mededeling
nr. 37

kwaliteitsaspecten van ozonisatie

kiwa

keurings
instituut
voor
waterleiding
artikelen
kiwa n.v.

WERKING VAN OZON
t.a.v. KLEUR, SMAAK en
ORGANISCHE STOFFEN

opgesteld door dr.ir.A.P.Meijers

Mededeling nr.37 van het KIWA

Rapport van de
werkgroep ozon

Rijswijk, september 1975

Leden van de werkgroep ozon waren:

ir.J.C.Schippers, voorzitter	- Gemeentelijk Energiebedrijf Dordrecht, thans KIWA N.V.
dr.ir.A.P.Meijers, secretaris	- KIWA N.V.
dr.M.van Ammers	- N.V. 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	- N.V. Leidsche Duinwater Maatschappij
ing.E.A.M.van Soest	- Gemeentewaterleidingen (Amsterdam)
drs.J.C.Sybrandi	- Waterleiding Maatschappij "Overijssel" N.V.
ir.B.C.J.Zoeteman	- Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening

INHOUD

		blz.
Samenvatting		5
Summary		6
Inleiding		7
1.	Grafische weergave van de resultaten	9
2.	De afname van kleur door ozon	15
3.	Afname van reuk en smaak door ozon	20
4.	Afname van het organische stofgehalte door ozon	24
4.1	Afname van het permanganaatgetal	24
4.2	Afname van de COD	27
4.3	Afname van de TOC	27
4.4	Afname van de UV-extinctie	29
4.5	Conclusies omtrent de afname van het organische stofgehalte	30
5.	Partiële en volledige oxidatie door ozon	32
6.	Vergelijking van het effect van ozon met de normen voor drinkwater	36

Bijlagen blz.

1. Gegevens van bedrijfsinstallaties en proefinstallaties omtrent de werking van ozon 38a

2. De afname van de kleur door verschillende zuiveringsstappen 41

3. De afname van de smaak door verschillende zuiveringsstappen 43

4. De afname van het permanganaatverbruik door verschillende zuiveringsstappen 45

5. De afname van de COD door verschillende zuiveringsstappen 47

6. De afname van de TOC door verschillende zuiveringsstappen 48

7. De afname van de UV-extinctie door verschillende zuiveringsstappen 50

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. Ozon kan zowel volledige als partiële omzetting van een deel van de organische stoffen bewerkstelligen. Met behulp van TOC en COD gegevens zijn hieromtrent uitspraken te doen voor de verschillende watersoorten. Daar COD gegevens ontbraken konden met behulp van TOC en permanganaatverbruiken slechts globale voorspellingen gedaan worden over de inwerking van ozon op de organische stoffen.
In deze mededeling zijn geen gegevens verwerkt over de verwijdering van organische microverontreinigingen en bacteriën en virussen. Op deze problematiek is in hoofdstuk 6 kort ingegaan, waaruit blijkt dat voor deze toepassingen wellicht hogere ozondoseringen nodig zijn.

SUMMARY

Ozonisation can only lead to a desired water quality, if the colour, taste and odour and the total organic content are rather low. In case colour, taste and odour have to be removed from heavily polluted surface water, ozon in combination with other processes can achieve an attractive reduction (i.e. colour 60% and taste 75% averaged by ozon). Infiltration or coagulation will often be necessary before ozonisation and afterwards carbonfiltration. The total organic content is lowered by ozon to only a small extent (10% of TOC).
In many of the Dutch waterworks and pilot plants investigated in this study, a dosage of about 2 mg/l ozon seems to give optimal results.
However, for the colour reduction of Ameland-groundwater, a dosage of 5 mg/l ozon appears to be optimal.
Ozon can cause complete or partial oxidation of part of the organic substances, Conclusions about the kind of oxidation can be drawn from the TOC and COD values. Because of a lack of COD values rough predictions about the kind of reactions could only be made from TOC and permanganate values.
In order to acquire data about the removal of organic micropollutants, bacteria and viruses several other studies are being carried out in the Netherlands.
For the removal of these pollutants higher dosages of ozon are possibly required than mentioned for the removal of colour, taste and odour.

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 de bovengenoemde doeleinden na, andere slechts een enkel doel hiervan.
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 Waterleiding-

bedrijf Noord-Holland (PWN) en het Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening (RID).
Verreweg de meeste gegevens zijn afkomstig van de proef-installaties van de genoemde bedrijven. Het cijfermateriaal is in de meeste gevallen gebaseerd op een gemiddelde van vele gegevens, in enkele gevallen heeft het betrekking op één of enkele gegevens.
In bijlage 1 zijn alle beschikbare gegevens met afgeleide berekeningen opgenomen.

1. GRAFISCHE WEERGAVE VAN DE RESULTATEN

Bij de overweging om ozonisatie bij de drinkwaterzuivering toe te passen, komen de volgende vragen naar voren: Welke afname van een aantal kwaliteitsparameters (zoals kleur, smaak of organische stofgehalte) kan met behulp van ozon bereikt worden en wat is de optimale ozondosis, welke toegepast dient te worden?
Indien van een bepaalde watersoort veel gegevens beschikbaar zijn, kunnen goede antwoorden verkregen worden uit grafische voorstellingen, waarbij de afname van de beschouwde parameter bij een bepaalde ozondosis uitgezet wordt tegen de aanvangswaarde van de parameter (fig.1) en grafieken, waarbij de afname van de parameter bij een constante aanvangswaarde uitgezet wordt tegen de ozondosis (fig.2).
De lijn a stelt dan voor het gebied, waarbij de parameter x bij verhoogde aanvangswaarde van x respectievelijk bij verhoogde ozondosis blijft afnemen. De lijn b stelt het gebied voor, waarbij geen verdere afname van de parameter meer optreedt.
Op dit moment zijn echter betrekkelijk weinig gegevens beschikbaar, zodat het maken van dergelijke grafieken niet goed mogelijk is. Veelal is alleen de afname van een bepaalde parameter bij een vaste ozondosis bekend, terwijl de ozondosis en de grootte van de parameters nog van bedrijf tot bedrijf varieert.
Om zoveel mogelijk gegevens te verwerken is daarom besloten om de resultaten weer te geven in grafieken, waarbij de procentuele afname van een parameter per mg/l gedoseerde ozon tegen de ozondosis is uitgezet.

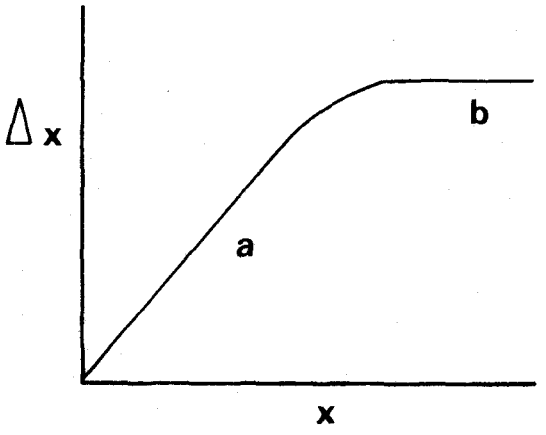


fig. 1 Afname van de parameter x bij stijgende concentratie van x, ozondosis constant.

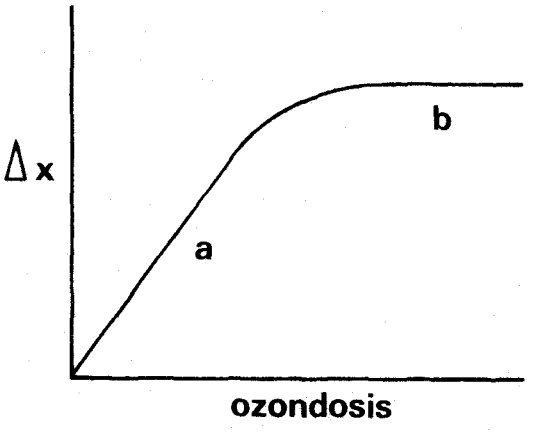


fig. 2 Afname van de parameter x bij stijgende ozondosis, aanvangswaarde van x constant.

Er ontstaan hyperbolen, welke in rechte stukken veranderen, indien de reciproke ozondosis wordt uitgezet. In figuur 3 is een dergelijke grafiek weergegeven

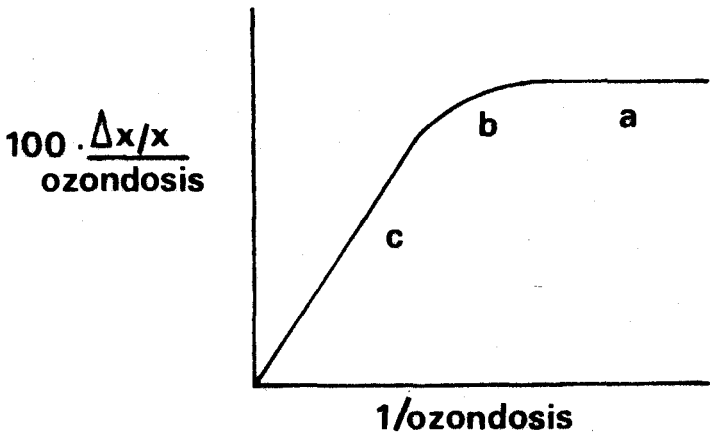


fig 3 Procentuele afname van de parameter x, per mg/l gedoseerde ozon, uitgezet tegen de reciproke waarde van de ozondosis

In de figuur geeft a de lijn aan waarbij een verhoogde ozondosis een evenredig verhoogde afname van de beschouwde parameters bewerkstelligt,

$$\frac{\Delta x/x}{\text{ozondosis}} = k_1, \quad \Delta x/x = k_1 . \text{ozondosis}, \quad \Delta x = k_1 . \text{ozondosis} . x$$

b geeft de lijn aan waarbij een verhoogde ozondosis een geringer effect heeft en c geeft de lijn aan waarbij een verhoogde ozondosis in het geheel geen effect meer heeft.

$$\frac{\Delta x/x}{\text{ozondosis}} = k_2 \cdot \frac{1}{\text{ozondosis}}, \quad \Delta x/x = k_2, \quad \Delta x = k_2 . x$$

Vanwege bovengenoemde redenen, zijn alle waarnemingen op deze wijze uitgezet. Zoals nog zal blijken in het volgende liggen de meeste waarnemingen op rechte lijnen door de oorsprong (c).

Hierbij wordt er nogmaals op gewezen dat per bedrijf slechts een of enkele meetpunten bij verschillende ozondoseringen beschikbaar waren.
Alleen van enkele watersoorten is een grotere serie meetpunten aanwezig, waardoor alleen van deze watersoorten ook punten in de meetgebieden a en b beschikbaar waren. Alle grafieken zijn derhalve samengesteld uit meetpunten van geheel verschillende watersoorten met verschillende ozondoseringen. Voor een juiste interpretatie van de resultaten van een bepaald bedrijf, dienen voor de aldaar gebruikte watersoort grafieken als figuur 1, 2 of 3 gemaakt te worden voor alle relevante parameters om de afname van de beschouwde parameter en de optimale ozondosering te kunnen vaststellen.
Voorts is een verdere relativering van de vermelde resultaten op zijn plaats. Bij de diverse bedrijven is immers gewerkt met verschillende technische uitvoeringen van het ozonproces, welke er toe kan leiden, dat de hoeveelheid opgeloste ozon, welke daadwerkelijk meedoet aan het oxidatieproces, kan verschillen, ondanks het toepassen van gelijke ozondoseringen uit lucht/ozon mengsels.
Nadere beschouwing leert ons dat er een aantal verschillende processen optreden. Van de via de gasfase gedoseerde ozon zal een deel ook weer via de gasfase de ozoncontactkamer verlaten (afgas). Van de in de waterfase opgeloste ozon zal een deel de beoogde reacties teweegbrengen, een ander deel zal echter door eigen verval ontleden. Dit eigen verval neemt toe bij een hogere pH en temperatuur van het water.

Onderstaande tabel vermeldt hierover gegevens van Gemeentewaterleidingen (Amsterdam).

Tabel 1: Ozonverval in zuiver water na 10 minuten contacttijd in afhankelijkheid van de pH en de temperatuur.

Temperatuur : 20°C
Ozondosis : 0,9-2,7 mg/l

pH	% ozonverval
6,2	10
7,1	30
7,3	35
8,5	50
10,0	>95

pH : 8,5
Ozondosis : circa 3 mg/l

temperatuur °C	% ozonverval
20	50
15	40
10	20
5	7

De volgende berekening geeft een indicatie van het deel van de gedoseerde ozon, dat daadwerkelijk aan het oxidatieproces deelneemt.
Hierbij zijn de volgende aannamen gemaakt:

ozondosis, op het water omgerekend	: 3 mg/l
temperatuur	: 20°C
pH	: 8,5
ozon in afgas, op het water omgerekend	: 0,4 mg/l
rest ozon in water na 10 minuten	: 0,4 mg/l

De massabalans voor ozon luidt:

Ozondosis = ozon afgas + restozon water + (gereageerd ozon + ozon verval) of wel
$3 = 0,4 + 0,4 + x$, dus $x = 2,2$ mg/l.

De som van "gereageerd ozon" en ozonverval bedraagt dus 2,2 mg/l. Daar bij 20°C en pH = 8,5 volgens tabel 1 het ozonverval gelijk is aan 50%, heeft in feite slechts 1,1 mg/l aan het oxidatieproces deelgenomen, onder aanname dat de stoffen in het water geen invloed hebben op het verval.
Het is van belang dat voor elke installatie niet alleen vastgesteld wordt, welke ozonconcentratie via het afgas, doch ook welk deel via eigen verval verloren gaat.
Voorts is de reactiesnelheid van ozon met de verschillende organische stoffen van belang. Als de reactiesnelheid veel groter is dan de snelheid van ozonverval is het van belang dat de opgeloste hoeveelheid, direct na de ozondispersie, zo hoog mogelijk is. Wanneer de reactiesnelheid kleiner is dan de snelheid van ozonverval, kan het nuttig zijn meerdere malen na elkaar ozon te injecteren.
Daar van de reactiesnelheden van ozon met alle mogelijke organische verbindingen onder praktijkcondities weinig bekend is, zal langs empirische weg bepaald dienen te worden welke wijze van ozondispersie, welke contacttijd en hoeveel ozoninjecties voor een bepaalde watersoort optimale resultaten geeft.
Bij de in deze mededeling beschouwde resultaten van ozoninstallaties in Nederland is veelal de ozondosis vanuit de gasfase vermeld. Men dient zich te realiseren, dat slechts een deel van de gedoseerde ozon daadwerkelijk een afname van de beschouwde parameters: kleur, smaak en organische stofgehalte heeft teweeggebracht. Hoe groot dit deel is is niet bekend.

