

用于冲厕回用水的水质稳定性探讨

陈洪洪,陈洪斌,戴晓虎,丛学志

(同济大学环境科学与工程学院,污染控制与资源化国家重点实验室,上海 200092)

摘要:再生水的水质稳定性是影响其用于居民冲厕接受程度的关键因素。研究了在不同的水温、不同的加氯量下使用次氯酸钠对不同水质的中水消毒后的水质变化趋势。结果表明,再生水的水质是影响再生水回用于冲厕水质稳定性的一个极其重要的因素,在水温较高的情况下,需要强化中水处理设施,提高再生水水质,才能在再生水回用后保证较长时间的水质稳定;在冬季室内温度条件下,水质的好坏对再生水的水质稳定性影响不大,加氯量成为了回用系统的一个关键因素。MBR 出水的氨氮普遍较低,且再生水加氯量较大,为了形成保证再生水的长时间稳定,需要在再生水中加氯形成氯胺消毒,在不同的中水回用系统中,需要根据不同的再生水停留时间以及回用季节,确定回用系统出水的加氯量,保证用户终端出水达到一定的余氯值。

关键词:再生水;消毒;次氯酸钠;氨氮

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770(2014)01-0118-005

生活污水净化后回用具有节水和减排的双重效用,再生水回用于冲厕能有效地起到开源节流作用,具有可行性^[1-3]。再生水用于办公或商业建筑物冲厕,由于使用频率高,对再生水的水质稳定性要求不高;再生水用于居民家庭或宾馆等场所,其在抽水马桶的停留时间与使用频率密切相关,容易发生马桶内水质恶化、感官性能差、甚至出现肉眼可见的蠕虫等现象,导致居民不愿意使用再生水。如何保持长期不使用条件下的再生水的水质稳定性十分重要,这涉及到再生水水质、消毒剂的残余浓度以及环境温度等因素的影响。

通常来说,再生水中有机物含量高,这些有机物能够与消毒剂发生反应,但是也能以有机碳的形式为细菌生长提供营养^[4-5]。若将再生水进行回用,在回用系统中,营养物质和温度分布将更加有利于微生物的存活和再生^[6]。在再生水中投加消毒剂能够有效地抑制细菌的再次繁殖,但是随着消毒剂的快速消耗以及再生水中的高有机碳物质,就会出现细菌的再次繁殖现象。因此,再生水水质、消毒剂的剂量以及回用系统中水温等条件成为影响再生水水质稳定性的几个重要因素。

目前,再生水回用的稳定性研究大都集中于消毒剂投加量方面,水中保证 1 mg/L 的余氯常被作为抑制细菌再次生长的推荐值^[7-9]。针对以居民家庭和宾馆冲厕为目的的再生水水质稳定性缺乏系统性研究,尤其是在不同水温、再生水水质和消毒剂剂量等条件下用于居民家庭冲厕的水质稳定性。本研究以 MBR 出水和模拟常规深度处理的出水在不同温度、不同加氯量等条件下,再生水回用系统以及用户终端再生水的微生物稳定性和化学稳定性。

1 实验部分

1.1 实验用水

再生水的水质与中水水源、处理工艺以及操作管理密切相关^[10-11],因此其水质变化较大。为模拟不同水质再生水的消毒后水质稳定性,实验用水为 MBR 工艺出水以及常规深度处理出水,其中常规深度处理出水由 MBR 出水和生活污水按一定比例配制模拟,实验用水均满足回用水标准^[12],主要污染物浓度范围为:氨氮质量浓度 0.29~4.62 mg/L, COD 为 10~25 mg/L, BOD₅ 为 1.17~4.65 mg/L, 浊度 0.26~4.62 NTU, TOC 质量浓度 7.2~7.5 mg/L, 色

收稿日期 2013-07-02

基金项目 科技部国际合作重点课题资助(2012DFG91380, 2007DFB90280)

