

城市径流雨水渗滤处理设施渗滤层改良研究进展

格 屿^{1,2}, 李海燕¹, 张晓然¹

(1. 北京市可持续城市排水系统构建与风险控制工程技术研究中心, 北京 100044;
2. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083)

摘要:综述常见的雨水渗滤设施中填料的作用,包括天然材料如沸石、石英砂、木料,废弃材料如煤灰渣、蟹壳,以及人工材料如纤维膜、活性炭和零价铁等;比较分析不同渗滤材料的特性及其用于改良渗滤层时对污染物的去除效果及去除机理,认为传统的渗滤材料(如土壤)难以去除径流雨水中的难降解污染物(如重金属、多环芳烃等),而改良的渗滤材料不但可改善出水效果,且可提高设施处理效率,减少滤料层阻塞。由于不同渗滤材料各有利弊,针对不同的雨水水质及处理要求,多种渗滤材料的配合使用以及对新材料的开发将有益于提高雨水渗滤填料层的处理效果。

关键词:城市径流; 污染物; 雨水处理; 渗滤设施; 渗滤层

中图分类号:X703 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-7647(2015)06-0096-09

Improvement of infiltration media in rainwater infiltration facilities for urban runoff treatment//GE Yu^{1,2}, LI Haiyan¹, ZHANG Xiaoran¹(1. *Beijing Engineering Research Center of Sustainable Urban Sewage System Construction and Risk Control, Beijing 100044, China*; 2. *School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China*)

Abstract:This paper summarizes the effects of materials commonly used for infiltration media in rainwater infiltration facilities, including natural materials (e. g. , zeolite, silica sand, and wood), waste materials (e. g. , coal ash and crab shell), and artificial materials (e. g. , fibrous membranes, activated carbon, and zero-valent iron). The properties of different materials and the efficiency and mechanisms of the materials used as improved infiltration media to remove contaminants are analyzed and summarized. It is concluded that contaminants in the runoff, such as heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), cannot be completely removed by ordinary infiltration materials such as soil. Improved infiltration media can not only control water pollution, but also enhance the efficiency of infiltration facilities and reduce congestion caused by infiltration media. Since each kind of material has its pros and cons, it is shown that, according to different rainwater qualities and treatment requirements, combining different materials as infiltration media or developing new materials may improve the efficiency of infiltration facilities.

Key words: urban runoff; contaminants; rainwater treatment; infiltration facility; infiltration media

1 城市径流中的污染物

由于城市化的快速进程以及城市环境因素和汇水面材料的影响,城市雨水受到相当程度的污染。降雨时,雨滴携带空气中的污染物质降落到地面并冲刷地表。城市中的工业污染物、建筑材料、沥青路面、汽车尾气,生活垃圾等都是造成城市径流污染的因素^[1]。研究表明,城市径流中的污染物包括养分(如N、P)、重金属(如Pb、Zn、Cu、Cd)、有机物、病原

体、悬浮物和盐类等^[2]。有别于N、P等物质,重金属及部分石油类污染物如多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)难以降解,会对环境及人体造成累积性伤害,危害性大。雨水径流中的金属离子主要来源于建筑材料和汽车废气等^[3]。PAHs多源于屋面材料的腐蚀及直接的交通排放,并存在于汽车轮胎磨损、路面磨损产生的沥青颗粒以及道路扬尘中^[4-5]。若不及时对其中的污染物加以处理,携带污染物的城市径流便会对地表水及土

基金项目:北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划(CIT&TCD201404073);北京市优秀人才培养计划——青年拔尖团队(2015000026833T0000)

作者简介:格屿(1991—),女,北京人,硕士研究生,主要从事水处理研究。E-mail:geyucugb@163.com
通信作者:李海燕(1975—),女,河北唐山人,教授,博士,主要从事城市雨水利用与径流雨水控制研究。E-mail:lihaiyau@bucea.edu.cn

壤造成污染。被截留在土壤中的污染物也会不断累积,甚至可能污染地下水。

屋面、路面等汇水面的城市径流经过雨水渗滤设施处理后入渗土壤,不仅可涵养地下水,还可减轻城区雨洪负荷和水体污染物、改善城市生态环境。天然沙土因具有通透性强、渗透速率高等优点,在国内外常常被选作渗滤介质^[6],然而沙性土壤也存在着许多不足之处,如土壤的生物活性弱、污染物去除能力差等。黏性土壤在截留污染物方面有一定的优势,但它的入渗性能差,不宜直接作为渗滤介质。为了满足雨水处理的要求,既要考虑到对污染物去除的要求,又要兼顾渗滤性能,因此,需要人工配制理想的渗滤层代替天然土层作为削减污染负荷的渗滤介质^[7]。

2 天然材料改良渗滤层

2.1 沸石

天然沸石的孔隙度高、比表面积大,具有吸附、离子交换和催化等性能,常被作为经济的废水处理材料,用来去除废水中的 NH_4^+ 、重金属及放射性物质等无机成分^[8]。刘光英等^[9]指出,在以天然河沙为主要滤料的人工快渗系统中添加沸石,系统内不同粒径差异可以有效解决堵塞问题,而且可以创造好氧、厌氧交替的环境,从而有利于 N 的去除。同时,李丽等^[10]的研究表明大粒径的沸石可提高系统的水力负荷,另外沸石的多孔结构及大比表面积有利于微生物的附着、生长,可显著提高系统的除污效果。Özge 等^[11]的研究表明,沸石对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的离子交换能力分别为 8.3 mg/g、6.6 mg/g 和 4.5 mg/g。将沸石与蛋白土混合使用,可有效去除模拟雨水中共存的质量浓度均为 1 mg/L 的 Pb、Cd、Zn、Cr 及 Cu,但当水力负荷超过 $4 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时,其吸附效果便会受到水力负荷的制约^[12]。Genc-Fuhrma 等^[3]的实验表明,天然沸石对重金属吸附能力从大到小顺序为 Cu、Cd、Zn、Ni、As、Cr。这主要是由于天然沸石表面呈负电性,其可交换态离子为 Na^+ 、 Ca^{2+} 及 K^+ ,因此 Cu、Cd、Zn 的二价离子更易与其形成阳离子交换。Pitcher 等^[13]使用天然的丝光沸石与人工合成的沸石(MAP)作对比,探究其对重金属的吸附性能。批实验结果显示,MAP 在实验室条件和真实条件下,对高速公路雨水径流中共存的多种重金属(Pb、Cu、Zn 及 Cd)去除率均在 90% 以上。与 MAP 相比,天然丝光沸石的吸附效果就要逊色许多,对真实条件高速公路径流中 Pb 的去除率最高为 44.2%,而对 Cd 的去除率仅为 6.0%。分析吸附机理可知,MAP 较天然丝光沸石 Al 元素含量较

