sup>[10]</sup>。水中的氯离子会使土壤盐碱化进而导致质量退化<sup>[11]</sup>。此外，废水中过量的氯离子可能会增加工艺风险，过量的氯化物会腐蚀电解工艺中的设备，在阳极形成  $\text{Cl}_2$ ，严重影响电解过程<sup>[12]</sup>。因此，迫切需要找到有效可靠的技术来去除水和废水中过量的氯离子。

笔者总结现有水体除氯技术，分析其原理、优势和限制，并提出适应不同水质的高效除氯方案；同时，为除氯技术的科研、技术开发和工业应用提供支持，以推动水资源的可持续利用和环境保护。

### 1 氯离子特性及来源

氯离子具有良好的溶解性，几乎所有的氯化物都是可溶的；离子半径小，鲍林半径为 181 pm；最外层有 8 个电子，具有较强的化学稳定性；电荷低，可与各种金属形成络合物。因此氯离子去除难度较大。

近年来，由于社会经济和工业化的迅速发展，大量未经处理或处理不充分的污水被排放，导致水体遭受氯离子污染。目前氯离子的主要来源有化工、冶金、纺织、皮革和毛皮加工、食品腌制以及钢铁等行业。冶金含氯废水主要在皂化和沉淀过程产生，该过程  $\rho(\text{Cl}^-)$  高达 6.5 g/L<sup>[13]</sup>。在印染工业中，氯离子主要来源于使用的化学助剂，如助染剂、表面活性剂以及盐类等。特别是在活性染料的染色过程中，由于需要大量的氯离子，导致产生了含有高浓度氯化钠等无机盐的印染废水<sup>[14]</sup>。循环水系统排污、脱盐水制备产生的浓盐水，以及工艺废水处理回用过程中的源头和药剂添加是煤化工高盐水中盐分的主要来源<sup>[15]</sup>。电厂脱硫系统中石灰石烟气脱硫阶段的废水盐浓度高， $\rho(\text{Cl}^-)$  高达 1.7 g/L<sup>[16]</sup>。钢铁企业设备冷却水富集的  $\text{Cl}^-$  浓度为普通工业废水的 5~8 倍， $\rho(\text{Cl}^-)$  高达 16 g/L<sup>[17]</sup>。在制革过程中，原料皮的防腐处理和浸水浸酸步骤中使用的食盐是制革废水中氯离子浓度高的主要原因， $\rho(\text{Cl}^-)$  通常超过 3 g/L，而在预浸水阶段  $\rho(\text{Cl}^-)$  甚至可能达到 35.14 g/L<sup>[18]</sup>。由此

可见，废水中氯离子的来源不同，氯离子质量浓度也大不相同。工业废水中氯离子的浓度如表 1 所示。

表 1 工业废水中氯离子的浓度

Table 1 Concentration of chloride ions in industrial wastewater

来源	$\rho(\text{Cl}^-)/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	来源	$\rho(\text{Cl}^-)/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
锌冶炼厂	0.34 ~ 10.40	电厂脱硫废水	1.0 ~ 17.2
铜冶炼厂	5.1 ~ 31.4	高氯循环水	1.0 ~ 27.0
印染	0.1 ~ 15.0	制革废水	3.0 ~ 351.4
煤化工	3.0 ~ 15.0		

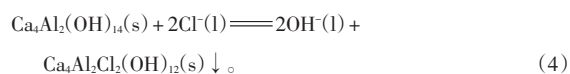
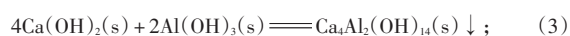
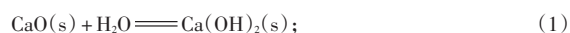
### 2 废水中氯离子去除方法

目前，废水中氯离子去除大多数采用物理化学方法，主要有化学沉淀法<sup>[19]</sup>、离子交换法、膜分离法、氧化法等。由于不同形式的氯化物适用于不同的去除途径，这些技术都存在一些缺点和局限性，如处理过程复杂、能耗高、二次污染等问题<sup>[20]</sup>。

#### 2.1 化学沉淀法

化学沉淀法主要是加入沉淀剂与氯离子反应生成沉淀，以达到去除氯离子的目的。该法具有操作简单、见效快、工艺简单等优点，适合处理高浓度含盐废水。 $\text{Cl}^-$  具有很强的与某些特定金属离子或有机物结合生成沉淀的能力，使化学沉淀法成为目前应用最广泛的除  $\text{Cl}^-$  方法，其中应用较多的有 Friedel's salt 法、 $\text{BiOCl}$  法、 $\text{AgCl}$  和  $\text{CuCl}$  沉淀法等。

Friedel's salt 法作为一种有效的除氯技术，因其成本低廉和反应条件较为温和而被广泛采用。在 Friedel's salt 法中，沉淀剂  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{NaAlO}_2$  可以与  $\text{Cl}^-$  和  $\text{H}_2\text{O}$  反应形成 Friedel's salt 沉淀物 ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{12}$ )<sup>[21]</sup>。具体反应见式 (1) 至 (4)。



LIN 等<sup>[22]</sup> 使用 Friedel's salt 法在  $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{Cl}^-) = 8 : 4 : 1$ 、反应时间为 60 min、转速为 500 r/min、温度 25 °C 条件下处理  $\rho(\text{Cl}^-)$  为 7 134 mg/L 的 MSWI 飞灰洗涤液，去除了 90.5% 以上的氯化物。王雷<sup>[23]</sup> 使用 Friedel's salt 法在  $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{Cl}^-) = 10 : 4 : 1$ 、反应时间为 2 h、温度为 20 °C 条件下处理了公司精炼车间产生的含氯废水， $\rho(\text{Cl}^-)$  由 27.02 g/L 降至 0.60 g/L。ZHANG 等<sup>[26]</sup> 采用超声强化辅助的 Friedel's salt 法，在  $n(\text{Ca}^{2+}) :$

$n(\text{Al}^{3+}):n(\text{Cl}^-) = 6:2:1$ 、反应时间为 30 min、转速为 650 r/min、温度为 20 ℃ 等条件下对稀土冶炼废水 ( $\rho(\text{Cl}^-)$  为 6 910 mg/L) 中的氯盐进行脱除,  $\text{Cl}^-$  去除率为 88.22%。

$\text{BiOCl}$  沉淀技术目前仍处于实验室研发阶段, 用于去除溶液中氯离子。该技术的操作涉及在酸性条件下促使氧化铋 ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) 溶解释放出  $\text{Bi}^{3+}$ , 这些离子随后与氯离子及水分子反应, 生成  $\text{BiOCl}$  沉淀<sup>[25]</sup>。pH 能显著影响氯离子的沉淀效率, 强酸性能保证  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的溶解和  $\text{Cl}^-$  的有效沉淀<sup>[26]</sup>。沉淀的  $\text{BiOCl}$  可以使用  $\text{NaOH}$  溶液处理以再生  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 。具体反应见式 (5) 至 (8)。 $\text{BiOCl}$  沉淀法处理含氯废水的具体流程如图 1 所示。

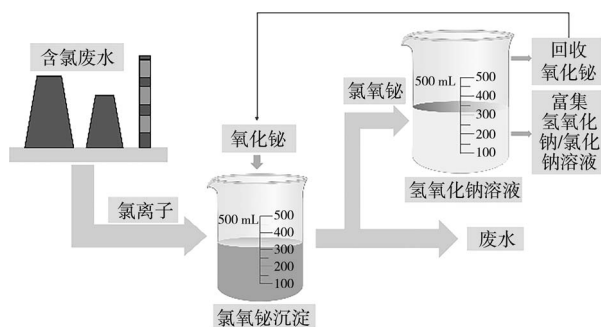
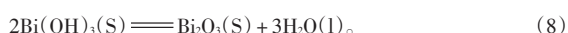
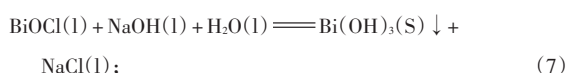
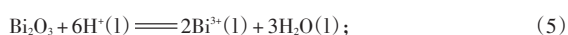


