

液相还原和碳热法制备纳米零价铁/活性炭 复合材料的比较研究

张小毛, 陈维芳, 晏长成, 张敬会, 王伟亚

(上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093)

摘要: 采用液相还原法和碳热法制备纳米零价铁/活性炭复合材料,目的是为了比较不同合成方法对材料的物化性质和脱氯能力的影响。随着铁的加载,合成材料的比表面积和孔容与未改性活性炭相比均有所减小。经还原沉淀法和碳热法合成后的纳米零价铁/活性炭复合材料的含铁量分别为 12.85 和 16.73 mg/g。从扫描电镜图像可以看出碳热法还原产生的纳米零价铁颗粒尺寸要比还原沉淀法略大且分散度也更好。两种方法合成的纳米零价铁/活性炭对六氯苯均有良好去除效果。经 8 h 接触后,去除率达到 90% 以上。动力学研究表明:六氯苯的去除符合二级动力学。另外六氯苯的去除是由于活性炭的吸附和零价铁的脱氯,近一半六氯苯被脱氯形成毒性较低的三氯苯或四氯苯。碳热法合成的材料总的六氯苯的去除能力,反应速率和脱氯能力均要略高于液相还原。

关键词: 纳米零价铁; 活性炭; 液相还原法; 碳热法; 六氯苯去除

中图分类号: X52

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2015)03-0129-07

Comparative study on synthesis of nano zero-valent iron/activated carbon produced by liquid reduction and carbonthermal treatment

ZHANG Xiaomao, CHEN Weifang, YAN Changcheng, ZHANG Jinghui, WANG Weiya

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The paper employed liquid reduction and carbonthermal methods to synthesize nano zero-valent/activated carbon composites so as to compare the impact of different synthesis methods on products' physicochemical property and dechlorination capability. With the loading of iron, the surface area and pore volume of synthesis material decrease compared with uncheckered activated carbon. The iron rate of materials synthesized from liquid reduction and carbonthermal method is about 12.85 and 16.73 mg/g respectively. TEM images showed that the size of nano zero-valent iron particles produced from carbonthermal reduction is greater than those from liquid reduction and better dispersed. Both materials synthesized by two methods have good removal effect to hexachlorobenzene. Removal rate reaches more than 90% after contact of 8 hours. Kinetics study further revealed that hexachlorobenzene removal fits the pseudo-second order reaction well. The removal of hexachlorobenzene result from both adsorption by activated carbon and dechlorination by zero valent iron. About half of the initial hexachlorobenzene is dechlorinated to trichlorobenzene or tetrachlorobenzene. Overall, the performance of the material synthesized by carbonthermal treatment is better than that synthesized by liquid reduction in light of removal efficiency, reaction rate and dechlorination capability.

Key words: nano zero-valent iron; activated carbon; liquid reduction; carbonthermal treatment; hexachlorobenzene removal

收稿日期:2014-12-22; 修回日期:2015-01-21

基金项目:上海市自然科学基金项目(14ZR1428900);上海市科委能力建设项目(13230502300);教育部留学回国科研启动基金(SEM2013);上海市研究生创新基金项目(JWCXSL1402)

作者简介:张小毛(1989-),男,河南洛阳人,硕士研究生,研究方向为水污染控制。

通讯作者:陈维芳(1972-),女,浙江诸暨人,副教授,博士,主要从事水和废水方面的研究。

1 研究背景

纳米零价铁对很多污染物有良好的去除效果。但是纳米零价铁表面能量高且具有内磁性,单独使用易发生团聚^[1]。为此,很多研究者通过将纳米铁负载到多孔性载体如活性炭上来解决易团聚的问题^[2-3]。将纳米零价铁负载到活性炭上,不但可以保持其固有特性而且可以增强稳定性,降低纳米零价铁的氧化速率,减轻颗粒的团聚,提高降解效率并实现颗粒的重复利用^[4]。

