

## 生物制剂配合-水解法直接深度处理含锰废水

裴斐, 王云燕, 柴立元, 舒余德

(中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083)

**摘要:** 在含锰废水特性分析的基础上, 开发生物制剂配合-水解法直接深度处理含锰废水新技术。含锰废水生物制剂配合体系中存在 pH 为 8.80~11.18 和 12.28~13.08 的 2 个缓冲区。废水 pH 从 2.04 升高至 10.00, 氢氧化钠的加入量为 2.67~4.00 g/L。研究得到优化工艺条件: 生物制剂加入量(即控制生物制剂与废水中锰的质量比)为 0.2, 配合时间为 5 min, 水解时间为 5 min, 温度为 25 °C, pH 为 10.0, 聚丙烯酰胺(PAM)加入量为 2.0 mg/L, 可将废水中锰离子质量浓度从 994 mg/L 去除到 0.127 mg/L, 远低于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的限值 2.000 mg/L; 含锰沉渣呈无定型及棒状, 主要物相为 CaSO<sub>4</sub>, 渣中锰含量达 14.16%, 可返回生产系统回收锰; 生物制剂通过其中的一OH, —COOH, —NH, —C=O, —SO<sub>3</sub>, —C—O(H)和 C—Cl 等基团与废水中的含锰离子配合, 在水解过程中形成难溶物质沉淀分离。

**关键词:** 生物制剂; 锰; 废水; 沉渣; 配合-水解

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 1672-7207(2010)06-2072-07

## Direct and deep treatment of manganese-containing wastewater by biologics complexing-hydrolyzation

PEI Fei, WANG Yun-yan, CHAI Li-yuan, SHU Yu-de

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** A novel technology for direct and deep treatment of manganese-containing wastewater by biologics was put forward based on the property analysis of manganese-containing wastewater. There are two pH buffer zones which are from 8.80 to 11.18 and from 12.28 to 13.08 in the complex system of manganese-containing wastewater and biologics. Theoretically, the required amount of sodium hydroxide for increasing pH from 2.04 to 10.00 is 2.67–4.00 g/L. The optimum condition are as follows: the mass ratio of biologics to manganese is 0.2, the cooperation time is 5 min, the hydrolysis time is 5 min, the temperature is 25 °C, pH is 10.0, polyacrylamide (PAM) is 2 mg/L. Under the above optimum conditions, manganese concentration decreases from 994 to 0.127 mg/L in laboratory scale experiment, which is much less than integrated wastewater discharge standard (GB 8978—1996) (2.000 mg/L). The surface morphology of manganese-containing sludge is amorphous and rod and the main phase is CaSO<sub>4</sub>. The proportion of manganese in the sludge reaches 14.16%, indicating that the sludge can be reused for manganese recovery. In the hydrolyzation process, manganese ions combine with the functional groups including —OH, —COOH, —NH, —C=O, —SO<sub>3</sub>, —CO(H) and C—Cl in biologics, to form precipitation.

**Key words:** biologics; manganese; wastewater; sludge; complexing-hydrolyzation

收稿日期: 2009-09-10; 修回日期: 2009-12-03

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项项目(2009ZX07212-001-01); 国家自然科学基金重点资助项目(50830301); 教育部科技重大项目(308019); 湖南省自然科学基金资助项目(08JJ3020); 湖南省科技计划项目(2008SK4031); 湖南省节能减排科技重大专项项目(08SK1005, 08SK1002)

通信作者: 柴立元(1966-), 男, 江西万年人, 教授, 博士生导师, 从事重金属废水、废渣处理与资源化领域的研究; 电话: 0731-88836921; E-mail: lychai@mail.csu.edu.cn

锰是一种重要的金属元素,在工业上用途很广,需求量很大,如生产1 t钢需13~14 kg 锰;此外,锰还用于有色金属、化工、医药、食品、分析和科研等方面。我国是全球最大的电解二氧化锰生产、出口和消费国。但在电解二氧化锰生产过程中排放大量的含锰废水。每生产1 t 电解锰,排放含锰废水约130 t,其中主要来源于废电解液、废钝化液、酸解压滤废水以及电解钝化过程的极板清洗水。废水中不仅含有大量的锰,还含有重金属污染物,如镉、铅、锰和硒等,直接排入水体,将会通过对水体和土壤等生态系统的污染在动植物体内积累,破坏食物链影响人类健康,造成水域污染等日益突出的环境问题<sup>[1-5]</sup>。处理含锰废水的方法主要有絮凝沉淀法<sup>[6-8]</sup>、铁屑微电解法<sup>[9-13]</sup>、液膜分离法<sup>[14]</sup>、传统化学沉淀法<sup>[15]</sup>、过氧化钙沉淀法<sup>[16]</sup>和电解法<sup>[17]</sup>等。人们对絮凝沉淀法和铁屑微电解法处理电解锰工业废水的研究较多,技术较成熟,但处理成本高。液膜法是一项治理环境污染的新型技术,关于液膜法处理电解锰工业废水的研究较少。最常见是传统的石灰中和水解法,即向酸性含锰废水中投加碱,使锰发生水解反应,生成难溶的氢氧化物沉淀,从而被分离,但中和水解法难以稳定达到排放标准。基于此,本文作者采用生物制剂配合-水解法直接深度处理含锰废水,研究影响锰去除效果各因素,以使出水中锰达到或接近《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)(0.1 mg/L),以为含锰沉渣的资源化提供一定的参考。

