

刘小婷, 张翔凌, 沈俊, 等. 人工湿地常用填料及其不同改性方式对主要污染物净化效果研究进展[J]. 净水技术, 2025, 44(1): 16-25, 177.
LIU X T, ZHANG X L, SHEN J, et al. Research advances on common fillers and different modification modes of constructed wetlands for purification effectiveness of main pollutants[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(1): 16-25, 177.

人工湿地常用填料及其不同改性方式对主要污染物净化效果研究进展

刘小婷¹, 张翔凌^{2,*}, 沈俊², 赵辉¹, 李栩灏², 朱浩¹, 蒋晓霞², 钟嘉艺²

(1. 湖北省电力规划设计研究院有限公司, 湖北武汉 430040; 2. 武汉理工大学土木工程与建筑学院, 湖北武汉 430070)

摘要 【目的】 研究旨在探讨人工湿地中常用的 4 种填料(沸石、陶粒、石英砂、砾石)对水体中有机物、氮、磷及部分重金属离子的净化效果,并分析填料的改性技术对净化效能的提升作用,以期为人造湿地填料的选型及优化提供参考。【方法】 文章首先概述了填料的直接吸附、截留及为动植物和微生物提供生存基质等净化机理;详细分析了 4 种填料对不同污染物的净化效果。同时,综述了当前常用填料的改性技术,并探讨了这些技术在增强填料净化效果和拓宽应用范围方面的研究进展。【结果】 研究发现,各类填料因其固有的物理化学特性,在针对不同污染物的去除中展现出不同的效能。层状双金属氢氧化物覆膜改性、饱和盐改性、铁盐改性、酸改性等常用改性技术能够显著提高对特定污染物的去除率,增强填料的净化能力。【结论】 通过评估常见填料及其改性技术对水体中主要污染物的净化效果,发现不同填料和改性技术在净化效果上存在显著差异。因此,在选择人工湿地填料时,应根据目标污染物的种类和浓度,综合考虑填料的物理化学特性、成本及普适性等因素;通过改性技术提升填料的净化效果,可以进一步优化人工湿地的设计和运维,推动人工湿地技术在生态环境保护领域中的应用。

关键词 人工湿地 填料 净化效果 作用机理 改性方式

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)01-0016-11

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.01.003

Research Advances on Common Fillers and Different Modification Modes of Constructed Wetlands for Purification Effectiveness of Main Pollutants

LIU Xiaoting¹, ZHANG Xiangling^{2,*}, SHEN Jun², ZHAO Hui¹, LI Xuhao², ZHU Hao¹, JIANG Xiaoxia², ZHONG Jiayi²

(1. PowerChina Hubei Electric Engineering Co., Ltd., Wuhan 430040, China;

2. School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract [Objective] The purpose of this study is to investigate the purification effectiveness of four fillers commonly used in wetlands (i.e., zeolite, ceramsite, quartz sand and gravel) on major water pollutants removal (i.e., organic matter, nitrogen, phosphorus, and certain heavy metal ions). It also analyzes how filling modification techniques enhance purification efficiency, aiming to provide insights into the selection and targeted optimization of constructed wetland fillers. [Methods] Initially, the purification mechanisms of fillings, including direct adsorption, retention, and provision of a substrate for flora, fauna, and microorganisms, are outlined. Subsequently, a detailed analysis is conducted on the purification effectiveness of the four fillings against different pollutants. Meanwhile, a review of current filler modification techniques is presented, highlighting research progress in enhancing fillers purification effectiveness and broadening application scope. [Results] Each type of fillers has advantages in removal of different pollutants due to its inherent physicochemical properties. Common fillers modification techniques (layered double hydroxides coating modification, saturated salt modification, iron salt modification, acid modification, etc.) significantly improve the removal rates of

[收稿日期] 2023-11-05

[基金项目] 国家自然科学基金项目(31670541)

[作者简介] 刘小婷(1987—),女,硕士,工程师,研究方向为水环境生态修复、给排水工程设计。

[通信作者] 张翔凌(1976—),男,博士,教授,研究方向为水污染控制工程,E-mail:ZXLC@126.com。

specific pollutants and enhance the purification capacity of the fillers. [**Conclusion**] This study evaluates the purification effectiveness of common fillers and their modification techniques for major pollutants in water bodies. It is found that there are significant differences in purification effectiveness among different fillers and modification techniques. Therefore, when selecting fillers for artificial wetlands, comprehensive consideration should be given to factors such as the physicochemical properties, cost, and universality of the fillers, based on the types and concentrations of the target pollutants. Meanwhile, enhancing the purification effectiveness of fillers through modification techniques can further optimize the design and operation of constructed wetlands, promoting the application of constructed wetland technology in field of ecological environmental protection.

Keywords constructed wetland fillers purification effectiveness purification mechanism modification mode

人工湿地作为一种常见的污水处理系统,已被广泛应用于世界各地。我国在 20 世纪 80 年代引入人工湿地技术,并于 1990 年在深圳白泥坑建造人工湿地示范工程^[1]。据不完全统计,截至 2020 年底,全国人工湿地数量已达到 1 171 个,比 2015 年增加了 48%^[2]。另外,越来越多的研究及实践表明,除生活污水外,人工湿地系统对其他类型污水也有较好的处理效果,如垃圾渗滤液、电厂废水、养殖废水等。所以相对于处理费用高昂、操作流程复杂的传统活性污泥处理工艺,人工湿地系统作为替代工艺,满足廉价、简单、有效处理污水的要求。

按进水方式的不同,人工湿地可分为表面流人工湿地和潜流人工湿地。其中,潜流人工湿地包含水平潜流人工湿地和垂直潜流人工湿地。垂直潜流人工湿地中布水更为均匀且氧传质效率更高,使其在处理高浓度生化需氧量、氨氮废水时具有明显优势,然而这些条件也限制了反硝化和除磷的过程^[3]。为提高人工湿地对不同污染物的综合去除能力,尤其是对氮、磷的去除率,越来越多的研究倾向于采用组合人工湿地、组合填料以及对填料进行改性来达到这一目的^[4]。

填料在人工湿地中发挥着极其重要的作用,直接影响污水的处理效果。通常情况下,填料通过拦截、沉淀、过滤、吸附、络合等一系列理化过程去除水中的污染物^[5]。此外,在充当污染物去除媒介的同时,填料也能对人工湿地中水生植物起支撑作用、促进其生长,并且填料表面能为微生物提供生存场所,从而有利于生物膜的形成。采用人工湿地技术净化水体时,大部分污染物去除过程都发生在填料层中。

目前使用的填料种类虽多,但就其来源可分为 3 类:天然填料、工农业副产品及人工合成填料。天然填料主要为不需加工或稍做预处理便可直接用作

湿地系统的天然存在的材料,如砾石、土壤、沸石、麦饭石等;工农业副产品通常指在工农业生产过程中产生的残留物,例如钢渣、粉煤灰、石英砂、木屑、牡蛎壳、椰子壳等;人工合成填料是指工业合成或天然材料经过适当处理后的材料,包含轻质黏土、活性炭、陶粒等。不同填物理化性质不同,使其去除污染物的作用机理有所区别,导致不同填料的污染物净化效果差异较大。因此,本文综述了常见填料对水体中有机物、氮磷及部分重金属离子的净化效果和作用机理,总结了目前常用的填料改性方式,并对不同填料的净化效果和改性方式进行评估,旨在为人工湿地填料及其改性方式的选择提供有益参考。