纳米零价铁的负载一般是在纳米零价铁制备的同时将其负载。目前研究比较集中的负载方法主要有以下3种:电化学沉积法:通过电场作用,将还原的零价铁沉积到电极上,所制得的纳米晶体材料密度高、空隙小、受尺寸和形状的限制少,尤其是脉冲电沉积可减小孔隙率、内部应力,减少杂质和含氢量^[5];液相还原法:先将铁的化合物以吸附或沉积等方式负载到载体上,再用强还原剂溶液将铁盐还原为零价铁。Tseng和Gu等分别利用活性炭和蒙脱石粘土做载体先吸附 Fe^{3+} 后用 $NaBH_4$ 还原吸附的 Fe^{3+} 来完成零价铁负载^[6-7]。 $NaBH_4$ 还原生成的纳米零价铁活性高,但还原剂价格偏高且合成过程中产生大量氢气阻碍了其规模化,为了保证还原过程的进行,通常还需要通 N_2 曝气或真空操作,也提高了操作成本;碳热法:利用无机碳作为还原剂在高温下所进行的氧化还原反应。碳热法的优点是生成过程中的副产物为气体,反应过程为吸热过程,生产易于规模化和连续化。生产过程中有高温烧结过程,纳米零价铁与材料的结合程度高,不容易脱落。这几种合成方法中,以液相还原法和碳热法使用最多。

本文的主要目的是比较液相还原法和碳热法合成的纳米零价铁/活性炭材料的物化性质特点以及合成方法对六氯苯去除效果和机理的影响。六氯苯是一种致癌物质,化学结构比较稳定,自然环境下对生物脱氯、光脱氯和化学分解有很强的抵抗力^[8]。研究发现Mg、Al、Fe等零价金属可以使氯代有机物发生脱氯反应^[9]。

2 实验材料和方法

2.1 实验材料

本研究所使用的煤质活性炭、硼氢化钠、正己烷均来自国药集团化学试剂有限公司(上海)。活性炭研磨后过筛(200目)备用。氯化亚铁、六氯苯和

氯苯标液购自阿拉丁试剂有限公司(上海)。

2.2 实验方法

2.2.1 活性炭负载纳米零价铁的制备

活性炭负载纳米零价铁的制备分为两步,首先是通过吸附方法将铁负载在活性炭上,然后通过液相还原或碳热法将负载的铁还原生成零价铁。

铁的负载:称取8g活性炭于200 mL的 $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 溶液(1 mol/L)中。混合液置于摇床(25℃, 150 r/min),经24 h吸附后,将活性炭过滤分离后烘干。所得的固体颗粒命名为AC-Fe。

铁的还原:①液相还原法:称取4 g AC-Fe于三角烧瓶中,缓慢滴入100 mL $NaBH_4$ (1 mol/L)溶液。将混合液放置于摇床(120 rpm, 25℃)中震荡1 h使充分反应。混合液抽滤分离,所得固体颗粒用无水乙醇清洗以去除表面残留,并保存在氮气氛围下待用。将此种合成产物命名为AC-Fe-A。②碳热法:称取4 g AC-Fe于石英舟中置于管式炉内,通入氮气。管式炉以5℃/min的升温速率升温到550℃。在此温度下保持2 h后自然冷却至室温。合成产物用无水乙醇清洗后保存在氮气氛围下并命名为AC-Fe-B。

2.2.2 合成材料化学分析及表征

含铁量测定:称取0.1 g样品于30 mL浓度为3 mol/L的HCl溶液中,混合物经90℃水浴加热30 min后过滤,使用原子吸收分光光度计(TAS-990, PGENERAL, Shanghai)测定滤液中铁的含量,用以计算样品中铁的负载量。

表征分析:通过Tecnai G20型(FEI,美国)透射电子显微镜(Transmission electron microscope, TEM)观察合成材料中纳米零价铁的形貌、分散情况及测量和评估纳米粒子的粒径。采用BRUKER D8A A25型X-射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)分析样品的晶型和粒径。XRD操作条件为:铜靶($Cu K\alpha$, $\lambda = 0 \sim 15406$ nm,扫描范围 $2\theta = 20 \sim 70^\circ$,扫描速度 $5^\circ/\text{min}$),激发电压40 kV,电流30 mA。活性炭和纳米零价铁/活性炭的表面官能团则采用Magna-IR 750型傅立叶红外光谱仪(Fourier transform infrared, FT-IR)进行分析。测定条件:KBr压片,分辨率 0.2 cm^{-1} ,每秒扫描16次,扫描范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。纳米零价铁/活性炭比表面积和孔体积的测定采用3H-2000PS4比表面积孔径分析测试仪。以高纯氮气为吸附质,液氮温度77.4 K下测定相对压力(P/P_0) $10^{-6} \sim 0.98$ 范围内的氮气吸附体积测定氮气吸附-脱附等温线。