## 1 实验

**含锰废水:**取自湘潭电化集团有限公司电解化合废水调节池。废水 pH 为 2.04, 锰离子质量浓度为 994 mg/L。

**生物制剂:**中南大学冶金学院环境工程研究所开发的生物制剂。

**工艺流程:**生物制剂配合-水解法直接深度处理含锰废水的工艺流程如图 1 所示。

**工艺过程:**根据废水中锰离子浓度,在搅拌状态下按照生物制剂与锰质量比为 0~1.0 加入生物制剂;配合反应时间为 5~25 min,加入碱调节体系 pH,搅拌水解反应时间为 5~25 min;再按照 PAM 质量浓度为 0~10 mg/L 加入絮凝剂 PAM,沉淀分离,取上清液分析其中锰离子浓度。

**锰离子质量浓度分析方法:**废水及出水中锰离子浓度采用火焰原子分光光度法(WFX-120 型火焰原子

吸收仪)分析。

采用雷磁 pHS-25 型数显酸度计测试 pH。

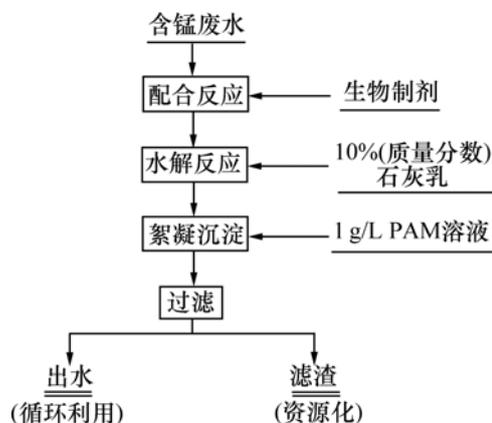


图 1 生物制剂配合-水解法直接深度处理含锰废水的工艺流程

Fig.1 Process of treatment of manganese-containing wastewater by biologics complexing-hydrolyzation

## 2 含锰废水生物制剂配合体系 pH 缓冲特性

为了解含锰废水生物制剂配合体系 pH 随中和剂加入量的变化规律,查明体系缓冲区的分布情况,为中和剂最低消耗找到理论依据,首先采用浓度为 1 mol/L 的 NaOH 标准溶液对生物制剂配合后的废水 pH 做滴定曲线。在 25 °C 时,量取含锰废水 300 mL 置入 500 mL 烧杯中,生物制剂用量比(生物制剂与锰的质量比)为 0.2,配合反应时间为 5 min,然后,缓慢滴加 NaOH 溶液,同时监测体系 pH 的变化。以 NaOH 加入量为横坐标,以 pH 为纵坐标作滴定曲线,如图 2 所示。体系中存在 2 个缓冲区:第 1 个缓冲区 pH 为

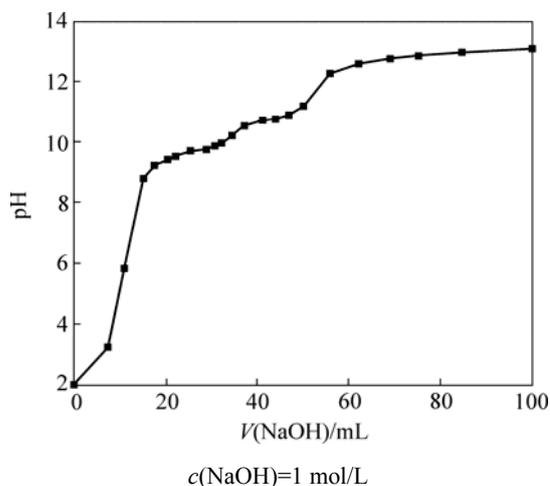


图 2 含锰废水生物制剂配合体系 NaOH 滴定曲线  
Fig.2 Titration curve for complexing system of manganese-containing wastewater and biologics

