



文章栏目：“工业废水处理及资源化”暨环境水质学国家重点实验室30周年纪念专辑（一）

DOI 10.12030/j.cjee.202005178

中图分类号 X703

文献标识码 A

刘梦洁, 李硕, 桑华俭, 等. FeCl₃ 和 AlCl₃ 协同絮凝去除焦化废水中氟和有机物[J]. 环境工程学报, 2020, 14(8): 2048-2056.
LIU Mengjie, LI Shuo, SANG Huajian, et al. Simultaneous removal of fluoride and organic matters from coking wastewater by coagulation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(8): 2048-2056.

FeCl₃ 和 AlCl₃ 协同絮凝去除焦化废水中氟和有机物

刘梦洁^{1,2}, 李硕¹, 桑华俭³, 何立娟⁴, 徐磊¹, 俞文正^{1,*}

1. 中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 柏中环境科技(上海)有限公司, 上海 518048

4. 山东中交路通规划设计有限公司, 济南 250013

第一作者: 刘梦洁(1998—), 女, 博士研究生。研究方向: 絮凝技术。E-mail: liumengjie191@mailsucas.cn

*通信作者: 俞文正(1982—), 男, 博士, 研究员。研究方向: 污水分离净化与资源回收。E-mail: wzyu@rcees.ac.cn

摘要 氟是焦化废水中的待去除的主要污染物。采用 FeCl₃ 和 AlCl₃ 作为絮凝剂, 研究了絮凝对焦化废水中氟和有机物的去除效果, 并考查了不同剂量和 pH 条件下氟和有机物的去除率。结果表明: AlCl₃ 和 FeCl₃ 对 F⁻ 的最高去除率分别为 94.4% 和 27.3%; 在投量为 20 mmol·L⁻¹ 时, FeCl₃ 和 AlCl₃ 的 TOC 去除率分别达到 27.6% 和 23.9%。因此, AlCl₃ 对氟的去除率比 FeCl₃ 的更高, 但 FeCl₃ 对有机物的去除率相对更高。加入 Ca²⁺ 可以促进氟的去除, 但有机物的去除率会下降。另外, 通过考察不同 pH 和铁铝比对去除率的影响, 探讨了同时加入 FeCl₃ 和 AlCl₃ 的去除效果。结果表明, 最适合去除有机物和氟的工作条件是 pH 为 6.5, AlCl₃ 和 FeCl₃ 的比值为 8:2。本研究探索了 FeCl₃ 和 AlCl₃ 对焦化废水中氟和有机物的去除机理, 实验结果可为焦化废水的深度处理提供参考。

关键词 焦化废水; 氟; 有机物; 絮凝

世界卫生组织 (World Health Organization, WHO) 指出氟存在于水中会导致大规模健康问题。适量的氟有助于人类的健康, 但过量氟摄入会导致骨质疏松、脑损伤等许多疾病。WHO 建议饮用水中氟浓度应低于 1.5 mg·L⁻¹; 我国规定工业废水中 F⁻ 浓度应低于 1 mg·L⁻¹ (GB 5749-2006), 饮用水中 F⁻ 浓度应低于 1 mg·L⁻¹。在自然界中, 矿石中的氟元素通过地质风化作用释放到地下水中, 但人类活动已经成为更加主要的氟污染来源。

煤炭是我国的主要能源, 每年相关产业会产生约 3×10⁸ t 焦化废水^[1]。焦化废水组分十分复杂, 其中就包括高浓度的氟及难降解的有毒有机物, 如喹啉、吡啶、吡啶等^[2-4]。除了焦化废水, 玻璃陶瓷工艺、半导体制造、电镀等工业废水中也含有高浓度的氟。焦化废水的处理主要采用活性污泥法, 如 A/O 或 A/A/O 法。活性污泥法具有成本低、运行和维护简单等优点^[3,5]。然而, 由于焦化废水中还存在大量难生物降解的有机物, 活性污泥法出水往往难以达到我国的焦化废水排放标准 (GB 16171-2012)。因此, 需要进一步处理相关工艺出水。

目前, 絮凝沉淀^[6-7]、吸附^[2]、高级氧化^[4,8-10]、膜滤^[11-12], 以及这些方法的组合^[13] 都已被应用于

收稿日期: 2020-05-27; 录用日期: 2020-06-10

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFD1100104, 2019YFC1906501)

焦化废水的处理。在这些方法当中,絮凝沉淀具有操作简单、去除效率高、成本低等优势,所以受到广泛关注。采用聚合硫酸铁絮凝和聚酰胺-胺 (poly(amidoamine), PAMAM) 树形分子改良的粉末活性炭吸附结合的方法可以去除焦化废水中 85.3% 的 COD^[6]; 采用聚合氯化铝进行絮凝预处理可以有效降低焦化废水中的污染物浓度,从而降低后续膜蒸馏过程中的膜污染发生的可能性^[11]。化学沉降是另一种常见的除氟的方法,常采用的沉降剂有 Ca²⁺、Mg²⁺、Al³⁺等金属离子。Ca²⁺可以通过与 F⁻形成氟化钙沉淀从废水中去除氟,最适宜的 pH 为 9~10。但是这种方法最主要的缺点是 CaF₂ 颗粒非常细,还需要采取其他的方法提高其沉降性能,如加入晶种^[14]或采用膜滤的方法^[15]。但目前少有研究考查絮凝与化学沉降方法结合的去除效果。