作者简介 陈洪洪(1989-),女,硕士研究生,研究方向为污水资源化技术

联系作者 陈洪斌,教授,联系电话 021-65984569,电子邮件 bhctxc@tongji.edu.cn

度 10~15 度。

1.2 实验装置及方法

实验装置为 4 个体积为 10 L 的加盖不透光圆桶。市售 NaClO 溶液用蒸馏水稀释成含一定质量浓度自由氯的 NaClO 溶液, 用 DPD 法测试有效氯含量。实验分为 3 个部分: (1) 确定再生水的加氯量。配制不同水质的再生水加入 4 个圆桶中, 向水样中投加 NaClO, 考察不同水质不同加氯量的余氯衰减规律, 确定合适的加氯量。(2) 模拟用户终端(马桶)或者中间水箱静置条件下的再生水水质稳定性。该实验分为夏季和冬季两个温度条件进行。配制不同水质的再生水于圆桶中, 向水样中分别加入次氯酸钠溶液, 定期取样测定氨氮、COD、TOC、BOD₅、浊度、色度、总余氯、细菌总数等指标, 分析不同指标随存放时间的变化趋势。(3) 模拟再生水系统中再生水的水质稳定性。该实验在夏季室内水温条件下开展, 取不同水质、经过消毒的再生水装入 4 个圆筒, 每天定期更换一定比例经过消毒的再生水, 分别测定更换水样的 TOC、氨氮、浊度、总余氯、总细菌数等指标。

1.3 分析项目与方法

实验中分析项目包括氨氮、COD、TOC、色度、BOD₅、浊度、总余氯、总细菌数等指标。其中 BOD₅、NH₃-N、色度、总细菌数等均按标准方法测定^[13], COD 采用哈希法测定, 温度、浊度、总余氯等均采用便携式测定仪测定。

2 结果与讨论

2.1 再生水总余氯随接触时间的变化

在水温 23~26 °C 条件下, 以 MBR 出水为基础并添加适量原污水, 分别配制成 BOD₅ 为 1.86 mg/L 和 3.72 mg/L 的 10 L 水样各 2 组, 分别向不同水样投加 NaClO 溶液, 折算成有效氯分别为 5.0 mg/L 和

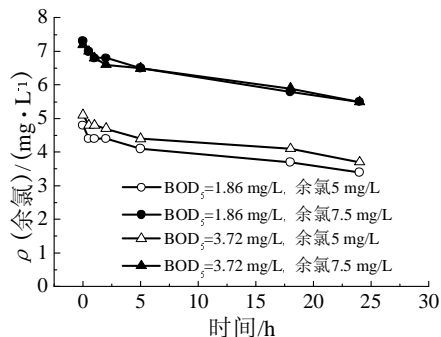


图 1 不同水质不同加氯量下总余氯随接触时间的变化

Fig.1 Variations of the total residual chlorine under different water quality and amount of chlorine along with the contact time

7.5 mg/L, 水样置于圆桶内避光保存, 考察总余氯随时间的变化规律, 实验结果见图 1。

由图 1 可以看出, 不同水样在相同加氯量条件下的总余氯浓度变化趋势相近; 相同水样在不同的加氯量条件下总余氯衰减变化趋势则基本一致。24 h 后总余氯量仍能达到 3 mg/L, 远大于 1 mg/L。分析原因在于水温较高时, 较高的加氯量可以很快氧化水中还原性有机物, 影响总余氯变化的主要因素是温度导致余氯的衰减。后续实验为考察再生水水质稳定性, 主要围绕加氯量 5 mg/L 进行。

2.2 回用系统中用户终端(马桶)或者中间水箱内再生水的水质稳定性模拟

2.2.1 夏季室内(23~26 °C)再生水加氯消毒后水质随存放时间的变化趋势

取 MBR 出水加入原污水混凝沉淀后的上清液, 配制成常规深度处理后的再生水, 水质参数为: 浊度 0.54 NTU, NH₃-N 质量浓度 2.3 mg/L, COD 为 14 mg/L, BOD₅ 为 3.65 mg/L, 细菌总数 4.0E+02 mL⁻¹。取 3 个水样分别加入 NaClO 溶液, 有效氯分别为 4、5、6 mg/L, 静置避光密封保存。总余氯、细菌总数、COD、NH₃-N 随时间变化见图 2~图 5。

