

DOI: 10.3880/j.issn.1004-6933.2015.05.015

磁性 Fe_3O_4 /碳纳米管复合材料光催化 处理刚果红染料废水

宋 筱¹, 朱翩翩¹, 陈 盼¹, 胡 琳², 朱华跃¹, 蒋 茹¹

(1. 台州学院环境工程系, 浙江 台州 318000; 2. 浙江省桐庐县环境保护监测站, 浙江 杭州 311501)

摘要: 采用共沉淀法制备了一种磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ (碳纳米管复合物), 采用 XRD、SEM、VSM 等对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ 复合材料的晶相、颗粒大小和磁性能进行了表征。以刚果红染料废水处理为例, 研究了不同处理工艺、催化剂投加量、溶液 pH、催化剂重复使用等因素对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ 材料光催化脱色刚果红染料废水效果的影响。结果表明, 当刚果红染料起始质量浓度为 10 mg/L, 用量为 0.2 g/L, 3% 的 H_2O_2 0.2 mL, 光照 50 min 后, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ 对刚果红溶液的脱色率达到 97.0%。催化剂重复使用第 4 次, 对刚果红染料的脱色率仍可达 87% 以上。此外, Fe_3O_4 纳米粒子的存在使 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ 材料具有较强的磁性, 且可通过外加磁场将其从处理后的水体中快速分离回收。

关键词: 废水处理; Fe_3O_4 /碳纳米管复合物; 共沉淀法; 光催化脱色; 刚果红染料; 磁性材料

中图分类号: X131.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-6933(2015)05-0077-05

Study on photocatalytic removal of Congo Red dye wastewater using magnetic Fe_3O_4 /Carbon nanotubes composite

SONG Xiao¹, ZHU Pianpian¹, CHEN Pan¹, HU Ling², ZHU Huayue¹, JIANG Ru¹

(1. Department of Environmental Engineering, Taizhou University, Taizhou 318000, China;
2. Environmental Protection Monitoring Station of Tonglu County, Hangzhou 311501, China)

Abstract: Magnetic Fe_3O_4 /carbon nanotubes ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$) composite was prepared with the co-precipitation method. Crystal phase, particle size and magnetic properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ composite materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and vibrating sample magnetometer (VSM). Taking Congo Red (CR) dye wastewater treatment as the example, the influence of different factors like treatment processes, photocatalyst dosage, pH and the reuse of photocatalyst on the effectiveness of photocatalytic removal of CR dye wastewater using $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ was studied. The results indicate that 97% of CR solution was successfully decolorized after 50 min under simulated solar light irradiation with 10 mg/L of initial CR concentration and 0.20 g/L of photocatalyst dosage and 0.2 mL of 3% H_2O_2 . Over 87% of CR solution (10 mg/L) can be decolorized after the photocatalyst being used for four cycles. In addition to that, the existence of Fe_3O_4 nanoparticles makes $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ material have strong magnetism, which means it can be separated easily from treated aqueous by adding magnetic field.

Key words: wastewater treatment; $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$; co-precipitation method; photocatalytic decolorization; Congo Red dye; magnetic materials

基金项目: 国家自然科学基金(51208331); 国家大学生创新创业训练计划项目(201410350005); 浙江省大学生科技创新项目(2014R428012)

作者简介: 宋筱(1993—), 女, 硕士研究生, 研究方向为有机废水的高级氧化处理。E-mail: 842226394@qq.com

通信作者: 蒋茹, 副教授。E-mail: jiangru0576@163.com

随着我国染料工业的迅猛发展,染料工业废水结构日趋复杂,性能越来越稳定,这给印染废水的处理带来了更大困难,常规的生化方法已经很难将其达标处理^[1]。这些以芳烃和杂环化合物为母体并带有显色基团和极性基团的染料排入到水体中,对水资源造成了严重污染,对人类健康的危害呈加重趋势。

近年来,利用光催化高级氧化技术氧化降解废水中的有机染料污染物引起了国内外的广泛关注^[2]。异相光-Fenton 反应氧化能力强,去除过程简单、快速,不产生其他污染,属于绿色环保技术^[3]。异相光-Fenton 具有光催化效率高,氧化能力强的特点,在难降解污染物的处理中具有很大的应用前景^[4]。然而,在传统的异相光-Fenton 反应体系中,存在催化材料分离难和易损失等缺点,限制了异相光-Fenton 反应体系进一步在水环境保护领域的应用^[5-7]。为了解决这个问题,在光-Fenton 中引入磁性物质,制成复合材料,在反应结束后可采用简便的磁分离方式将材料从处理水体中重新回收利用,这样有效地解决了催化材料分离难和易损失等难题。