1 人工湿地常用填料对水中主要污染物的净化效果

1.1 人工湿地常用填料

人工湿地的填料在选取时主要考虑以下因素:①取材方便,价格低廉,具有可再用性;②机械强度高,不易磨损;③粒径大小均匀,水头损失小;④比表面积大,孔隙率高,吸附能力强;⑤对人体、植物和微生物无害,化学性质稳定。

由于我国各地气候、环境等因素存在差异,人工湿地系统所选用的填料也不尽相同。全国各地与人工湿地填料相关的规范和标准如表 1 所示。

由表 1 可知,目前人工湿地中应用较广泛的填料包括砂石、沸石、煤渣、钢渣、砾石、碎瓦片、麦饭石、煤灰渣、页岩、活性炭、陶粒等。参考现行相关规范和标准,结合填料的成本及普适性综合考虑,沸石、陶粒、砾石、石英砂使用较多,因此本文重点对这 4 种常用填料进行论述。

1.2 人工湿地常用填料对主要污染物的净化效果及其作用机理

1.2.1 沸石

沸石可分为天然沸石、活化沸石和人工合成沸

表 1 国内不同地区推荐使用的填料种类

Tab. 1 Types of Recommended Fillers in Different Regions at Home

标准范围	填料种类	参考规范、标准
城镇建设工程行业标准	石灰石、火山岩、沸石、页岩、陶粒、炉渣、无烟煤等	《污水自然处理工程技术规程》(CJJ/T 54—2017)
天津地标	石灰石、沸石、页岩、陶粒、矿渣、炉渣等	《天津市人工湿地污水处理技术规程》(DB/T 29—259—2019)
上海地标	砾石、沸石、钢渣、石灰高炉矿渣、碎石、粗砂、石英砂	《人工湿地污水处理技术规程》(DG/TJ 08—2100—2012)
江苏地标	石灰石、矿渣、蛭石、沸石、砂石、高炉渣、页岩等,碎砖瓦、混凝土块经过加工、筛选后也可作为填料使用	《有机填料型人工湿地污水处理技术规程》(DGJ32/TJ 168—2014)
浙江地标	天然材料如碎石、砾石、粗砂、火山岩、沸石和人工材料如矿渣、炉渣、陶粒等;加工和筛选的碎石瓦、混凝土块等材料	《人工湿地处理分散点源污水工程技术规程》(DB33/T 2371—2021)
广东地标	花岗岩碎石、粗砂	《水解酸化人工湿地无动力污水处理工程技术规范》(DB44/T 1995—2017)
安徽地标	砂砾、沸石、石灰石、页岩、陶粒等	《生活污水处理厂尾水人工湿地工程技术规范》(DB34/T 4384—2023)
山东地标	砾石、碎石、石英砂、石灰石、火山岩、沸石、矿渣、炉渣、陶粒、塑料等天然和人工材料	《人工湿地水质净化工程技术指南》(DB37/T 3394—2018)
云南地标	石灰石、砾石、沸石、卵石、陶粒	《高原湖泊区域人工湿地技术规范》(DB53/T 306—2010)
宁夏地标	砾石、粗砂	《农村生活污水处理技术规范》(DB64/T 699—2011)
青海地标	河沙、石英砂、砾石、卵石、石灰石、沸石、蛭石、页岩、花岗岩、陶粒、矿渣、无烟煤、草炭等,宜采用砂石搭配	《河湟谷地人工湿地污水处理技术规范》(DB63/T 1350—2015)

石。天然沸石是由火山岩和含碱性地下水的灰分层之间反应形成。已知的天然沸石有 80 多种,其中斜发沸石储量最丰富。活化沸石由天然沸石经多种特殊工艺活化而成,具有更强的吸附性能。此外,通过模拟天然沸石的形成条件可合成人造沸石。沸石多孔结构的骨架决定其具有较强的吸附能力,因此,被广泛应用于水体净化领域。

研究表明,沸石对化学需氧量(COD_{Cr})的去除能力较强。如 Detho 等^[6]试验发现,沸石能有效去除橡胶工业废水中的 COD_{Cr} ,且具有成本优势。英河^[7]研究了火山岩和沸石对 COD_{Cr} 的吸附性能,发现 COD_{Cr} 初始质量浓度为 412.5 mg/L 时,沸石对 COD_{Cr} 吸附量优于火山岩,这主要得益于沸石较小的粒径、较大的比表面积和多孔结构的骨架。Mekki 等^[8]发现沸石对有机污染物的吸附作用与孔径与孔结构密切相关。

沸石对氨氮也有较好去除效果。张璐等^[9]选取了粒径为 2~4 mm、孔隙率>50%、比表面积为 7.55 m^2/g 的沸石探究吸附温度、废水 pH 对沸石去除氨氮的影响,发现在 5~45 $^{\circ}\text{C}$ 时,沸石对氨氮的去除率基本无明显变化,说明沸石应用于人工湿地脱

氮时,气候变化对填料吸附氨氮效果影响较小,其作用主要在于植物及微生物对温度的敏感性;当废水呈酸性、中性和弱碱性时(pH 值为 2.74~8.83),氨氮的去除率基本保持不变,但当废水呈强碱性时,去除率明显上升,所以使用沸石填料人工湿地去除氨氮时,可对进水适当预处理,提高净化效果。马容真等^[10]研究发现,随着沸石占比增加,氨氮的去除效果得以增强。由于沸石具有发达的孔隙,可为微生物提供良好生长环境,从而增加硝化细菌和反硝化细菌数量;且沸石自身具备较强的吸附与阳离子交换性能,在氨氮去除中发挥了重要作用。

沸石对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等具有较好处理效果。杨明慧等^[11]以上天梯矿区的 7 种沸石为试验原料,发现在 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 质量浓度为 2.5~250 mg/L, pH 值<5 时,最佳吸附量分别为 25.39、20.97、21.42 mg/g。张晓等^[12]研究天然沸石吸附重金属离子的作用机理,发现其对重金属离子吸附能力大小排序为 $\text{Pb}^{2+}>\text{Cu}^{2+}>\text{Cd}^{2+}>\text{Zn}^{2+}$;且天然沸石的吸附量随溶液 pH 的增大而增大,对重金属的吸附过程更符合准二级动力学; Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 的吸附过程符合 Freundlich 吸附等温线, Cd^{2+} 的吸附过程

更接近 Langmuir 吸附等温线。

但多数研究表明,沸石对磷的吸附能力不强。谢勇丽等^[13]对比了4种人工湿地填料(火山石、陶粒、沸石、砖渣,粒径均为2~6 mm)对磷的吸附效果,发现沸石对磷的饱和吸附量和吸附强度均较低。徐丽等^[14]发现,沸石的四面体结构具有负电性,处理磷酸根等阴离子较为困难,需通过沸石与其他材料结合提高对阴离子的吸附能力。

