

Enige chemische en bacteriologische aspecten van de toepassing van ozon bij de drinkwaterzuivering

1. Inleiding

Bij de chemische waterzuivering heeft men de beschikking over een aantal processen waarvan de meest gangbare zijn: coagulatie, oxydatie en adsorptie.

Bij het oxydatieproces kan men gebruik maken van een aantal oxydatiemiddelen zoals chloor, chloordioxyde en ozon.

Bij een vergelijking van deze oxydatiemiddelen zullen direct een aantal voordelen van ozon opvallen: gunstige werking op kleur en smaak, van het ozon blijft na werking slechts zuurstof in het water achter, fabricage ter plaatse (hierdoor echter geen voorraad ter beschikking!), goede regelbaarheid van het proces, de op één na hoogste oxydatiepotentiaal van alle bekende oxydatoren. Als nadelen worden vaak de hoge prijs (grootte orde 3 cent/5 gram O_3/m^3 water), de giftigheid en het begrensde doseringsniveau naar voren gebracht. Bij ozoneringsexperimenten op laboratorium- en semi technische schaal genomen ter voorbereiding van het nieuwe oppervlaktewaterzuiveringsbedrijf Loenderveen van de Gemeentewaterleidingen Amsterdam, zijn een aantal proefresultaten naar voren gekomen welke aantonen dat er bij de toepassing van ozon problemen kunnen optreden.

Een van de ernstigste problemen — de stimulering van de nagroei van bacteriën na ozonbehandeling — wordt behandeld in de punten 2 en 3. Uit de punten 4 en 5 blijkt dat er in principe mogelijkheden bestaan om de capaciteit van ozon beter te benutten.

De conclusies welke aan de resultaten van de experimenten zijn verbonden of verbonden kunnen worden, hebben uitsluitend betrekking op het oppervlaktewater, momenteel in onderzoek bij de Gemeentewaterleidingen Amsterdam.

Indien men ozon wil gebruiken voor de zuivering tot drinkwater zullen de hier besproken zaken steeds voor iedere soort ruw water onderzocht moeten worden.

2. Bacteriënnagroeï als gevolg van ozonering

Indien ozon wordt opgelost in biologisch of chemisch gezuiverd water, dat een zeker gehalte aan organische stoffen bevat, worden deze stoffen oxydatief omgezet in kleinere brokstukken, die meereindstandige zuurstofhoudende groepen bevatten [1]. Deze brokstukken zijn

gemakkelijker assimileerbaar dan de oorspronkelijk aanwezige stoffen.

Een indicatie voor deze nagroei werd verkregen bij bacteriologisch onderzoek van chemisch gezuiverd oppervlaktewater, waarbij ozonisatie als laatste zuiveringsfase werd gebruikt.

Het toegepaste zuiveringssysteem: reservoir (plas) — coagulatie — snelfiltratie — ozonering*) kwam in grote trekken overeen met het systeem dat wordt toegepast in de bedrijven Méry-sur-Oise en Choisy-le-Roi in de banlieue van Parijs. Op deze wijze werd in onze installatie een vrij redelijk drinkwater verkregen dat echter niet bruikbaar was omdat men het zonder toevoeging van een persistent desinfectiemiddel niet kon distribueren: het bacteriegetal gemeten op gelatineplaten bij 22 °C liep na enige tijd bewaren (3-5 dagen) in leidingen of in flessen op tot ontoelaatbaar hoge waarden (vaak enige miljoenen bacteriën per ml).

Een deugdelijk bewijs voor deze genoemde „Wiederverkeimung” werd verkregen door middel van het volgende experiment (zie tabel I).

Biologisch gezuiverd duin- en plassenwater — het normaal gedistribueerde drinkwater — werd behandeld met 5 mg ozon/liter water. Bij vergelijking van het bacteriegetal na 4 dagen bewaren in glazen flessen met ongezoniseerd, respectievelijk geozoniseerd water bleek het bacteriegetal van geozoniseerd water ruwweg 10-100 maal zo hoog te zijn.

Het hier weergegeven experiment is er

één uit een lange reeks, waarbij steeds analoge resultaten werden gevonden.

In ons geval blijkt na inwerking ozon de bacteriënnagroeï sterk te stimuleren. Hoewel weinig gegevens beschikbaar zijn over bacteriënnagroeï in het leidingnet van waterleidingbedrijven welke ozon toepassen, wordt in recente literatuur melding gemaakt van deze nagroeï [2, 3, 4].

Er zijn zelfs aanwijzingen dat de nagroeï in éénzelfde watersoort sterk kan variëren: o.a. in afhankelijkheid van de temperatuur van het bewerkte water.

