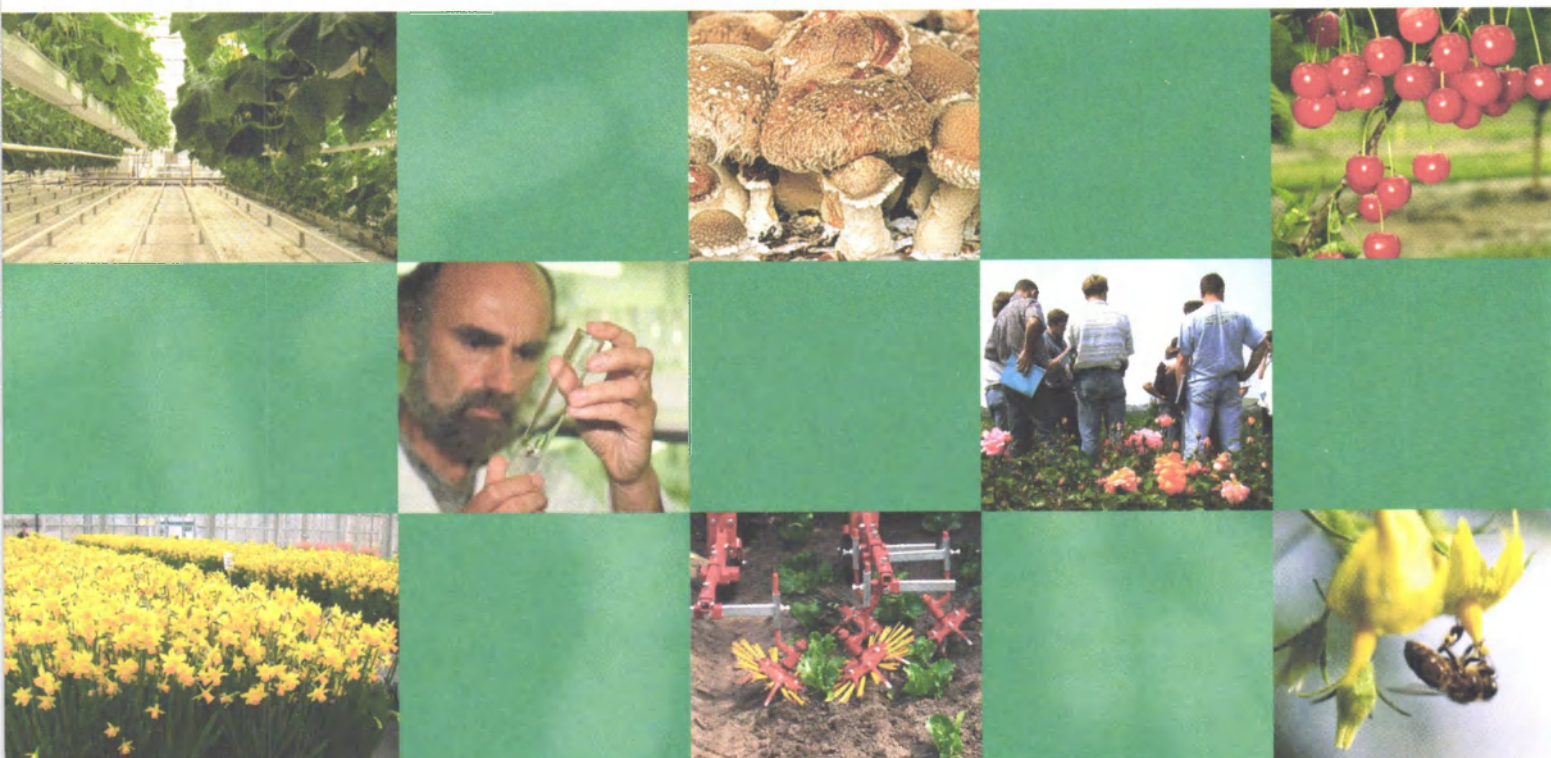




# Onderzoek naar de oorzaak van corrosie in kookketels

Machinefabriek Akerboom B.V.