高且粒径较小,因而具有较强的离子交换能力和吸附能力,从而具有较好的处理效果。天然沸石的吸附性能主要依靠离子交换,雨水径流中其他阳离子、部分有机物以及雨水 pH 值均是影响其吸附效果的因素^[13]。

2.2 石英砂

石英砂是最广泛使用的滤料,价格低廉、性能优越,常被应用于土壤改良,其较大的颗粒粒径能提高土壤的渗透性,减少地表径流量^[7]。黄磊等^[14]通过静电力显微镜(EFM)测量得到石英砂表面形貌复杂,电荷大多集中分布在颗粒表面的鞍部、凸起和凹陷部位。石英砂具有一定的吸附特性,其附着机理涉及电效应、范德华力、化学作用等。若配合混凝、沉淀等预处理方法,石英砂过滤机理便由筛滤作用转变为迁移附着作用^[15]。

聂发辉等^[7]研究了粒径 0.25 ~ 2 mm 的石英砂作为渗滤土壤改良介质的出水效果。试验用水采自上海市某雨水口的实际雨水径流,TSS 质量浓度为 192 mg/L,TN 质量浓度为 6.13 mg/L, Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 质量浓度分别为 349 mg/L、236 mg/L。从室内试验结果看,土柱出水的 TSS 质量浓度大幅度降低,重金属元素大部分都能被去除,对 TN 具有 50% 左右的去除效果。Flynn 等^[16]成功将石英砂应用到雨水花园的填料中,并证明了石英砂的应用能满足美国 EPA 关于减少及评估化学物质及其他环境影响工具(TRACI)9 项中的 4 项。将石英砂与无烟煤合用,表层覆土并种植景天科耐旱植物,在实际不均匀降雨情况下,该系统对 SS、TP、DTP 及 PO_4^{3-} 的去除率均超过 60%,去除效果较好,而对 COD 和 TN 的去除效果有限(不足 10%)。分析该结果,是因为该系统仅靠沉淀、过滤、吸附等物理过程去除相应污染物,而没有使用生物过程来降解 COD 和 TN,所以对这两种污染物的去除效果不够理想^[17]。Siepmann 等^[18]通过实验证明雨水径流物理化学条件的改变(如 pH 值、污染物浓度)会影响石英砂柱对雨水径流中呈胶体状态的污染物的截留效果。

2.3 木料

木屑质轻疏松,孔隙度大,可增加土壤的通透性和保水性能并能在土壤微生物的作用下分解、转化为腐殖质,增加土壤的团聚性和保肥性,在国内外均被广泛应用^[7]。大量研究^[19-22]表明,木屑等农林废弃物对重金属的去除有显著的效果,离子交换和氢键结合是木屑等有机材料吸附去除重金属离子的主要作用原理。刘光英等^[9]指出,腐朽木及木屑等可作为外加碳源加入渗滤系统以提高 TN 的去除效果。腐朽木等碳系有机物 C、N 质量比为 80 以上,

明显高于反硝化所需要的 2.86,有利于微生物吸取 N 从而达到去除 N 的目的^[23]。Harmayani 等^[24]用 20 mg 干木屑吸附处理雨水径流中的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 以及 $\text{NO}_2\text{-N}$,实验结果表明,在初始质量浓度均低于 0.5 mg/L 时, $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-N}$ 可被完全去除。Jang 等^[25]用磨碎过筛的柏树木、硬木及松树树皮作为吸附材料,针对雨水径流中典型重金属 Cu、Pb、Zn,利用静态吸附实验探究不同木料对不同重金属的吸附能力,结果表明,在重金属污染浓度均为 0.5 mmol/L,且 pH 在 5.0 ~ 6.0 之间时,硬木对重金属的吸附效果最好,在 pH 值为 6、温度为 25℃ 条件下,几种重金属的 Langmuir 常数分别为: Cu 0.359 mmol/g、Pb 0.350 mmol/g、Zn 0.187 mmol/g。Boving 等^[26]证明在实验室常温条件下,杨木可在几分钟内去除 50% 初始质量浓度为 50 $\mu\text{g/L}$ 溶解态的茈,且不易发生解吸。另外,Boving 等^[27]的试验表明在现场条件下杨木粉对道路径流中 PAHs 的去除率在 18.5% ~ 66.5% 之间,说明杨木粉对具有较大分子量的 PAHs (如屈)具有较好的去除效果。这主要是高分子量的 PAHs 通常更为疏水,因此更易被去除。在实际条件下,PAHs 的去除不仅仅依靠木料本身,木料上所形成的生物膜以及在细泥沙中的沉积都是 PAHs 浓度降低的重要因素。木料对 PAHs 的去除效果不随温度或径流的 pH 值而变化,当滤料持续浸水时,去除效果最佳。聂发辉等^[7]对比木屑及石英砂作为渗滤介质时对雨水径流的处理效果,得出在原状土中添加木屑可为微生物提供所需碳源,从而使其对 TN 的去除效果优于添加石英砂的原状土。但添加木屑后增加了土壤的渗透性,由于渗透率和停留时间是土壤固磷的主要影响因素,因此降低了对 TP 的去除效果。