8.80~11.18; 第 2 个缓冲区 pH 为 12.28~13.08。废水 pH 从 2.04 升至 13.08, 共消耗 NaOH 100.0 mL, 而 pH 从 8.80 升到 11.18 的过程中消耗 NaOH 34.9 mL, 占总耗 NaOH 体积的 34.9%。可见: 若水解 pH 不超过 11.0, 则 NaOH 的最大消耗量为 4.68 g/L; 若将 pH 控制在 10, 则 NaOH 消耗量仅为 2.34 g/L。

### 3 含锰废水锰去除效果的影响因素

#### 3.1 生物制剂用量对锰去除效果的影响

取废水 300 mL, 控制温度为 25 °C, 配合反应时间为 15 min, 水解时间为 5 min, pH 为 10.0, PAM 质量浓度为 8 mg/L, 生物制剂用量比用生物制剂与废水中锰的质量比表示, 分别控制为 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 和 1.0, 考察出水中锰离子质量浓度及锰去除率, 结果如图 3 所示。从图 3 可见: 随着生物制剂加入量的增加, 出水中锰离子质量浓度逐步减少。生物制剂量(质量比)从 0 增加到 0.2 时, 残余金属离子质量浓度从 0.302 mg/L 迅速降到 0.136 mg/L; 继续增加生物制剂用量, 出水中锰离子质量浓度维持在 0.100 mg/L 左右, 远低于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中的一级排放标准 2.000 mg/L, 接近《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)(0.100 mg/L)。考虑到生产成本, 将生物制剂用量比定为 0.2。

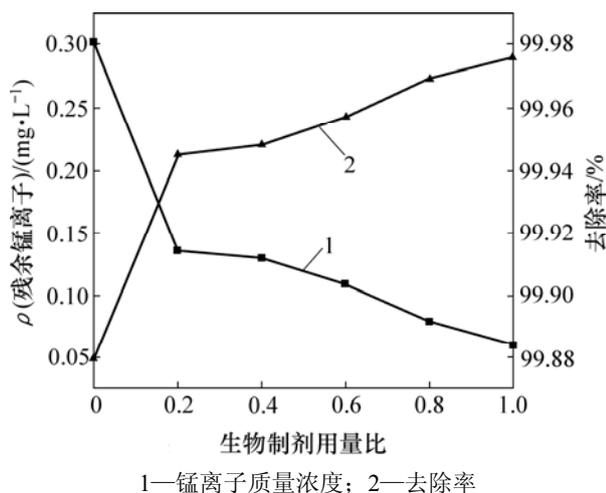


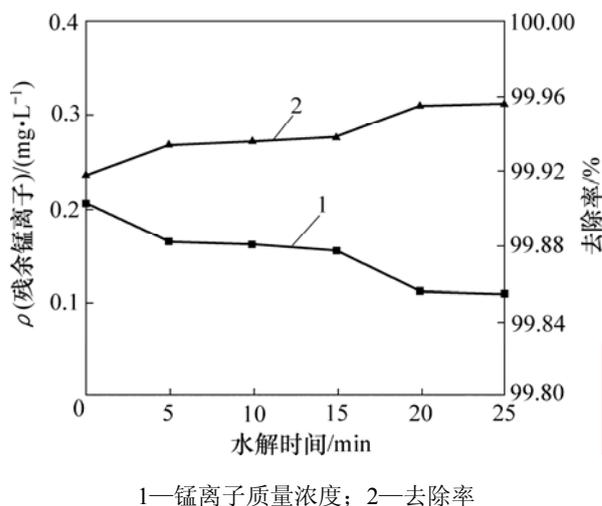
图 3 生物制剂用量比对锰去除效果的影响

Fig.3 Effects of dosage of biologics on manganese removal

#### 3.2 水解时间对锰去除效果的影响

取废水 300 mL, 控制温度为 25 °C, 生物制剂用量比为 0.2, PAM 加入量为 8 mg/L, 配合反应时间为

15 min, 水解反应 pH 为 10.0, 考察水解时间对出水中锰离子浓度及锰去除率的影响, 如图 4 所示。从图 4 可见: 水解反应时间在 5 min 和 20 min 有 2 个微降, 残余锰离子浓度的变化并不大。说明生物制剂与锰离子形成的配合离子在提高 pH 时发生的水解反应属于均相反应。综合考虑排放标准及成本, 水解时间确定为 5 min。



