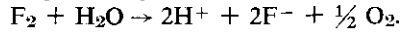


Voordracht uit de 29e vakantiecursus in drinkwatervoorziening 'Nieuwe zuiveringstechnieken', die op 6 en 7 januari 1977 aan de TH Delft werd gehouden.

Ten gevolge van de toenemende verontreiniging van het oppervlaktewater is er een steeds grotere behoefte aan goede zuiveringsprocessen, onder andere voor de afbraak van de reuk- en smaakstoffen. Ozon blijkt hiervoor een belangrijk middel. Mede ten gevolge van de technische vooruitgang van het ozonproces gaan steeds meer waterleidingbedrijven over tot opname van een ozoninstallatie in het zuiveringsproces. Bij de drinkwaterzuivering wordt ozon reeds veelvuldig toegepast vanwege de

in de waterbehandeling daar het met water reageert volgens:



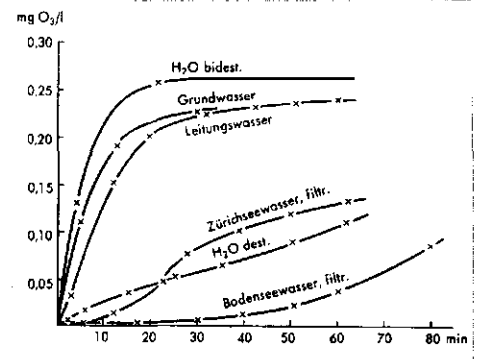
In tabel II (lit. 2) wordt een overzicht gegeven van de eigenschappen van ozon.

De oplosbaarheid van ozon in water is afhankelijk van de temperatuur en de druk, zie de afbeeldingen 1 en 2 (lit. 3 en 4). Bij toenemende temperatuur neemt de oplosbaarheid sterk af.

De ozonopname blijkt sterk te worden beïnvloed door de zuiverheid van het te behandelen water, zoals uit afbeelding 3 (lit. 2 en 5) blijkt.

Bij het doorleiden van ozon bedroeg de evenwichtconcentratie 0,27 mg O<sub>3</sub>/l. Dit was bij dubbel gedestilleerd water na 30 minuten doorleiden bereikt. De andere watersoorten vertoonden na 60 minuten nog steeds een ozonopname.

In oplossing blijkt ozon niet stabiel. De ontleding tot zuurstof is afhankelijk van de



Afb. 3 - Ozonopname van verschillende watersoorten.



DR. IR. A. P. MEIJERS  
KIWA NV

desinfecterende eigenschappen. Naast het steriliseren van water kan ozon ook dienst doen voor:

- het opheffen van reuk- en smaakbezwaren;
- kleurverbetering;
- ontijzeren en ontmanganen.

## 1. De eigenschappen van ozon

Bij normale temperatuur is ozon een lichtblauw gas dat gemakkelijk in zuurstof uiteenvalt. Dit uiteenvallen gaat sneller naar mate de temperatuur hoger is, zodat opslag en vervoer niet mogelijk zijn en bereiding ter plaatse nodig is (lit. 1). Bovendien explodeert geconcentreerde ozon gemakkelijk, zodat het met zorg behandeld dient te worden. Ozon bezit een veel hogere redox-potentiaal en dus oxiderende kracht dan chloor en chloordioxyde (zie tabel I). Alleen door fluor wordt het hierin overtroffen. Fluor is echter niet te gebruiken

TABEL I - Redoxpotentialen.

$F_2 + 2 e = 2 F^-$	+ 2,85 V
$O_3 + 2 H = O_2 + H_2O$	+ 2,07 V
$Cl_2 + 2 e = 2 Cl^-$	+ 1,36 V
$ClO_2 + 4 H + e = Cl^- + 2 H_2O$	+ 1,25 V
$Br_2 + 2 e = 2 Br^-$	+ 1,07 V
$J_2 + 2 e = 2 J^-$	+ 0,58 V
$O_2 + 2 H + 2 e = 2 OH^-$	+ 0,40 V

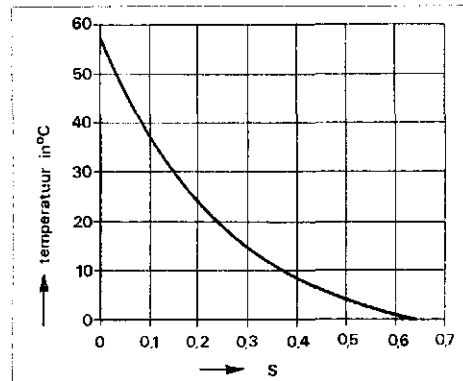
TABEL II - Eigenschappen van ozon.

Mol. gewicht  
Kookpunt  
Kleur  
Vormingsenergie  
Vormingsreactie  
Vorming atomaire zuurstof

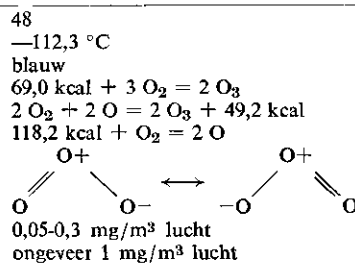
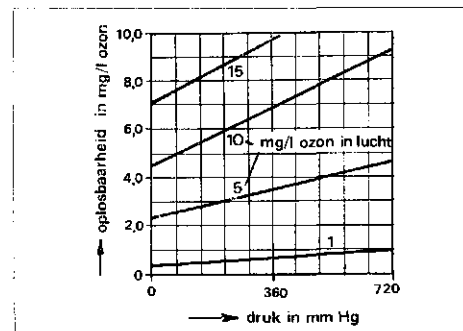
Molecuulstructuur

Reukgrens  
Schadelijke concentratie

Afb. 1 - Invloed van de temperatuur op de verdelingscoëfficiënt  $S$ .  $S = C_{water} / C_{lucht}$ .



Afb. 2 - Oplosbaarheid van ozon in water bij 10 °C.



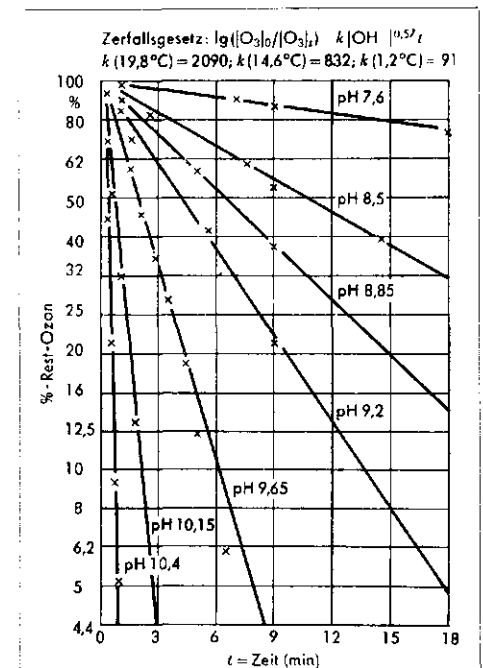
temperatuur en de pH terwijl sporen organische en anorganische stoffen katalytisch werken. De invloed van de pH op de ontleding van ozon in water vindt men in afbeelding 4 (lit. 2, 6 en 7). In basisch milieu vindt een zeer snelle ontleding plaats. Bij pH = 8,1 en een temperatuur van 14,6 °C bedraagt de halveringstijd 18 minuten.

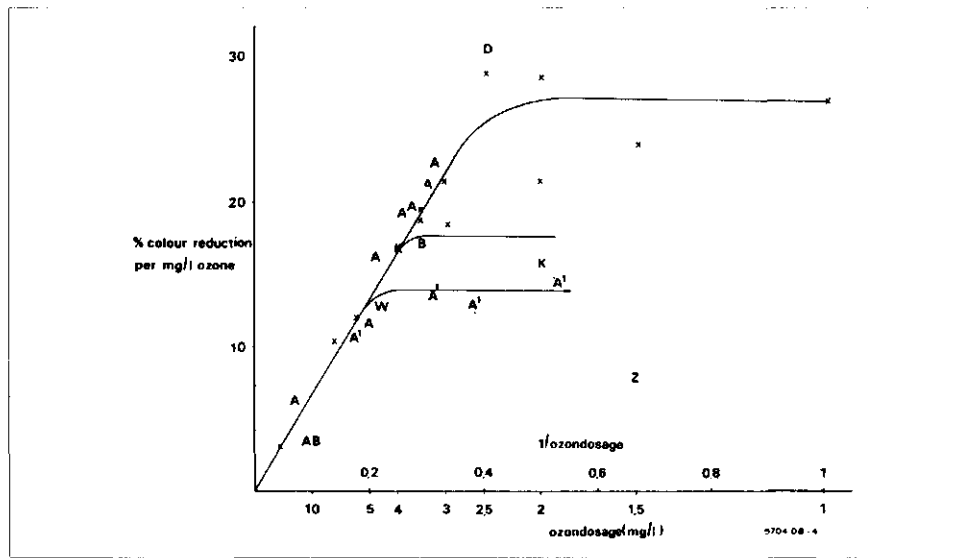
## 2. Reacties met organische stoffen

Ozon is in staat dubbele verbindingen, zoals in benzeen en fenol open te breken (lit. 8 en 9).

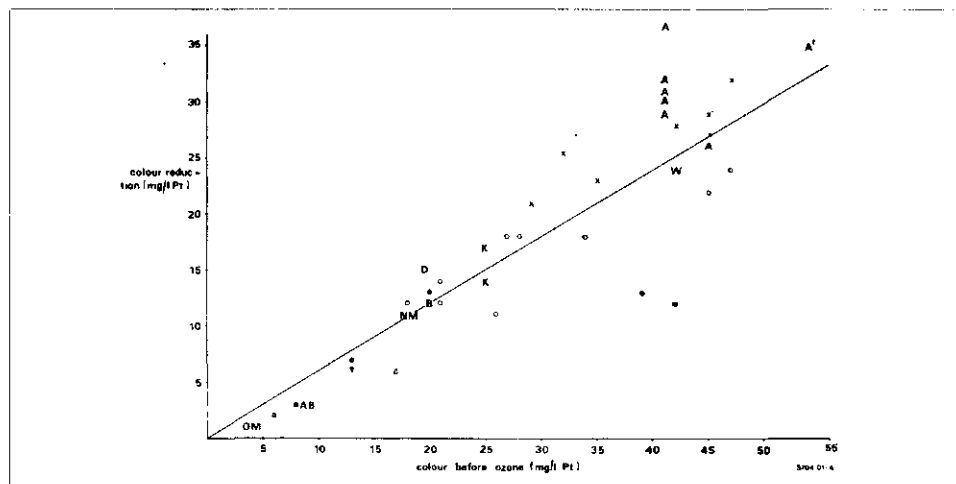
Van de specifieke stoffen zoals onverzadigde koolwaterstoffen, indol, skatol, thiolen, thio-ethers, aldehyden, ketonen en hetero-cyclische verbindingen zoals pyridine, is bekend dat ze met ozon reageren en in niet-riekende stoffen worden omgezet (lit. 10).