2. DE AFNAME VAN KLEUR DOOR OZON

Ozon geeft in vele gevallen een aanzienlijke afname van de kleur te zien (zie bijlage 1). In figuur 4 is de procentuele afname van de kleur per mg/l gedoseerde ozon uitgezet tegen de reciproke ozondosis voor plassenwater en grondwater, in figuur 5 is dit gedaan voor oppervlaktewater. Figuur 4 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 (A^1) 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 figuur 5 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 figuur 6, 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 hard-

nekkige kleur. In het algemeen is de kleurafname bij gecoaguleerd Rijn- en Maaswater geringer dan bij plassenwater en grondwater.
Uit bijlage 1 en figuur 6 blijkt voorts dat bij een aanvangskleur groter dan 18 mgPt/l en een ozondosis ≥2,5 mg/l de kleurreductie gemiddeld 60% is, echter met aanzienlijke variaties. Opvallend zijn de hoge restkleurgehalten van WRKwater in de winterperiode van 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.
In bijlage 2 zijn ook gegevens van andere processen dan ozonisatie vermeld. Hieruit blijkt dat coagulatie al of niet voorafgegaan door breekpuntschloring een met ozon vergelijkbaar effect geeft ten aanzien van de kleur.
Koolfiltratie kan een verdere reductie bewerkstelligen.

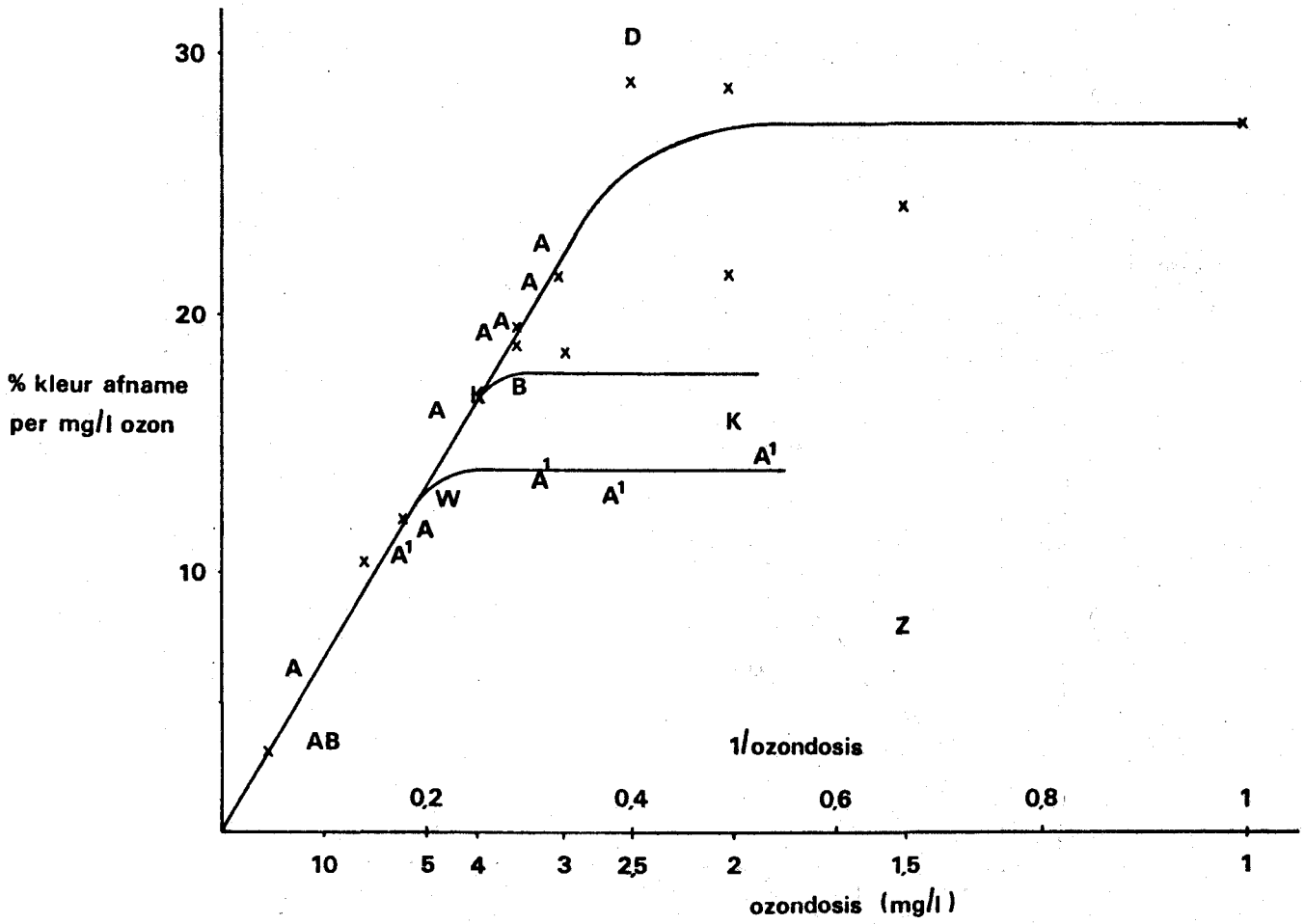


fig 4 Kleurafname van grondwater en plassenwater als functie van de ozondosis

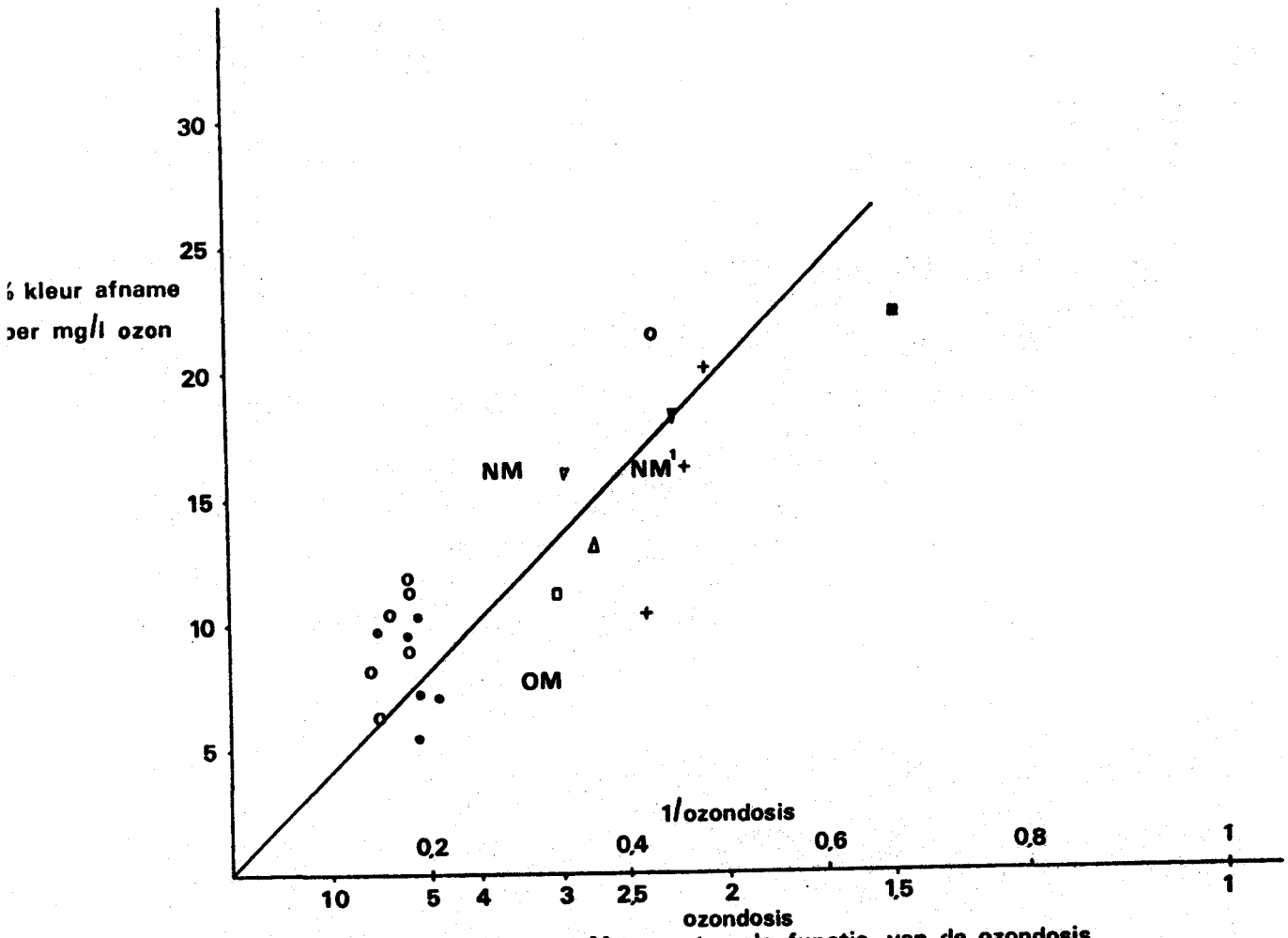


fig. 5 Kleurafname van Rijn - en Maas water als functie van de ozondosis

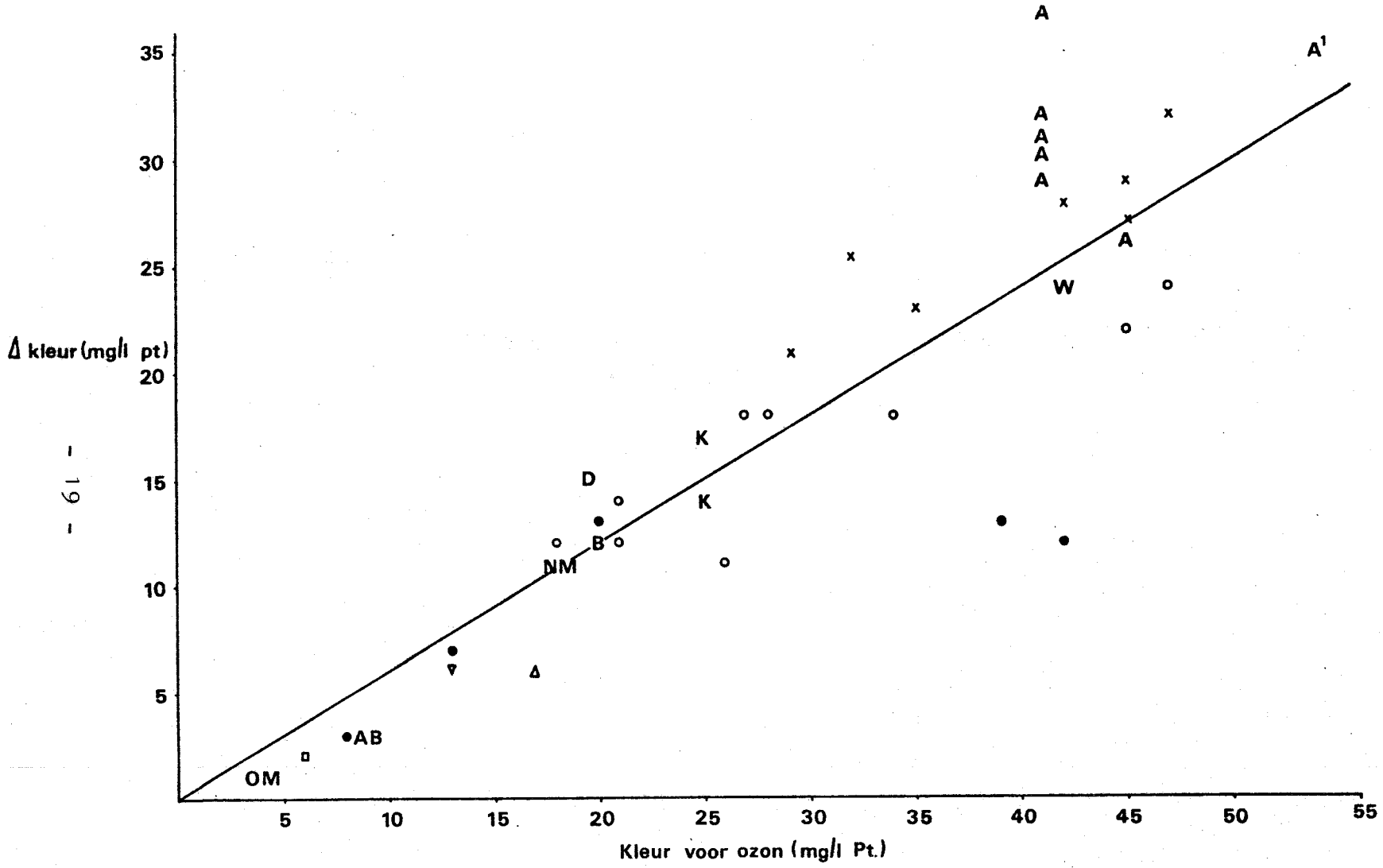


fig. 6 Kleurafname als functie van de kleur voor ozonisatie
Ozondosis ≥ 2,5 mg/l, getrokken lijn 60% verwijdering

3. 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 pgeq 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 smaakvrijwater 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 (fig.7). 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 figuur 8 af te leiden, waarbij alle gegevens van smaak ≥ 3 zijn opgenomen. Wederom vertonen enkele watersoorten afwijkingen van de algemene trend.