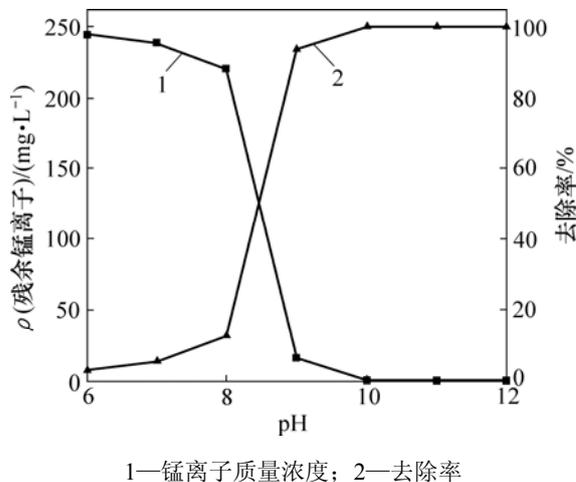
1—锰离子质量浓度; 2—去除率

图 4 水解时间对锰去除效果的影响

Fig.4 Effects of hydrolysis time on manganese removal

#### 3.3 水解 pH 对锰去除效果的影响

水解终点 pH 是工艺关键参数。取废水 300 mL, 控制温度为 25 °C, 生物制剂用量比为 0.2, PAM 质量浓度为 8 mg/L, 配合反应时间为 15 min, 水解时间为 5 min, 考察水解终点 pH 对出水中锰离子浓度及锰去除率的影响, 结果如图 5 所示。可见: 水解 pH 为 6



1—锰离子质量浓度; 2—去除率

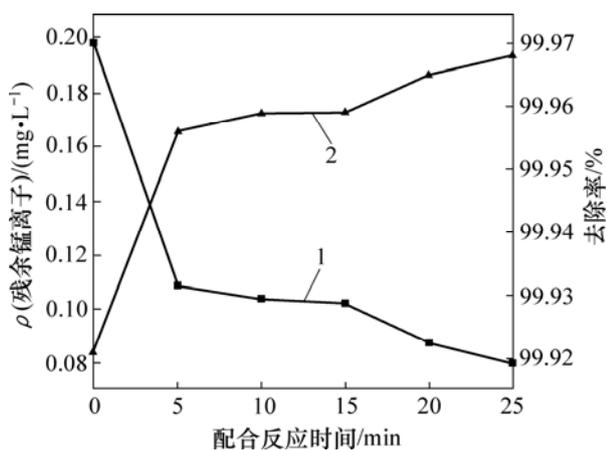
图 5 水解 pH 对锰去除效果的影响

Fig.5 Effects of pH value on manganese removal

时, 出水锰离子质量浓度为 244.50 mg/L, 锰离子去除率仅为 75.4%; 继续提高 pH 至 8, 出水中锰离子质量浓度稍有降低; 当 pH 由 8.0 增加到 9.0 时, 出水中锰离子质量浓度突降至 15.826 mg/L, 锰去除率为 98.41%, 但仍无法达到排放标准; 继续提高 pH, 出水中锰离子质量浓度持续下降; 当 pH 增加到 10.0 时, 出水中锰离子质量浓度为 0.136 mg/L, 远远低于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中的一级排放标准 2.000 mg/L, 接近《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的规定 0.100 mg/L, 锰去除率达到 99.97%; 继续增加 pH, 锰离子浓度继续下降, 但变化不再明显。考虑处理效果与石灰乳用量, 确定最佳水解 pH 为 10.0。

### 3.4 配合反应时间对锰去除效果的影响

取废水 300 mL, 控制生物制剂用量比为 0.2, PAM 质量浓度为 8 mg/L, 温度为 25 °C, 水解时间为 5 min, 加石灰乳调节水解终点 pH 为 10, 考察配合反应时间(加入生物制剂后立即加碱调节 pH)对出水锰离子质量浓度及锰去除率的影响, 结果如图 6 所示。从图 6 可见: 当配合时间为 0~5 min 时, 出水中锰离子质量浓度迅速下降; 当配合反应时间大于 5 min 之后, 出水中锰离子质量浓度略有下降, 但变化不再明显。说明 5 min 之内生物制剂即与含锰离子发生配合反应, 故配合反应时间取 5 min。