综上所述,沸石、石英砂、木料 3 类天然滤料对雨水径流中的污染物质有较理想的处理效果,具有促进土壤渗透、减少地表径流量、削减污染物负荷的综合效应,对改善雨水径流渗滤效果、控制路面径流污染具有重要作用,且造价低,易于维护。若仅以单种天然材料作为渗滤层改良材料,由于其对污染物的处理能力有限,通常需要将渗滤层加厚。

3 废料改良渗滤层

3.1 煤灰渣

煤灰渣的物质组成相当复杂,约 50% 以上为氧化硅玻璃体,结晶矿物主要为莫来石、 α -石英、 β -硅酸二钙、方解石、钙长石及少量余炭,其中余炭具有活性炭的吸附作用。原状土投加煤灰渣之后,可改善其物化条件和微生物栖息条件,强化污染物的降

解作用,从而达到提高人工土渗滤系统处理效果的目的^[7]。

天然土壤中添加煤灰渣后,一方面,土壤中的微生物利用其吸附的有机污染物和 N、P 物质作为自身的营养进行生长代谢,提高了系统对有机物的处理效果;另一方面,由于煤灰渣中含有一定比例的 Fe 和 C,它们产生的微电解作用可能对有机污染物质的去除有一定的贡献^[28]。此外,严群等^[29]指出,煤灰渣比表面积较大,且其孔隙是不规则的,污水进入其中能滞留,因此煤灰渣具有良好的持水性能。武轩韵等^[30]曾在土壤中分别添加无烟煤与活性炭以对比他们对生活污水中 TP 的处理效果,发现虽然他们均具有多孔结构,但由于无烟煤含胶体氧化铝成分,使其对 TP 的去除效果略优。聂发辉等^[28]研究发现,对添加煤灰渣的道路径流处理装置,当进水 Zn 质量浓度为 349 mg/L,同时 Cu、Pb 及 N、P 等污染物共存时,出水中重金属 Zn 的浓度远低于上海地区浅层地下水的背景值,且处理效果优于添加石英砂的装置。这主要是因为金属元素在土壤层中发生了复杂的物理化学作用,例如,胶体微粒的物理吸附、离子交换及发生化学反应生成螯合物等,从而导致大量金属被截留在渗滤系统的土壤层中。尽管 Genc-Fuhrma 等^[3]证明了煤灰渣对雨水中的 Ni、Zn、Cu 及 Cd 有较好的吸附效果,但 Genc-Fuhrma 等^[3]和聂发辉等^[7]同时发现煤灰渣本身含有一定量的重金属,存在重金属溶出现象,可能造成出水中重金属浓度偏高,一定程度上制约了其应用。

3.2 蟹壳

蟹壳表面粗糙并伴有许多凸起,有利于对污染物的截留^[31]。几丁质为生物多聚物,大量存在于动物及昆虫的甲壳中^[32]。Crisafully 等^[33]研究发现,几丁质对部分 PAHs 有吸附作用。能量色散 X 射线光谱分析(EDX)显示,蟹壳由 Ca、C、N、S、O 和 P 元素构成,其中碳酸钙和几丁质起到了去除重金属的主要作用^[31]。Vijayaraghavan 等^[31]对蟹壳去除机理进行了分析,发现重金属吸附到蟹壳表面后,与水中碳酸钙反应形成金属沉淀,之后在几丁质的 $-\text{NHCOCH}_3$ 基团的团聚作用下金属沉淀物与蟹壳聚合在一起。采用实验室配制的质量浓度在 1.0 ~ 52.4 mg/L 范围,含有 Na、K、Ca、Mg、Pb、Zn、Ni、Cd 和 Cu 等金属离子,且 pH 在 4.7 ~ 4.9 之间的模拟雨水进行渗滤试验,结果表明蟹壳对雨水中共存的 Pb、Zn、Ni、Cd 和 Cu 的去除率达 90% 以上,但由于蟹壳自身 Ca、Mg 离子的溶出,导致的出水硬度偏高。

使用废弃的材料作为渗滤介质无疑是经济的。无机废料由多种成分组成,对重金属的去除机理包

含物理化学沉淀及表面沉淀;有机废料通过离子交换及螯合作用等将重金属去除^[34]。无机及有机废弃材料的组成及稳定性尤为重要,其包含的不稳定有害成分会通过淋滤作用溶出造成水体的潜在威胁^[34]。工业废料通常含有 Cu、Zn、Cd、Ni、Co、Pb、Hg、Cr 及 As 等元素,会造成潜在的环境污染,故不适宜用作渗滤层的改良材料^[34]。武轩韵等^[30]指出,无烟煤不适合单独作为土壤渗滤系统的填料基质,必须与其他偏酸性的基质搭配使用。严群等^[29]将煤渣及少量草炭作为地下渗滤系统的填料配合土壤进行污水处理,不但可以提高系统的水力渗透性能,减少系统的占地面积,而且也有利于微生物在系统中的生长并保证良好的污染物去除效果,其研究为将废弃材料作为雨水渗滤设施填料提供了思路。在将废料作为雨水渗滤介质填料时,如何将其与其他材料配合使用或通过物理化学手段减少其可能带来的二次污染将会是今后的主要研究方向。

4 人工材料改良渗滤层

4.1 纤维膜

纤维制品可作为雨水预处理过程中的处理介质使用。与传统的沙质滤料相比,纤维滤料的比表面积及过水流速分别为其2倍及5倍^[35-37]。絮凝剂的配合使用使得溶解态的有机物、重金属及SS均得以较好地去除。赵欢等^[38-39]证明了纤维滤料比天然石英砂滤料具有更高的比表面积和孔隙率,具有更好的截留、吸附和拦截性能,能够更高效地截留微絮凝体,从而获得更好的出水水质。Min等^[40]证明了杜松纤维作为雨水中重金属(Cd、Cu、Pb、Zn)预处理介质的可能性。Johir等^[41]利用纤维作为渗滤介质,考察了纤维膜的组装密度、过滤速度及投加絮凝剂($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)的浓度等因素对纤维膜处理雨水径流中污染物的影响,实验结果表明纤维膜与絮凝剂合用,在胶体聚合以及有机物化合的作用下,可明显提高对重金属的处理效果。当 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的用量为15 mg/L时,浊度、SS、色度及总大肠杆菌等的去除率均达90%以上,TOC的去除率为30%~40%,对Cu、Al、Zn具有一定的去除效果,但对Ni、Cr及Ca的处理效果欠佳。Samuel等^[42]证明将碎石、椰壳纤维及沙按体积比1:1:1混合后,与剑麻纤维膜合用,当雨水径流中的Mg、K、Ca、Na、Fe、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 及 NO_3^- 等共存,且质量浓度在0.1~915 mg/L之间时,系统对雨水中Mg、Na的去除率分别为32%及34%,对TSS、硫酸盐及硝酸盐的去除率均达70%以上。Kus等^[43]先将雨水中的有机物使用颗粒活性炭(GAC)进行预处理,而后流经装有聚

