

张鹏宇, 李文洋, 肖麟童, 等. 水中氯离子去除技术与机理研究进展[J]. 净水技术, 2023, 42(12):17-26.

ZHANG P Y, LI W Y, XIAO L T, et al. Research progress of mechanism and technology for chloride ion removal in water[J]. Water Purification Technology, 2023, 42(12):17-26.

## 水中氯离子去除技术与机理研究进展

张鹏宇, 李文洋, 肖麟童, 冯立明\*

(山东建筑大学材料科学与工程学院, 山东济南 250101)

**摘 要** 含氯离子废水是印染、石油、化工等生产中最常见的废水,若处理不彻底而排放到自然环境中,会造成土壤盐碱化,破坏生态平衡;沿海及盐碱地区的地表水、地下水中氯离子含量很高,若直接使用将会对生产成不良影响;同时水中过高的氯离子也影响着科学试验的准确性。因此,如何高效、快速、低成本地进行水中氯离子的去除至关重要。目前报道的去除氯离子方法主要有化学沉淀法、吸附法、分离法、氧化法等,文章简要介绍了水中除氯的几种方法及其机理,分析了各方法的优缺点,提出了常见含氯离子水体适合的除氯方法与组合技术,为水中氯离子去除方法的深入研究及工业化应用提供参考。

**关键词** 废水 氯离子 化学沉淀法 除氯 组合技术

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2023)12-0017-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.12.003

## Research Progress of Mechanism and Technology for Chloride Ion Removal in Water

ZHANG Pengyu, LI Wenyang, XIAO Lintong, FENG Liming\*

(School of Materials Science and Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

**Abstract** Chloride-containing wastewater is the most common wastewater in printing and dyeing, petroleum and chemical industries. If it is not thoroughly treated and discharged into the natural environment, it can cause soil salinization and destroy ecological balance. The chloride ion content in surface water and groundwater in coastal saline-alkali areas is very high, which can have adverse effects on production if directly used. At the same time, too high chloride ion in water also affects the accuracy of scientific experiments. Therefore, how to remove chloride ions from water efficiently, quickly and at low cost is very important. At present, the reported methods of chlorine ion removal mainly include such as chemical precipitation, adsorption, separation and oxidation. This paper briefly introduces several methods and their mechanisms of chlorine ion removal in water, analyzes the advantages and disadvantages of each method. It also puts forward suitable chlorine ion removal methods and combined technologies for common chlorine ion-containing water bodies, providing reference for in-depth research and industrial application of chlorine ion removal methods in water.

**Keywords** wastewater chloride ion chemical sedimentation dechlorination combined technology

$\text{Cl}^-$ 是氯在自然界中最稳定的存在形式<sup>[1]</sup>,占地球总水量 97%的海水是  $\text{Cl}^-$ 含量最高的水体,含盐量高达 35%,地表水、地下水中也含有一定量的

$\text{Cl}^-$ 。此外,矿石开采、食品加工、皮革生产、医药和化工等行业所排放的废水中也含有大量的  $\text{Cl}^-$ 。我国人均淡水资源远低于世界平均水平,淡水资源较为匮乏,所以水资源的再生利用对于我国来讲十分重要,为此,我国制定了相应的法规限制各行业污水的排放。按地表水域使用功能要求和废水排放去向,不同场景下含氯废水的排放都应遵守相应的标准。如根据国家《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)规定的氯化物(以  $\text{Cl}^-$ 计)排放量,集中式生活饮用水地表水源地补充项目标准限值为 250 mg/L;河北省《氯化物排放标准》(DB 13/831—

[收稿日期] 2022-10-10

[基金项目] 中央引导地方科技发展专项资金项目(YDZX 2022112);山东省科技型中小企业创新能力提升工程项目(2022TSGC1295)

[作者简介] 张鹏宇(1996—),男,硕士,研究方向为氯离子吸附材料制备, E-mail: 1711547738@qq.com。

[通信作者] 冯立明(1965—),男,硕士,教授,主要从事清洁表面处理技术、固废资源化利用等领域研究工作, E-mail: flm@sdjzu.edu.cn。

2006)中规定,盐化工产业的氯化物最高排放质量浓度在类别 I 中一级排放限值为 300 mg/L;在《污水排入城镇下水道水质标准》(GB/T 31962—2015)中规定,污水排放氯化物质量浓度不得大于 500 mg/L,甚至有些地方性法规要求排放质量浓度小于 400 mg/L,可见国家对控制污水中  $\text{Cl}^-$  浓度的重视。

在工业发展迅速、废水排放量日益增加的严峻背景下,选择适合于特定环境下对水中除氯的方法具有急迫性和重要性。由于各种工业活动和对海水的直接利用,时刻都有大量含  $\text{Cl}^-$  的废水产生;在沿海地区、盐碱地区地表水及地下水中,天然存在的  $\text{Cl}^-$  含量很高,若不加处理将对生产、生活造成不良影响。工业用水中含量过高的  $\text{Cl}^-$  会加速工业设施的腐蚀破坏<sup>[2-7]</sup>;建筑施工用水  $\text{Cl}^-$  含量过高,将会加速钢筋腐蚀,影响施工质量,进而影响建筑物安全;饮用水中过高含量的  $\text{Cl}^-$  会对人体造成一定损害;如果科学试验用水中的  $\text{Cl}^-$  含量过高,会影响试验准确性,甚至会致使实验室事故。由此可见,无论是工业生产用水还是生活、试验用水,控制  $\text{Cl}^-$  含量具有重要意义。因此,寻求高效去除  $\text{Cl}^-$  的方法,降低水中  $\text{Cl}^-$  含量,既能够提高工业用水回用率,有效缓解我国淡水资源短缺的压力,又可以满足人们对水质的不同需求。目前常用的  $\text{Cl}^-$  的去除方法有化学沉淀法、吸附法、分离法、氧化法等<sup>[8-9]</sup>。本文旨在总结常用去除含有  $\text{Cl}^-$  水体中  $\text{Cl}^-$  的方法机理及优缺点,提出适配的水中除氯方法,为水中除氯方法的深入研究及工业化应用提供参考。

## 1 水中 $\text{Cl}^-$ 的去除方法研究进展及综合应用

水中去除  $\text{Cl}^-$  的主要方法如表 1 所示。

表 1 水中除氯方法分类

Tab. 1 Classification of Dechlorination Methods in Water

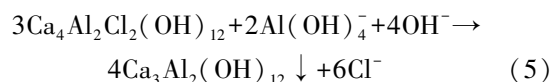
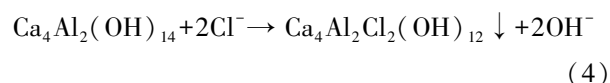
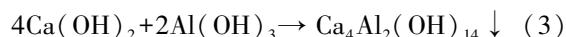
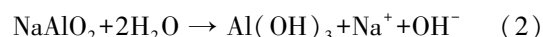
工艺大类	具体分类
化学沉淀法	钙铝盐沉淀法、氯化亚铜法、硝酸银法等
吸附法	离子交换树脂法、粉煤灰法、水滑石法等
分离法	蒸发浓缩法、膜分离法、电吸附法等
氧化还原法	氧化剂法、电解法、电渗析法等