1—锰离子质量浓度; 2—去除率

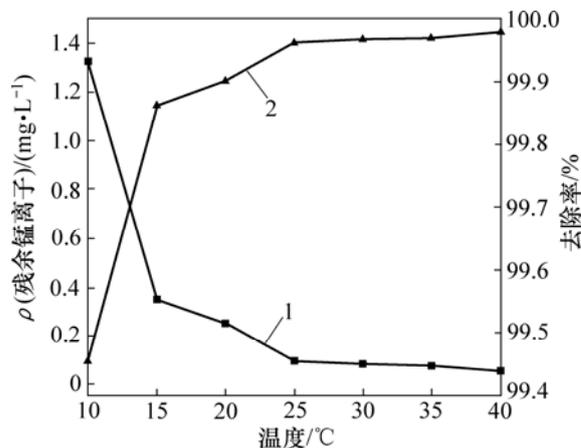
图 6 配合反应时间对锰去除效果的影响

Fig.6 Effects of cooperation time on manganese removal

### 3.5 反应温度对锰去除效果的影响

工业生产中废水温度会随季节而变化, 因此, 需考虑反应温度对锰去除效果的影响。取废水 300 mL, 生物制剂用量比为 0.2, PAM 质量浓度为 8 mg/L, 控

制配合反应时间为 5 min, 水解终点 pH 为 10, 水解时间为 5 min, 考察体系温度对锰去除效果的影响, 结果如图 7 所示。从图 7 可见: 体系温度对锰去除效果有较大影响; 温度升高有利于锰的去除, 温度为 10 °C 时, 出水中锰离子质量浓度为 1.324 mg/L, 当温度升高至 15 °C 时, 出水锰离子质量浓度迅速降至 0.348 mg/L; 此后, 继续升高温度, 出水锰离子质量浓度持续下降, 当温度为 25 °C 时, 出水中锰离子质量浓度降至 0.097 mg/L; 继续升高温度, 锰去除效果不再明显; 当温度为 40 °C 时, 出水锰离子质量浓度仅为 0.055 mg/L, 低于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的规定 0.100 mg/L。另外, 升高温度亦有利于配合反应的进行。在一般工业生产过程中, 排放的废水温度为 20~40 °C, 因而有利于除锰。



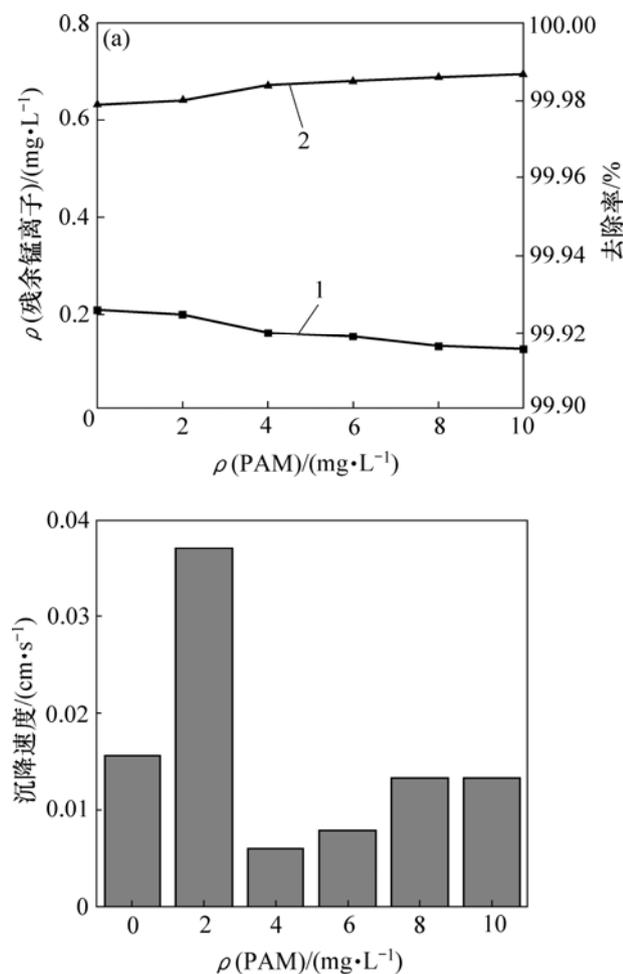
1—锰离子质量浓度; 2—去除率

图 7 反应温度对锰去除效果的影响

Fig.7 Effects of temperature on manganese removal

### 3.6 PAM 加入量对锰去除效果及沉降速度的影响

取废水 300 mL, 生物制剂用量比为 0.2, 控制温度为 25 °C, 配合反应时间为 5 min, 水解时间为 5 min, 水解终点 pH 为 10.0, 考察 PAM 质量浓度对锰去除效果及沉降速度的影响, 结果如图 8 所示。从图 8 可见: PAM 对锰去除影响不大; 不添加 PAM 时, 出水锰离子质量浓度为 0.207 6 mg/L; 当 PAM 质量浓度为 10 mg/L 时, 出水锰离子质量浓度为 0.126 9 mg/L; 不添加 PAM 时, 生成的沉淀颗粒靠自身质量沉降, 速度为 0.015 7 cm/s, 与 PAM 质量浓度为 8 和 10 mg/L 时大致相等, 但是, 沉淀后水质不清澈明亮; 当 PAM 质量浓度为 2 mg/L 时, 沉降速度最快, 达到 0.035 cm/s。由于生物制剂与锰形成的配合离子, 在水解过程中形