2.2.3 反应时间对六氯苯去除效果的影响 分别称取0.1 g材料于7个锥形瓶中,并加入100 mL浓度为20 mg/L的六氯苯溶液。混合液的pH保持在6.0。将混合液置于摇床中分别震荡10、20、30 min、1、2、4和8 h后过滤分离,滤液和固体颗粒分别经20 mL正己烷萃取后测定液相和固相中HCB和可能的脱氯产物的浓度。HCB和脱氯产物分析采用安捷伦7890A-5975气质联用仪(Agilent, 美国)。分析过程中选用不分流模式,1 μ L自动进样。注射器温度和检测器温度分别为320 $^{\circ}$ C和350 $^{\circ}$ C。升温程序设为:柱温40 $^{\circ}$ C,保持5 min,以20 $^{\circ}$ C/min升到200 $^{\circ}$ C,然后以5 $^{\circ}$ C/min升到250 $^{\circ}$ C,保持2 min。

3 结果和讨论

3.1 合成材料的物化特征

图1为活性炭(AC)、AC-Fe、AC-Fe-A和AC-Fe-B材料中铁含量。活性炭的含铁量仅为0.39 mg/g。经过吸附负载后,AC-Fe中铁含量上升至18.24 mg/g。经液相还原合成的AC-Fe-A中铁的含量为12.85 mg/g,碳热法AC-Fe-B则为16.73 mg/g。还原后铁的含量略有下降。还原步骤后材料经无水乙醇清洗,表面上一些负载不稳定的铁被去除,导致铁含量降低。碳热法合成的材料铁的含量高于液相还原。Mackenzie等^[10]认为高温下的烧结作用能够提高零价铁和活性炭之间的结合能力,负载稳定性提高。

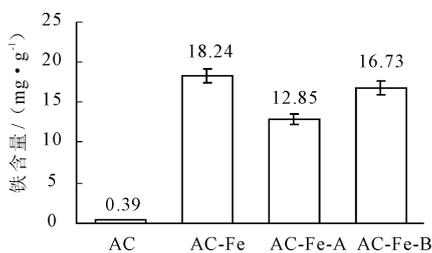


图1 AC、AC-Fe、AC-Fe-A和AC-Fe-B的含铁量

扫描电镜图像用来观察纳米零价铁的形貌和分散状态。图2的扫描电镜图像中灰色阴影部分为活性炭,黑色簇状或点状的则是纳米零价铁^[11]。零价铁的颗粒在几个nm的范围内。从电镜图像判断,碳热法合成的分散度比液相还原好,这些分散的纳米零价铁颗粒尺寸相对较大。这可能是由于碳热法过程中会产生CO和CO₂气体,促进纳米铁均匀分布^[11]。但总体而言,两种合成方法均能使零价铁较好地分散在活性炭结构中。

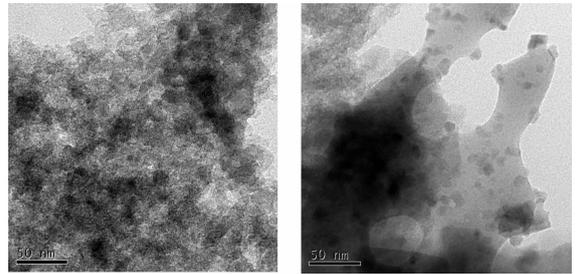
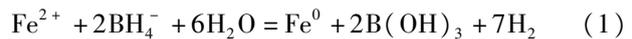
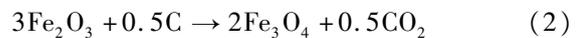


图2 AC-Fe-A和AC-Fe-B投射电镜扫描图

研究中还使用XRD和FTIR对材料表面晶体结构和化学基团进行表征。图3为XRD谱图。图中26 $^{\circ}$ 左右出现的峰是活性炭自身的衍射峰;36 $^{\circ}$ 和45.5 $^{\circ}$ 出现的峰是Fe₃O₄和Fe₂O₃的衍射峰;56 $^{\circ}$ 和63 $^{\circ}$ 出现的峰是 α -Fe以体型结晶存在产生的峰^[12]。AC-Fe有明显的铁氧化物Fe₃O₄和Fe₂O₃的衍射峰,表明在AC-Fe制备过程,特别是烘干过程中,吸附的铁盐与空气中的氧气反应并晶体化生成了Fe₃O₄或Fe₂O₃。AC-Fe-A和AC-Fe-B中铁氧化物的峰强度较AC-Fe有明显降低,说明铁氧化物被还原。液相还原法中,吸附的亚铁离子被NaBH₄还原变成零价铁。还原反应如下:



Magalhães等^[13]认为在高温条件下,活性炭中的单质碳通过以下反应(2)和(3)将氧化铁还原成了单质铁。



AC-Fe-A和AC-Fe-B还有铁氧化物晶体的存在,可能是由于铁氧化物并未全部被还原或者是生成的零价铁在实验过程中接触到空气再次发生氧化所致。AC-Fe-A的XRD图中并未发现零价铁。Su等^[14]认为如果纳米零价铁颗粒太小,衍射很弱,XRD中检测不到衍射峰。这与TEM图像中观察到的液相还原后生成的零价铁颗粒相对细小的结果吻合。AC-Fe-B的纳米零价铁的颗粒较粗,因此有较明显的单质铁的衍射峰。

FTIR主要是利用特征吸收谱带的频率推断纳米零价铁/活性炭分子中存在的基团或键,进而确定分子的化学结构。图4的FTIR谱图中,3400 cm⁻¹处的峰是被拉伸的羟基所形成的峰,主要来自于材料表面水分的存在。3030和2930 cm⁻¹处的两个峰则表明有对称和非对称亚甲基的存在^[15]。1620和1560 cm⁻¹处出现的峰,表明材料上有碳碳双键和脂族存在^[16]。400~710 cm⁻¹处的峰则跟铁或铁氧化物有关,是由于零价铁表面形成的羟基氧