### 1.1 化学沉淀法

化学沉淀法是  $\text{Cl}^-$  与其他离子或者化合物进行反应,生成难溶性氯化物或者沉淀达到去除  $\text{Cl}^-$  的目的<sup>[10-11]</sup>。化学沉淀法除氯通常用于  $\text{Cl}^-$  浓度较高的废水,处理周期短、操作简单、见效快,但是沉淀剂价

格通常较高,使得化学沉淀法除氯的成本偏高,推广应用受到局限。化学沉淀法中应用较多的有钙铝盐沉淀法、氯化亚铜法、硝酸银法等。

钙铝盐沉淀法又称超高石灰铝法,是化学沉淀法中应用最广泛的一种方法,且因操作简单、成本较低、去除率高等优点深受科研工作者的喜爱并被广泛研究。钙铝盐沉淀法是向含氯废水中加入一定比例的钙盐和铝酸盐,生成一种难溶性的弗里德尔氏盐沉淀<sup>[12-13]</sup>,以此达到去除  $\text{Cl}^-$  的目的。目前,常用的钙盐为  $\text{CaO}$ ,常用的铝酸盐为  $\text{NaAlO}_2$ <sup>[14-17]</sup>。钙铝盐沉淀法整个过程的具体反应方程如式(1)~式(5)。



以选择的钙盐是  $\text{CaO}$  为例,  $\text{CaO}$  和  $\text{NaAlO}_2$  在水中与水反应,分别生成了  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , 然后两者在碱性环境下继续反应生成  $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{14}$ , 而  $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{14}$  的沉淀平衡常数为  $1 \times 10^{-25}$ , 难溶于水, 可以与水中的  $\text{Cl}^-$  进行反应, 生成一种沉淀平衡常数更小的氯铝酸钙沉淀<sup>[16]</sup>, 即  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{12}$ 。  $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{14}$  以  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$  为主体层,  $\text{OH}^-$  为层间阴离子, 其与  $\text{Cl}^-$  反应生成  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{12}$ , 模型如图 1 所示。

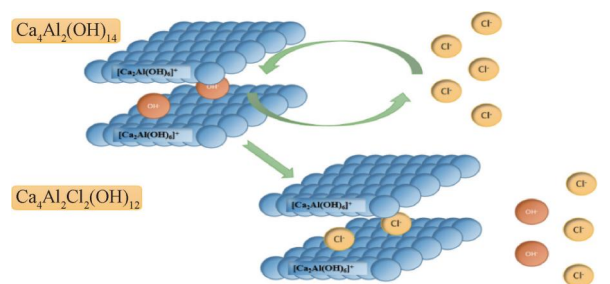


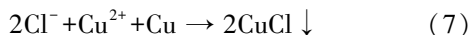
图 1  $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{14}$  结合  $\text{Cl}^-$  的过程

Fig. 1 Process of  $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{14}$  Bonding  $\text{Cl}^-$

值得注意的是,  $\text{CaO}$  的  $\text{NaAlO}_2$  的投加比例需要严格控制, 如果  $\text{NaAlO}_2$  过量, 结合  $\text{Cl}^-$  生成的  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_{12}$  则会再度参与反应, 释放出已经吸

收的  $\text{Cl}^-$ , 导致去除效率降低。唐宝玲等<sup>[17]</sup> 针对废水中高浓度  $\text{Cl}^-$  的去除进行试验, 对比例、时间、投加量等因素对吸附效率的影响进行深入研究, 结果表明,  $n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{Ca}^{2+})$  为 1 : 3.3、搅拌时间为 30 min 时的去除效果最佳, 最终可使  $\text{Cl}^-$  的质量浓度降到 400 mg/L 以下。但研究的局限在于该试验在  $\text{Cl}^-$  质量浓度低于 10 000 mg/L 的条件下进行<sup>[18-20]</sup>, 另外引入的  $\text{Al}^{3+}$  也需要进一步处理。该方法去除废水中的  $\text{Cl}^-$  具有环保、原料易得、操作简便的优点, 其主要成本支出是用于原材料, 相比之下, 其原料价格也较低廉, 且与  $\text{Cl}^-$  反应后生成的沉淀物能吸附废水中的重金属离子, 所以可将沉淀物进行煅烧后回收处理。该方法可以应用于大体积的废水处理, 具有很好的工业应用前景和深入研究的价值。

氯化亚铜法是利用  $\text{Cl}^-$  与  $\text{Cu}^+$  进行反应生成  $\text{CuCl}$  沉淀的原理来去除  $\text{Cl}^-$ 。比如铜、锌粉法, 一般应用在酸性镀铜溶液中除氯, 铜粉法主要进行反应如式(6)~式(7)。锌粉法处理  $\text{Cl}^-$  的机理的研究仍比较模糊, 但目前主要的观点是锌粉将  $\text{Cu}^{2+}$  还原成  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^+$  与  $\text{Cl}^-$  生成  $\text{CuCl}$  沉淀, 同样如式(7)。



郭崇武<sup>[21]</sup> 利用这个方法对酸性镀铜废液中的  $\text{Cl}^-$  进行去除, 加入铜粉时去除效率可达到 58.9%, 加入锌粉时去除效率为 47.0%。该方法与  $\text{Cl}^-$  反应迅速, 原料易得, 方法简便, 但对  $\text{Cl}^-$  的去除效率偏低, 且成本昂贵。过量的铜粉投入可能会使废水中金属  $\text{Cu}^{2+}$  的含量增多, 所以控制添加量尤为重要。此方法通常应用于小规模低浓度的含氯废水的处理。

硝酸银法是利用  $\text{Cl}^-$  与银离子反应生成不溶于水的氯化银沉淀。由于硝酸银沉淀剂价格昂贵, 仅用于水质中取样检测  $\text{Cl}^-$  含量, 不适于工业化去除  $\text{Cl}^-$ <sup>[22]</sup>。