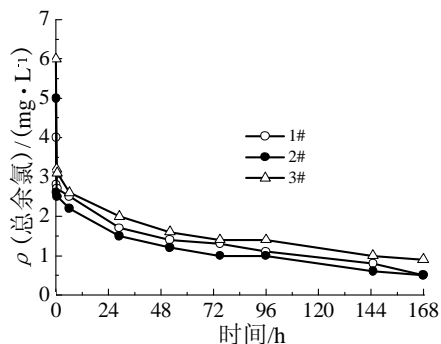


图 2 总余氯随接触时间的变化趋势

Fig.2 Variations of the total chlorine along with the contact time

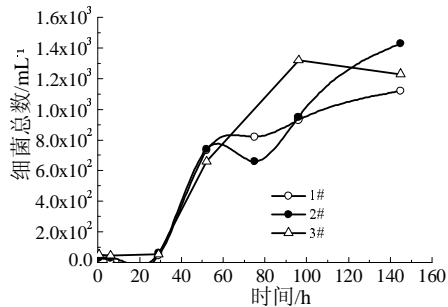


图 3 细菌总数随接触时间的变化

Fig.3 Variations of the total bacteria along with the contact time

从图 2 和图 3 可以看出, 3 个水样的总余氯浓度均呈现类似的规律性。水样 96 h 后的余氯浓度均大于 1 mg/L, 但是 52 h 后细菌总数均开始快速增

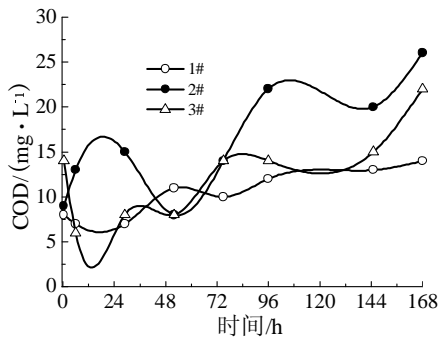


图 4 COD 随接触时间的变化趋势
Fig.4 Variations of the COD contact time

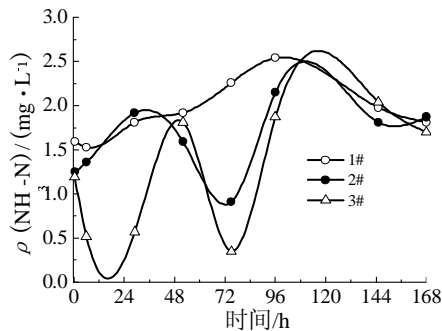


图 5 氨氮随接触时间的变化趋势
Fig.5 Variations of the ammonia nitrogen along with the contact time

加,且一直呈上升趋势。分析其原因:由于氨氮质量浓度较高,次氯酸钠投加量与氨氮的比值(CI/N)较低,一部分氨氮被次氯酸钠氧化,部分未被氧化的氨氮与次氯酸钠反应生成氯胺,因此总余氯在前半小时内下降趋势很快,当氧化还原反应完成后形成的氯胺在水中具有持续消毒能力,氯胺也属于总余氯的一部分,因此半小时后的总余氯下降趋势变缓,氯胺的消毒能力远小于自由氯,夏季高温条件下,即使总余氯浓度较高,52 h 后细菌总数出现再次繁殖和生长现象。从图 4 可看出,COD 呈先下降再上升趋势,且上升的转折点在接触时间达到 52 h 左右。从图 5 可看出,氨氮呈先下降再上升的趋势。分析其原因,3 个水样中的氨氮均先降低后升高,初始加氯量越大,氨氮降低也最多,即折点越低,主要是氯氧化有机氮所造成^[14]。折点后 3 个水样的氨氮逐渐增加,原因是随着水中还原性物质对次氯酸钠的消耗,反应不断

向逆反应方向进行,氨氮浓度逐渐升高并趋于平稳。可见,夏季再生水水质是影响其冲厕水质稳定性的一个重要因素。夏季室内温度不低于 25℃,细菌繁殖能力强,相同水质的再生水即使加氯量不同,细菌再次繁殖的时间仍基本一致,再生水水质在相同的时间内开始恶化。因此,在水温较高的条件下,需要强化中水处理设施,提高再生水水质,才能在再生水回用后保证较长时间的水质稳定,水温较高时,建议在再生水水质较好的情况下,适当控制加氯量。