纳米 Fe_3O_4 具有优异的磁性和电学性能。用 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系能降解去除大多数水体中的有机污染物,但是由于 H_2O_2 的利用率低,且光-Fenton 体系会产生大量的含铁污泥,造成了一定的困扰^[8]。研究发现,碳纳米管(CNTs)除了具有疏水性表面、较大的比表面积和较强的反应活性外,还有优良的力学性能和传热、导电性能等,是一种理想的催化剂载体。将纳米 Fe_3O_4 和 CNTs 进行有效的复合,使复合材料同时具有 CNTs 和 Fe_3O_4 纳米颗粒的优良特性,从而充分发挥各自的优点^[9]。然而,磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ 光催化去除刚果红染料废水研究在国内外鲜见报道。

本研究利用共沉淀法制得磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{碳纳米管}$ 复合材料 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$), 采用 XRD (X-ray diffraction)、SEM (scanning electron microscope)、VSM (vibrating sample magnetometer) 等对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ 进行了表征。以刚果红为模型污染物,研究了不同处理工艺、催化剂投加量、不同浓度刚果红溶液、溶液 pH、催化剂重复使用等因素对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ 材料光催化脱色染料废水效果的影响,为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ 在水资源保护和环境有机污染物的有效治理提供理论依据。

1 实验材料与方法

1.1 材料和仪器

主要材料:刚果红(CR,永嘉精细化工厂);过氧

化氢(H_2O_2);碳纳米管(CNTs,中科时代纳米,纯度>99.7%);硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、硫酸(H_2SO_4)、硝酸(HNO_3)、氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、无水乙醇等,其他试剂均为分析纯,购于无锡市展望化工试剂有限公司。

主要仪器:XPA 系列光化学反应仪(南京胥江机电厂);Cary-50 型 UV-Vis 分光光度计(美国瓦里安公司);D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪(德国布鲁克公司);VSM 测定仪(南京大学仪器厂);HITACHI S-4800 型高倍扫描电镜(日本日立公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ 催化剂的制备

在 4 口烧瓶中,将 4.0866 g $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 10.7464 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 250 mL 无氧水中。将一定量的 CNTs 分散在上述溶液中,在氮气保护下搅拌 2 h。控制体系温度 65°C ,同时滴加氨水溶液,使反应体系 pH 值保持在 11~12。反应 1 h 之后,悬浮液的颜色由黑色变为褐色,表明 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 反应生成磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒沉积在 CNTs 表面或进入管中。将溶液在室温条件下自然冷却,用磁铁分离后,分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤 2~3 次。经冷冻干燥,研磨后,得到黑色 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ 样品。

1.2.2 磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ 催化剂催化性能评价

光催化反应在 XPA 系列光化学反应仪中进行。光源为 350 W 氙灯(波长范围 200~1100 nm,主波长 400~700 nm,紫外光<5%)。取 40 mL 已知浓度的刚果红溶液于 50 mL 石英管中,添加适量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ 和 3% 体积分数的 H_2O_2 。期间每隔一定时间取约 5 mL 混合溶液进行磁分离处理(每次取出的溶液测试倒回反应体系,以保证每份溶液的量不变)。所得的上清液用于 UV-Vis(最大吸收波长 $\lambda = 496 \text{ nm}$) 分析,以检测处理过程中刚果红浓度的变化,并计算出降解反应的效率。

2 结果与讨论

2.1 磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ 复合材料的结构

2.1.1 XRD

图 1 所示的是 CNTs、 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ 的 X 射线衍射图。由图 1 中可知,CNTs 的 XRD 谱图在 $2\theta = 26.5^\circ$ 出现了一个 CNTs 特有的特征峰。而 Fe_3O_4 的 XRD 谱图在 $2\theta = 30.5^\circ$ 、 35.5° 、 44.0° 、 54.7° 、 57.9° 、 63.6° 处出现 Fe_3O_4 特征峰。在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ 的 XRD 谱图中,同时出现了 Fe_3O_4 晶体和 CNTs 的特征衍射峰,这说明了 Fe_3O_4 成功负载到复合材料中。此外, Fe_3O_4 的 XRD 谱图中除了 Fe_3O_4 和 CNTs 的特征峰外,并没有出现其他衍射