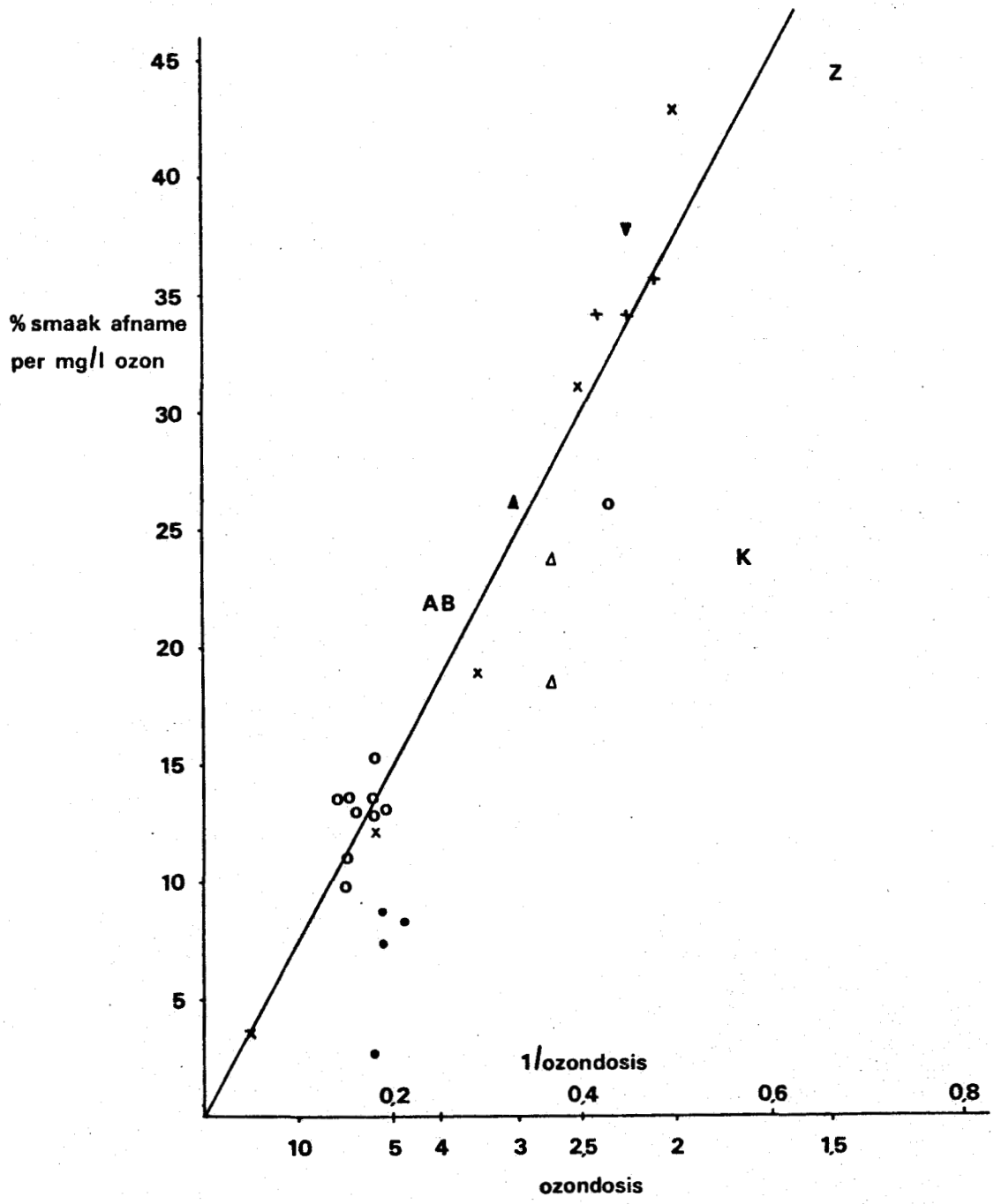


fig. 7 Smaakafname als functie van de ozondosis
Smaak ≥ 3

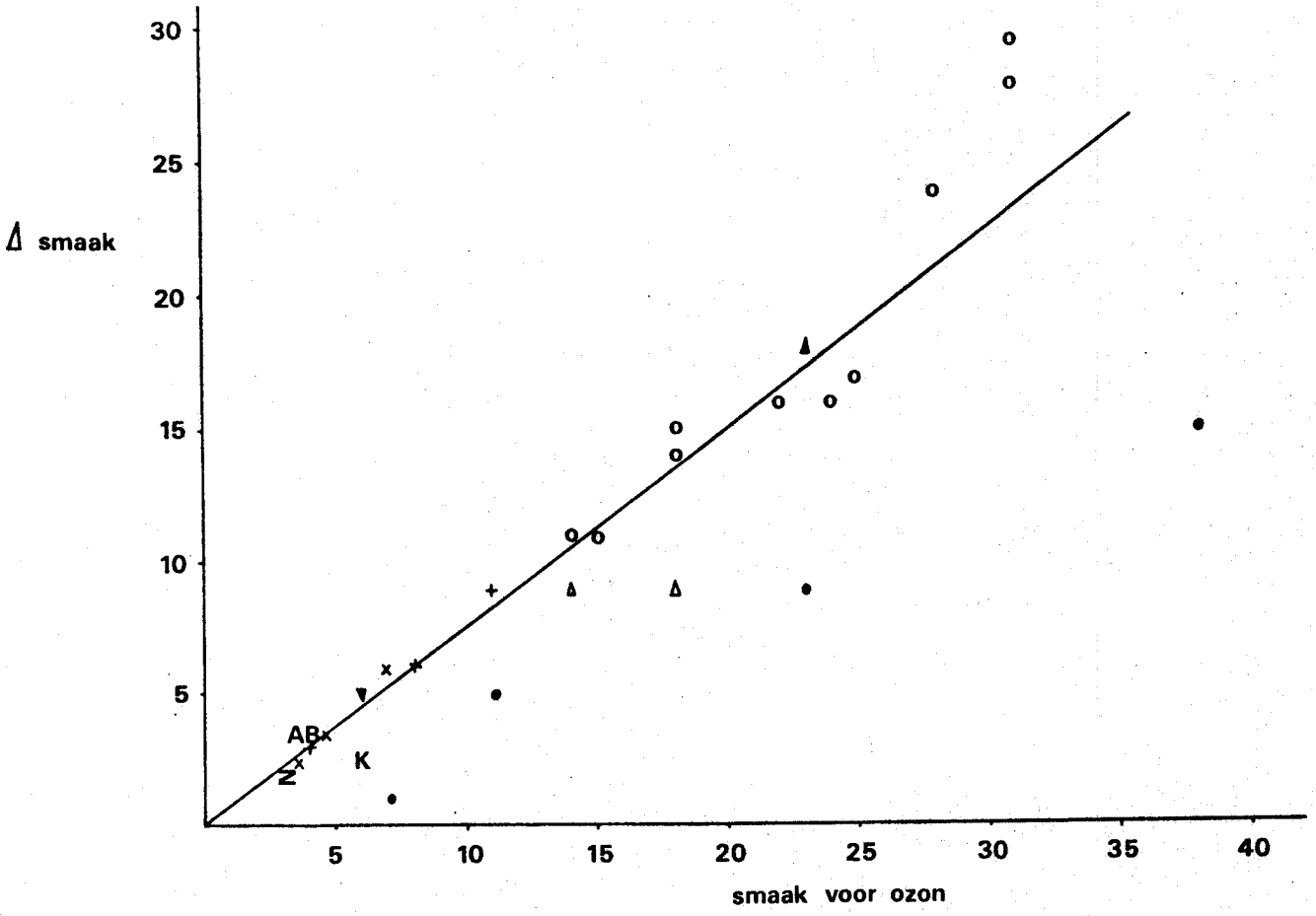


fig.8 Smaakafname als functie van de smaak voor ozonisatie
Smaak voor ozon ≥ 3, ozondosis ≥ 1,5 mg/l . getrokken lijn 75% verwijdering

Het duinwater van Katwijk (K) en het WKR-water na droogfiltratie (•) vertonen een moeilijk door ozon weg te nemen restsmaak. Na infiltratie van WRKwater (+) wordt de smaak door ozon wel naar behoren gereduceerd.
Uit bijlage 1 volgt dat de gemiddelde smaakverwijdering bij een smaak vóór ozon ≥4 een ozondosis ≥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 restsmaak van 1 terug te brengen zijn.
Bijlage 3 laat de werking van andere processen dan ozonisatie zien. Hieruit blijkt dat infiltratie en chloring en coagulatie de smaak eveneens reduceren, zij het in mindere mate dan ozonisatie en dat poederkooldosering of koolfiltratie nodig zijn voor het verwijderen van de restsmaak. Of actieve kool voor smaakverwijdering geheel de plaats van ozon kan innemen, blijkt niet voldoende uit de beschikbare gegevens, doch is wel te verwachten.
Op zich is het merkwaardig dat rechten ontstaan, daar de smaak zeker niet evenredig is met de concentratie van de smaakcomponenten. De smaak van water is temeer zeer complex, indien maskering optreedt van verschillende smaakstoffen, welke bij ozonisatie wellicht te niet gedaan wordt.

4. DE AFNAME VAN HET ORGANISCHE STOFGEHALTE DOOR OZON

4.1 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 $KMnO_4$ blijkt uit de verhouding tussen de COD berekend uit het $KMnO_4$ 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 door ozon geheel omgezet is tot CO_2 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 (figuur 9).

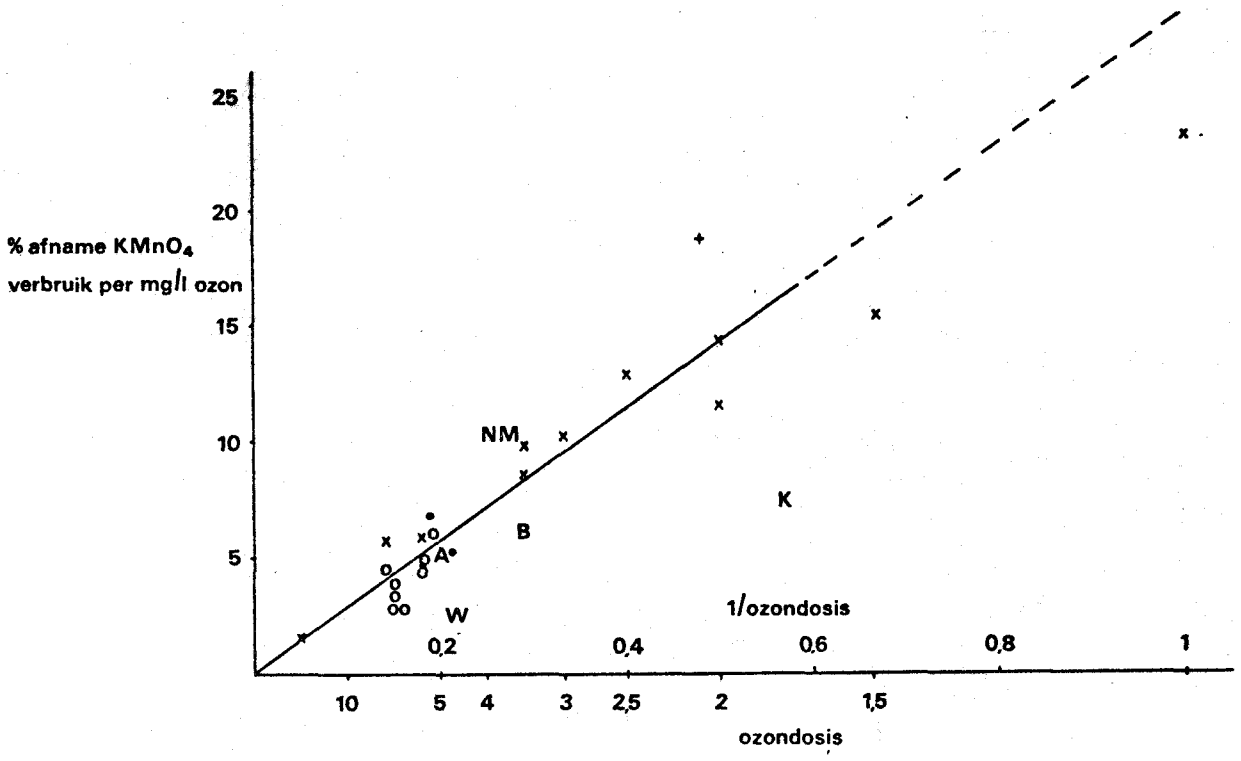


fig.9 Afname $KMnO_4$ verbruik als functie van de ozondosis
$KMnO_4$ ≥ 16 mg/l, waarnemingen na chloring en/of coagulatie niet opgenomen

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), WRKwater na coagulatie en de Nieuwe Maas na chloren.

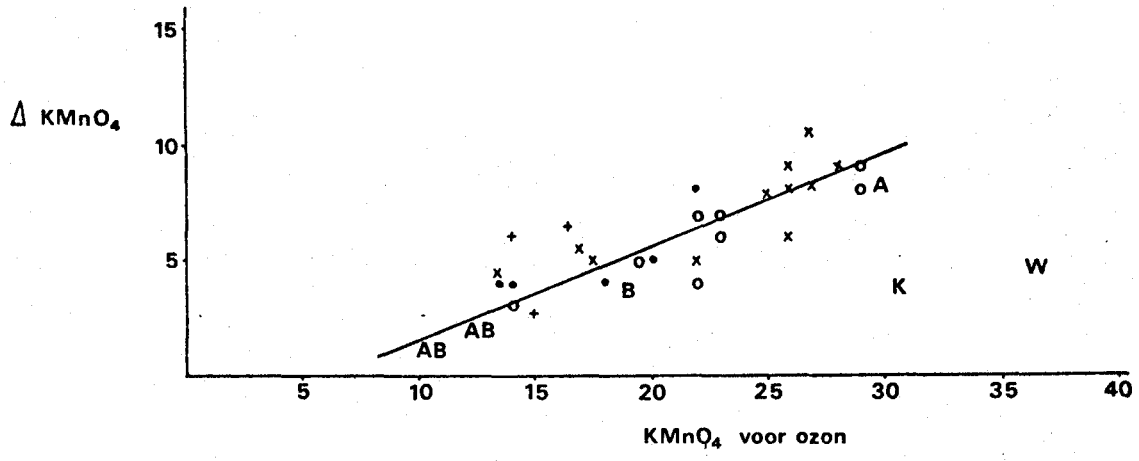


fig.10 $KMnO_4$ afname als functie van het $KMnO_4$ verbruik voor ozonisatie
Ozondosis ≥ 2mg/l waarnemingen na chloren en/of coagulatie niet opgenomen

Figuur 10, waarin alle gegevens voor ozondoseringen ≥2 mg/l zijn opgenomen, illustreert de toename van de permanganaatdaling bij hogere aanvangswaarden van het $KMnO_4$ verbruik.
Bijlage 1 laat zien 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.
In bijlage 4 is de werking van andere processen opgenomen. Door infiltratie en coagulatie is een wat grotere reductie van het permanganaatverbruik mogelijk dan door ozonisatie. Koolfiltratie geeft een verdere reductie te zien.

4.2 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 (zie bijlage 5).
De afname is gering. De COD-afname per mg/l ozon bedraagt in de zomer- en winterperiode respectievelijk 0,41 en 0,04. Gegevens van andere bedrijven zijn nodig om de waarde van deze resultaten te kunnen schatten.

4.3 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 (± 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 vijf gevallen een toename van de TOC na ozonisatie gemeten werd (zie bijlage 1). 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 ozondosis, 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 (fig.11).