1.2.2 陶粒

陶粒是以黏土、粉煤灰等为原料,经烘干、制粉、成球等一系列加工工艺制成的球形、椭圆形或不规则的粒状人工填料。陶粒表面具有发达的微孔结构和较大的比表面积,因此,吸附能力优良。此外,微孔结构也易于微生物繁殖挂膜,有利于污染物的生物降解。

陶粒因其表面结构的特点,对 COD_{Cr} 的去除能力较为突出。金莉等^[15]选取3种填料(页岩、陶粒、无烟煤,粒径均为3~6 mm)分别应用于模拟人工湿地并对比了 COD_{Cr} 的去除效果,发现原水 pH 值为7.85、 COD_{Cr} 质量浓度为480~500 mg/L,采用间歇运行方式时,陶粒对 COD_{Cr} 的去除率最高,而页岩和无烟煤对 COD_{Cr} 的去除率仅有15.3%和11.8%。支莹等^[16]采用粉煤灰制备陶粒并用于市政污水处理,发现陶粒大量吸附污水中的微生物,形成生物膜对有机物进行降解,使得 COD_{Cr} 大幅下降,在水力停留时间为24 h时,去除率最终达到83.57%。

陶粒对氨氮和总磷(TP)也具有一定的去除效果。赵东源等^[17]研究了6种人工湿地常用填料(粗砂、沸石、陶粒、陶瓷滤料、页岩、石灰石,粒径为2~4 mm)对氨氮的吸附效果,发现在相同进水浓度下,沸石和陶粒的饱和吸附量远高于另外4种,但陶粒对氨氮的饱和吸附量仍低于沸石;氨氮在陶粒上的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型。赵东源等^[18]以粗砂、沸石、陶粒、陶瓷滤料、页岩、石灰石作为人工湿地填料,分别研究其对磷的去除效果,发现6种单一基质对TP吸附效果由大到小依次为沸石、陶瓷滤料、石灰石、陶粒、页岩、粗砂。这主要源于陶粒的氧化钙含量较低,不利于对磷的化学吸附。

研究表明,陶粒对部分重金属离子具有良好的去除效果。Yuan 等^[19]以膨润土、金属铁和活性炭为原料,在800℃的 N_2 环境下烧结制备氧化亚铁/

活性炭陶粒;当陶粒投加量为5~10 g/L、溶液初始pH值为3.0~5.7、初始 Pb^{2+} 质量浓度为50~200 mg/L时,对 Pb^{2+} 的去除率达到了99%以上。王丽芳等^[20]以硅藻土为主要原料,采用湿式研磨和高温煅烧工艺制备硅藻土基多孔陶粒,发现当陶粒用量达到10 g/L, Cu^{2+} 去除率为92.4%;作用机理主要包括表面络合反应以及一定量的离子交换反应。

1.2.3 石英砂

石英砂是在石英石加工过程中产生的小颗粒非金属矿物质,主要成分是 SiO_2 (90%~99%),密度为2.65 g/cm³。由于石英砂具有无杂质、抗压耐磨、机械强度高、化学性能稳定、截污能力强等特性,其已作为净水材料被广泛应用于水处理行业。

高续涛等^[21]采用粒径为2~5 mm的石英砂填料模拟人工湿地系统对 COD_{Cr} 去除效果开展研究,发现当进水 COD_{Cr} 平均质量浓度为556 mg/L时,去除率达66.86%,且 COD_{Cr} 的净化效果随石英砂填料层厚度增加而增强。

Greenway^[22]进行了一项长期的研究,发现石英砂作为人工湿地填料对总氮(TN)的去除效果从初始的60.1%上升至运行3年后的93.4%,且在TP进水质量浓度为20~30 mg/L时,石英砂填料人工湿地的去除率要优于按不同质量比装填石英砂与生物炭混合填料的人工湿地。万琼等^[23]选取了石灰石、无烟煤、沸石、陶粒、石英砂5种人工湿地填料,考察其在不同温度、pH等条件下对TP的吸附效果,发现石英砂对TP的吸附效果较好,但随着反应温度的升高,吸附能力逐渐降低;在pH值为7时具有最大的吸附量。

石英砂比表面积小、表面光滑,当水体中主要含有重金属离子时,石英砂的净水能力十分有限。廉铭铭等^[24]发现,经石英砂(70~140目)在恒温振荡器中以25℃、250 r/min处理2 h,高浓度废水中 Pb^{2+} 质量分数由1050 mg/kg降低至1041 mg/kg,低浓度废水中 Pb^{2+} 质量浓度由688 μg/L降至228 μg/L,对 Pb^{2+} 的去除率分别为0.8%和66.9%;石英砂对水中 Pb^{2+} 具有一定的去除能力,但并不突出。

1.2.4 砾石

砾石是指由暴露在地表的岩石经过风化作用形成的平均粒径小于64 mm的碎屑;主要化学成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 。由于砾石具有较高的水力渗透系数

($3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$ m/s), 且在世界范围内广泛分布、无毒无害, 已成为人工湿地的常用填料。

高旺等^[25]采用砾石填料人工湿地对小区雨水径流进行处理, 发现当其中的 COD_{Cr} 、氨氮、TN、TP 浓度较低时, 湿地系统的净化效果较好。于婧^[26]研究了不同填料(砾石、炉渣、铁碳微电解填料)的无植物人工湿地对生活污水的处理效果, 结果表明, 水力停留时间为 7 d 时, 砾石填料人工湿地对 COD_{Cr} 、氨氮、TN 的去除效果均优于其他 2 种, 而对 TP 的去除效果则逊于含铁碳微电解填料的人工湿地。

研究表明, 砾石对磷的吸附能力一般。刘霄等^[27]选用页岩、陶粒和砾石 3 种填料进行对磷的等温吸附和吸附动力学试验, 发现砾石对磷的吸附能力不佳。此外, 研究证明, Freundlich 等温吸附方程能更好描述砾石对磷的吸附, 其属于多分子层的物理吸附。

同时, 砾石对氮素的去除作用也不突出。汪文飞等^[28]对比研究了 6 种填料(粒径均为 0.25~0.85 mm)对初始质量浓度为 5~100 mg/L 的氨氮吸附特性, 吸附量排序为生物炭>砾石>无烟煤>瓷砖>混凝土渣>红砖, 除了生物炭(0.512 mg/g), 其他 5 种填料对氨氮的吸附能力差异较小(0.234~0.311 mg/g, 砾石为 0.311 mg/g)。何强等^[29]以陶粒(3~5 cm)、石英砂(1 cm)和砾石(2~3 cm)3 种人工湿地填料为研究对象, 分别检测对初始质量浓度为 8 mg/L 的氨氮吸附性能, 发现陶粒的饱和吸附量高达 63.55 mg/g, 砾石的饱和吸附量为 31.77 mg/g, 但随后砾石和石英砂材料出现解吸现象。

