

eb

Bibliotheek  
Proefstation  
Naaldwijk

A

2

B

50

300

PROEFSTATION VOOR DE GROENTEN- EN FRUITTEELT ONDER GLAS TE NAALDWIJK

Waterverontreiniging door zink na kontakt met gegalvaniseerde buizen

BIBLIOTHEEK  
PROEFSTATION voor de GROENTEN- en  
FRUITTEELT onder GLAS te NAALDWIJK

door : S.S. de Bes  
P.A. van Dijk

Naaldwijk, juli 1975

222 1072

A  
2  
B  
50

200003

Stamboek no. 7332

Waterverontreiniging door zink na kontakt met gegalvaniseerde buizen

Inhoud

	pag.
Doel	1
Inleiding	1
Onderzoek	2
Konklusie	6
Literatuur	7

Proefstation Naaldwijk, Researchlab.

• juli 1975

S.S. de Bes

P.A. van Dijk

### Doel

Het vaststellen van de mate van waterverontreiniging door zink na contact met gegalvaniseerd ijzer, speciaal met betrekking tot apparatuur die de luchtvochtigheid onder glas regelen. Speciaal de invloed van de pH van het gebruikte water en de tijdsduur van het contact zal worden nagegaan.

### Inleiding

Voor het handhaven van de luchtvochtigheid onder glas wordt gebruik gemaakt van vernevelingsapparatuur. De hierbij gebruikte transportleidingen zijn van gegalvaniseerd ijzer teneinde de noodzakelijke verhoogde druk te kunnen weerstaan. Voor het vernevelen is water met een laag zoutgehalte gewenst. In de praktijk wordt veelal regenwater en ontzout water gebruikt. Beide soorten water kunnen aan pH-schommelingen onderhevig zijn, vanwege de zeer geringe buffercapaciteit als gevolg van de lage zoutconcentraties. Regenwater reageert meestal zuur, pH 4 à 5. Ontzout water reageert meestal neutraal pH 7. De tijdsduur tijdens welke wordt verneveld alsmede de tijdsduur tussen twee vernevelingsperioden wisselen beiden zeer sterk van enkele minuten tot verscheidene uren. Derhalve zijn de contactperioden van het water in de buis met het gegalvaniseerde ijzer ook zeer verschillend. Welke invloeden beide variabelen op de oplosbaarheid van zink hebben, is door een in dit rapport beschreven onderzoek nagegaan.

Reeds in 1968 werd door Van Dijk (1) gevonden dat de zinkgehalten in condenswater afkomstig van gegalvaniseerde warenhuisgoten vele malen hoger liggen dan in condenswater afkomstig van ijzeren dakgoten. Ook vond hij dat bij een snel druppelende, met andere woorden bij een kortstondig contact tussen water en goot, veel minder zink in oplossing gaat.

Omtrent de chemische processen welke zich voordoen bij het contact tussen water en gegalvaniseerd ijzer is weinig bekend. Bokhorst en Poortvliet (2) schrijven de doffe en grijze kleur toe aan een laagje basisch zinkcarbonaat, hetgeen het materiaal beschermt tegen oxydatie aan de lucht. Het is echter aannemelijk dat er meerdere zinkverbindingen aan het materiaaloppervlak aanwezig zijn, zoals bijvoorbeeld zinkoxyde.

Ook kan men zich voorstellen dat bij oudere buizen, na lang gebruik, meer stabiele verbindingen aan het oppervlak zullen ontstaan.

Naarmate de pH van het water lager ligt zullen er direkt meer  $Zn^{++}$ -ionen in oplossing gaan. Met stijgende pH zullen er minder  $Zn^{++}$ -ionen in de oplossing ontstaan maar wel meer zinkhydroxide neerslaan. Bij nog hogere pH zal dit amfotere zinkhydroxide onder vorming van zinkaat-ionen weer in oplossing gaan. Wanneer basisch zinkcarbonaat aan het oppervlak aanwezig is, geldt een analoog verhaal, echter moet rekening worden gehouden met de vorming van bicarbonaat-ionen wat opzich weer pH-verhogend werkt.

Nauwkeurige beschrijving van alle processen is zonder nauwgezet onderzoek niet mogelijk, ook al omdat niet exakt bekend is welke verbindingen er precies aanwezig zijn en welke invloed de verhoogde druk op bovenstaande reacties heeft.

Derhalve is er, gezien het bovenstaande, een goede reden om naast de tijds- en pH-invloed op de zinkoplosbaarheid ook de invloed van materiaalouderdom na te gaan.

### Onderzoek

In een oriënterend onderzoek werden stukjes gebruikte gegalvaniseerde buis ( $\pm$  8 cm lengte, 3 mm dikte en 16 mm inwendige doorsnede met een gewicht van ca 100 gram) ondergedompeld in 1 literporties ontzout water, dat op verschillende pH-niveaus werd gebracht met verdund sterk zuur of sterke base.