本研究考察了 2 种絮凝剂对有机物和 F⁻ 的去除效果,并探究了 Ca²⁺ 对去除效果的影响。采用铁铝复配的絮凝剂以提高絮凝的效率,通过研究 FeCl₃ 和 AlCl₃ 的比例,以及 pH 对去除效率的影响,实现了 FeCl₃ 和 AlCl₃ 协同絮凝去除焦化废水中氟和难降解有机物。

1 材料与方法

1.1 实验原料

原水取自永鑫焦化废水处理厂的活性污泥工艺出水。原水的 TOC 为 (99.8±7.0) mg·L⁻¹, F⁻ 浓度为 (90.5±2.5) mg·L⁻¹, pH 为 8.02±0.06。图 1 为原水的三维荧光图,峰值表示可溶性微生物副产物^[5]。所用试剂包括 AlCl₃、FeCl₃、NaOH、HCl、CaCl₂,均为分析纯。

1.2 实验方法

在室温 ((25±1)°C) 下,将原水溶液在 50 r·min⁻¹ 下搅拌 60 s; 之后加入不同浓度的絮凝剂,并加入 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 或 NaOH 调节原水的 pH; 再将转速调到 200 r·min⁻¹, 搅拌 20 min; 反应结束后,分别收集上清液和絮体进行后续的检测。

1.3 分析方法

F⁻ 浓度采用 GB 7484-1987 中的 F⁻ 电极选择法进行测量。根据 GB 7484-1987 中的方法,配置测 F⁻ 专用的总离子强度缓冲液 TISAB II。上清液经过 0.22 μm 滤膜过滤之后,取 2.5 mL 加入 37.5 mL 去离子水中,再加入 10 mL TISAB II。混合液在磁力搅拌器上搅拌均匀,用 F⁻ 选择电极测量电位。通过事先测定的电位-F⁻ 浓度标准曲线确定溶液中 F⁻ 浓度。

收集的絮体经过冷冻干燥后,采用傅里叶变换红外光谱 (NICOLET 8700, Thermal, USA) 进行分析; 分别采用紫外-可见光谱 (UV-2600, Shimadzu, Japan) 和 TOC 分析仪 (TOC-VCPH, Shimadzu, Japan) 测量溶液在 254 nm 的吸光度和 DOC; 溶液中具有紫外活性有机物的分子质量分布采用装有 UV₂₅₄ 吸收检测器的凝胶色谱分析。10 mmol·L⁻¹ 醋酸钠 (Aldrich, USA) 作为流动相,流速为 1 mL·min⁻¹。待测样注射体积为 100 μL,紫外-可见分析器检波长为 254 nm。检测前,以 2 mL·min⁻¹ 的流速注入流动相,以清除残余的污染物。用分子质量为 33 500、14 900、6 530 和 1 100 Da 的聚苯乙烯 (polystyrene sulfonate, PSS) 标准物 (American Polymer Standard Corp., U.S.) 校准化合物分子质量与停留时间的关系。所有样品在检测前都经过 0.22 μm 的滤膜过滤。

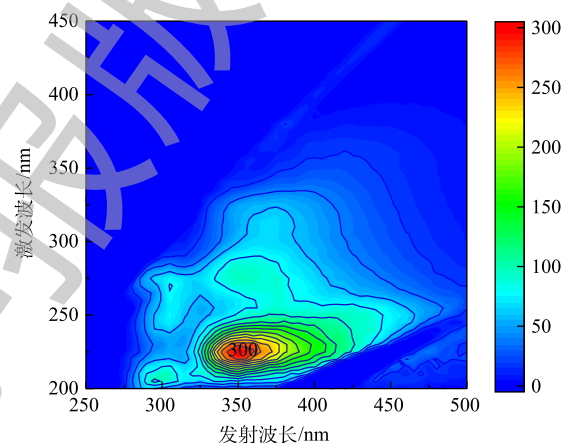


图 1 原水稀释 200 倍后的三维荧光图

Fig. 1 Excitation-emission-matrix (EEM) spectra of the raw water that was diluted 200 times

2 结果与讨论

2.1 AlCl_3 和 FeCl_3 对 F 和有机的去除

采用 AlCl_3 和 FeCl_3 研究了不同絮凝剂去除有机物和氟的效率 and 作用机理, 结果如图 2 所示。由图 2(a) 可知, AlCl_3 在氟去除方面明显优于 FeCl_3 。随着 AlCl_3 投加量从 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 升至 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,

