

试验研究

## 影响矿井水中铁锰转化率因素的研究

杨瑞卿<sup>1</sup>,刘喜坤<sup>2</sup>,顾焯<sup>2</sup>,梁峙<sup>1</sup>,梁骁<sup>3</sup>,马捷<sup>4</sup>,孙晓虎<sup>2</sup>,肖扬<sup>1</sup>

(1.徐州工程学院环境工程学院,江苏徐州 221111;2.徐州市水利局,江苏徐州 221111;  
3.上海财经大学经济学院,上海 200433;4.中国矿业大学,江苏徐州 221008)

**摘要:**通过实验室模拟淋溶试验,研究双金属介质对土壤矿井水中铁锰的去除机理与效果。试验结果表明,从铁锰进入土壤 200 h 后,在淋溶柱底部取样口浓度高于初始浓度,表现出土壤对铁锰的截留作用,铁锰在土壤垂直迁移中有滞后现象;试验表明 50 目的氧化剂对于铁锰的转化效果较好;铁锌双金属组合对于铁锰的转化效果优于其他组合。采用响应曲面法对试验进行优化,得出结论:在活性炭添加量 25.8 g,环境 pH 值为 6.2,Ca/Zn 为 0.853 的条件下,铁锰转化率最高达到 69.7%。

**关键词:**双金属介质;铁锰;模拟试验;矿井水中环境

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2017)01-0013-05

### RESEARCH OF THE FACTORS AFFECTING CONVERSION RATE OF GROUNDWATER FE/MN

YANG Rui-qing<sup>1</sup>,LIU Xi-kun<sup>2</sup>,GU Ye<sup>2</sup>,LIANG Zhi<sup>1</sup>,LIANG Xiao<sup>3</sup>,MA Jie<sup>4</sup>,  
SUN Xiao-hu<sup>2</sup>,XIAO Yang<sup>1</sup>

(1. College of Environment Engineering, Xuzhou Institute of Technology, Xuzhou 221111, China; 2. Water Affairs Bureau of Xuzhou, Xuzhou 221111, China; 3. School of Economics, Shanghai University of Finance and Economics, Shanghai 200433, China; 4. College of Adult Education, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

**Abstract:** Through the simulated leaching test in laboratory, research the mechanism and effect of removing FE/MN in groundwater by the bimetallic media. The results shows that after the carbon tetrachloride got into the soil 200 h, the concentration in the sampling port at the bottom of the leaching column higher than the initial concentration, showing the interception of soil carbon tetrachloride, the soil can hinder carbon tetrachloride vertical migration. The tests show that the iron powder of 50 mesh has better effect for the conversion of FE/MN; the combination of Fe-Zn has better effect than other combinations. Use response surface methodology to optimize the test, we concluded that: under the condition of that the amount of activated carbon added 25.8 g, ambient pH value of 6.2, Fe / Zn = 0.853, the carbon tetrachloride conversion rate up to 70.1%.

**Key words:** Bimetallic media; Fe/Mn; Simulation test; Groundwater

铁锰是一种常见的矿区重金属污染物,通常

会通过雨水和灌溉水进入土壤,使土壤与矿井水受到污染。铁易于氧化,使水体变为深褐色,影响居民供水的感官品质;锰不易被分解,也不易被微生物降解,通过矿井水以及食物链进入人体后,将破坏肝脏的机能<sup>[1-3]</sup>。江苏某市 17.5 km<sup>2</sup> 范围内的

收稿日期:2016-09-21

基金项目:江苏省科技厅科技支撑计划(BE2013625);江苏水利科技重点项目(2014052);江苏省住建厅项目(2015JH07);徐州市计划项目(KC15SM032);住建部科学技术计划项目(2015-K6-018)  
第一作者简介:杨瑞卿(1966-),女,山西晋中人,副教授,博士。

矿井水中被检出浓度严重超标的铁锰,其最高浓度已达 390.3  $\mu\text{g/L}$ ,使周围居民的生命安全受到严重威胁<sup>[4]</sup>。

本实验通过土壤淋溶试验,分析铁锰在土壤中的垂直迁移规律,研究利用双金属介质转化铁锰的机理,并且利用所得数据分析其处理效果,研究分析环境 pH 值、Ca/Zn 和活性炭添加量对反应效果的影响,为土壤及矿井水中铁锰污染的去除与治理提供理论依据。