峰,表明材料不含有其他杂质。

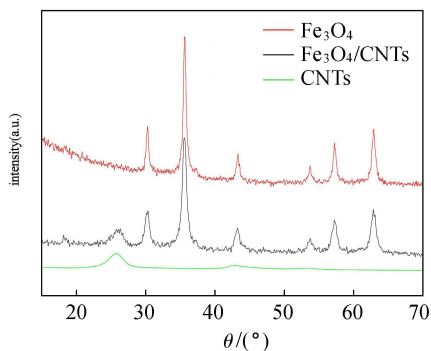
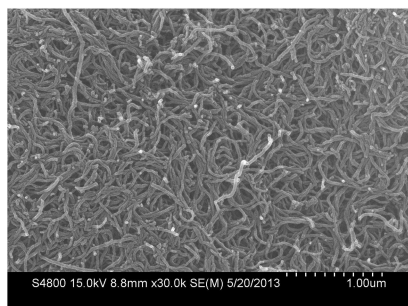


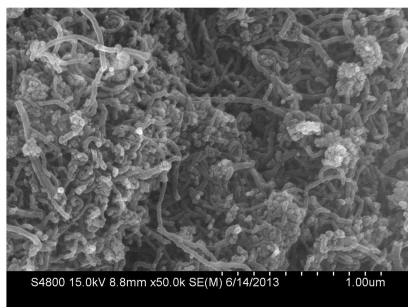
图1 CNTs、Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄/CNTs 的 X 射线衍射

2.1.2 SEM

图2是CNTs和磁性Fe₃O₄/CNTs的SEM图。从图2(左)中可以看出CNTs呈细长管状,并且彼此相互缠绕在一起。从图2(右)中可清楚地发现在CNTs表面附有颗粒,呈均匀球形的形状,这些颗粒即Fe₃O₄,说明Fe₃O₄颗粒成功负载到了CNTs的表面,形成了磁性Fe₃O₄/CNTs复合物。其中还可以看出,磁性Fe₃O₄负载在CNTs的表面,将CNTs与CNTs连接在一起。这是由于在浸渍中的毛细管力作用下,使得Fe²⁺和Fe³⁺在其克服了水的表面张力之后黏附到CNTs表面,生成了磁性Fe₃O₄。



(a) CNTs



(b) Fe₃O₄/CNTs

图2 CNTs和Fe₃O₄/CNTs的SEM图

2.1.3 VSM

Fe₃O₄和Fe₃O₄/CNTs磁滞回线如图3所示,Fe₃O₄的饱和磁化强度达到67.1 emu/g,而Fe₃O₄/CNTs的饱和磁化强度达到42.5 emu/g。从图3可知,Fe₃O₄/CNTs比单单Fe₃O₄的饱和磁化强度要低,主要原因是因为Fe₃O₄含量决定了复合材料中

的饱和磁化强度。图4为刚果红溶液在磁性Fe₃O₄/CNTs处理前后及磁回收情况。经过Fe₃O₄/CNTs一段时间的处理,刚果红溶液的颜色由红色变成无色。在外置的磁铁的作用下,全部的Fe₃O₄/CNTs能在5s内快速聚集在容器的一侧,而且整个溶液呈无色透明状。说明磁性Fe₃O₄/CNTs不但具有良好的吸附-光催化脱色染料废水的效果,而且具有良好的磁回收性能。