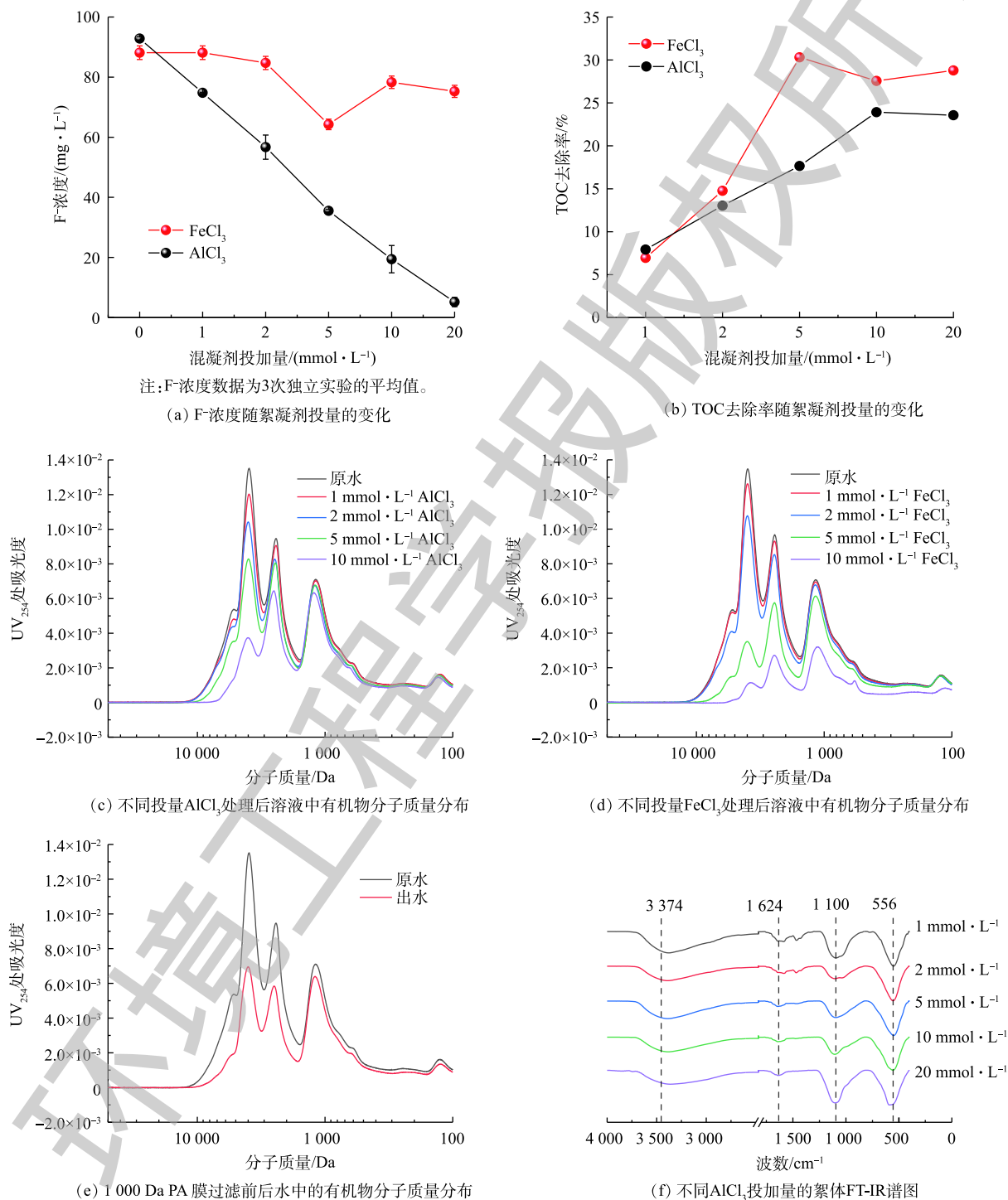


图 2 不同絮凝剂及膜滤对 F 和 TOC 的去除

Fig. 2 Removal of fluoride and TOC by different coagulants and membrane filtration

原水中 F⁻ 的浓度从 92.8 mg·L⁻¹ 降至 5.2 mg·L⁻¹, AlCl₃ 投加量为 20 mmol·L⁻¹ 时达到最高的氟去除率 94.4%。然而, 对于 FeCl₃ 来说, 最高的 F⁻ 去除率仅为 27.3%。其可能的反应机理为: 当 Al³⁺ 和 Fe³⁺ 投加到水中时, 会水解形成金属氢氧化物; 金属氢氧化物可以通过库仑引力或配体交换作用吸附焦化废水中的 F⁻; 对于金属离子 M, 当 pH < p*H*_{pzc} 时, 库仑引力和配体交换同时作用, 则会发生反应 (式 (1) 和式 (2))。而当 pH > p*H*_{pzc} 时, 吸附的主要原理是配体交换, 即发生了反应 (式 (3))。