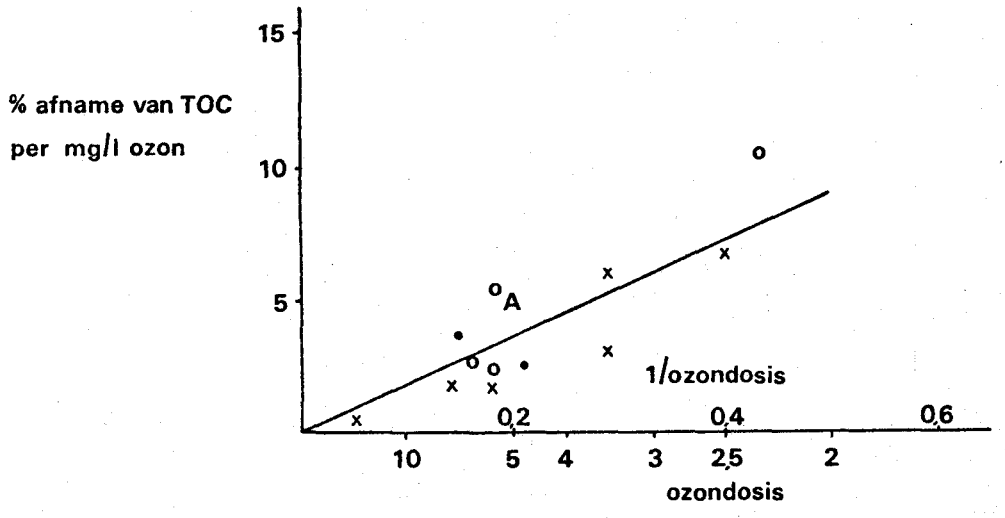


fig.11 TOC afname als functie van de ozondosis
TOC 5,7 - 8,5 mg/l, waarnemingen met negatieve
Δ TOC en na chloring en/of coagulatie niet opgenomen

Bijlage 6 laat de TOC-afname van andere processen dan ozon zien. Betere resultaten werden met infiltratie, coagulatie en koolfiltratie bereikt.

4.4 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 bijlage 7 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 figuur 12 en 13 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.

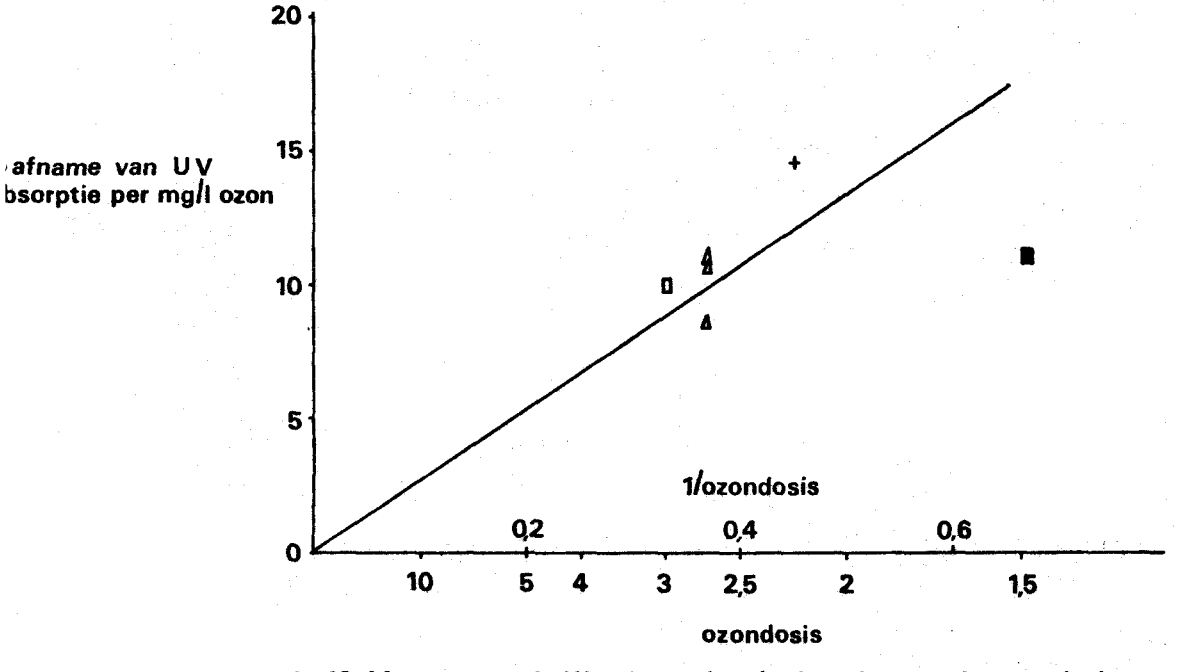


fig.12 Afname van de UV absorptie als functie van de ozondosis

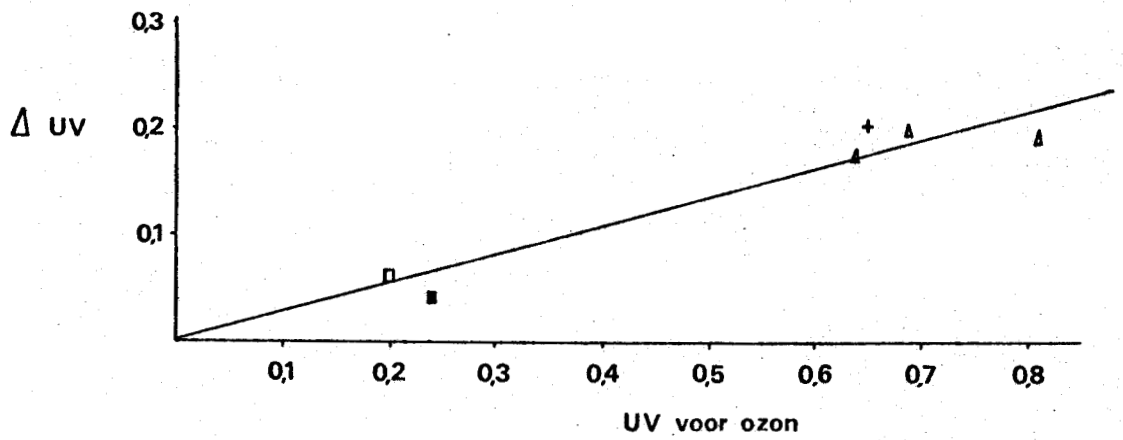


fig.13 Afname UV absorptie als functie van de UV absorptie voor ozonisatie

4.5 Conclusies omtrent de afname van het organische stofgehalte

Alle parameters voor het organische stofgehalte lijken aan te geven dat bij dosering van 2 mg/l reeds de optimale, evenwel geringe, reductie van het organische stofgehalte gerealiseerd is en dat de reductie evenredig is met de aanvangswaarde. Een aantal watersoorten vertoont soms of altijd een geringere afname van het organische stofgehalte door ozonisatie dan hetgeen gemiddeld gevonden wordt.

Onderstaande tabel geeft de gemiddelde afnamen van de diverse parameters weer.

Tabel 2: De afname van het organische stofgehalte door ≥2 mg/l ozon.

parameter	% afname door ozon
$KMnO_4$	25
TOC	10
UV	27

5. PARTIELE EN VOLLEDIGE OXYDATIE DOOR OZON

Uit de afnamen van de TOC en de COD zijn gevolgtrekkingen te maken over het deel van de organische stoffen, dat door ozon volledig geoxydeerd wordt en het deel dat partieel geoxydeerd wordt tot zuurstofrijkere stoffen.
Alvorens deze gevolgtrekking te kunnen maken, dient eerst de werking van ozon en de betekenis van de parameters nader aangeduid te worden.
Bij de oxydatie door ozon wordt een deel van de organische stoffen omgezet tot kooldioxide en water volgens

$$\text{organische stof} + O_3 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Zowel de TOC (organische koolstof) als de COD (zuurstofverbruik) worden dan verlaagd met een percentage, hetgeen bij benadering evenredig is met de omgezette organische stof. Hierbij wordt verwaarloosd, dat de verwijderde stoffen een andere samenstelling kunnen hebben dan de niet en gedeeltelijk omgezette organische stoffen.
Een ander deel van de organische stoffen wordt door ozon omgezet in stoffen met een hogere oxydatiestaat (een hoger zuurstofgehalte) volgens

$$\text{organische stof} + nO_3 \rightarrow Cx\ Hy\ Oz + 3n$$

Indien aangenomen wordt, dat de door ozon partieel geoxydeerde stoffen ook bij de TOC-bepaling geheel worden meegemeten, wordt door deze reacties het TOC-gehalte niet verder verlaagd.
Het COD-gehalte wordt echter wel verlaagd, daar de resterende stoffen een geringer zuurstofverbruik geven.

Tenslotte wordt een deel van de organische stoffen door ozon in het geheel niet aangetast:

$$\text{organische stof} + O_3 \rightarrow \text{geen reactie}$$

Dit deel van de organische stof geeft uiteraard voor en na ozon een gelijke bijdrage aan de TOC en de COD. Onder aanname dat alle organische stoffen door de TOC en COD bepaald worden, kunnen de volgende conclusies getrokken worden:

ΔTOC = afname van de TOC door omzetting van organische stoffen tot CO_2 en H_2O

ΔCOD = som van de afname van de COD door volledige omzetting van organische stoffen tot CO_2 en water en de afname van de COD door partiële oxydatie.

Het permanganaatverbruik kan in deze beschouwing achterwege gelaten worden, daar dit slechts het zuurstofverbruik van een deel van de organische stoffen weergeeft.

Teneinde de ΔCOD te splitsen in ΔCOD door volledige oxydatie en ΔCOD door partiële oxydatie, dient bekend te zijn welke COD-afname gemoeid is met de TOC-afname. Een schatting kan hierover gemaakt worden uit gegevens over COD/TOC relaties van watermonsters en geisoleerde waterextracten. Uit PWN-gegevens van watermonsters valt af te leiden, dat deze verhouding 3,7 bedraagt. Voor waterextracten (zie proefschrift Meijers, pag.121, 1970) geldt de verhouding 3,0.
Voor benzeen, fenol en azijnzuur bedragen deze verhoudingen respectievelijk 3,3; 3,1 en 2,7, zodat een gemiddelde waarde van 3 plausibel lijkt.

Indien nu voldoende gegevens beschikbaar waren van zowel de TOC als de COD, zouden berekeningen uitgevoerd kunnen worden over de volledige en partiële omzetting van organische stoffen door ozon. Helaas zijn deze gegevens van de COD niet voorhanden. Nu zijn slechts globale conclusies te trekken uit de afnamen van de TOC en het permanganaatverbruik.
Indien een relatief grote daling van de TOC en een relatief geringe daling van het permanganaatverbruik heeft plaatsgevonden is er overwegend sprake van volledige omzetting. Indien de daling van de TOC gering is ten opzichte van de daling van het permanganaatverbruik heeft er voornamelijk partiële oxydatie plaatsgevonden. Hierbij dient nog in beschouwing genomen te worden, dat voor de berekening van het zuurstofverbruik het permanganaatverbruik door vier gedeeld moet worden.

Bij beschouwing van de in bijlage 1 vermelde gegevens, zijn dan voor de diverse watersoorten voorlopig de volgende veronderstellingen aannemelijk ten aanzien van de werking van ozon.

Overwegend volledige oxydatie bij	grondwater uit Ameland
	WRKwater
	WRKwater na coagulatie
	WRKwater na chloren en coagulatie.
Overwegend partiële oxydatie bij	duinwater te Katwijk
	water uit de Wijde Aa
	Oude Maaswater
	Maaswater na sparen en coagulatie

	WRKwater na Fe-dos, sparen in afvlakbekken en SF/DF.
Volledige en partiële oxydatie bij	WRKwater na infiltratie
	Maaswater na sparen, chloren en coagulatie
	Haringvlietwater.

Het valt op dat ozon na chloren van het water een betere oxydatie teweegbrengt. Dit is niet verwonderlijk, daar door chloren de organische stoffen vermoedelijk reeds partieel geoxydeerd zijn of door chlorering niet meer door ozon aangetast kunnen worden. Het behoeft geen betoog, dat voor het hardmaken van deze gevolgtrekkingen meer COD analyses en nauwkeurige TOC analyses vereist zijn.

6. VERGELIJKING VAN HET EFFECT VAN OZON MET DE NORMEN VOOR DRINKWATER.

Ten aanzien van de hier behandelde parameters bestaan aanbevelingen van de VEWIN en zijn normen voor drinkwater door de EEG voorgesteld, welke in de volgende tabel zijn weergegeven.

Tabel 3: Normen voor drinkwater.

	VEWIN		EEG	
	streefgrens	limiet	streefgrens	limiet
kleur mg/l Pt	10	20	5	50
$KMnO_4$ mg/l	10	20	-	-
smaak	1	-	1	2

Voor de smaak wordt over het algemeen smaakvrij als norm gesteld, hetgeen vertaald zou kunnen worden in ≤ 1. Voor de parameters TOC, COD en UV bestaan (nog) geen normen. De gemiddelde verwijderingspercentages voor kleur, permanganaatverbruik en smaak bedragen respectievelijk 60, 25 en 75%, zodat de in de volgende tabel genoemde maximale gehalten met 2 mg/l ozon tot de gestelde limiet verwijderd zouden kunnen worden.

Tabel 4: Maximale gehalten in water, welke met ozon tot de gestelde limiet zijn te verlagen. (nvt = niet van toepassing)

	smaak	smaak	kleur	kleur/KMnO4		kleur
limiet	1	2	5	10	20	50
kleur	nvt	nvt	12	25	50	125
KMnO4	nvt	nvt	nvt	13	26	nvt
smaak	4	8	nvt	nvt	nvt	nvt

Wat betreft de kleur blijkt dat alle onderzochte watersoorten ook zonder ozonisatie voldoen aan de uiterste limiet van de EEG, dat water met een aanvangskleur van ≤50 na ozonisatie voldoet aan de uiterste limiet van de VEWIN, doch dat de kleur reeds tot 25 respectievelijk 12 gereduceerd dient te zijn om met behulp van ozon aan de streefgrenzen van de VEWIN respectievelijk de EEG te voldoen. Hiertoe is voor de meeste watersoorten een coagulatiestap vereist vóór de toepassing van ozon.

Om voor het permanganaatgetal aan de limieten te voldoen, dient de aanvangswaarde respectievelijk 26 en 13 mg/l te bedragen. Om aan de streefgrens te voldoen dient in het algemeen eveneens tevoren gecoaguleerd te worden. Infiltratie voor ozonisatie voldoet ook goed. De smaak kan door ozon slechts bij lage aanvangswaarden voldoende verwijderd worden. Andere processen zoals infiltratie, actieve kooldosering of koolfiltratie zijn noodzakelijk. Indien ozonisatie als tussenstap toegepast wordt, zoals aanbevolen is in Mededeling nr.1 van de

Werkgroep Ozon, geeft ozonisatie wat betreft de kleur en de smaak een aantrekkelijke reductie te zien, echter niet wat betreft het organische stofgehalte.
In deze mededeling zijn geen gegevens verwerkt van de verwijdering van organische microverontreinigingen en virussen.
Te verwachten valt echter dat een deel van de microverontreinigingen trager met ozon reageert dan de kleurveroorzakende stoffen in de reuk- en smaakstoffen, zodat het toch gewenst kan zijn hogere ozondoseringen of meer plaatsen van ozondosering toe te passen dan voor kleur of smaak nodig is. Hetzelfde zou gesteld kunnen worden voor de verwijdering van virussen, voor welke globaal een contacttijd van vier minuten bij een ozongehalte van 0,3 mg/l gehanteerd wordt, nadat kleur- en smaakverwijdering hebben plaatsgevonden.