化铁中铁氧键震荡产生的^[17]。XRD 和 FTIR 均证明合成材料上铁氧化物的存在,单质铁不稳定,纳米零价铁其实都是以铁氧化物包裹零价铁形式存在。

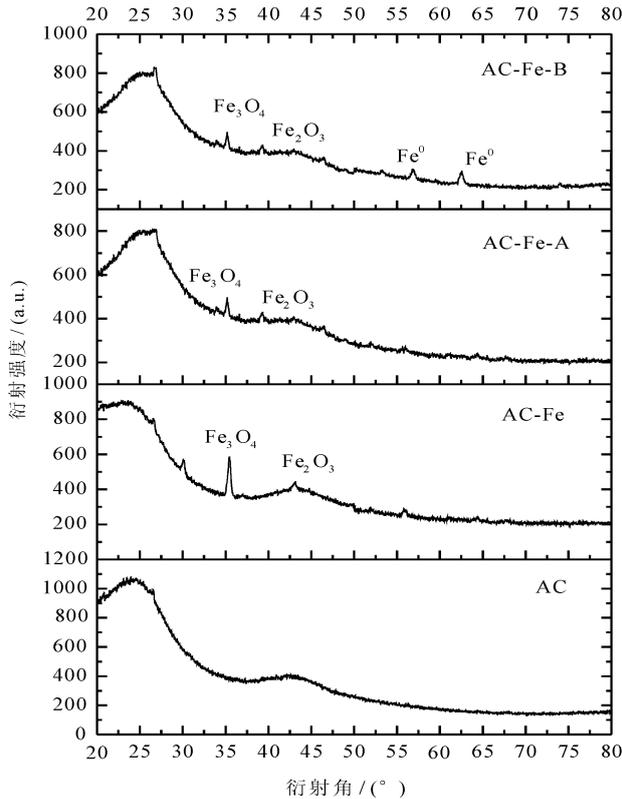


图3 AC、AC-Fe、AC-Fe-A 和 AC-Fe-B 的 XRD 图谱

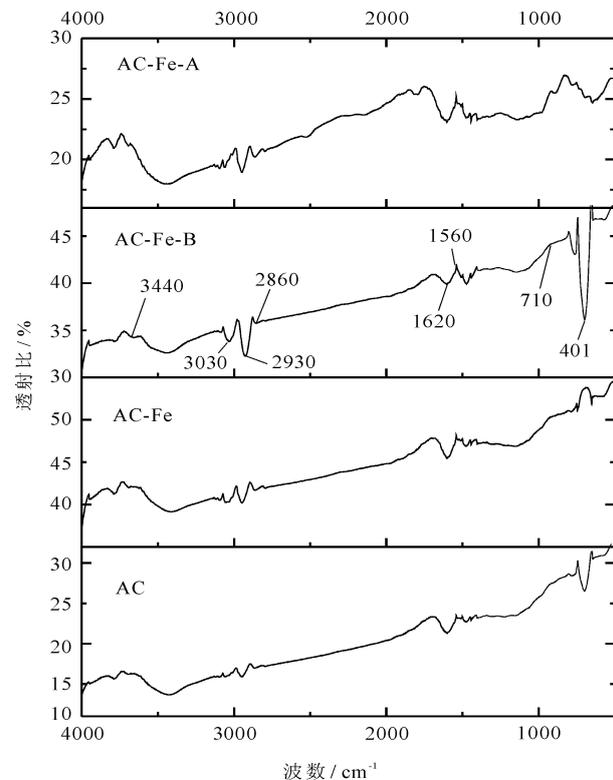


图4 AC、AC-Fe、AC-Fe-A 和 AC-Fe-B 的 FTIR 图谱

铁的加载改变了活性炭的比表面积和孔径。表1列举了加载零价铁后 AC-Fe-A 和 AC-Fe-B 与未加载的活性炭的比表面积和孔体积。铁的加载使得活性炭的比表面积和孔容积都有明显下降,这是铁氧化物或者是单质铁被加载到活性炭原有的孔隙中造成的。

表1 AC、AC-Fe-A 和 AC-Fe-B 的 BET 比表面积和孔容积

吸附剂	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容积/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔容积/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)
AC	747	0.52	0.31
AC-Fe-A	513	0.42	0.22
AC-Fe-B	485	0.31	0.18

图5则是 AC、AC-Fe-A 和 AC-Fe-B 的孔径分布图。与活性炭相比,AC-Fe-A 的孔径大小为 2 nm 左右的孔体积变化最为明显。说明在这个范围内的孔隙堵塞最为严重,大部分铁都被加载到了 2 nm 左右的孔隙中。除了 2 nm 左右的孔以外,AC-Fe-B 的 3~5 nm 左右的孔体积也较未加载的活性炭有明显降低。孔径变化的结果与 TEM 电镜图像观察到的零价铁粒径在几个 nm 左右的结果相符。并且,碳热法合成的纳米零价铁颗粒略粗,因此,堵塞的孔径尺寸也越大。

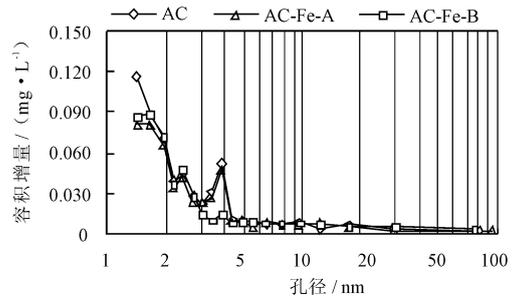


图5 AC、AC-Fe-A 和 AC-Fe-B 孔径分布

3.2 反应时间对六氯苯去除效果的影响

图6为 AC、AC-Fe-A 和 AC-Fe-B 对六氯苯的去除效果随时间的变化。反应 20 min 后去除效率趋于平稳,去除速率较快。反应时间相同,AC-Fe-A 和 AC-Fe-B 的去除效率要明显高于活性炭。零价铁的负载对提高六氯苯的去除有利。

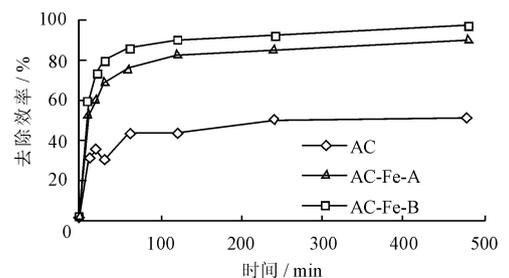


图6 反应时间对六氯苯去除效果的影响

研究中还对实验结果经一级和二级反应动力学模型模拟以计算反应级数和反应速率常数^[17-18]。

一级反应动力学方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

二级反应动力学方程:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

式中: q_e 和 q_t 分别是平衡时和 t 时刻六氯苯的吸附量, mg/g , k_1 为一级反应速率常数, h^{-1} ; k_2 为二级反应速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{h})$ 。