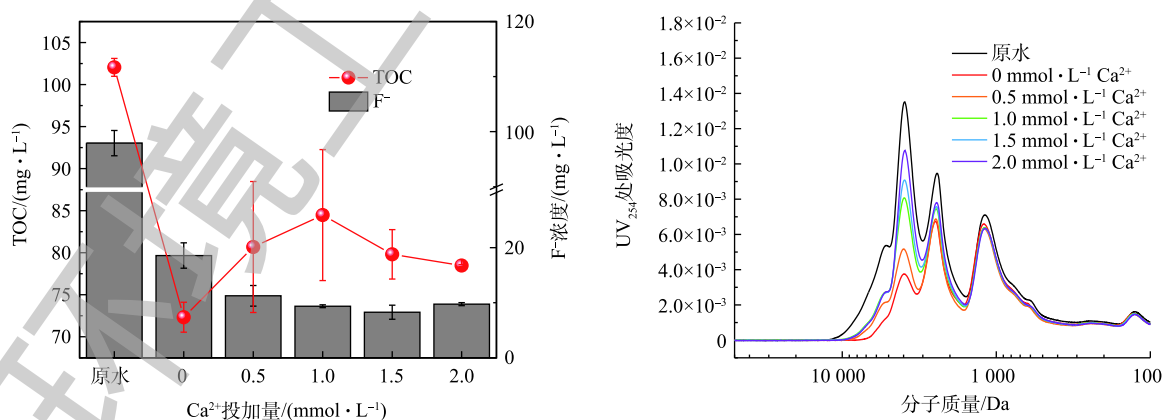


金属铝的 p*H*_{pzc} 高于金属铁的 p*H*_{pzc}, 因此, 在中性 pH 下 AlCl₃ 的 F⁻ 去除率比 FeCl₃ 的要高。该结论与之前的研究结果^[16] 一致, 且 F⁻ 可以与 Al³⁺ 形成 AlF_{*n*} (*n* = 1~6) 络合物, 并且进一步与羟基形成三级络合物 Al(OH)_{*m*}F_{*n*} (*m* + *n* ≤ 4)^[17]。

Al³⁺ 和 Fe³⁺ 都可以通过絮凝从原水中去除有机物。图 2(b) 显示了不同投量 AlCl₃ 和 FeCl₃ 絮凝后的 TOC 去除率。从图 2(b) 看出, FeCl₃ 对有机物的去除效果比 AlCl₃ 的更好。此外, 图 2(c)~图 2(d) 显示了通过不同浓度 AlCl₃ 和 FeCl₃ 处理后溶液中有机物的分子质量分布。从图中可以看出, 2 种絮凝剂都能有效去除分子质量为 1 000~10 000 Da 的有机物。膜滤也常用于焦化废水的处理^[11]。图 2(e) 显示了采用截留分子质量为 1 000 Da 的 PA 膜处理前后的有机物分子质量分布, 与图 2(c)~图 2(d) 比较可以看出, 絮凝对有机物的去除效果与采用膜过滤的效果相近。随着絮凝剂投加量增多, 溶液中剩余有机物的浓度下降。当 2 种絮凝剂投加量均为 10 mmol·L⁻¹ 时, FeCl₃ 比 AlCl₃ 去除了更多的大分子有机物 (1 000~10 000 Da)。采用 FTIR 对 Al³⁺ 絮凝得到的絮体进行分析, 结果如图 2(f) 所示。3 374 cm⁻¹ 处的峰表示分子间氢键, 而 1 624 cm⁻¹ 附近的峰表示弱吸附水分子 H—O—H 键角弯曲振动; 1 100 cm⁻¹ 和 556 cm⁻¹ 处的峰分别表示 Al—O—H 弯曲振动和 Al—O 伸缩振动^[18], 并且它们的强度随絮凝剂投量的增加而增大。

2.2 Ca²⁺对絮凝效果的影响

工业上常采用 Ca²⁺ 沉淀的方法从废水中去除和回收氟^[14-15], 因此还考察了 Ca²⁺ 对絮凝效果的影响。图 3 显示了在 10 mmol·L⁻¹ AlCl₃ 絮凝体系中加入不同浓度 Ca²⁺ 时, 溶液中 TOC 浓度和 F⁻ 浓度的变化。Ca²⁺ 可以通过与 F⁻ 结合形成氟化钙沉淀来去除氟。反应过程如式 (4) 所示。



注: TOC和F⁻浓度数据表示3次独立实验的平均值。

(a) 不同Ca²⁺离子投量下氟离子和TOC浓度

(b) 不同投量Ca²⁺离子投量下溶液中有机物分子质量分布

图 3 Ca²⁺离子对絮凝的影响

Fig. 3 Effect of Ca²⁺ on coagulation



当加入 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Ca}^{2+}$ 时, F^{-} 浓度从 $18.57 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $9.36 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 这与 CaF_2 在水中的溶解度接近 ($20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 CaF_2 的溶解度为 $17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, F^{-} 溶解度为 $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)^[19]。然而, 加入 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Ca}^{2+}$ 使得 TOC 浓度从 $72.32 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 上升到 $84.47 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 并且凝胶色谱的结果也表明 Ca^{2+} 会影响絮凝去除有机物的效率。分析其原理, 可能有 2 个方面: 1) Ca^{2+} 与有机物络合, 降低了絮凝剂对有机物的絮凝效率; 2) 由于 AlCl_3 在中性条件下发生絮凝作用的原理是网捕卷扫, AlCl_3 水解形成的无定型的氢氧化物颗粒聚集在一起形成絮体, 吸附水中的溶解性和小颗粒杂质^[20-21]; 絮体表面的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{OH}_2$ 的活性位点在絮体生长方面起着重要的作用^[16], 然而 CaF_2 颗粒非常细小, 可能会吸附到絮体表面占据一部分活性位点, 从而导致有机物的去除率下降。