In deze en de volgende bijlagen zijn de volgende afkortingen gebruikt:

beluchten	O2
droogfiltratie	DF
ontzuren	OZ
snelfiltratie	SF
langzame zandfiltratie	LZF
ozonisatie	O3
ijzerdosering	FEDOS
infiltratie	INF
afvlakbekken	AB
spaarbekken	SB
breekpuntschloring	CL^2
coagulatie	COAG
koolfiltratie	KF
secundaire ijzerdosering	SEC.FE
poederkooldosering	C
Amsterdam-Rijnkanaal	ARK
Bethunepolder	BETH
Nieuwe Maas	NW.MAAS
Waterleiding Maatschappij "Overijssel" N.V.	WMO
N.V. Leidsche Duinwater Maatschappij	LDM
Gemeentewaterleidingen (Amsterdam)	GW

Provinciaal Waterleiding-bedrijf van Noord-Holland	PWN
Rijksinstituut voor Drinkwatervoorziening	RID
Drinkwaterleiding Rotterdam	DWL
Gemeentelijk Energiebedrijf Dordrecht	GEB
Watermaatschappij Zuid-West-Nederland	WMZ

De vermelde waarden boven COAG, FEDOS, O3 geven de dosering in mg/l Fe en ozon weer. De waarden tussen haakjes geven de procesgegevens aan, wanneer de ozonisatiestap niet toegepast wordt.

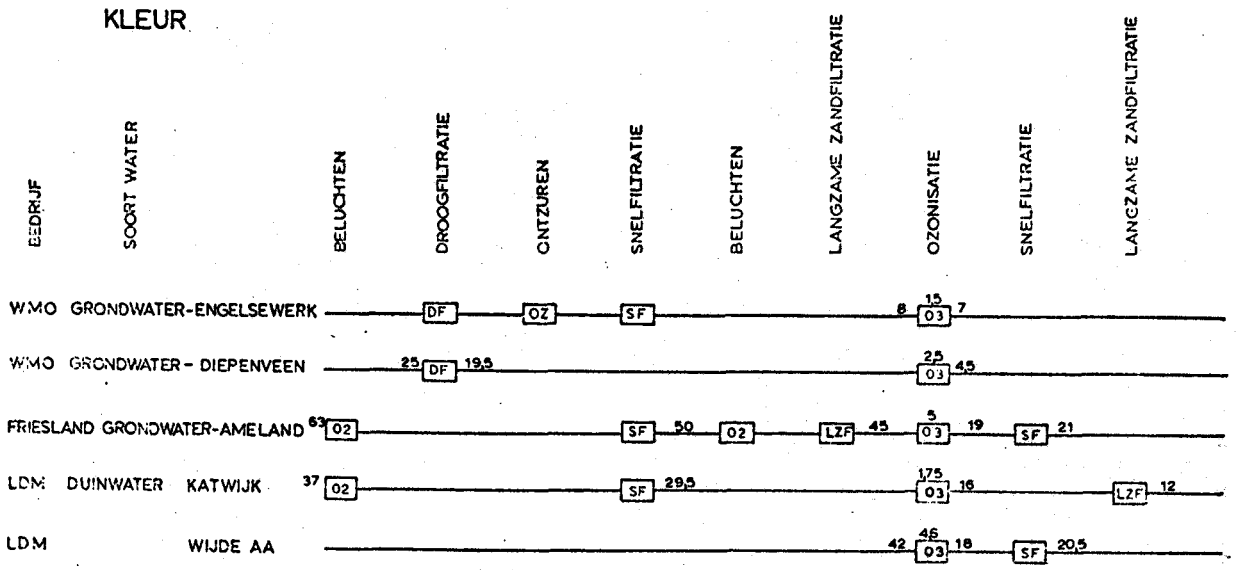
Bijlage 1. Gegevens van bedrijven en proefinstallatie omtrent de werking van ozon.

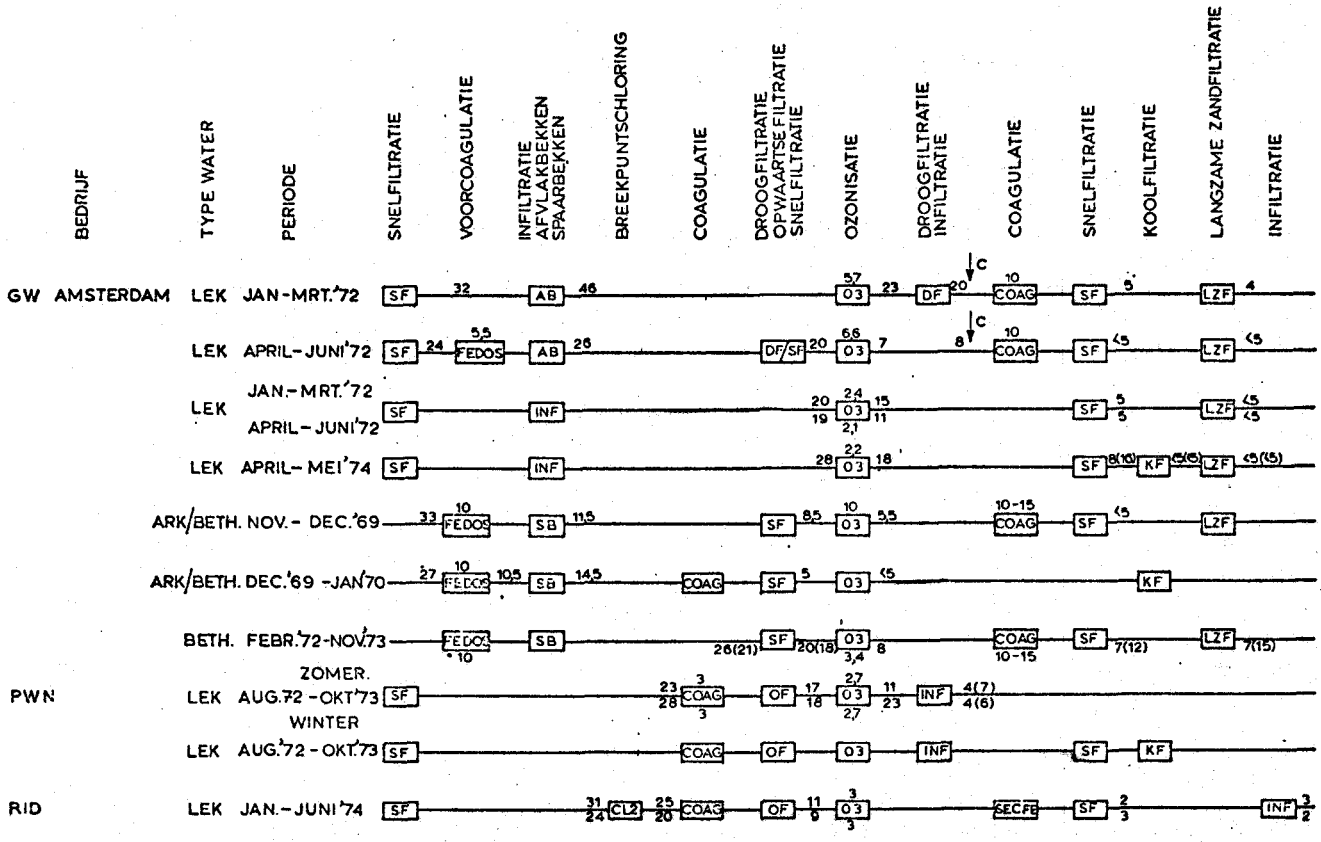
PERIODE	VOORBEHANDELING	KLEUR			SMAAK			KMnO 4			TOC			DOSIS OZON	1/DOSIS	RELATIEVE AFNAME/OZONDOSIS				BEDRIJF	SOORT WATER	TEKEN IN GRAFIEKEN
		VOOR	NA	Δ%	VOOR	NA	Δ%	VOOR	NA	Δ%	VOOR	NA	Δ%			KLEUR	SMAAK	KMnO4	TOC			
1974	DF, ontzuring, SF	8	7	13	3	1	67	9,5	6,5	31	-	-	-	1,5	0,67	0,083	0,444	0,211	-	WMO	grondwater Zwolle	Z
1974	DF	19,5	4,5	77	-	-	-	13,5	9	33	-	-	-	2,5	0,40	0,308	-	0,133	-	WMO	grondwater Diepenveen'	D
1974	SF-LZF	45	19	58	-	-	-	30	22	27	8,5	6,5	24	5,0	0,20	0,116	-	0,053	0,047	Friesland	grondwater Ameland	A
1974	SF	29,5	16	46	6	3,5	42	30,5	27	11	9,0	9,3	+3	1,75	0,57	0,262	0,238	0,066	+0,019	LDM	duinwater Katwijk	K
le kwartaal 1972	SF-INF	20	15	25	11	2	82	14	8	43	7,4	5,2[x]	30	2,4	0,42	0,104	0,341	0,179	0,124	GW Amsterdam	infiltraat WRK'	+
2e kwartaal 1972	SF-INF	19	11	42	8	2	75	16,5	10	39	5,0	3,8[x]	24	2,1	0,48	0,201	0,357	0,188	0,114			+
25-3/16-5 1974	SF-INF	28	18	36	4	1	75	15	12,5	17	4,1	3,9	5	2,2	0,45	0,162	0,341	0,076	0,022			+
1974		42	18	57	-	-	-	36,5	32	12	22,2	22,0	1	4,6	0,22	0,124	-	0,027	0,002	LDM	Wijde AA	W
19-12-'69/2-2-'70	Fedos-SB-COAG-SF	5	<5	-	4	0,5	88	10,5	9	14	-	-	-	4	0,25	-	0,219	0,036	-	GW Amsterdam	ARK/Bethunewater'	AB
6-11/19-12-'69	Fedos-SB-SF	8,5	5,5	33	2	1	50	12,5	10,5	16	-	-	-	10	0,10	0,035	0,050	0,016	-		ARK/Bethunewater'	AB
febr.'72/nov.'73	Fedos-SB-SF	20	8	60	-	-	-	19	15	21	-	-	-	4,3	0,29	0,176	-	0,062	-		Bethunewater'	B
25-6/23-7-'74	SF	26	11	58	7	<1	-	17,5	12,5	29	5,0	5,6	+12	2	0,50	0,288	0,429	0,143	+0,060	WMZ	Haringvliet'	×
30-7/26-8'74	SF	29	8	72	4,5	<1	-	17	11,5	29	6,4	5,3	17	2,5	0,40	0,290	0,311	0,129	0,069			×
27-8/16-9-'74	SF	47	15	68	3	<1	-	26	17	35	5,7	5,1	11	3,5	0,29	0,195	0,190	0,099	0,030			×
3-10/22-10-'74	SF	35	12	66	1,5	<1	-	27	19	30	8,5	6,7	27	3,5	0,29	0,188	0,095	0,085	0,061			×
29-10/10-12-'74	SF	42	14	67	3	<1	-	25	17	32	8,3	7,5	10	5,5	0,18	0,121	0,121	0,058	0,018			×
18-9/30-9-'74	SF	32	6,5	80	2	<1	-	26	15,5	40	6,7	5,8	13	7	0,14	0,114	0,071	0,057	0,019			×
24-1/18-2-'75	SF	45	18	60	3,5	<1	-	28	19	32	6,3	5,6	11	20	0,05	0,030	0,036	0,016	0,006			×
25-2-1975	SF	44	32	27	-	-	-	26	20	23	-	-	-	1	1,00	0,273	-	0,231	-			×
25-2-1975	SF	44	28	36	-	-	-	26	20	23	-	-	-	1,5	0,67	0,242	-	0,154	-			×
25-2-1975	SF	44	25	43	-	-	-	26	20	23	-	-	-	2	0,50	0,216	-	0,115	-			×
25-2-1975	SF	45	16	64	1,5	<1	-	26	18	31	-	-	-	3	0,33	0,215	0,111	0,103	-			×
winter 1968		18	7	61	-	-	-	17	14	18	-	-	-	3,75	0,27	0,163	-	0,103	-	DWL Rotterdam	Nieuwe Maas'	NM
12-5/31-8-'70		12	6	50	15	4	73	14	11	21	6,2	4,7	24	2,3	0,43	0,217	0,261	0,047	0,105	GW Amsterdam	WRK'	O
21-9/31-12-'70		21	9	57	31	1,5	95	22	15	32	-	-	-	7	0,14	0,082	0,136	0,045	-			O
le kwartaal 1971		26	15	42	31	3	90	22	18	18	-	-	-	6,6	0,15	0,064	0,137	0,028	-			O
2e kwartaal 1971		27	9	67	24	8	67	19,5	14,5	26	-	-	-	6,8	0,15	0,098	0,098	0,038	-			O
3e kwartaal 1971		18	6	67	18	3	83	17	14	18	6,0	5,0	17	6,4	0,16	0,104	0,130	0,028	0,026			O
4e kwartaal 1971		28	10	64	22	6	73	23	17	26	8,5	7,4	13	5,7	0,18	0,113	0,128	0,046	0,023			O
1-1/23-2-'72	AB	47	23	51	18	4	78	29	21	28	9,7	6,7*	31	5,7	0,18	0,090	0,136	0,048	0,054			O
24-2/30-3-'72	Fedos-AB-DF	42	30	29	38	23	40	22	14	36	-	-	-	5,3	0,19	0,054	0,074	0,069	-			●
31-3/8-5-'72	Fedos-AB	34	16	53	25	8	68	29	20	31	-	-	-	5,2	0,19	0,102	0,131	0,060	-			O
9-5-/5-6-'72	Fedos-AB-DF/SF	20	7	65	3	5	+150	18	14	22	8,1**	6,1	25	6,6	0,15	0,098	-	0,034	0,037			●
6-6/4-7-'72	AB	21	7	67	28	4	86	23	17	35	-	-	-	5,6	0,18	0,119	0,153	0,047	-			O
3e kwartaal 1972	Fedos-AB-DF/SF	8	5	38	11	6	45	13,5	9,5	30	5,5	5,6	+2	5,2	0,19	0,072	0,087	0,057	+0,003			●
4e kwartaal 1972	Fedos-AB-DF/SF	13	6	54	7	6	14	14	10	29	7,3	7,6	+4	5,6	0,18	0,096	0,026	0,051	+0,007			●
le kwartaal 1973	Fedos-AB-DF/SF	39	26	33	23	14	39	20	15	25	7,8	7,0	10	4,7	0,21	0,075	0,083	0,053	0,024			●
2e kwartaal 1973	Fedos-AB	45	23	49	15	4	73	22	17	23	3,6	3,8	+6	6,6	0,15	0,074	0,111	0,034	+0,008			O
1968	Chloor	11	7	36	-	-	-	15	14	7	-	-	-	2,25	0,44	0,162	-	0,030	-	DWL Rotterdam	Nieuwe Maas'	NM'
1970	Coagulatie-SF	13	7	46	-	-	-	13	10	23	-	-	-	2,9	0,34	0,159	-	0,080	-		Nieuwe Maas'	▽
1973	SB-Coagulatie-SF	6	4	33	-	-	-	8	6	25	4,8	4,7	2	3,0	0,33	0,111	-	0,083	0,007		Maas'	□
zomer 1972/1973	Coagulatie	17	11	35	14	5	64	18	16	11	4,3	3,9	9	2,7	0,37	0,131	0,238	0,041	0,034	PWN	WRK'	Δ
winter 1972/1973	Coagulatie	18	23	+28	18	9	50	18	16	11	4,6	4,3	7	2,7	0,37	+0,102	0,185	0,041	0,024			Δ
le kwartaal 1974	Chloor-coagulatie	9	3[x]	67	-	-	-	10	7[x]	20	3,0	2,1[x]	30	3,0	0,33	0,222	-	0,100	0,100	RID	WRK'	▲
2e kwartaal 1974	Chloor-coagulatie	11	2[x]	82	23	5[x]	78	9	6[x]	33	3,5	2,6	26	3,0	0,33	0,273	0,261	0,111	0,086			▲
1969	Chloor-coagulatie	5	3	40	6	1	83	14	10	29	-	-	-	2,2	0,45	0,182	0,379	0,130	-	DWL Rotterdam	Nieuwe Maas'	▼
1968/1973	SB-chloor-coag.	4	3	25	-	-	-	16	12	25	6,4	6,3	2	3,25	0,31	0,077	-	0,077	0,005		Oude Maas'	OM
zomer 1973	SB-chloor-coag.	6	4	33	-	-	-	8	6	25	6,0	5,6	7	1,5	0,67	0,222	-	0,167	0,044		Maas'	■
zomer 1973	Fedos-SB-chloor-coag-SF	10	3	70	2,5[xx]	1,4[xx]	44[xx]	10	8	20	-	-	-	1,5	0,67	0,466	0,293[xx]	0,133	-	GEB Dordrecht	Wantij	G
winter 1973	Fedos-SB-chloor-coag-SF	-	-	-	2,0[xx]	1,4[xx]	30[xx]	-	-	-	-	-	-	1,5	0,67	-	0,200[xx]	-	-			G
		-																				