值得注意的是, 有学者提出砾石在去除部分重金属离子方面具有较好的效果。Sizirici 等^[30]研究发现, 在含有单一金属溶液(10 mg/L)的样品中, 砾石对其去除效果排序为: Cu^{2+} (98.00%) > Fe^{2+} (87.50%) > Zn^{2+} (76.05%) > Ni^{2+} (36.38%), 在 pH 值为 7 的垃圾渗滤液中(含有 14 mg/L Fe^{2+} 、21 mg/L Cu^{2+} 、9 mg/L Ni^{2+} 和 23 mg/L Zn^{2+}) 排序为 Cu^{2+} (98.30%) > Fe^{2+} (83.00%) > Zn^{2+} (48.00%) > Ni^{2+} (27.32%); 同时发现, 金属阳离子在砾石表面的吸附遵循二级动力学过程。

通过上述 4 种常用填料对污水中 COD_{Cr} 、氮、磷以及重金属离子去除效果的综述可以发现, 沸石有利于微生物的生长, 对 COD_{Cr} 、氮和部分重金属离子

去除率较高, 但除磷效果一般; 陶粒对 COD_{Cr} 、部分重金属离子去除效果较好, 对氮、磷则有待提升; 石英砂廉价易得, 对水中主要污染物均具有一定的去除效果, 但并不突出; 砾石对 COD_{Cr} 及部分重金属离子去除效果较好, 而脱氮除磷效果较差。因此, 常用填料仍存在不足之处, 制约人工湿地净化效果的进一步提升。

2 几种常见填料改性方法

由于传统填料在运行过程中, 普遍存在去污能力降低、易饱和以及内部孔隙易堵塞等问题, 开发新型高效的改性填料具有良好的发展前景。针对不同的污染物类型, 填料改性后的净化路径也有所不同, 因此, 可采用不同的改性手段以发挥最大的提升效果。目前针对填料的改性方法主要有: 磁改性、酸改性、层状双金属氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)覆膜改性、饱和盐改性、官能团改性以及其他改性方式^[31]。

2.1 沸石改性

2.1.1 LDHs 覆膜改性

阴离子型 LDHs 是由带正电荷的金属氢氧化物和层间填充可交换阴离子所构成的层柱状化合物, 具有较大的比表面积以及比阴离子交换树脂更高的离子交换能力。已有学者发现将其覆膜于沸石表面可增强对污染物的去除效果。张翔凌等^[32]采用 LDHs 对沸石进行覆膜改性, 在碱性条件下采用水热-共沉淀法制备了 FeZn-LDHs、CoZn-LDHs 和 AlZn-LDHs 3 种 Zn-LDHs 改性沸石, 其中 FeZn-LDHs 改性沸石的净化效果最好, 在水力负荷为 65 L/($\text{m}^2 \cdot \text{d}$)、水力停留时间为 24 h 时对 TP、溶解态总磷(TDP)、溶解态反应性磷(SRP)的平均去除率均超过 75%, 分别是改性前的 2.2、2.9、4.3 倍; 同时发现改性沸石的吸附特性符合准二级吸附动力学模型。

2.1.2 官能团改性

沸石表面负电荷吸附各类官能团, 可通过改变沸石表面电负性、增加官能团以增强去除污染物能力。Xie 等^[33]以粉煤灰为原料合成沸石, 并对其进行了壳聚糖改性, 结果表明, 与原沸石相比, 改性后沸石对磷酸盐的去除能力有所提高, 在 25 °C 时去除率达 90% 以上, 对磷酸盐的最大吸附量为 4.05 mg/g; 负载壳聚糖增加了沸石表面的 Zeta 电位, 增强其对

带负电荷磷酸盐离子的吸引力,进而提高沸石对磷酸盐的去除能力。Şenol 等^[34]研究了交联壳聚糖-沸石的复合吸附剂去除水中 Pb^{2+} 的性能,结果表明,复合吸附剂对 Pb^{2+} 具有优异的吸附性能;在 pH 值为 4.5、复合吸附剂量为 5 g/L、 Pb^{2+} 初始质量浓度为 1 000 mg/L、吸附 24 h 时,最大吸附量为 275 mg/L。

2.1.3 磁改性

磁改性是指将磁性材料和沸石进行组合,利用磁性在外加磁场的作用下,实现沸石与水体的快速分离,便于回收。Sugawara 等^[35]以粉煤灰、NaOH、 FeCl_3 为原料,采用共沉淀法合成了磁性沸石,试验发现针对质量浓度为 0.8 mg/L 的氨氮溶液,最大去除率可达 83.4%;且在流速为 0.5 m/s、磁场为 2 T 的条件下,可对 99.8% 的改性沸石进行磁分离,大大提高了改性沸石的重复使用率。

2.1.4 其他改性方法

学者还采用其他方式对沸石进行改性,以增强其去除污染物的能力。Wang 等^[36]合成了镧改性粉煤灰沸石,用于吸附浅水湖泊沉积物中释放的磷组分,经过 28 d 的沉积物岩心培养试验,TP 和可溶-活性磷释放量平均降低了 81.1% 和 86.9%。Beatriz 等^[37]采用水热法制备 X 型沸石,并用 CaCl_2 改性,发现改性后的沸石可去除废水中 95% 的 PO_4^{3-} ,24 h 内释放率为 13%~24%。

2.2 陶粒改性

2.2.1 LDHs 覆膜改性

通过 LDHs 表面覆膜同样可增强陶粒的去除能力。郭露等^[38]分别利用 3 种二价金属化合物和 3 种三价金属化合物,采用水热共沉淀法在碱性条件下对陶粒进行 LDHs 覆膜改性,得到 9 种不同类型的改性陶粒并进行除磷试验;结果表明,在进水 TP 质量浓度 1.51~2.25 mg/L、水力负荷为 250 L/($\text{m}^2 \cdot \text{d}$)、水力停留时间为 12 h 时,9 种改性陶粒均能有效提高磷素的净化效果,平均去除率在 90% 以上;ZnFe-LDHs 改性陶粒对 TP 的平均去除率最高可达 95.87%,与未改性陶粒相比提高近 10%。张翔凌等^[39]发现,Zn²⁺ 参与合成的 LDHs 覆膜改性陶粒表面更有利于微生物附着,改性增强了微生物对有机物的代谢过程;且 Zn²⁺ 提高了微生物酶活性,对微生物的硝化反应起到促进作用。

2.2.2 官能团改性

已有学者对陶粒进行官能团改性,以提高其去

污性能。王静^[40]对比了未改性滤料与壳聚糖改性滤料对硝酸盐氮、氨氮的处理效果,发现壳聚糖改性陶粒对硝酸盐氮、氨氮的去除率均达到改性前的 1.5 倍,但针对氨氮的去除效果不如沸石。彭惠等^[41]采用水热法对陶粒分别进行碳改性和铁/碳改性,以增加陶粒的比表面积和有机官能团种类;试验发现改性后陶粒吸附性能明显提高,且碳改性陶粒的吸附效果优于铁/碳改性,其在初始磷质量浓度为 5 mg/L、pH 值为 6、陶粒投加量为 0.03 mg/L 的条件下,35 °C 下吸附 8 h,磷的去除率达到 97.28%,而未改性时去除率不到 70%。