2.3 Al/Fe 投加比例的影响

Al/Fe 投加比例对絮凝的影响见图 4。考虑到 FeCl_3 的有机物去除性能优于 AlCl_3 , 并且原料成本也更低, 在焦化废水的大规模处理中采用 FeCl_3 和 AlCl_3 复配絮凝剂进行絮凝的方式, 可能会更高效且经济。因此, 继续考查了 Al/Fe 的投加比例对絮凝效果的影响。 FeCl_3 和 AlCl_3 的总投加量均为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。从图 4(a) 可以看出, 当 FeCl_3 的比例从 0 上升到 100% 时, 絮凝后溶液的 TOC 从 $71.11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $64.21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 而 F^{-} 浓度的变化则相反, 从 $7.65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升至 $88.86 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。当 FeCl_3 的比例不超过 50% 时, F^{-} 浓度保持在一个较低的范围内。该结果与前面已验证过的 AlCl_3 除

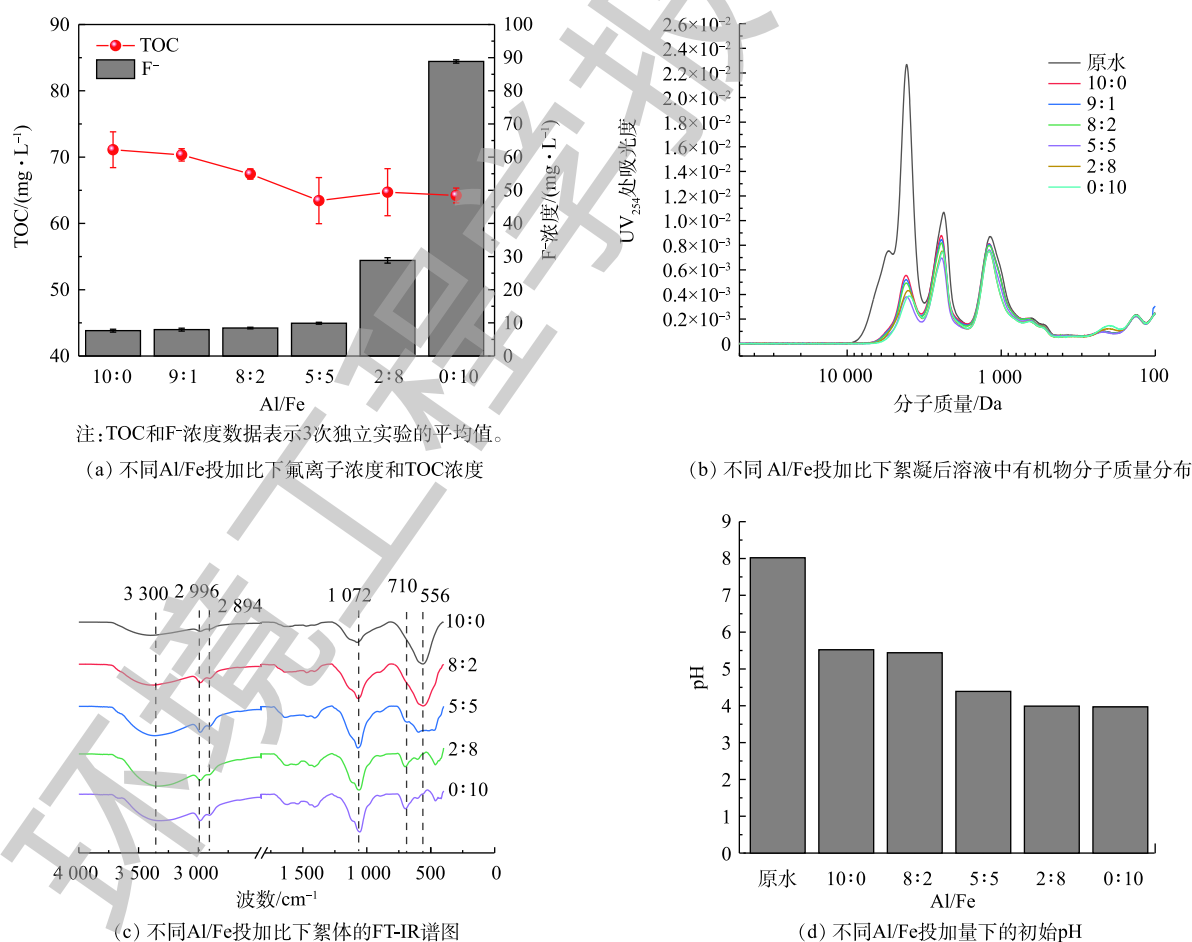
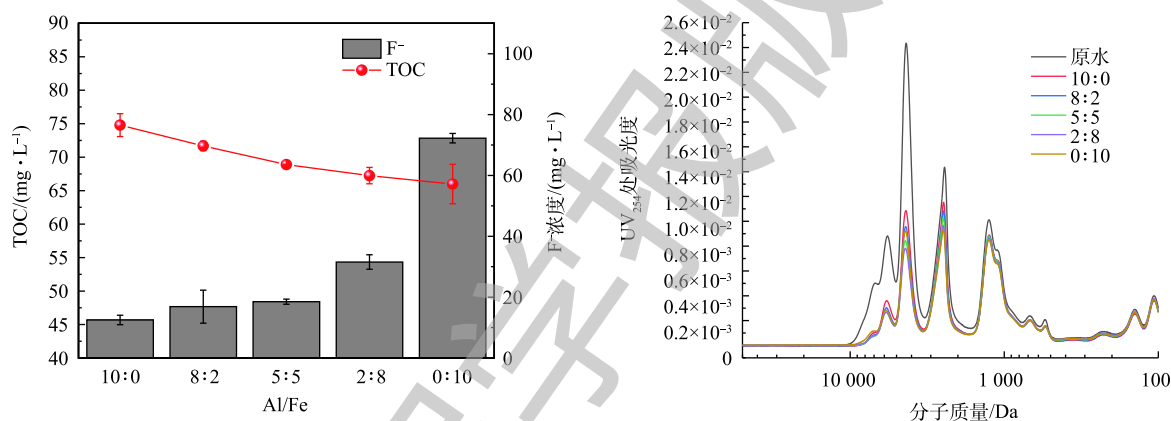