## 1 试验材料与仪器

试剂:甲醇;铁锰;铁粉;EDTA;活性炭。

仪器:SHZ-D(III)型循环真空泵;BT-300CA 精密蠕动泵;LovibondET99730 TOC;岛津 AA-6880 原子吸收分光光谱仪 KGC2010B 型气相色谱仪;DK-300A 自动顶空进样器<sup>[5]</sup>。

## 2 前期准备

### 2.1 土样分析

试验首先对采样土壤样本进行颗粒分析,确定样本土壤的基本性质。试验对样本土壤的有机碳含量、密度、容重、孔隙比以及饱和含水率等参数进行分析。采用类比取样方法填充土样,以此为主体试验分析不同因素对铁锰去除率的影响。为模拟自然状态下的土壤环境,采用模拟柱的外层加套控温水层,使土壤温度保持在 10℃左右<sup>[6]</sup>。

使用密度计法和筛分法分析土壤粒度,使用 TOC 仪测量有机碳含量。柱内的其他填充物需要经过预处理,以保证不含铁锰。填充土样的基本性质见表 1。

表 1 试验用土样基本性质

土壤质地	土壤占比/%	容重/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	孔隙比(V/V)	有机碳/%	干密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	饱和含水率/%
黏粒(<0.002mm)	10	2.17	0.46	0.059	1.57	31.13
粉砂粒(0.002~0.075mm)	30		0.48	0.049	2.23	25.8
砂粒(0.075~0.22mm)	60		0.67	0.017	1.86	19.7

### 2.2 土柱填充

土柱高 120 cm,内径 20 cm,柱内填充土壤高 50 cm;土柱夹层与水泵相连,通过水泵循环泵入温控水箱内的水,使系统保持 10℃左右的恒温来模拟自然状态下的矿井水中环境。铁锰滴加系统

通过水泵连接至土柱顶端。在土柱的 50 cm 填充层之间,垂直安置 5 个取水口(D1、D2、D3、D4、D5),土柱底端连接至废液收集系统。系统整体以钢结构固定。如图 1 所示。

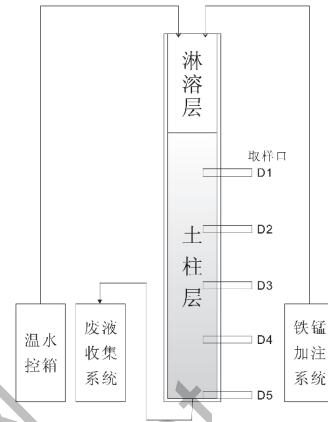


图 1 淋溶试验装置

### 2.3 蠕动泵转速校准

受到所输送液体粘度等因素的影响,当蠕动泵转速相同时,液体流速有所不同,所以需要校准蠕动泵的转速与液体流速进行校准,以使转速与流速相匹配<sup>[7]</sup>。

测定蠕动泵在转速 30、40、50、70、80、100 r/min 时普通水的流速并与利用配置后的铁锰溶液所测得的数据进行比较,得到数据,如表 2。

表 2 蠕动泵转速及相应溶液流量

转速	流量/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	
	普通水	铁锰液( $500\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )
30	35	25
40	38	31
50	43	42
70	70	55
80	82	68
100	94	83

## 3 试验结果与分析

### 3.1 铁锰在土壤中的垂直迁移特征

由于不同土壤层次拥有不同的土壤粒径、孔隙率、含水率等特征,会影响到铁锰的扩散速度和扩散方式,造成不同土层构成的土壤环境中铁锰的不同迁移特征<sup>[8]</sup>。

试验通过在土柱顶端定量淋溶铁锰溶液,经过一段时间后在土层的 5 个取样口取土壤样本进行分析测定其中铁锰的含量,绘制变化曲线,如图 2。

由图 2 可知,在各个取样口开始测得铁锰的

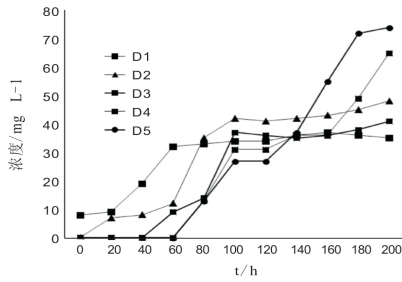


图 2 各取样口铁锰浓度变化

时间随深度的增加依次出现；通过比较各个取样孔中铁锰含量随时间变化的曲线，基本符合随时间推移而增加的趋势，最后逐渐趋于平稳，相比之下，每个取样孔中铁锰浓度在不同的时间点达到最大值，表明铁锰在各个土壤层次中吸附饱和的速度各有不同。