化学沉淀法反应迅速、反应过程简单、操作容易, 开发成本低的沉淀剂是水中去氯的重要方向, 具有广阔的应用前景。

## 1.2 吸附法

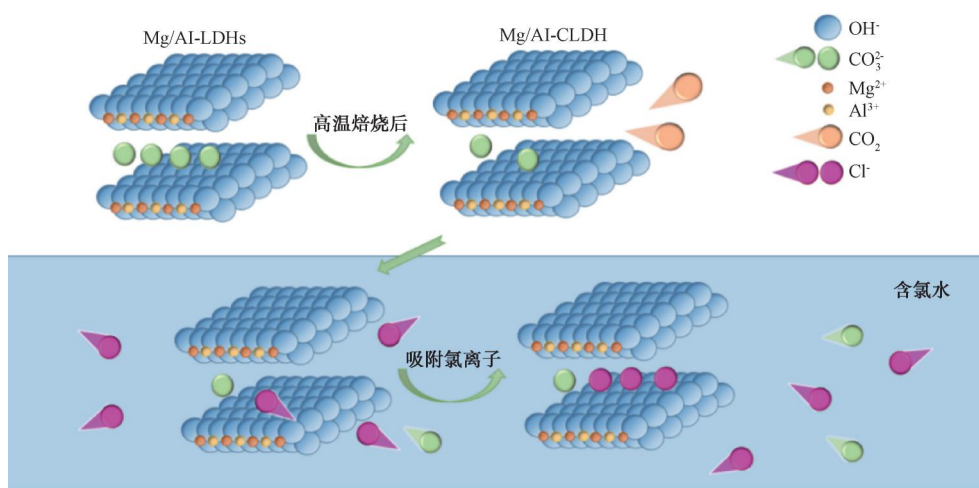
吸附法一般是采用离子交换剂与水中的  $\text{Cl}^-$  交换, 以交换吸附的方式固定  $\text{Cl}^-$ <sup>[23]</sup>, 但交换离子量有限, 很容易达到饱和, 交换剂需要再生利用, 此方法

多用于小水量废水的  $\text{Cl}^-$  的去除处理。吸附法中常用的有离子交换树脂法<sup>[24]</sup>、水滑石法、改性粉煤灰法、电吸附法等。

离子交换树脂具有优异的离子交换作用, 尤其是 717 型硫酸根阴离子交换树脂和 201×7 型离子交换树脂应用较广, 能对  $\text{Cl}^-$  进行稳定吸附, 其成本在 7 000 元/t 左右。据报道<sup>[25]</sup>, 201×7 型离子交换树脂的再生利用率可高达 83.40%, 可以大大降低成本。离子交换树脂不仅可以应用于废水中的  $\text{Cl}^-$  去除, 还能作为建筑材料的吸氯添加剂使用。Qu 等<sup>[26]</sup> 利用 SBAE 树脂(强碱阴离子交换树脂), 将它添加到钢筋混凝土中, 所制备的砂浆能有效地吸附砂浆内部的  $\text{Cl}^-$ , 从而达到长效防腐效果, 延长混凝土使用寿命。离子交换树脂法去除  $\text{Cl}^-$  一般适用于  $\text{Cl}^-$  浓度较低的情况, 而且需要考虑树脂的再生费用。

水滑石和类水滑石都为层状双羟基金属化合物, 两者都是由层间阴离子以及带正电荷的层板组成。水滑石法是通过将水滑石或者类水滑石进行高温焙烧改性, 使其具有独特的结构特征, 使层间阴离子与外界的阴离子进行交换。具体吸附交换过程如图 2 所示, 制备好的镁铝水滑石经高温焙烧后, 夹层间的  $\text{CO}_3^{2-}$  以  $\text{CO}_2$  的形式脱离结构, 层间分子出现空缺,  $\text{Cl}^-$  可以与残存的  $\text{CO}_3^{2-}$  进行离子交换, 也可以直接进入夹层补全出现的空缺, 从而很好地吸附外界的  $\text{Cl}^-$ 。许多科研人员热衷于水滑石吸附  $\text{Cl}^-$  的研究。严刚等<sup>[27]</sup> 通过共沉淀法制备镁铝水滑石, 研究了不同时间、温度、用量等条件的影响下, 对  $\text{Cl}^-$  的吸附效果, 最终测得饱和的单位吸附量为 21.67 mg/g。柯国军等<sup>[28]</sup> 以硝酸镁、硝酸铝为原料, 在不同条件下合成了 3 种不同的镁铝水滑石, 其中经过焙烧的水滑石对  $\text{Cl}^-$  的最大吸附量可达到 96.07 mg/g。改性水滑石可以有效地在含氯废水中吸附  $\text{Cl}^-$ , 但其制备工艺较为复杂, 且有较高的成本, 镁铝水滑石的价格在 10 000 元/t 左右, 并且该方法目前仍处于试验阶段, 仅少量用于工程。

粉煤灰是一种工业废弃物, 具有较强的可改性能力, 且本身疏松多孔, 可作为吸附剂使用。粉煤灰的主要成分为石英 ( $\text{SiO}_2$ ) 和莫来石 ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), 改性后 Al-O 键和 Si-O 键打开, 增加  $\text{Cl}^-$  与硅、铝离子交换的机会, 从而可以有效固定  $\text{Cl}^-$ 。此外, 改性后的粉煤灰其表面的吸附位点增多, 更能有

图2 焙烧水滑石对  $\text{Cl}^-$  的吸附过程Fig. 2 Adsorption Process of Calcined Hydrotalcite for  $\text{Cl}^-$ 

效地吸附  $\text{Cl}^-$ 。对粉煤灰进行改性早已成为了粉煤灰吸附领域的热点,刘凌寒等<sup>[29]</sup>将改性的粉煤灰用于脱硫废水中除氯,最佳投入量为 25 g/L,反应约 280 min 达到平衡,对  $\text{Cl}^-$  的吸附率达到 56%。施云芬等<sup>[30]</sup>利用类水滑石和改性粉煤灰协同在脱硫废水中除氯,类水滑石与改性粉煤灰的质量比为 2 : 1,对  $\text{Cl}^-$  的去除率可达到 88.89%。粉煤灰法是一种较为理想的废水除氯方法,以“废”治“废”,并且原料易得、成本低廉,价格在 200 元/t 左右,跟其他添加剂协同使用可能会有较好的效果。同时,粉煤灰也含有一些微量金属元素,如 As、Se、Cd 等,在使用过程中粉煤灰中的微量元素可能浸出,导致环境污染。粉煤灰法在国内主要应用于脱硫废水和重金属废水中的污染物处理。因为实际的工业废水中组分复杂,各种离子之间可相互影响,处理的效果会大大降低,现阶段的研究主要在模拟废水中进行。因此,继续深入研究粉煤灰对实际废水中  $\text{Cl}^-$  的吸附具有重要意义。一般可以通过高温、助溶剂、发泡剂等手段对粉煤灰进行改性,使其能够在实际废水中对  $\text{Cl}^-$  进行有效的吸附。