3. De plaats van ozon in het zuiveringssysteem

Uit punt 1 blijkt dat in ons geval ozon niet als laatste zuiveringsfase kan worden toegepast. Een voor de hand liggende vraag is waarom dit elders wel mogelijk is. In de banlieue van Parijs wordt immers per dag 1.500.000 m^3 water gedistribueerd, dat als laatste zuiveringsfase een ozonbehandeling heeft ondergaan. Hier gaat men echter uit van rivierwater dat een gemiddeld permanganaatverbruik heeft van 2,5 mg/l; onze grondstof heeft echter een permanganaatverbruik van ten minste rond 16 mg/l. Blijkbaar bevat dit water nog te veel oxydeerbare organische stof om ozon met succes als laatste zuiveringstrap te kunnen toepassen. Om hierin verbetering te brengen werd een tweede ozontrap in het zuiveringsschema ingevoegd waardoor het systeem ontstond:

TABEL I - Toeneming van het bacteriegetal van biologisch gezuiverd oppervlaktewater bij ozonering.

| 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 gezoneerd | 16 | 500.000 |
| rein plassenwater | 16 | 20.000 |
| rein plassenwater gezoneerd | 200 | 270.000 |

Conditie: Netto ozondosis 5 mg/l water; $KMnO_4$ -verbruik rein duinwater: 8 mg/l; $KMnO_4$ -verbruik rein plassenwater: 18 mg/l.

De watermonsters werden genomen in steriele 3-liter flessen waarin ook de ozondosering plaats vond; hierna werd gewacht tot het restozon verdwenen was, waarna alle flessen geënt werden met 100 ml water genomen in het distributiegebied van Amsterdam (bacteriegetal na 3 dagen op gelatineplaten bij 22 °C: ongeveer 50 à 100 per ml).

Bereiding rein duinwater: infiltratie - beluchting - kooldosering - snelfiltratie - langzame zandfiltratie - veiligheidschlorering.

Bereiding rein plassenwater: reservoir (plas) - snelfiltratie - langzame zandfiltratie - veiligheidschlorering.

*) Conditie:

coagulatie: Fe-dosering: 14 mg/l Fe
ozonering: O_3 -dosering: 5 mg/l O_3

TABEL II - Invloed van het wijzigen van de volgorde van de zuiveringstrappen op de verbetering van het $KMnO_4$ -getal.

| volgorde | coagulatie-snefiltratie-ozon | | ozon-coagulatie-snefiltratie | |
|----------------------------|----------------------------------|------------------|------------------------------|------------------|
| periode | 25-8-1969—29-9-1969 | | 2-10-1969—30-10-1969 | |
| aantal waarnemingen | 9 | | 8 | |
| netto O_3 -dosering mg/l | 3,9 | | 3,5 | |
| Fe-dosering mg/l | 14 | | 14 | |
| | KMnO ₄ -verbruik mg/l | | | |
| | uitgangs- produkt | eind- produkt | uitgangs- produkt | eind- produkt |
| | 18 | 10 | 17 | 8 |

TABEL III - Invloed van de pH op de verlaging van het $KMnO_4$ -verbruik van water door ozonering.

| pH | netto O_3 -dosis mg O_3 /liter water | KMnO ₄ - verbruik vóór ozonering mg/l | KMnO ₄ - verbruik ná ozonering mg/l | verlaging van het KMnO ₄ - verbruik | |
|------|--|---|---|---|------------|
| | | | | mg/l | % relatief |
| 7,45 | 5 | 10 | 10 | 0 | 0 |
| 6,05 | 5 | 10 | 8 | 2 | 20 |
| 5,45 | 5 | 11 | 8 | 3 | 27 |
| 5,15 | 5 | 9 | 6 | 3 | 33 |
| 4,00 | 5 | 12 | 7 | 5 | 42 |
| 2,10 | 5 | 10 | 6 | 4 | 40 |

(watertemperatuur 18 °C, watersoort: geocoaguleerd plassenwater)

reservoir — 1e ozonering — coagulatie — snefiltratie — 2e ozonering.

Hoewel het $KMnO_4$ -verbruik hierdoor iets werd verlaagd, trad toch nog aanzienlijke nagroei op in het water na de tweede ozontrap; het snefiltraat vóór de tweede ozontrap gaf daarentegen een normaal nagroeibeeld te zien.

Tevens bleek de chemische verbetering van het water bij het proces ozon-coagulatie-snefiltratie even goed of iets beter te zijn dan bij het proces coagulatie-snefiltratie-ozon (zie tabel II).

Evenals bij de ozonering van rein rivierduinwater en rein plassenwater (zie tabel I), bleek ook in de proefinstallatie ozon, toegepast als laatste zuiveringsfase, de nagroei te bevorderen.

Samenvattend: de volgorde ozon — coagulatie — snefiltratie geeft minder bacteriënnagroei dan de volgorde coagulatie — snefiltratie — ozon; het is zinvol om ozon zoveel mogelijk vooraan in het zuiveringssysteem te plaatsen.

4. De invloed van de pH op de werking van ozon

Uit tabel III blijkt dat ozon de in het water aanwezige organische stoffen het beste aangrijpt in zuur milieu.

Deels is dit het gevolg van de snelle zelfontleding van ozon in waterige oplossingen in basisch milieu [5]; bij een pH < 7 is echter de zelfontleding van ozon minimaal geworden. Toch blijkt dat de werking van ozon beter wordt naarmate de pH van het water lager is, en wel in een belangrijk sterkere mate dan door het E-pH-verband is te verwachten: *blijkbaar werken waterstof-*

ionen positief katalytisch op de oxydatie van de organische stoffen in het water door ozon.