(a) 锰去除效果; (b) 沉淀物沉降速度  
1—锰离子质量浓度; 2—去除率

图8 PAM加入量对锰去除效果及沉降速度的影响

Fig.8 Effects of dosage of PAM on manganese removal and precipitation velocity of sludge

成的胶团具有促进沉降的作用, 因此, 加入少量的PAM ( $\rho(\text{PAM})=2 \text{ mg/L}$ )即可起到很好的效果。

### 3.7 最佳条件综合实验效果

根据上述单因素实验研究结果, 取废水 300 mL, 生物制剂用量比为 0.2, 控制温度为 25 °C, 配合反应时间为 5 min, 水解时间为 5 min, 水解终点 pH 为 10.0, PAM 质量浓度为 2 mg/L, 对含锰废水进行处理, 并做了 6 个平行实验, 结果如表 1 所示。从表 1 可见: 出水锰离子平均浓度为 0.127 mg/L, 且波动不大, 远远低于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中的一级排放标准 2.000 mg/L, 接近《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)的规定 0.100 mg/L。说明生物制剂配合-水解法处理含锰废水中对锰去除效果稳定可靠, 重现性好。

表 1 最优条件下综合实验结果

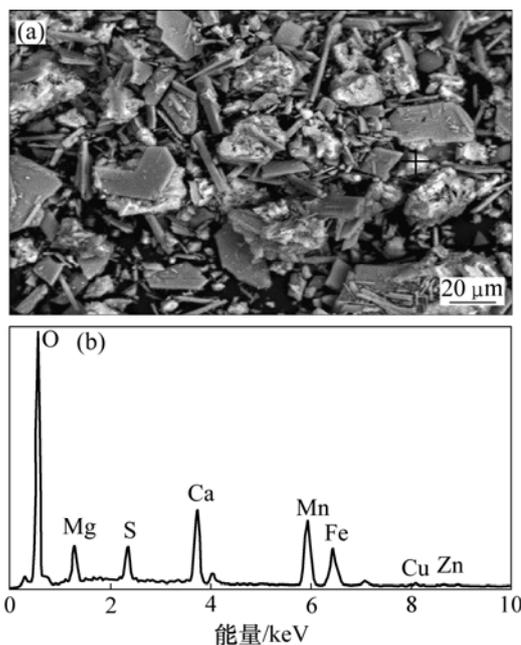
Table 1 Experimental results under optimized conditions

编号	$\rho(\text{残余锰离子})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	去除率/%
1	0.133 2	99.947
2	0.122 6	99.951
3	0.131 6	99.948
4	0.133 5	99.947
5	0.115 3	99.954
6	0.126 5	99.950

## 4 含锰沉渣的物化特性分析

### 4.1 含锰沉渣的表面形貌及成分分析

采用扫描电子显微镜(SEM)及能量散射光谱(EDS)对优化条件下所得含锰沉渣进行表面分析及定性的成分分析。结果如表 2 所示。由图 9 可看出: 含锰废水生物制剂配合-水解法直接深度处理后沉渣呈无定型及棒状。EDS 分析结果表明(见表 2), 渣中主要含有 O, S, Ca, Mn, Mg 和 Fe 及少量的 Cu 和 Zn, 因此, 主要物质为  $\text{CaSO}_4$ 。



(a) SEM 像; (b) EDS 谱

图9 含锰沉渣的 SEM 像及 EDS 谱

Fig.9 SEM image and EDS pattern of manganese-containing sludge

表2 含锰沉渣 EDS 分析结果

元素	w/%	x/%
O	49.27	72.91
Mg	5.47	5.33
S	3.52	2.60
Ca	8.94	5.28
Mn	18.71	8.06
Fe	11.45	4.85
Cu	1.41	0.53
Zn	1.23	0.44

注:  $w$  为质量分数;  $x$  为原子数分数。

#### 4.2 含锰沉渣的物相分析

采用 X 线衍射技术分析了含锰沉渣的物相, 结果如图 10 所示。沉渣中的主要物相为石膏  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