[x] na ozon, (secFe) en SF [xx] reuk * na O_3 en DF ** voor DF/SF en O_3 ' proefinstallatie A' onbehandeld grondwater Ameland

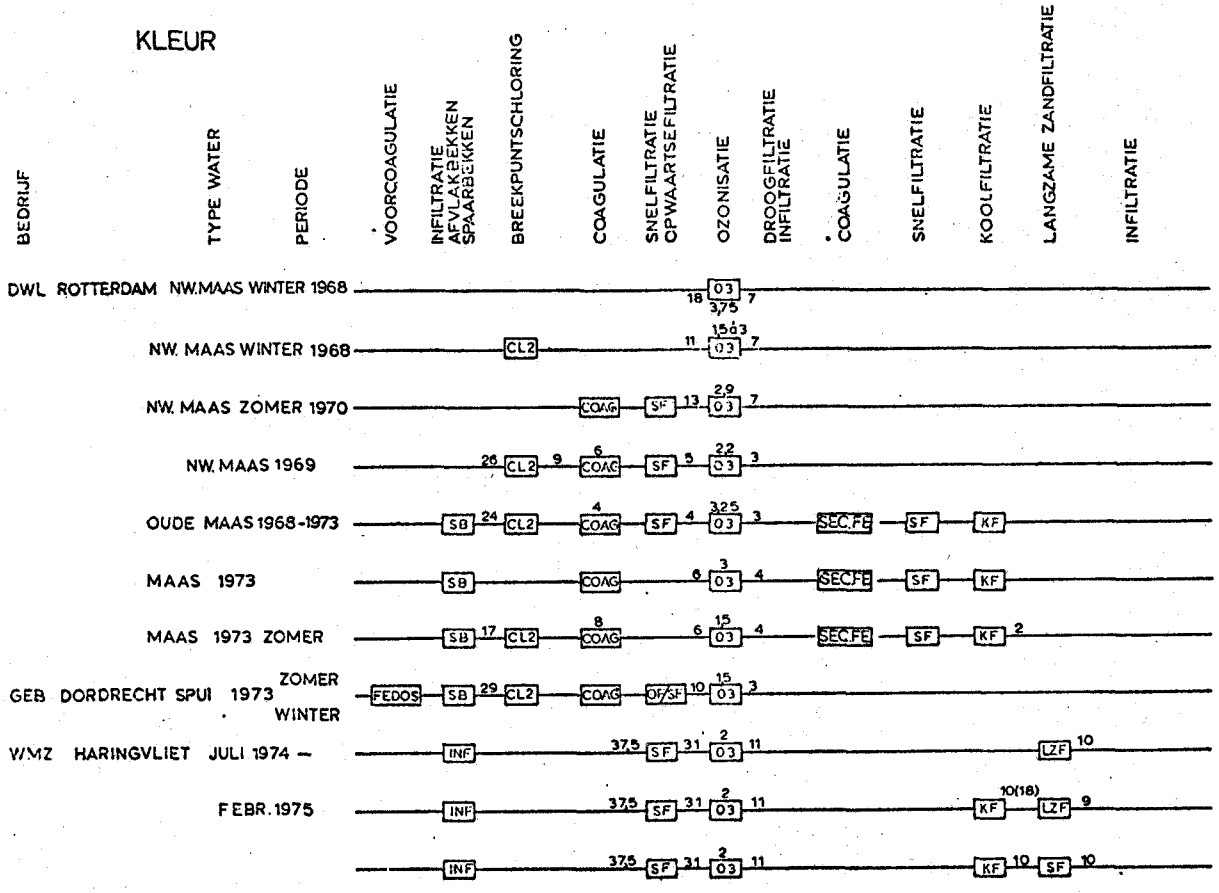
Bijlage 2

De afname van de kleur door verschillende zuiveringstrappen.





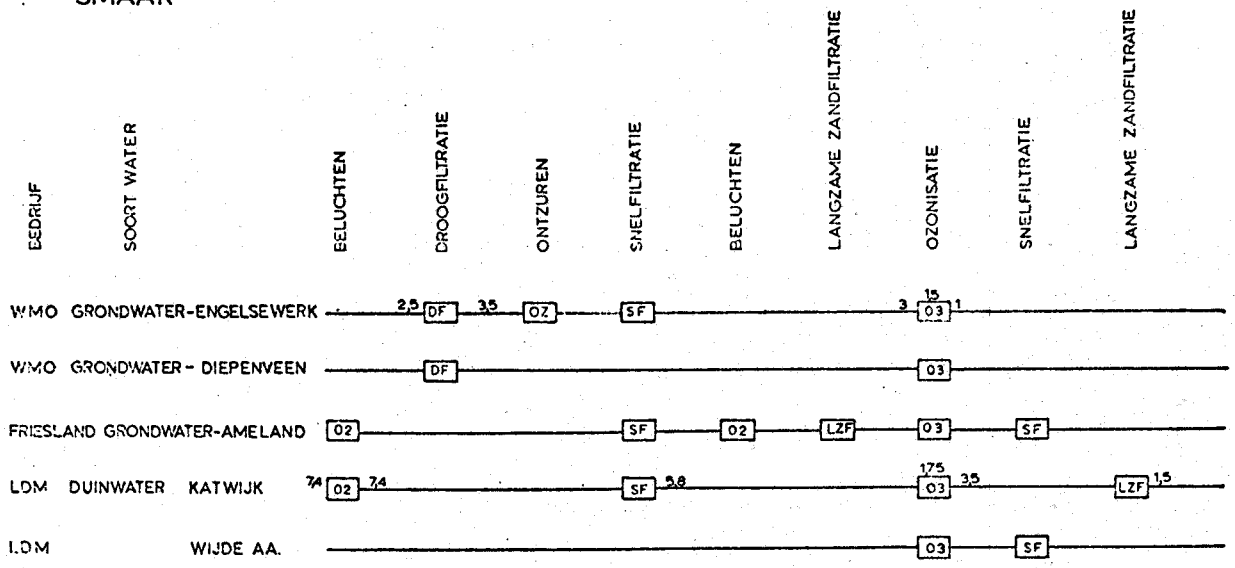
Vervolg bijlage 2

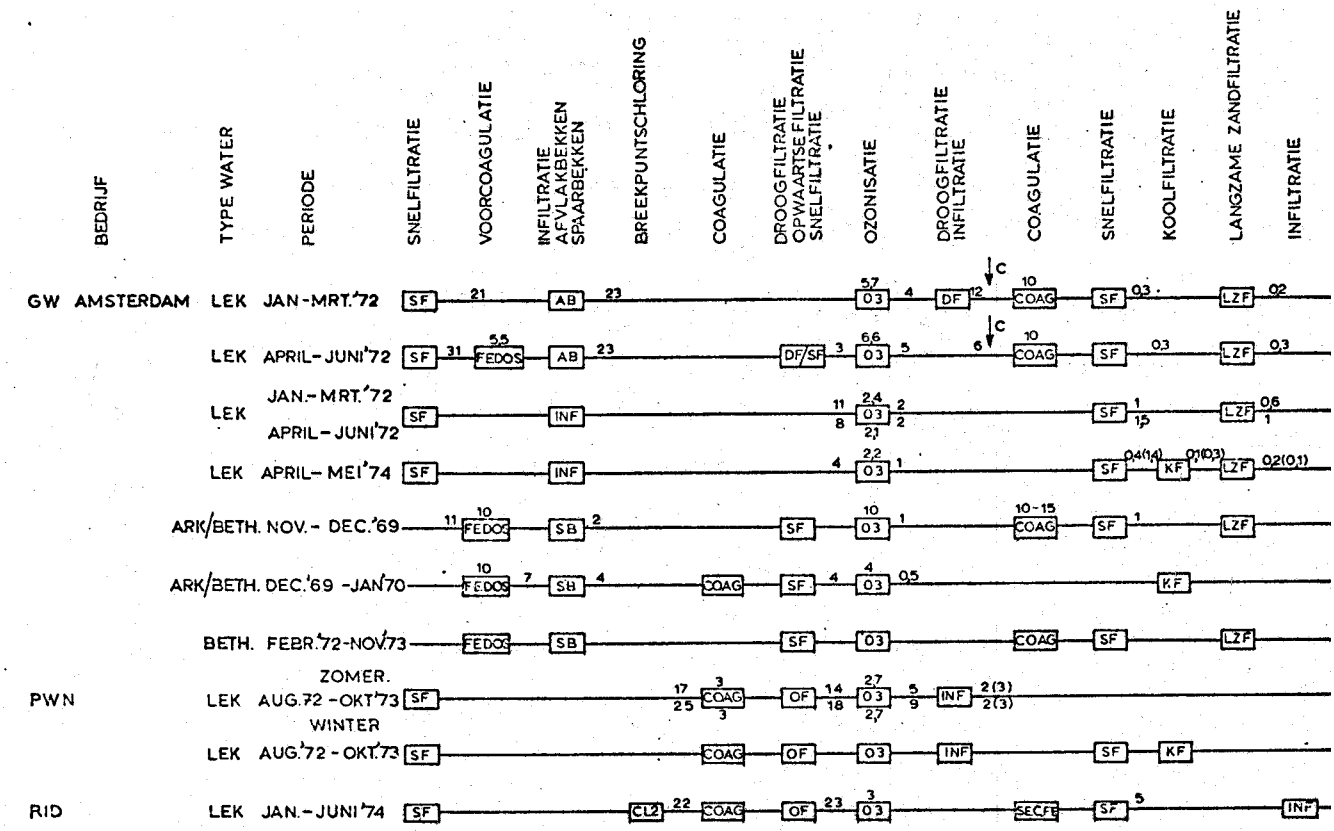


Bijlage 3

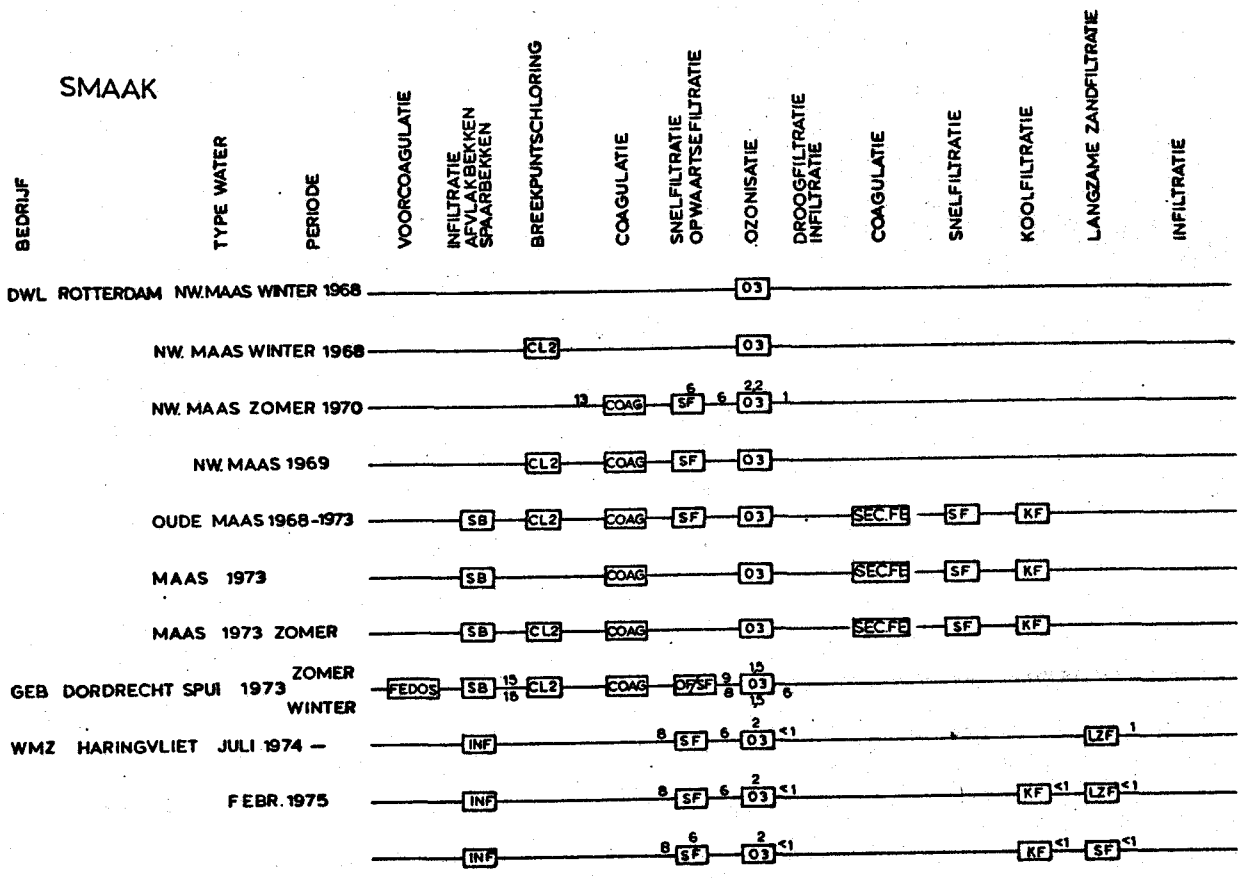
De afname van de smaak door verschillende zuiveringsstappen.