图 4 未调 pH 时 Al/Fe 投加比例对絮凝的影响

Fig. 4 Effect of Al/Fe ratio on coagulation with pH unadjusted

氟效率较高, 而 FeCl_3 对有机物去除效率较高的结论吻合。图 4(b) 表明溶液中有有机物的浓度随着 FeCl_3 投加比例增加而下降。当 Al/Fe 投加比例下降时, 絮体的 FTIR 谱图 (图 4(c)) 中 556 cm^{-1} 处 Al—O 峰逐渐消失, 而 Fe—O—H 弯曲振动的特征峰在 710 cm^{-1} 附近出现, 同时另一位于 $1\,072 \text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰强度也增加^[22], 表明随着铁投加比例的增加, 铁絮体的生成也增多。此外, 谱图中 $3\,300$ 、 $2\,996$ 和 $2\,894 \text{ cm}^{-1}$ 附近的峰分别对应絮体表面不同的羟基官能团^[23]。随着 FeCl_3 比例的增加, 这些峰的强度逐渐增大, 表明 Fe 的水解产物形成的氢氧活性基团多于 Al 的水解产物^[24], 从而解释了 FeCl_3 的有机物去除效率更高的原因。

值得一提的是, 溶液的初始 pH 随 Al/Fe 投加比有较大变化 (图 4(d)), pH 随着 FeCl_3 比例上升而下降。为了考查调整 pH 对絮凝效果的影响, 在加入不同比例复配絮凝剂后, 将所有的 pH 值调到 6.5 进行实验, 结果如图 5 所示。当 FeCl_3 的比例从 0 增至 100%, TOC 从 74.79 降至 $65.98 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, F^- 浓度从 12.51 增至 $72.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。分子量分布结果也表明有机物去除效率随着 FeCl_3 比例上升而增加。尽管总体的变化趋势与图 4 中的相似, 当 AlCl_3 投量在 $5\text{--}10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内, F^- 浓度比未调 pH 时要高。这表明 pH 对絮凝后的 F^- 浓度有较大影响, 这将在下一部分进行讨论。



注: TOC和 F^- 浓度数据表示3次独立实验的平均值。

(a) 不同 Al/Fe 投加比下氟离子浓度和TOC浓度

(b) 不同 Al/Fe 投加比下絮凝后溶液中有机物分子质量分布

图 5 pH 为 6.5 时 Al/Fe 投加比例对絮凝的影响

Fig. 5 Effect of Al/Fe ratio on coagulation at pH 6.5

2.4 pH 对铁铝复配絮凝的影响

为了进一步研究 pH 对铁铝复配絮凝的影响, 将 Al/Fe 投加比例控制在 8:2, 通过改变初始 pH 来分析絮凝去除有机物和氟的效率。由图 6 数据可知, TOC 随 pH 的变化影响很小, 而有机物分子量分布的结果显示大分子有机物 ($5\,000\text{--}10\,000 \text{ Da}$) 的去除效率在低 pH 下较高。这表明焦化废水中的大分子有机物主要通过电性中和机理被去除。此外, 在低 pH 条件下, 溶液中 F^- 浓度更低。有研究表明, 在低 pH 和高 F^- 浓度条件下, 可溶性 Al-F 络合物的形成可能会降低氟的去除效率^[25]。因此, 推测在低 pH 时 F^- 去除率较高是由于 F^- 与 Al^{3+} 络合形成了 Al-F 物质, 而这部分络合态的 Al-F 中的 F^- 不能被 F^- 选择电极方法检测到, 故其实际去除率比观察到的去除率要低。为证实这个猜测, 采用 ICP-OES 测量不同 pH 条件下絮凝反应后溶液中的 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 浓度。根据图 6(c) 的结果, 溶液中余铝浓度在酸性条件下明显高于中性条件下的浓度, 表明有大部分的 Al 以可溶性 Al-F 络合物的形式存在。溶液中余铁的浓度随着 pH 的上升而下降, 但始终保持在一个较低的范围。因此, 尽管酸性条件下溶液中的表现 F^- 浓度较低, 但由于 Al-F 的存在, F^- 的实际去除率被高估了。综合考虑 F^- 浓度和剩余 Al^{3+} 浓度的结果, 确定絮凝处理焦化废水的最佳 pH 为 6.5。在此 pH 下, 剩余

