

除氯技术在水处理中的研究进展

王磊, 张尔康, 王昊, 陈芳明

安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽 淮南

收稿日期: 2023年6月28日; 录用日期: 2023年8月18日; 发布日期: 2023年8月25日

摘要

由水体中Cl⁻浓度过高所引起的盐碱化问题已成为当今严重且普遍的环境问题之一。这篇综述旨在提供全面和最新的除氯技术的知识和见解。目前, 除氯方法主要有化学沉淀法、吸附法、膜分离技术和高级氧化技术。在化学沉淀法中, Cl⁻通过形成CuCl、AgCl和BiOCl沉淀而被去除。用于除氯的吸附剂主要有离子交换剂、双金属氧化物和碳基电极。高级氧化技术(AOPs)包括臭氧AOPs、电化学AOPs和过硫酸盐AOPs。膜分离除氯技术包括扩散渗析、纳滤和反渗透。这些除氯技术仍存在诸多不足之处。因此, 寻找更有效的除氯方法仍然是一个重要且具有挑战性的问题。

关键词

氯离子, 除氯技术, 水处理

Research Progress of Chloride Removal Technology in Water Treatment

Lei Wang, Erkang Zhang, Hao Wang, Fangming Chen

School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

Received: Jun. 28th, 2023; accepted: Aug. 18th, 2023; published: Aug. 25th, 2023

Abstract

Salinization caused by the high concentration of Cl⁻ in water has become one of the most serious and common environmental problems. This review aims to provide comprehensive and up-to-date knowledge and insights on chloride removal technologies. At present, the main methods of chlorine removal are chemical precipitation, adsorption, membrane separation and advanced oxidation processes (AOPs). In chemical precipitation, Cl⁻ is removed by forming CuCl, AgCl, and BiOCl precipitates. The main adsorbents used for chlorine removal are ion exchangers, bimetallic oxides and carbon-based electrodes. AOPs include ozone-based AOPs, electrochemical-based AOPs,

and peroxymonosulfate-based AOPs. Membrane separation processes include diffusion dialysis, nanofiltration and reverse osmosis. These chloride removal processes still have many shortcomings. Therefore, finding more effective methods of chloride removal remains an important and challenging issue.

Keywords

Chloride Ions, Chloride Removal Technology, Water Treatment

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氯离子对环境的污染问题日益严重。水中的高浓度 Cl^- 主要来源于工业废水，尤其是在金属冶炼、烟气脱硫和内陆海水淡化等行业[1]。道路除冰剂的使用和岩石风化也会导致 Cl^- 在环境中的浓度增加[2]。水体中的高浓度 Cl^- 有很多危害：(1) 侵蚀管道、使管道结垢[3]；(2) 加剧土壤盐渍化[4]；(3) 抑制植物生长；(4) 影响鱼类生存(见图 1)。近几十年来，淡水的盐碱化程度在很多地区都有所增加[5]。因此，迫切需要找到有效且可靠的方法去除水体中过量的 Cl^- 。

由于 Cl^- 的高水溶性和不可生物降解性，将其从水中去除是一个具有挑战性的问题。主要的除氯技术可以大致分为四类(见图 2)：化学沉淀法、吸附法、膜分离技术和高级氧化技术[6]。这些 Cl^- 去除方法的一些主要优点和缺点如表 1 所示。显然现有的除氯技术仍存在一些不足之处。因此，总结除氯技术的研究进展对从水中以更容易和更清洁的方式去除氯化物具有重要意义。本文综述了 Cl^- 去除的基本方法和影响 Cl^- 去除的因素。最后，通过对具有代表性的相关研究的系统概述和分析，我们提出了一些对除氯技术的见解。



Figure 1. The source and harm of chloride ion

图 1. 氯离子的来源及其危害

2. 化学沉淀法

水中的氯化物可以通过添加金属基沉淀剂转化为金属氯化物、金属氯氧化物和弗里德尔盐沉淀。氯化物也可以通过不同的电极如 Cu 、 Ag 和 Bi 进行电化学沉淀。

2.1. 形成金属氯化物沉淀

2.1.1. CuCl

可以用 Cu 和 CuSO_4 作为沉淀剂去除锌电解液中的 Cl^- [7]。在去除过程中， Cu^0 与 Cu^{2+} 反应生成 Cu^+ ，

Cu^+ 再与 Cl^- 反应生成 CuCl 沉淀。该方法的 Cl^- 去除率取决于反应温度和 Cu^{2+} 的浓度。较高的反应温度和较高的 Cu^{2+} 浓度有利于 Cl^- 的高效去除。 Cl^- 也可以通过电化学沉淀法去除。在一项研究中,使用铜电极以 CuCl 的形式沉淀以实现 Cl^- 的去除[8]。研究表明,去除率随外加电位的增大而增大。然而,当电位高于 0.6 V 时,去除率则随着电位的增大而减小。