2.2.2 冬季室内(13~17℃)再生水加氯消毒后随时间水质变化

取 MBR 出水混合原污水后配制成不同浓度的再生水,污染物指标和加氯量见表 1。

4 个实验桶的总余氯和细菌总数随接触时间的变化规律见图 6、图 7。4 个水样的浊度、氨氮随时间的变化见图 8、图 9。

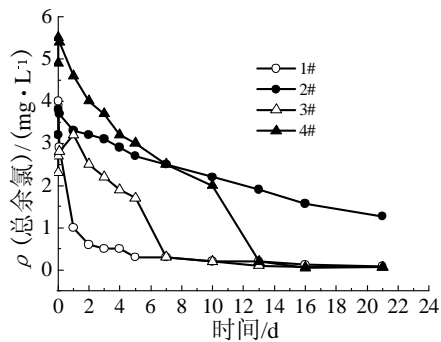


图 6 总余氯随接触时间的变化趋势
Fig.6 Variations of the total chlorine along with the contact time

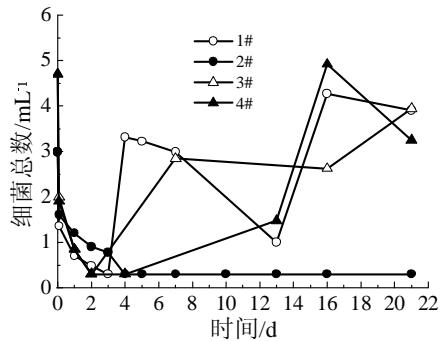


图 7 细菌总数随接触时间的变化趋势
Fig.7 Variations of the total bacteria along with the contact time

表 1 实验用水水质

Tab.1 Parameters of the experimental water quality

水样	浊度 /NTU	COD/ (mg·L ⁻¹)	BOD ₅ / (mg·L ⁻¹)	温度 /℃	细菌总数 / mL ⁻¹	色度 / 度	ρ/(mg·L ⁻¹)		
							TOC	氨氮	有效氯
1#	0.26	10	1.17	16	9.8E+02	10	7.29	0.29	6
2#	0.26	10	1.17	16	9.8E+02	10	7.29	0.29	6
3#	4.62	19	3.18	16	5.0E+04	15	7.23	2.10	6
4#	4.62	19	3.18	16	5.0E+04	15	7.23	2.10	8

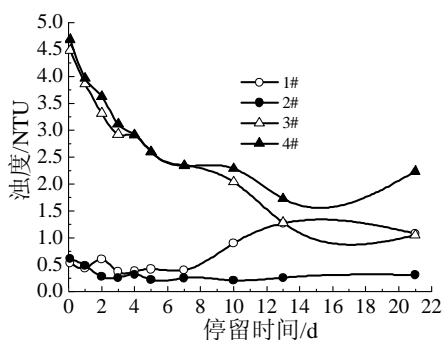


图8 不同水样消毒后浊度随时间变化趋势

Fig.8 Variations of the turbidity along with the contact time

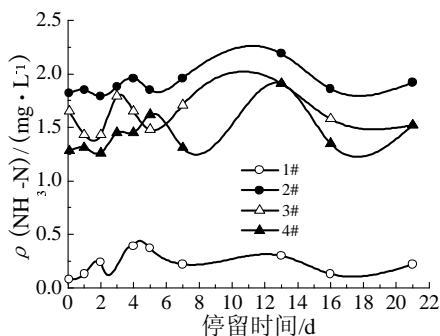


图9 不同水样消毒后氨氮随时间变化趋势

Fig.9 Variations of the ammonia nitrogen along with the contact time

从图6可看出,1#桶的余氯下降最快,2#最慢,3#和4#总余氯下降趋势相同。这是由于MBR出水中氨氮质量浓度较低,加入次氯酸钠后总余氯大部分以自由氯存在,因此消耗快,2#水样形成的氯胺具有持续消毒能力,因此总余氯下降趋势远小于1#水样;3#、4#水样的氨氮能满足生成氯胺的条件,因此其总余氯下降趋势同样缓于1#水样,但是由于3#、4#水样的原水中还原性污染物浓度高于1#,所以其总余氯下降趋势大于2#水样。由图7可以看出,1#、3#、4#水样分别在第4天、第7天、第13天细菌开始二次繁殖,此时这3个水样的总余氯均远远低于1 mg/L,2#水样即使到了21 d总余氯仍高于1 mg/L,细菌总数仍没有出现再次繁殖现象。

4个水样的COD和TOC随停留时间差异不大,没有明显的规律性。从图8可以看出,2#水样浊度基本低于0.5 NTU,而1#水样的7 d后浊度有增高的趋势,第21天达到1.08 NTU,3#、4#水样变化