Hans Kok, Henk Gude





BIBLIOTHEEK  
PPO sector Bloembollen  
Postbus 85  
2160 AB Lisse  
0252 462121

# Onderzoek naar de oorzaak van corrosie in kookketels

Machinefabriek Akerboom B.V.

Hans Kok, Henk Gude

Praktijkonderzoek Plant & Omgeving B.V.  
Bloembollen  
December 2007

PPO nr. 32 360 492 00

P 13

C  
M

287133

© 2007 Wageningen, Praktijkonderzoek Plant & Omgeving B.V.

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden veeelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen of enige andere manier zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van Praktijkonderzoek Plant & Omgeving.

Praktijkonderzoek Plant & Omgeving B.V. is niet aansprakelijk voor eventuele schadelijke gevolgen die kunnen ontstaan bij gebruik van gegevens uit deze uitgave.

Projectnummer: 32 360 492 00

**Praktijkonderzoek Plant & Omgeving B.V.**

Bloembollen, Boomkwekerij en Fruit

Adres : Prof. Van Slogterenweg 2, Lisse  
: Postbus 85, 2160 AB Lisse

Tel. : 0252 - 46 21 21

Fax : 0252 - 46 21 00

E-mail : [info.ppo@wur.nl](mailto:info.ppo@wur.nl)

Internet : [www.ppo.wur.nl](http://www.ppo.wur.nl)

# Inhoudsopgave

pagina

SAMENVATTING.....	5
1 INLEIDING .....	7
2 PROEF 1 .....	9
2.1 Materiaal en methode.....	9
2.2 Resultaten .....	9
2.3 Conclusies proef 1 .....	11
3 PROEF 2 .....	13
3.1 Materiaal en methode.....	13
3.2 Resultaten .....	13
3.3 Conclusies proef 2.....	16
4 EINDCONCLUSIE EN DISCUSSIE .....	17



# Samenvatting

Akerboom produceert al vele jaren installaties voor de warmwaterbehandeling van bloembollen. De laatste jaren blijken de buizen en vooral de brander van deze installaties, buitengewoon snel te corroderen. De corrosie komt alleen voor als er lelies worden behandeld. Het is onduidelijk wat de oorzaak van het probleem is. Het zou o.a. kunnen samenhangen met de chemische middelen die worden gebruikt in het bad, met stoffen die vrijkomen uit de bollen tijdens de behandeling in de installatie, met stoffen uit grondresten en met veranderingen in de pH en het zuurstofgehalte van het bad.

Het doel van dit onderzoek was het achterhalen van de oorzaak van de snelle corrosie van het metaal van de buizen en van de brander in de warmwaterbehandelingsketel. Hiertoe zijn 2 proeven gedaan waarbij aan het 'kookwater' stoffen werden toegevoegd. In het water bevond zich een stripje van het metaal waarop in de Akerboom kookinstallaties de snelle corrosie optreedt. De mate van corrosie werd bepaald aan de hand van de gewichtsafname van /, en roestvorming op het stripje.

De corrosie van het metaal bleek veroorzaakt te worden door een lage pH. Bij een pH van 5.3 trad al corrosie op. Tijdens koken waren de leliebollen de grootste veroorzaker van de pH-daling. 0.5 of 5% Formaline in het kookwater 'dempte' de daling van de pH enigszins, echter niet voldoende. Anaerobie (zuurstofloosheid) en de aanwezigheid van chloor (in vaste of vrije vorm) hadden geen invloed op de snelheid van corroderen van het metaal.

Corrosie zal kunnen worden voorkómen door aan het kookwater een buffer toe te voegen zodat de pH niet zal zakken. Er zal echter uitgezocht moeten worden of deze buffer de effectiviteit van de warmwaterbehandeling niet nadelig beïnvloedt.



# 1 Inleiding

Akerboom produceert al vele jaren installaties voor de warmwaterbehandeling van bloembollen. Het water in deze ketels bevat veelal chemische gewasbeschermingsmiddelen en raakt tijdens het gebruik vervuild met grond, humus, gewasresten en stoffen uit de bollen. Dit water wordt op temperatuur gebracht met een brander en door de ketel gepompt waarin de bollen worden behandeld.