从土壤开始淋入铁锰到土柱最下层取样口 D5 出现铁锰用时 60 h；200 h 后各个土层取样口中样本的铁锰浓度基本达到平衡。分析原因，可知在土壤受到淋溶时由于粘性土壤会随溶液垂直向下迁移，导致粘性土壤在底部土层聚集，最终土柱底层的铁锰浓度超过了注入时的铁锰初始浓度，说明与细沙相比，粘性土壤对铁锰具有更好的吸附性，从而使底层积聚更多的铁锰<sup>[9]</sup>。

### 3.2 氧化剂粒径对铁锰转化率的影响

试验分别采用 50 目、100 目、300 目的氧化剂 10% 填充进土柱，填充厚度 10 cm，蠕动泵以 50 μg/L 的滴加速度向土层滴加铁锰溶液，持续 160 h，在 D5 中采样分析不同粒径的氧化剂对铁锰的转化效果，如图 3。

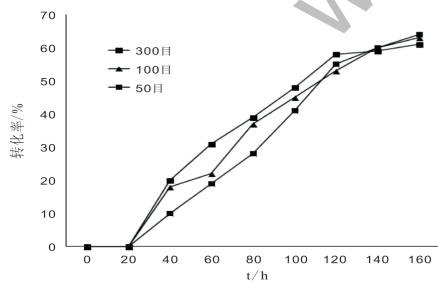


图 3 不同粒径氧化剂对铁锰转化率的影响

图 3 表明前 20 h 由于土壤的吸附与阻尼作用，D5 采样口未测得的铁锰，20 h 后，开始测得，并且测得的铁锰转化率随时间逐渐增加，160 h 后趋于平衡。比较三种不同粒径的氧化剂转化效果曲线图，发现在反应初期，300 目的氧化剂的转化效果最好，在 40 h 时达到 20%，高于其他两种粒径氧化剂的去除效果，并且在中期保持去除率的

持续上升，拥有较好的稳定性，在反应后期比其他两种粒径的氧化剂提前进入反应的平缓区，直至反应平衡，最后的转化率相差无几；100 目的氧化剂并不能看出有明显的反应阶段性，从开始在 D5 测得有铁锰之后，其转化率持续上升，至 160 h 后达到最高；50 目的氧化剂在反应时间的前中阶段转化率一直低于其他两种粒径的氧化剂，但在最后，三者转化率趋于相同。分析原因，300 目的氧化剂有较其他二者更大的反应表面积，在溶液接触到氧化剂后，可以有很高的反应速率，同时，50 目的反应数据也有相似的规律；反应后期，300 目的氧化剂容易板结，减小了溶液的流速，从而降低了反应后期的转化率变化速度，同时，在 100 目氧化剂中，由于粒径没有过小，板结现象不明显，所以没有出现明显的反应后期转化速率变缓的现象<sup>[10]</sup>；而 50 目的氧化剂由于粒径较大，后期反应不易进行，导致出现后期转化率变化变缓的现象。综上，零价铁对于铁锰的去除有较好效果，并且存在最佳的氧化剂粒径，使反应迅速并且效果不变。

### 3.3 活性炭对铁锰的吸附影响

试验选用不同种类的活性炭填入土柱，形成 10 cm 填充层，持续滴加 50 μg/L 的铁锰溶液，测定 D5 取样口水样中的铁锰含量，以分析不同种类的活性炭吸附铁锰的效果的差异。试验选用木炭、焦炭、椰壳碳三种活性炭<sup>[11]</sup>。试验结果如图 4。

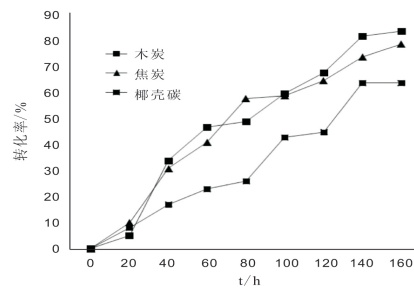


图 4 活性炭对铁锰吸附率

由图 4 可知，椰壳碳对铁锰的吸附效果在三者中最差，木炭与焦炭的吸附效果相似，木炭的吸附效果略好于焦炭。木炭在 160h 时的吸附率达到 84% 表现出对铁锰良好的吸附率。在后续的试验中活性炭种类选用木炭。