Afb. 4 - Het eigen verval van ozon als functie van de tijd en de pH in gedestilleerd water van 14,6 °C.





Afb. 5 - Kleurafname van grondwater en plassenwater als functie van de ozondosis.



Afb. 6 - Kleurafname als functie van de kleur voor ozonisatie. Ozondosis  $\geq 2,5$  mg/l, getrokken lijn: 60 % verwijdering.

Detergenten worden gedeeltelijk afgebroken. Reichert (lit. 11) voerde onderzoeken uit inzake het elimineren van kanker-  
verwekkende stoffen. Hij vond dat bij de gebruikelijke ozondoseringen met een reactietijd van ongeveer 15 minuten, men zou kunnen rekenen met een aanzienlijke reductie van de opgeloste, kankerverwekkende polycyclische aromaten. Robeck (lit. 12) heeft de afbraak van een aantal pesticiden door ozon bestudeerd en kwam tot de conclusie dat er slechts een zeer gedeeltelijke afbraak plaatsvond van lindaan, dieldrin en DDT.

Ozonisatie kan voorts alleen bij betrekkelijk lage aanvangswaarden van de kleur, de smaak en het organische stofgehalte leiden tot een ten opzichte van de normen gewenste kwaliteit drinkwater (lit. 13). Voor de verwijdering van kleur en smaak uit sterk verontreinigd oppervlaktewater kan ozon in combinatie met andere processen een aantrekkelijke reductie geven

(respectievelijk 60 en 75 % door ozon). Het organische stofgehalte wordt door ozon maar in geringe mate verlaagd (10 % van de TOC). In vele van de onderzochte gevallen lijkt een dosis van 2 à 2,5 mg/l ozon aan het maximaal te behalen effect te voldoen.

In afbeelding 5 is de procentuele afname van de kleur per mg/l gedoseerde ozon uitgezet tegen de reciproke ozondosis voor plassenwater en grondwater. Afbeelding 5 laat zien, dat voor geïnfiltrerd Haring-

vlietwater (x) bij opvoering van de ozondosis van 1 tot 2,5 mg/l ozon de kleur duidelijk verder afneemt. Een hogere ozondosis geeft geen additionele kleurafname meer te zien. Bij onbehandeld grondwater van Ameland (A<sup>1</sup>) ligt het knikpunt bij ongeveer 5 mg/l en bij duinwater uit Katwijk (K) vermoedelijk bij ongeveer 4 mg/l. Bij welke ozondosis het knikpunt voor de andere watersoorten ligt zal nog experimenteel nagegaan dienen te worden. In afbeelding 6 zijn voor een groot aantal Nederlandse watersoorten de kleurafnamen als functie van de aanvangskleur weergegeven. In afbeelding 7 is voor dezelfde watersoorten de smaakafname gegeven. Door verschillende auteurs worden beschouwingen losgelaten op de afname van het totaalgehalte van de organische stoffen (lit. 2 en 14). Hier wordt dan het permanganaatgetal als maatstaf gebruikt. Het lijkt evenwel onjuist aan deze permanganaatgetallen veel waarde toe te kennen. Immers kaliumpermanganaat oxideert de organische stoffen slechts ten dele. Het is onbekend welk deel van de niet door ozon omgezette organische stoffen wel door permanganaat geoxideerd wordt. Voorts is het onbekend of de partiel door ozon geoxideerde organische stoffen nu in meer of mindere mate door permanganaat geoxideerd worden.

Alleen de volledig door ozon afgebroken stoffen leveren een betrouwbare afname van het permanganaatgetal op. In afb. 8 is de afname van het  $\text{KMnO}_4$ -getal weergegeven als functie van de aanvangswaarde van verschillende Nederlandse watersoorten. De gemiddelde reductie bedraagt 25 %.

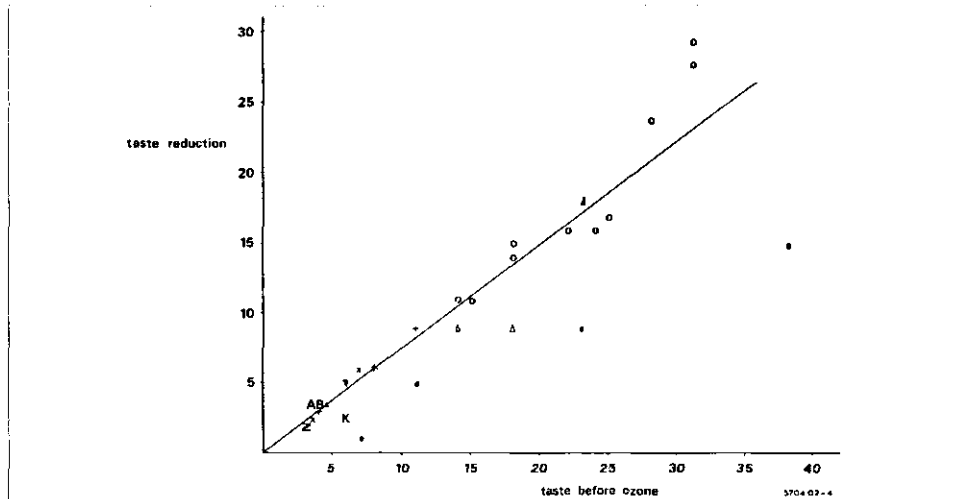
In afbeelding 9 is de COD-reductie (> 60 %) van gezuiverd Seine-water gegeven (lit. 15) en in afbeelding 10 de reductie van de UV-absorptie van WRK-water (lit. 16).

De relatief grote UV-afname is te verklaren door de voorkeur van ozon voor de oxidatie van dubbele bindingen, welke voornamelijk de UV-absorptie bepalen.

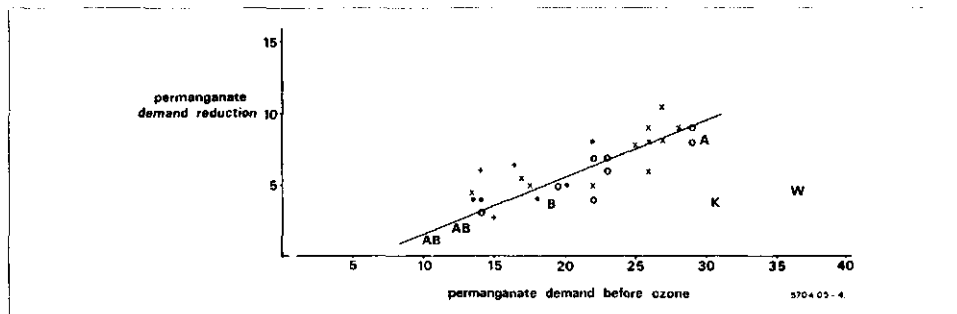
Afbeelding 11 laat de afname van enkele organische stofparameters zien bij verhoogde temperatuur en afbeelding 12 bij verschillende pH-waarden van het water (lit. 17).

TABEL III - Desinfectie door chloor en ozon.

Kiemgetal	desinfectiemiddel	dosis mg/l	letale werking min
60.000 col/ml	chloor	0,1	250
	ozon	0,1	0,08
350 B.subt/ml	chloor	1,4	150
	ozon	0,05	0,5
PM-virus, stammen van MV- en Le-virus suspensie 1 : 1000	chloor	0,25-1,0	180
	ozon	0,05-0,46	2



Afb. 7 - Smaakafname als functie van de smaak voor ozonisatie. Smaak voor ozon  $\geq 3$ , ozon-dosis  $\geq 1,5$  mg/l, getrokken lijn: 75 % verwijdering.



Afb. 8 -  $KMnO_4$ -afname als functie van het  $KMnO_4$ -verbruik voor ozonisatie. Ozon-dosis  $\geq 2$  mg/l, waarnemingen na chloren en/of coagulatie niet opgenomen.

Het betrof hier oplossingen van DMF-extracten uit koolfilters (TOC = 43 mg/l, COD = 100 mg/l).

Verwacht mag worden, dat bij de ozonisatie van oppervlaktewater in de zomer een wat grotere reductie van het organische stofgehalte optreedt. Op de aanzienlijke reductie bij hoge pH wordt in hoofdstuk 5 teruggekomen.

### 3. De desinfecterende werking

Ozon heeft een zeer sterke desinfecterende werking (lit. 3, 18, 19 en 20). Zoals uit tabel III blijkt werkt ozon aanzienlijk sneller dan chloor.

De afbraak van bacteriën in dubbelgedestilleerd water vindt bij zeer lage doseringen uitermate snel plaats (afbeelding 13). Wanneer nog ozon verbruikende stoffen aanwezig zijn nemen beide parameters (dosering en reactietijd) aanzienlijk toe.

Voor leidingwater uit Karlsruhe betekent dit echter nog dat bij een dosering van 0,12 mg/l ozon alle kiemen in minder dan 1 minuut gedood worden (afbeelding 14). Voor virussen treedt een zelfde beeld op. De inactivering van poliovirus I (afb. 15) en Coliphaag T<sub>2</sub> (afb. 16) in modeloplossingen is uitermate snel (lit. 21), terwijl bij

toevoegen van organische stoffen (pepton) met aanzienlijk langere tijden gerekend moet worden (afb. 17, lit. 22).

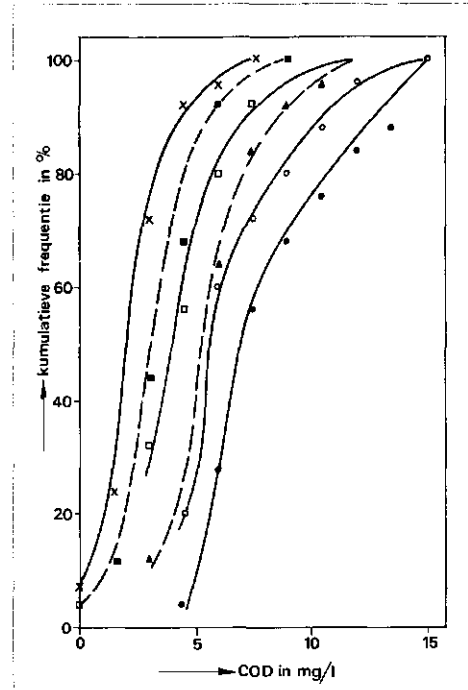
De desinfectie zal in een ozoncontactkamer plaatsvinden, waarin gedurende enige tijd bijvoorbeeld 0,1 mg/l ozon in het water gehandhaafd dient te worden. Dit houdt in dat de concentratie in het gas boven het waterniveau minimaal 0,55 mg/l zal zijn. Dit gas wordt tevens afgezogen, waardoor het ozonrendement betrokken op de gasfase nooit 100 % kan, zelfs niet mag zijn.

Volgens vroegere Franse onderzoeken dient voor virusdesinfectie het restozongehalte gedurende 4 minuten 0,4 mg/l te bedragen.