2.2.3 其他改性方法

Liu 等^[42]采用镧改性陶粒去除废水中的磷酸盐,发现改性陶粒具有较高的磷酸吸附量,吸附过程可用 Langmuir 等温模型和准二级动力学模型描述;此外还发现改性陶粒具有广泛的 pH 适用范围,在阴离子 (Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-}) 存在时具有良好的选择性吸附性能,且在连续 5 次吸附-脱附循环操作中表现出优异的可回收性和可分离性。王鹤名^[43]采用 Al^{3+} 和 Ca^{2+} 在碱性条件下对普通陶粒进行改性处理,发现改性陶粒在 18~20 °C 对磷酸盐的平均去除率超过 80%,而普通陶粒去除率仅为 50% 左右。

2.3 石英砂改性

2.3.1 LDHs 覆膜改性

何春艳等^[44]采用水热-共沉淀法制备了 ZnAl-LDHs 和 ZnFe-LDHs 改性石英砂,ZnAl-LDHs 和 ZnFe-LDHs 改性沸石,通过试验发现供试的 4 种 Zn-LDHs 负载改性填料对 Cr(VI) 均具有良好的去除效果;其中,ZnAl-LDHs 负载改性石英砂的去除效果最好,吸附量是未改性石英砂的 4 倍以上。薛钰^[45]采用氯系和碳酸系的 MgAl-LDHs 覆膜改性石英砂,发现改性提高了对 Cd^{2+} 的净化效果,同时也促进填料表面微生物的生长,进一步增强微生物对 Cd^{2+} 的去除。

2.3.2 饱和盐改性

饱和盐溶液中高浓度的 Na^+ 增加了填料可交换离子的数量,进而提升填料的去除污染物能力,众多学者致力于用饱和盐溶液改性的方法对填料进行改性。文心远^[46]采用饱和 NaSiO_3 溶液改性天然石英砂,改性石英砂的除锰效果相较天然石英砂有较大幅度的提升,运行至 17 d 时出水达标,并在试验周

期内出水中 Mn^{2+} 保持稳定,在不投加氧化剂的条件下能满足实际水体的除锰要求,具有一定的工程应用价值。

2.3.3 铁盐改性

铁盐常被用于石英砂改性,以改善颗粒表面的性能,增强对水体中污染物的去除效果。杨晓妮等^[47]采用三氯化铁作为改性剂对石英砂进行改性,发现改性石英砂对 COD_{Cr} 的去除率高于普通石英砂。叶雪松^[48]制备了负铁石英砂、负铁锰砂 I、负铁锰砂 II、负铁锰砂 4 种改性填料,在 $100 \mu\text{g/L}$ 和 $500 \mu\text{g/L}$ 2 个不同初始质量浓度中,改性填料的除 $\text{As}(\text{III})$ 能力排序为负铁石英砂>负铁锰砂 I>负铁锰砂 II>天然锰砂>石英砂,未改性石英砂和锰砂对水中的 $\text{As}(\text{III})$ 几乎没有去除能力。

2.4 砾石改性

2.4.1 酸改性

砾石经过酸处理,可有效增大比表面积和孔径,提升去除性能。王媛等^[49]采用酸活化法处理天然砾石,发现酸改性砾石对高质量浓度磷 (100 mg/L) 去除率达 76.92%;与氢氧化钙协同作用,当 pH 值为 9 时磷的去除率为 99.57%;改性砾石协同电凝聚法去除高浓度磷,在 pH 值为 7 时磷的去除率达到 99.75%,残留磷质量浓度仅为 0.25 mg/L 。与单一砾石或砾石协同氢氧化钙的除磷方法相比,改性砾

石协同电凝聚法除磷方法更具优势。

2.4.2 铁盐改性

Sizirici 等^[50]对比了有无氧化铁涂覆的砾石对铁、镍、锌等重金属离子的去除效果,发现氧化铁涂覆砾石材料具有更多的表面缺陷和反应位点,其重金属去除效果得到一定程度的提升;与未改性的材料相比,铁氧化物改性材料的离子去除效率显著提高。

3 人工湿地填料净化效果及其改性方式评价

以上总结了 4 种常用人工湿地填料及其不同改性方式对污水中 COD_{Cr} 、氮素、磷素以及部分重金属离子的去除效果。不同填料对不同类型污染物的去除机理不同,因而相应的改性方式也有所不同。填料对 COD_{Cr} 的去除方式主要是吸附截留及微生物作用,因此常用改性方法为增大填料比表面积;对于氮磷的去除,改性方法常用增大比表面积以利于微生物附着,负载更多的活性金属阳离子以增强氨氮与填料中阳离子的交换能力,以及金属阳离子与水中磷酸盐反应形成沉淀;而对于重金属离子的去除,可通过增加填料的官能团活性位点及其交换和吸附能力以提高去除能力。

表 2 对比和评价了上述 4 种填料对主要污染物以及部分重金属离子的去除效果,并列举了常见的几种改性方式(评价等级依次为优、良、中、差)。另外,表 3 总结了 4 种常见改性方式的作用原理及特点。

表 2 4 种常用人工湿地填料净化效果及其改性方式

Tab. 2 Purification Effectiveness and Modification Modes of 4 Common Fillers in Constructed Wetlands

人工湿地 常用填料	净化效果			重金属污染物	改性方式
	COD_{Cr}	氮	磷		
沸石	优	优	中	对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等处理效果较好	LDHs 覆膜改性,官能团改性,磁改性
陶粒	优	良	中	对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 等处理效果较好	LDHs 覆膜改性,官能团改性
石英砂	良	中	良	对 Pb^{2+} 处理效果较好	LDHs 覆膜改性,饱和盐改性,铁盐改性
砾石	良	中	差	对 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 等处理效果优良	酸改性,铁盐改性

4 结论与展望

本文综述了常用的 4 种人工湿地填料对有机污染物、氮、磷和部分重金属离子的去除能力,并对其进行效果评估,以利于针对水体中不同类型的污染物,选择较为合适的人工湿地填料。同时,本文还总结了目前常见的填料改性方式,通过改性使人工湿地填料具有更为广泛的适用性。主要结论与展望如下。

(1) 当水体中 COD_{Cr} 为主要污染物时,可以选

用沸石或陶粒作为主要的人工湿地填料,以达到更好的净化效果;当水体中氮素含量较高时,可选择沸石作为填料;以磷素为主要去除对象时,可选择石英砂作为填料。对于含重金属离子污水,不同人工湿地填料具有不同的净化效果,但可通过适当改性增强对重金属离子的交换能力。

(2) 针对天然填料进行改性,其目的主要是改变填料的理化性质,使之比表面积更大、吸附能力更强、阳离子数量和官能团活性位点更多。当前常见

表 3 几种常见改性方式的作用原理及其特点
Tab. 3 Principles and Characteristics of Several Common Modification Modes