酰胺纤维的填料柱以去除TOC及重金属,填料柱内纤维的组装密度为115 kg/m³,过滤流速为20 m/h,由于具有较大的比表面积(6 800 m²/m³)和较高的孔隙度(90%),使得该填料柱在较大过水流速下也能获得较高的去除效率。从去除机理来看,雨水中TOC浓度的降低主要依靠絮凝剂添加后浊度的去除以及膜表面的吸附,而重金属浓度的降低是由于附着了重金属粒子的固体颗粒被膜大量截留所导致^[43]。

4.2 活性炭

活性炭因具有巨大的比表面积而具有良好的吸附性能,能有效去除水中臭味、溶解态有机物、微污染物等^[44]。芳香族化合物、卤代烃等及大部分较大的有机物分子能牢固地吸附在活性炭表面或孔隙中,并对腐殖质、合成有机物和低分子量有机物有明显的去除效果^[44]。Salmani等^[45]的研究表明较大的比表面积及内扩散效应是活性炭对Cu的去除效果优于氧化铁的原因。于卫等^[46]证明含活性炭和石英砂的双层滤料滤池,由于含有较多的微生物量,在进水氨氮质量浓度最高为2.00 mg/L时,对氨氮的去除率比单层石英砂滤池提高了37%。Erto等^[47]比较活性炭与煤灰渣对Cd及Zn的去除效果,发现活性炭的去除效果仅略优于煤灰渣,且二者的吸附能力均由于 Cd^{2+} 及 Zn^{2+} 与 H_3O^+ 的竞争而表现出随pH(2~7之间时)的升高而增大的趋势。Genc-Fuhrma等^[3]证明活性炭对As以外的其他重金属,如Cr、Cd、Cu、Ni及Zn等均有较好的吸附效果,吸附能力高于尖晶石、沸石等天然材料。将活性炭与其他吸附材料共同使用,可以达到更理想的污染物去除效果。Fuerhacker等^[48]将活性炭、蛭石、沸石等材料制成多层渗滤介质,各层介质以土工布(单位面积质量为300 g/m²)隔开,主要用于停车场径流中PAHs的处理。监测结果显示,当16种EPA优先控制的PAHs总质量浓度为3.01 mg/L,TSS、Cu和Zn的年进水负荷分别为2 600 kg、2.1 kg及3.5 kg,进水平均pH值为9时,系统对16种PAHs去除率可达83%。此外,该系统对TSS、Cu、Zn和 NH_4^+-N 也有较好的去除效果。PAHs主要被土工布上的悬浮固体吸附所去除,Cu、Zn离子的去除机理包括:过滤截留、共沉淀、吸附及阳离子交换等。

4.3 氢氧化铁颗粒

近年来,利用商业产品氢氧化铁颗粒(GHF)作为吸附剂处理污水发展迅速。GHF由100%正方针铁矿($\beta\text{-FeOOH}$)构成^[49],已有研究^[50-52]证明其可有效去除污水中的砷、磷和其他金属。

Wu等^[53]将GHF与等质量天然沸石混合,得到

的混合物比 GHF (173 m²/g) 具有更高的比表面积 (198 m²/g), 对模拟雨水中共存的重金属吸附能力大小顺序为 Cd、Zn、Ni、Cu、As、Cr。GHF 对重金属的吸附符合 Freundlich 吸附等温模型^[3,53]。Genc-Fuhrma 等^[3]通过对吸附常数 K_d 的比较得出氢氧化铁颗粒对重金属的去除效果优于活性炭。实验表明在腐殖酸质量浓度为 100 mg/L 及黑暗条件下, 由于腐殖酸更易与 GHF 发生反应, 从而导致 GFH 对重金属的去除效果降低^[50]。综合看来, 当进水 pH 维持在 6.8 且重金属的平均浓度为 2.8 μmol/L 时, GHF 对 As、Cd、Ni 及 Zn 的去除率可达 80% 以上; 用来处理共存的 As、Cd、Cr、Cu、Ni 和 Zn 时, 其吸附量分别为 10.57 μmol/g、21.85 μmol/g、15.96 μmol/g、12.86 μmol/g、17.54 μmol/g 和 11.07 μmol/g^[50]。尽管 Genc-Fuhrman 等^[3]的试验表明在一定条件下, GHF 在可高效同步去除多种重金属, 但其普遍性仍需采用真实条件下的雨水来进一步验证。

4.4 零价铁

零价铁 (Fe⁰) 是一种新型人造材料, 常用于地下水的处理。相比零价铁, 纳米零价铁 (nZVI) 由于具有更大的比表面积和独特的核壳结构, 在污染物去除上具有更优的效果^[54]。在过去的 10 年里, 大量的研究^[54-59]表明, 纳米零价铁对于一般污染物包括四氯乙烯、三氯乙烯、硝酸盐、弹药 (如三硝基甲苯、三次甲基三硝基胺)、农药 (如林丹、滴滴涕) 以及重金属 (如 Cr、Cu) 等均具有较好的处理效果。数十处试点^[54]和大规模现场应用也验证了纳米零价铁可用于快速原位修复。近年来, 很多学者^[60-63]将目光投向了零价铁在雨水处理上的应用, 促使其逐渐成为了一种用来提高雨水渗滤层处理能力、改善雨水处理设施的新型材料。纳米零价铁通常为球形并呈现聚合的链状结构^[64-65]。纳米零价铁粒子的氧化性来自于其内部的核结构, 而外部壳结构上所具有的羟基基团起到了提高纳米零价铁吸附性能的作用。Fe²⁺/Fe 的标准还原电位为 -0.44V, 相比 Pb、Cd、Wi、Cr 等金属或氯化碳氢化合物等有机化合物较低, 因此这些物质容易被纳米零价铁还原。