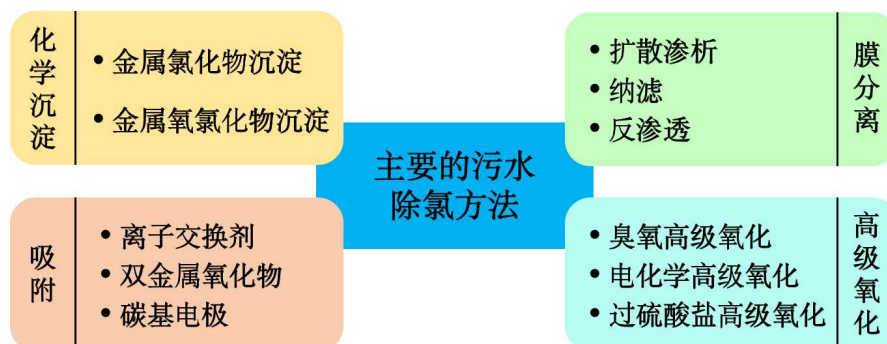


Figure 2. Main methods for chloride removal from wastewater

图 2. 主要的污水除氯方法

2.1.2. AgCl

银纳米粒子和 H_2O_2 已被应用于 Cl^- 的去除[9]。在这个过程中, H_2O_2 先将 Ag^0 氧化为 Ag^+ , Cl^- 再与 Ag^+ 形成 AgCl 沉淀。这一方法的 Cl^- 去除率受 pH 的影响较大。在酸性条件下,可以促进纳米颗粒的聚集,从而抑制了 H_2O_2 与银纳米粒子之间的反应,这会导致银离子浓度下降。在碱性条件下 Cl^- 的去除率更高,这是因为银纳米粒子在碱性条件下可以通过紫外线或太阳光再生。

2.2. 形成金属氯氧化物沉淀

Bi_2O_3 也是去除氯化物的沉淀剂。 Bi_2O_3 在酸性条件下溶解生成 Bi^{3+} , 然后与 Cl^- 和 H_2O 反应形成 BiOCl 沉淀[10]。反应体系的 pH 值对 Cl^- 的去除率有很大影响。必须有足够的酸度才能保证 Bi_2O_3 的溶解,从而有效地沉淀 Cl^- 。为了获得较高的去除率,还需要较高的 Bi_2O_3 投加量。 BiOCl 沉淀可通过添加 NaOH 溶液转化为 Bi_2O_3 , 实现沉淀剂的再生。紫外辐照能提高 Bi_2O_3 的脱氯性能,降低所需酸度,减少 Bi_2O_3 的用量。

此外, $(\text{BiO})_2\text{SO}_4$ 还能与 Cl^- 反应生成 BiOCl 和 SO_4^{2-} [11]。降低 pH 可以提高除氯效率,这是因为 $(\text{BiO})_2\text{SO}_4$ 在高 pH 的条件下不易溶解。随着温度升高, Cl^- 去除率降低,这可能与高温下 BiOCl 的溶解有关。增加硫酸体积与试剂质量的比值可以促进试剂的转化和活化,从而促进 Cl^- 的析出。

3. 吸附法

通过离子交换法(见图 3)、双金属氧化物向层状双金属氢氧化物(LDH)转化法(见图 4)和电吸附法(见图 5),可以实现对 Cl^- 的吸附。相应的,吸附剂分别是离子交换剂、双金属氧化物和碳基电极。

3.1. 离子交换剂

在选择合适的离子交换剂去除 Cl^- 时,应考虑离子交换体系的吸附能[12]。低吸附能的离子交换体系更有利于 Cl^- 的去除。各种阴离子交换树脂已被用于吸附水中的 Cl^- 。作为一种 OH^- 基阴离子交换树脂,安伯来特共聚物被用于吸附磷矿废水中的 Cl^- [13]。 H^+ 浓度的增加会促进该反应: $\text{R-OH} + \text{Cl}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{R-Cl} + \text{H}_2\text{O}$, 从而提高 Cl^- 的去除率。间歇法和连续法对 Cl^- 的去除率分别为 82.50% 和 50%。Li 等人[14]

通过去离子水、NaOH 溶液和 H_2SO_4 溶液洗涤阴离子交换树脂，树脂层间阴离子转化为 SO_4^{2-} 。改性树脂以 SO_4^{2-} 的形式可以有效地去除高盐废水中的 Cl^- ，其对 Cl^- 的交换容量为 1800 mg/g。

除了离子交换树脂，还有许多其他材料作为离子交换剂来去除 Cl^- [15]。例如，以 $\text{ZnAl-NO}_3\text{LDH}$ 为阴离子交换剂去除水中的 Cl^- 。在 LDH 层间，可以通过与 NO_3^- 的离子交换去除 Cl^- 。交换容量与 pH 值有关。当 pH 值大于 8 时，由于 OH^- 竞争加剧，交换容量随 pH 值的升高而降低；当 pH 降至 5 时，由于金属阳离子在 LDH 中的溶解，交换容量下降。LDH 的 Zn/Al 摩尔比也会对交换容量产生影响。当 Zn/Al 摩尔比为 2 时，对 Cl^- 的去除率可以达到 64.20%， $\text{ZnAl-NO}_3\text{LDH}$ 的交换容量为 64.14 mg/g。