趋势基本一致,均呈下降趋势。从图9可以看出,2#、3#、4#水样氨氮变化趋势均为先下降再升高,1#水样则变化趋势不明显。

分析其原因,2#水样原水浊度很低,为0.26 NTU,水中氯胺抑制了细菌的再次繁殖,静置21 d后浊度仍然低于0.5 NTU;1#水样虽然原水浊度与2#相同,但是微生物再次繁殖导致了水样的浊度升高;3#、4#水样的初始浊度和细菌总数高,为4.62 NTU,静置后一段时间后浊度均降低。2#、3#、4#水样的氨氮变化符合折点加氯的现象,而1#水样的氨氮质量浓度过低,折点加氯现象不明显。

可见,冬季条件下,再生水的水质状况对微生物稳定性影响不显著,加氯量成为水质稳定性的关键因素。相同水质的再生水,随着加氯量增加,水质稳定的时间大幅度延长。较低温度条件下,细菌繁殖能力弱,水中的余氯能有效抑制细菌生长,因此冬季再生水的水质因素对水质稳定性的影响明显弱于消毒剂浓度。从图可见,氯胺在水中衰减速度远大于自由氯,为了保证长时间的水质稳定,再生水加氯消毒采用氯胺消毒。MBR出水的氨氮普遍较低,且加氯量较高,为保证再生水的长时间稳定,需要在再生水中加氨形成氯胺消毒。实际运行中采用氯与氨的质量比按4:1投加,可保证较长消毒时间后的余氯量^[15]。

2.3 回用系统中夏季(23~26℃)管道内再生水水质稳定性的模拟

取3个实验桶,加入相同水质的再生水10 L,再生水的水质和消毒剂浓度如表2所示。

实验桶的水样每天更换一部分,补充等量的、已经初始加氯的再生水。1#水样每天换水2 L,2#和3#水样每天换水1 L,模拟再生水在整个回用水系统的停留时间分别为5、10 d,3个实验桶内每天换水前与换水后的总余氯浓度变化趋势见图10。

由图10可以看出,第3天后3个桶换水前和换水后的总余氯趋于稳定,换水前3#水样总余氯维持在5.7 mg/L左右,换水后总余氯基本维持在6.5 mg/L左右;1#和2#桶换水前的总余氯接近于零,换水后的总余氯浓度分别为1.5、1.0 mg/L左右。对

表2 实验用水水质参数

Tab.2 Parameters of the experimental water quality

水样	浊度/NTU	COD/(mg·L ⁻¹)	BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)	停留时间/d	细菌总数/mL ⁻¹	ρ/(mg·L ⁻¹)		
						TOC	氨氮	有效氯
1#	1.79	25	4.65	5	1.3E+04	6.51	4.62	5
2#	1.79	25	4.65	10	1.4E+04	6.51	4.62	5
3#	1.79	25	4.65	10	1.4E+04	6.51	4.62	10

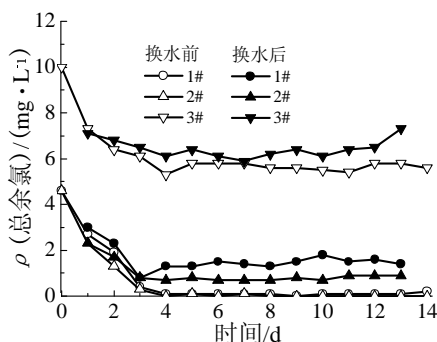


图 10 换水前后总余氯随时间的变化

Fig.10 Variations of the total residual chlorine before and after changing water along with the contact time

比 1# 和 2# 桶可知, 相同水质和相同加氯量条件下, 即使停留时间不同, 换水前和换水后的总余氯变化趋势一致, 即使总余氯值超过 1 mg/L 的要求, 在 24 h 之内便会消耗至 0。比较 2# 和 3# 桶的余氯量可知, 再生水的水质相同、在回用水系统的停留时间相同, 初始加氯量不同, 其总余氯变化趋势有很大差异。第 14 天后, 3# 桶的总余氯值始终大于 5 mg/L, 没有微生物二次繁殖现象。