图 1  $\text{BiOCl}$  沉淀法处理含氯废水的具体流程

Fig. 1 Specific flow of  $\text{BiOCl}$  precipitation method for treatment of chlorinated wastewater

$\text{BiOCl}$  沉淀法是一种化学沉淀法, 对  $\text{Cl}^-$  具有良好的选择性和较高的脱除效率, 但  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  常以粉末形式存在, 难以回收再生。JIANG 等<sup>[27]</sup> 为了获得一种既环保又节省成本的  $\text{Cl}^-$  去除技术, 将 3D 打印技术与  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  方法相结合, 构建包含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  前驱体的树脂模型, 经过高温碳化形成异质结构  $\text{BiO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$  核/壳纳米粒子, 纳米粒子紧密地附着在多孔碳模型 ( $\text{Bi-PCMs}$ ) 的内外表面上。在黑暗和 pH 1、转速为 500 r/min、搅拌 2 h、 $\rho(\text{Cl}^-)$  为 500 mg/L 条件下, 经过 5 个循环的  $\text{Cl}^-$  去除后, 多个  $\text{Bi-PCMs}$  的氯离子去除率保持在 26% 左右, 在紫外线照射下, 氯离子去除率大幅度提高到 63.6%。多个  $\text{Bi-PCMs}$  不仅光响应氯离子脱除效率高, 而且易于与碱性溶液再生, 在废水氯离子脱除中具有广阔的应用前景。DOU 等<sup>[26]</sup> 在  $n(\text{Bi}_2\text{O}_3)/n(\text{Cl}^-)$  为 0.5、反应时间为

25 min、反应温度为 60 ℃、紫外辐照 80 min 后, 从山东省某锌冶炼厂取样的实际废水 ( $\rho(\text{Cl}^-)$  为 10 400 mg/L 的强酸性废水) 中  $\text{Cl}^-$  去除率达到 98.1%, 再生后的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  对  $\text{Cl}^-$  的去除率达到 96.8%。LV 等<sup>[28]</sup> 将具有宽带吸收特性的混合铁氧体 ( $\text{M-Fe}_3\text{O}_4$ ) 纳米粒子与  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  复合, 制备了磁性  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $\text{FBO}$ ) 复合材料。在  $n(\text{Bi}^{3+})/n(\text{Cl}^-)$  为 1、废水中  $\rho(\text{Cl}^-)$  为 1 000 mg/L、pH 为 1 的条件下  $\text{FBO-100}$  (干燥温度为 100 ℃) 对  $\text{Cl}^-$  的去除率最高, 达到 98.4%。光照条件下,  $\text{FBO-100}$  在 pH 为 1、2、3 时的  $\text{Cl}^-$  去除率分别比黑暗条件下提高了 13.2%、9.2%、3.5%。经过 6 次循环后,  $\text{FBO-100}$  对氯的去除率保持在 80% 以上。 $\text{FBO-100}$  对废水中的氯离子具有较高的浸出稳定性和安全性。

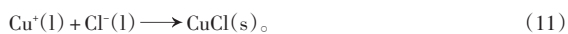
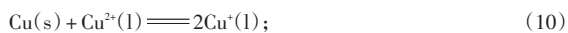
$\text{AgCl}$  沉淀法是一种用于废水中去除氯离子的技术, 使用银盐或银纳米颗粒 ( $\text{AgNP}$ ) 作为沉淀剂。如果使用  $\text{Ag}^+$  溶液, 可以直接与氯离子反应生成  $\text{AgCl}$  沉淀; 而使用  $\text{AgNP}$  时, 需先用过氧化氢将其氧化成  $\text{Ag}^+$ , 然后与氯离子反应形成沉淀, 实现氯离子的去除。 $\text{AgCl}$  沉淀法具体反应:



RUCK 等<sup>[29]</sup> 提出一种利用  $\text{Pt-Ag-AC}$  (由活性炭颗粒组成) 的催化剂, 从酸性水溶液中选择性分离氯离子的新工艺。 $\text{Pt-Ag-AC}$  在酸性氯化物溶液中氧化, 导致铂上发生氧化还原反应。氧化还原反应伴随着  $\text{Ag}$  被氧化成  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  与  $\text{Cl}^-$  在催化剂中反应形成  $\text{AgCl}$  沉淀。以  $w(\text{Pt})$  0.5%、 $w(\text{Ag})$  3.22% ~ 9.09% 的颗粒活性炭为催化剂。 $\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4$  溶液 (0.5 L,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.5$  mol/L,  $\rho(\text{Cl}^-)=500$  mg/L) 在含有 7.5 g 催化剂的间歇系统中氧化, 氯离子的最大吸附量为 16.7 mg/g。MORADI 等<sup>[30]</sup> 采用合成的  $\text{AgNP}$  改性膨润土对水溶液中氯离子进行去除。在吸附剂投加量为 7 g/L、 $\rho(\text{Cl}^-)$  为 500 mg/L、接触时间为 20 h 的条件下, 可达到 90% 的去除率。合成的  $\text{AgNP}$  改性膨润土对水溶液中氯离子的去除效率高, 且具有再生的可能性。该研究仅限于实验室规模, 需要进一步的研究来测试  $\text{AgNP}$  改性膨润土的实际应用, 在往后的实验中需要考虑其长期稳定性以及毒性。

铜和硫酸铜作为常用的沉淀剂, 能有效去除氯离子。在这一过程中, 金属铜首先与铜离子反应, 生成亚铜离子, 随后  $\text{Cu}^+$  与氯离子反应, 形成不溶于水的氯化亚铜 ( $\text{CuCl}$ ) 沉淀。具体反应见公式 (10) (11)。电化学沉淀的方法也可以实现  $\text{Cl}^-$  的去

除，铜电极将Cl<sup>-</sup>沉淀成CuCl沉淀来去除氯离子，去除率随着施加电位的增加而增加<sup>[31]</sup>。



Cl<sup>-</sup>的去除率取决于反应温度和Cu<sup>2+</sup>含量。较高的反应温度和Cu<sup>2+</sup>含量有利于Cl<sup>-</sup>的去除。利用铜渣除氯的沉淀法，其除氯率高达98%<sup>[32]</sup>。该方法具有原料易得、操作简单、脱氯率高等优点，得到了广泛的应用。杨建军等<sup>[33]</sup>研究从废电解液（锌电解液循环液）中去除Cl<sup>-</sup>，在ρ(Cl<sup>-</sup>)为1 472 mg/L、温度为70~75℃、pH 2.5~3.0、ρ(Cu<sup>2+</sup>)为1 000~2 500 mg/L、搅拌转速为250 r/min、液固比30:1的条件下，Cl<sup>-</sup>去除率可达60.3%。化学沉淀法是一种在处理高含氯废水和大型工业废水中具有较高适用性的方法。化学沉淀法能有效去除废水中的氯离子，但也存在高沉淀剂用量导致的成本增加和化学沉淀过程中产生的大量化学污泥对环境造成的污染问题。因此，使用化学沉淀法时需要仔细选择沉淀剂，并控制其用量，妥善处理污泥，以保证处理过程既环保又经济。在化学沉淀法处理氯离子中，AgCl和CuCl沉淀法具有成本高的缺点，Friedel's salt沉淀法生产过程中具有原料用量大、沉淀产物多、试剂利用率不高、处理后的废水呈强碱性等缺点，而BiOCl沉淀法尚处于实验室研究阶段，还未在国内实现工业化。

## 2.2 离子交换法

离子交换法其核心机制是利用离子交换剂与水中的氯离子发生交换，从而实现氯离子的去除。这种方法主要有离子交换树脂法和水滑石法。

离子交换树脂是具有离子交换基团的功能高分子材料，根据对不同离子的亲和力，可实现对多种离子的选择性吸附。离子交换树脂处理含氯废水的机制如图2所示。钱超义<sup>[34]</sup>采用离子交换树脂法，在固定树脂用量为250 g/L、反应时间为120 min时处理ρ(Cl<sup>-</sup>)为2 534.9 mg/L的烟气硫酸溶液，氯离子去除率为76.95%，随着吸附级数增加，氯离子浓度逐渐降低，当吸附级数达到三级时，氯离子总去除率为92.54%。LI等<sup>[35]</sup>研究用改性阴离子交换树脂去除高盐工业废水中氯离子的效果，证明改性阴离子交换树脂对氯化物的去除率超过97%。改性阴离子交换树脂可以实现稳定再生：使用Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>溶液和交替的60℃ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和25℃水可以洗脱超过90%的氯化物，并且在连续5次再生循环后，氯化物的去除率超过98%。孙凤娟<sup>[36]</sup>在利用