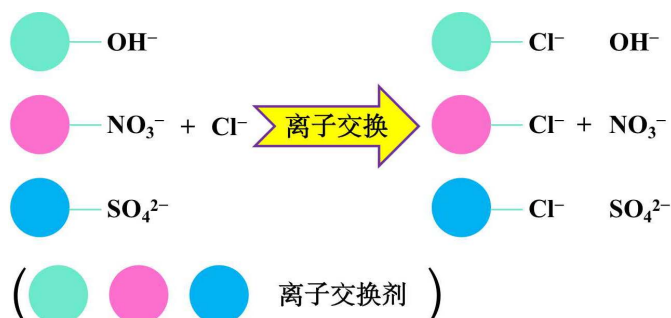


Figure 3. Chloride removal mechanism of ions exchange
图 3. 离子交换除氯机理

3.2. 双金属氧化物

用于 Cl^- 去除的双金属氧化物包括 Ca-Al 氧化物和 Mg-Al 氧化物。Paul 等人[16]通过固相加热 CaO 和 Al_2O_3 制备了 Ca-Al 氧化物吸附剂。该吸附剂含丰富的钙铝石，可通过钙铝石和水铝钙石之间的转化去除含盐地下水中的 Cl^- 。合成温度是影响其吸附能力的重要因素。当合成温度低于 1100°C 时，吸附剂中钙铝石的含量不足，导致吸附剂对 Cl^- 的去除性能下降。在 1200°C 下合成的 Ca-Al 吸附剂能有效吸附 Cl^- ，最大有效氯容量为 105.9 mg/g。当水中存在天然竞争阴离子(硫酸盐、硝酸盐和碳酸氢盐)时，Ca-Al 氧化物吸附剂也能将 Cl^- 浓度从 630~2491 mg/L 降低到 250 mg/L 以下。

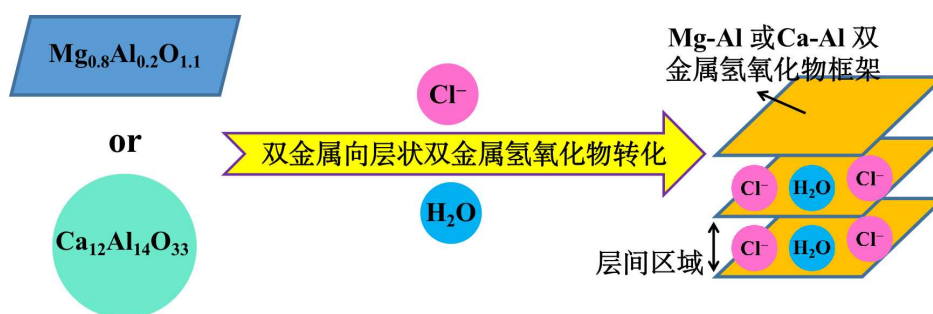


Figure 4. Chloride removal mechanism of bimetal oxides
图 4. 双金属氧化物除氯机理

Mg-Al 氧化物可以通过类似水滑石化合物的热分解制备[17]。 Cl^- 的去除归因于再水合过程，Mg-Al 氧化物在 Cl^- 去除过程中转化为 MgAl-Cl LDH [18]。Mg-Al 氧化物对的 Cl^- 的吸附能力随着温度的升高而降低，这是由于其表面吸附位点的活性随着温度的升高而降低[19]。 Cl^- 的去除率会受到共存阴离子的影响。作为竞争吸附位点的阴离子， OH^- 与 Mg-Al 氧化物反应生成 MgAl-OH LDH ，其能进一步抑制 Cl^- 的

去除[20]。其他常见阴离子如 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 对 Mg-Al 氧化物去除 Cl^- 的影响程度为 $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ 。

3.3. 碳基电极

电吸附法以其重复性好、对环境无二次污染等优点在 Cl^- 脱除中得到了广泛的应用。 Cl^- 电吸附过程中使用的电极通常是碳基电极。Yang 等人[21]将石墨电极用于 Cl^- 的电吸附过程。随着板间距的减小,电吸附容量增大,最佳板间距为 1.0 cm。在另一项研究中,碳气凝胶被用作电极[22]。其中, Cl^- 的去除率与工作电压和溶液浓度有关。工作电压和溶液浓度的增加会增加静电相互作用,提高浓度梯度和减小双层重叠效应,从而增强对 Cl^- 的去除。当工作电压为 1.2 V 时,碳气凝胶电极的平衡电吸附容量为 270.59 $\mu\text{mol/g}$ 。

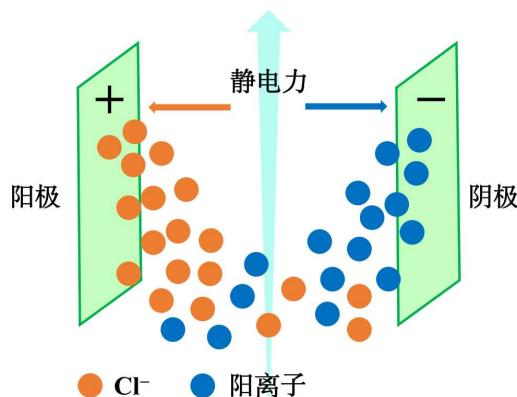


Figure 5. Chloride removal mechanism of electro-adsorption method
图 5. 电吸附法除氯机理

添加炭黑是提高电极电吸附能力的一种方法。在一项研究中, Rasines 等人[23]制备了炭黑-活性炭气凝胶复合材料。结晶炭黑相增加了复合材料的导电性,从而提高了它们的电吸附能力。炭黑-活性炭气凝胶复合材料的电吸附容量在 1.5 V 时为 10.3 mg/g NaCl。另一种提高电极电吸附能力的方法是在碳基电极上掺杂磷和氮。Wang 等人[24]以间苯二胺和植酸为原料,通过交联聚合和煅烧制备了均匀的磷/氮掺杂碳材料。这一碳化复合材料具有优异的亲水性、电化学性能和循环稳定性。磷、氮和碳的原子直径和电负性的差异导致碳晶体中存在大量缺陷,导致了电荷分布的变化,从而提高了其电极对 Cl^- 的吸附能力。在 Cl^- 浓度为 500 mg/L 的溶液中,其电极的 Cl^- 吸附量为 21.4 mg/g,高于商用碳电极。