#### 4.3 含锰沉渣的红外光谱分析

采用红外光谱(IR)分析了含锰沉渣中的基团, 结果如图 11 所示。由图 11 可看出: 在 3 548.38, 3 404.54,

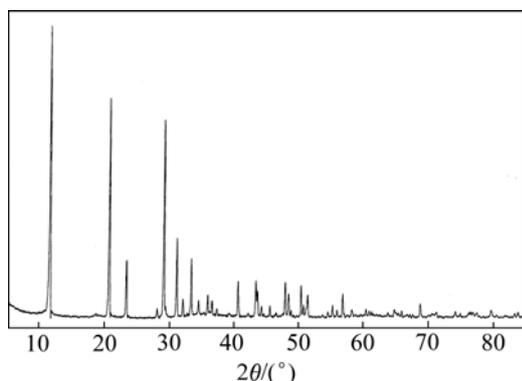


图 10 含锰沉渣的 XRD 谱

Fig.10 XRD patterns of manganese-containing sludge

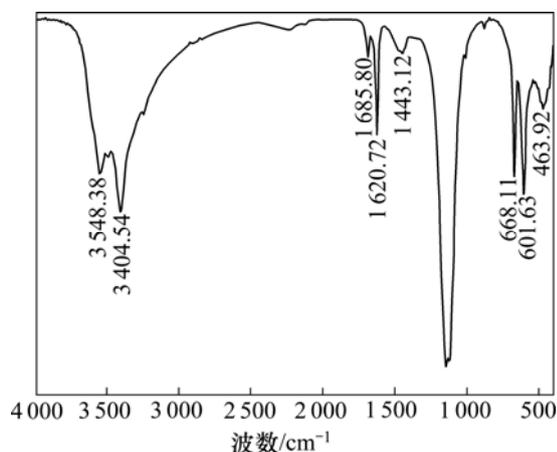


图 11 含锰沉渣的红外谱

Fig.11 IR patterns of manganese-containing sludge

1 685.80, 1 620.72, 1 443.12, 1 140 和 668  $\text{cm}^{-1}$  处出现吸收峰, 故沉渣中有一OH, —NH, C=O, —COOH, N—H, C=O, —SO<sub>3</sub>, C—O(H)和 C—Cl 等基团。说明生物制剂通过其中的一OH, —COOH, —NH, —C=O, —SO<sub>3</sub>, —C—O(H)和 C—Cl 等基团与废水中的含锰离子配合, 在水解的过程中形成难溶物质沉淀分离。

## 5 结论

(1) 含锰废水生物制剂配合体系的 NaOH 滴定曲线表明其存在 2 个缓冲区: 第 1 个缓冲区 pH 为 8.80~11.18, 第 2 个缓冲区 pH 为 12.28~13.08。废水 pH 从 2.04 上升至 10.00 左右, NaOH 质量浓度为 2.67~4.00 g/L。

(2) 单因素实验研究结果得到了优化的工艺条件: 生物制剂用量比为 0.2, 配合反应时间为 5 min, 水解时间为 5 min, 温度为 25 °C, pH 为 10.0, PAM 质量浓度为 2 mg/L。在优化条件下可将废水中锰离子浓度从 994.000 mg/L 去除到 0.127 mg/L, 远远低于《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的一级标准 2.000 mg/L。

(3) 含锰沉渣的 SEM, EDS, XRD 和 IR 分析结果表明: 含锰沉渣呈无定型及棒状, 主要物相为  $\text{CaSO}_4$ , 渣中锰含量达 14.16%, 可返回生产系统回收锰。生物制剂通过其中的一OH, —COOH, —NH, —C=O, —SO<sub>3</sub>, —C—O(H)和 C—Cl 等基团与废水中的含锰离子配合, 在水解的过程中形成难溶物质沉淀分离。

#### 参考文献:

- [1] 姚俊, 周方钦, 麻明友, 等. 电解锰生产过程中的环境污染问题及对策的研究[J]. 吉首大学学报: 自然科学版, 1997, 18(4): 60—62.  
YAO Jun, ZHOU Fang-qin, MA Ming-you, et al. Study and countermeasure of the environmental from electrolytic manganese production precession[J]. Journal of Jishou University: Natural Science Edition, 1997, 18(4): 60—62.
- [2] 谭柱中. 发展中的中国电解金属锰工业[J]. 中国锰业, 2003, 21(4): 1—5.  
TAN Zhu-zhong. How to develop China's electrolytic manganese industry[J]. China's Manganese Industry, 2003, 21(4): 1—5.
- [3] 谭柱中, 梅光贵, 李维健, 等. 锰冶金学[M]. 长沙: 中南大学