改性方式	工艺原理	特点
LDHs 覆膜改性	结合 LDHs 与填料自身优势,同时增大填料比表面积,提高填料吸附性	提高了填料去污能力,尤其对重金属离子去除效果突出;但对设备要求较高
官能团改性	增加填料表面官能团数量、种类,以及改变填料表面电负性	提高了对氮、磷、重金属离子的去除效果;但改性时间较长
饱和盐改性	饱和盐溶液中高浓度的 Na^+ 可增加填料可交换离子的数量	提高了填料对重金属离子的去除效果;但适用范围较窄
铁盐改性	与填料中的阳离子进行离子交换,增大填料孔径,或使填料表面羟基化	去除性能得以提升;但可能会改变填料骨架,甚至产生不同的多孔结构;且在碱性条件下易释放磷
磁改性	磁性材料与填料结合,使填料具有磁性,便于回收	磁效应可诱导微生物酶合成、增强酶活性,提高微生物降解速率和填料回收利用率;但填料比表面积、总孔体积和微孔体积会减小
酸改性	H^+ 取代填料中的金属阳离子,增大比表面积、孔径	改性流程简单,去除效果好;但耗时较长,易破坏填料晶体结构,且在改性过程中产生废气和废液,有造成二次污染的风险

的改性方式包括针对填料表面的改造,如负载 LDHs 覆膜、壳聚糖等材料;采用酸、碱改性以去除或取代填料中金属阳离子,并增大其比表面积和孔径;填料与磁性材料相结合,在增强去除效果的同时,也便于回收与再利用。

(3)常用的 4 种人工湿地填料中,沸石较为突出,对各类污染物均有一定的去除效果,对沸石进行 LDHs 覆膜改性、官能团改性以及磁改性可提升其净化效果;陶粒去除污染物效果较均衡,同时具有很好的改性潜力,可推荐采用 LDHs 覆膜改性、官能团改性以及镧改性、碱改性等方式进行改性;石英砂和砾石作为人工湿地填料单独使用时效果不突出,但其来源广泛,成本较低,可以采用饱和盐改性、铁盐改性、酸改性等改性方式提高其去污能力。

(4)对填料进行改性以提高其吸附容量,增加人工湿地适用范围,减缓填料堵塞进程,是应对未来水体污染物多样化和人工湿地推广难题的有效手段。同时,人工湿地与其他处理技术相结合将成为未来的发展趋势,这也对填料的选择提出新的更高要求;应着重对目前已开发的各类填料性能进行评估归纳,建立健全数据库,以利于填料的合理选择和人工湿地的规范设计。

参考文献

[1] 成水平,王月圆,吴娟. 人工湿地研究现状与展望[J]. 湖泊科学, 2019, 31(6): 1489-1498.
CHENG S P, WANG Y Y, WU J. Advances and prospect in the studies on constructed wetlands[J]. Journal of Lake Sciences,

2019, 31(6): 1489-1498.
[2] 祝惠, 阎百兴, 王鑫壹. 我国人工湿地的研究与应用进展及未来发展建议[J]. 中国科学基金, 2022, 36(3): 391-397.
ZHU H, YAN B X, WANG X Y. Progress in research and applications of constructed wetlands in China and suggestions for future development [J]. Bulletin of National Natural Science Foundation of China, 2022, 36(3): 391-397.
[3] WANG Y T, CAI Z Q, SHENG S, et al. Comprehensive evaluation of substrate materials for contaminants removal in constructed wetlands [J]. Science of the Total Environment, 2020, 701: 134736. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134736.
[4] DELL'OSBEL N, COLARES G S, OLIVEIRA G A, et al. Hybrid constructed wetlands for the treatment of urban wastewaters: Increased nutrient removal and landscape potential [J]. Ecological Engineering, 2020, 158: 106072. DOI: 10.1016/J.ECOLENG.2020.106072.
[5] MURTAZA G, AHMED Z, DAI D Q, et al. A review of mechanism and adsorption capacities of biochar-based engineered composites for removing aquatic pollutants from contaminated water[J]. Frontiers in Environmental Science, 2022 (10): 2155. DOI: 10.3389/fenvs.2022.1035865.
[6] DETHO A, KADIR A A, ROSLI M A. Zeolite as an adsorbent reduces ammoniacal nitrogen and COD in rubber processing industry effluents[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2023, 234(11): 677. DOI: 10.1007/s11270-023-06704-y.
[7] 英河. 生活污水中氮、磷、COD 污染的植物修复研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.
YING H. Research on phytoremediation treatment for nitrogen, phosphorus and COD in domestic wastewater [D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2020.
[8] MEKKI A, BOUKOUSSA B. Structural, textural and toluene adsorption properties of microporous-mesoporous zeolite omega synthesized by different methods [J]. Journal of Materials