4. 膜分离技术

去除水中的 Cl^- 也可以利用膜分离技术,包括扩散渗析、纳滤和反渗透。有两种分离模式:一种是 Cl^- 渗透到膜中,其他阴离子被膜保留,另一种是 Cl^- 被膜排斥而被去除。

4.1. 扩散渗析

Xiao 等人[25]将扩散渗析用于去除高酸性废硫酸锌电解液中的 Cl^- 。除锌效率高达 50~70%,锌损失量小于 1%。在去除 Cl^- 的过程中, Cl^- 选择性地渗透到膜中,而 HSO_4^- 则被保留。这是因为 Cl^- 的电选择性比 HSO_4^- 大得多。与 Cl^- 相比, HSO_4^- 与 H_2O 的亲合力更强,导致水合半径更大,这不利于它们穿过阴离子交换膜。选择渗透性也与溶液的 pH 值有关。在另一项研究中,扩散渗析被用于去除铝箔工业用己二酸铵废液中的 Cl^- [26]。 Cl^- 的渗透性比己二酸高得多,这是因为 Cl^- 的水合尺寸比己二酸小。

Table 1. Comparison of chloride removal technologies**表 1.** 氯离子去除技术的比较

方法	优点	缺点
吸附法	<ol style="list-style-type: none"> 1) 操作简单; 2) 经济实用; 3) 吸附剂可再生。 	<ol style="list-style-type: none"> 1) 共存离子对吸附效果的干扰明显; 2) 再生过程中会产生新的废水; 3) 受 pH 的影响较大。
化学沉淀法	<ol style="list-style-type: none"> 1) 适用于高浓度含氯废水; 2) 适用于大规模废水处理; 3) 对 Cl⁻具有高度选择性。 	<ol style="list-style-type: none"> 1) 需要消耗大量的沉淀剂; 2) 残留的沉淀剂造成二次污染; 3) 堆积大量的化学污泥。
膜分离技术	<ol style="list-style-type: none"> 1) 适用于高浓度含氯废水; 2) 操作简单; 3) 操作条件温和。 	<ol style="list-style-type: none"> 1) 膜容易受到污染; 2) 产生高浓度的含氯废水; 3) 对高盐废水的处理效率较低; 4) 通常需要添加抗垢剂进行初步处理, 这会造成二次污染。
高级氧化技术	<ol style="list-style-type: none"> 1) 二次污染少; 2) 氧化产物可用于制备消毒剂。 	<ol style="list-style-type: none"> 1) 氧化剂利用率低; 2) 处理成本高; 3) 去除不彻底。

4.2. 纳滤

很多纳滤(NF)膜已被广泛用于去除水中的 Cl⁻。在一项研究中,测试了四种商业纳滤膜(NF、NF90、NF270、DK)对再生水淡化的效率[27]。NF90 对硝酸盐和氯的去除率分别为 80%和 94%。其他三种膜对硝酸盐的去除率为 8%~10%,对氯化物的去除率为 14%~35%。Cl⁻的去除率高于硝酸盐的去除率,这是由于水合作用的差异以及与膜材料的亲和力不同[28]。

在另一项研究中,通过分子层沉积对 NF270 膜进行改性,以提高其脱盐性能[29]。在分子层沉积过程中,采用二苯二胺和三甲酰氯气相聚合的方法将芳香族聚酰胺薄膜涂覆在 NF270 膜上。改性后的 NF270 膜的 NaCl 截留率随着分子层沉积周期的增加而增加。经过 48 个分子层沉积循环后,改性后的 NF270 膜的 NaCl 去除率由 25%提高到 98%。然而,芳香族聚酰胺薄膜的涂层降低了改性 NF270 膜的透水性。用于除氯的纳滤膜通常是商业膜,并不环保。为了减少二次污染,应开发环保型纳滤膜来去除水中的 Cl⁻。

4.3. 反渗透

反渗透膜的脱盐性能一般优于纳滤膜。反渗透脱盐工艺的初始膜为醋酸纤维素膜,其 NaCl 去除率高达 98% [30]。但其透水性和热稳定性较低。随着膜分离技术的发展,聚酰胺薄膜复合膜(TFC)已被成功合成,并成为反渗透脱盐工艺中应用最广泛的膜[31]。该膜具有更大的透水性、更好的稳定性。聚酰胺薄膜复合膜的脱盐性能和透水性主要取决于其形态、结构和组成。通过改变单体、支撑层、模块结构、合成参数和引入不同的纳米材料,可以提高聚酰胺薄膜复合膜的脱盐性能和透水性。

TFC 膜的脱盐性能和透水性主要取决于聚酰胺薄膜的形态、结构和组成[32]。通过改变单体、支撑层、模块结构、合成参数以及引入不同的纳米材料,可以提高 TFC 膜的脱盐性能和透水性[33]。Wu 等人[34]采用末端酰基氯超支化聚酯对传统反渗透膜进行二次交联界面聚合改性,制备了新型 TFC 膜。制备的 TFC 膜表面光滑,且具有良好的长期稳定性。与传统的反渗透膜相比,在不牺牲 NaCl 保留率的情况下,其透水性更强。制备的 TFC 膜中的交联网络不仅保持了 NaCl 的截留率,而且提高了末端酰基氯超支化聚酯的相容性,增强了膜的稳定性。更大的透水性是由于末端酰基氯超支化聚酯的残余羧基可以作为聚酰胺链之间的亲水性位点。