电吸附法是一种基于静电吸附原理的脱盐方法,主要用于水质的净化和淡化。主要采用活性炭作为电极,具有良好的导电性和一定的吸附能力。在两电极上施加电压,溶液中的正负离子在电场力和浓度梯度的驱动下向两极移动,吸附在溶液与电极的表面形成双电层电容,达到去除  $\text{Cl}^-$  的目的。该方法对废水中  $\text{Cl}^-$  的处理效果主要取决于电容的大

小。王红兵<sup>[31]</sup>利用电吸附原理,选用活性炭为电极材料,在水处理过程中有效脱盐,并对电压、盐溶液浓度、流速等因素进行了试验研究,最终活性炭电极可达到的最大吸附容量为 5.6 mg/g。电吸附法不仅能够吸附盐离子,而且广泛用于吸附水质中的各种有害物质。科研人员<sup>[32]</sup>利用电吸附活性炭,对水中的医用高分子污染物进行去除,研究发现活性炭通电压后的吸附容量比没通电压时提高了 44%。电吸附法虽然能耗较高,但处理过程不发生化学反应,可以避免生成二次污染物,并且效果良好,是一种非常具有前景且具有成本效益的方法,适合用于农业污水、地下水处理、回用水净化等。电吸附法电极材料的选择能决定其吸附能力,所以研发一种新型高效的电极材料迫在眉睫。

### 1.3 分离法

分离法是采用物理或者物理化学方法,使  $\text{Cl}^-$  以氯化物形式从水中分离出来,以达到  $\text{Cl}^-$  脱离水的目的。分离法对氯化物去除效率较高,但成本也偏高,需要专用设备,目前工业化应用的主要有蒸发浓缩法、膜分离法等。

蒸发浓缩法是将不含可挥发溶质的水分子沸腾汽化、冷凝,使水分子与盐分离,该方法主要用于高纯水制备及高氯盐水处理<sup>[33-34]</sup>。通过多级蒸馏可以获得高纯度蒸馏水,用于科研需要。对于高氯盐水,通过蒸馏既可获得蒸馏水用于生产,又可获得氯化物盐,实现盐、水分离,如将  $\text{Cl}^-$  从多晶硅产生的高氯废水中进行分离,多次地蒸发且循环利用,将  $\text{Cl}^-$  以结晶

盐的形式排出体系外,实现水、盐的二次利用。蒸发浓缩法工艺简单、效率较高,但是长期蒸馏导致高氯盐溶液对设备的腐蚀加剧,受电费、蒸汽、不同的处理设备等因素的影响,处理废水的成本在 50 元/ $\text{m}^3$  左右,耗能和成本较高,限制了大规模工业应用。

膜分离法在工业污水处理和纯水制备中应用前景广阔,特别是随着膜材料、膜技术的快速发展,极大带动了膜分离法在  $\text{Cl}^-$  的去除、脱盐领域的应用,如纯水制备、废水处理,特别是海水淡化领域,前景广阔。但该方法由于膜对水质要求高,需要对水进

行预处理,工序复杂,主要包括预过滤、预吸附、氧化、絮凝、还原等前处理工序,以及对水中的其他组分进行分离<sup>[35-36]</sup>,如图 3 所示。目前膜分离技术在海水淡化方面应用广泛,具有分离效果好、能耗低等优点,该方法成本包括电费、树脂费、药剂费和滤芯的清洗或者更换维护的费用,处理废水的成本在 40 元/ $\text{m}^3$  左右。但是在  $\text{Cl}^-$  浓度较高的环境下,由于渗透压过高,难以应用;同时,废水中的其他杂质会对膜层造成一定的污染和损坏,从而限制了其应用。分离后产生的高浓度盐水如何处理也是难题。

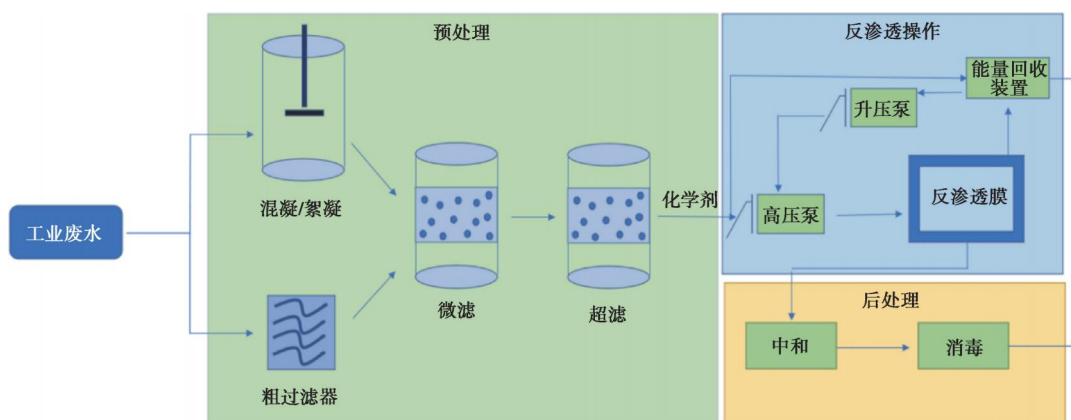


图 3 渗透膜法除氯工艺

Fig. 3 Process of Chlorine Removal by Osmotic Membrane Method

#### 1.4 氧化法

氧化法是利用电解、电渗析、还原等方式将  $\text{Cl}^-$  从溶液中去除,主要包括电解法、氧化剂法、电渗析法等。

电解法除氯的原理是将含有  $\text{Cl}^-$  的水体通电,电解槽产生电位差,水体中的阴离子向阳极移动发生还原反应, $\text{Cl}^-$  在阳极被氧化,如图 4 所示。但是阳极电位很正,如果水体中的其他离子或杂质含量较多,则会夹杂着很多副反应,所以一般情况下很少应用直接电解法去除复杂水体中的  $\text{Cl}^-$ 。并且电解法的成本较高,不建议处理大量水体,通常在预处理后采用电解法二次处理。氧化剂法是通过与  $\text{Cl}^-$  发生氧化还原反应将  $\text{Cl}^-$  去除的方法。添加氧化剂将  $\text{Cl}^-$  氧化为气态,从而达到去除  $\text{Cl}^-$  的效果。添加氧化剂法在处理废水中极少应用,原则上可行,但是存在诸多的问题。