De laatste jaren blijken de buizen en vooral het brandergedeelte buitengewoon snel te corroderen.

Akerboom heeft diverse alternatieven onderzocht, zoals het gebruik van ander buizenmateriaal (roestvrijstaal, PVC, dikkere wanden, coating van de buizen), maar het probleem is nog niet opgelost.

Bovendien zijn veel oplossingen niet toepasbaar in het brandergedeelte van de installatie.

Het is onduidelijk wat de precieze oorzaak van het probleem is. Het zou o.a. kunnen samenhangen met de chemische middelen die worden gebruikt in het bad, met stoffen die vrijkomen uit de bollen tijdens de behandeling in de installatie, met stoffen uit grondresten en met veranderingen in de pH en het zuurstofgehalte van het bad.

Het doel van dit onderzoek was het achterhalen van de precieze oorzaak van de snelle corrosie van het metaal van de buizen en van de brander in de warmwaterbehandelingsketel.

Er zijn 2 proeven uitgevoerd.





## 2 Proef 1

### 2.1 Materiaal en methode

De proef is uitgevoerd in kunststof zuurkoolvaten om interactie met andere metalen uit te sluiten. In de vaten bevond zich 3 liter kraanwater met 0.5% formaline. Bij een deel van de behandelingen waren aan het water één of meerdere stoffen toegevoegd om het milieu anaeroob (zuurstofloos) of zuur te maken, of om het milieu te 'verrijken' met chloor (in gebonden vorm zoals in het fungicide prochloraz of in vrije vorm). Omdat in de praktijk tijdens het koken vervuiling van het water plaatsvindt met bolmateriaal, is bij de helft van de behandelingen 71 gram schubben van afgebroeide lelies aan het water toegevoegd. In tabel 1 zijn de behandelingen weergegeven. In de vaten is een stripje gehangen van het metaal waarop in de Akerboom kookinstallaties de snelle corrosie optreedt. Ter simulatie van een warmwaterbehandeling zijn de vaten bewaard in een klimaatkast bij 43°C. Gedurende de eerste week waren alle vaten gesloten, daarna zijn de vaten geopend, m.u.v. de 2 behandelingen waarbij een anaeroob milieu gewenst was.

De metalen plaatjes zijn regelmatig visueel beoordeeld en na 1 dag, 22 dagen en 34 dagen (einde proef) gewogen, als maat voor de mate van de corrosie. Ook is na 34 dagen de pH in de 'kookbaden' gemeten.

Tabel 1. De uitgevoerde behandelingen

'Warmwaterbehandeling' <sup>1</sup>		Vervuiling (lelieschubben)
Milieu	Toevoeging	
Standaard <sup>2</sup>	-	-
Standaard <sup>2</sup>	-	+
Anaeroob	0.03% Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>3</sup>	-
Anaeroob	0.03% Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>3</sup>	+
Zuur	2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-
Zuur	2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	+
Gebonden Chloor	1% Mirage Elan <sup>4</sup>	-
Gebonden Chloor	1% Mirage Elan <sup>4</sup>	+
Chloride	0.09 mM KCL	-
Chloride	0.09 mM KCL	+