丙烯酸强碱性阴离子交换树脂动态吸附去除脱硫废水（山西某热电厂提供脱硫废水，ρ(Cl<sup>-</sup>)为7.84 g/L）中氯离子的实验中，吸附50 min后逐渐稳定，转速为300 r/min，离子交换树脂的吸附容量在一次使用后下降63.5%，其后随着使用次数增加，吸附容量降幅逐渐减小。

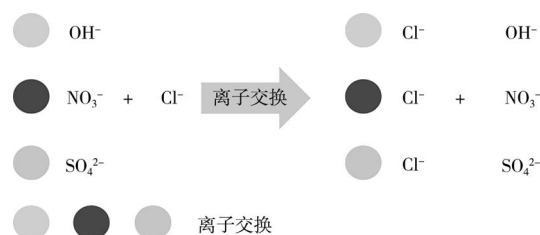


图2 离子交换树脂处理含氯废水的机制

Fig. 2 Mechanism of ion exchange resin for treatment of chlorinated wastewater

水滑石(LDHs)具有层状结构，层间主要由二价/三价阳离子和阴离子组成<sup>[37]</sup>。影响LDHs对Cl<sup>-</sup>吸附性能的因素主要有阳离子夹层的化学组成、二价阳离子的种类、溶液中干扰阴离子和插层阴离子等。LDHs具有化学组成可变、离子交换性、结构记忆效应等特点<sup>[38]</sup>。由于其离子交换特性，LDHs中的插层阴离子可以被氯化物取代，不同阴离子进入层间的能力顺序为：CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>F<sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>[P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)COO]<sup>-</sup>>[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)COO]<sup>-</sup>>[HO(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)COO]<sup>-</sup>>[C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>>[C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>>[C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>。MgAl-LDHs的煅烧产物具有“记忆效应”，即负载阴离子的层状结构在煅烧改性后发生了坍塌。在一定条件下可吸附阴离子和水分子，恢复原来的层状结构，其阴离子交换能力可去除Cl<sup>-</sup>等阴离子<sup>[39]</sup>。MgAl-LDHs对Cl<sup>-</sup>的吸附/脱附机制如图3所示。

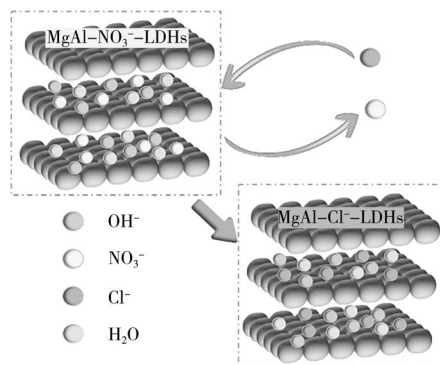


图3 MgAl-LDHs对Cl<sup>-</sup>的吸附/脱附机制

Fig. 3 Schematic of the adsorption/desorption mechanism of Cl<sup>-</sup> by MgAl-LDHs

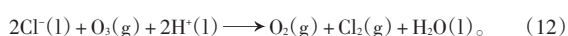
XU等<sup>[38]</sup>研究发现不同插层离子与阳离子层间

电子转移的顺序为： $\text{Cl}^- > \text{OH}^- > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^-$ ，但由于 $\text{NO}_2^-$ 插层LDHs的结合能低于 $\text{NO}_3^-$ 插层LDHs，故 $\text{NO}_3^-$ -LDHs相比于 $\text{NO}_2^-$ -LDHs具有较高的稳定性和较低的溶解度，结果表明 $\text{NO}_3^-$ -LDHs的饱和 $\text{Cl}^-$ 吸附量高于 $\text{NO}_2^-$ -LDHs。GUO等<sup>[40]</sup>采用恒电位法在碳纸上制备了不同 $n(\text{Ni})/n(\text{Fe})$ 的NiFe层状双氢氧化物(LDH)膜，并将其用于电控离子交换(ESIX)技术去除氯离子。当 $n(\text{Ni})/n(\text{Fe})$ 为1时，最大吸附容量可达43.8 mg/g。在5次重复吸附/脱附实验中， $\text{Cl}^-$ 再生率仍保持在95%以上。研究者<sup>[41]</sup>使用Mg-Al水滑石(CLDH)的煅烧产物进行了 $\text{Cl}^-$ 吸附实验，在吸附温度大于30℃、CLDH投加量大于2.0 g/L的条件下，CLDH对 $\text{Cl}^-$ 的吸附量达到最大值。REN等<sup>[42]</sup>的研究表明，LDHs煅烧产物对 $\text{Cl}^-$ 的吸附效果在温度<30℃时与温度升高成正相关，当温度高于30℃时 $\text{Cl}^-$ 的去除率趋于稳定。QI等<sup>[43]</sup>采用碱联合焙烧改性法(粉煤灰与水滑石的质量比为2:1)，在粉煤灰质量浓度为10 g/L、水浴恒温振荡时间为180 min、初始 $\rho(\text{Cl}^-)$ 为10 g/L、振荡温度为60℃和溶液pH为8条件下，对 $\text{Cl}^-$ 吸附率达68.1%。MA等<sup>[44]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了纳米 $\text{SiO}_2$ 修饰的 $\text{NO}_2^-$ 插层MgAl-LDH( $\text{SiO}_2@\text{LDH}$ )，比纯 $\text{NO}_2^-$ -LDH具有更好的缓蚀效果， $\text{SiO}_2@\text{LDH}$ 的比表面积为111.40  $\text{m}^2/\text{g}$ (比 $\text{NO}_2^-$ -LDH提高了135.70%)，缓蚀率高达92.80%。XU等<sup>[45]</sup>采用CLDH材料对氯离子进行吸附，在 $n(\text{Mg})/n(\text{Al})$ 为6、初始 $\rho(\text{Cl}^-)$ 为2 000 mg/L、吸附温度为333 K、反应时间为13 h、吸附剂用量为80 g/L时，吸附量可达24.82 mg/g， $\text{Cl}^-$ 的去除率为93.06%。

离子交换法具有易于操作、经济高效、可再生和无污染等优点，以及对于干扰离子敏感、再生过程产生新废水和处理后的废水pH改变等缺点，不适合处理高浓度 $\text{Cl}^-$ 的废水。

### 2.3 氧化法

氧化法去除氯离子主要有臭氧高级氧化法和硫酸根高级氧化法。 $\text{Cl}^-$ 由于其外层电子完全饱和而具有极高的稳定性，这表明 $\text{Cl}^-$ 的价电子变化相当困难。在氧化过程的第一步是产生活性物质( $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{SO}_4^-$ )，第二步是产生的活性物质与废水中的 $\text{Cl}^-$ 反应，产生 $\cdot\text{Cl}$ 自由基，2个 $\cdot\text{Cl}$ 自由基反应最终生成 $\text{Cl}_2$ 。氯离子与臭氧的反应式如式(12)所示。



基于臭氧的高级氧化反应已被广泛研究，LEVANOV等<sup>[46]</sup>研究在254 nm紫外光作用下，在

pH为0~2的水溶液中氯离子与臭氧的相互作用，发现 $\text{Cl}_2$ 和氯酸根离子 $\text{ClO}_3^-$ 是这种复杂相互作用的最终产物。LEVANOV等<sup>[47]</sup>研究臭氧在 $\text{NaCl}$ 和 $\text{NaCl}+\text{HCl}$ 水溶液中的溶解度及其分解动力学随溶液组成、电解质浓度和温度的变化规律，提出了一个计算臭氧与氯离子在水溶液中反应速率常数的方程，该方程是温度和 $\text{H}^+$ 离子浓度的函数。氯离子与臭氧相互作用，在中性和碱性溶液中，主要产物是氯酸盐，而在酸性溶液中，主要产物是分子氯( $\text{Cl}_2$ )<sup>[48]</sup>。臭氧与氯离子在pH 5.5~12.0的水溶液中发生复杂的化学反应，其主要产物是氯酸根离子( $\text{ClO}_3^-$ )，副产物是高氯酸根离子( $\text{ClO}_4^-$ )<sup>[49]</sup>。氯离子与臭氧实验装置的主要方案如图4所示。