电渗析法除氯的原理是以电能为动力,离子交换膜为渗透膜,通电使阴、阳离子分别向阳极、阴极移动,由于渗透膜只能通过阴离子或者是阳离子,从

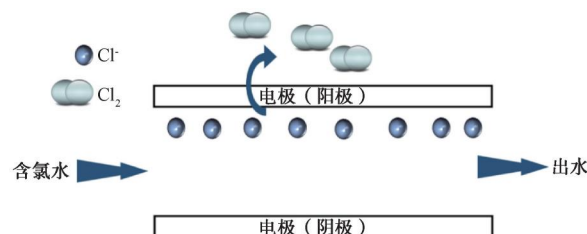


图 4 电解法去除  $\text{Cl}^-$  的工作原理

Fig. 4 Working Principle of Electrolytic Process for Dechlorination

而使阴、阳离子分离,实现  $\text{Cl}^-$  的去除。闫虎祥等<sup>[37]</sup>针对高浓度  $\text{Cl}^-$  采用电渗析工艺,对废水中  $\text{Cl}^-$  的去除率高达 85% 以上,处理后的  $\text{Cl}^-$  质量浓度降至 600 mg/L 以下。电解法处理废水操作简单,无污染,且生成  $\text{OH}^-$  可以与废水中的有机物进行反应,有利于后续处理,但是存在能耗高、成本高等缺点,常在废水预处理后应用或者小规模的污水处理。

#### 1.5 各除氯方法综合应用

各种  $\text{Cl}^-$  的去除技术具有不同的特点,适用的水质也不相同,应根据用水规模、水质要求、运行成

本控制等方面综合考虑。几种常用  $\text{Cl}^-$  的去除方法 优缺点如表 2 所示。

表 2 水中除氯方法对比  
Tab. 2 Comparison of Dechlorination Methods for Wastewater Treatment

工艺原理	具体方法	优点	缺点
化学沉淀法	钙铝盐沉淀法	方法简便、原料易得、成本低	处理后会残存 $\text{Al}^{3+}$
	氯化亚铜法	方法简便、原料易得、反应迅速	成本较高、效率偏低、残存 $\text{Cu}^{2+}$
	硝酸银法	反应迅速、去除率高	成本昂贵、不适合工业应用
吸附法	离子交换树脂法	吸附效率高、无污染	需定期再生、不适于高浓度 $\text{Cl}^-$
	水滑石法	无污染、较高的吸附容量	成本较高、制备复杂、工程应用较少
	粉煤灰法	成本低廉、原料易得、以“废”治“废”	使用前需要改性处理、具有潜在毒性
	电吸附法	效果好、不产生二次污染	能耗高、吸附电极种类较少、应用受限
分离法	蒸发浓缩法	工艺简单、效率高、可用于高浓度废水	能耗高、成本高、不适合大规模应用
	膜分离法	分离效果好、能耗低、应用广泛	不适于高盐水、膜成本高
氧化还原法	电解法	操作简单、无污染	能耗高、成本高、不适用于大规模废水处理
	氧化剂法	操作简单、效率较高	成本高、过量使用导致新的污染源、存在问题
	电渗析法	对水质要求较低、无污染、操作简单	能耗高、成本高、适合于小水量污水处理

由此可见,每种  $\text{Cl}^-$  的去除方法原理、效果、适合的水质不同,如何发挥各种方法的优势,形成组合技术,是值得探讨的问题。总结各方法的特点和发展方向、不同的除氯方法可形成组合技术如下。

(1)沉淀法、氧化剂氧化等化学法除氯,设备简单、效率高,对高浓度含氯水除氯具有显著优势,但试剂消耗大,运行成本高,而且为了有效降低水中  $\text{Cl}^-$  浓度,必须投放过量的沉淀剂或者氧化剂,会对水质带来不良影响,尤其是导致全盐量大幅度提高。因此,开发用量小、效率高的沉淀剂与氧化剂是该领域重要研究方向。化学法处理后的清水可以采用膜处理法进一步净化处理,实现水的高效利用。

(2)膜分离法对于低盐水去除  $\text{Cl}^-$  的优势突出,适合规模化生产,经浓缩后的高盐水可以结合蒸发浓缩法、电解法等进一步处理,实现水及金属等物质的资源化利用,在工业废水处理中是实现废水闭路循环、“零排放”的重要途径。

(3)离子交换树脂、水滑石及粉煤灰受交换容量的限制,仅适合于低氯、低盐水的净化处理,但离子交换树脂与反渗透膜法组合处理,在高纯去离子水制备、重金属回收利用等方面优势突出。反渗透后的淡水经离子交换树脂进一步处理,可以有效脱盐,获得高纯水;反渗透后的浓水经离子交换树脂选择性交换吸附,可以富集重金属离子,实现资源化利用。

## 2 常见含氯水体 $\text{Cl}^-$ 的去除方法及综合应用

为了面向具体水体成分的处理方法、耦合技术选择,提供更有益的技术依据,以下总结了常见典型水体的主要组成数据,并针对几类典型含  $\text{Cl}^-$  的水体特征及处理排放要求,介绍了相关脱氯技术研究、应用进展。最后,为相关技术及耦合方法的适用性、待提升之处给出了建议,对相关水体适用的处理技术进行了总结。

### 2.1 煤化工高盐氯水 $\text{Cl}^-$ 的去除

煤化工行业排放的废水分为两类,一类是有机废水,另一类是高盐废水。有机废水处理在以往受到更多的重视,而如今由于水资源短缺,政府对另一类高盐废水的处理标准也进一步提高。这类废水中主要成分及含量如表 3 所示,成分中无机盐离子主要为  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^{2-}$  等,其中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  的含量约占总无机盐离子的 90%<sup>[38]</sup>。

表 3 煤化工产业废水主要成分及含量

Tab. 3 Main Components and Contents of Coal Chemical Industry Wastewater

成分	质量浓度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
总氨( $\text{NH}_3$ )	150~400
酚类	0~800
油	10~200
氰化物	5~10
总盐	3 000~15 000

考虑到煤化工高盐废水中的盐离子质量浓度比较高,通常可达  $3\,000 \sim 15\,000 \text{ mg/L}$ <sup>[38]</sup>。如果直接将废水进行蒸发浓缩,大量的含氯废水需要很大的能耗和较长的处理时间。如果先将含氯废水进行浓缩,然后集中对浓缩盐水进行蒸发结晶,则会有较好的效果,虽然增加设备会提高成本,但是其  $\text{Cl}^-$  的去除效率会大大提高,且长效配合应用会有良好的成效。对含氯废水进行浓缩常用的方法是离子交换法,一般使用离子交换膜或者离子交换柱将含氯水进行处理<sup>[39]</sup>,得到浓缩高氯盐水和低氯盐水,再将高氯盐水配合应用蒸发浓缩法,使  $\text{Cl}^-$  析出并结晶。高氯盐废水最后转化为低盐废水、水蒸气、固体盐结晶。具体流程如图 5 所示。而低氯盐水如果达到排放标准可以直接排放,如果氯含量仍然超标,则可以

