

Kwaliteitsaspecten van ozon

Rapport van de werkgroep ozon

Excerpt van mededeling nr. 37 *
van het KIWA

Inleiding

Ozon wordt bij waterleidingbedrijven voor zeer verschillende doeleinden toegepast, namelijk reductie van kleur, reuk en smaak, desinfectie ten aanzien van bacteriën en virussen, verlaging van het organische stofgehalte en oxidatie van microverontreinigingen. Sommige bedrijven streven een aantal van bovengenoemde doeleinden na, andere slechts een enkel doel hiervan.



DR. IR. A. P. MEIJERS
KIWA

In het kader van deze mededeling wordt niet gesproken over het effect op bacteriën en virussen en op de microverontreinigingen. In deze mededeling zijn de gegevens van waterleidingbedrijven en proefinstallaties tot eind 1974 betreffende de parameters, kleur, reuk en smaak, $KMnO_4$ verbruik, TOC, COD en UV-extinctie verzameld en gerubriceerd. Het beschikbare materiaal vertoont echter vele hiaten, terwijl de onnauwkeurigheid in de TOC en COD-analyses het trekken van eenduidige conclusies in de weg staat. Met name van de parameter COD zijn vrijwel geen gegevens aanwezig. Niettemin is het gewenst en ook mogelijk nu reeds conclusies te trekken omtrent het effect van ozon op de genoemde parameters.

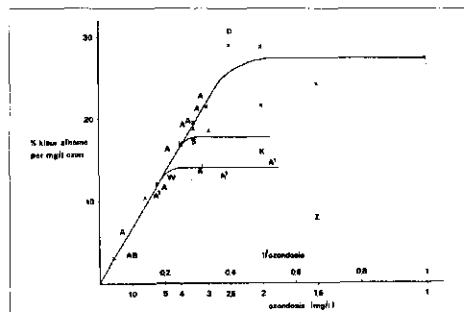
Van de volgende bedrijven zijn gegevens verwerkt: Waterleidingmaatschappij Overijssel (WMO), Waterleiding Friesland, Leidsche Duinwater Maatschappij (LDM) en Gemeentelijk Energiebedrijf Dordrecht (GEB) terwijl tevens de proefinstallaties van de volgende bedrijven in de beschouwingen zijn opgenomen: Gemeentewaterleidingen Amsterdam (GW), Watermaatschappij Zuid-West-Nederland (WMZ), Drinkwaterleiding Rotterdam (DWL), Provinciaal Waterleidingbedrijf Noord-Holland (PWN) en het Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening (RID).

De afname van kleur door ozon

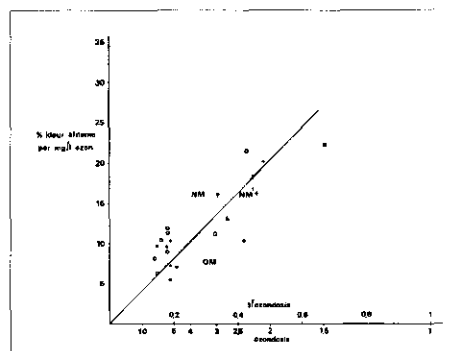
Ozon geeft in vele gevallen een aanzienlijke afname van de kleur te zien. In afb. 1 is de procentuele afname van de kleur per mg/l gedoseerde ozon uitgezet tegen de reciproke

Leden van de werkgroep ozon waren:

ir. J. C. Schippers, voorzitter, Gemeentelijk Energiebedrijf Dordrecht, thans KIWA NV.
dr. ir. A. P. Meijers, secretaris, KIWA NV.
dr. M. van Ammers, NV Waterleiding Friesland.
drs. J. C. Kruithof, Technische Hogeschool Delft.
drs. H. J. M. Lips, Provinciaal Waterleidingbedrijf van Noord-Holland.
ir. M. J. van Melick, Drinkwaterleiding der Gemeente Rotterdam.
ir. D. Mus, NV Leidsche Duinwater Maatschappij.
ing. E. A. M. van Soest, Gemeentewaterleidingen (Amsterdam).
drs. J. C. Sybrandi, Waterleiding Maatschappij 'Overijssel' NV.
ir. B. C. J. Zoeteman, Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening.