### 3.4 双金属共同作用

试验采用零价锌、铜、铅与钙按一定比例组成的双金属填充进土柱中，形成 10 cm 的双金属填充层，用蠕动泵持续向土柱中滴加 50 μg/L 的铁

锰溶液，在 D5 采样口进行采样测定其中铁锰的含量，分析不同的双金属组合对铁锰转化率的影响。结果如图 5 所示。

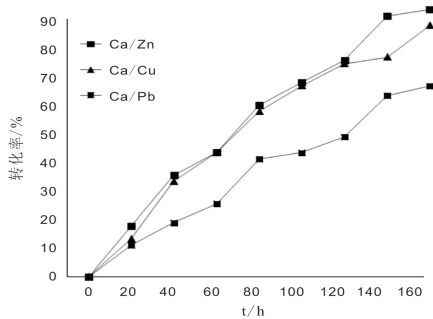


图 5 双金属对铁锰转化率

从图 5 可看出 Ca/Pb 双金属组合对铁锰的转化效果在三者中最差。在反应前中期, Ca/Zn 与 Ca/Cu 双金属组合的转化效率相似, 在反应后期时, Ca/Zn 的转化率比 Ca/Cu 的转化率高, 所以, Ca/Zn 在三种双金属组合中具有最好的铁锰转化率。分析原因, 铁锰能被铁还原并脱氯; 与此同时, 包气带中的氢气以锌为催化剂催化产生负价氢原子, 负价氢原子可以与铁锰中的氯离子发生置换, 将铁锰脱氯; 零价锌的存在可以增加铁的活性, 防止铁氧化<sup>[12]</sup>, 促进了该双金属组合对铁锰的转化。

### 3.5 pH 值对铁锰转化的影响

试验研究在不同的 pH 环境下, 利用氧化剂转化铁锰效果的不同。分别采用 pH=5、7、10, 以 50 目氧化剂填入土柱, 形成 10 cm 的填充层, 用蠕动泵持续滴加 50 μg/L 的铁锰溶液, 反应 160 h, 测定在 D5 取样口的水中的铁锰含量, 分析不同的 pH 对氧化剂转化铁锰的影响。试验结果如图 6。

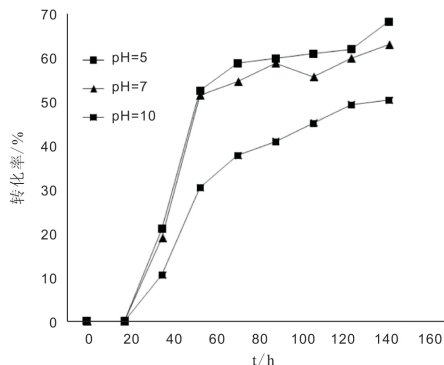


图 6 pH 值对铁锰处理的影响

由图 6 可知, 酸性环境略好于中性环境, 160 h 后转化率达到 65%, 中性环境下 160 h 后转化率为 60%, 碱性环境不利于铁对铁锰的转化。分

析原因: 在零价铁被氧化后产生氢离子, 氢离子与铁锰发生置换反应, 置换出其中的氯离子, 由此形成氯气从而降低铁锰的浓度, 而当 pH>7 时, 零价铁易于氢氧根离子结合, 形成氢氧化铁, 使之无法形成氢离子, 以至于无法发生氢离子与铁锰的置换反应, 同时, 氢氧化铁会在铁表面形成包覆, 阻碍电子传递, 使反应无法正常进行, 从而降低铁锰转化率。

### 3.6 模型优化试验

利用 Design Expert 软件 Box-Behnken 模型, 选择活性炭添加数量、Ca/Zn 比和 pH 值三个主要因素, 以 3 因素 3 水平的响应面分析法, 对实验结果进行优化。结合单因素试验结果绘制试验因素水平表, 如表 3。