Na verschillende tijdsperioden werd in de vloeistof rechtstreeks Zn gemeten d.m.v. atomaire absorptie. De resultaten hiervan zijn vermeld in tabel 1.

Tabel 1 Zinkafgifte gebruikte buis na onderdompeling bij verschillende pH en tijdsduur (in oplossing).

pH gebracht op	Zinkgehalte in mg per liter na			
	8 uur	24 uur	48 uur	120 uur
2	204	249	297	468
3	29	38	39	43
4	7	11	7	14
5	6	9	5	8
6	5	5	2	6
7	4	4	1	4
8	3	6	4	3
onveranderd 6.5	3	5	1	2

Uit tabel 1 blijkt duidelijk de grote invloed welke lage pH's hebben op de zinkgehalten. De tijdsinvloed is minder uitgesproken behalve voor pH 2 en 3. Bij de overige pH-behandelingen zijn de verschillen ogenschijnlijk vrij gering.

Daar er na 24 uur in deze oplossingen een witte troebeling ontstond, werd na afloop van de proef (na 120 uur) aangezuurd waarbij weer heldere oplossingen werden verkregen. In deze oplossing werd opnieuw Zn bepaald. De resultaten hiervan staan in tabel 2.

Tabel 2 Zinkafgifte gebruikte buis na onderdompeling bij verschillende pH en na 120 uur aangezuurd

pH	zinkgehalte in mg per liter na aanzuren :
2	423
3	45
4	49
5	56
6	56
7	49
8	46
onveranderd 6.5	31

Hieruit blijkt dus dat bij de pH-behandelingen 2 en 3, waarin geen neerslag van betekenis werd waargenomen, na aanzuren geen belangrijke verschillen werden gevonden.

Voor de overige pH-behandelingen werd ca 10 x zoveel zink gevonden na aanzuren. Het is dus duidelijk dat er zinkafgifte plaatsvindt in een niet-oplosbare vorm, waarschijnlijk als gevolg van pH-verandering.

In een uitgebreider en meer aan de praktijk getoetst onderzoek werd ook de pH-verandering gemeten. Tevens werden in plaats van ondergedompeld de buizen gevuld en de standtijden werden beter in overeenstemming met de vernevelingspraktijk gebracht. De pH-behandelingen werden tot 2 of 3 teruggebracht. Een vergelijking tussen nieuw en oud materiaal werd tevens getrokken. De gebruikte buisjes werden aan een uiteinde afgedicht met door plastic folie beschermde rubber stopjes. Vooral bij de langere standtijden bleek dat deze afdichting niet ideaal was daar er in sommige gevallen vloeistof langs de afdichting druppelde. De nu gebruikte stukjes buis waren langer dan die in het oriënterend proefje en hadden een inhoud van ca 30 ml. De buisjes werden na voorspoelen met ged. water, (oude buizen werden vooraf droog doorgeraagd) gevuld met (op de begin-pH's gebracht) ontzout water. (E.C. 0.28 mmho cm<sup>-1</sup> bij 25 °C; pH 7.0)

Na de diverse standtijden werd eerst de pH gemeten en na aanzuren Zn bepaald. De resultaten van dit onderzoek zijn vermeld in tabel 3.

Tabel 3 Zinkafgifte oude en nieuwe buis, uitsluitend door inwendig contact in gevulde buizen pH- en tijdsinvloeden

Standtijd	Nieuwe buis						Oude buis			
	begin pH 3		begin pH 5		begin pH 7		begin pH 3		begin pH 7	
	eind pH	ppm Zn	eind pH	ppm Zn	eind pH	ppm Zn	eind pH	ppm Zn	eind pH	ppm Zn
5 min.	3.9	4	7.4	3	7.8	3	3.3	6	7.8	3
15 min.	3.7	19	7.2	4	7.9	2	3.8	14	7.8	2
30 min.	4.2	29	7.2	5	7.7	9	4.3	15	7.6	4
1 uur	6.2	34	7.3	10	7.9	12	6.2	15	7.7	4
2 uur	7.0	33	7.4	13	8.0	13	7.4*	8*	7.7	6
8 uur	7.4	29	7.7	13	8.0	13	7.2	17	7.3*	20*
Gem.	5.4	25	7.4	8	7.9	9	5.4	12	7.7	6

De met \* gemerkte waarnemingen zijn als minder betrouwbaar te beschouwen, mogelijk als gevolg van hardnekkige vervuiling en/of lekkage, daar pH en Zn beide afwijken, aan de totale indruk van dit onderzoek doen zij echter geen afbreuk (Vergelijk met tabel 4). Naar aanleiding van tabel 3 kunnen de volgende opmerkingen worden gemaakt :