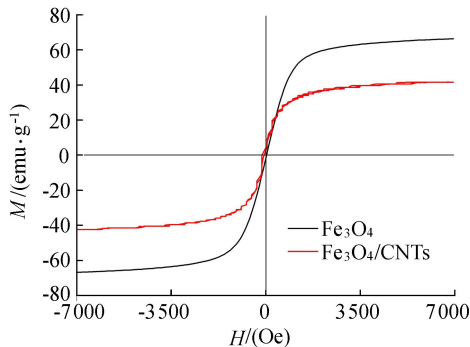


图3 Fe₃O₄/Fe₃O₄/CNTs复合材料的VSM图

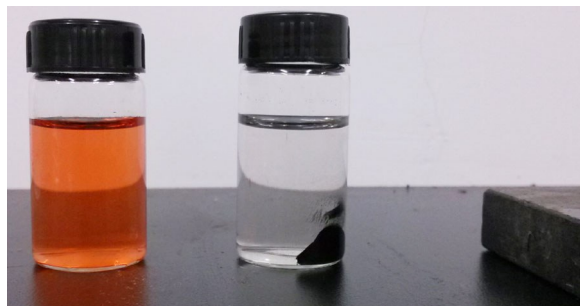


图4 刚果红溶液在磁性Fe₃O₄/CNTs处理前后及磁回收情况

2.2 不同处理工艺对刚果红去除率的影响

图5显示的是不同处理工艺对刚果红去除率的影响。实验结果表明,Fe₃O₄/CNTs+H₂O₂和Fe₃O₄/CNTs对刚果红的去除效果都很好,反应70 min后,去除效果都能达到91%以上;而Fe₃O₄、H₂O₂、Fe₃O₄+H₂O₂单独作用时,虽对刚果红有去除效果,但效果一般。这是因为CNTs具有比面积大、吸附容量大的优点,具有很好的吸附效果。Fe₃O₄本身就有一

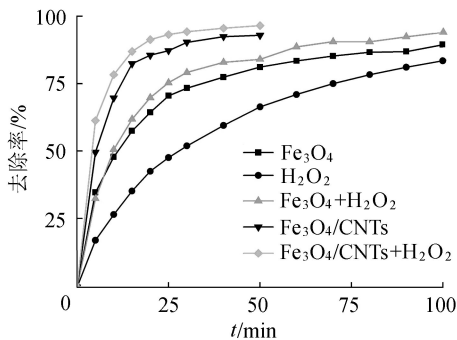


图5 不同处理工艺对刚果红去除率的影响

种光催化剂,对有机染料有一定的去除率。另外光-Fenton 反应能利用可见光产生 $\cdot\text{OH}$,能保持 H_2O_2 较高的利用率,而且模拟太阳光中的紫外光能和亚铁离子对过氧化氢的分解具有协同作用^[10],即, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}+\text{H}_2\text{O}_2$ 对刚果红的脱色能力大于其他物质单独作用。

2.3 催化剂投加量对刚果红去除率的影响

在刚果红初始质量浓度为 20 mg/L 的条件下,分别研究 0.1、0.2、0.3 和 0.4 g/L 催化剂投加量对刚果红溶液降解脱色的影响,结果见图 6。从图 6 可知,光催化降解 20 min 后,投加量为 0.1、0.2、0.3 和 0.4 g/L 对刚果红的去除率为 76.70%、91.83%、96.50% 和 98.62%。随着催化剂投加量增大,刚果红溶液的去除率也逐渐增大。这是因为在催化剂量较少时,光量子的利用率比较低,能提供的活性物质 $\cdot\text{OH}$ 自由基比较少,电子-空穴对少,催化剂活性低,因此光催化剂的催化降解效率也低^[11];随着催化剂的投加量增大,使得光量子的利用率得到提高,产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基增多,提高了对刚果红的降解效率;但当催化剂量投加到一定量时,去除率增加不明显,这是因为催化剂的过量投加,溶液中悬浮物质对光产生了散射的作用,使光的透射率减少,可利用的光子也从而变少。

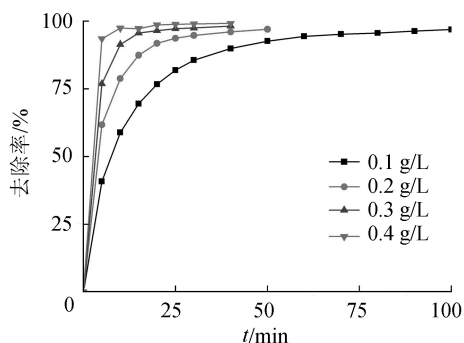


图 6 催化剂投加量对刚果红降解脱色的影响

2.4 pH 对刚果红去除率的影响

图 7 为不同溶液 pH 对刚果红去除率的影响情况。结果表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ 在碱性比酸性高的条件下更有利于刚果红的脱色去除,提高反应速率。这是因为当 pH 值过低时, Fe_3O_4 能溶于酸,减少 $\cdot\text{OH}$ 自由基的产生,从而降低刚果红的降解效率。在图 7 中,中性和偏碱性条件下,反应 20 min 后, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ 对刚果红溶液的脱色率就能达到 96.60% 以上,说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ 催化剂的良好催化活性。