Gan 等^[63]将用纳米零价铁改性后的沸石作为过滤介质来处理雨水径流中的磷酸盐。经纳米零价铁改性后的沸石对磷酸盐的吸附饱和和质量浓度达到 0.42 mg/L, 相比未改性的沸石, 吸附能力提高了 75 倍。经扫描式电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 分析后发现, 铁和磷之间反应生成的黄磷铁矿是沸石吸附容量增加的主要原因。他们的实验虽未单独使用零价铁用于雨水径流的处理, 但也证明了零价铁在去除雨水径流中污染物的高效性。

Rangsviek 等^[60-62]做了一系列将零价铁作为渗滤介质处理屋面雨水的实验研究, 批实验与柱实验的结果表明, 虽然天然雨水中的溶解性有机碳和天然有机质对反应有一定影响, 但相比于氢氧化铁颗粒, 零价铁的反应速率更高并且具有更高的处理性能。当雨水中具有较高的离子浓度时, 腐蚀速率或电导率随之增加, 从而 Cu 与 Zn 的去除效率有所提高。将不同的碳酸盐矿物如方解石、白云石、菱镁矿等与零价铁共同使用可提高反应时的化学沉淀速率。反应过程中, 零价铁在曝气及碳酸化作用下转化为氧化铁。用此装置处理真实条件下的屋面雨水径流, 当零价铁与浮石粉的添加体积比为 1 : 9 时, 对重金属的去除率在 1 min 内可达 30% ~ 80%, 5 min 内可达 60% ~ 100%。

人工合成材料对污染物的处理具有快速、高效、处理范围广等优势, 使其在一定程度上优于天然材料及废弃材料。近年来随着雨水污染程度的加剧, 人们才逐渐着眼于开发人工材料并应用于雨水渗滤处理设施中。Kasaraneni 等^[66]结合天然材料及纳米级材料的优势, 将红刺柏用纳米银粒子改良, 得到的高效合成材料对雨水径流中共存的范、芴及大肠杆菌等均有优异的去效果。但目前已知的雨水渗滤层人工材料仍较少。相比于雨水处理, 应用于废水处理的人工填料种类则较丰富, 已有的研究包括以水热法改良处理的杨树纤维、离子交换树脂、生物炭、纳米级黏土矿物、碳基纳米粒子等^[67-71]。Yusof 等^[72]将农业废弃材料稻壳灰和天然沸石结合, 所合成的新型沸石较天然沸石对铵的去除率更高。以上提及的废水处理新材料只是众多材料中的一小部分, 可将适宜的废水处理新介质推广至雨水渗滤设施渗滤层材料的改良中来, 以拓宽渗滤介质改良的思路。

城市雨水径流渗滤处理设施渗滤层改良材料 (天然材料、废弃材料及人工材料) 的性能对比如表 1 所示。

5 结论与展望

雨水径流渗滤处理技术应用广泛, 对渗滤层的改良是研究的一个重要领域。利用天然材料对天然土壤渗滤层进行改良, 对径流污染物有一定的去除效果, 且具有造价低廉环境友好等优势, 部分大粒径的天然材料亦可增加系统的水力负荷并减少阻塞的发生。废弃材料的经济性最为突出, 对径流污染物有一定的去除效果, 煤灰渣等废弃材料还可为微生物的生长提供碳源, 改善土壤物化条件和微生物栖

表 1 城市雨水径流渗滤处理设施渗滤层材料对比

对比项目	天然材料 (沸石、石英砂、木料等)	废弃材料 (煤灰渣、蟹壳等)	人工材料 (纤维膜、活性炭、氢氧化铁颗粒、零价铁等)
可去除污染物	TN、TSS、径流污染典型重金属	TN、TP、TSS、径流污染典型重金属、部分有机污染物	TN、TP、TSS、色度、径流污染典型重金属、部分有机污染物、芳香族化合物、卤代烃、致病菌
去除机理	物理化学吸附、截留、离子交换	物理化学吸附、截留、表面沉淀、螯合作用、离子交换	物理化学吸附、截留、共沉淀、离子交换、氧化
优势	提高系统水力负荷,减少系统阻塞,为微生物生长提供场所或碳源,造价低、环境友好、易获取	为微生物生长提供碳源,改善土壤条件,造价低、易获取	处理快速,对单一污染物处理能力强,对复合污染处理有一定效果,应用范围广
劣势	对某些污染物去除能力有限,对复合污染处理能力弱,单独使用渗滤层较厚	自身有害物质溶出,对某些污染物去除能力有限,对复合污染处理能力弱	造价较高,应用条件及环境影响不确定

息条件。但通常废弃材料所含成分较复杂,其中不稳定有害成分的溶出会增加水体潜在的污染风险。人工合成材料对污染物的处理快速、高效,对雨水径流的复合污染有较好的处理效果,应用范围更广,在一定程度上优于天然材料及废弃材料,但新型人工材料对污染物的去除机理及适宜条件还有待进一步研究。同时,部分人工材料造价较高,对环境所造成的潜在影响尚未明确。