表2为模拟计算结果。

一级和二级动力学模拟的相关系数(R^2)比较发现一级反应的相关系数总是小于0.9,材料对六

氯苯的去除与一级反应拟合情况不佳。而二级反应的相关系数(R^2)为0.97~0.99,去除过程与二级反应有很好的相关性,且二级反应平衡吸附能力 q_e 的计算值更接近实验值。因而,六氯苯的去除过程用二级反应动力学模型表示更好。一般认为,二级反应动力学与化学反应有关,六氯苯的去除过程中不是单纯的物理吸附而是可能有化学反应发生。AC-Fe-A和AC-Fe-B的吸附能力($q_{e,\text{cal}}$)和二级反应的速率常数(k_2)均要高于活性炭,零价铁的负载能同时提高对污染物的去除能力和反应速率。这是因为反应中既有活性炭的吸附作用又有纳米铁的脱氯作用^[19]。

表2 一级反应和二级反应的动力学参数

吸附剂	$q_{e,\text{exp}} /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	一级反应			二级反应		
		$q_{e,\text{cal}}^2 /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_1 /$ ($1 \cdot \text{h}^{-1}$)	R^2	$q_{e,\text{cal}}^2 /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_2 /$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	R^2
AC	6.71	3.94	0.034	0.85	6.83	0.033	0.98
AC-Fe-A	12.51	6.82	0.069	0.87	12.66	0.098	0.99
AC-Fe-B	15.12	10.18	0.092	0.90	15.24	0.100	0.97

注:¹为实验数值;²为计算数值。

表3中将本研究材料反应速率常数与文献中相关材料的六氯苯反应速率常数相比较,AC-Fe-A和AC-Fe-B的反应速率常数与文献报道中的纳米零价铁和纳米Pd/Fe相当,但要低于纳米Ag/Fe。

表3 六氯苯的反应速率常数比较

吸附剂	反应速率常数 $/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	参考文献
高岭土	0.0047	[20]
纳米零价铁	0.14	[21]
纳米Pd/Fe	0.23	[21]
纳米Cu/Fe	0.056	[22]
纳米Ag/Fe	0.45	[23]
AC	0.033	本文
AC-Fe-A	0.13	本文
AC-Fe-B	0.18	本文

3.3 六氯苯去除的反应机理分析

研究中对溶液中和吸附剂上的六氯苯和脱氯产物萃取后进行物料衡算。图7为AC-Fe-A和AC-Fe-B总脱氯产物占起始六氯苯随时间的变化。活性炭AC中基本未检测到脱氯产物的存在,说明活性炭对六氯苯的去除主要是通过吸附作用。AC

-Fe-A和AC-Fe-B中脱氯产物的比例随着时间的增加而逐渐增加。经8h接触后,约47.2%和52.9%的六氯苯被脱氯。根据图6,8h接触后六氯苯的去除率分别是94.1%和97.6%。也就是说,一半以上的六氯苯是由于脱氯被去除,剩下部分则是由于活性炭或零价铁的吸附作用。同时,AC-Fe-B的脱氯效果略好,主要是由于AC-Fe-B的含铁量要略高于AC-Fe-A。

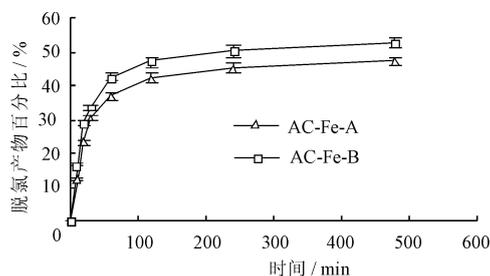


图7 AC-Fe-A和AC-Fe-B脱氯产物占总六氯苯的百分比随时间的变化

研究中还对脱氯产物进行了分析。通过液相色谱-质谱分析得到的脱氯产物主要为四氯苯和三氯苯,而基本检测不到一氯苯或苯的存在。说明在本研究所用的接触时间内,不能将氯完全脱除。Shih等^[24]零价铁对地下水中HCB的去除实验也表明,