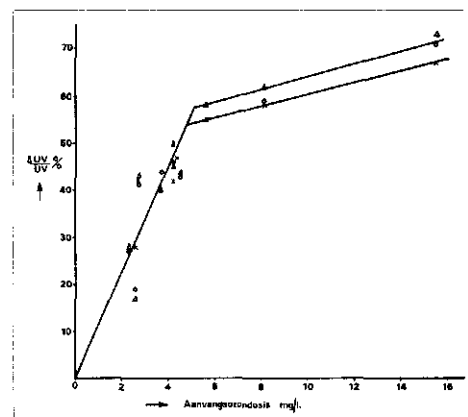
Tegenwoordig staat men in Frankrijk op het standpunt, dat een contacttijd van 10 minuten of zelfs 15 minuten beter is.

### 4. Ozonisatie en nagroei

Er wordt vooral in Nederland de nadruk op gelegd dat ten gevolge van de ozonisatie, assimileerbare stoffen ontstaan, welke nagroei in het leidingnet kunnen veroorzaken (lit. 8). Dit is ook begrijpelijk omdat het ruwe water, waar men van uit moet



Afb. 9 - De afname van de COD als functie van de contacttijd, contacttijd per bassin = 4 min.  
 ● gefiltreerd water voor ozonisatie  
 ○ eerste bassin, dosis: 1,34 mg/l O<sub>3</sub>, effluent: 0,4 mg/l O<sub>3</sub>  
 ▲ tweede bassin, dosis: 0,55 mg/l O<sub>3</sub>, effluent: 0,4 mg/l O<sub>3</sub>  
 □ derde bassin, dosis: 0,55 mg/l O<sub>3</sub>, effluent: 0,4 mg/l O<sub>3</sub>  
 ■ vierde bassin, dosis: 0,25 mg/l O<sub>3</sub>, effluent: 0,4 mg/l O<sub>3</sub>  
 X drinkwater

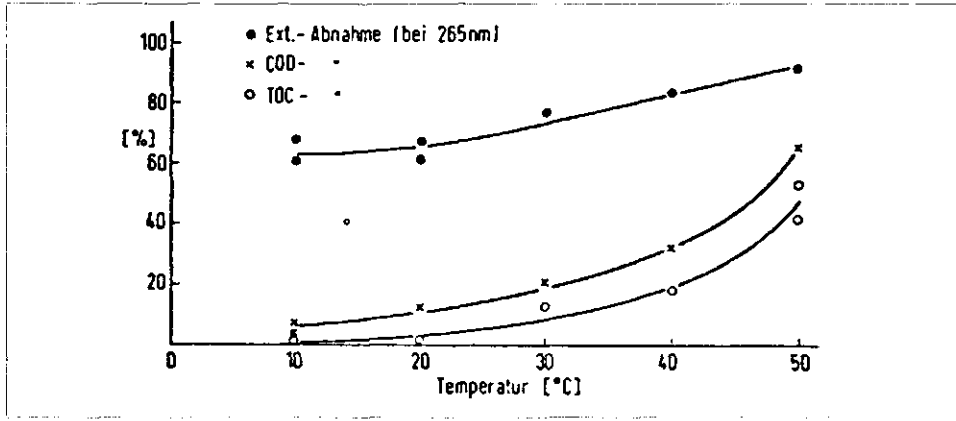


Afb. 10 - De afname van de UV-absorptie door ozon bij WRK-water, UV<sub>256</sub> voor ozon = 0,096-0,138; contacttijd na passage door kolom: X = 15 min; O = 30 min; Δ = 60 min.

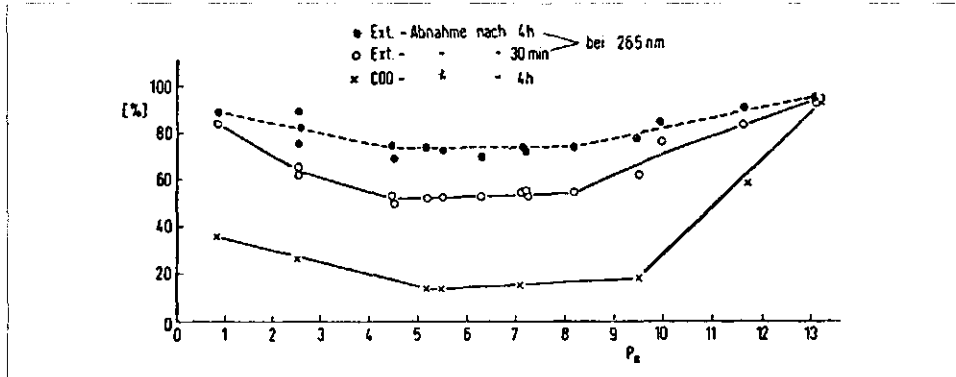
gaan, meestal vele malen slechter is dan de vergelijkbare grondstof in het buitenland. Snoek (lit. 23) constateert een vergrote nagroei wanneer hij leidingwater uit Amsterdam en geozoniseerd leidingwater in flessen enige tijd bewaart (zie tabel IV). Ook Dietlicher (lit. 24) vond nagroei in het leidingwater van Zürich. Schalekamp (lit. 25) voerde onderzoeken

TABEL IV - Toename van het bacteriegetal van biologisch gezuiverd oppervlaktewater door ozonisatie.

Bacteriegetallen per ml water na drie dagen kweken op pepton-gelatine bij 22 °C		
watersoort	bacteriegetal direct bepaald	bacteriegetal bepaald nadat het water 4 dgn. bij 22 °C bewaard was
rein duinwater	20	5.500
rein duinwater geozoneerd	16	500.000
rein plassenwater	16	20.000
rein plassenwater geozoneerd	200	270.000



Afb. 11 - De invloed van de temperatuur op de afname van het organische stofgehalte door ozon. Volume reactievat: 500 ml, reactietijd: 2 uur, toevoer ozon 1,9 g/h.



Afb. 12 - De invloed van de pH op de afname van het organische stofgehalte door ozon. Volume reactievat: 500 ml, reactietijd: 4 uur, toevoer ozon: 1,9 g/h.

TABEL V - Nagroei bij mengen van watersoorten.

	kiemgetal		actinomyceten per 100 ml
	bij 22 °C	bij 37 °C	
na 1 dag			
A	3	6	1
B	1	0	0
A + B	8	0	1
A + BF	16	0	1
AF + B	1	0	0
na 4 dagen			
A	2600	420	640
B	1070	20	0
A + B	2400	220	70
A + BF	10000	10000	1650
AF + B	10000	10000	0

A = grondwater A  
 B = grondwater B  
 A + B = mengwater A en B  
 F = gedesinfecteerd water A of B

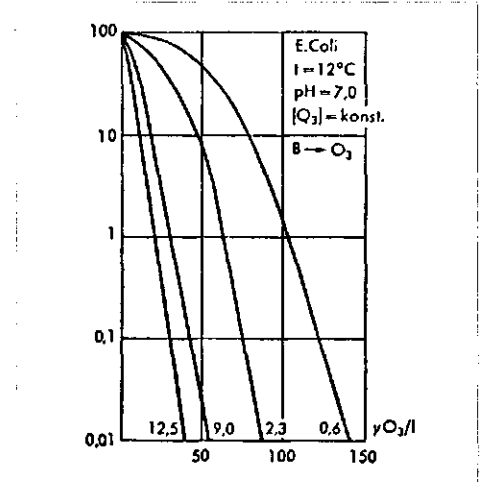
uit inzake de nagroei in leidingnetten te St. Gallen, waardoor geozoniseerd water getransporteerd wordt. Op basis van deze

onderzoekingen concludeert hij dat de aanwezig nagroei te wijten is aan jarenlange verontreiniging van deze leidingnetten door onvoldoend gezuiverd water.

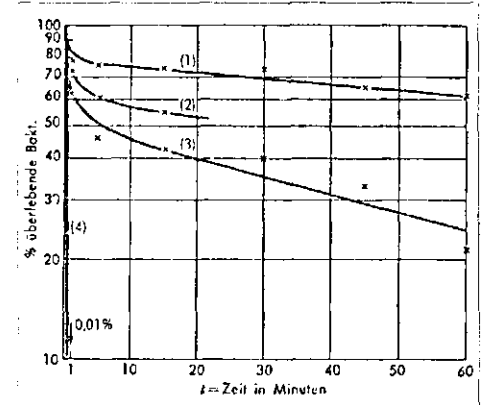
De geconstateerde nagroei staat daarom volgens Schalekamp los van het feit dat er geozoniseerd water door de leidingnetten stroomt. Hij adviseert desinfecterende middelen van een langdurige werkzaamheid, zoals chloordioxyde, toe te voegen aan het gezuiverde water ten einde de geconstateerde nagroei te bestrijden. In Dordrecht wordt ter bestrijding van de nagroei aan het eind van het proces licht gechloord, terwijl langzame zandfiltratie ook aanbevolen wordt om de nagroei te bestrijden (lit. 26).

De meningen rond de oorzaak van nagroei zijn dus verdeeld.

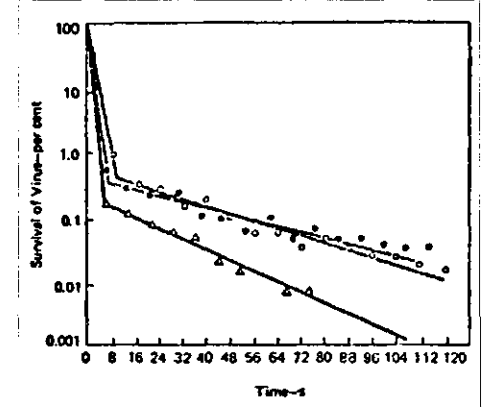
Buydens (lit. 27) stelt dat een voldoende hoge ozondosering toegevoegd moet worden



Afb. 13 - De afname van het kiemgetal door ozon in dubbelgedestilleerd water.

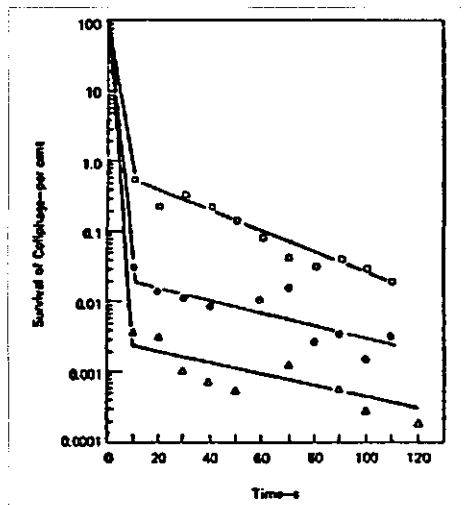


Afb. 14 - De afname van het kiemgetal door ozon in leidingwater. (1) = 0,05; (2) = 0,07; (3) = 0,10; (4) = 0,12 mg/l ozon.