对于雨水渗滤处理设施渗滤层的改良,今后的研究应更多地考虑以下几个方面:

a. 改良材料对实际雨水径流的处理能力。现有研究大部分采用模拟雨水径流或只考虑雨水径流中的单一污染物,而实际雨水径流中成分非常复杂,其污染多为复合模式,因此改良材料对实际雨水径流的处理能力需进一步深入探索研究。

b. 改良材料的环境友好性、经济性及可再生性。现有研究大多针对材料的去除效果,而对于材料是否会产生二次污染及其使用寿命的研究甚少。不同材料的造价不同,结合其处理效率,对其经济性评价应更加深入。污染物通过吸附等作用被截留至渗滤材料中,对于污染物的后续回收和材料的重复利用有待研究。

c. 不同种类材料的配合使用。研究表明不同材料的配合使用会提高系统性能及出水水质,结合不同种类材料的优势,优化不同材料的配比,寻找更多、更适宜的材料间的结合或组合方式,提高系统渗滤性能和对污染物的处理效果,还需更进一步深入研究。

d. 新材料的开发。结合径流污染物的特点、浓度及分布规律,开发新型材料,并增加其对城市雨水径流复合污染物的处理能力,增加应用的广泛性。

参考文献:

[1] 潘国艳,张翔,夏军. 城市雨水径流的问题与处理综述

[J]. 给水排水,2012(增刊 1):113-117. (PAN Guoyan, ZHANG Xiang, XIA Jun. Review of urban stormwater treatmeant [J]. Water and Water Engineering, 2012 (Sup1):113-117. (in Chinese))

[2] WEISS P T, GULLIVER J S, ERICKSON A J. Cost and pollutant removal of storm-water treatment practices [J]. Journal of Water Resources Planning and Management, 2007, 133 (3):218-229.

[3] GENG-FUHRMA H, MIKKELSEN P S, LEDIN A. Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater: experimental comparison of 11 different sorbents [J]. Water Research, 2007, 41 (3):591-602.

[4] 包贞,潘志彦,杨晔,等. 环境中多环芳烃的分布及降解 [J]. 浙江工业大学学报,2003,31 (5):528-544. (BAO Zhen, PAN Zhiyan, YANG Ye, et al. The distribution and decomposition of PAHs in the environment [J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2003, 31 (5):528-544. (in Chinese))

[5] BROWN J N, PEAKE B M. Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff [J]. Science of the Total Environment, 2006, 359 (1/2/3):145-155.

[6] HSIEH C, DAVIS A P. Evaluation and optimization of bioretention media for treatment of urban storm water runoff [J]. Journal of Environmental Engineering, 2005, 131 (11):1521-1531.

[7] 聂发辉,向速林,闵露艳,等. 不同渗滤介质系统处理雨水径流模拟试验研究 [J]. 湖北农业科学, 2012, 51 (23): 5318-5323. (NIE Fahui, XIANG Sulin, MIN Luyan, et al. Simulation experiment of treating rainwater runoff with different infiltration media [J]. Hubei Agriculture Sciences, 2012, 51 (23): 5318-5323. (in Chinese))

[8] 陈辉霞,刘翔. 沸石渗滤床在城市初期雨水径流污染控制的应用研究 [J]. 环境工程学报, 2012, 6 (2): 519-522. (CHEN Huixia, LIU Xiang. Study on the control technology of urban runoff pollution by zeolite infiltration [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012,

- 6(2):519-522. (in Chinese))
- [9] 刘光英,张焕祯,张鑫,等. 人工快速渗滤系统去除总氮技术进展[J]. 工业水处理,2013,33(3):1-4. (LIU Guangying, ZHANG Huanzhen, ZHANG Xin, et al. Development of total nitrogen removing technology in constructed rapid infiltration systems[J]. Industrial Water Treatment,2013,33(3):1-4. (in Chinese))
- [10] 李丽,陆兆,华王昊,等. 新型混合填料人工快渗系统处理污染河水的试验研究[J]. 中国给水排水,2007,23(11):86-89. (LI Li, LU Zhao, HUA Wanghao, et al. Experimental study on treatment of polluted river water by constructed rapid infiltration system with new-style combined fillers[J]. China Water and Wastewater,2007,23(11):86-89. (in Chinese))
- [11] ÖZGE C, DEVRIM B, SEMRA Ü. Batch and column studies on heavy metal removal using a local zeolitic tuff[J]. Desalination,2010,259(1-3):17-21
- [12] CARINA F. Metal sorption to natural filter substrates for storm water treatment-column studies[J]. The Science of the Total Environment,2002,298(1):17-24.
- [13] PITCHER S, SLADE R C T, Ward N I. Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites[J]. The Science of the Total Environment,2004,334/335:161-166.
- [14] 黄磊,方红卫,王靖宇,等. 天然石英砂的表面络合模型研究[J]. 环境科学学报,2014,34(5):1141-1149. (HUANG Lei, FANG Hongwei, WANG Jingyu, et al. Surface complexation model for quartz sand particles[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2014,34(5):1141-1149. (in Chinese))
- [15] 姚钟伦,邵亚波,付大鹏,等. 颗粒状滤料与纤维状滤料组合式过滤器的研究[J]. 东北电力大学学报:自然科学版,2009,29(2):56-58. (YAO Zhonglun, SHAO Yabo, FU Dapeng, et al. Reserch on filter combined grainy filter material and fiber filter material[J]. Journal of Northeast Dianli University: Natural Science Edition,2009,29(2):56-58. (in Chinese))
- [16] FLYNN K M, TRAVER R G. Green infrastructure life cycle assessment: a bio-infiltration case study [J]. Ecological Engineering,2013,55:9-22.
- [17] 白瑶,左剑恶,干里里,等. 雨水径流截流渗滤系统控制城市面源污染的中试研究[J]. 环境科学,2011,32(9):2562-2568. (BAI Yao, ZUO Jiane, GAN Lili, et al. Urban non-point source pollution control by runoff retention and filtration pilot system [J]. Environmental Science,2011,32(9):2562-2568. (in Chinese))
- [18] SIEPMANN R, von der KAMMER F, FÖRSTNER U. Colloidal transport and agglomeration in column studies for advanced run-off filtration facilities--particle size and time resolved monitoring of effluents with flow-field-flow-fractionation[J]. Water Science and Technology,2005,50(12):95-102.
- [19] SHUKLA S S, YU L J, DORRIS K L, et al. Removal of nickel from aqueous solutions by sawdust[J]. Journal of Hazardous Materials,2005,121(1/2/3):243-246.
- [20] LAROUS S, MENIAI A H, LEHOCINE M B. Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust [J]. Desalination, 2005, 185(1):483-490.
- [21] CHANG N B, WANIELISTA M P, HENDERSON D. Temperature effects on functionalized filter media for nutrient removal in stormwater treatment [J]. Environmental Progress and Sustainable Energy,2011,30(3):309-317.
- [22] SHUKLA A, ZHANG Y H, DUBEY P, et al. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water [J]. Journal of Hazardous Materials,2002,95(1/2):137-152.
- [23] 余杰,田宁宁. 自然循环式污水处理系统及应用实例研究[J]. 环境污染治理技术与设备,2005,6(3):79-84. (YU Jie, TIAN Ningning. Research and application of natural circulation wastewater treatment system [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control,2005,6(3):79-84. (in Chinese))
- [24] HARMAYANI K D, ANWAR A H M F. Adsorption of nutrients from stormwater using sawdust[J]. International Journal of Environmental Science and Development,2012,3(2):114-117.
- [25] JANG A, SEO Y, BISHOP P L. The removal of heavy metals in urban runoff by sorption on mulch [J]. Environmental Pollution,2005,133(1):117-127.
- [26] BOVING T B, ZHANG W. Removal of aqueous-phase polynuclear aromatic hydrocarbons using aspen wood fibers [J]. Chemosphere,2004,54(7):831-839.
- [27] BOVING T B, NEARY K. Attenuation of polycyclic aromatic hydrocarbons from urban stormwater runoff by wood filters[J]. Journal of Contaminant Hydrology,2007,91(1/2):43-57.
- [28] 聂发辉,李田,向速林,等. 不同结构生态浅层渗滤系统净化路面径流的效果与机理[J]. 给水排水,2012,38(6):31-37. (NIE Fahuil, LI Tian, XIANG Sulin, et al. Purification effect of different shallow-layer bio-filtration structures on urban highway runoff and its mechanism [J]. Water and Water Engineering,2012,38(6):31-37. (in Chinese))
- [29] 严群,吴一繁,杨健,等. 复合填料地下渗滤系统的强化脱氮研究[J]. 同济大学学报:自然科学版,2010,38(5):697-703. (YAN Qun, WU Yifan, YANG Jian, et al. Intensified denitrification of compound mixed subsurface wastewater infiltration system [J]. Journal of Tongji University: Natural Science,2010,38(5):697-703. (in Chinese))