5. 高级氧化技术(AOPs)

AOPs 已被广泛应用于有机物的降解。然而, 利用 AOPs 去除 Cl^- 的研究还很少。目前, 用于去除 Cl^- 的 AOPs 包括臭氧 AOPs、电化学 AOPs 和过硫酸盐 AOPs。除了生成 $\cdot\text{OH}$ 外, 这些技术还可以分别通过 O_3 、电子转移和活性氧粒子直接氧化 Cl^- 。生成的 Cl_2 气体挥发后可被 NaOH 溶液吸收。但部分 Cl_2 气体可溶于水, 从而降低了去除率。

5.1. 臭氧 AOPs

氯化物与臭氧在水溶液中的反应已被广泛研究。在酸性条件下, 氯气是主要的产物[35]。反应式为:



H^+ 可以促进这一反应[36]。此外, 过渡金属离子也可以通过配位和电荷转移促进该反应的进行[37]。在中性和碱性条件下, 氯酸盐(ClO_3^-)是主要产物, 高氯酸盐(ClO_4^-)是副产物[38]。活性氧自由基反应对 ClO_3^- 的形成起决定性作用。这是因为当自由基捕获剂叔丁醇存在于反应体系中时, ClO_3^- 便不再生成。 Cl^- 被氧化的主要过程是 Cl^- 与 $\cdot\text{OH}$ 的复杂相互作用以及 Cl_2^- 阴离子-自由基中间体的形成。 $\cdot\text{OH}$ 和/或 Cl 原子的生成速率对 Cl^- 氧化产物的生成速率有很大影响。在反应溶液中加入 Fe^{3+} 可以提高 $\cdot\text{OH}$ 和/或 Cl 原子的生成速率, 从而促进 Cl^- 氧化产物的生成[39]。

Liu 等人[37]采用臭氧 AOPs 去除模拟硫酸锌电解液中的 Cl^- 。 Cl^- 浓度可从 300 mg/L 降至 5 mg/L。 O_2 流量会影响气液接触度和 O_3 浓度, 这两者都与去除率密切相关。高气液接触度和高 O_3 浓度有利于 Cl^- 的去除。随着 O_2 流量的增加, 气液接触度增大。然而, O_3 浓度却随 O_2 流量的增加而降低。因此, 随着 O_2 流量的增加, Cl^- 去除率先增大后减小。影响 Cl^- 去除率的另一个因素是 H^+ 浓度。随着游离 H^+ 浓度的增加, 去除率随之提高, 这是因为 H^+ 参与了 Cl^- 与 O_3 的反应。基于电荷转移和配位催化机制, Mn^{2+} 可以促进 Cl^- 和 O_3 之间的反应。 O_3 将 Mn^{2+} 快速氧化为 MnO_2 , 然后再将 MnO_2 缓慢氧化为 MnO_4^- 。 MnO_4^- 是一种强氧化剂, 能将 Cl^- 氧化成 Cl_2 [40]。

5.2. 电化学 AOPs

用于除氯的电化学 AOPs 通常是阳极氧化。Wang 等人[41]设计了一种阴离子膜电解装置, 用于脱除稀土碳酸盐沉淀废水中的 Cl^- 。其中, 电解装置采用石墨电极。结果表明, 该装置对 Cl^- 的去除率为 25.08%, 低于钛基电极。当使用钛网作为电极时, 去除率为 30.49%。Cui 等人[42]利用电解-电渗析装置去除湿法烟气脱硫废水中的 Cl^- 。电流密度的增加提高了电解速率, 但也降低了电流效率, 导致能量消耗的增加。当电流密度为 62.5 A/m^2 时, 电流效率较高且能耗较低。电导率随 Cl^- 浓度的增加而增加, 导致 Cl^- 去除率和电池电压降低。当脱硫废水中 Cl^- 浓度为 19.2 g/L 时, Cl^- 的去除率可达到 83.30%。

Wang 等人[41]的研究表明, 钛基电极的 Cl^- 去除性能优于碳基电极。虽然钛基电极的抗腐蚀性弱于碳基电极, 而且钛基电极的成本较高, 但钛基电极在 Cl^- 去除方面仍有很大的发展前景。此外, 在钛基电极中加入其他金属氧化物是进一步提高电极电化学氧化性能的一种方法[43]。

5.3. 过硫酸盐 AOPs

在酸性条件下, Cl_2/Cl^- 的氧化还原电位远低于 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ 。因此, 应用过硫酸盐 AOPs 去除酸性废水中的 Cl^- 具有较大潜力。通过活化过硫酸盐可产生硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)、超氧阴离子自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)和单线态氧($^1\text{O}_2$) (见图 6)。这些活性氧粒子具有强氧化性, 能够将 Cl^- 氧化成 Cl_2 。活化方法包括热活化、化学活化、紫外活化、超声活化和过渡金属活化等[44] [45]。热活化的优点是在活化过程中不引入外来离子。