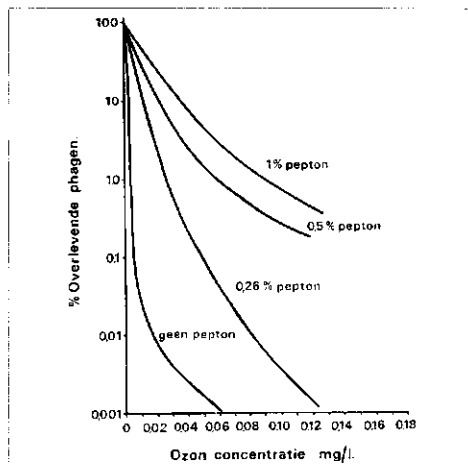


Afb. 15 - De afname van Poliovirus I bij 5 °C. O = 0,3; ● = 0,8; Δ = 1,5 mg/l ozon.

om desinfectie te verkrijgen. Hiertoe is een goede helderheid van het water essentieel, daar gesuspenderde deeltjes ijzeren mangaanoxiden de sterilisatie hinderen. Terdege geozoniseerd water geeft geen nagroei. Het verschijnsel van nagroei is in zijn opinie geheel te wijten aan menging van gedesinfecteerd water met niet-gedes-



Afb. 16 - De afname van Coliphage T<sub>2</sub> bij 1 °C. □ = 0,01; ● = 0,09; Δ = 0,26 mg/l ozon.



Afb. 17 - De invloed van de toevoeging van pepton op het percentage overlevende phagen na 10 minuten contacttijd. pH = 7,0; temperatuur = 25 °C.

infecteerd water, al bestaat dit niet-gedesinfecteerd water uit zeer zuiver grondwater of zelfs gedestilleerd water (zie tabel V).

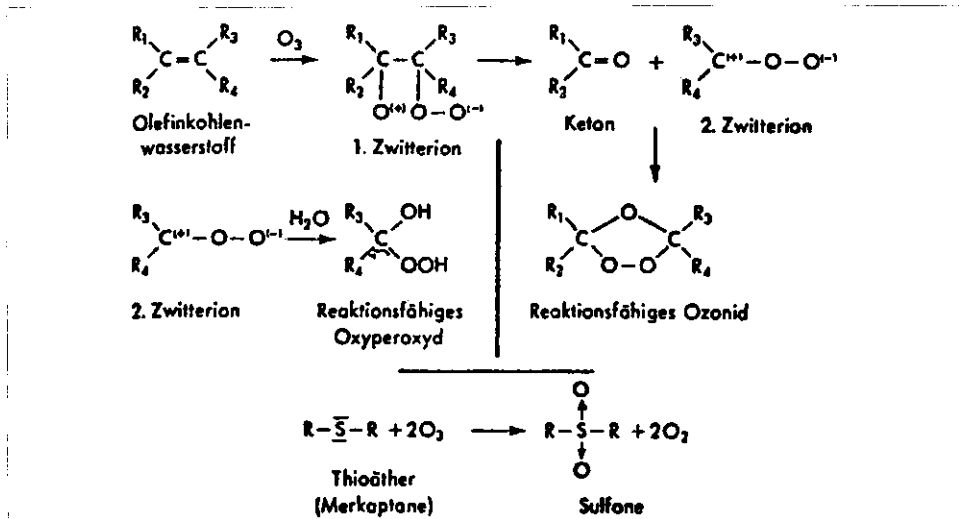
5. Reactiemechanismen

Holluta (lit. 2) gaf de reactiemechanismen van olefinen en thioethers (zie afbeelding 18).

Kruithof (THD, persoonlijke mededelingen) onderzocht het mechanisme van de ozonisatie van een groot aantal stoffen in

TABEL VI - Reactiesnelheden van enkele organische stoffen met ozon.

	K(l/mol, sec)		K(l/mol, sec)
benzeen	0,5	naftaleen	2,6
chloorbenzeen	0,2	bifenyyl	0,5
dichloorbenzeen	0,1	fenantreen	5,6
tetrachloorbenzeen	40	fenol	16
		p-chloorfenol	14



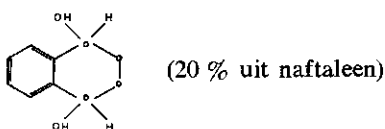
Afb. 18 - Reactiemechanismen van olefinen en thioethers.

modelsystemen. Hij constateerde dat bij de gebruikelijke pH van water ozonisatie verloopt volgens elektrofile substitutie, een elektrofile aanval van ozon op de organische stoffen.

In tabel VI zijn enkele reactiesnelheden gegeven.

Olefinen en aromaten reageren snel. Chloorhoudende verbindingen blijken trager of in het geheel niet te reageren. Dit laatste is ook het geval bij hexachloorbutadieen en polychloorbifenylen.

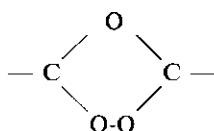
Polyaromaten geven aanleiding tot soms stabiele peroxiden, bijvoorbeeld



Bij humuszuren zullen eerst de dubbele bindingen, later de aromaatkernen geoxideerd worden; polyaromaatkernen zullen aanleiding tot stabiele peroxiden kunnen geven.

Bij onderzoek van mengsels van fenol, benzeen of nitrobenzeen met een tienvoudige concentratie van humuszuren is gevonden dat fenol sneller, benzeen gelijk en nitrobenzeen trager reageert dan de humuszuren, zodat voor de verwijdering van microverontreinigingen wellicht aan tweetraps ozonisatie gedacht moet worden. Tabel VII laat zien welke eindproducten kunnen ontstaan bij een vergaande ozonisatie.

Opvallend is dat er geen ozonide structuren



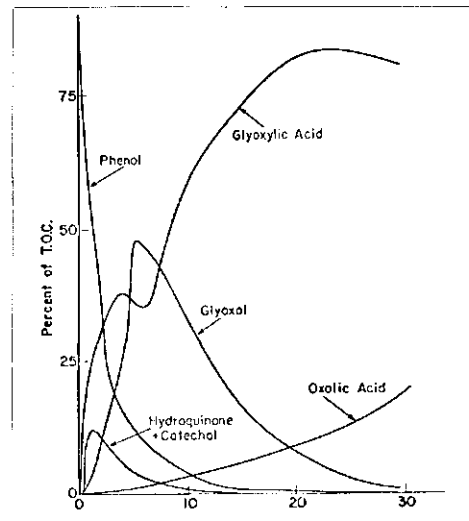
ontstaan. Deze tussenproducten reageren direct met water weg. Elektrofile oxidatie

is duidelijk specifiek. De best aantastbare verbindingen reageren het eerst. De mechanismen zijn ook bij lagere concentraties dezelfde, de reactiesnelheden zijn echter trager vanwege de lage concentraties:

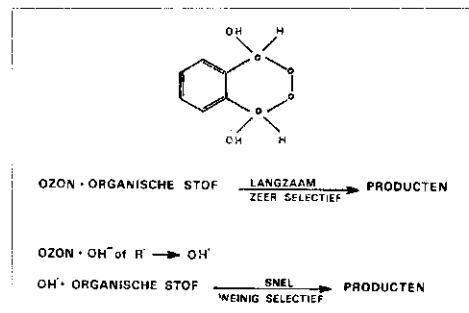
$$\frac{d(\text{org.stof})}{dt} = k(\text{org.stof})(\text{O}_3)$$

De pH heeft geen invloed op deze reacties.

Afb. 19 - Tussen- en eindproducten bij de ozonisatie van fenol.



Afb. 20 - Reacties van ozon bij lage en hoge pH.



TABEL VII - Eindprodukten bij ozonisatie.

benzeen-aromaten	kooldioxide
	oxaalzuur
	mierenzuur
	glyoxal glyoxalzuur
naftaleen	o-ftaalaldehyde
	ftaalzuur
	anhydride
	peroxide
nitrobenzeen	salpeterzuur
	nitroglyoxal
aniline	ammoniak
	salpeterzuur
	gekleurd polymeer
	anilinezwart

In de praktijk zullen mogelijk de ozonconcentratie en de reactietijd te klein zijn zodat de reacties niet aflopen.

Gould en Weber (lit. 28) lieten een fraai beeld zien van het verloop van de ozonisatie met fenol, zie afbeelding 19.

Hoignee en Bader (lit. 29) hebben de ozonisatie bij verhoogde pH bestudeerd en kwamen tot een radicaalmechanisme.

Zij kwamen tot de volgende hypothese.

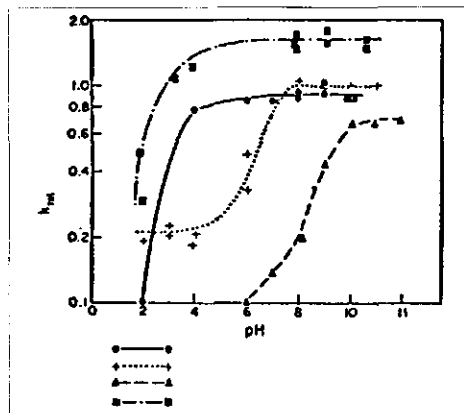
Bij lage pH vindt een directe zeer selectieve oxidatie door ozon plaats. Bij hoge pH ontleedt ozon tot OH-radicalen en ontstaat een snelle weinig selectieve oxidatie (afb. 20). In de afbeelding 21 zijn de relatieve reactiesnelheden van enkele combinaties van organische stoffen weergegeven. Duidelijk is te zien dat bij hoge pH de selectiviteit sterk afneemt.

In tabel VIII zijn een aantal reactiesnelheden voor ozonisatie in tetra en chloroform opgegeven. Daar de relatieve snelheden van ozonisatie weinig afhankelijk zijn van het oplosmiddel, zullen dergelijke verhoudingen ook voor water bij pH = 7 representatief zijn.

Tabel IX geeft een aantal reactiesnelheids-

Afb. 21 - Relatieve reactiesnelheden van mengsels van organische stoffen met ozon als functie van de pH.

- chloorbenzeen/tolueen
- ▲ o-xyleen/allylbenzeen
- + octanol/xyleen
- chloorbenzeen/butanol.



TABEL VIII - Reactiesnelheden van organische stoffen met ozon in tetra en chloroform bij 25 °C.

organische stof	k l/mol, sec
benzeen	0,03
tolueen	0,17
o-xyleen	0,82
mesithyleen	4,2
cyclopentaan	26
cyclopentanol	1,3
n-butanol	0,39
ethyleen	2,5 x 10 <sup>4</sup>
monochloorethyleen	1,1 x 10 <sup>3</sup>
dichloorethyleen	22
tetrachloorethyleen	1
cyclopenteen	2 x 10 <sup>5</sup>
1-hexeen	0,76 x 10 <sup>5</sup>
styreen	1 x 10 <sup>5</sup>

constanten van reacties tussen OH-radicalen en enkele organische stoffen. Volgens Hoignee en Bader gelden deze ook als OH-radicalen in water gevormd worden. Deze resultaten passen goed in de hypothese van Sontheimer en Reicherter (lit. 17) dat afbraak van organische stoffen versneld wordt onder condities dat de ozon zelf snel afgebroken wordt.