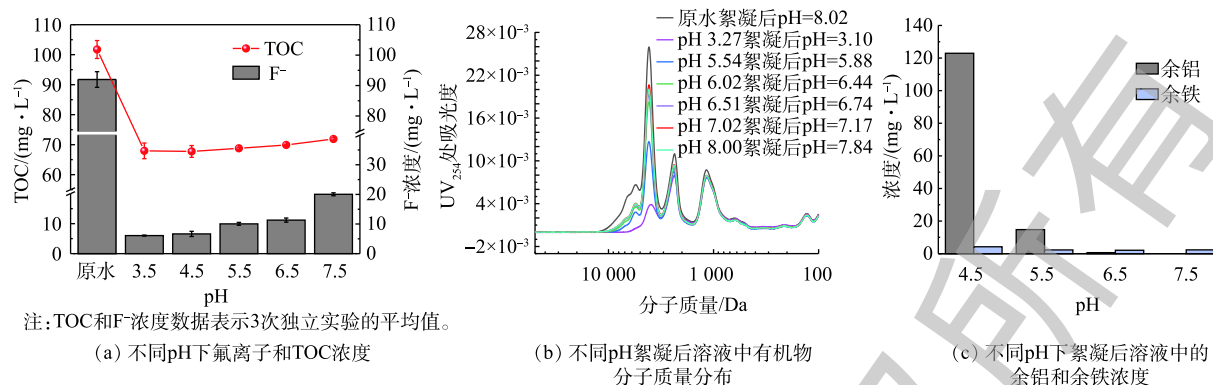


图6 pH对铁铝复配絮凝的影响

Fig. 6 Effect of pH on coagulation by Al/Fe combined coagulant

Al³⁺浓度低,形成的Al-F络合物较少,实际F⁻去除率与检测到的F⁻去除率接近。而在更低的pH条件下,处理后溶液中的表观F⁻浓度虽然更低,但却是以Al-F形式存在,实际并未从溶液中去掉。

3 结论

1) AlCl₃比FeCl₃的pH_{pzc}高,因此,在中性条件下,AlCl₃与氟络合的能力要优于FeCl₃;但FeCl₃表面具有更多的氢氧活性基团,在去除有机物方面的效率优于AlCl₃。

2) Ca²⁺可以通过形成CaF₂沉淀增强对F⁻的去除。Ca²⁺一方面会与有机物络合影响其絮凝去除效率,另一方面CaF₂颗粒会占据絮体表面活性位点从而对有机物的去除产生不利影响。

3) Al/Fe复配絮凝能提高对有机物和F⁻的去除,最适宜的Al/Fe投加比例为8:2,pH为6.5。在酸性条件下,F⁻与铝易形成可溶Al-F络合物,从而降低F⁻的去除效率。

参考文献

- [1] NA C, ZHANG Y, QUAN X, et al. Evaluation of the detoxification efficiencies of coking wastewater treated by combined anaerobic-anoxic-oxic (A²O) and advanced oxidation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 338: 186-193.
- [2] YANG W, LI X, PAN B, et al. Effective removal of effluent organic matter (EfOM) from bio-treated coking wastewater by a recyclable aminated hyper-cross-linked polymer[J]. *Water Research*, 2013, 47(13): 4730-4738.
- [3] BAI Y, SUN Q, SUN R, et al. Bioaugmentation and adsorption treatment of coking wastewater containing pyridine and quinoline using zeolite-biological aerated filters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(5): 1940-1948.
- [4] ZHU X, NI J, LAI P. Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by electrochemical oxidation using boron-doped diamond electrodes[J]. *Environmental Technology*, 2013, 43(17): 4347-4355.
- [5] OU H S, WEI C H, MO C H, et al. Novel insights into anoxic/aerobic¹/aerobic² biological fluidized-bed system for coke wastewater treatment by fluorescence excitation-emission matrix spectra coupled with parallel factor analysis[J]. *Chemosphere*, 2014, 113: 158-164.
- [6] LI J, YUAN X, ZHAO H, et al. Highly efficient one-step advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by an integration of coagulation and adsorption process[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 247: 1206-1209.
- [7] ZHANG T, DING L, REN H, et al. Ammonium nitrogen removal from coking wastewater by chemical precipitation recycle