因此, Hu 等人[46]在过硫酸盐 AOPs 中采用热活化来去除 Cl^- 。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对 Cl^- 氧化的贡献为 67.40%。当把 Cl^- 的残留浓度降至 158 mg/L 以下时, Cl^- 的去除率可达到 96% 以上。目前, 关于过硫酸盐 AOPs 去除 Cl^- 的研究仍停留在试验阶段。

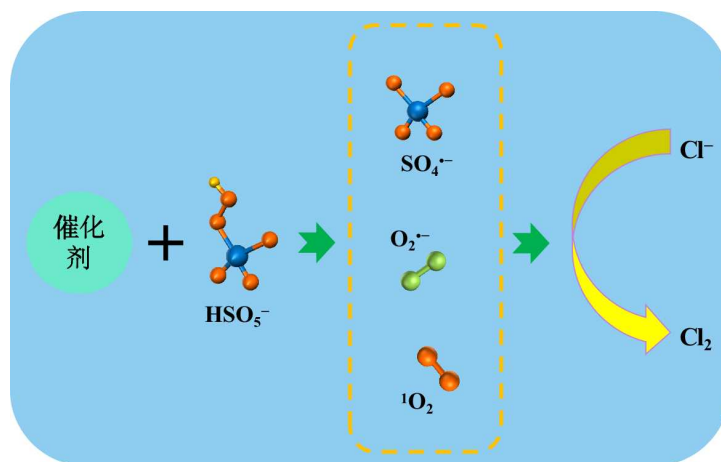


Figure 6. Oxidation mechanism of chloride ion removal from water by advanced oxidation of persulfate
图 6. 过硫酸盐高级氧化法去除水中氯离子的氧化机理

6. 结论与展望

水和废水中 Cl^- 浓度过高会导致淡水盐碱化, 这是当今全球性的环境问题。因此, 发展除氯技术对避免淡水盐碱化具有重要意义。本文综述了化学沉淀法、吸附法、膜分离技术和高级氧化技术四种 Cl^- 去除技术, 并对影响因素进行了讨论。为了实现水中 Cl^- 的有效去除, 需要继续对除氯技术进行深入的探索和研究, 并且需要面对材料开发中的挑战。例如: (1) 与其他三种除氯技术相比, 目前使用 AOPs 去除氯离子的研究较少, 其他活化方法(如超声波和过渡金属活化)在过硫酸盐 AOPs 中除氯的应用具有一定前景。(2) 电化学过程的氯离子去除率与电极有关。在电极中掺杂活性物质是修饰电极的重要方法。相信电极的发展将会为电化学高效除氯提供强有力的支持。

参考文献

- [1] Boo, C., Winton, R.K., Conway, K.M. and Yip, N.Y. (2019) Membrane-Less and Non-Evaporative Desalination of Hypersaline Brines by Temperature Swing Solvent Extraction. *Environmental Science & Technology Letters*, **6**, 359-364. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.9b00182>
- [2] Kaushal, S.S., Likens, G.E., Utz, R.M., Pace, M.L., Grese, M. and Yepsen, M. (2013) Increased River Alkalinization in the Eastern U.S. *Environmental Science & Technology*, **47**, 10302-10311. <https://doi.org/10.1021/es401046s>
- [3] Stets, E.G., Lee, C.J., Lytle, D.A. and Schock, M.R. (2018) Increasing Chloride in Rivers of the Conterminous U.S. and Linkages to Potential Corrosivity and Lead Action Level Exceedances in Drinking Water. *Science of the Total Environment*, **613-614**, 1498-1509. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.119>
- [4] Kaushal, S.S. (2016) Increased Salinization Decreases Safe Drinking Water. *Environmental Science & Technology*, **50**, 2765-2766. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00679>
- [5] Flörke, M., Bärlund, I., van Vliet, M.T.H., Bouwman, A.F. and Wada, Y. (2019) Analysing Trade-Offs between SDGs Related to Water Quality Using Salinity as a Marker. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, **36**, 96-104. <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2018.10.005>
- [6] Li, Y., Yang, Z., Yang, K., Wei, J., Li, Z., Ma, C., Yang, X., Wang, T., Zeng, G., Yu, G., Yu, Z. and Zhang, C. (2022) Removal of Chloride from Water and Wastewater: Removal Mechanisms and Recent Trends. *Science of the Total Environment*, **821**, Article ID: 153174. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153174>
- [7] Yang, J.B., Jeong, B.C., Seo, S.I., Jeon, S.S., Choi, H.Y. and Lee, H.M. (2010) Outcome of Prostate Biopsy in Men