Ook de experimenten van Dahi (lit. 30), die werkte met ultrasonore trillingen, bevestigt deze hypothese.

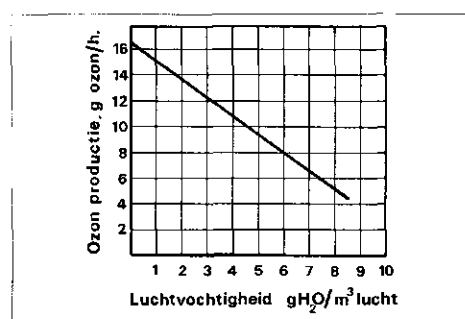
Er kan dus gesteld worden dat bij de gebruikelijke pH van water een directe zeer selectieve oxidatie door O<sub>3</sub> plaatsvindt en dat bij verhoogde pH een weinig selectieve oxidatie door OH-radicalen plaatsvindt.

## 6. De technologie van ozon

### De ozonbereiding

Ozon wordt bereid uit zuurstof: hetzij uit zuivere zuurstof, hetzij uit

Afb. 22 - De productie van ozon als functie van de luchtvochtigheid.



TABEL IX - Reactiesnelheden van organische stoffen met hydroxylradicalen in water bij 22-25 °C.

organische stof	k l/mol, sec x 10 <sup>7</sup>	organische stof	k l/mol, sec x 10 <sup>7</sup>
benzeen	670	n-butanol	370
chloorbenzeen	620	t-butanol	47
nitrobenzeen	220	formaat-ion	280
benzoesaat-ion	560	acetaat-ion	7
cyclohexeen	880	oxalaat-ion	1
methanol	85	waterstofperoxide	3,5
ethanol	185	bicarbonaat-ion	1,5
aceton	7	carbonaat-ion	20
		ureum	0,07

de zuurstof van de buitenlucht. De voorkeur zal veelal uitgaan naar lucht, daar deze grondstof goedkoop is.

De bereiding van ozon vindt plaats met behulp van elektrische ontladingen in zeer droge lucht (respectievelijk zuurstof). Droging van de lucht is noodzakelijk om een zo hoog mogelijk ozonrendement te verkrijgen (afb. 22) en om te voorkomen dat zich stikstofoxyden vormen, waardoor zich salpeterhoudende condensaten in de gasleidingen kunnen afzetten (lit. 31 en 32). Dit heeft tot gevolg dat er een conditioneerinstallatie nodig is om de lucht in de gewenste toestand aan de ozonisatoren af te leveren.

### De conditioneerinstallatie

In principe moet de vochtigheid van de lucht zo laag mogelijk liggen en wel zodanig dat het dauwpunt ligt bij -50 °C.

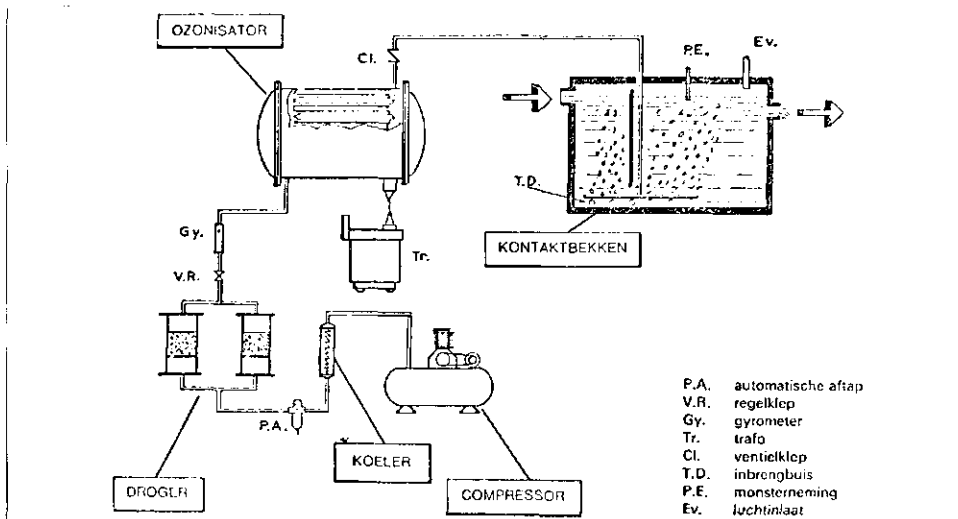
De benodigde lucht wordt daarom door een stoffilter aangezogen en gecomprimeerd. Vervolgens wordt de lucht in een warmtewisselaar gekoeld waarbij een gedeelte van het water condenseert. Extra drogers gevuld met geactiveerde aluminiumoxyde of silicagel zijn evenwel noodzakelijk.

Wanneer de droogcellen verzadigd zijn moeten ze geregeneerd worden. Dit kan gebeuren met behulp van elektrische verwarmingselementen of door verwarmde lucht in omgekeerde richting door deze cellen te leiden. De drogers bestaan meestal uit twee cellen, waarvan er telkens één in gebruik is, terwijl de andere geregeneerd wordt. Een schema van een conditioneerinstallatie vindt men in afbeelding 23.

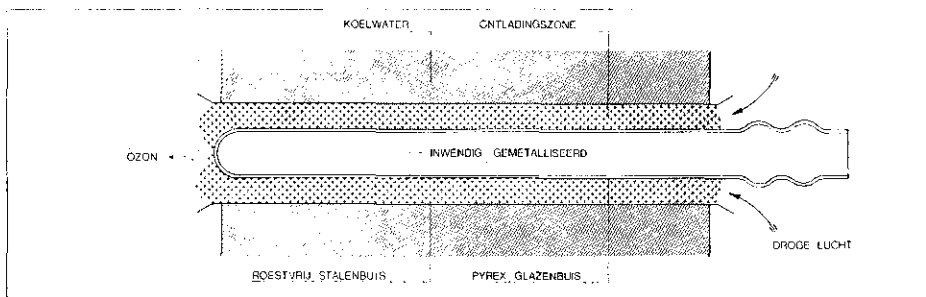
### De ozonisatoren

Ozon wordt bereid uit zuurstof en geproduceerd in een generator door middel van elektrische ontladingen. Ten gevolge van deze ontladingen splitsen de zuurstofmoleculen zich in atomen.

Deze atomen herenigen zich dan later weer tot moleculen zuurstof en moleculen ozon. Voor het splitsen van de zuurstofmoleculen is veel energie nodig welke het best kan worden toegevoegd in de vorm van hoog frequente wisselstroom van hoge spanning (lit. 20, 33, 34 en 35).



Afb. 23 - Installaties voor luchtconditionering en ozonisatie.



Afb. 24 - Buisvormige ozonisor.

Een ozongenerator bestaat uit twee tegenover elkaar staande elektroden, welke van elkaar gescheiden zijn door een isolerende laag, het diëlektricum. Dit diëlektricum bestaat meestal uit één of meer lagen van gewoon of speciaal glas. Tussen het diëlektricum en één der elektroden bevindt zich een ruimte waarin men de ontlading laat plaatsvinden. Het diëlektricum is nodig voor een optimale benutting van de ontladingsruimte. Wanneer het er niet zou zijn ontstaat een boogontlading, waarbij veel energie voor de ozonproductie verloren zou gaan.

Men onderscheidt twee typen: de buis-ozonisorator en de plaatozonisorator. Daar er tijdens de elektrische ontladingen warmte vrijkomt is het nodig de elektroden op efficiënte wijze te koelen.

**De buisozonisorator (het Blattertype)**

Bij dit type maakt men gebruik van buisvormige elektroden en een cilindrische glazen diëlektricum, concentrisch geplaatst binnen een niet oxydeerbare, metallische lage spanningselektrode, welke meestal geaard is.

Een grafiet- of aluminiumbekleding op het binnenoppervlak van het diëlektricum, of een roestvrij stalen element, dient meestal

als de hoge spanningselektrode. De te ozoniseren lucht wordt geblazen tussen het diëlektricum en de metalen lage spanningselektrode, welke meestal met water gekoeld wordt. Een buisvormige ozonisorator vindt men afgebeeld in afbeelding 24 (lit. 20).

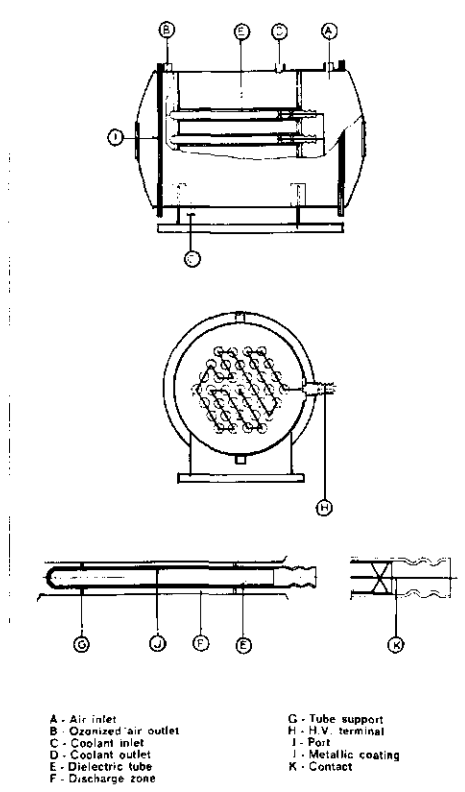
Men noemt ze ook wel ozonisoratoren van het 'Blattertype' (lit. 34). Een ozongenerator is meestal opgebouwd uit een aantal gegroepeerde buizen, zie afbeelding 25 (lit. 31).

**De plaatozonisorator (het Otto-type)**

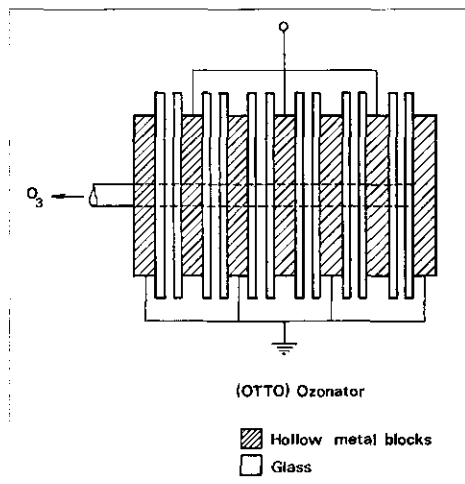
De Otto-ozonisoratoren hebben elektroden in de vorm van holle metalen blokken. Toegepast worden één of twee plaatvormige glazen diëlektricum (lit. 33, 34 en 36). In afbeelding 26 (lit. 33) vindt men een prinsipschema van dit type.