利用离子交换树脂或者水滑石法等再处理。国内有多个煤化工高盐处理项目采用了多种工艺技术组合处理  $\text{Cl}^-$ ,如久泰能源(准格尔)煤制甲醇项目采用了机械压缩蒸发、自然蒸发、多效蒸发等工艺技术的一种或几种工艺组合<sup>[40]</sup>。煤制甲醇项目主要处理工艺为高效澄清池+V 型滤池+超滤+钠床+阳床+反渗透,这样不仅可以有效地对  $\text{Cl}^-$  进行去除,同时还能广泛地去除其他盐离子,但是处理后得到的混合盐离子没有市场价值,通常进行填埋处理。国家能源投资集团新疆化工有限公司在高氯盐水的处理上取得较大的进展,通过分步结晶的方式,可以分步得到较为纯净的各种盐离子,如氯化钠、硫酸钠等,并且对  $\text{Cl}^-$  的去除效率较高,基本可以达到高盐废水的零排放标准,平均废水的处理费用约为  $10.5 \text{ 元/m}^3$ 。

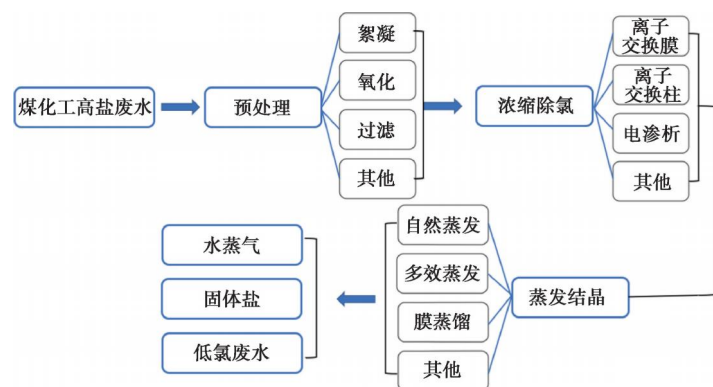


图 5 煤化工高盐废水处理流程

Fig. 5 High Salt Wastewater Treatment Process in Coal Chemical Industry

## 2.2 电镀含氯废水 $\text{Cl}^-$ 的去除

电镀废水中  $\text{Cl}^-$  主要来源于电镀的 3 个环节:前处理、电镀、后处理<sup>[41]</sup>。在镀前处理中需要用到盐酸等无机酸来清洗镀件表面,电镀过程中使用的氯化镍、氯化锌等氯化物,以及镀后处理使用氯酸盐的钝化液等都会将  $\text{Cl}^-$  引入到废水中。以山东某机械工具厂处理电镀废水的方案为例,该厂采用先分质分流预处理进行浓缩,最后进行蒸发结晶<sup>[42]</sup>。首先通过生化系统对废水内的有机物进行去除,防止污染物对膜浓缩系统造成堵塞。处理后的废水进入到膜浓缩装置,通过三段浓缩处理进行脱盐,通过三段的浓缩处理,整体的回收率可以达到 90% 以上。最后,浓缩后的废液用蒸汽压缩机蒸发,使用全自动离心机进行离心出盐。最终经处理的废水达到了零排放项目的要求,总运行成本约为  $48.5 \text{ 元/m}^3$ ,略高于同类废水的处理标准。

电镀含  $\text{Cl}^-$  废水中  $\text{Cl}^-$  的去除可应用的方法还有很多,但同时也要面临各方法的弊端,如果想要达到较好的处理效果,同时想要降低成本,使用各方法的组合技术是必然的。煤化工高盐废水  $\text{Cl}^-$  去除的组合技术同样也可应用于电镀含  $\text{Cl}^-$  废水中  $\text{Cl}^-$  的去除处理,但相对于煤化工高盐废水,电镀废水中的盐离子种类较少且已知,可以使用化学添加剂对  $\text{Cl}^-$  和其他盐离子进行准确地去除。将含氯废水用化学沉淀法处理后,再使用离子交换树脂法或膜分离法再次处理可能会有更好的效果。

## 2.3 海水淡化

随着水资源的匮乏,积极开发海水淡化技术可以有效缓解水资源短缺的压力。 $\text{Cl}^-$  作为海洋中含量最高的盐离子,在淡化过程中势必作为重点脱除对象。海水主要的组成成分如表 4 所示。常见的海水淡化的技术大致有蒸馏法、电渗析法、反渗透法

(膜分离法)等<sup>[43]</sup>。

表 4 海水中主要成分及含量  
Tab. 4 Main Components and Contents in Sea Water

成分	质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )
Cl <sup>-</sup>	≥18 000
Na <sup>+</sup>	≥10 000
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	≈2 560
Ca <sup>2+</sup>	≈400
Mg <sup>2+</sup>	≈1 270

化学沉淀法和离子交换法不适用于海水中脱盐、除氯。海水是一个 Cl<sup>-</sup> 含量非常高且庞大的水体,任何使用添加剂的 Cl<sup>-</sup> 去除方法效果有限,并可能对水体进行污染。通过蒸馏法处理过的海水,得到的淡水质量优异,但需要消耗大量能量。电渗析法则是通过分离膜技术,使用离子交换膜将海水分为低浓度盐水和高浓度盐水。反渗透法通过渗透膜淡化海水,经济环保。此外,海水具有一定的腐蚀性,可对设备造成破坏,渗透膜价格昂贵,且 3~5 年就需要更换一次,并且容易损坏,所以目前海水淡化主要以蒸发浓缩法为主。目前的关键仍然是提高海水淡化技术,降低淡化成本。某沿海钢铁企业探索并建设了海水淡化浓盐水综合利用中试生产线<sup>[44]</sup>,该厂海水淡化装置技术比较领先,且运行平稳。采用热法低温多效蒸馏工艺,充分利用钢铁厂的蒸汽对海水进行加热蒸馏,得到蒸馏水和浓缩海水,再将浓缩海水通过反渗透浓缩技术继续处理,最终可以将氯化钠的质量浓度浓缩为 746 000 mg/L 左右。该方法需要较高的能耗,利用钢铁厂所富有的余热进行对海水进行处理可有效地降低成本。

### 3 展望

现阶段的环保政策对水中 Cl<sup>-</sup> 含量进行了更加严格的管控,深度处理含有 Cl<sup>-</sup> 的水体意义重大。对处理水中除氯的方法工艺进行科学研究,既能有利于水资源的再生利用,又能缓解环境压力,符合可持续发展观念。现存的各种除氯技术大部分都处于实验室研究阶段,且在适应性方面都存在一定的局限性,主要应用于中小水量除氯处理。若要在大量水体中进行除氯处理,需将改善 Cl<sup>-</sup> 的处理效果作为研究重点,兼顾节约成本和环保意识,而后针对各类水的具体情况匹配最佳的除氯工艺方法,形成组合技术,最终建立起一套完整的除氯标准,朝着低