- Science, 2019, 54(11): 8096–8107.
- [9] 张璐, 杨忆新, 罗明生, 等. 天然沸石去除煤化工废水中氨氮的研究[J]. 工业水处理, 2018, 38(7): 46–49.
ZHANG L, YANG Y X, LUO M S, et al. Research on natural zeolite for the removal of ammonia nitrogen from coal chemical wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2018, 38(7): 46–49.
- [10] 马容真, 郝庆菊, 翁思佳, 等. 基质填充方式对铁碳-沸石人工湿地水质净化的影响[J]. 环境科学学报, 2023, 43(9): 130–141.
MA R Z, HAO Q J, WENG S J, et al. Effects of substrate filling method on water purification in ferric-carbon and zeolite constructed wetland[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2023, 43(9): 130–141.
- [11] 杨明慧, 刘意, 卢荣洪, 等. 上天梯沸石对重金属离子的吸附性能及其对污染土壤的修复[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(6): 79–87.
YANG M H, LIU Y, LU R H, et al. Adsorption capacity of zeolite shangtianti to heavy metal ions and remediation of contaminated soil[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(6): 79–87.
- [12] 张晓, 陈刚, 陈晨, 等. 天然沸石去除多种重金属的特性研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(8): 84–91.
ZHANG X, CHEN G, CHEN C, et al. Removal of multiple heavy metals from solution using natural zeolite[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2020(8): 84–91.
- [13] 谢勇丽, 曾霞, 张红梅. 四种人工湿地基质对磷的吸附特性研究[J]. 环境科学与管理, 2020, 45(3): 99–103.
XIE Y L, ZENG X, ZHANG H M. Adsorption characteristics of four kinds of constructed wetland substrate on phosphorus[J]. Environmental Science and Management, 2020, 45(3): 99–103.
- [14] 徐丽, 徐子祥. 沸石的改性工艺及其吸附除磷特性研究[J]. 工业水处理, 2021, 41(9): 135–139.
XU L, XU Z X. Modification process of zeolite and its phosphorus adsorption characteristics[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(9): 135–139.
- [15] 金莉, 沈葵忠, 房桂干, 等. 人工湿地系统处理化机浆废水小试研究[J]. 黑龙江造纸, 2011, 39(1): 4–7.
JIN L, SHEN K Z, FANG G G, et al. The small-scale experiments of the utilization of constructed wetland in the treatment of pulp and paper wastewater[J]. Paper Technology and Application, 2011, 39(1): 4–7.
- [16] 支莹, 余江, 古燕琴, 等. 粉煤灰制备生物陶粒及其在污水处理中应用研究[J]. 水处理技术, 2016, 42(2): 72–75.
ZHI Y, YU J, GU Y Q, et al. Research on ceramic made from fly ash and its application in purifying sewage[J]. Technology of Water Treatment, 2016, 42(2): 72–75.
- [17] 赵东源, 张生, 赵胜男, 等. 人工湿地基质组合去除氨氮方案筛选及影响因素的动力学分析[J]. 水资源与水工程学报, 2018, 29(4): 121–126.
ZHAO D Y, ZHANG S, ZHAO S N, et al. Screening of ammonia nitrogen removal schemes from construct wetland matrix and dynamic analysis of influencing factors[J]. Journal of Water Resources and Water Engineering, 2018, 29(4): 121–126.
- [18] 赵东源, 张生, 赵胜男, 等. 基于除磷效果的人工湿地基质组合筛选及影响因素的动力学分析[J]. 环境污染与防治, 2018, 40(10): 1085–1089.
ZHAO D Y, ZHANG S, ZHAO S N, et al. Screening of construct wetland matrix combinations base on phosphorus removal efficiency and kinetics analysis of different effect factors[J]. Environmental Pollution and Control, 2018, 40(10): 1085–1089.
- [19] YUAN L, ZHI W, XIE Q, et al. Lead removal from solution by a porous ceramsite made from bentonite, metallic iron, and activated carbon[J]. Environmental Science; Water Research and Technology, 2015, 1(6): 814–822.
- [20] 王丽芳, 黄健平, 陈泓烨, 等. 硅藻土基多孔陶粒的制备及其对 Cu^{2+} 的吸附机制研究[J]. 河南化工, 2023, 40(8): 12–15.
WANG L F, HUANG J P, CHEN H Y, et al. Preparation of diatomite based porous ceramsite and its adsorption mechanism research for Cu^{2+} [J]. Henan Chemical Industry, 2023, 40(8): 12–15.
- [21] 高续涛, 李振灵, 丁彦礼, 等. 不同结构的人工湿地系统对溶解性有机物去除效率的研究[J]. 环境科学学报, 2019, 39(10): 3449–3457.
GAO X T, LI Z L, DING Y L, et al. Study on removal efficiency of dissolved organic compounds in constructed wetland systems with different structures[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(10): 3449–3457.
- [22] GREENWAY M. Media for enhanced phosphorus removal from secondary wastewater effluent[C]. Cancun: World Environmental and Water Resources Congress, 2016.
- [23] 万琼, 雷茹, 张波. 强化除磷的人工湿地填料影响因素研究[J]. 清洗世界, 2019, 35(3): 41–43, 45.
WAN Q, LEI R, ZHANG B. Research on influencing factors of filler in constructed wetland for enhanced phosphorus removal[J]. Cleaning World, 2019, 35(3): 41–43, 45.
- [24] 廉铭铭, 王龙飞, 牛利永, 等. 石英砂滤料表面改性及其在含 Pb^{2+} 废水处理中的应用[J]. 化学研究, 2020, 31(2): 111–117.
LIAN M M, WANG L F, NIU L Y, et al. The surface modification of quartz sand filter and its application in the treatment of heavy metal contaminated wastewater[J]. Chemical Research, 2020, 31(2): 111–117.
- [25] 高旺, 康威, 江强, 等. 砾石人工湿地处理小区雨水径流的试验研究[J]. 中国给水排水, 2017, 33(7): 153–156.
GAO W, KANG W, JIANG Q, et al. Treatment of rainfall runoff

- in green building community by gravel constructed wetland[J]. *China Water & Wastewater*, 2017, 33(7): 153–156.
- [26] 于婧. 人工湿地处理寒区生活污水研究[D]. 长春: 吉林建筑大学, 2015.
- YU J. Study on domestic sewage treatment in cold area by using constructed wetlands[D]. Changchun: Jilin Jianzhu University, 2015.
- [27] 刘霄, 黄岁樑, 刘学功. 3种人工湿地基质对磷的吸附特性[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(10): 3367–3372.
- LIU X, HUANG S L, LIU X G. Characteristics of phosphorous adsorption on three substrates used in constructed wetland[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(10): 3367–3372.
- [28] 汪文飞, 王若凡, 王煜钧, 等. 潜流湿地填料比选及对氨氮的去除效应研究[J]. *环境污染与防治*, 2020, 42(7): 864–868, 873.
- WANG W F, WANG R F, WANG Y J, et al. Study on comparison and selection of subsurface flow wetland filler and its removal effect on ammonia nitrogen[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2020, 42(7): 864–868, 873.
- [29] 何强, 陈博文, 杨雨静, 等. 3种人工湿地基质材料对氨氮的吸附特性[J]. *环境科学*, 2024, 45(3): 1577–1585.
- HE Q, CHEN B W, YANG Y J, et al. Absorption of ammonium by three substrates materials in constructed wetland system[J]. *Environmental Science*, 2024, 45(3): 1577–1585.
- [30] SIZIRICI B, YILDIZ I, ALYAMMAHI A, et al. Adsorptive removal capacity of gravel for metal cations in the absence/presence of competitive adsorption[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(8): 7530–7540.
- [31] YANG C, ZHANG X, TANG Y, et al. Selection and optimization of the substrate in constructed wetland: A review[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 49(8): 103140. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.103140.
- [32] 张翔凌, 黄华玲, 郭露, 等. Zn系LDHs覆膜改性人工湿地沸石基质除磷机制[J]. *环境科学*, 2016, 37(8): 3058–3066.
- ZHANG X L, HUANG H L, GUO L, et al. Mechanisms of phosphorus removal by modified zeolites substrates coated with Zn-LDHs in laboratory-scale vertical-flow constructed wetlands[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(8): 3058–3066.
- [33] XIE J, LI C, CHI L, et al. Chitosan modified zeolite as a versatile adsorbent for the removal of different pollutants from water[J]. *Fuel*, 2013, 103: 480–485. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.05036.
- [34] ŞENOL Z M, ELMA E, MESSAOUDI E N, et al. Performance of cross-linked chitosan-zeolite composite adsorbent for removal of Pb^{2+} ions from aqueous solutions: Experimental and monte carlo simulations studies[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023: 123310. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.123310.
- [35] SUGAWARA T, MATSUURA Y, ANZAI T, et al. Removal of ammonia nitrogen from water by magnetic zeolite and high-gradient magnetic separation[J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2016, 26(4): 1–4.
- [36] WANG Z, LU S Y, WU D Y, et al. Control of internal phosphorus loading in eutrophic lakes using lanthanum-modified zeolite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327: 505–513. DOI: 10.1016/j.cej.2017.06.111.
- [37] BEATRIZ B, WALDOW E C, TRAPP G, et al. Production of zeolitic materials in pilot scale based on coal ash for phosphate and potassium adsorption in order to obtain fertilizer[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(3): 2638–2654.
- [38] 郭露, 张翔凌, 陈巧珍, 等. 人工湿地常用生物陶粒基质LDHs覆膜改性及其除磷效果研究[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(9): 2840–2849.
- GUO L, ZHANG X L, CHEN Q Z, et al. Removal of phosphorus by the modified biological ceramicsite coated with different layered double hydroxides in constructed wetlands[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(9): 2840–2849.
- [39] 张翔凌, 阮聪颖, 黄华玲, 等. 不同类型LDHs覆膜改性人工湿地生物陶粒基质脱氮效果研究[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(10): 3178–3184.
- ZHANG X L, RUAN C Y, HUANG H L, et al. Removal of nitrogen in the simulated constructed wetland systems with modified biological ceramicsite substrate coated with layered double hydroxides synthesized from different metal compounds[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(10): 3178–3184.
- [40] 王静. 基于壳聚糖改性滤料的优选及除氮过滤效能研究[D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2021.
- WANG J. Study on optimization of chitosan modified filter media and filtering efficiency of nitrogen removal[D]. Shenyang: Shenyang Jianzhu University, 2021.
- [41] 彭惠, 夏霆, 丁洁莲, 等. 水热法表面改性陶粒及其对水中磷的吸附性能[J]. *化工环保*, 2018, 38(6): 698–703.
- PENG H, XIA T, DING J L, et al. Surface modification of ceramicsite by hydrothermal method and its adsorption capability to phosphorus in water[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2018, 38(6): 698–703.
- [42] LIU M, WANG C, GUO J, et al. Removal of phosphate from wastewater by lanthanum modified bio-ceramicsite[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5): 106123. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106123.
- [43] 王鹤名. 基于清洁生产理念的城市污水处理系统节能降耗集成工艺研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2016.
- WANG H M. Research on integrated process of energy conservation and consumption reduction in urban wastewater treatment system based on cleaner production theory[D]. Beijing: China University of Geosciences(Beijing), 2016.