可见, 不同的中水回用系统中, 需要根据不同再生水停留时间以及回用季节, 确定回用系统出水的加氯量, 确保整个回用水系统及用户终端均达到一定的余氯量和控制细菌数量。

每天换水前桶内再生水的浊度和 COD 随时间无明显变化趋势, 但实验时间达到 14 d, 浊度随时间逐渐降低。

3 结 论

研究表明, 夏季水温较高的条件下, 再生水水质是影响再生水回用于冲厕水生物稳定性的关键因素, 即使再生水的余氯量达到 1~2 mg/L, 细菌仍很快再次繁殖、细菌数快速增加, 随后 COD 等呈现逐渐升高现象。在水温较高的条件下, 一方面需要强化中水处理设施, 提高再生水水质, 保证较长时间的水质稳定, 另一方面需要适当提高加氯量, 采用氯胺消毒方式以确保再生水的水质稳定性。

冬季条件下消毒剂浓度成为影响再生水水质稳定性的关键因素。相同水质的再生水, 随着加氯量的增加, 水质稳定的天数大幅度增加。再生水用于居民家庭冲厕时, 为了保证长时间的水质稳定, 再生水回用加氯消毒宜采用氯胺消毒。MBR 出水的氨氮普遍较低, 且再生水加氯量较大, 为了形成保证再生水的

长时间稳定, 需要在再生水中加氨形成氯胺消毒。

夏季高温定期换水的条件下, 如果再生水的水质较差, 即使余氯浓度达到 1 mg/L, 24 h 仍会衰减至零, 出现微生物大量生长的现象。

再生水回用时, 需要根据再生水在整个系统的停留时间、季节性水温变化和再生水的水质状况, 综合确定回用系统出水的加氯量, 确保用户终端出水的水质稳定性。

参考文献:

- [1] Yi Li-li, Jiao Wen-tao, Chen Xiao-ning, et al. An overview of reclaimed water reuse in China [J]. Journal of Environmental Science-China, 2011, 23(10): 1585.
- [2] Zhang Jie, Cao Xiang-sheng, Meng Xue-zheng. Sustainable urban sewerage system and its application in China [J]. Resources Conservation and Recycling, 2007, 51(2): 284.
- [3] Yang Hong, Abbaspour Karim C. Analysis of wastewater reuse potential in Beijing [J]. Desalination, 2007, 212(1-3): 238.
- [4] van der Kooij, D A Visser, W A M Hijnen. Determining the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water [J]. J Am Water Works Assoc., 1982, 74: 540-545.
- [5] Weinrich L A, E Giraldo, M W LeChevallier. Development and application of a bioluminescence AOC test in reclaimed waters [J]. Appl Environ., 2009, 75: 7385-7390.
- [6] Patrick K Jjemba, Lauren A Weinrich, Wei Cheng. Regrowth of potential opportunistic pathogens and algae in reclaimed-water distribution systems [J]. Appl Environ Microbiol., 2010, 76(13): 4177.
- [7] M Gual, A Moia, J G March. Monitoring of an indoor pilot plant for osmosis rejection and greywater reuse to flush toilets in a hotel [J]. Desalination, 2008, 219: 83.
- [8] J G March, M Gual, F Orozco. Experiences on greywater reuse for toilet flushing in a hotel (Mallorca Island, Spain) [J]. Desalination, 2004, 164: 244.
- [9] E Friedler, R Kovalio, A Ben-zvi. Comparative study of the microbial quality of greywater treated by three on-site treatment systems [J]. Environmental Technology, 2006, 27: 662.
- [10] 梁学广. 我国再生水利用的现状与对策 [J]. 湖南农机, 2007(7): 109-111.
- [11] 翟苗苗, 黄高平, 刘永泉, 等. 北京市海淀区 17 个新建小区使用再生水卫生现状调查 [J]. 中国卫生监督杂志, 2008(3): 52-55.
- [12] 孙玉林, 王冠军, 萧正辉, 等. GB 50336—2002, 建筑再生水设计规范 [S]. 北京: 中国计划出版社, 2003.
- [13] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [14] 祝明, 杨雅雯, 赵燕, 等. 氨氮浓度对次氯酸钠消毒再生水的影响 [J]. 环境工程学报, 2011, 5(12): 2794.
- [15] 张永吉, 曾果, 周玲玲, 等. 氯胺在管网中水相衰减影响因素研究 [J]. 北京工业大学学报, 2012, 38(2): 284.