Hieruit volgt dat op de plaats waar ozon wordt gedoseerd, de pH zo laag mogelijk dient te zijn. Bij water met een pH > 7,5 zou men een verlaging van de pH door middel van een zuurdosering kunnen overwegen.

5. Het gebruik van katalysatoren bij de ozonering van water

De indruk bestond dat bij de normale wijze van ozoneren van water de oxydatiecapaciteit van ozon niet volledig wordt gebruikt.

Nagegaan werd of naast waterstof-ionen metaal-ionen of metaal-oxyden een

soortgelijke werking hadden op de verbetering van de oxydatieve werking van ozon op de in het water aanwezige organische stoffen **).

De volgende metalen werden in ionenvorm of in de vorm van oxyde onderzocht op katalytische werking: Mo, Hg, Fe, Mn, Co, Cr en Ag. Positieve werking werd vastgesteld voor cobalt-ionen en in mindere mate voor cobalt-oxyde (zie de resultaten in tabel IV).

Bij de praktische toepassing van dit principe zou men het water direct na het oplossen van het ozon door een kolom gevuld met Co_2O_3 of een ander cobalt-oxyde op een dragermateriaal kunnen leiden. Deze proeven worden voortgezet.

Samenvatting

De toepassing van ozon als laatste zuiveringstrap in een proces voor de chemische zuivering van water kan nagroei van bacteriën in het eindproduct sterk bevorderen. Een juiste plaats van de ozontrap in het zuiveringssysteem is dan ook zeer belangrijk; bij plaatsing van de ozonering zover mogelijk vooraan in het zuiveringssysteem krijgt men een product dat minder neiging tot nagroei vertoont. Het is mogelijk om de capaciteit van ozon efficiënter te gebruiken door aanpassen van de pH of door toepassing van katalysatoren op basis van diverse metalen.

Dank is verschuldigd aan de Directie

**.) Bij pogingen om afvalwater met ozon te zuiveren is door Arika Ikehata een positieve katalytische werking van koper-ionen vastgesteld [6]. Koppe en Giebler [7] vonden in een onderzoek naar de beïnvloeding van de chemische werking van ozon dat bij ozonering van een fenol-oplossing zwaarmetaal-ionen geen invloed hadden op de vermindering van het $KMnO_4$ getal; verlaging van de pH had resp. geen invloed op de verlaging van het $KMnO_4$ getal bij ozonering van een fenol-oplossing, een negatieve invloed bij ozonering van een naftol-oplossing en een positieve invloed bij ozonering van oeverfiltraat.

TABEL IV - Invloed van katalysatoren op de verlaging van het $KMnO_4$ -verbruik van water door ozonering.

| katalysator | KMnO ₄ - verbruik vóór ozonering mg/l | KMnO ₄ - verbruik ná ozonering mg/l | verlaging van het KMnO ₄ - verbruik | |
|--|---|---|---|------------|
| | | | mg/l | % relatief |
| géén | 10 | 10 | 0 | 0 |
| Co+++-ionen 1 mg Co+++ / l water | 10 | 9 | 1 | 10 |
| Co+++-ionen 5 mg Co+++ / l water | 13 | 9 | 4 | 31 |
| Co+++-ionen 18 mg Co+++ / l water | 13 | 8 | 5 | 38 |
| Co ₂ O ₃ 50 mg/l water | 8 | 7 | 1 | 13 |
| Co ₂ O ₃ 200 mg/l water | 12 | 10 | 2 | 17 |

Netto ozondosis 5 mg O_3 /liter water; watertemperatuur 18 °C; pH = 7,80; $KMnO_4$ -verbruik vóór ozonering werd gemeten na toevoeging van de katalysator.

TOEPASSING VAN OZON BIJ DE DRINKWATERZUIVERING

- *vervolg van vorige pagina*

der Gemeentewaterleidingen Amsterdam voor het verlenen van toestemming tot het publiceren van dit onderzoek, aan ir. G. A. P. Ooykaas en drs. F. W. J.

van Haaren voor de opbouwende discussies en aan de heer H. W. Naezer voor het uitvoeren van vele metingen.

Literatuur

1. Heil, G., *Veröffentlichungen der Abteilung und des Lehrstuhls für Wasserchemie*, Heft 4, Seite 87, Karlsruhe 1969.
2. Kölle, W., „*Vom Wasser*” XXXV (1968) 368.
3. Voordrachten van S. Axt en I. Rook en discussiebijdrage van F. W. J. van Haaren op het symposium „Die Desinfektion von Trinkwasser”, gehouden te Berlijn 14-15 november 1968.
4. Schalekamp, M., *Gaz, Eaux, Eaux usées*, 49 (1969) no. 8, p. 253.
5. Stumm, W., *Boston Soc. of Civ. Eng.*, 45 (1957) (1) 68.
6. Rapport: „*Ozone Treatment of Manganese, Organic color and Cyanide Compounds in Water*” van Arika Ikehata, Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, Sapporo, Japan, niet gedateerd.
7. Koppe, P. en Giebler, G., *GWF 107* (1966) no. 8, p. 196.