表 3 铁锰转化试验因素水平表

因素	代码	编码水平		
		-1	0	+1
活性炭数量/g	X <sub>1</sub>	10	20	30
Ca/Zn	X <sub>2</sub>	1:0.5	1:1	1:2
pH	X <sub>3</sub>	5	7	9

通过 17 次模拟试验, 其中 5 个为中心点, 12 个分析点得出转化率结果如表 4 所示。

表 4 试验设计与结果分析

No.	活性炭数量/g	Ca/Zn	pH	转化率%
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	EQ
1	-1	-1	0	0.323
2	1	-1	0	0.317
3	-1	1	0	0.324
4	1	1	0	0.308
5	-1	0	-1	0.348
6	1	0	-1	0.321
7	-1	0	1	0.331
8	1	0	1	0.327
9	0	-1	-1	0.324
10	0	1	-1	0.341
11	0	-1	1	0.322
12	0	1	1	0.355
13	0	0	0	0.667
14	0	0	0	0.682
15	0	0	0	0.718
16	0	0	0	0.684
17	0	0	0	0.713

### 3.7 回归模型建立与显著性检验

以最小二乘法拟合二次多项式方程:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i x_i + \sum_{i < j=1}^3 \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} x_i^2 + \varepsilon \quad (1)$$

Y: 预测响应值;

x<sub>i</sub>x<sub>j</sub>: 自变量代码;

β<sub>0</sub>: 常数项;

β<sub>i</sub>: 线性系数;



$\beta_{ij}$ :交互项系数;  
 $\beta_{ii}$ :二次项系数;  
 $\varepsilon$ :随机误差。

使用多元回归拟合对数据进行处理,得到反应活性炭添加量( $x_1$ )、Ca/Zn( $x_2$ )、pH 值( $x_3$ )与转化率(EQ)关系的回归方程式:

$$EQ=0.69-0.12x_1+0.012x_2-3.375\times 10^{-3}x_3-3.0\times 10^{-3}x_1x_2+3.75\times 10^{-3}x_1x_3-1.0\times 10^{-3}x_2x_3-0.19x_1^2-0.19x_2^2-0.18x_3^2 \quad (2)$$

对此方程进行反差分析,结果如表 5 所示。

表 5 二次回归方程模型方差分析

变量来源	SS	df	MS	F 值	p 值	显著性
Model	0.47	8	0.042	242.14	<0.0001	**
$x_1$	$1.234\times 10^{-3}$	1	$1.224\times 10^{-3}$	5.57	0.0501	
$x_2$	$1.201\times 10^{-3}$	1	$1.201\times 10^{-3}$	5.48	0.0521	
$x_3$	$9.111\times 10^{-5}$	1	$9.111\times 10^{-5}$	0.42	0.5411	
$x_1x_2$	$3.621\times 10^{-5}$	1	$3.621\times 10^{-5}$	0.37	0.6978	
$x_1x_3$	$5.644\times 10^{-5}$	1	$5.644\times 10^{-5}$	0.37	0.6295	
$x_2x_3$	$4.011\times 10^{-6}$	1	$4.011\times 10^{-6}$	0.027	0.8974	
$x_1^2$	0.14	1	0.14	672.31	<0.0001	**
$x_2^2$	0.14	1	0.14	666.92	<0.0001	**
$x_3^2$	0.12	1	0.12	592.27	<0.0001	**
残差	$1.537\times 10^{-3}$	7	$2.197\times 10^{-4}$			
失拟项	$6.716\times 10^{-4}$	3	$2.247\times 10^{-4}$	1.12	0.4673	
误差项	$8.677\times 10^{-4}$	4	$2.176\times 10^{-4}$			
合计	0.47	16				
R <sup>2</sup> =0.9963		S/N=46.143				

注:\*\*表示极显著,即(p<0.01)为水平极显著;\*表示显著,即(p<0.05)为水平显著。

由表 5 可知,该模型显著性很高,其模型 p 值<0.01 属于极为显著水平;失拟项 p 值>0.05 属于不显著水平;决定系数 R<sup>2</sup>=0.9963,信噪比 S/N>4。由此可知,该回归方程拟合度与可信度都较高,系统误差较小,能较好的反应双金属对铁锰转化率的影响以及为转化结果的预测提供了依据。从表 5 可知三种因素对铁锰转化效果的影响大小关系为:活性炭数量>Ca/Zn 比>pH 值。