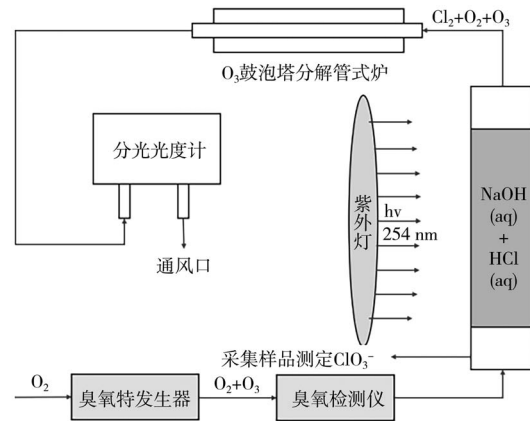
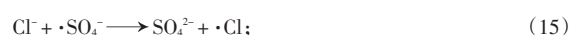


图4 实验装置的主要方案

Fig. 4 Main scheme of the experimental equipment

过硫酸盐(PS,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ )和过一硫酸盐(PMS,  $\text{HSO}_5^-$ )可通过热、碱、紫外光、活性炭、过渡金属(如 $\text{Fe}^0$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ )、超声波和过氧化氢等活化形成硫酸盐自由基( $\cdot\text{SO}_4^-$ )，是强氧化剂，能有效氧化氯离子<sup>[50]</sup>。PS和PMS的结构如图5所示。与羟基自由基相比，基于活化方法，硫酸盐自由基具有相等或甚至更高的氧化还原电位(2.5~3.1 V)<sup>[51]</sup>。此外，在某些情况下，硫酸根自由基比羟基自由基具有更高的选择性和更长的半衰期<sup>[52]</sup>。过硫酸盐与氯离子反应的第一步是过硫酸盐活化导致其O—O键断裂，反应如式(13)(14)所示<sup>[50]</sup>。第二步是产生的自由基氧化氯离子生成氯自由基，反应如式(15)所示，第三步是生成氯气的过程，反应如式(16)(17)所示<sup>[53]</sup>。



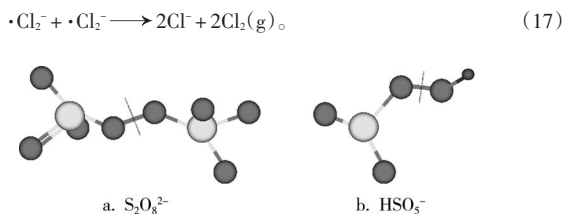


图5 PS和PMS的结构

Fig. 5 Structures of PS and PMS

HU等<sup>[54]</sup>采用热活化PS去除Cl<sup>-</sup>的方法, 锌冶炼厂中初始氯离子质量浓度为4 200 mg/L, 在H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>加入剂量为79 g/L、*n*(PS)/*n*(Cl<sup>-</sup>)为0.6的条件下, 最终氯离子质量浓度为92 mg/L, 去除率达到97.8%。该工艺可去除有色金属冶金实际废水中96%以上的初始氯离子, 并将剩余氯离子质量浓度降至158 mg/L以下, 可满足纯化酸循环利用对氯离子浓度的要求, PS的还原产物为H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>是废水的主要成分, 因此净化后的废水中几乎没有引入外来离子。

氧化法能有效去除高氯离子浓度废水中的氯离子, 但在处理过程中需注意产生的氯气, Cl<sub>2</sub>需要被有效控制以避免对环境造成二次污染。同时, 当废水中包含多种还原性物质时, 氧化法的应用将会受到限制, 这些物质能与氧化剂反应, 导致药剂浪费和副产物的生成。为优化氧化法的效率 and 安全性, 必须对废水成分进行深入分析, 挑选合适的氧化剂和调整处理参数, 同时确保Cl<sub>2</sub>的妥善收集与处理, 减少对环境的潜在影响。

#### 2.4 膜分离法

膜分离法的去除机制是通过膜选择性或渗透物料粒度要求的差异来分离废水中的两相或多相组分, 主要有扩散渗透(DD)、纳滤(NF)、反渗透(RO)、氧化石墨烯膜(GO)。该方法适用于处理高氯废水, 操作简单且操作条件温和。

DD膜的尺寸为0.01~0.03 μm, 其去除机制是以膜两侧溶液浓度差为驱动力实现物质的分离。在透析过程中, 进料液和受料液的流动方向通常相反。当膜两边的浓度达到平衡时, 透析过程停止。NF膜的尺寸为1~2 nm, 克服了反渗透效率低的缺点, 有利于实现工业废水的回收再利用<sup>[55]</sup>。RO膜由于容易被污染, 使用寿命较短, 随着膜分离技术的发展, 聚酰胺薄膜复合膜(TFC)已被合成, 并成为反渗透脱盐工艺中应用最广泛的膜。于慧等<sup>[56]</sup>选用了一种经过海因衍生物处理的海水反渗透膜, 该膜在经过4周的海水环境和高氯化条件

(活性氯的质量浓度达到2 mg/L)连续测试后, 其脱盐效率仍能稳定在95%以上。WU等<sup>[57]</sup>制备的TFC膜表面光滑, 具有良好的长期稳定性, 与常规反渗透膜相比, 在不牺牲NaCl截留率的情况下, 其透水性更强。YAO等<sup>[58]</sup>使用3,5-二羟基苯甲酸与均苯三甲酰氯的逐层界面聚合反应来制备聚酯薄膜复合反渗透膜, 该膜在中性和酸性条件下均具有耐氯性, 表现出较高的脱盐率。LEE等<sup>[59]</sup>使用电化学辅助导电碳纳米管(CNT)膜在过滤过程中同时去除氯和氧化有机化合物。碳纳米管膜对氯的去除效果取决于膜内碳纳米管的质量和膜施加的压力, 在连续过滤的初始阶段, 碳纳米管膜去除了进料中多达80%的氯。电化学辅助导电碳纳米管(CNT)膜为减少海水淡化对环境的影响提供了巨大的机会, 同时最大限度地延长了反渗透膜的使用寿命, 并展示了工业水处理中更环保的方法。FOLLER等<sup>[60]</sup>采用Hummer方法合成的氧化石墨烯溶液, 制备了氧化石墨烯膜, 将质量负载为0.08 mg/cm<sup>2</sup>的氧化石墨烯膜放入含有氯溶液(*w*(Cl) 0.000 3%)的密封容器中, 用磁力搅拌器轻轻搅拌溶液, 在24 h的过程中, 定期分析氯溶液的浓度。结果表明, 氧化石墨烯膜在氯环境(中等浓度)中具有化学稳定性, 其性能在11 d后基本不变。氧化石墨烯不仅可以抑制生物膜的生长, 还可以成功去除水中的无机氧化物和腐植酸, 其分子筛分能力会严重限制出水中的细菌<sup>[61-63]</sup>。

膜分离法处理高氯废水简易且温和, 但存在膜污染、高盐水处理困难和防垢剂引起的二次污染等问题, 提高其效率和环保性需选择合适的膜材料。现有的膜材料通常具有易被污染、使用寿命短等缺点。为降低二次污染的风险, 必须保证膜在实际生产过程中具备出色的化学和机械稳定性。膜的稳定性可以通过改变单体、支撑层、模块化结构、合成参数以及引入不同的纳米材料来提高, 对膜进行改性可以提高膜的脱盐性能和透水性。