- Younger than 40 Years of Age with High Prostate-Specific Antigen (PSA) Levels. *Korean Journal of Urology*, **51**, 21-24. <https://doi.org/10.4111/kju.2010.51.1.21>
- [8] Wu, X., Liu, Z. and Liu, X. (2013) Chloride Ion Removal from Zinc Sulfate Aqueous Solution by Electrochemical Method. *Hydrometallurgy*, **134-135**, 62-65. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.01.017>
- [9] Polo, A.M.S., Lopez-Penalver, J.J., Rivera-Utrilla, J., Von Gunten, U. and Sanchez-Polo, M. (2017) Halide Removal from Waters by Silver Nanoparticles and Hydrogen Peroxide. *Science of the Total Environment*, **607-608**, 649-657. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.144>
- [10] 谭青, 李启厚, 刘志宏. 湿法炼锌过程中氟氯脱除技术研究现状[J]. 湿法冶金, 2015, 34(4): 264-269.
- [11] Sun, B., Liu, X., Liu, W., Zhang, D., Chen, L. and Yang, T. (2020) A Clean Process for Chloridion Removal from Manganese Sulfate Electrolyte Using Bismuthyl Sulfate. *Hydrometallurgy*, **198**, Article ID: 105508. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105508>
- [12] Dron, J. and Dodi, A. (2011) Comparison of Adsorption Equilibrium Models for the Study of Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} Removal from Aqueous Solutions by an Anion Exchange Resin. *Journal of Hazardous Materials*, **190**, 300-307. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.049>
- [13] Abu-Arabi, M.K., Emeish, S. and Hudaib, B.I. (2013) Chloride Removal from Eshidiya Phosphate Mining Wastewater. *Desalination and Water Treatment*, **51**, 1634-1640. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.699343>
- [14] Li, H., Chen, Y., Long, J., Jiang, D., Liu, J., Li, S., Qi, J., Zhang, P., Wang, J., Gong, J., Wu, Q. and Chen, D. (2017) Simultaneous Removal of Thallium and Chloride from a Highly Saline Industrial Wastewater Using Modified Anion Exchange Resins. *Journal of Hazardous Materials*, **333**, 179-185. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.03.020>
- [15] Lv, L., Sun, P., Gu, Z., Du, H., Pang, X., Tao, X., Xu, R. and Xu, L. (2009) Removal of Chloride Ion from Aqueous Solution by ZnAl- NO_3 Layered Double Hydroxides as Anion-Exchanger. *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 1444-1449. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.114>
- [16] Paul, B. and Chang, W. (2020) Mayenite-to-Hydrocalumite Transformation for the Removal of Chloride from Salinized Groundwater and the Recycling Potential of Spent Hydrocalumite for Chromate Removal. *Desalination*, **474**, Article ID: 114186. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114186>
- [17] Lv, L., He, J., Wei, M., Evans, D.G. and Duan, X. (2006) Uptake of Chloride Ion from Aqueous Solution by Calcined Layered Double Hydroxides: Equilibrium and Kinetic Studies. *Water Research*, **40**, 735-743. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.11.043>
- [18] Hamidi, R., Kahforoushan, D. and Fatehifar, E. (2013) The Simultaneous Removal of Calcium, Magnesium and Chloride Ions from Industrial Wastewater Using Magnesium-Aluminum Oxide. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **48**, 1225-1230. <https://doi.org/10.1080/10934529.2013.776855>
- [19] Zhao, Y., Hu, W., Chen, J. and Lv, L. (2011) Factors Influencing the Chloride Removal of Aqueous Solution by Calcined Layered Double Hydroxides. *Desalination and Water Treatment*, **36**, 50-56. <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.1856>
- [20] Kameda, T., Yoshioka, T., Mitsuhashi, T., Uchida, M. and Okuwaki, A. (2003) The Simultaneous Removal of Calcium and Chloride Ions from Calcium Chloride Solution Using Magnesium-Aluminum Oxide. *Water Research*, **37**, 4045-4050. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00311-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00311-7)
- [21] Yang, C.X., Yang, G.L., Shi, Y.J. and Chen, S.J. (2012) Study on Electrosorption Removal of Chloride Ion from Reclaimed Water. *Advanced Materials Research*, **356-360**, 2015-2019. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.356-360.2015>
- [22] Hou, C.-H. and Huang, C.-Y. (2013) A Comparative Study of Electrosorption Selectivity of Ions by Activated Carbon Electrodes in Capacitive Deionization. *Desalination*, **314**, 124-129. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.12.029>
- [23] Rasines, G., Lavela, P., Macías, C., Zafra, M.C., Tirado, J.L. and Ania, C.O. (2015) Mesoporous Carbon Black-Aerogel Composites with Optimized Properties for the Electro-Assisted Removal of Sodium Chloride from Brackish Water. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **741**, 42-50. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.01.016>
- [24] Wang, H., Yuan, T., Huang, L., He, Y., Wu, B., Hou, L., Liao, Q. and Yang, W. (2020) Enhanced Chloride Removal of Phosphorus Doping in Carbon Material for Capacitive Deionization: Experimental Measurement and Theoretical Calculation. *Science of the Total Environment*, **720**, Article ID: 137637. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137637>
- [25] Xiao, H.-F., Chen, Q., Cheng, H., Li, X.-M., Qin, W.-M., Chen, B.-S., Xiao, D. and Zhang, W.-M. (2017) Selective Removal of Halides from Spent Zinc Sulfate Electrolyte by Diffusion Dialysis. *Journal of Membrane Science*, **537**, 111-118. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.05.009>
- [26] Du, M.-G., Chen, Q., Gao, W.-T., Li, X.-M. and Zhang, W.-M. (2020) Selective Removal of Chloride from the Adipate Formation Bath in Foil Industry by Diffusion Dialysis. *Separation and Purification Technology*, **230**, Article ID:

115871. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115871>
- [27] Lin, W., Xuan, Z., Meng, Z. and Zhou, C.X. (2009) Desalination of Reclaimed Water by Nanofiltration in an Artificial Groundwater Recharge System. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, **58**, 463-469. <https://doi.org/10.2166/aqua.2009.016>
- [28] Suingil Choi, Z.Y., Hong, S. and Ahrf, K. (2001) The Effect of Co-Existing Ions and Surface Characteristics of Nanomembranes on the Removal of Nitrate and Fluoride. *Desalination*, **133**, 53-64. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(01\)00082-0](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(01)00082-0)
- [29] Welch, B.C., McIntee, O.M., Myers, T.J., Greenberg, A.R., Bright, V.M. and George, S.M. (2021) Molecular Layer Deposition for the Fabrication of Desalination Membranes with Tunable Metrics. *Desalination*, **520**, Article ID: 115334. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115334>
- [30] Reid, C.E. and Breton, E.J. (1959) Water and Ion Flow across Cellulosic Membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, **1**, 133-143. <https://doi.org/10.1002/app.1959.070010202>
- [31] Habib, S. and Weinman, S.T. (2021) A Review on the Synthesis of Fully Aromatic Polyamide Reverse Osmosis Membranes. *Desalination*, **502**, Article ID: 114939. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.114939>
- [32] Peng, L.E., Yao, Z., Liu, X., Deng, B., Guo, H. and Tang, C.Y. (2019) Tailoring Polyamide Rejection Layer with Aqueous Carbonate Chemistry for Enhanced Membrane Separation: Mechanistic Insights, Chemistry-Structure-Property Relationship, and Environmental Implications. *Environmental Science & Technology*, **53**, 9764-9770. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03210>
- [33] Habib, S. and Weinman, S.T. (2021) A Review on the Synthesis of Fully Aromatic Polyamide Reverse Osmosis Membranes. *Desalination*, **502**, Article ID: 114939. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.114939>
- [34] Wu, H., Zhang, X., Zhao, X.-T., Li, K., Yu, C.-Y., Liu, L.-F., Zhou, Y.-F. and Gao, C.-J. (2020) High-Flux Reverse Osmosis Membranes Fabricated with Hyperbranched Polymers via Novel Twice-Crosslinked Interfacial Polymerization Method. *Journal of Membrane Science*, **595**, Article ID: 117480. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117480>
- [35] Levanov, A.V., Isaikina, O.Y., Gasanova, R.B., Uzhel, A.S. and Lunin, V.V. (2019) Kinetics of Chlorate Formation during Ozonation of Aqueous Chloride Solutions. *Chemosphere*, **229**, 68-76. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.105>
- [36] Levanov, A.V., Kuskov, I.V., Zosimov, A.V., Antipenko, E.E. and Lunin, V.V. (2003) Acid Catalysis in Reaction of Ozone with Chloride Ions. *Kinetics and Catalysis*, **44**, 740-746. <https://doi.org/10.1023/B:KICA.0000009047.90252.2d>
- [37] Levanov, A.V., Kuskov, I.V., Koiaidarova, K.B., Zosimov, A.V., Antipenko, E.E. and Lunin, V.V. (2005) Catalysis of the Reaction of Ozone with Chloride Ions by Metal Ions in an Acidic Medium. *Kinetics and Catalysis*, **46**, 138-143. <https://doi.org/10.1007/s10975-005-0021-z>
- [38] Levanov, A.V. and Isaikina, O.Y. (2020) Mechanism and Kinetic Model of Chlorate and Perchlorate Formation during Ozonation of Aqueous Chloride Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **59**, 14278-14287. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02770>
- [39] Pignatello, J.J., Oliveros, E. and MacKay, A. (2006) Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **36**, 1-84. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>
- [40] Liu, W., Zhang, R., Liu, Z. and Li, C. (2016) Removal of Chloride from Simulated Zinc Sulfate Electrolyte by Ozone Oxidation. *Hydrometallurgy*, **160**, 147-151. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.12.006>
- [41] Wang, D.-J., Yi, H.-H., Tang, X.-L., Wang, S.-M., Guo, W.-L. and Li, J.-T. (2019) Experimental Study on the Electrolytic Treatment of Ammonia and Chlorine in the Wastewater from the Precipitation of Rare Earth Carbonate. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, **41**, 216-228. <https://doi.org/10.1080/15567036.2018.1512685>
- [42] Cui, L., Li, G., Li, Y., Yang, B., Zhang, L., Dong, Y. and Ma, C. (2017) Electrolysis-Electrodialysis Process for Removing Chloride Ion in Wet Flue Gas Desulfurization Wastewater (DW): Influencing Factors and Energy Consumption Analysis. *Chemical Engineering Research and Design*, **123**, 240-247. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.05.016>
- [43] Xu, K., Peng, J., Chen, P., Gu, W., Luo, Y. and Yu, P. (2019) Preparation and Characterization of Porous Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ Electrodes for the Removal of Chloride Ions in Water. *Processes*, **7**, 762-775. <https://doi.org/10.3390/pr7100762>
- [44] Lutze, H.V., Kerlin, N. and Schmidt, T.C. (2015) Sulfate Radical-Based Water Treatment in Presence of Chloride: Formation of Chlorate, Inter-Conversion of Sulfate Radicals into Hydroxyl Radicals and Influence of Bicarbonate. *Water Research*, **72**, 349-360. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.006>
- [45] Zrinyi, N. and Pham, A.L. (2017) Oxidation of Benzoic Acid by Heat-Activated Persulfate: Effect of Temperature on Transformation Pathway and Product Distribution. *Water Research*, **120**, 43-51. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.066>

-
- [46] Hu, X., Zhu, F., Kong, L. and Peng, X. (2021) Sulfate Radical-Based Removal of Chloride Ion from Strongly Acidic Wastewater: Kinetics and Mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, **410**, Article ID: 124540.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124540>