成本、高效率且更环保的方向发展。总之,随着工业科技的发展和科研工作者的努力,水中 Cl<sup>-</sup> 去除的工艺方法也会不断进步。

### 参考文献

- [1] 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. DOI: 10.1016/j.watres.2022.118271.
- [2] HONG M H, PYUN S I. Corrosive wear behaviour of 304-L stainless steel in 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution part 2. Effect of chloride ion concentration[J]. Wear, 1991, 147(1): 69-78.
- [3] WEN Q Q, CHEN M C. Study on the nonlinear performance degradation of reinforced concrete beam under chloride ion corrosion [J]. Engineering Failure Analysis, 2011, 124: 105310. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2021.105310.
- [4] SUN D Q, ZHOU Z, MING Q, et al. Improving settleability and dewaterability of Friedel's salt for chloride removal from saline wastewater [J]. Desalination, 2021, 509: 115070. DOI: 10.1016/j.desal.2021.115070.
- [5] 崔玮玮, 刘荣桂, 陆春华, 等. 干湿循环与受弯裂缝共同作用下海工砼梁内氯离子侵蚀及耐久性寿命预测[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(2): 344-351.  
CUI Z W, LIU R G, LU C H, et al. Chloride ion erosion and durability life prediction of marine concrete beams under combined action of dry-wet cycle and flexural cracks [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(2): 344-351.
- [6] ZHANG X M, CHEN Z Y, LUN H F, et al. Corrosion resistances of metallic materials in environments containing chloride ions: A review[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(2): 377-410.
- [7] 刘小杰, 张淑会. 不同领域含氯污染物的危害及研究进展[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(s1): 180-183.  
LIU X J, ZHANG S H. Resent research progress in the chlorine-contained pollutants and hazard in different fields [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(s1): 180-183.
- [8] GUO J M, ZHOU Z, MING Q, et al. Recovering precipitates from dechlorination process of saline wastewater as poly aluminum chloride [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 131612. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131612.
- [9] YE X F, ZHAO X D, MING Q, et al. Process optimization to enhance utilization efficiency of precipitants for chloride removal from flue gas desulfurization wastewater via Friedel's salt precipitation[J]. Journal of Environmental Management, 2021, 299: 113682. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.113682.
- [10] YANG L, LÜ L, ZHANG S, et al. Catalytic dechlorination of monochlorobenzene by Pd/Fe nanoparticles immobilized within a

- polymeric anion exchanger [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 178: 161–167. DOI: 10.1016/j.cej.2011.10.039.
- [11] LIU W Z, LÜ L, LU Y, et al. Removal of chloride from simulated acidic wastewater in the zinc production [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019, 27(5): 1037–1043.
- [12] SUI S Y, WU M, YANG Z Q, et al. An investigation on the formation of Friedel's salt in tricalcium silicate combined with metakaolin and limestone systems [J]. Construction and Building Materials, 2021, 284: 122855. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122855.
- [13] ZHANG L J, LÜ P, HE Y, et al. Ultrasound-assisted cleaning chloride from wastewater using Friedel's salt precipitation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 123545. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123545.
- [14] 姚庆达. 弗氏盐法脱除制革废水中氯离子影响因素分析 [J]. 皮革与化工, 2021, 38(4): 7–11, 22.
- YAO Q D. Analysis of the factors influencing the removal of chloride ion in leather wastewater by Friedel's salt method [J]. Leather and Chemicals, 2021, 38(4): 7–11, 22.
- [15] SHAO Y, ZHOU M, WANG W X, et al. Identification of chromate binding mechanisms in Friedel's salt [J]. Construction and Building Materials, 2013, 48: 942–947. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2013.07.098.
- [16] HAMIDI R, KAHFOROUSHAN D, FATEHIFAR E. The simultaneous removal of calcium, magnesium and chloride ions from industrial waste-water using magnesium-aluminum oxide [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2013, 48(10): 1225–1230.
- [17] 唐宝玲, 左松, 陈胜文, 等. 石灰铝盐法沉淀废水中高浓度氯离子的研究 [J]. 上海第二工业大学学报, 2018, 35(4): 255–262.
- TANG B L, ZUO S, CHEN S W, et al. Study on precipitation of high concentration chloride ion in wastewater by lime with aluminum salt [J]. Journal of Shanghai Polytechnic University, 2018, 35(4): 255–262.
- [18] 程志磊, 杨保俊, 汤化伟, 等. 超高石灰铝法去除水中氯离子实验研究 [J]. 工业水处理, 2015, 35(5): 38–41.
- CHENG Z L, YANG B J, TANG H W, et al. Experimental research on chloride removal from water by ultra-high lime with aluminum process [J]. Industrial Water Treatment, 2015, 35(5): 38–41.
- [19] ABDEL-WAHAB A, BATCHELOR B. Chloride removal from recycled cooling water using ultra-high lime with aluminum process [J]. Water Environment Research, 2002, 74: 256–263. DOI: 10.2175/106143002X139983.
- [20] ABDEL-WAHAB A, BATCHELOR B. Effects of pH, temperature, and water quality on chloride removal with ultra-high lime with aluminum process [J]. Water Environment Research, 2006, 78: 930–937. DOI: 10.2175/106143005X72821.
- [21] 郭崇武. 铜粉处理酸性镀铜溶液中氯离子的机理 [J]. 电镀与精饰, 2011, 33(6): 20–22.
- GUO C W. Mechanism of treating chloride ion in acidic copper plating bath with copper powder [J]. Plating and Finishing, 2011, 33(6): 20–22.
- [22] 金衍健, 应忠真, 朱剑, 等. 硝酸银滴定法测定废水中氯离子含量 [J]. 山东化工, 2020, 49(19): 87–89.
- JIN Y J, YING Z Z, ZHU J, et al. Determination of chloride in wastewater by silver nitrate titration [J]. Shandong Chemical Industry, 2020, 49(19): 87–89.
- [23] 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. Removal of chloride ions by precipitation method based on ascorbic acid [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2022, 42(1): 24–29.
- [24] 黎秀苑, 李斯杰, 陈永亨, 等. 改性离子交换树脂去除工业废水中高浓度氯离子 [J]. 广东化工, 2017, 44(20): 1–3.
- LI X W, LI S J, CHEN Y H, et al. Removal of high concentration chloride ion in industrial wastewater by modified ion exchange [J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(20): 1–3.
- [25] 王晓丹, 饶金元, 牛旭斐, 等. 离子交换法从锌电解液中除氯的实验研究 [J]. 云南冶金, 2010, 39(4): 33–36.
- WANG X D, RAO J Y, NIU X F, et al. Experimental study on chlorine removal zinc electrolyte by ion exchange [J]. Yunnan Metallurgy, 2010, 39(4): 33–36.
- [26] QU L, WANG Q, MAO J H, et al. Study of anti-chlorine corrosion of anion exchange resin based superhydrophobic cement mortar in chloride salt environment [J]. Construction and Building Materials, 2021, 313: 125540. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125540.
- [27] 严刚, 张盛汉, 成双, 等. 铝镁水滑石吸附氯离子性能研究 [J]. 青海大学学报 (自然科学版), 2011, 29(1): 20–23, 51.
- YAN G, ZHANG S H, CHENG S, et al. Study on the property of Al-Mg hydrotalcite adsorption to chloride ion [J]. Journal of Qinghai University, 2011, 29(1): 20–23, 51.
- [28] 柯国军, 张琳, 阳鹏飞, 等. 不同形貌镁铝水滑石的可控合成及其对氯离子的吸附性能 [J]. 精细化工, 2017, 34(10): 1107–1113.
- KE G J, ZHANG L, YANG P F, et al. Controlled synthesis of Mg-Al hydrotalcites with different morphologies and their adsorption performances for chloride ion [J]. Fine Chemicals, 2017, 34(10): 1107–1113.
- [29] 刘凌寒, 高良敏, 张金昕, 等. 改性粉煤灰对燃煤电厂脱硫废水中氯离子的吸附性 [J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(3): 239–245.