#### 2.5 氯离子去除方法对比

化学沉淀法具有适用于高氯废水、大规模水处理以及对氯的高选择性等优点, 其缺点是消耗大量的沉淀剂、残留沉淀物造成二次污染。离子交换法具有操作简便、经济高效、吸附剂可再生等优点, 其缺点是对干扰阴离子敏感、再生过程产生新的废水、处理后水的pH改变。膜分离法具有适用于高氯化物浓度污染水体、易于操作、操作条件温和等优点, 其缺点是膜易污染、高浓度废水处理效率

低、二次污染。氧化法具有无二次污染、氧化产物可用于制作消毒剂等优点，其缺点是氧化剂利用率低、运营成本高、产生有毒气体。

针对以上几种方法，表2总结了目前研究较多的氯离子去除方法的优缺点、发展阶段、适宜氯离子浓度以及适用环境。

表2 氯离子去除方法对比

Table 2 Comparison of chloride ion removal methods

方法	发展阶段	优点	缺点	适用环境	适宜 $\rho(\text{Cl}^-)$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
化学沉淀法	工业化	可用于高氯废水,适用于大规模水处理,对氯的选择性高	消耗大量的沉淀剂,残留沉淀物造成二次污染	锌冶炼废水、钢铁高氯循环废水、电厂脱硫废水	2 000~27 025 <sup>[23]</sup>
离子交换法	工业化(离子交换树脂),实验室(水滑石)	操作简便,经济高效,吸附剂可再生	对干扰阴离子敏感,再生过程产生新的废水,处理后水的pH改变	纺织废水、钢铁高氯循环水、电厂脱硫废水	140~5 000 <sup>[64]</sup>
膜分离法	中试	适用于高氯化物浓度污染水体,易于操作,操作条件温和	膜易污染,高浓度废水处理效率低,二次污染	纺织废水、煤化工废水、电厂脱硫废水、钢铁高氯循环废水	1 000~15 000 <sup>[65]</sup>
氧化法	实验室	废水无二次污染,氧化产物可用于制作消毒剂	氧化剂利用率低,运营成本高,产生有毒气体	铜冶炼废水、锌冶炼废水	5 000~10 000 <sup>[54]</sup>

### 3 不同来源下氯离子的去除方法

在工业发展迅速、废水排放量日益增加的严峻背景下，化工生产、冶金、纺织以及钢铁等行业排放的工业废水中的氯离子浓度逐年增加，针对不同来源的含氯废水须选择适合的除氯方法。

有色冶金废水具有废水排放量大，废水呈酸性，污染源复杂，包含酸、碱、酚、重金属与氰化物等一系列有害物质<sup>[66]</sup>，污染物金属种类繁多(Zn、Fe、Mn、Ni、Pb、Cu、Cd等金属)，污染物毒性大等特点<sup>[67]</sup>。去除氯离子通常采用化学沉淀法、萃取法以及氧化法。比如在锌冶金废水中，使用化学沉淀法，在温度40℃、氧化铋用量为10倍氯离子质量、溶液初始pH为1.5、反应时间1h条件下，锌冶炼废水中氯离子去除率为93.37%<sup>[68]</sup>。HU等<sup>[54]</sup>采用氧化法去除锌冶炼厂中的氯离子，在废水中初始 $\rho(\text{Cl}^-)$ 为4 200 mg/L， $\text{H}_2\text{SO}_4$ 加入剂量为79 g/L， $n(\text{PS})/n(\text{Cl}^-)$ 为0.6条件下，氯离子去除率达到97.8%。采用萃取法去除铜冶炼废水中氯离子，通过三级逆流萃取，氯离子质量浓度可从5 080 mg/L降低到150.6 mg/L，氯离子去除率为97.04%<sup>[69]</sup>。ZHANG等<sup>[70]</sup>采用蒸发浓缩法对铜冶炼废水进行了处理，在130℃，对初始质量浓度为14 400 mg/L的Cl<sup>-</sup>的去除率可达77.0%。

纺织废水具有排放量大、盐含量高、呈碱性、有机物浓度高、成分复杂等特点<sup>[71]</sup>。去除纺织废水中氯离子通常采用膜分离法和离子交换法。ELK等<sup>[72]</sup>采用电渗析的方法去除印染废水中的氯离子， $\rho(\text{Cl}^-)$ 可从15 000 mg/L降低到2 090 mg/L，氯离子去除率为86.07%。采用超滤+纳滤工艺处理印染废水，同时具有较好的脱盐效果， $\rho(\text{盐})$ 从

9 500 mg/L降至563 mg/L，脱盐率约94%，能大量削减外排废水中的盐含量<sup>[65]</sup>。另外，采用吸附法去除染料废水中的氯离子<sup>[73]</sup>，使用水浴法以投料镁铝比为4，以70℃反应12h、400℃焙烧2h制得的Mg-Al-CLDHs对Cl<sup>-</sup>的吸附效果最优， $\rho(\text{Cl}^-)$ 100 mg/L的溶液，6h氯离子去除率能达到95.0%。

化工生产行业是高氯废水的主要来源，化工行业废水具有盐度高、含有大量有机物、废水量大、处理难度大等特点<sup>[74]</sup>。在煤化工工业废水中，去除废水中氯离子通常采用膜分离法。研究者<sup>[75]</sup>采用纳滤膜去除废水中氯离子，初始氯离子质量浓度为5 964.72 mg/L的煤化工废水经过纳滤系统高效分离后，氯离子去除率为90%。

对于电厂脱硫废水，去除废水中氯离子通常采用膜分离法、萃取法、离子交换法及化学沉淀法等。SUN等<sup>[76]</sup>对于 $\rho(\text{Cl}^-)$ 为7 800 mg/L的脱硫废水，使用离子交换树脂去除了约32.1%的Cl<sup>-</sup>。采用化学沉淀法处理电厂脱硫废水（废水中氯离子的初始质量浓度为7 067 mg/L），在最佳条件下，即反应pH为3.6、 $n(\text{五水硫酸铜}):n(\text{抗坏血酸}):n(\text{氯离子})$ 为3:1:2、反应温度20℃、反应时间20min，氯离子的去除率达到98.7%<sup>[77]</sup>。对在氯离子质量浓度为18 640 mg/L的脱硫废水实际体系中，CLDH投加量为2 g/L、温度65℃、pH 8时，在180min时达到吸附平衡，氯离子去除率达50.90%<sup>[78]</sup>。采用萃取法去除脱硫废水中氯离子，初始氯离子质量浓度在12 000 mg/L以下时，三级萃取后氯离子去除效率通常可达99%<sup>[79]</sup>。

对于高氯循环水，去除废水中氯离子通常采用膜分离法、离子交换法、化学沉淀法及多效蒸发法

等。在温度为25℃、料液pH为8、料液流速为7 L/min、 $\rho(\text{NaCl})$ 为16 g/L条件下,RO膜对Cl<sup>-</sup>的截留率达到94.41%~96.48%<sup>[19]</sup>。使用Friedel's salt法处理了某公司精炼车间产生的含氯废水,废水经

二级脱氯后, $\rho(\text{Cl}^-)$ 由27.02 g/L降至0.60 g/L,氯离子去除率为97.78%<sup>[25]</sup>。

针对不同来源下氯离子的去除方法总结如表3所示。

表3 不同来源废水中氯离子去除方法汇总

Table 3 Summary of chloride ion removal methods in wastewater from different sources