2.5 催化剂重复使用情况

图 8 是催化剂在重复使用的情况下对刚果红去除率的对照。从图 8 中可以看出,重复使用的效果比较良好,第 1 次的催化剂催化效果最佳,随后几次

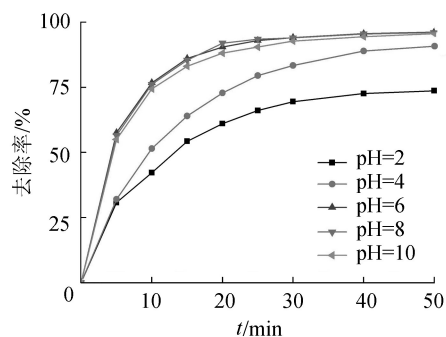


图 7 pH 对刚果红去除率的影响

都逐渐下降,在 4 次循环使用催化剂的过程中,在光催化降解 50 min 后,第 1、2、3、4 次对刚果红溶液的去除率分别为 97.00%、89.80%、89.00% 和 87.90%,原因可能为当催化剂第一次使用时,对刚果红的吸附效果好,随后使用几次催化剂,由于催化剂的吸附作用降低或达到饱和,使得去除率降低;但催化剂重复使用第 4 次后,对刚果红的脱色率仍高达 87% 以上,这说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ 复合材料有较好的稳定性和有较长的使用寿命。

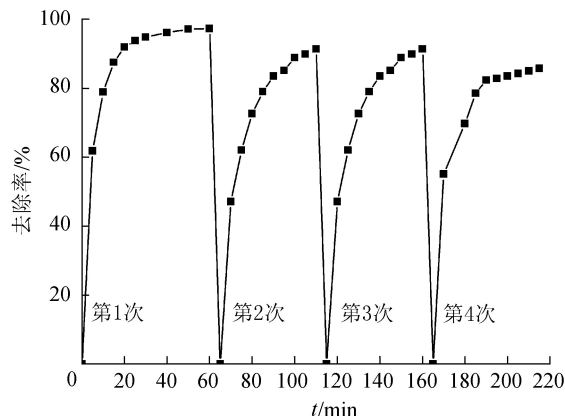


图 8 催化剂的重复使用对刚果红去除率的影响

3 结论

采用共沉淀法合成了一系列新型磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$,将其作为光催化剂来光催化降解刚果红染料废水。当刚果红染料起始质量浓度为 10 mg/L,用量为 0.2 g/L,3% 的 H_2O_2 0.2 mL,光照 50 min 后, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ 对刚果红溶液的脱色率达到 97.0%。当催化剂使用第 4 次时,对刚果红溶液的去除率仍可达 87%,这说明表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ 复合材料的重复使用效果很好。 Fe_3O_4 纳米粒子的存在使 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNTs}$ 复合材料具有较强的磁性,而且可通过外加磁场将该材料从处理后的水体中快速分离回收。

参考文献:

[1] 丁绍兰,李郑坤,王睿. 染料废水处理技术综述[J]. 水资源保护, 2010, 26(3): 73-78. (DING Shaolan, LI

- Zhengkun, WANG Rui. Summary of treatment of dyestuff wastewater [J]. *Water Resources Protection*, 2010, 26(3): 73-78. (in Chinese)
- [2] 彭一荣, 邹彩琼, 贾漫珂, 等. 黏土负载铁异相光催化降解有机染料罗丹明 B [J]. *三峡大学学报: 自然科学版*, 2013, 35(6): 101-102. (PENG Yizhu, ZOU Caiqiong, JIA Manke, et al. Immobilized Fe^{3+} @ clay: An efficient heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of Rhodamine B [J]. *Journal of China Three Gorges University: Natural Sciences*, 2013, 35(6): 101-102. (in Chinese))
- [3] 张世龙, 胡小明, 梁诗景, 等. 纳米纤维铁氧化物柱撑蒙脱土可见光助芬顿降解罗丹明 B [J]. *催化学报*, 2012, 33(10): 1736-1737. (ZHANG Shilong, HU Xiaoming, LIANG Shijing, et al. Photo-Fenton degradation of RhB over nano-fibre oxides interacted montmorillonite under visible light irradiation [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2012, 33(10): 1736-1737. (in Chinese))
- [4] 陈燕勤, 陈德军, 景伟文. 非均相 UV/Fe-Y/Fenton 法氧化处理邻苯二甲酸二乙酯废水 [J]. *水处理技术*, 2011, 37(6): 64. (CHEN Yanqin, CHEN Dejun, JING Weiwen. Heterogeneous UV/Fe-Y/Fenton catalyst catalytic degradation of DEP [J]. *Technology of Water Treatment*, 2011, 37(6): 64. (in Chinese))
- [5] 朱奕仁, 李爱梅, 鲁玲, 等. 纳米 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 光催化法处理造纸废水的研究 [J]. *太阳能学报*, 2007, 28(10): 1125-1127. (ZHU Yiren, LI Aimei, LU Ling, et al. Study on photocatalysis treatment of wastewater from paper mill with nanosized $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ [J]. *Acta Energiae Solaris Sinica*, 2007, 28(10): 1125-1127. (in Chinese))
- [6] 姜泳波, 赵慧宏, 马婷婷, 等. 高级催化氧化法降解甲基橙模拟废水研究 [J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(2): 57-58. (JIANG Yongbo, ZHAO Huihong, MA Tingting, et al. Methyl orange degradation by advanced catalytic oxidation method [J]. *Environmental Science and Technology*, 2014, 37(2): 57-58. (in Chinese))
- [7] 郑展望, 雷乐成, 张珍, 等. 非均相 UV/Fe-Cu-Mn-Y/ H_2O_2 反应催化降解 4BS 染料废水 [J]. *环境科学学报*, 2004, 24(6): 1032-1038. (ZHENG Zhangwang, LEI Lecheng, ZHANG Zheng, et al. Heterogeneous UV/Fe-Cu-Mn-Y/ H_2O_2 catalyst catalytic degradation of 4BS [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2004, 24(6): 1032-1038. (in Chinese))
- [8] 高云燕, 李海霞, 欧植泽, 等. 多壁碳纳米管负载 Fe_3O_4 磁性纳米粒子表面吸附增强过氧化酶的催化活性 [J]. *物理化学学报*, 2011, 27(10): 2470-2472. (GAO Yunyan, LI Haixia, OU Zhize, et al. Enhancing the catalytic activity of peroxidase by adsorption onto Fe_3O_4 magnetic nanoparticle/multiwalled carbon nanotube composite surfaces [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(10): 2470-2472. (in Chinese))
- [9] ZHU Huayue, JIANG Ru, YAO Jun, et al. Novel magnetic chitosan/poly (vinyl alcohol) hydrogel beads: preparation, characterization and application for adsorption of dye from aqueous solution [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 105: 24-30.
- [10] 于万禄, 熊振湖, 马华继, 等. Photo-Fenton 法降解水中新型污染物双氯芬酸及降解产物的毒性评价 [J]. *环境工程科学学报*, 2009, 29(10): 2071-2074. (YU Wanlu, XIONG Zhenhu, MA Huaji, et al. Degradation of the emergent pollutant diclofenac in water by Photo-Fenton and toxicity evaluation of its degradation products [J]. *Journal of Environmental Engineering Science*, 2009, 29(10): 2071-2074. (in Chinese))
- [11] 邓德明, 陈晓璐, 甘复兴, 等. 纳米累托石- TiO_2 粉末光催化降解染料废水 [J]. *武汉大学学报: 理学版*, 2007, 53(6): 691-694. (DENG Deming, CHEN Xiaolu, GAN Fuxing, et al. Photocatalytic degradation of dye waste water by nanometer rectorite- TiO_2 powder [J]. *Journal of Wuhan University: Natural Science Edition*, 2007, 53(6): 691-694. (in Chinese))
- [12] 侯少芹, 王海增, 孙金香, 等. “氧化镁-活性炭”新型吸附剂的制备及其 Cr(VI) 的吸附研究 [J]. *环境工程学报*, 2009, 3(12): 2133-2137. (HOU Shaoqin, WANG Haizeng, SUN Jinxiang, et al. Preparation of "MgO/AC" and its adsorption properties of Cr(VI) [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2009, 3(12): 2133-2137. (in Chinese))

(收稿日期: 2014-12-20 编辑: 彭桃英)

(上接第 23 页)

- [13] LENHART T, ECKHARDT K, FOHRER N, et al. Comparison of two different approaches of sensitivity analysis [J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2002, 27: 645-654.
- [14] 庞靖鹏. 非点源污染分布式模拟: 以密云水库水源地保护为例 [D]. 北京: 北京师范大学, 2007.
- [15] 朱新军, 王中根, 李建新, 等. SWAT 模型在漳卫河流域应用研究 [J]. *地理科学进展*, 2006, 25(5): 105-111. (ZHU Xinjun, WANG Zhonggen, LI Jianxin, et al. Applications of SWAT model in Zhangwei River Basin [J]. *Progress in Geography*, 2006, 25(5): 105-111. (in Chinese))
- [16] NASH J E, SUTCLIFFE J V. River flow forecasting through conceptual models, Part I: a discussion of principles [J]. *Journal of Hydrology*, 1970(10): 282-290. (收稿日期: 2015-01-05 编辑: 徐娟)