(下转第 129 页)

- 环境科学与技术,2004,27(1):55-58
- [3] 郭春莉.城市污水处理工程综合效益评估的理论与模型研究[D].湘潭:湖南科技大学,2009.
- [4] Zeng Guangming, Jiang Ru, Huang Guohe, et al. Optimization of wastewater treatment alter native selection by hierarchy grey relational analysis [J].Journal of Environmental Management,2007, 82(26):250- 259.
- [5] 叶祖达.低碳生态控制性详细规划的成本效益分析[J].城市发展研究,2012,1(19):58-65
- [6] Joseph H Eto, Bernard C Lesieutre, Douglas R Hale, A review of recent RTO benefit-cost studies [EB/OL].<http://escholarship.org/uc/item/25m3034j#page-2>,2005-12-01
- [7] 王剑锋. 污水厂顶上盖公园 [EB/OL].http://sztqb.sznews.com/html/2011-08/31/content_1725964.htm,2011-08-31.

THE EXPLORATION OF LAYOUT SCHEME SELECTION OF GUANGYANG ISLAND SEWAGE TREATMENT PLANT IN CHONGQING

Lv Bo, Wang Wenlei, Wang Zhibiao, Jin Junwei

(Chongqing Municipal Designing Research Institute, Chongqing 400020, China)

Abstract: Urban sewage treatment plant is a limitation to estate price and business development due to the stink and landscape devastation, thanks to the intensive underground sewage treatment plant, this trouble can be pulled out. However, underground wastewater treatment plant has problems such as technology, investment cost, so how to adjust layout option to local conditions becomes a dilemma. In this paper, combined with Guangyang Island sewage treatment plant of Chongqing city, several schemes were evaluated by cost-benefit analysis method, while external benefit were quantized by the house price difference between the influenced area and outside, and the comprehensive benefit were evaluated by the net present value. The result showed that the underground sewage treatment plant was the recommended scheme for Guangyang Island, which provided reference for scheme selection and similar projects.

Keywords: underground sewage treatment plant; cost-benefit analysis; external benefit; quantized; scheme selection

(上接第 122 页)

RESEARCH ON THE STABILITY OF RECLAIMED WATER USED FOR TOILET FLUSHING.

Chen Honghong, Chen Hongbin, Dai Xiaohu, Cong Xuezhi

(Environment Science. & Engineering School, State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The reclaimed water stability is one of the key for the acceptance of household toilet flashing with reclaimed water. The variation trend of reclaimed water quality stability after sodium hypochlorite disinfection in different temperature, different amount of chlorine and different water quality were studied in this article. The results show that, in the case of high water temperature, the reclaimed water quality is a very important factor when it is used for toilet flushing. In order to guarantee the water quality stability in a long time, we should strengthen water treatment facilities to increase the reclaimed water quality. In the condition of low water temperature, the chlorine dosage is the key factor to guarantee the water stability. As ammonia nitrogen concentration in MBR effluent is low, ammonia nitrogen is needed to form chloramine to guarantee continuous sterilization ability. In different water reuse system, the amount of chlorine is determined according to the different recycled water residence time and recycle season, then it can ensure that the user terminal the residual chlorine of water reaches a certain value.

Keywords: reclaimed water; disinfection; sodium hypochlorite; ammonia nitrogen

(上接第 125 页)

AMMONIA NITROGEN AND ORGANIC BY PRB MATERIALS OF SLAG AND ZEOLITE

Di Junzhen, Jiang Fu, Lin Yangyang, Guo Weicheng, Ye Di, Wang Mingxin

(College of Architecture Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: Aimed at the problem that it is difficult to remedy polluted groundwater of high iron manganese ammonia nitrogen and organic, static state experiment and simulation experiment about dynamic column is conducted to optimal select PRB materials and determine optimal portfolio. The results indicate that the new materials of PRB structured by slag and zolite at the rate of 1:1 has favorable removal rates of COD, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, Fe^{2+} , Mn^{2+} , being 61.2%, 96.3%, 99.8%, 97.4% respectively. The effect cooperated with slag and zeolite strong anti-shock loading capability and the experiment offers reference for utilizing slag and zeolite.

Keywords: slag; zeolite; PRB materials; ground water pollution