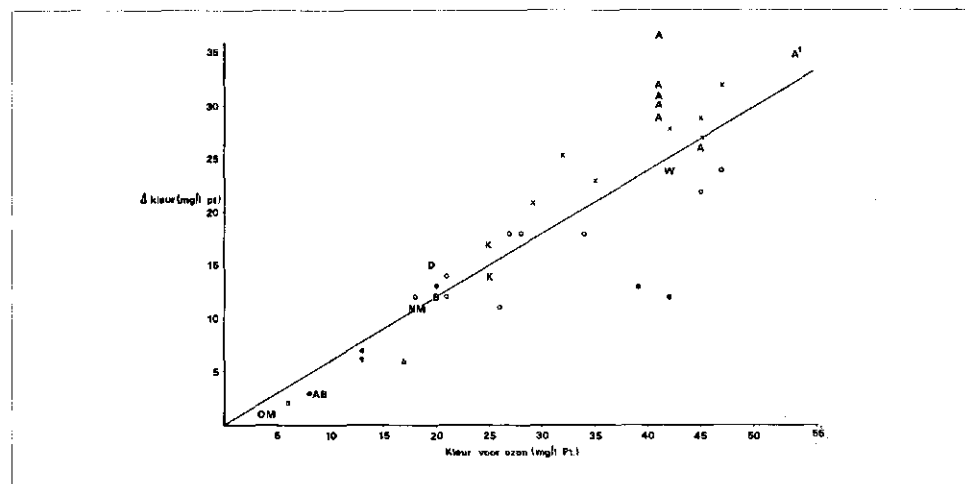


Afb. 1 - Kleurafname van grondwater en plassenwater als functie van de ozondosis.



Afb. 2 - Kleurafname van Rijn- en Maaswater als functie van de ozondosis.

Afb. 3 - Kleurafname als functie van de kleur voor ozonisatie. Ozondosis $\leq 2,5$ mg/l, getrokken lijn 60% verwijdering.



ozondosis voor plassenwater en grondwater, in afb. 2 is dit gedaan voor oppervlaktewater. Afb. 1 laat zien, dat voor geïnfiltreerd Haringvlietwater (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 (A¹) 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 afb. 2 zijn de kleurafnamen van op verschillende wijze voorbehandeld Rijn- en Maaswater weergegeven. Door de puntenwolk is zo goed mogelijk een lijn door de oorsprong getrokken, welke suggereert dat een hogere ozondosis dan 2 mg/l geen extra effect meer heeft. Ook dit zal voor elke watersoort nagegaan dienen te worden. Uit afb. 3, waarin alle gegevens voor ozondoseringen $\geq 2,5$ mg/l zijn opgenomen, blijkt dat de kleurafname toeneemt met de aanvangskleur.

In een aantal gevallen ligt de kleurafname beduidend lager dan hetgeen als algemene trend waarneembaar is. Dit betekent, dat een deel van de kleur moeilijk of niet door ozon gereduceerd kan worden. Vooral WRK-water na droogfiltratie (•) en grondwater van Zwolle (Z, oeverinfiltraat van de IJssel) vertonen een hardnekkige kleur.

In het algemeen is de kleurafname bij gecoaguleerd Rijn- en Maaswater geringer dan bij plassenwater en grondwater. Uit afb. 3 blijkt voorts dat bij een aanvangskleur groter dan 18 mgPt/l en een ozondosis $\geq 2,5$ mg/l de kleurafname gemiddeld 60% is, echter met aanzienlijke variaties. Opvallend zijn de hoge restkleurgehalten van WRK water in de

* De mededeling is uitsluitend te verkrijgen door storting van f 10,- op girorekening 52 92 95 van het KIWA te Rijswijk.

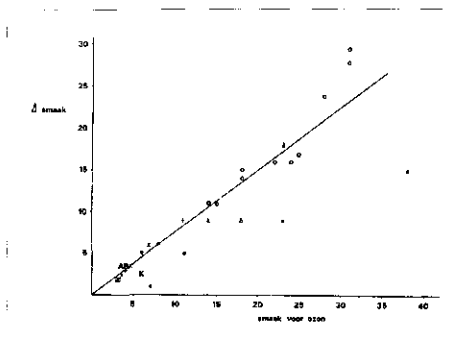
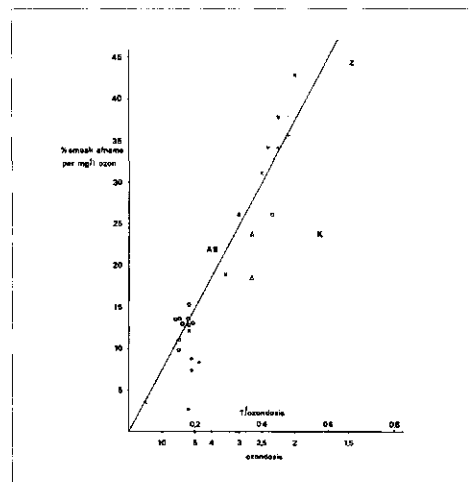
winterperiode 1972/1973. Bij het PWN resulteerde dit zelfs in een toename van kleur. Mogelijk werd in deze periode een deel van de organische stoffen door ozon in kleurintensievere stoffen omgezet.