将氯完全脱除所需时间要几个月甚至超过一年之久。但通过脱除部分氯,新的氯代产物毒性降低,生化活性明显增加,更容易用生物处理方法去除。

4 结 语

本研究中分别采用液相还原法和碳热法来合成纳米零价铁/活性炭复合材料。经过铁吸附和还原两个步骤,合成后的材料 AC-Fe-A 和 AC-Fe-B 的含铁量分别为 12.85 和 16.73 mg/g。活性炭作为零价铁的载体,有效的降低了零价铁团聚现象,负载的纳米零价铁的分散度较好。扫描电镜、XRD、FTIR 表征以及对加载后活性炭的比表面积和孔径分布分析显示液相和碳热还原均成功的将氧化铁还原成了零价铁。生成的零价铁在纳米范围内。负载了纳米零价铁的活性炭对六氯苯的去除效率有显著提高,经 8 h 反应后,去除率达到 90% 以上。复合材料与六氯苯的反应遵循二级反应动力学模型。碳热法还原后的材料无论从吸附能力和吸附速率上均略高于液相还原材料。这主要可能是由于碳热还原反应过程中有高温烧结过程,零价铁和活性炭结合较好,材料的总含铁量略高。对六氯苯的反应机理研究则表明,纳米零价铁/活性炭对六氯苯的去除包括活性炭的吸附作用和铁的还原脱氯作用。

参考文献:

- [1] Crane R A, Scott T B. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 211 - 212: 112 - 125.
- [2] Efecan N, Shahwan T, Eroglu A E, et al. Characterization of the uptake of aqueous Ni^{2+} ions on nanoparticles of zero-valent iron (nZVI) [J]. *Desalination*, 2009, 249 (3): 1048 - 1054 + 2009.
- [3] 张威, 韩占涛, 许广明. 纳米零价铁用于地下水污染修复时存在的问题与对策 [J]. *南水北调与水利科技*, 2012, 10(4): 34 - 38.
- [4] 张鑫. 纳米零价铁去除水中重金属离子的研究进展 [J]. *化学研究*, 2010, 21(3): 97 - 100.
- [5] Ebadi M., Basirun W J, Alias Y, et al. Investigation of electrodeposition of Ni-Co-Fe-Zn alloys in DMSO with MHD effect [J]. *Materials Characterization*, 2012, 66: 46 - 55.
- [6] Tseng Hui-Hsin, Su Jih-Gang, Liang Chengju. Synthesis of granular activated carbon/zero valent iron composites for simultaneous adsorption/dechlorination of trichloroethylene [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192 (2): 500 - 506.
- [7] Gu Cheng, Jia Hanzhong, Li Hui, et al. Synthesis of highly reactive subnano sized zero-valent iron using smectite clay templates [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(11): 4258 - 4263.
- [8] 曾宪委, 刘建国, 聂小琴. 基于零价铁的双金属体系对六氯苯还原脱氯研究 [J]. *环境科学*, 2003, 34(1): 182 - 187.
- [9] Li Tie, Farrel J. Reductive dechlorination of trichloroethene and carbon tetrachloride using iron and palladized-iron cathodes [J]. *Environment Science & Technology*, 2000, 34(1): 173 - 179.
- [10] Mackenzie K, Bleyl S, Georgi A, et al. Carbo-Iron - An Fe/AC composite as alternative to nano-iron for groundwater treatment [J]. *Water Research*, 2012, 46 (12): 3817 - 3826.
- [11] Hoch L B, Mack E J, Hydutsky B W, et al. Carbothermal synthesis of carbon-supported nanoscale zero-valent iron particles for the remediation of hexavalent chromium [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42 (7): 2600 - 2605.
- [12] Sun Hongqi, Zhou Guanliang, Liu Shizhen, et al. Nano-Fe⁰ encapsulated in microcarbon spheres: synthesis, characterization, and environmental applications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(11): 6235 - 6241.
- [13] Magalhães F, Pereira M C, Fabris J D, et al. Novel highly reactive and regenerable carbon/iron composites prepared from tar and hematite for the reduction of Cr(VI) contaminant [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1-3): 1016 - 1022.
- [14] Su Y F, Cheng Y L, Shih Y H. Removal of trichloroethylene by zerovalent iron/activated carbon derived from agricultural wastes [J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 129(18): 361 - 366.
- [15] Zeng Yubin, Woo H, Lee Gwanghun, et al. Adsorption of Cr(VI) on hexadecylpyridinium bromide (HDPB) modified natural zeolites [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 130(1-3): 83 - 91.
- [16] Sumin de Portilla V I. The nature of hydrogen bonds and water in legrandite by IR spectroscopy [J]. *American Mineralogist*, 1976, 61(1-2): 95 - 99.
- [17] Battisha I K, Afify H H, Ibrahim M A. Synthesis of Fe₂O₃ concentrations and sintering temperature on FTIR and magnetic susceptibility measured from 4 to 300 K of monolith silica gel prepared by sol-gel technique [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, 306 (2): 211 - 217.