来源	特点	氯离子质量浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	pH	常用方法	最高去除率/%
锌冶炼厂	污染源分散、复杂,污染物金属种类繁多(Zn、Fe、Mn、Pb、Cu、Cd),污染物毒性大 <sup>[67]</sup>	375~10 400	0.97~1.50	化学沉淀法 <sup>[68]</sup> 、氧化法 <sup>[54]</sup>	97.80 <sup>[54]</sup>
铜冶炼厂	含有重金属污染物种类多,主要污染物为重金属离子(Zn、Fe、Mn、Pb、Cu、Cd)、F <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、酸及灰尘等,具有治理难、污染性强的特点 <sup>[80]</sup>	5 065~31 356	6.35~7.55	萃取法 <sup>[69]</sup> 、氧化法 <sup>[54]</sup> 、蒸发浓缩法 <sup>[70]</sup>	97.04 <sup>[69]</sup>
印染	盐含量高,废水中的有机物浓度高、成分复杂 <sup>[71]</sup>	100~15 000	9~11	膜分离法 <sup>[65]</sup> 、离子交换法 <sup>[73]</sup>	95 <sup>[73]</sup>
煤化工	盐度高,含有大量有机物,处理难度大 <sup>[74]</sup>	3 000~15 000	10~11	膜分离法 <sup>[75]</sup>	90 <sup>[17]</sup>
电厂脱硫废水	成分复杂,通常含有悬浮固体、氯、硫酸盐,以及镉、铅和汞等重金属,呈酸性 <sup>[18]</sup>	1 000~17 204	4.0~6.5	萃取法 <sup>[78]</sup> 、膜分离法 <sup>[80]</sup> 、化学沉淀法 <sup>[76]</sup> 、离子交换法 <sup>[36]</sup>	99.00 <sup>[79]</sup>
高氯循环水	排放量大且含有废热及有毒有害物质 <sup>[81]</sup>	2 000~27 025	1~8	膜分离法 <sup>[19]</sup> 、离子交换法 <sup>[65]</sup> 、多效蒸发法 <sup>[82]</sup> 、化学沉淀法 <sup>[25]</sup>	97.78 <sup>[25]</sup>

#### 4 总结与展望

工业发展推动了“废水零排放”的实现。化学沉淀法适用于处理高氯废水,但存在沉淀剂用量大、产生化学污泥和二次污染的问题。离子交换法具有高效吸附和环境友好等优势,但需定期再生且不适用于高浓度氯离子废水。膜分离法操作简便、条件温和,但需注意膜污染和高盐水处理。氧化法效率高,适用于高浓度氯离子废水,但需控制氯气产生以避免二次污染,且不适用于含多种还原性物质的废水。有色冶金废水去除氯离子通常采用化学沉淀法、萃取法以及氧化法。纺织废水去除氯离子通常采用膜分离法和离子交换法,而在煤化工废水中通常采用膜分离法去除废水中氯离子,电厂脱硫废水中氯离子去除通常采用膜分离法、萃取法、离子交换法及化学沉淀法等。在高氯循环水中,去除废水中氯离子通常采用膜分离法、离子交换法、化学沉淀法及多效蒸发法等。

在常规的除氯方法基础上可以增加辅助技术,进而提高氯离子的去除率。超声波对Cl<sup>-</sup>的去除效果很重要,超声波的机械效应和空化作用有利于提高物理结合氯化物的解吸速率。紫外线辐射是一种加速O<sub>3</sub>、PMS和PDS自由基产生的方式。气泡曝气在水/废水处理中得到广泛应用,但其气体利用率低导致能耗高。微纳米气泡(MNB)具有较高的相对表面积和较高的气液传质效率,MNB可以在水面或水面以下收缩和爆裂,从而使所有封装气体彻底溶解在水中,以及纳米气泡的爆裂可能产生自由

基<sup>[83]</sup>。研究人员还可以通过几种氯离子去除方法耦合的方式来提高氯离子的去除率,比如电催化耦合电絮凝法进行除氯<sup>[84]</sup>。开发生物相容性和可持续的氯化物去除材料以及对膜进行改性提高膜的分离性能也是提高氯离子去除率的研究方向。

#### [参考文献]

- [1] SHI J X, HUANG W, HAN H, et al. Review on treatment technology of salt wastewater in coal chemical industry of China [J]. Desalination, 2020, 493: 114640.
- [2] WU D, HU Y, LIU Y, et al. Review of Chloride Ion Detection Technology in Water [J]. Applied Sciences, 2021, 11(23): 11137.
- [3] 胡迎运. 冶金工业综合废水回用技术研究与应用探讨 [J]. 中国化工贸易, 2021(3): 178-179.  
HU Y Y. Discussion on the research and application of comprehensive wastewater reuse technology in metallurgical industry [J]. China Chemical Trade, 2021(3): 178-179.
- [4] FANG P, TANG Z J, CHEN X B, et al. Chloride ion removal from the wet flue gas desulfurization and denitrification wastewater using Friedel's salt precipitation method [J]. Journal of Chemistry, 2018, 2018(1): 5461060.
- [5] WANG C M, ZHANG Y Q, HUANG X W, et al. Development status of wastewater treatment technology in rare earth hydrometallurgy [J]. Energy Sav Nonfer Metall, 2012, 28: 11-15.
- [6] FAN Y, BO Y, SHENG X Q, et al. Recycling of oxalic acid precipitation wastewater from hydrometallurgy process of rare earth [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(4): 1789-1793.
- [7] NG D Q, LIN Y P. Effects of pH value, chloride and sulfate concentrations on galvanic corrosion between lead and copper in drinking water [J]. Environmental Chemistry, 2015, 13(4): 602-610.

- [8] LÜ G C, CHENG H, XU C C, et al. Effect of strain and chloride concentration on pitting susceptibility for type 304 austenitic stainless steel[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008, 16(2):314-319.
- [9] CAO K F, CHEN Z, WU Y H, et al. The noteworthy chloride ions in reclaimed water: harmful effects, concentration levels and control strategies[J]. Water Research, 2022, 215: 118271.
- [10] YANG C, YAO W X. Determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the effluent from a pulp bleaching process [J]. Environmental Science, 1994, 15(6):63-65.
- [11] SU Z, DONG X Y, HAN X R, et al. Effects of long-term application of chlorine-containing fertilizers on soil physical and chemical properties [J]. Journal of Shenyang Agricultural University, 1997, 28(2): 116.
- [12] AYDIN M I, KARACA A E, QURESHY A M M I, et al. A comparative review on clean hydrogen production from wastewaters [J]. Journal of Environmental Management, 2021, 279:111793.
- [13] WANG H, YUAN T, HUANG L, et al. Enhanced chloride removal of phosphorus doping in carbon material for capacitive deionization: Experimental measurement and theoretical calculation [J]. Science of the Total environment, 2020, 720: 137637.
- [14] 祝海涛, 吴雅琴, 吴思梵, 等. 印染废水除杂及资源化处理工艺研究[J]. 水处理技术, 2023, 49(11): 128-130.
- ZHU H T, WU Y Q, WU S F, et al. Research on the treatment process of decontamination and resourcefulness of printing and dyeing wastewater [J]. Water Treatment Technology, 2023, 49(11):128-130.
- [15] 窦晓春. 煤化工高盐水近零排放及分质制盐技术研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- DOU X C. Research on near-zero discharge of high brine from coal chemical industry and technology research on quality separation of salt production [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [16] 陈宝荣, 陈新梅. 电厂脱硫废水的零排放技术[J]. 中国新技术新产品, 2023(7): 133-135.
- CHEN B R, CHEN X M. Zero-discharge technology for power plant desulphurisation wastewater [J]. China New Technology and New Products, 2023(7):133-135.
- [17] 向思羽, 张朝晖, 邢相栋, 等. 钢铁企业高氯循环废水反渗透处理及膜污染分析[J]. 中国冶金, 2023, 33(3): 137-143, 150.
- XIANG S Y, ZHANG Z H, XING X D, et al. Analysis of reverse osmosis treatment and membrane contamination of highly chlorinated recycled wastewater in iron and steel enterprises [J]. China Metallurgy, 2023, 33(3): 137-143, 150.
- [18] 高明明, 柴晓苇, 曾运航, 等. 制革废水中的氯离子含量及来源分析[J]. 皮革科学与工程, 2013, 23(5): 46-50.
- GAO M M, CHAI X W, ZENG Y H, et al. Analysis of chloride ion content and source in tannery wastewater [J]. Leather Science and Engineering, 2013, 23(5): 46-50.
- [19] ZHANG L J, LV P, HE Y, et al. Ultrasound-assisted cleaning chloride from wastewater using Friedel's salt precipitation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 123545.
- [20] AWUAL M R. A novel facial composite adsorbent for enhanced copper (II) detection and removal from wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 266: 368-375.
- [21] WANG L P, LEE W H, TSENG S M, et al. Removal of chloride ions from an aqueous solution containing a high chloride concentration through the chemical precipitation of Friedel's salt [J]. Materials Transactions, 2018, 59(2): 297-302.
- [22] LIN S, LV G, KHALID Z, et al. Process optimization and mechanism for removal of high-concentration chlorine from municipal solid waste incineration fly ash washing wastewater by Friedel's salt [J]. Journal of Environmental Management, 2024, 349: 119542.
- [23] 王雷. 高氯废水中氯离子的去除研究[J]. 中外能源, 2020, 25(2): 85-89.
- WANG L. Study on the removal of chloride ions in highly chlorinated wastewater [J]. Chinese and Foreign Energy, 2020, 25(2): 85-89.
- [24] ZHANG L, LV P, HE Y, et al. Ultrasound-assisted cleaning chloride from wastewater using Friedel's salt precipitation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 123545.
- [25] TAN Q, LI Q, LIU Z, et al. Current situation on removal of fluorine and chlorine in zinc hydrometallurgy [J]. Hydrometallurgy, 2015, 34: 264-269.
- [26] DOU W, HU X, KONG L, et al. UV-improved removal of chloride ions from strongly acidic wastewater using Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Efficiency enhancement and mechanisms [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(17): 10371-10378.
- [27] JIANG H, HUANG S, LV H, et al. Construction of bismuth-based porous carbon models by 3D printing technology for light-enhanced removal of chloride ions in wastewater [J]. Water Research, 2022, 225: 119134.
- [28] LV H, HUANG S, GE D, et al. Ultrahigh dark and light-improved chloride removal performance of magnetite bismuth oxide thin flakes with low crystallinity [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 682: 132873.
- [29] RUCK E B, PORAT O B, GENDEL Y. Catalytic selective separation of chloride ions from acidic wastewater [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 306: 122502.
- [30] MORADI H, SABBAGHI S, MIRBAGHERI N S, et al. Removal of chloride ion from drinking water using Ag NPs-Modified bentonite: Characterization and optimization of effective parameters by response surface methodology-central composite design [J]. Environmental Research, 2023, 223: 115484.
- [31] MU X S, ZHOU J B. Technology study on chloride removal of electrolytic zinc smelting [J]. Chem Eng China, 2019, 47(8): 6-10.
- [32] ZHAO M H, WANG S, ZHANG L. Removal of chlorine from zinc sulfate solution: a review [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(42): 62839-62850.
- [33] 杨建军, 牛皓. 湿法炼锌体系铜渣脱氯试验及产业化研究[J]. 云南冶金, 2010, 39(6): 21-25.
- YANG J J, NIU H. Experimental and industrialisation research on dechlorination of copper slag in wet zinc refining system [J]. Yunnan Metallurgy, 2010, 39(6): 21-25.
- [34] 钱超义. 树脂吸附法脱除焦炉烟气稀硫酸中氟氯离子工艺技术研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2022.