<sup>1</sup> Bij alle behandelingen 0.5% formaline

<sup>2</sup> Alleen 0.5% formaline

<sup>3</sup> Natriumdithioniet

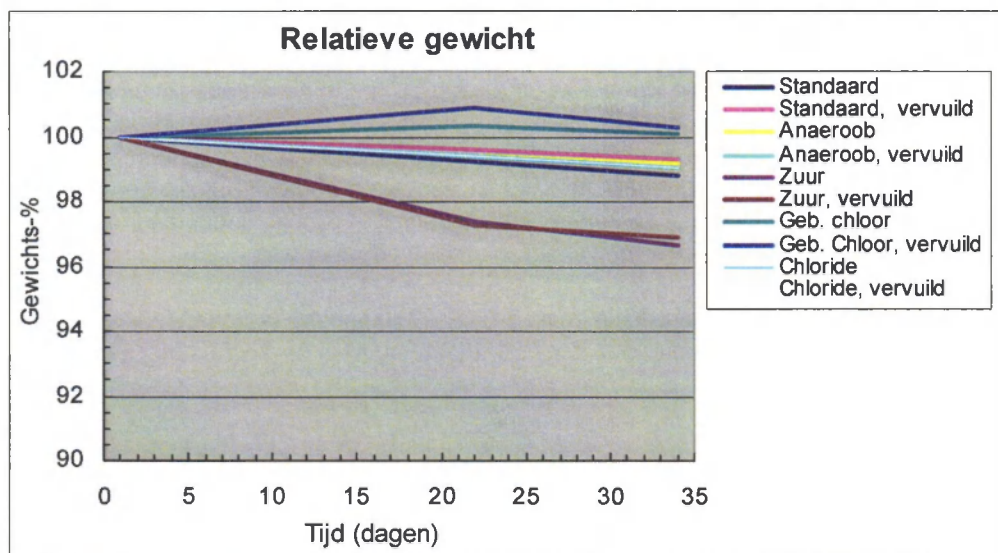
<sup>4</sup> Werkzame stof: prochloraz

### 2.2 Resultaten

In grafiek 1 is de verandering van het gewicht van het metalen stripje in de loop van de tijd uitgezet (de y-as is 'opgerekt' om beginnende verschillen zichtbaar te maken). In tabel 3 is de pH van het water weergegeven na 34 dagen incubatie.

In water met standaard samenstelling (alleen 0.5% formaline), in anaeroob water en in water met chloride was na 34 dagen het gewicht van het metalen stripje afgenomen met 1%. De pH van het water was 7 à 8 en op het metalen stripje was sprake van roestvorming. Dit was het minst sterk in water met chloride. In water met gebonden chloor (1% Mirage Elan, werkzame stof prochloraz) was de pH na 34 dagen 6.5. Het

gewicht van het stripje nam bij deze behandeling in de eerst 3 weken iets toe; na 34 dagen was er nauwelijks meer verschil met het uitgangsgewicht. Op het metalen stripje was vrijwel geen sprake van roestvorming, echter wel van een vette aanslag, veroorzaakt door het fungicide. Bij toevoeging van zuur aan het water was na 34 dagen het gewicht van het metalen stripje het sterkst afgenomen, nl. met 3%. De pH van het water was 4. Op het metalen stripje was sprake van roestvorming. Vervuiling van het water met lelieschubben had nauwelijks of geen invloed op de gewichtsafname en op de pH. Wel trad bij enkele behandelingen in 'vervuild' water iets minder roestvorming op dan in niet 'vervuild' water.



Grafiek 1. Het effect van anaerobie, een zuur milieu, de aanwezigheid van gebonden of vrij chloor en van vervuiling met lelieschubben, tijdens de 'warmwaterbehandeling' op het relatieve gewicht (het gewicht als percentage van het begin gewicht) van het metalen stripje.

Tabel 2. Het effect van anaerobie, een zuur milieu, de aanwezigheid van gebonden of vrij chloor en van vervuiling met lelieschubben, tijdens de 'warmwaterbehandeling' op de pH van het water na 34 dagen.

'Warmwater-behandeling'	Vervuiling (lelieschubben)	pH na 34 dg
Standaard	-	7.8
Standaard	+	7.5
Anaeroob	-	7.7
Anaeroob	+	7.0
Zuur	-	4.1
Zuur	+	4.2
Gebonden Chloor	-	6.5
Gebonden Chloor	+	6.5
Chloride	-	7.9
Chloride	+	7.6

## 2.3 Conclusies proef 1

- In water met pH 4 corrodeerde het metaal sneller dan in water met een pH van 7.5 à 8.
- Anaërobie en de aanwezigheid van chloor (in vaste of vrije vorm) hadden geen invloed op de snelheid van corroderen van het metaal.



## 3 Proef 2

In de tweede proef is de rol van de pH, formaline, de aanwezigheid van bolmateriaal en van een mogelijke interactie tussen die factoren tijdens de warmwaterbehandeling, verder onderzocht.