**De ozondispersie**

Van groot belang is de keuze van een goede mengmethode voor een intensief contact van de ozon met het te behandelen water ten einde te streven naar een goede oplos-efficiëntie. Slecht gekozen mengmethoden kunnen een hoog energieverbruik veroorzaken (lit. 37) door verlies aan ozon. De methode van Otto werd aanvankelijk

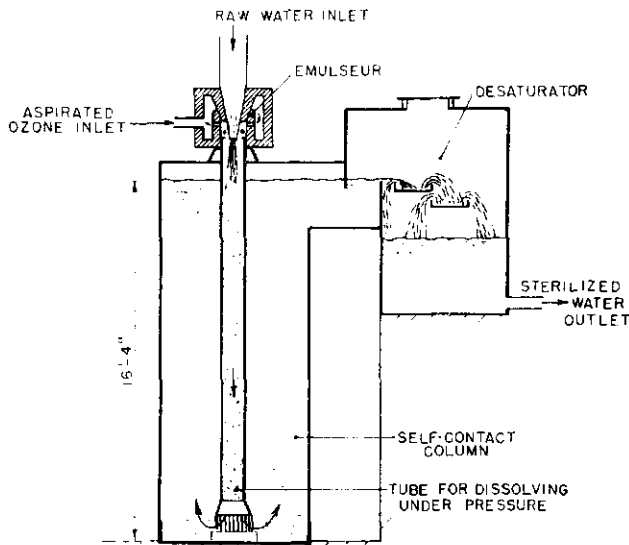


Afb. 25 - Ozongenerator.

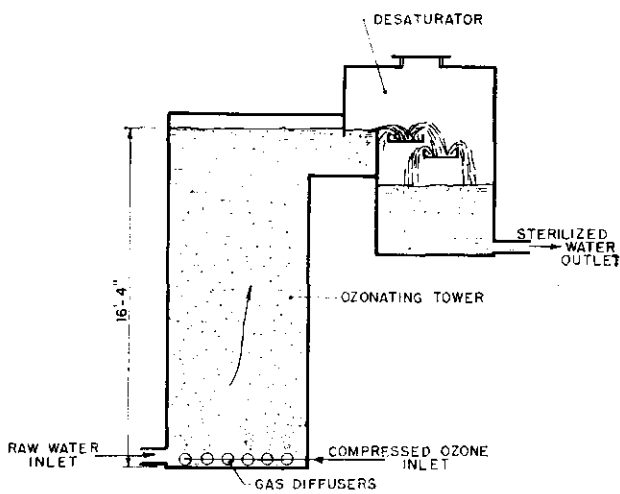


Afb. 26 - Otto-ozonisorator.

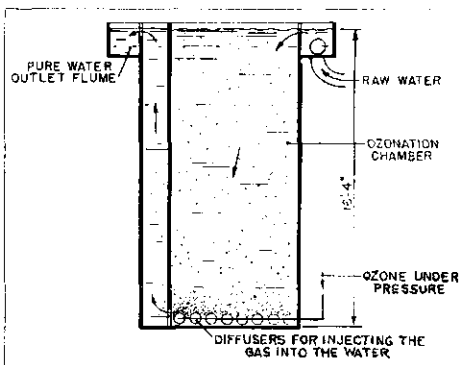
vrij vaak toegepast en wel in combinatie met de Otto-plaatozonisorator (lit. 3, 14, 38, 39, 40). Een principe-schema vindt men in afbeelding 27 (lit. 3). Een ejecteur zuigt de geozoniseerde lucht in een deel van het water (lit. 35). De op deze wijze ontstane emulsie wordt weggevoerd door een verticale buis, naar de bodem van een diepe toren. Hierdoor ontstaat een zeer intensief contact tussen de ozon en het water. Het aldus verkregen mengsel verlaat de toren bovenin en wordt geleid over een aantal cascades, waarbij de resterende ozon weer uit het water wordt verwijderd (lit. 38, 40 en 41). Deze methode wordt nog steeds



Afb. 27 - Ozoninbreng via injector (Otto), contactkolom en ontgassing.



Afb. 28 - Ozoninbreng via sproeikoppen (Van der Made), contactkolom met gelijkstroom.



Afb. 29 - Ozoninbreng via sproeikoppen (Welsbach), contactkolom met tegenstroom.

toegepast door de 'Compagnie des eaux et de l'ozone' (verlies in de gasfase circa 15 %).

De methode van Van der Made gebruikt men wel wanneer Van der Made-ozoni-

satoren worden toegepast. Ozon en water worden aan de bodem in de toren ingebracht, zie afbeelding 28 (lit. 40). Voor het inbrengen van de geozoniseerde lucht maakt men gebruik van plastic sproeikoppen. Deze methode is in de loop der tijd geperfectioneerd en wordt vrij vaak toegepast.

Het principe van de Welsbach-methode wordt weergegeven in afbeelding 29. De ozon wordt aan de onderzijde door poreuze platen in de vermengingsruimte geperst, terwijl de water aan- en afvoer bovenin plaatsvindt. Deze methode werd onder andere toegepast in Philadelphia (VS) (lit. 35 en 40) (verlies 20 tot 30 %).

Het principe van de Torricelli-methode wordt weergegeven in afbeelding 30. Het inbrengen van de ozon vindt plaats in een kamer, welke hydraulisch afgesloten wordt door de druk van het te zuiveren

water. In ruimte A wordt de ozon opgelost. Langs de bodem komt het met ozon verzadigde water vervolgens in ruimte B, waar geen turbulentie meer is, zodat de ozon maximaal in oplossing kan blijven en slechts langzaam uiteenvalt. Torricelli beschrijft de resultaten met een proefinstallatie te Bern, waar deze methode in een enigszins gewijzigde vorm werd toegepast. Guillard (lit. 39) beschrijft een variant op deze methode, zie afbeelding 31. Het principe van de Kerag-methode vindt men in afbeelding 32 (lit. 39). De ozon wordt opgelost door een centrifugaalpomp welke het ozonluchtmengsel aanzuigt en tegelijkertijd fijn in het water verdeelt (verlies 20-30 %). Deze methode wordt in Dordrecht en op Ameland toegepast. Het beste rendement (betrokken op de gasfase) blijkt op te treden bij het principe van de Wabag-methode. Hierbij wordt de ozon ingebracht in een met Rashig-ringen gevulde absorptietoren, een gaswasser (< 2 % verlies). Een nadeel is evenwel dat een groot gaswasteroppervlak nodig is. De methode wordt toegepast in Uberlingen bij de Bodensee Fernwasserversorgung (27.000 m<sup>3</sup> water per uur) (afbeelding 33). De menging kan ook plaatsvinden via het zogenaamde hydrokinetiekproces. De reactie met ozon vindt in een lang stuk buis plaats volgens het systeem van Vecom (afbeelding 34, lit. 42). Het rendement van ozon wordt vaak alleen op de gasfase betrokken:

$$\text{ozonrendement} = \frac{O_3 \text{ gas, in} - O_3 \text{ gas, uit}}{O_3 \text{ gas, in}} \times 100 \%$$

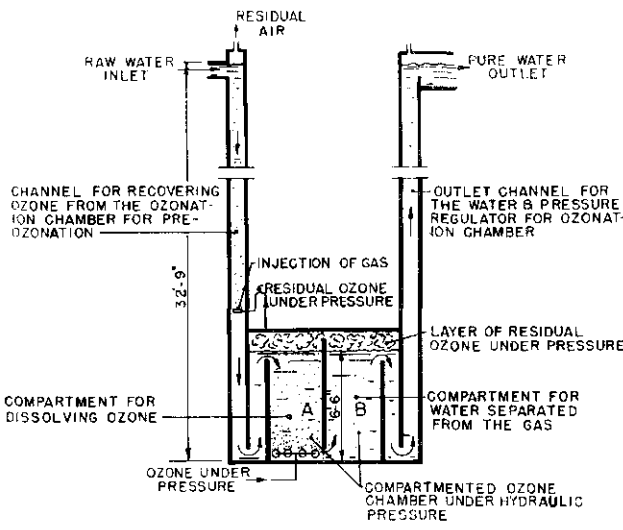
Dit is volgens Thievent (lit. 43) niet juist. Beter is het het ozonrendement te betrekken op de waterfase in de directe omgeving van de ozoninbreng:

$$\text{ozonrendement} = \frac{O_3 \text{ gemeten in water}}{O_3 \text{ in, betrokken op waterfase}} \times 100 \%$$

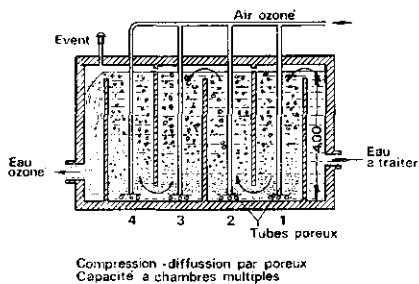
Een hogere druk in het water is hierbij gunstig. Deze kan verkregen worden door een waterdruk van 5 m of door een adsorptiedruk via een begasser. In het laatste geval is slechts een watervoerdruk van 3-5 cm nodig in een ozonkamer van 1,5 à 2 m diepte.

Kerag claimt dat in dat geval de benodigde energiekosten lager liggen (8,5-10 Wh/g ozon ten opzichte van 22 Wh/g ozon bij een injectorsysteem). Een begasser kan tevens ingesteld worden op de doorstroomde waterhoeveelheid, terwijl de begassing

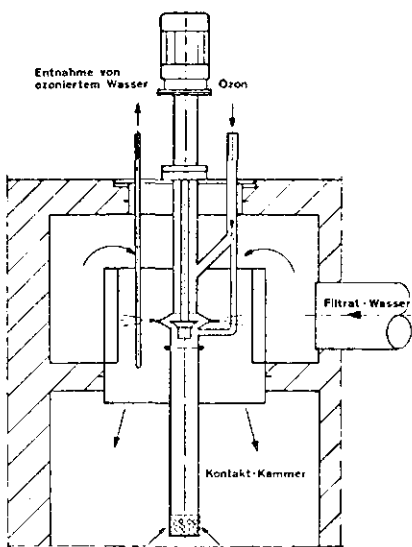




Afb. 30 - Ozoninbreng volgens Torricelli.



Afb. 31 - Ozoninbreng in diverse compartimenten.

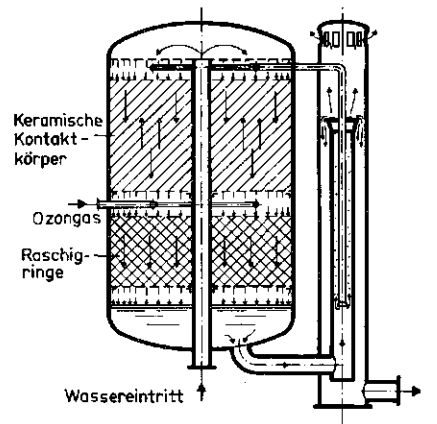


Afb. 32 - Ozoninbreng met een radiaalbegasser (Kerag).

van een injector sterk afhankelijk van de doorstroomde hoeveelheid. Ook zouden de bouwkosten (diepte contactbassin) geringer zijn.