- QIAN C Y. Study on the process technology of removing fluorine chloride ions from dilute sulphuric acid in coke oven flue gas by resin adsorption[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2022.
- [35] LI H S, CHEN Y H, LONG J Y, et al. Simultaneous removal of thallium and chloride from a highly saline industrial wastewater using modified anion exchange resins [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 333: 179–185.
- [36] 孙凤娟, 刘万超, 闫琨, 等. 离子交换树脂法去除脱硫废水中氯离子的研究[J]. *无机盐工业*, 2019, 51(6): 45–48.
- SUN F J, LIU W C, YAN K, et al. Study on removal of chloride ions from desulphurisation wastewater by ion exchange resin method[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2019, 51(6): 45–48.
- [37] YANG H, XIONG C S, LIU X Y, et al. Application of layered double hydroxides (LDHs) in corrosion resistance of reinforced concrete—state of the art[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 307: 124991.
- [38] XU Z P, WU Y C, ZHANG Z U, et al. Insight into ion exchange behavior of LDHs: Asynchronous chloride adsorption and intercalated ions release processes [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2024, 147: 105433.
- [39] FENG Y, GENG J, LI D. Influence of calcined hydrotalcite on chloride penetration in mortar [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 37(4): 1195–1199.
- [40] GUO X Y, AN X W, WANG P F, et al. Electroactivity Variable Valence NiFe Layered Double Hydroxide for Cl<sup>-</sup> Removal through Electrically Switched Ion Exchange [J]. *Chemistry Select*, 2023, 8(20): e202301114.
- [41] 李长龙, 李天舒, 刘丹, 等. 焙烧碳酸型 MgAl 水滑石在含氯废水处理中的应用[J]. *沈阳化工学院学报*, 2010, 24(2): 118–121.
- LI C L, LI T S, LIU D, et al. Application of roasted carbonate type MgAl hydrotalcite in chlorinated wastewater treatment [J]. *Journal of Shenyang Institute of Chemical Technology*, 2010, 24(2): 118–121.
- [42] 任志峰, 何静, 张春起, 等. 焙烧水滑石去除氯离子性能研究[J]. *精细化工*, 2002, 19(6): 339–342.
- REN Z F, HE J, ZHANG C Q. Removal of chloride anion by calcined layered double hydroxides [J]. *Fine Chemicals*, 2002, 19(6): 339–342.
- [43] QI L Q, LIU K Y, WANG R T, et al. Removal of chlorine ions from desulfurization wastewater by modified fly ash hydrotalcite [J]. *Acs Omega*, 2020, 5(49): 31665–31672.
- [44] MA G X, XU J X, WANG Z H. Inhibitive effect of sepiolite-supported MgAl-LDH on chloride-induced corrosion of steel in simulated concrete pore solution [J]. *Corrosion Science*, 2023, 225: 111571.
- [45] XU X Q, LI P, YANG S C, et al. The performance and mechanism of a Mg–Al double-layer oxide in chloride ion removal from an aqueous solution [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(5): 846.
- [46] LEVANOV A V, ISAYKINA O Y, AMIROVA N K, et al. Photochemical oxidation of chloride ion by ozone in acid aqueous solution [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22: 16554–16569.
- [47] LEVANOV A V, ISAIKINA O Y, GASANOVA R B, et al. Solubility of ozone and kinetics of its decomposition in aqueous chloride solutions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(43): 14355–14364.
- [48] LEVANOV A V, ISAIKINA O Y, GASANOVA R B, et al. Kinetics of chlorate formation during ozonation of aqueous chloride solutions [J]. *Chemosphere*, 2019, 229: 68–76.
- [49] LEVANOV A V, ISAIKINA O Y. Mechanism and kinetic model of chlorate and perchlorate formation during ozonation of aqueous chloride solutions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(32): 14278–14287.
- [50] WANG J L, WANG S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1502–1517.
- [51] GHAUCH A, TUQAN A M. Oxidation of bisoprolol in heated persulfate/H<sub>2</sub>O systems: kinetics and products [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 183: 162–171.
- [52] AHMED M M, BARBATI S, DOUMENQ P, et al. Sulfate radical anion oxidation of diclofenac and sulfamethoxazole for water decontamination [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 197: 440–447.
- [53] DOU W, HU X, KONG L, et al. Removal of Cl<sup>-</sup> from acidic industrial wastewater through oxidation: a review on methods and mechanisms [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2023, 9(1): 38–47.
- [54] HU X Y, ZHU F, KONG L H, et al. Sulfate radical-based removal of chloride ion from strongly acidic wastewater: Kinetics and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 410: 124540.
- [55] LUO R C, SONG J, ZHU Z Q, et al. Experiment on treatment of drilling wastewater in Yuanba gas field with SUF membrane technology [J]. *Nat Gas Ind*, 2016, 36(A01): 183–187.
- [56] 于慧, 张梦, 王剑, 等. 海水反渗透膜耐氯及抗菌稳定性评价 [J]. *水处理技术*, 2020, 46(9): 24–29.
- YU H, ZHANG M, WANG J, et al. Evaluation of chlorine resistance and antibacterial stability of seawater reverse osmosis membranes [J]. *Water Treatment Technology*, 2020, 46(9): 24–29.
- [57] WU H, ZHANG X, ZHAO X T, et al. High flux reverse osmosis membranes fabricated with hyperbranched polymers via novel twice-crosslinked interfacial polymerization method [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 595: 117480.
- [58] YAO Y J, ZHANG P X, JIANG C, et al. High performance polyester reverse osmosis desalination membrane with chlorine resistance [J]. *Nature Sustainability*, 2021, 4(2): 138–146.
- [59] LEE H J, ZHANG N, GANZOURY M A, et al. Simultaneous dechlorination and advanced oxidation using electrically conductive carbon nanotube membranes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(29): 34084–34092.
- [60] FOLLER T, WEN X, KHINE Y Y, et al. Removal of chlorine and monochloramine from tap water using graphene oxide membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 686: 122022.
- [61] JOSHI R K, CARBONE P, WANG F C, et al. Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes [J]. *Science*, 2014, 343(6172): 752–754.
- [62] YOU Y, JIN X H, WEN X Y, et al. Application of graphene