- [30] 武轩韵,孙向阳,栾亚宁,等.不同基质和土壤组合渗滤系统处理生活污水的研究[J].现代化工,2014,34(7):109-112. (WU Xuanyun, SUN Xiangyang, LUAN Yaning, et al. Different substrates and soil combinations used in seepage system for treatment of domestic wastewater[J]. Modern Chemical Industry, 2014, 34(7): 109-112. (in Chinese))
- [31] VIJAYARAGHAVAN K, JOSHI U M, BALASUBRAMANIAN R. Removal of metal ions from storm-water runoff by low-cost sorbents: Batch and column studies[J]. Journal of Environmental Engineering, 2010, 136(10):1113-1118.
- [32] 陈三凤,李季伦.几丁质酶研究历史和发展前景[J].微生物学通报,1993,20(3):156-160. (CHEN Sanfeng, LI Jilun. Chitinase research history and development prospects[J]. Microbiology China, 1993, 20(3): 156-160. (in Chinese))
- [33] CRISAFULLY R, MILHOME M A L, CAVALCANTE R M, et al. Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin [J]. Bioresource Technology, 2008, 99(10):4515-4519.
- [34] ZHOU Y F, HAYNES R J. Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: Significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2010, 40(11):909-977.
- [35] LEE J J, IM J H, BEN A R, et al. Better understanding of the filtration characteristics in the flexible fibre filter module (3FM) [J]. Water Science and Technology, 2007, 55(1/2):77-83.
- [36] LEE J J, JOHIR M A H, CHINU K H, et al. Novel pre-treatment method for seawater reverse osmosis: fibre media filtration[J]. Desalination, 2010, 250(2):557-561.
- [37] LEE J J, CHA J H, BEN A R, et al. Fiber filter as an alternative to the process of flocculation—sedimentation for water treatment[J]. Desalination, 2008, 231(1/2/3):323-331.
- [38] 赵欢,王世和,周飞,等.长纤维过滤与石英砂过滤的性能对比试验[J].东南大学学报:自然科学版,2006,36(1):138-142. (ZHAO Huan, WANG Shihe, ZHOU Fei, et al. Study on function correlation between long-fiber [J]. Journal of Southeast University: Natural Science Edition, 2006, 36(1): 138-142. (in Chinese))
- [39] 聂水源,吕小梅,李继,等.纤维与石英砂过滤技术的比较研究[J].环境工程学报,2012,6(1):141-145. (NIE Shuiyuan, LV Xiaomei, LI Ji, et al. Comparison between fiber and sand filtration technology[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(1): 141-145. (in Chinese))
- [40] MIN S H, EBERHARDT, T L, MIN J. Base-treated juniper fiber media for removing heavy metals in stormwater runoff [J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2007, 16(5):731-738
- [41] JOHIR M A H, LEE J J, VIGNESWARAN S, et al. Treatment of stormwater using fibre filter media [J]. Water, Air, and Soil Pollution: Focus, 2009, 9(5/6):439-447.
- [42] SAMUEL M P, SENTHILVEL S, MATHEW A C. Performance evaluation of environmentally compatible stormwater filtration systems [J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2014, 11(5):1327-1342.
- [43] KUS B, JOHIR M, KANDASAMY J, et al. Performance of granular medium filtration and membrane filtration in treating stormwater for harvesting and reuse [J]. Desalination and Water Treatment, 2012, 45(1-3):120-127.
- [44] 严煦世,范瑾初.给水工程[M].4版.北京:中国建筑工业出版社,1999.
- [45] SALMANI M H, VAKILI M, EHRAPOUSH M H. A comparative study of copper (ii) removal on iron oxide, aluminium oxide and activated carbon by continuous down flow method [J]. Journal of Toxicology, 2013, 5(8):150-155.
- [46] 丁卫,盛德洋,张晓健,等.活性碳-石英砂双层滤池去除氨氮和亚硝酸盐氮的特性[J].净水技术,2012,31(5):20-24. (YU Wei, SHANG Dexiang, ZHANG Xiaojian, et al. Characteristics of ammonia nitrogen and nitrite nitrogen removal with GAC-sand dual media filter processes [J]. Water Purification Technology, 2012, 31(5):20-24. (in Chinese))
- [47] ERTO A, GIRALDO L, LANCIA A, et al. A comparison between a low-cost sorbent and an activated carbon for the adsorption of heavy metals from water [J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2013, 224(4):1-10.
- [48] FUERHACKER M, HAILE T M, MONAI B, et al. Performance of a filtration system equipped with filter media for parking lot runoff treatment [J]. Desalination, 2011, 275(1/2/3):118-125.
- [49] GENZ A, KORNMÜLLER A, JEKEL M. Advanced phosphorus removal from membrane filtrates by adsorption on activated aluminum oxide and granulated ferric hydroxide [J]. Water Research, 2004, 38(16):3523-3530.
- [50] GENC-FUHRMAN H, WU P, ZHOU Y S, et al. Removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from polluted water using an iron based sorbent [J]. Desalination, 2008, 226(1/2/3):357-370.
- [51] BADRUZZAMAN M, WESTERHOFF P, KNAPPE D R U. Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH) [J]. Water Research,