- technology[J]. *Water Research*, 2009, 43(20): 5209-5215.
- [8] CHU L, WANG J, DONG J, et al. Treatment of coking wastewater by an advanced Fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide[J]. *Chemosphere*, 2012, 86(4): 409-414.
- [9] XIN D, ZHANG R, GAN Z, et al. Treatment of high strength coking wastewater by supercritical water oxidation[J]. *Fuel*, 2013, 104: 77-82.
- [10] REN G, ZHOU M, ZHANG Q, et al. Cost-efficient improvement of coking wastewater biodegradability by multi-stages flow through peroxi-coagulation under low current load[J]. *Water Research*, 2019, 154: 336-348.
- [11] LI J, WU J, SUN H, et al. Advanced treatment of biologically treated coking wastewater by membrane distillation coupled with pre-coagulation[J]. *Desalination*, 2016, 380: 43-51.
- [12] JIN X, LI E, LU S, et al. Coking wastewater treatment for industrial reuse purpose: Combining biological processes with ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(8): 1565-1574.
- [13] WANG J, JI Y, ZHANG F, et al. Treatment of coking wastewater using oxidic-anoxic-oxidic process followed by coagulation and ozonation[J]. *Carbon Resources Conversion*, 2019, 2(2): 151-156.
- [14] ALDACO R, GAREA A, IRABIEN A. Calcium fluoride recovery from fluoride wastewater in a fluidized bed reactor[J]. *Water Research*, 2007, 41(4): 810-818.
- [15] DAMTIE M M, HAILEMARIAM R H, WOO Y C, et al. Membrane-based technologies for zero liquid discharge and fluoride removal from industrial wastewater[J]. *Chemosphere*, 2019, 236: 124288.
- [16] YU W Z, GREGORY J, GRAHAM N. Regrowth of broken hydroxide flocs: Effect of added fluoride[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(4): 1828-1833.
- [17] MARTIN R B. Ternary complexes of Al³⁺ and F⁻ with a third ligand[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 1996, 149(1): 23-32.
- [18] LIU T, YANG B, GRAHAM N, et al. Mitigation of NOM fouling of ultrafiltration membranes by pre-deposited heated aluminum oxide particles with different crystallinity[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 544: 359-367.
- [19] VENDITTI F, CUOMO F, GIANSALVO G, et al. Fluorides decontamination by means of aluminum polychloride based commercial coagulant[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2018, 26: 182-186.
- [20] DUAN J, GREGORY J. Coagulation by hydrolysing metal salts[J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 2003, 100-102: 475-502.
- [21] YU W, LIU T, GREGORY J, et al. Aggregation of nano-sized alum-humic primary particle[J]. *Separation & Purification Technology*, 2012, 99: 44-49.
- [22] LIU L, YANG L Q, LIANG H W, et al. Bio-inspired fabrication of hierarchical FeOOH nanostructure array films at the air-water interface: Their hydrophobicity and application for water treatment[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(2): 1368-1378.
- [23] WECKLER B, LUTZ H D. Lattice vibration spectra. Part XCV. Infrared spectroscopic studies on the iron oxide hydroxides goethite (α), akaganéite (β), lepidocrocite (γ), and feroxyhite (δ)[J]. *European Journal of Solid State & Inorganic Chemistry*,

1998, 35(8/9): 531-544.

- [24] JIN X, LIU Y, WANG Y, et al. Towards a comparison between the hybrid ozonation-coagulation (HOC) process using Al- and Fe-based coagulants: Performance and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2020, 253: 126625.
- [25] MITROVIC B, MILACIC R. Speciation of aluminium in forest soil extracts by size exclusion chromatography with UV and ICP-AES detection and cation exchange fast protein liquid chromatography with ETAAS detection[J]. *Science of the Total Environment*, 2000, 258(3): 183-194.

(本文编辑: 靳炜, 郑晓梅)

Simultaneous removal of fluoride and organic matters from coking wastewater by coagulation

LIU Mengjie^{1,2}, LI Shuo¹, SANG Huajian³, HE Lijuan⁴, XU Lei¹, YU Wenzheng^{1,*}

1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Bozhong Environmental Technology (Shanghai) Co. Ltd., Shanghai 518048, China

4. Shandong Zhongjiao Lutong Planning and Design Co., Jinan 250013, China

*Corresponding author, E-mail: wzyu@rcees.ac.cn

Abstract Fluoride is a predominant contaminant to be removed from coking wastewater. Here, we used AlCl_3 and FeCl_3 as coagulants, investigating the removal of fluoride and organic matters from coking wastewater, accompanied by exploring the effect of pH and coagulant dosage on the removal efficiency. The results suggested that the best fluoride removal efficiency for AlCl_3 and FeCl_3 were 94.4% and 27.3%, respectively. At dosage of $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, the removal efficiency of total organic carbon (TOC) for FeCl_3 and AlCl_3 were 27.6% and 23.9%, respectively. Therefore, AlCl_3 has greater potential to remove fluoride, while FeCl_3 exhibited higher removal efficiency of organic matters. The addition of Ca^{2+} had some positive effects on fluoride removal, even though decreased the removal efficiency for organic matters. Besides, the performance of Al-Fe combined coagulant was also studied by investigating the effects of pH and Al/Fe ratio on the removal efficiency of fluoride and organic substances. It is suggested that the optimal working condition for the removal of these matters was achieved with the pH of 6.5 and the Al/Fe ratio at 8:2. In this study, the mechanism of FeCl_3 and AlCl_3 for the removal of fluorine and organic matters in coking wastewater was explored, and the results can provide reference for the advanced treatment of coking wastewater.

Keywords coking wastewater; fluoride; organic matters; coagulation