De afname van reuk en smaak door ozon

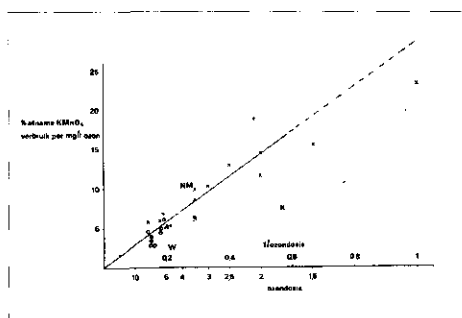
Door het GEB is de reuk gemeten door verdunningen van waterextracten op papier aan te brengen totdat geen reuk meer waarneembaar was. Het reukgetal wordt uitgedrukt in ppeq isoborneol/l. De afname van de reuk in absolute zin door ozon was betrekkelijk gering vanwege het lage reukniveau. Door alle andere bedrijven werden smaakproeven van het water uitgevoerd. Het smaakgetal geeft de verdunning met smaakvrij-water aan welke nodig is om tot een smaak van 1 te komen. Smaak 1 betekent dat 50 % van de proefpersonen geen smaak meer waarneemt. Opgemerkt dient evenwel te worden, dat in enkele gevallen het smaakpanel uit slechts enkele proefpersonen bestond, waardoor de smaakgetallen niet altijd even betrouwbaar zijn. Ook het feit dat elk bedrijf zijn eigen testpanel van geselecteerde proefpersonen bezit, is niet bevorderlijk voor een goede vergelijking van de smaakgegevens. Niettemin blijken deze gegevens redelijk te interpreteren.

Op dezelfde wijze als voor de kleur is de relatieve smaakafname per mg/l ozon uitgezet tegen de ozondosis (afb. 4). Indien wederom rechten door de oorsprong worden getrokken, blijkt dat de optimale smaakafname reeds bereikt is bij een ozondosis < 1,5 mg/l en dat wederom de smaakafname toeneemt met de aanvangssmaak. Deze tendens is ook uit afb. 5 af te leiden, waarbij alle gegevens van smaak ≥ 3 zijn opgenomen. Wederom vertonen enkele watersoorten afwijkingen van de algemene trend.

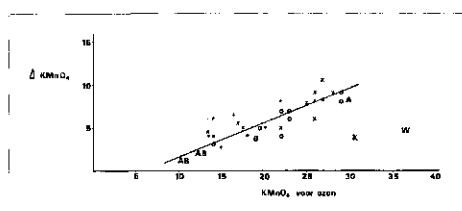
Afb. 4 - Smaakafname als functie van de ozondosis. Smaak ≥ 3 .



Afb. 5 - Smaakafname als functie van de smaak voor ozonisatie. Smaak voor ozon ≥ 3 , ozondosis $\leq 1,5$ mg/l, getrokken lijn 75 % verwijdering.



Afb. 6 - Afname KMnO₄ verbruik als functie van de ozondosis. KMnO₄ ≥ 16 mg/l, waarnemingen na chloring en/of coagulatie niet opgenomen.



Afb. 7 - KMnO₄ afname als functie van het KMnO₄ verbruik voor ozonisatie. Ozondosis ≥ 2 mg/l, waarnemingen na chloren en/of coagulatie niet opgenomen.

Het duinwater van Katwijk (K) en het WRK-water na droogfiltratie (●) vertonen een moeilijk door ozon weg te nemen rest-smaak. Na infiltratie van WRK-water (+) wordt de smaak door ozon wel naar behoren gereduceerd.

Uit de gegevens volgt dat de gemiddelde smaakverwijdering bij een smaak vóór ozon ≥ 4 , een ozondosis $\geq 1,5$ mg/l en onder weglating van de waarnemingen van de WRK na droogfiltratie, 75 % bedraagt, wederom echter met grote variaties. Dit houdt in, dat door ozon alleen lage smaakniveau's tot een restsmak van 1 terug te brengen zijn.