Uit het voorgaande was duidelijk geworden, dat een zekere afgasconcentratie in verband

Wabag - Ozonwäscher

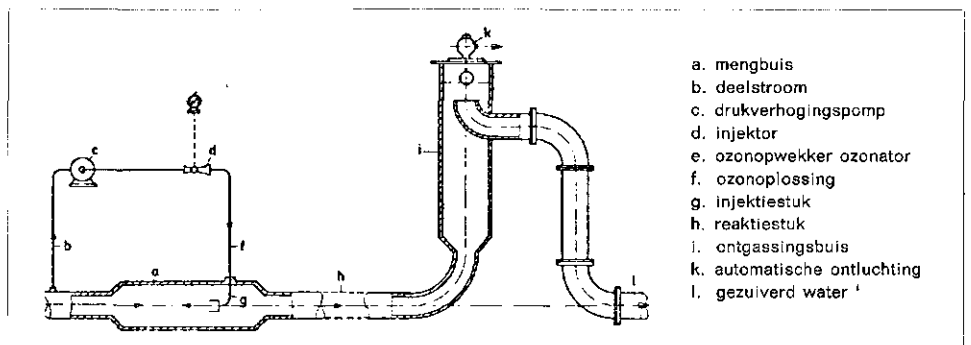


Afb. 33 - Ozoninbreng in een kolom met een gepakt bed (Wabag).

met de gewenste concentratie in de contactkamer nodig was, zodat er ook uit dit oogpunt bezien bedenkingen zijn tegen het berekenen van een ozonrendement betrokken op de gasfase.

In afbeelding 35 is de opwaartse snelheid van de ozonbelletjes weergegeven. Gomella

Afb. 34 - Ozondosering in tegenstroom.



- a. mengbuis
- b. deelstroom
- c. drukverhogingspomp
- d. injector
- e. ozonopwekker ozonator
- f. ozonoplossing
- g. injectiestuk
- h. reaktiestuk
- i. ontgassingsbuis
- k. automatische ontluchting
- l. gezuiverd water

(lit. 15) stelt dat het optimum ligt bij belletjes van 2 mm grootte.

**7. Kosten**

De kosten zijn uit verschillende elementen opgebouwd, ruw te scheiden in investeringen en produktiekosten.

De produktiekosten bestaan voornamelijk uit het energieverbruik van de luchtvoorbehandeling, de ozonproductie en de ozoninbreng.

Nieuwere installaties verbruiken tussen 25 en 35 kWh/kg ozon, hetgeen bij een huidig prijspeil van 11 ct/kWh neerkomt op 0,3 tot 0,4 ct/g ozon, ofwel per 3 g ozon/m<sup>3</sup> water op 0,9 tot 1,2 ct/m<sup>3</sup> water. Voor een installatie van 100 miljoen m<sup>3</sup>/jaar is berekend, dat de kosten per m<sup>3</sup> water momenteel 1,6 ct/m<sup>3</sup> bedragen, zodat ruw geschat de totaalkosten bij een inbreng van 3 g ozon/m<sup>3</sup> water 2,5-2,8 ct/m<sup>3</sup> water bedragen. Kleinere installaties zijn duurder.

**8. Overige aspecten**

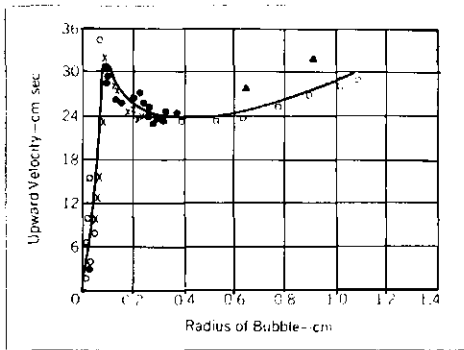
*Ozonisatie in combinatie met chlorering*

Ozonisatie wordt wel toegepast na het chloreren. Over het algemeen vindt men de toepassing van ozon alléén te duur. Men past daarom vaak chlorering en ozonisatie na elkaar toe (lit. 35 en 44). Volgens Kölle (lit. 45) kunnen chloordioxyde en ozon in geen geval tegelijkertijd toegepast worden, daar anders vorming optreedt van chlooraat, perchlooraat en zuurstof.

Buydens (lit. 46) heeft gevonden dat een restchloorgehalte voor de ozonisatie geen invloed heeft op het restozongehalte, wel nam het restchloorgehalte na de ozonisatie af. Hij suggereert, dat door ozon aangestaste verbindingen weer door chloor aangepakt worden. Chloordioxide en chloriet worden door ozon wel volledig omgezet tot chlooraat.

*Ozonisatie in combinatie met snelfiltratie*

Een onderzoek naar de invloed van ozon op de troebeling van het water en de looptijd van de snelfilters vond plaats in de proef-



Afb. 35 - De opwaartse snelheid van ozonbelletjes.

fabriek van de Rotterdamse Drinkwaterleiding. De troebelingsgraad van het snel filtraat kon op deze wijze tot zeer lage waarden worden gereduceerd (0,04-0,1 JTU) terwijl de ozonisatie tevens de weerstandsofbouw en de looptijd in het filter gunstig beïnvloedde.

Ook bij de proefinstallatie te Leiduin van Gemeentewaterleidingen Amsterdam werden dergelijke gunstige effecten van ozonisatie geconstateerd (afb. 36). In Duitsland wordt veel waarde gehecht aan deze bijkomstige werking van ozon als filterhulpmiddel.

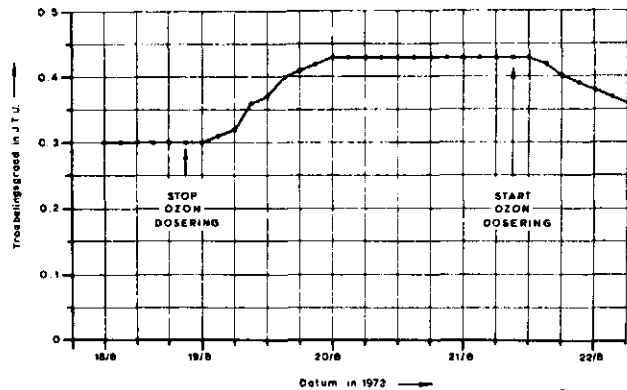
*Ozonisatie in combinatie met actieve koolfilters*

De combinatie ozonisatie — actieve koolfiltratie blijkt in toenemende mate te worden toegepast (lit. 47, 48, 49 en 50) ter beperking van het verbruik aan actieve kool. Door ozonisatie krijgen de geoxideerde organische stoffen evenwel een meer hydrofiel karakter waardoor zij minder goed aan actieve kool adsorberen. (In de lit. 41, 49 en 51 wordt nader ingegaan op de ontijzerende en ontmanganende werking, welke een gevolg zijn van deze zuivering.)

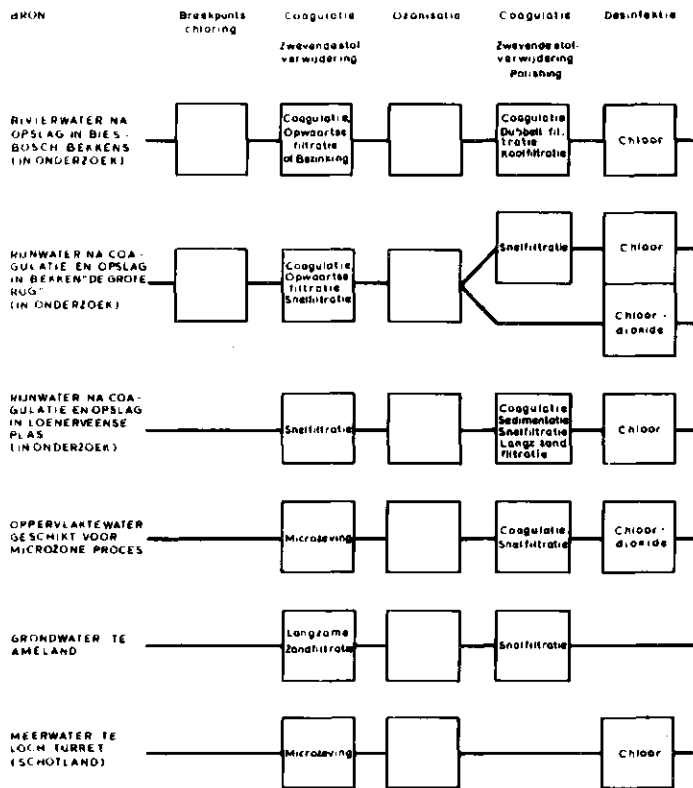
*Corrosieverschijnselen en giftigheid*

Tot voor kort had men bij de toepassing van ozonisatie veel hinder van corrosieverschijnselen (lit. 50 en 52). Door verbetering van materiaalsoorten en met name door toepassing van kunststoffen is dit bezwaar sterk verminderd (lit. 8).

Volgens Lake (lit. 52) tast ozon rubber en in het algemeen alle stoffen met dubbele bindingen aan. Ten gevolge van de sterke giftigheid van ozon dient men speciale beschermende maatregelen te nemen welke onder meer vermeld zijn in een Merkblatt van de 'Berufsgenossenschaft der Gas- und Wasserwerke' (lit. 53). Er dient een ozon-detector in de ruimte, waar met ozon gewerkt wordt, geplaatst te worden, bijvoorbeeld MAST-ozon-detector.



Afb. 36 - Invloed voorafgaande ozondosering (2 mg/l) op de troebelingsgraad van filtraat van langzaam zandfilter.



Afb. 37 - Overzicht van enige mogelijke plaatsen van ozon in de zuivering tot drinkwater.

**9. De plaats van ozon in het zuiveringsproces**

Wanneer de vervuilingsgraad van de bron voor een drinkwatervoorziening aanleiding geeft tot het toepassen van ozon in de zuivering dan mag ozonisatie niet als een louter additionele zuiveringseenheid worden toegepast. Ozonisatie maakt een aanpassing van de opzet van de zuivering noodzakelijk wegens het door oxidatie veranderde karakter van een deel van de organische stoffen, waardoor onder andere het probleem van versterkte nagroei in het distributienet zich voordoet. Anderzijds biedt de vorming van hydrofiel oxidatie-

produkten en uitvloeking van colloïdale bestanddelen aantrekkelijke zuiveringsaspecten.

De optimale plaats van ozon in de zuivering tot drinkwater zal, vanwege de grote afhankelijkheid van de kwaliteit van de bron, steeds proefondervindelijk moeten worden vastgesteld. Aan de hand van de bestaande kennis kunnen evenwel de volgende algemene aanbevelingen worden gegeven (lit. 54).