### 3.1 Materiaal en methode

Er zijn 4 verschillende behandelingen uitgevoerd in kookbaden met een volume van 30 liter, waar al dan niet formaline aan was toegevoegd in een concentratie van 0.5 of 5%. Bij één van de behandelingen werd de pH van het water elke 1 à 3 dagen 'gesteld' op  $\pm$  pH 6. In tabel 2 zijn de behandelingen weergegeven. Na 12 dagen zijn per behandeling 70 afgebroeide bollen aan het kookwater toegevoegd. I.v.m. het verkoken van de bollen zijn deze bollen om de 3 à 4 dagen verversd door nieuwe bollen. Bij elke behandeling is in de uitstroomopening van het systeem dat het water rondpompt, een metalen stripje (zie hoofdstuk 3.1) geplaatst. De bollen zijn 5 dagen in de week van 8:00 tot 20:00 uur bij 43°C gekookt.

De metalen stripjes zijn gedurende 10 weken regelmatig visueel beoordeeld en wekelijks gewogen. Om de 1 à 3 dagen is in alle kookbaden de pH gemeten.

Tabel 3. De uitgevoerde behandelingen

Behandeling	Warmwater-behandeling	pH	
		Correctie	Streef-waarde
1	water	niet	
2	0.5% formaline (standaard warmwaterbehandeling)	niet	
3	5% formaline	niet	
4	5% formaline	wel	6 <sup>1</sup>

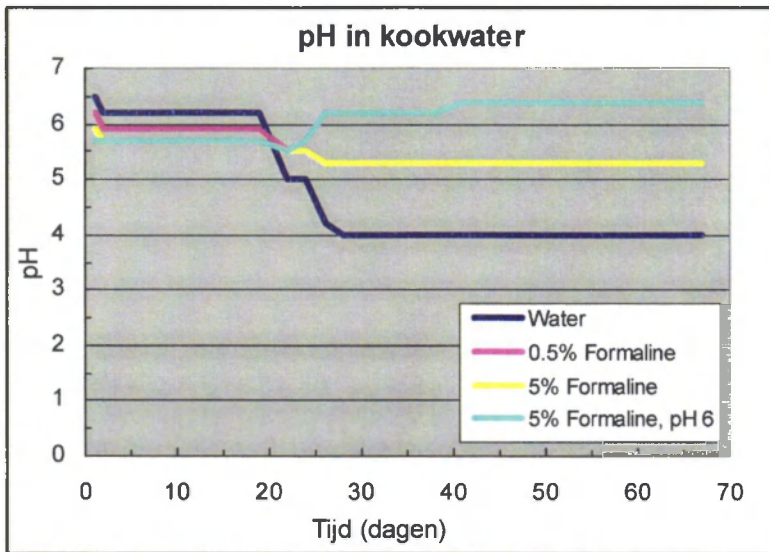
<sup>1</sup> pH 'gesteld met' 5 M NaOH

### 3.2 Resultaten

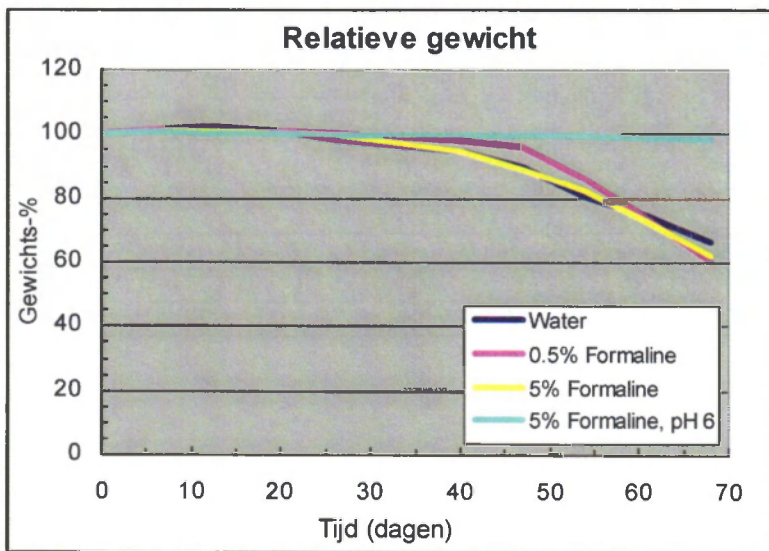
In grafiek 2 is het verloop van de pH van het water tijdens het koken weergegeven, in grafiek 3 de verandering van het gewicht van het metalen stripje.