### 3.8 双因素交互作用

#### 3.8.1 活性炭添加量与 Ca/Zn 比

利用 Design Expert 软件绘制交互作用响应曲面三维图。设定 pH=7,以活性炭数量 Ca/Zn 比作为两个交互因素,输出响应曲面三维图,如图 7。

由图 7 可知,铁锰的转化率随着活性炭数量以及 Ca/Zn 比值的增加而出现先增加后减少的趋势,从图中可以看出铁锰转化率最大时,活性炭添加量在 20~25 g 左右,Ca/Zn 比值在 1:1~1:1.2 之

间。相比于 Ca/Zn 比值对铁锰转化率的影响,其对活性炭添加量更为敏感。

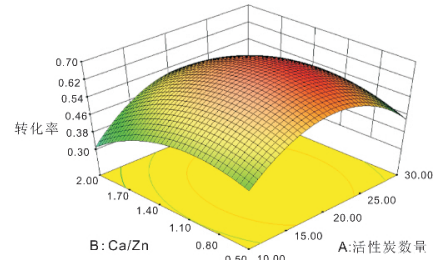


图 7 活性炭数量与 Ca/Zn 交互作用响应曲面

#### 3.8.2 pH 值与活性炭添加量

设定 Ca/Zn 比值为 0 水平,利用软件得到 pH 值与活性炭添加量两个因素交互作用响应曲面,如图 8。铁锰的转化率随着活性炭数量以及 pH 值的增加而出现先增加后减少的趋势,从图中可以看出铁锰转化率最大时,活性炭添加量在 20~25g,pH 比值在 6~7 之间。pH 值与活性炭添加量对铁锰转化率具有相似的敏感性。

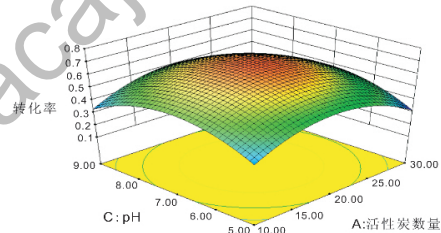


图 8 pH 值与活性炭数量交互作用响应曲面

#### 3.8.3 pH 值与 Ca/Zn 比

设定活性炭添加量为 0 水平,输出 pH 值与 Ca/Zn 比交互作用响应曲面图,如图 9。铁锰的转化率随着 pH 值与 Ca/Zn 比的增加而出现先增加后减少趋势,从图中可看出铁锰转化率最大时,pH 值在 6~7 之间,Ca/Zn 比在 1:1~1:1.2 之间。Ca/Zn 比值对铁锰转化率比 pH 值对其转化率的影响更敏感。

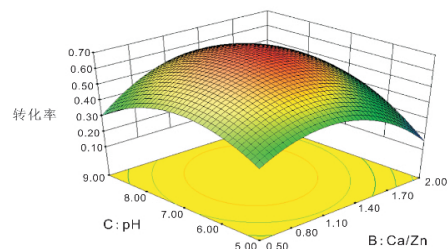


图 9 pH 值与 Ca/Zn 交互作用响应曲面

### 3.9 最佳优化条件检验

通过优化模拟试验得出活性炭最优添加量为

(下转第 23 页)

表 3 回收酸系统运行费用

名称	电费	药剂费	树脂更换费	纯水费用	合计
费用	4.56	6.25	8.33	1.25	20.39

表中费用单位为元/m<sup>3</sup>

废酸每月排放 60 吨,回收单价按 20.39 元/m<sup>3</sup> 计算,每年回收酸系统运行费用为 60 m<sup>3</sup>/月 \*12 月 \*20.39 元/m<sup>3</sup>=1.47 万元。

### 5.2 经济和环境效益

减少排污费用:废酸属于危废品,需要有资质的处理单位进行回收,回收价格为 1 000 元/吨。则每年可减少排污费用为 60m<sup>3</sup>/月 \*12 月 \*(1000 元/m<sup>3</sup>-20.39 元/m<sup>3</sup>)=70.53 万元。

回收盐酸费用:经过回收设备酸回收率达到 80%以上,回收的酸将用于酸洗生产线,经过两个月的实践,满足生产用酸要求。则每年节约用酸的费用为:60 m<sup>3</sup>/月 \*80%\*12 月 \*500 元/m<sup>3</sup>=28.8 万元。