SMAAK



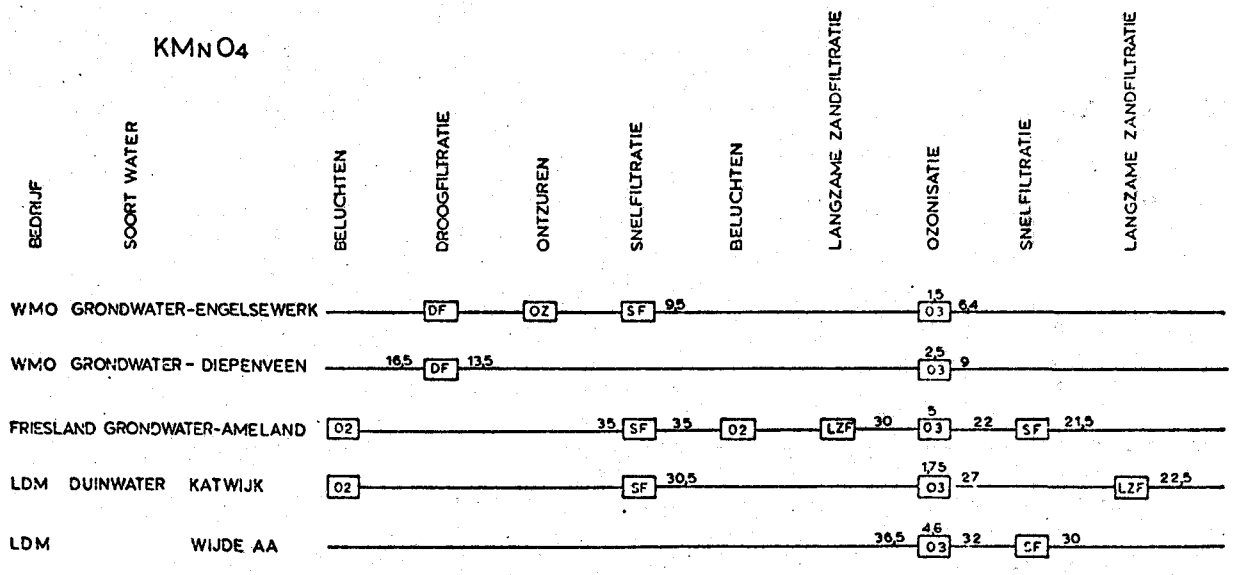


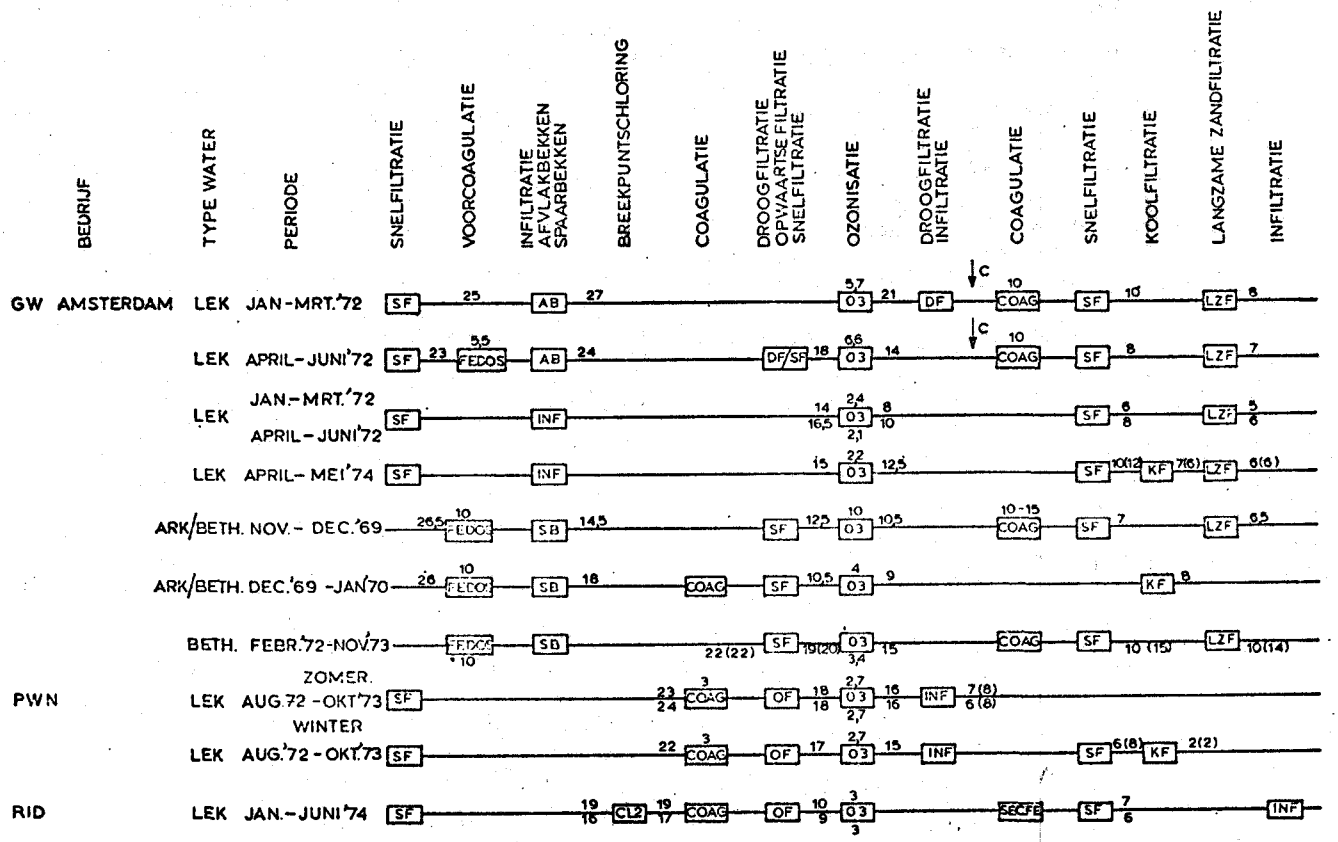
Vervolg bijlage 3



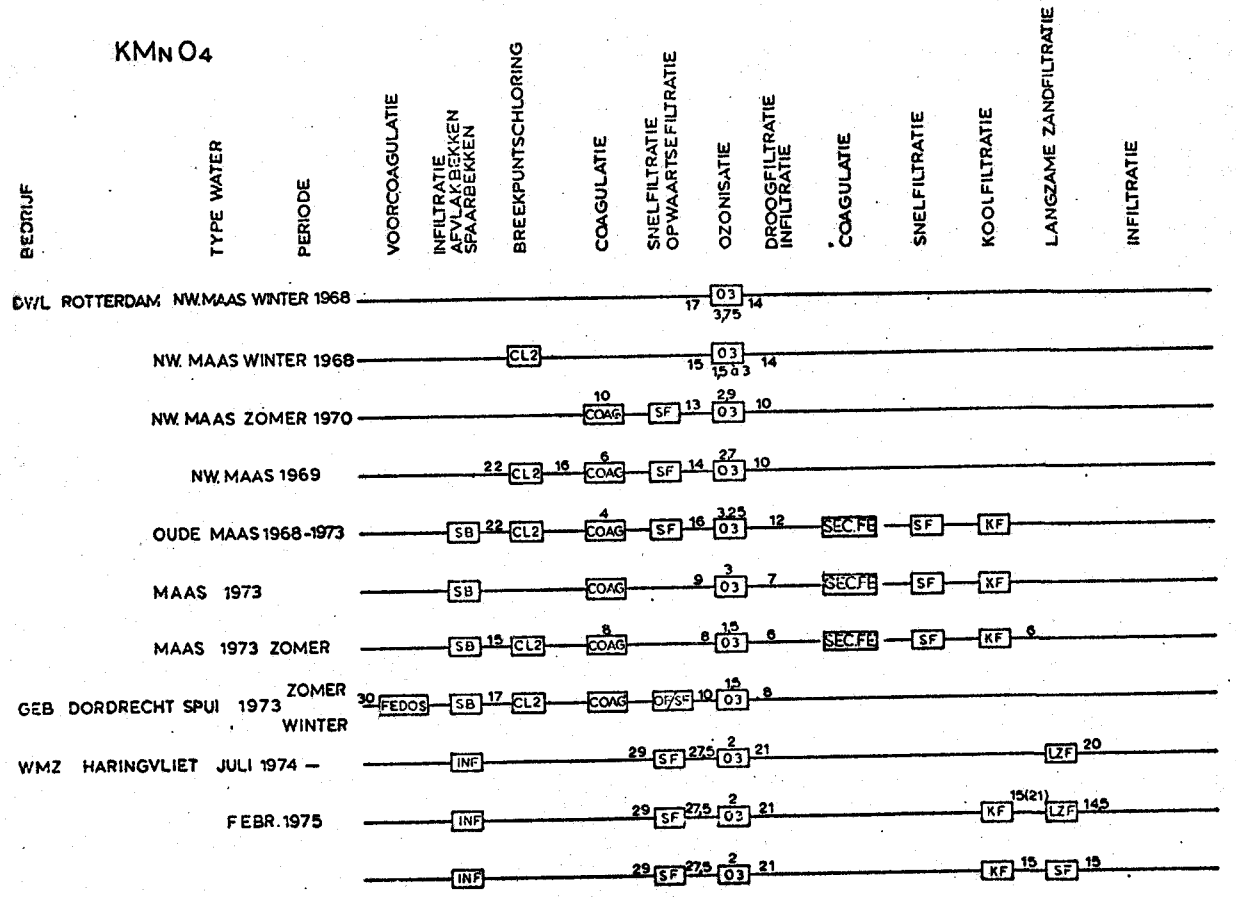
Bijlage 4

De afname van het permanganaatverbruik door verschillende zuiveringsstappen.