Afname van het permanganaatverbruik

Het permanganaatverbruik geeft weer het zuurstofverbruik van een deel (orde van grootte 25 %) van de organische stoffen in

water. De partiële oxidatie door KMnO₄ blijkt uit de verhouding tussen de COD berekend uit het KMnO₄ verbruik en de COD berekend uit de oxidatie met bichromaat. Deze verhouding is voor elk water weer anders en hangt af van de aard van de organische stoffen in het water. Een afname van het permanganaatverbruik door ozon geeft weer, dat een deel van deze stoffen geheel omgezet is tot CO₂ en water en dat een ander deel een geringer zuurstofverbruik behoeft, omdat het door ozon in een hogere oxidatiestaat is gebracht.

De afname van het permanganaatverbruik is dus geen getrouwe weergave van de afname van het organische stofgehalte. Een betere maat hiervoor is de TOC, die hierna behandeld wordt.

Ondanks de bezwaren tegen het permanganaatverbruik wordt deze parameter nog veelvuldig gebruikt, daar ook aan de andere parameters voor het organische stofgehalte bezwaren kleven.

Evenals voor de kleur en de smaak zijn de relatieve afnamen van het permanganaatverbruik per mg/l ozon uitgezet tegen de ozondosis (afb. 6).

De afname van het permanganaatverbruik door ozon is betrekkelijk gering. Volgens waarnemingen van de WMZ is bij aanvangswaarden > 16 mg/l de afname het grootst bij dosering van 1 mg/l ozon, terwijl een additionele dosis tot 2 mg/l ozon het permanganaatverbruik nog slechts enigermate verlaagt. Bij enkele watersoorten is een veel geringere afname geconstateerd ten opzichte van de gemiddelde afname, zoals bij duinfiltraat te Katwijk (K), de Wijde Aa (W), WRK-water na coagulatie en de Nieuwe Maas na chloren.

Afb. 7, waarin alle gegevens voor ozon-doseringen ≥ 2 mg/l zijn opgenomen, illustreert de toename van de permanganaatdaling bij hogere aanvangswaarden van het KMnO₄ verbruik.

Uit de gegevens blijkt dat de gemiddelde permanganaatverbruik afname ongeveer 25 % bedraagt, met variaties welke sterk afhankelijk zijn van de watersoort. Opvallend is dat bij lagere permanganaatverbruiken de relatieve verwijdering afneemt.

Afname van de COD (Chemical Oxygen Demand)

De COD is principieel een betere maat dan het permanganaatverbruik, daar met deze parameter het zuurstofverbruik van vrijwel alle stoffen wordt weergegeven.

De bepaling is evenwel bewerkelijk en weinig nauwkeurig. Alleen het PWN beschikt over gegevens van de COD.

De afname is gering. De COD-afname per mg/l ozon bedraagt in de zomer- en winterperiode respectievelijk 0,41 en 0,04 mg/l.

Gegevens van andere bedrijven zijn nodig om de waarde van deze resultaten te kunnen schatten.

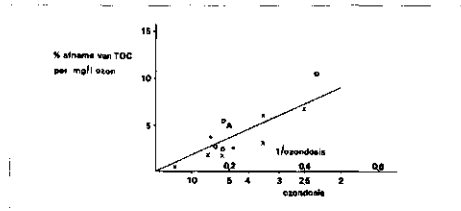
Afname van de TOC (Total Organic Carbon)

Met de TOC wordt het absolute gehalte aan organische koolstof gemeten. Wanneer aangenomen wordt, dat alle organische stoffen door de TOC bepaald worden, ook die, welke door ozon reeds verregaand zijn geoxideerd, geeft de TOC-afname de absolute organische stofafname goed weer.

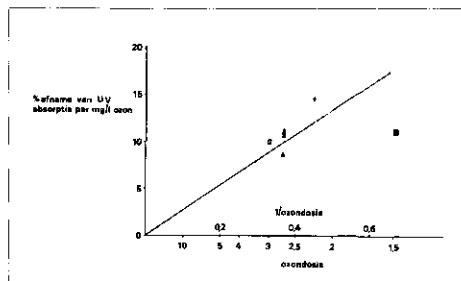
De nauwkeurigheid van de bepaling is momenteel nog niet groot ($\pm 0,3$ mg/l). Bij de gevonden geringe TOC-afnamen (gemiddeld 10 %) kan deze onnauwkeurigheid de resultaten sterk beïnvloeden.

Dit blijkt onder andere uit het feit dat in enkele gevallen een toename van de TOC na ozonisatie gemeten werd. Bij WRKwater en Haringvlietwater treden met name grote variaties op in de TOC-afname. Een geringe of vrijwel geen afname werd gevonden bij het duinwater te Katwijk, de Wijde Aa, de Oude Maas en de Maas.