- oxide membranes for removal of natural organic matter from water [J]. *Carbon*, 2018, 129: 415–419.
- [63] REN X J, JI D L, WEN X Y, et al. Graphene oxide membranes for effective removal of humic acid [J]. *Journal of Materials Research*, 2022, 37(20): 3362–3371.
- [64] ORTEGA-DELGADO B, PALENZUELA P, BONILLA J, et al. Dynamic modeling of a multi-effect vertical falling-film evaporator for water reuse in CSP plants [J]. *Desalination*, 2022, 529: 115623.
- [65] 焦涛.超滤+纳滤工艺在高盐印染废水处理中的应用及脱盐效果分析[J].*环境科技*, 2010, 23(6): 4–7.
- JIAO T. Application of ultrafiltration + nanofiltration process in high salt printing and dyeing wastewater treatment and analysis of desalination effect [J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 23(6): 4–7.
- [66] 颜芳.科学处理冶金废水的思考研究[J].*科技风*, 2019(27): 118.
- YAN F. Reflective study on scientific treatment of metallurgical wastewater [J]. *Science and Technology Wind*, 2019(27): 118.
- [67] 北京水环境技术与设备研究中心,北京市环境保护科学研究院,国家城市环境污染控制工程技术研究中心.三废处理工程技术手册:废水卷[M].北京:化学工业出版社,2000.
- Beijing Research Centre for Water Environment Technology and Equipment, Beijing Research Institute of Environmental Protection Science, National Engineering Research Centre for Urban Environmental Pollution Control. Three wastes treatment engineering technology manual (wastewater volume) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.
- [68] 周正华.用氧化铋从锌冶炼废水中除氯试验研究[J].*湿法冶金*, 2022, 41(6): 548–552.
- ZHOU Z H. Experimental study on the removal of chlorine from zinc smelting wastewater with bismuth oxide [J]. *Hydrometallurgy*, 2022, 41(6): 548–552.
- [69] 李亚丽.N235溶剂萃取铜冶炼废水中氯离子的研究[D].昆明:昆明理工大学, 2023.
- LI Y L. N235 solvent extraction of chloride ions in copper smelting wastewater [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2023.
- [70] ZHANG D C, LIU X L, GUAN D M, et al. Study on treatment of smelting contaminated acid by evaporation condensing process [J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 881: 564–569.
- [71] 周律,周宏杰.中国印染工业废水处理与再利用的现状分析[J].*针织工业*, 2020(7): 41–46.
- ZHOU L, ZHOU H J. Analysis of the current status of wastewater treatment and reuse in China's dyeing and printing industry [J]. *Knitting Industry*, 2020(7): 41–46.
- [72] PENDERS-VAN ELK N J M C, RAVENSBERGEN D W, LUIKEN A H, 等.电渗析在回收纺织印染工业用盐和废水中的应用[J].*国际纺织导报*, 2005, 33(8): 60–64, 67.
- PENDERS-VAN ELK N J M C, RAVENSBERGEN D W, LUIKEN A H, et al. Application of electro dialysis in the recovery of salt and wastewater from textile dyeing industry [J]. *International Textile Herald*, 2005, 33(8): 60–67.
- [73] 许倩.含Cl<sup>-</sup>染料废水净化材料的制备及其性能研究[D].东营:中国石油大学(华东), 2016.
- XU Q. Preparation of Cl<sup>-</sup> containing dye wastewater purification materials and its performance research [D]. Dongying: China University of Petroleum (East China), 2016.
- [74] 李志华,李海霞,曲正宝.化工行业高盐度废水的产生及治理[J].*皮革制作与环保科技*, 2023, 4(14): 8–10.
- LI Z H, LI H X, QU Z B. Generation and treatment of high salinity wastewater in chemical industry [J]. *Leather Making and Environmental Protection Technology*, 2023, 4(14): 8–10.
- [75] 杨福金,王孝友.煤化工废水“零排放”工艺设计与运行[J].*安徽化工*, 2022, 48(3): 107–109.
- YANG F J, WANG X Y. Design and operation of coal chemical wastewater ‘zero discharge’ process [J]. *Anhui Chemical Industry*, 2022, 48(3): 107–109.
- [76] 叶志伟,段佳男,吴思成,等.基于抗坏血酸的沉淀法除氯[J].*化工环保*, 2022, 42(1): 24–29.
- YE Z W, DUAN J N, WU S C, et al. Ascorbic acid-based precipitation method for chlorine removal [J]. *Chemical Environmental Protection*, 2022, 42(1): 24–29.
- [77] 马双忱,刘亚争,马岚,等.焙烧镁铝水滑石吸附脱除废水中高浓度Cl<sup>-</sup>的基础研究[J].*煤炭学报*, 2019, 44(2): 611–617.
- MA S Z, LIU Y Q, MA L, et al. Fundamental study on the adsorption of high concentration of Cl<sup>-</sup> in desulfurisation wastewater by roasted magnesium-aluminium hydroxalcalite [J]. *Journal of Coal*, 2019, 44(2): 611–617.
- [78] 高行麻,刘田田,孟雪璐,等.废水中高浓度氯离子的萃取脱除研究[J].*应用化工*, 2023, 52(5): 1308–1312.
- GAO X S, LIU T T, MENG X L, et al. Study on the extraction and removal of high concentration of chloride ions in wastewater [J]. *Applied Chemical Engineering*, 2023, 52(5): 1308–1312.
- [79] 赵凌波,夏传,李绪忠.铜冶炼厂废水综合治理的工程实践[J].*硫酸工业*, 2019(6): 23–26.
- ZHAO L B, XIA T, LI X Z. Copper smelting plant wastewater comprehensive treatment engineering practice [J]. *Sulfuric Acid Industry*, 2019(6): 23–26.
- [80] 张文耀,治卿,王焕伟.高效反渗透组合工艺在火电厂废水零排放中的应用[J].*给水排水*, 2017, 43(11): 55.
- ZHANG W Y, ZHI Q, WANG H W. Application of high-efficiency reverse osmosis combined process in zero wastewater discharge of thermal power plant [J]. *Water Supply and Discharge*, 2017, 43(11): 55.
- [81] 樊响.超高石灰铝法去除循环冷却水中氯离子的试验研究[J].*冶金设备*, 2010(z1): 36–38, 144.
- FAN X. Experimental study on removal of chloride ions from circulating cooling water by ultra-high lime-aluminium method [J]. *Metallurgical Equipment*, 2010(z1): 36–38, 144.
- [82] ALLAT L, DELIMI R, MEHELLOU A. Mitigation of an anion exchange membrane fouling by coupling electro dialysis to anodic oxidation [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2022, 186: 136–148.
- [83] FAN W, LI Y, LYU T, et al. A modelling approach to explore the optimum bubble size for micro-nanobubble aeration [J]. *Water Research*, 2023, 228: 119360.
- [84] 王子锐,郝晓琼,安小伟,等.C@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的制备及电催化耦合电絮凝法除氯研究[J].*水处理技术*, 2023, 49(7): 56–60, 72.
- WANG Z R, HAO X Q, AN X W, et al. Preparation of C@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and study of chlorine removal by electrocatalytic coupled electroflocculation [J]. *Water Treatment Technology*, 2023, 49(7): 56–60, 72.