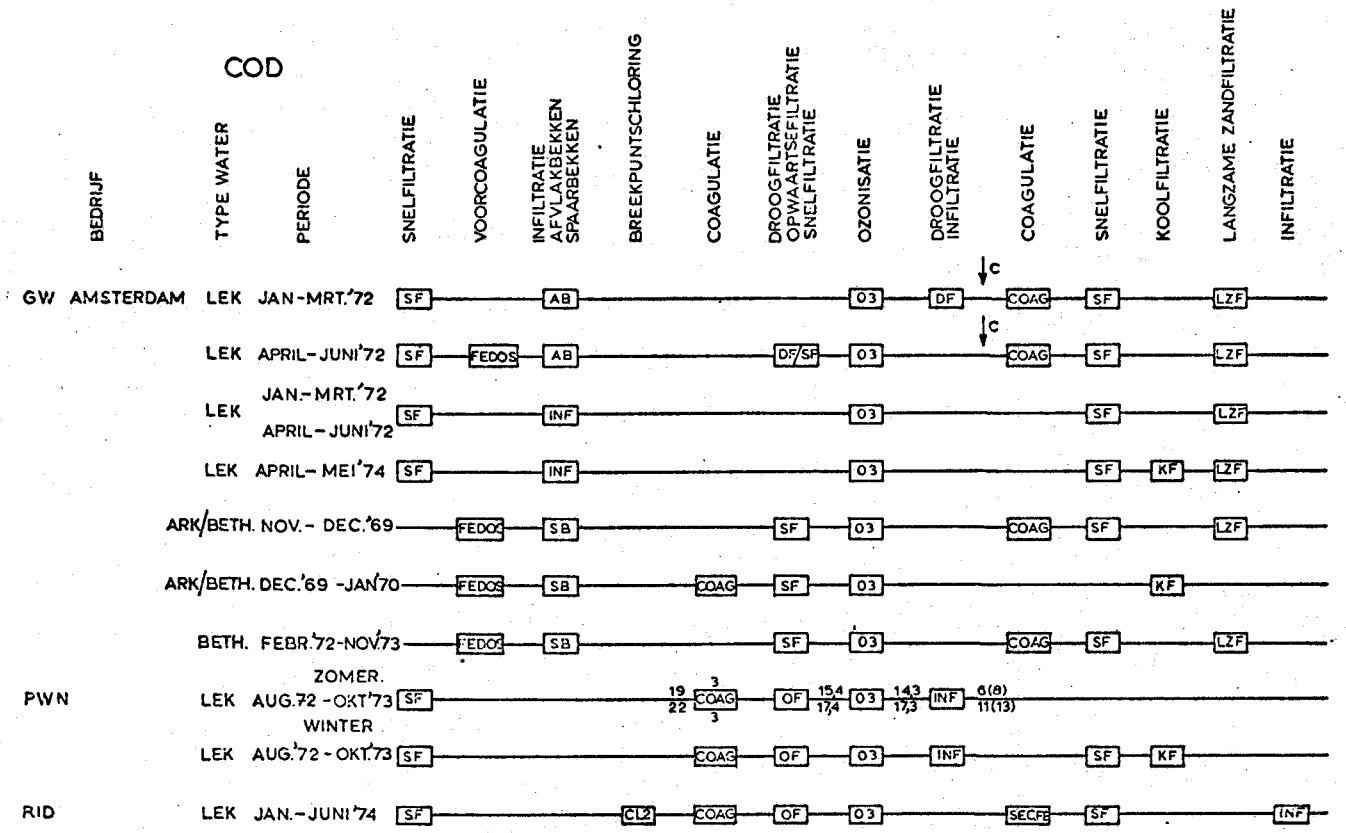


Vervolg bijlage 4



Bijlage 5

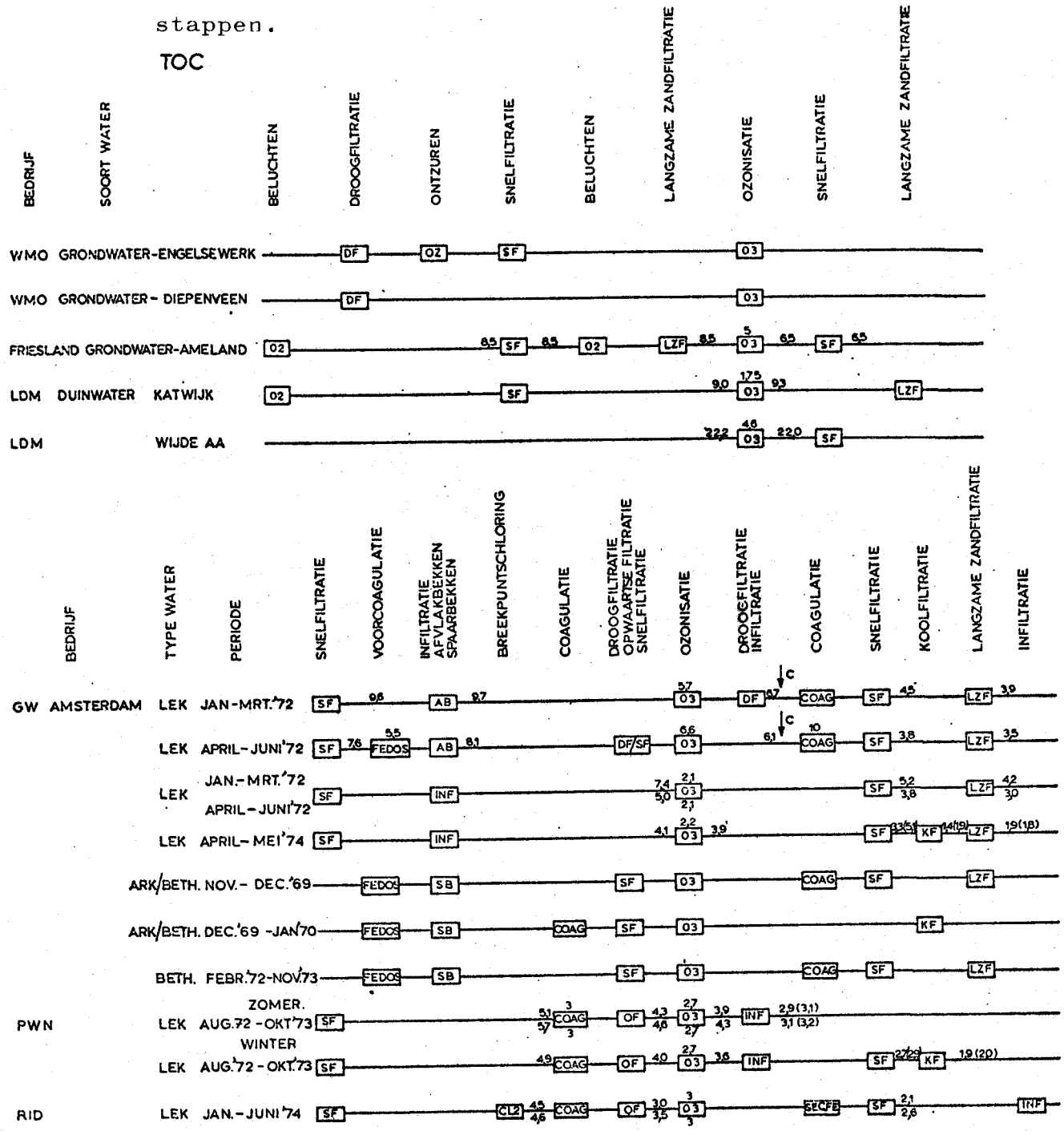
De afname van de COD door verschillende zuiveringsstappen.



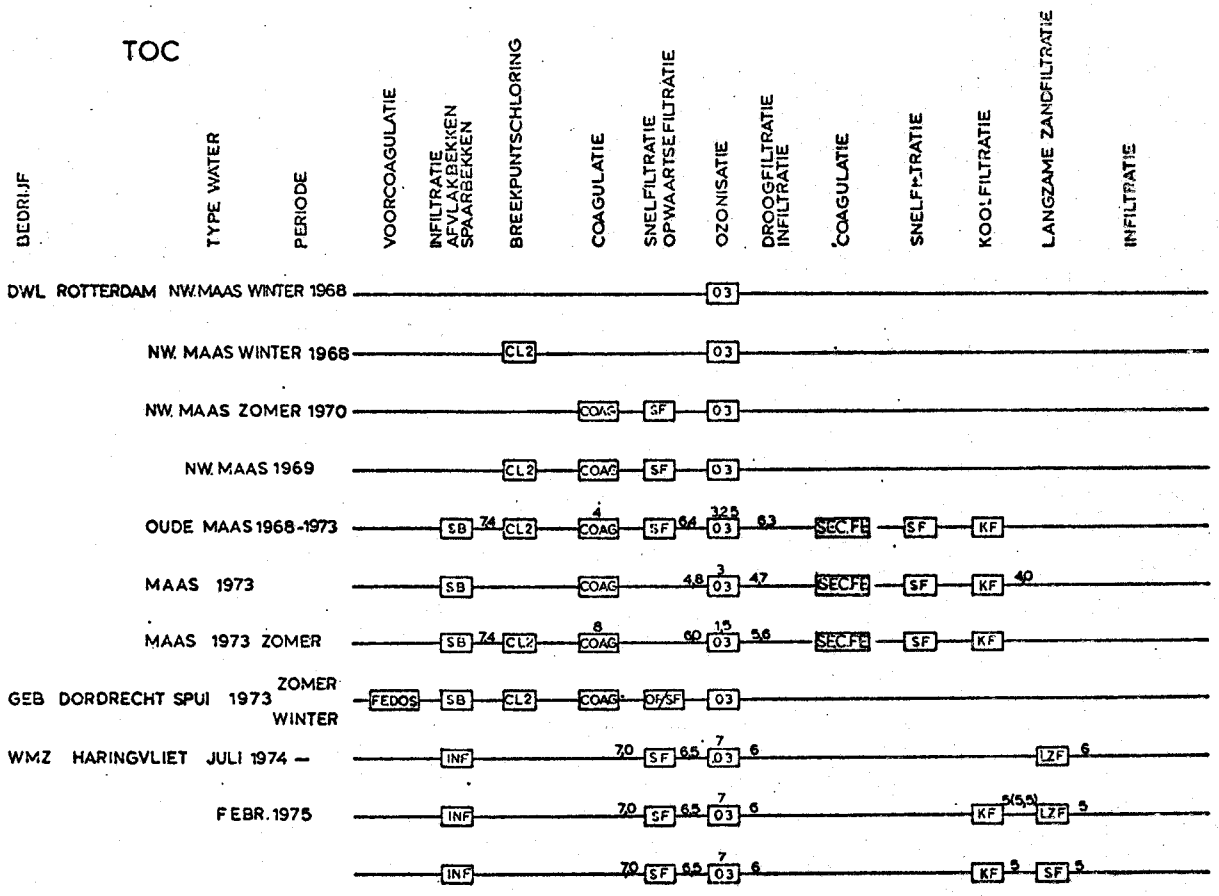
Bijlage 6

De afname van de TOC door verschillende zuiveringsstappen.

TOC

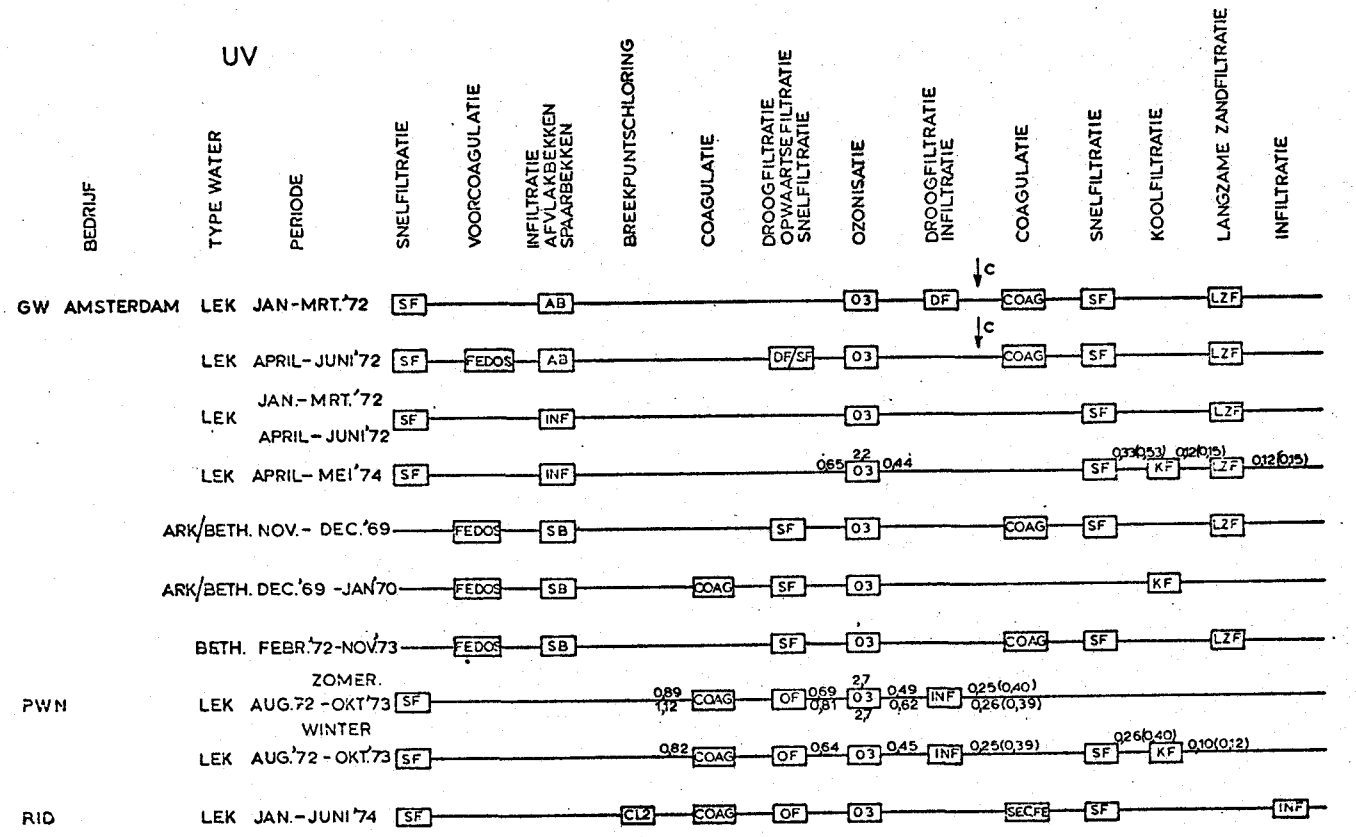


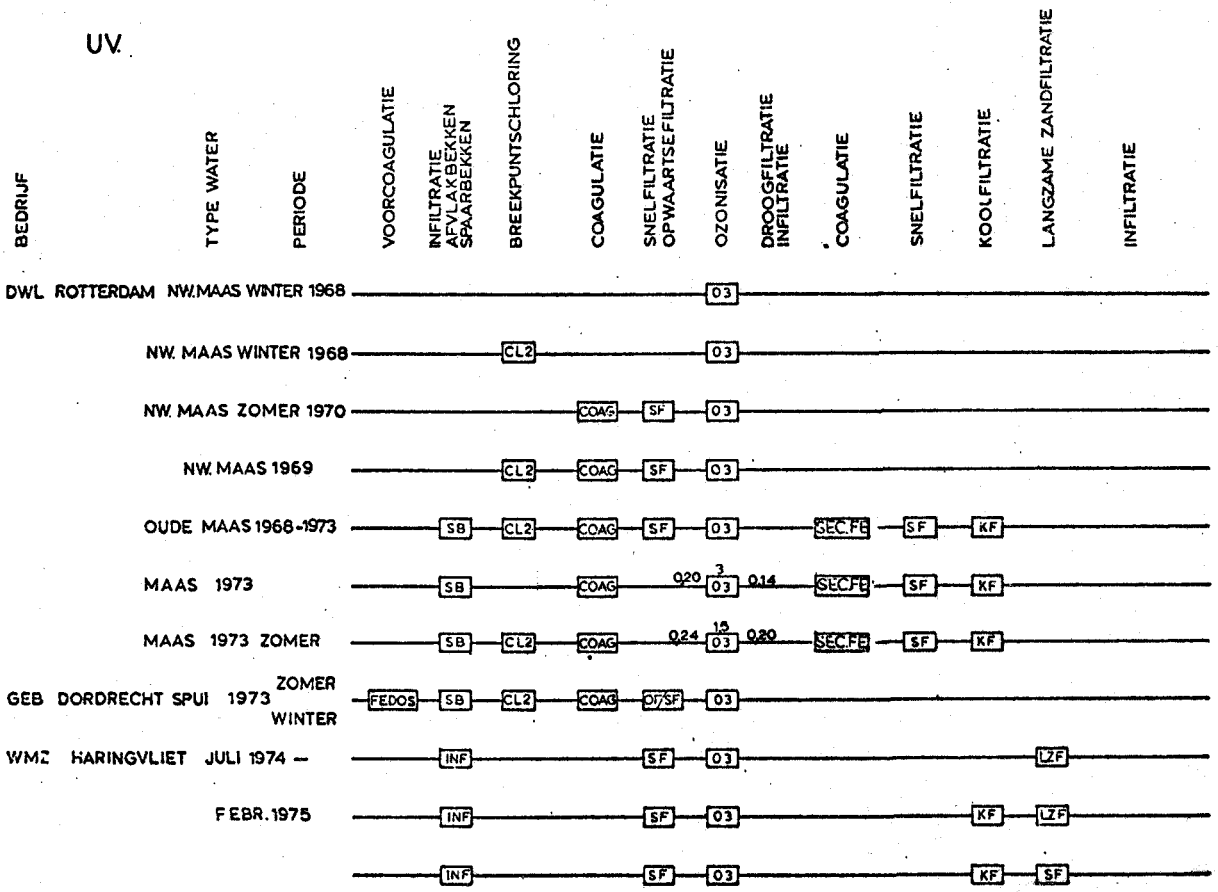
Vervolg bijlage 6



Bijlage 7

De afname van de UV extinctie door verschillende zuiveringsstappen.



Vervolg bijlage 7

UV.