- 出版社, 2004: 322-324.  
TAN Zhu-zhong, MEI Guang-gui, LI Wei-jian, et al. Metallurgy of manganese[M]. Changsha: Central South University Press, 2004: 322-324.
- [4] 曾超雄. 打造绿色锰业的新途径[J]. 中国锰业, 2005, 23(1): 41-43.  
ZENG Jiu-xiong. A new road of green manganese industry will be opened[J]. China's Manganese Industry, 2005, 23(1): 41-43.
- [5] 熊素玉, 张在峰. 我国电解金属锰工业存在的问题与对策[J]. 中国锰业, 2005, 23(1): 10-12.  
XIONG Su-yu, ZHANG Zai-feng. Existing problems and countermeasure of Chinese market of EMM[J]. China's Manganese Industry, 2005, 23(1): 10-12.
- [6] 湛永红, 李伟明, 刘航. 含铬、锰酸性废水处理技术探讨[J]. 环境科学动态, 2004, 14(1): 26-28.  
SHEN Yong-hong, LI Wei-ming, LIU Hang. Discuss of technology for treatment of containing chrome and manganese acid wastewater[J]. Environmental Science Trends, 2004, 14(1): 26-28.
- [7] 姚俊, 田宗平, 姚祖风, 等. 电解金属锰废水处理的研究[J]. 中国锰业, 2000, 18(3): 25-27.  
YAO Jun, TIAN Zong-ping, YAO Zhu-feng, et al. Study of treatment of wastewater from electrolying manganese[J]. China's Manganese Industry, 2000, 18(3): 25-27.
- [8] 樊玉川. 含锰废水处理研究[J]. 湖南有色金属, 1995, 14(3): 36-38.  
FAN Yu-chuan. Study on the treatment of wastewater with manganese[J]. Hunan Nonferrous Metals, 1995, 14(3): 36-38.
- [9] 张子间. 微电解法在废水处理中的研究及应用[J]. 工业安全与环保, 2004, 30(4): 8-10.  
ZHANG Zi-jian. Application and research of micro-electrolysis technology in wastewater treatment[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2004, 30(4): 8-10.
- [10] 周培国, 傅大放. 微电解工艺研究进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(4): 18-24.  
ZHOU Pei-guo, FU Da-fang. Application and development for microelectrolysis technology[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2001, 2(4): 18-24.
- [11] 王永广, 杨剑锋. 微电解技术在工业废水处理中的研究与应用[J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3(4): 69-73.  
WANG Yong-guang, YANG Jian-feng. Research and application of micro-electrolysis technology to industrial wastewater treatment[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2002, 3(4): 69-73.
- [12] 喻旗, 沈杨, 张光辉. 铁/炭微电解床处理电解锰生产钝化废水[J]. 中国锰业, 2002, 20(1): 11-12.  
YU Qi, SHEN Yang, ZHANG Guang-hui. Treatment of purified water from Mn electrolysis using Fe/C micro electrolying bed[J]. China's Manganese Industry, 2002, 20(1): 11-12.
- [13] 欧阳玉祝. 铁屑微电解法处理电解锰生产废水[J]. 吉首大学学报: 自然科学版, 2002, 23(2): 34-37.  
OUYANG Yu-zhu. Treatment of the electrolytic manganese wastewater by iron chipping microelectrolysis[J]. Journal of Jishou University: Natural Science Edition, 2002, 23(2): 34-37.
- [14] 潘禄亭, 肖锦. 乳状液膜法处理含金属离子废水的研究现状和进展[J]. 上海环境科学, 2000, 19(12): 562-564.  
PAN Lu-ting, XIAO Jin. Study progress and development of emulsion liquid membrane separation technique in treatment of wastewater containing metal ion[J]. Shanghai Environmental Sciences, 2000, 19(12): 562-564.
- [15] 汪大翥, 徐新华, 宋爽. 工业废水中专项污染物处理手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 264-265.  
WANG Da-hui, XU Xin-hua, SONG Shuang. Handbook of treatment special pollutant in industrial waste[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001: 264-265.
- [16] 张嫦, 吴莉莉. 过氧化钙的制备及其在废水处理中的应用[J]. 化工环保, 2004, 24(1): 62-65.  
ZHANG Chang, WU Li-li. Preparation of calcium peroxide and its application in wastewater treatment[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2004, 24(1): 62-65.
- [17] Stuck S, Kots R, Carcer B, et al. Electrochemical waste water treatment using high over-voltage anodes. Part II: Anode performance and applications[J]. Applied Electrochemistry, 1991, 21: 99-104.

(编辑 陈爱华)