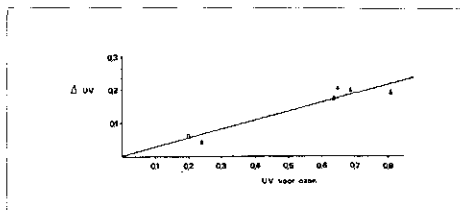
Wanneer een selectie uit de TOC-gegevens op de gebruikelijke wijze, namelijk relatieve TOC-afname per mg/l tegen de ozonodosis, uitgezet worden, blijkt ook hier weer dat een dosering van 2 mg/l ozon voldoende is om het optimale effect te verkrijgen en dat de TOC-afname toeneemt met de aanvangs-TOC-waarde (afb. 8).



Afb. 8 - TOC afname als functie van de ozonodosis. TOC 5,7 - 8,5 mg/l, waarnemingen met negatieve Δ TOC en na chlooring en/of coagulatie niet opgenomen.



Afb. 9 - Afname van de UV absorptie als functie van de ozonodosis.



Afb. 10 - Afname UV absorptie als functie van de UV absorptie voor ozonisatie.

Verklaring van de tekens in de grafieken

Bedrijf	Soort water	Voorbehandeling	Periode	Teken
WMO	grondwater Zwolle	droogfiltratie, ontzuring, snelfiltratie	1974	Z
WMO	grondwater Diepenveen *	droogfiltratie	1974	D
Friesland	grondwater Ameland	snelfiltratie, langzame zandfiltratie	1974	A
Friesland	grondwater Ameland	—	1962	A ¹
LDM	duinwater Katwijk	snelfiltratie	1974	K
GW Amsterdam	infiltraat WRK *	snelfiltratie, infiltratie	1972-1974	+
LDM	Wijde Aa	—	1974	W
GW Amsterdam	Amsterdam Rijnkanaal	ijzerdosering, spaarbekken, (coagulatie), snelfiltratie	1969-1970	AB
GW Amsterdam	Bethunewater *	ijzerdosering, spaarbekken, snelfiltratie	1972-1973	B
WMZ	Haringvliet *	snelfiltratie	1974-1975	X
DWL Rotterdam	Nieuwe Maas *	—	1968	NM
GW Amsterdam	WRK *	(ijzerdosering, afvlakbekken)	1971-1973	O
		ijzerdosering, afvlakbekken, droogfiltratie (snelfiltratie)	1972-1973	●
GW Amsterdam	WRK *	—	—	—
DWL Rotterdam	Nieuwe Maas *	chloraan	1968	NM ¹
DWL Rotterdam	Nieuwe Maas *	coagulatie, snelfiltratie	1970	▽
DWL Rotterdam	Maas *	spaarbekken, coagulatie, snelfiltratie	1973	□
PWN	WRK *	coagulatie	1972-1973	△
RID	WRK *	chloraan, coagulatie	1974	▲
DWL Rotterdam	Nieuwe Maas *	chloraan, coagulatie	1969	▼
DWL Rotterdam	Oude Maas *	spaarbekken, chloraan, coagulatie	1968-1973	OM
DWL Rotterdam	Maas *	spaarbekken, chloraan, coagulatie	1973	■
GEB Dordrecht	Wantij *	ijzerdosering, spaarbekken, chloraan, coagulatie, snelfiltratie	1973	G

* Proefinstallatie.

Afname van de UV-extinctie

De UV-extinctie bij 240 nm is onder meer een maat voor het gehalte aan dubbele bindingen in organische stoffen.

Uit de gegevens blijkt, dat de afname van de UV-extinctie gemiddeld 27 % bedraagt, hetgeen groter is dan de afname van het organische stofgehalte (TOC), zodat aangenomen mag worden dat preferent dubbele bindingen door ozon aangetast worden, zonder dat volledige oxidatie van de organische stoffen optreedt.

Ondanks het geringe aantal waarnemingen laten afb. 9 en 10 zien, dat ook hier 2 mg/l ozon voldoende is om het beoogde effect te bereiken en dat de afname van de UV-extinctie toeneemt met een hogere aanvangswaarde.

Samenvatting

Ozonisatie kan 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. 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). Tevoren is dan veelal infiltratie of coagulatie nodig en na de ozonisatie koolfiltratie. 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. Bij de reductie van kleur bij grondwater uit Ameland is evenwel gebleken, dat er aanwijzingen zijn dat een dosis van 5 mg/l ozon optimaal is. Voor andere watersoorten dient de optimale dosis nog nagegaan te worden.