- [18] Shi Lina., Lin Yuman, Zhang Xin, et al. Synthesis, characterization and kinetics of bentonite supported nZVI for the removal of Cr(VI) from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(2): 612 - 617.
- [19] Ling Xiaofeng, Li Jiansheng, Zhu Wen, et al. Synthesis of nanoscale zero-valent iron/ordered mesoporous carbon for adsorption and synergistic reduction of nitrobenzene [J]. Chemosphere, 2012, 87(6): 655 - 660.
- [20] Yuan Songhu, Zheng Zhonghua, Meng Xiangzhou, et al. Surfactant mediated HCB dechlorination in contaminated soils and sediments by micro and nanoscale Cu/Fe particles [J]. Geoderma, 2010, 159(1-2): 165 - 173.
- [21] Shih Yang - hsin, Chen Yao - Cyong, Chen Mengyi, et al. Dechlorination of hexachlorobenzene by using nanoscale Fe and nanoscale Pd/Fe bimetallic particles [J]. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 332(2-3): 84 - 89.
- [22] Zhu Nairuo, Luan Hongwei, Yuan Songhu, et al. Effective dechlorination of HCB by nanoscale Cu/Fe particles [J]. Journal of Hazardous Material, 2010, 176(1-3): 1101 - 1105.
- [23] Nie Xiaoqin, Liu Jianguo, Zeng Xianwei, et al. Rapid degradation of hexachlorobenzene by micron Ag/Fe bimetal particles [J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(3): 473 - 478.
- [24] Shih Yang - hsin, Chen Mengyi, Su Yuh - Fan. Pentachlorophenol reduction by Pd/Fe bimetallic nanoparticles: Effects of copper, nickel, and ferric cations [J]. Applied Catalysis B, 2011, 105(1-2): 24 - 29.

(上接第128页)

- [3] 崔东文. 支持向量机在湖库营养状态识别中的应用 [J]. 水资源保护, 2013, 29(4): 26 - 30.
- [4] 崔东文. 支持向量机在水资源类综合评价中的应用——以全国31个省级行政区水资源合理性配置为例 [J]. 水资源保护, 2013, 29(5): 20 - 27.
- [5] 孙宇星, 关伟, 葛昱, 等. 基于支持向量机方法的轨道交通乘客旅行时间短时预测方法研究 [J]. 系统工程理论与实践, 2014, 34(6): 1587 - 1592.
- [6] 孙俊, 王艳, 金夏明, 等. 基于 MSCPSO 混合核 SVM 参数优化的生菜品质检测 [J]. 农业机械学报, 2013, 44(9): 209 - 213 + 218.
- [7] 史峰, 王辉, 郁磊, 等. Matlab 智能算法 30 个案例分析 [M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2011.
- [8] 向波, 纪昌明, 罗庆松. 免疫粒子群算法及其在水库优化调度中的应用 [J]. 河海大学学报(自然科学版), 2008, 36(2): 198 - 202.
- [9] 邓丽, 蒋婧, 费敏锐. 基于免疫粒子群算法的 PID 参数整定与自适应 [J]. 自动化仪表, 2013, 34(2): 65 - 67 + 71.
- [10] 段富, 苏同芬. 免疫粒子群算法的改进及应用 [J]. 计算机应用, 2010, 30(7): 1883 - 1884 + 1888.
- [11] 周钰婷, 刘光远, 赖祥伟. 模拟退火免疫粒子群算法在皮肤电信号情感识别中的应用 [J]. 计算机应用, 2011, 31(10): 2814 - 2817.
- [12] 刘伟, 王建平, 刘长虹, 等. 基于粒子群寻优的支持向量机番茄红素含量预测 [J]. 农业机械学报, 2012, 43(4): 143 - 147, 155.