- LIU L H, GAO L M, ZHANG J X, et al. Adsorbility of modified fly ash to chloride ions in desulfurization wastewater from coal-fired power plant [J]. *Electroplating & Finishing*, 2021, 40 (3): 239-245.
- [30] 施云芬,王旭晖,张丽姣,等. 类水滑石与粉煤灰对脱硫废水中  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2015, 34(5): 1402-1406.
- SHI Y F, WANG X H, ZHANG L J, et al. Performance study on hydrotalcite-like and fly ash for  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  removal in the desulfurization wastewater [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2015, 34(5): 1402-1406.
- [31] 王红兵. 活性炭电极电吸附法水处理脱盐的实验设计[J]. *大学物理实验*, 2017, 30(4): 30-33.
- WANG H B. Experimental design of desalination by water treatment with activated carbon electrode [J]. *Physical Experiment of College*, 2017, 30(4): 30-33.
- [32] LÓPEZ-BERNADEU S, RUIZ-ROSAS R, QUIJADE C, et al. Enhanced removal of 8-quinolinecarboxylic acid in an activated carbon cloth by electro-adsorption in aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2016 (144): 982 - 988. DOI: 10.1016/j.chemosphere. 2015.09.071.
- [33] 杨智盼. 利用多效蒸发装置处理三废排放废水的工艺优化研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2018.
- YANG Z P. The process parameters optimization of multi-effect evaporating equipment for "three wastes" emissions wastewater treatment [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2018.
- [34] 史铁锤,黄雪琴,邵和松. 蒸发浓缩法对高盐废水的处理效果[J]. *安徽农业科学*, 2017, 45(14): 46-47.
- SHI T H, HUANG X Q, SHAO H S, et al. Treatment of high salinity wastewater by evaporation-enrichment method [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2017, 45(14): 46-47.
- [35] 缪强强. 反渗透水处理设备在工业污水处理中的应用[J]. *化工设计通讯*, 2019, 45(10): 195-202.
- LIAO Q Q. Application of reverse osmosis water treatment equipment in industrial wastewater treatment [J]. *Chemical Engineering & Equipment*, 2019, 45(10): 195-202.
- [36] 唐红建,秦明月. 乙炔清净次氯酸钠废水的回用[J]. *聚氯乙烯*, 2013, 41(9): 41-43.
- TANG H J, QIN M Y. Reuse of waste sodium hypochlorite solution from the purification of acetylene [J]. *Polyvinyl Chloride*, 2013, 41(9): 41-43.
- [37] 闫虎祥,高宝钗. 均相淡化电渗析处理高氯废水的工程化案例[J]. *资源节约与环保*, 2019(1): 61-64.
- YAN H X, GAO B C. Engineering case of homogeneous desalination electrodialysis for treatment of high chlorine wastewater [J]. *Resources Economization & Environment Protection*, 2019(1): 61-64.
- [38] 齐亚兵,张思敬,杨清翠. 煤化工高含盐废水处理技术研究进展[J]. *应用化工*, 2021, 50(8): 2303-2308.
- QI Y B, ZHANG S J, YANG Q C. Research progress on high-salinity wastewater treatment technologies in coal chemical industry [J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, 50(8): 2303-2308.
- [39] 朱秋楠. 煤化工高盐废水分质提盐基础与结晶工艺研究[D]. 银川: 宁夏大学, 2019.
- ZHU Q N. Research on the basis and crystallization technology of separating salt from high salt wastewater of coal chemical industry [D]. Yinchuan: Ningxia University, 2019.
- [40] 向新月,宋雨桐,张艳,等. 煤化工高盐废水零排放工艺进展[J]. *化学工程与装备*, 2021(7): 200-203.
- XIANG X Y, SONG Y T, ZHANG Y, et al. Progress in zero-discharge technology of high salt waste water from coal chemical industry [J]. *Chemical Engineering & Equipment*, 2021(7): 200-203.
- [41] 宋键,姚耀,过瑶瑶,等. 电镀废水中氯离子去除技术研究进展[J]. *电镀与涂饰*, 2022, 41(15): 1111-1115.
- SONG J, YAO Y, GUO Y Y, et al. Research progress of chloride ion removal from electroplating wastewater [J]. *Electroplating & Finishing*, 2022, 41(15): 1111-1115.
- [42] 付明,赵晓燕. 浅议电镀废水零排放技术的集成与应用[J]. *材料保护*, 2020, 55(5): 185-189.
- FU M, ZHAO X Y. Integration and application of zero discharge technology for electroplating wastewater [J]. *Material Protection*, 2020, 55(5): 185-189.
- [43] 张胜梅. 海水淡化技术的分类及成本分析[J]. *中国资源综合利用*, 2022, 40(6): 57-59.
- ZHANG S M. Classification and cost analysis of seawater desalination technology [J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2022, 40(6): 57-59.
- [44] 徐升. 海水淡化浓盐水反渗透浓缩技术的研究[J]. *冶金动力*, 2019(5): 58-61.
- XU S. A study on reverse osmosis concentration technology of concentrated brine in seawater desalination [J]. *Metallurgical Power*, 2019(5): 58-61.