- 2004,38(18):4002-4012.
- [52] GENZ A, KORNMUELLER A, JEKEL M. Advanced phosphorus removal from membrane filtrates by adsorption on activated aluminium oxide and granulated ferric hydroxide [J]. *Water Research*, 2004, 38 (16) : 3523-3530.
- [53] WU P, ZHOU Y S. Simultaneous removal of coexistent heavy metals from simulated urban stormwater using four sorbents: a porous iron sorbent and its mixtures with zeolite and crystal gravel [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2/3):674-680.
- [54] LI X Q, ELLIOTT D W, ZHANG W X. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects [J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Science*, 2006, 31(4):111-122.
- [55] SHI L N, ZHOU Y, CHEN Z, et al. Simultaneous adsorption and degradation of Zn(2+) and Cu (2+) from wastewaters using nanoscale zero-valent iron impregnated with clays [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(6):3639-3648.
- [56] FU F L, HAN W J, TANG B, et al. Insights into environmental remediation of heavy metal and organic pollutants: Simultaneous removal of hexavalent chromium and dye from wastewater by zero-valent iron with ligand-enhanced reactivity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 232:534-540.
- [57] CHANG M C, SHU H Y, HSIEH W P, et al. Using nanoscale zero-valent iron for the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil [J]. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 2005, 55(8):1200-1207.
- [58] HE F, ZHAO D Y. Preparation and characterization of a new class of starch-stabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39 (9) : 3314-3320.
- [59] ZHENG T H, ZHAN J J, HE J B, et al. Reactivity characteristics of nanoscale zerovalent iron-silica composites for trichloroethylene remediation [J]. *Environmental Science and Technology*, 2008, 42 (12) : 4494-4499.
- [60] RANGSIVEK R, JEKEL M R. Removal of dissolved metals by zero-valent iron (ZVI): kinetics, equilibria, processes and implications for stormwater runoff treatment [J]. *Water Research*, 2005, 39(17):4153-4163.
- [61] RANGSIVEK R, JEKEL M R. Natural organic matter (NOM) in roof runoff and its impact on the Fe⁰ treatment system of dissolved metals [J]. *Chemosphere*, 2008, 71 (1):18-29.
- [62] RANGSIVEK R, JEKEL M R. Development of an on-site Fe⁰ system for treatment of copper and zinc contaminated roof runoff [J]. *International Journal of Environment and Waste Management*, 2011, 8(3/4):353-365.
- [63] GAN L, ZUO J, XIE B, et al. Zeolite (Na) modified by nano-Fe particles adsorbing phosphate in rainwater runoff [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2012, 24 (11) : 1929-1933.
- [64] LI L, FAN M H, BROWN R C, et al. Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: a review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2006, 36(5):405-431.
- [65] NURMI J T, TRATNYEK P G, SARATHY V, et al. Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39 (5):1221-1230.
- [66] KASARANENI V K, SCHIFMAN L A. BOVING T B, et al. Enhancement of surface runoff quality using modified sorbents [J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2014, 2(7):1609-1615.
- [67] ZHANG Y, YANG S, WU J Q, et al. Preparation and characterization of lignocellulosic oil sorbent by hydrothermal treatment of populus fiber [J]. *Materials*, 2014, 7(9):6733-6747.
- [68] CHOI S B, WON S W, YUN Y S. Use of ion-exchange resins for the adsorption of the cationic part of ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 214:78-82.
- [69] BROWER J B, RYAN R L, PAZIRANDEH M. Comparison of ion-exchange resins and biosorbents for the removal of heavy metals from plating factory wastewater [J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31 (10) : 2910-2914.
- [70] XU X, CAO X, ZHAO L. Comparison of rice husk-and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: role of mineral components in biochars [J]. *Chemosphere*, 2013, 92(8):955-961.
- [71] KUMAR R, CHAWLA J. Removal of cadmium ion from water/wastewater by nano-metal oxides: a review [J]. *Water Quality, Exposure and Health*, 2014, 5 (4) : 215-226.
- [72] YUSOF A M, KEAT L K, IBRAHIM Z, et al. Kinetic and equilibrium studies of the removal of ammonium ions from aqueous solution by rice husk ash-synthesized zeolite Y and powdered and granulated forms of mordenite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1):380-385.

(收稿日期:2014-07-01 编辑:郑孝宇)