- Nieuwe buizen geven beduidend meer zink af dan oude buizen. Bij korte contactperioden is de zinkafgifte gelijk. Het verloop van pH is voor nieuwe en oude buizen identiek.
- Naarmate de begin-pH van het water lager is, wordt de zinkafgifte groter. De eind-pH ligt in alle gevallen tussen pH 7 en 8. Echter bij begin pH 3 wordt deze eindwaarde pas na 2 uur bereikt, hetgeen als een gevolg van een iets grotere buffercapaciteit kan worden beschouwd. Omdat de pH langere tijd laag blijft kan er meer zink in oplossing gaan.
- De contactperiode van het water met de buis blijkt een aanzienlijke invloed te hebben. In zeer korte contactperioden ( 5 min.) blijkt de hoeveelheid zink die wordt afgestaan, vrijwel onafhankelijk van pH en ouderdom van het materiaal. Naarmate de buffercapaciteit groter wordt, wordt er eerder een hoogste concentratie bereikt. (30 min.) Wanneer de buffercapaciteit veel kleiner is en er direct na contact van water en buis een vrij konstante pH ontstaat, wordt er naarmate er langer contact is, meer zink afgestaan.
- Om de orde van grootte van de in tabel 3 vermelde zinkgehalten te kunnen interpreteren kan worden opgemerkt, dat in leidingwater en in normaal oppervlaktewater door het researchlab. Zn-gehalten van ca 1 mg per liter werden gevonden, zodat ook de lage gehalten uit tabel 3 niet zonder meer als onbetekenend kan worden gekwalificeerd.

In een afzonderlijk onderzoek werd de invloed nagegaan van extra lange contactperioden van diverse begin-pH's op de zinkafgifte van oude buizen. Identiek aan het hierboven beschreven onderzoek werden 7 oude buizen gedurende 92 uur gevuld met water dat op 7 verschillende pH-niveaus werd gebracht, weggezet. In de vloeistoffen werd pH bepaald en na aanzuren eveneens Zn.

Resultaten in tabel 4 :

Tabel 4 Invloed langdurig inwendig kontakt in gevulde oude buizen bij verschillende begin-pH's

begin-pH	buis	pH na 92 uur	ppm Zn na 92 uur
3.0	oud	6.7	32
4.0	oud	7.4	13
5.0	oud	7.4	10
6.0	oud	7.5	10
7.0	oud	7.9	3
8.0	oud	7.7	6
9.0	oud	7.7	7
7.0	nieuw	8.9	13

Duidelijk blijkt dat na zeer lang kontakt ook oude buizen veel zink kunnen afgeven, wanneer de begin-pH laag is.

Naarmate de begin-pH toeneemt, neemt de zinkafgifte af. Opmerkelijk is dat bij pH 7 een nieuwe buis viermaal zoveel zink afgeeft dan een oude, hetgeen in tabel 3 zelfs bij een pH 3 nog niet werd gevonden. Vervolgens blijkt ook na 92 uur de eind-pH tussen pH 7 en 8 te liggen. Eveneens opmerkelijk is de zeer hoge eind-pH bij de nieuwe buis na 92 uur met begin-pH 7.

Konklusie :

In de praktijk moet men bij het gebruik van vernevelingsapparatuur e.d., waarbij gegalvaniseerd ijzer en water met elkaar in kontakt komen, bedacht zijn op zinkafgifte aan het water. Deze zinkafgifte is onder meer van de volgende factoren afhankelijk :

- 1) kwaliteit van het gebruikte water :  
in het bijzonder bij lage pH en wanneer tevens het water enigszins gebufferd is, wordt de zinkafgifte groter.
- 2) aard van het materiaal :  
door nieuw gegalvaniseerd ijzer wordt sneller en veel meer zink afgestaan dan door oud materiaal.
- 3) tijdsduur van kontakt tussen water en materiaal :  
bij langere kontaktperioden worden ook bij normale pH-waarden van het water behoorlijke hoeveelheden zink afgestaan.



In hoeverre het bovenstaande direkte schade aan de gewassen teweegbrengt, is niet nagegaan. Een nader onderzoek in deze ligt niet op de weg van het researchlaboratorium, hoewel zij bij een eventueel onderzoek wel de mogelijkheid tot analyseren van zink in water, blad en grond in haar programma heeft opgenomen.

Researchlab.

juli 1975

S.S. de Bes

#### Literatuur

- 1) Dijk, P.A. van, mei 1968. Zinkbepaling in condenswater. Intern verslag Proefstation Naaldwijk.
- 2) Bokhorst, dr. S.C. en drs. L.J. Poortvliet, 1964. Scheikunde voor analisten (deel II systematische anorganische scheikunde). Uitgave Wolters, Groningen, 4e druk.