(下转第177页)

业废水的可生化性。

(3)本工程建设用地仅相当于同等规模常规一级 A 工艺污水处理用地的一半。因此,MP-MBR 工艺用于污水处理厂提标改造不需新增用地,节省征地成本及时间,建设周期远低于传统工艺。

参考文献

- [1] 赵红兵,余琴芳,许江军,等. 臭氧高级氧化对某工业园区污水处理厂生化出水处理试验 [J]. 净水技术, 2022, 41(6): 96-102.
- ZHAO H B, YU Q F, XU J J, et al. Experiment of ozone advanced oxidation process for biochemical effluent treatment of a WTP in an industrial park [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(6): 96-102.
- [2] 鲍任兵, 马民, 徐健, 等. AAO 及改良型工艺耦合 MBR 工艺应用研究综述 [J]. 净水技术, 2022, 41(3): 26-31, 62.
- BAO R B, MA M, XU J, et al. Technological research overview on AAO and modified process coupled with MBR [J]. Water Purification Technology, 2022, 41(3): 26-31, 62.
- [3] 贺栋才, 杨婧, 蒋彬, 等. 成都合作污水处理厂三期工程 MP-MBR 工艺设计 [J]. 中国给水排水, 2022, 38(16): 57-60.
- HE D C, YANG J, JIANG B, et al. MP-MBR process design of

Chengdu Hezuo wastewater treatment plant Phase III Project [J]. China Water & Wastewater, 2022, 38(16): 57-60.

- [4] 杨磊, 赵健, 郭瑜, 等. MBR 在更严格排放标准污水处理厂不停产提标扩能改造中的应用 [J]. 净水技术, 2023, 42(10): 166-172.
- YANG L, ZHAO J, GUO Y, et al. Application of MBR in upgrading and reconstruction of stricter discharge standard WWTP under non-stop operation [J]. Water Purification Technology, 2023, 42(10): 166-172.
- [5] 都雪晨, 黄华玲, 靳斌斌, 等. MBBR 和 MBR 工艺在南方某用地受限污水处理厂扩建及提标改造中的应用 [J]. 净水技术, 2023, 42(5): 164-171.
- DU X C, HUANG H L, JIN B B, et al. Application of MBBR and MBR processes in extension and upgrading project of a southern WWTP under limited land use [J]. Water Purification Technology, 2023, 42(5): 164-171.
- [6] 熊子康, 郑怀礼, 尚娟芳, 等. 污水反硝化脱氮工艺中外加碳源研究进展 [J]. 土木与环境工程学报, 2021, 43(2): 168-181.
- XIONG Z K, ZHENG H L, SHANG J F, et al. State_of_the art review of adding extra carbon sources to denitrification of wastewater treatment [J]. Journal of Civil and Environmental Engineering, 2021, 43(2): 168-181.

(上接第 25 页)

- [44] 何春艳, 张翔凌, 喻俊, 等. Zn 系 LDHs 负载改性石英砂和沸石对 Cr(VI) 吸附效果对比及其作用机理研究 [J]. 环境科学学报, 2019, 39(2): 399-409.
- HE C Y, ZHANG X L, YU J, et al. Study on adsorption performance and mechanism of Cr(VI) by Zn-LDHs coating on zeolites and quartz sands [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(2): 399-409.
- [45] 薛钰. 氯系和碳酸系 MgAl-LDHs 覆膜改性人工湿地石英砂填料微生物除镉作用机制 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2023.
- XUE Y. The mechanism of cadmium removal by microorganisms attached to the surface of chlorine and carbonate intercalated MgAl-LDHs modified quartz sand in constructed wetland [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2021.
- [46] 文心远. 次氯酸钠预氧化耦合改性滤料过滤去除地表水中锰的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
- WEN X Y. Removal of manganese from surface water by sodium hypochlorite preoxidation using modified filter material [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.
- [47] 杨晓妮, 杨浩. 砂滤工艺处理西北黄土塬地区集雨水石英砂改性及滤速选定试验 [J]. 净水技术, 2017, 36(11): 50-

54.

- YANG X N, YANG H. Experiment of quartz sand modification and filtration rate selection of filtration process for rainwater collection and treatment in northwest loess tableland area [J]. Water Purification Technology, 2017, 36(11): 50-54.
- [48] 叶雪松. 改性滤料去除地下水中 As(III) 的研究 [D]. 青岛: 青岛理工大学, 2013.
- YE X S. Study on removal of As(III) from groundwater with modified materials [D]. Qingdao: Qingdao Technological University, 2013.
- [49] 王媛, 刘成伦. 改性砾石-电凝聚协同法去除高浓度磷 [J]. 环境工程学报, 2012, 6(3): 855-859.
- WANG Y, LIU C L. Removing high concentration phosphorus by modified gravel cooperated with electro-coagulation [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2012, 6(3): 855-859.
- [50] SIZIRICI B, YILDIZ I. Simultaneous removal of organics and metals in fixed bed using gravel and iron oxide coated gravel [J]. Results in Engineering, 2020, 5: 100093. DOI: 10.1016/j.rineng.2019.100093.