1. met het oog op economische overwegingen en optimaal gebruik van de ozon dient ozonisatie bij vervuild oppervlakte-

water niet als eerste zuiveringstrap te worden toegepast;

2. ook als laatste zuiveringstrap is ozonisatie weinig aanbevelingswaardig, gezien de versterkte nagroei die zal optreden en de mogelijke introductie van persistente rubberaantastende peroxiden in het net;

3. het gelijktijdig vóórkomen van ozon en chloordioxide dient te worden vermeden, daar deze stoffen met elkaar reageren tot produkten met te verwaarlozen desinfecterende werking;

4. in het geval ozonisatie tevens wordt aangewend ter verkrijging van een lage troebelheid van het water, wordt een verwijdering van de ozonisatieprodukten bevorderd door na de ozonisatie coagulatie en snelfiltratie toe te passen.

In afbeelding 37 wordt een overzicht gegeven van enige mogelijke plaatsen van ozon in de zuivering.

### Samenvatting

Er is een beschrijving gegeven van de eigenschappen van ozon, zoals de oxiderende kracht, de oplosbaarheid in water en het eigen verval tot zuurstof. Vervolgens is ingegaan op de reacties met organische stoffen in water. De kleur en de smaak kunnen door ozon gemiddeld met 60 respectievelijk 75 % afnemen. Het totaal organische stoffengehalte neemt slechts in geringe mate af. Uitvoerig is ingegaan op de reactiemechanismen bij neutrale zuurgraad (elektrofiële substitutie) en bij hoge zuurgraad (reactie met hydroxyl-radicalen).

Tevens is melding gemaakt van de sterke desinfecterende werking van ozon, welke echter pas optreedt als een deel der organische stoffen geoxideerd is. Door de gedeeltelijke oxidatie van de organische stoffen ontstaan in het leidingnet nagroei-schijnselen, welke door navolgende zuiveringstrappen of door nachloring bestreden kunnen worden.

In vogelvlucht is voorts de technologie van de ozonproductie besproken, waarbij vooral aandacht besteed is aan de ozon-inbreng in water.

Tenslotte is aandacht besteed aan ozonisatie in combinatie met andere zuiveringstrappen en de gewenste plaats van de ozonisatie in het zuiveringssysteem.

### Literatuur

- Burg, L. van der. Het filterstation Baanhoek te Dordrecht. *H<sub>2</sub>O 1* (1968) 23, p. 526-535.
- Holluta, J. *Das Ozon in der Wasserchemie*. GWF 110 (1963) 44, p. 1261-1271. GWW 18 (1964) 2, p. 29-35; 18 (1964) 3, p. 55-61.
- Gomella, C. *Le Traitement des eaux par l'ozone*. La tribune de Cebedeau 20 (1967) 287, p. 397-413.
- Eine neue Ozonanlage für das Wasserwerk St. Pölten. GWW 19 (1965) 2, p. 36-38.
- Koppe, P., Giebler, G. *Untersuchungen über die Ozonzerhung von Wässern*. GWF 107 (1966) 8, p. 196-200.
- Bischoff, C. *Versuche zur Feinreinigung von schwachbelasteten Abwässern durch Ozon*. Fortschritte Wasserchemie u. Grenzgeb. (1968), p. 121-130.
- Stumm, W. *Ozone as a disinfectant for water and sewage*. Boston Soc. of Civ. Eng. 45 (1957) 68.
- Burg, L. van der. *Kool en ozon*. 21e vakantiecursus in drinkwatervoorziening 1969, *H<sub>2</sub>O 3* (1970), p. 330-340.
- Jürs, R. H. *Die Wirkung des Ozons auf im Wasser gelöste Stoffe*. Fortschritte Wasserchemie u. Grenzgeb. (1966) 4, p. 40-64.
- Molt, E. L. *Rotterdamse ervaringen over de smaakverbetering van uit oppervlaktewater bereid drinkwater*. Water 44 (1960), 25, p. 327-335.
- Reichert, J. K. *Untersuchungen zur Eliminierung kanzerogener, aromatischer Polyzyklen in der Trinkwasseraufbereitung unter besondere Berücksichtigung des Ozons*. GWF 110 (1969) 18, p. 447-482.
- Effectiveness of Water treatment processes in pesticides removal*. JAWWA 57 (1965) 2, p. 181-199.
- Meijers, A. P. *Kwaliteitsaspecten van Ozonisatie*. KIWA Med. nr. 37, 1975, *H<sub>2</sub>O 9* (1976), p. 62-64.
- Heusden, G. P. H. van. Zesde congres van de Internationale Waterleidingassociatie. Ozonisering. Water 48 (1964) 22, p. 307-308.
- Gomella, C. *Ozone practices in France*. JAWWA, jan. 1972, p. 39-45.
- Jonker, H. *De invloed van restozon op de afname van het organische stofgehalte in water*. HTS-verslag GW Amsterdam (1976).
- Reicherter, U., Sontheimer, H. *Untersuchungen zur Anwendung von Ozon bei der Wasser- und Abwasserreinigung*. Vom Wasser 41 (1973), p. 369-380.
- Gomella, C. *Diffusion de l'ozone dans l'eau*. Houille Blanche (1967) 4, p. 439-449.
- Schippers, J. C. *Technologische aspecten van het filterstation Baanhoek te Dordrecht*. *H<sub>2</sub>O 1* (1968) 23, p. 536-538.
- Trailigaz, N.V. Industriële Maatschappij voor de behandeling van vloeistoffen en gassen. N.V. Ingenieursbureau Duynham & Co. Ozon Brochure, 18 blz.
- Katzenelson, E. c.s. *Inactivation kinetics of viruses and bacteria in water by use of ozone*. JAWWA, dec. 1974, p. 725-729.
- Evison, L. *Inactivation of viruses in water with ozone*, Brit. water supply, sept. 1972, p. 14-17.
- Snoek, O. I. *Enige chemische en bacteriologische aspecten van de toepassing van ozon bij de drinkwaterzuivering*. *H<sub>2</sub>O 3* (1970) 5, p. 108-109.
- Dietlicher, K. *Wiederkeimung ozonierter Schnellfiltrate im Rohrnetz*. Schrift. Vereiner Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Heft 31, (1970), p. 171-186.
- Schalekamp, M. *Untersuchungen zur Abklärung des Phänomens der Wiederverkeimung in Rohrnetzen im Zusammenhang mit Ozonung*. GWA 49 (1969) 8, p. 253-257.
- Vaillant, C. J. *L'ozonation et la filtration lente dans la probléme de la prolifération microbienne dans les reseaux de distribution d'eau*. Gas Eaux Usées 50 (1970) 67.
- Buydens, R. *La reviviscence microbienne dans les eaux et, particulièrement, dans les eaux ozonées*. Cebedeaux, janvier 1972, no. 338, p. 3.
- Gould, J. P., Weber, W. J. *Oxidation of phenols by ozone*. JWPCF 48 nr. 1 (1976), 47-60.
- Hoigné, J., Bader, H. *The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions*. Water Research 10 (1976) 377.
- Dahi, E. *Physicochemical aspects of disinfection of water by means of ultrasound and ozone*. Water Research, 10 (1976), 677-684.
- Adam, C. *Het ozonstation van Notmeir*. Anseau-Navewa Bulletin (1967) 155, p. 4-24.
- Berger, K. *Gesichtspunkte zur Ozonbehandlung von Trinkwasser*. Vom Wasser 25 (1958), p. 82-92.
- Edelman, A. *Design and operation of an ozonator*. Dissertatie Delft, 1967, 137 blz.
- Greiner, A., u.A. *Wasseraufbereitung mit Ozon. I. Mitteilung: Zur Technik der Ozonbehandlung mit Wasser*. Fortschritte Wasserchemie u. Grenzgeb. (1965) 3, p. 185-192.
- Heusden, G. P. H. van. *Ozonisatie; 14e vakantiecursus in drinkwatervoorziening. Nieuwe ontwikkelingen in de waterleidingtechniek op fysisch, chemisch en biologisch gebied*. Water 46 (1962) 17, p. 255-261.
- O'Donovan, D. C. *Treatment with ozone*. JAWWA 57 (1965) 9, p. 1167-1194.
- Kolin, L. *Vorteile und Kostengliederung der Ozonisierung von Trinkwasser*. GWW 19 (1965) 4, p. 79-88.
- Frison, P. *Development of European ozonation techniques, in Ozone chemistry and technology*. Washington, 1959, p. 443-449.
- Guillerd, J. R. *L'évolution dans le traitement des eaux par l'ozone au cours des quinze dernières années*. Techn. sc. munic. 63 (1968) 10, p. 279-312.
- Torricelli, A. *Drinking water purification, in Ozone chemistry and technology*. Washington (1959), p. 453-465.
- Hallopeau, J. *Ozonation*. 6e IWSA-congres, 1964, Stockholm, p. D1-D100.
- Vecom Afd. Waterbehandeling, Brochure Ozon in de Waterbehandeling.
- Thiévent, P. M. *Ozonung von wasser, Ozonaußsättigung und Begasungsart*. Gas Wasser Abwasser 53 (1973), p. 405-408.
- Kolin, L. *Ozonbehandlung des Trinkwassers*. Viziúgye Közlemények, Budapest (1963) 4, p. 441-469.
- Kölle, W. *Problem der gemeinsamen Anwendung verschiedener Oxydationsmittel bei der Wasseraufbereitung*. Vom Wasser 35 (1968), p. 367-381.
- Buydens, R., Fransolet, G. *L'action de l'ozone sur le chlore, le bioxyde de chlore et le chlorite contenu dans les eaux traitées*. Cebedeau, janvier 1971, no. 326, p. 4-6.
- Foulon, A. *Ozonisierung von Wasser*. Wasser, Luft u. Betrieb 11 (1967), 3, p. 143-144.
- Klein, H. U. *Die Anwendung von Ozon bei der Badwasseraufbereitung*. Sport u. Bäderbauten 7 (1967) 4, p. 356-364.
- Meijers, A. P., Pieper, J. W. *De toepassing van actieve kool bij de waterzuivering*. Rijswijk (1969), 15 blz. KIWA SW-100.
- Simon, M., Scheidtmann, H. *Die neue Ozonanlage der Stadtwerke Duisburg*. GWF 109 (1968) 32, p. 877-882.
- Hopf, W. *Aktivkohle in der Wasseraufbereitung*. *H<sub>2</sub>O 2* (1969) 12, p. 286-291.
- Lake, G. J. *Ozone cracking and protection of rubber*. De Ned. Rubber Industrie 30 (1969) 24, p. 1-13; 31 (1970) 1, p. 2-8.
- Berufsgenossenschaft der Gas- und Wasserwerke. *Merckblatt über die Verwendung von Ozon als Wasser Entkeimungsmittel*. Düsseldorf, 1967, 7 blz.
- Zoeteman, B. C. J. *De plaatsing van ozon in de zuivering tot drinkwater*. KIWA Med. nr. 1. Werkgroep Ozon, *H<sub>2</sub>O*, 6 (1973), p. 47-49.