环境效益:一条年产 45 万吨冷轧钢板的酸洗机组,每年需要用盐酸 2 万吨左右,产生的含铁废盐酸将近 2 万 t/a。在化工生产中,每年产生的含盐酸废水则无法统计<sup>[3]</sup>。如果废盐酸不进行处理直接进入环境中。不仅会使水质或土壤酸化、造成严

(上接第 17 页)

25.8 g、pH 最优值为 6.2、Ca/Zn 最优比值为 0.853,理论上在此条件下铁锰转化率可以达到 71.2%。在实际条件下,采用最优参数得到铁锰实际转化率为 69.7%。与预测数据基本一致,表明该数学模型具有较好的预测性,预测结果接近真实。

### 4 结论

通过试验并利用 Design Expert 软件建立了 pH 值、活性炭添加量与 Ca/Zn 比对铁锰转化率影响的二次多项式模型,经验证,该模型具较高可靠性。

由试验可知活性炭添加量对铁锰转化率的影响较其他两个因素更明显。随着 pH 值、活性炭添加量以及 Ca/Zn 比的增加,表现出铁锰转化率先增加后减少的趋势。

通过优化模拟试验得出最佳参数为:活性炭添加量 25.8 g、pH 值 6.2、Ca/Zn 比值 0.853,在最优条件下铁锰实际转化率为 69.7%。

### 参考文献

[1]Pei Zongping, Han Baoping, Liu Hanhu, et al. Tracer experi-

重污染,而且也会浪费大量资源。本文通过特制树脂实现废酸回收利用,不但可以创造一定的经济效益,而且环保效益十分明显。

### 6 结语

采用双氧水氧化和特种树脂吸附工艺能有效的去除含铁废盐酸中的铁离子,对废酸进行提纯,回收酸能满足生产的要求。

该含铁废盐酸回收系统消除了废酸对于环境的污染,并实现了废物资源化的循环经济,变废为宝,是一个有利于环境的绿色工艺。

整个回收系统工艺清晰、自动化运行、操作方便,具有良好的示范和推广作用。

### 参考文献

[1] 吴光红,储诚山.钢材酸洗废水的综合利用.工业用水与废水,1999,30(3):32-34

[2] 王海燕.盐酸再生技术的特点及应用分析[J],河北冶金,2007,60(4),50-51

[3] 孙安妮,孙根行.废盐酸再生利用研究进展 [J],当代化工,2011,40(11),1178-1181

mental study of the main conveying conduits of CCl4 pollutant in the Qiligu water supply resource[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2007, 17(2):184-187.

[2] 朱雪强,韩宝平,刘喜坤.某市 X 供水井群铁锰污染特征研究 [J]. 农业环境科学学报,2004,06:1188-1191.

[3] Liang Zhi, Han Baoping. White-rot fungus growth conditions and its metabolic kinetic models [J]. Agricultural Science and Technology, 2008, 9(6):1-9.

[4] 李迎玲,张金方,高瑞林,刘煜,李宏伟.城市饮用水水源铁锰监测结果分析[J]. 现代预防医学,2007,05:898+900.

[5] 朱雪强.岩溶矿井水中铁锰污染的零价铁修复实验研究[D].中国矿业大学,2014.

[6] 江岳,林健,王晓红.地层对铁锰迁移影响的实验研究[J]. 地球与环境,2011,04:592-596.

[7] 李和平,杨官威,黄云燕,等.乙醇溶剂中浓 H2SO4 酯化蔗渣木聚糖的合成研究[J].徐州工程学院学报,2013,28(2):7-13.

[8] 梁峙,韩宝平,张旭.白腐真菌对铁锰的生物降解特性研究[J].武汉理工大学学报,2008,30(5):74-78.

[9] 刘永娟,韩宝平,王小英.矿井水中铁锰污染现状与治理技术研究进展[J]. 水资源保护,2005,02:5-8.

[10] 揣小明,单爱琴,刘敬武,杨秀婧,王爱宽.利用零价铁去除铁锰的批实验研究[J]. 农业环境科学学报,2008,02:762-766.

[11] 张满满,肖昕,朱雪强,谭敏.活性炭去除水中铁锰的影响因素试验[J]. 中国科技论文,2013,09:902-905.

[12] 孟亚锋.零价铁还原降解铁锰废水研究[D].浙江大学,2010.