De eerste 3 weken, toen er nog geen bollen aan het water waren toegevoegd, veranderde de pH van het water niet. Pas 10 dagen nadat de leliebollen aan het kookbad waren toegevoegd zakte de pH (m.u.v. de behandeling waarbij de pH op 6 werd gehouden). In 0.5% en 5% formaline zakte de pH naar een waarde van 5.3, in (puur) water naar een waarde van 4.0.

In (puur) water, 0.5% en 5% formaline (zonder stellen van de pH) was 56 dagen na toevoegen van de bollen het gewicht van het metalen stripje met 35 à 40% afgenomen. Bij de behandeling waarbij de pH op 6 werd gehouden, nam het gewicht van het metalen stripje niet af. Zie ook foto 1 en 2.



Grafiek 2. Het effect van het formaline-gehalte op het verloop van de pH tijdens de warmwaterbehandeling. Dag 12 zijn leliebollen aan het water toegevoegd.



Grafiek 3. Het effect van het formaline-gehalte en van de pH tijdens de warmwaterbehandeling op het relatieve gewicht (het gewicht als percentage van het begin gewicht) van het metalen stripje. Dag 12 zijn leliebollen aan het water toegevoegd.



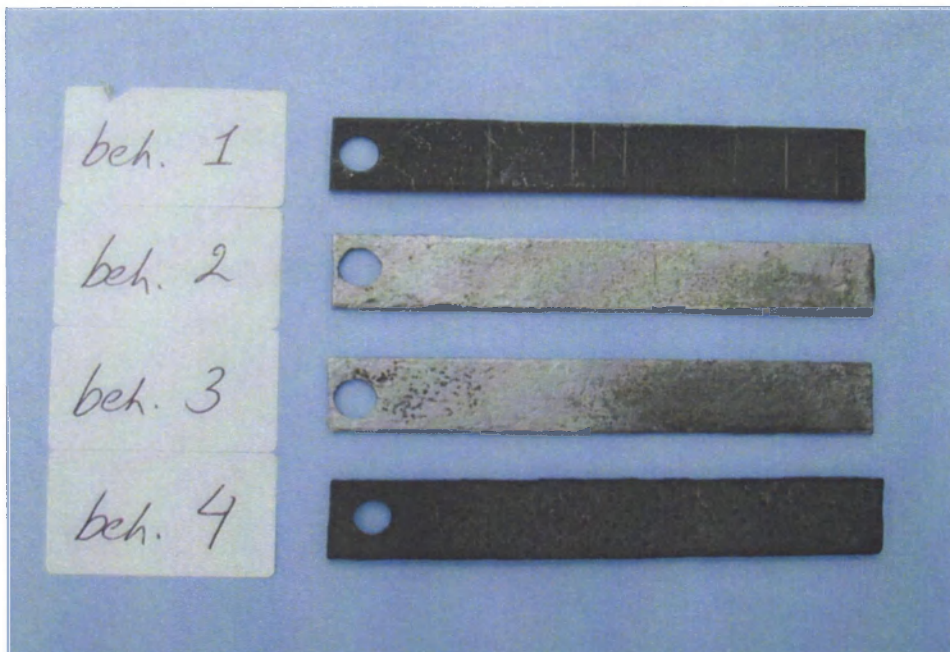


Foto 1. De bovenkant van de metalen stripjes na 10 weken koken in water (beh. 1), in water met 0.5% formaline (beh. 2), in water met 5% formaline (beh. 3) of in water met 5% formaline met pH 6 (beh. 4).

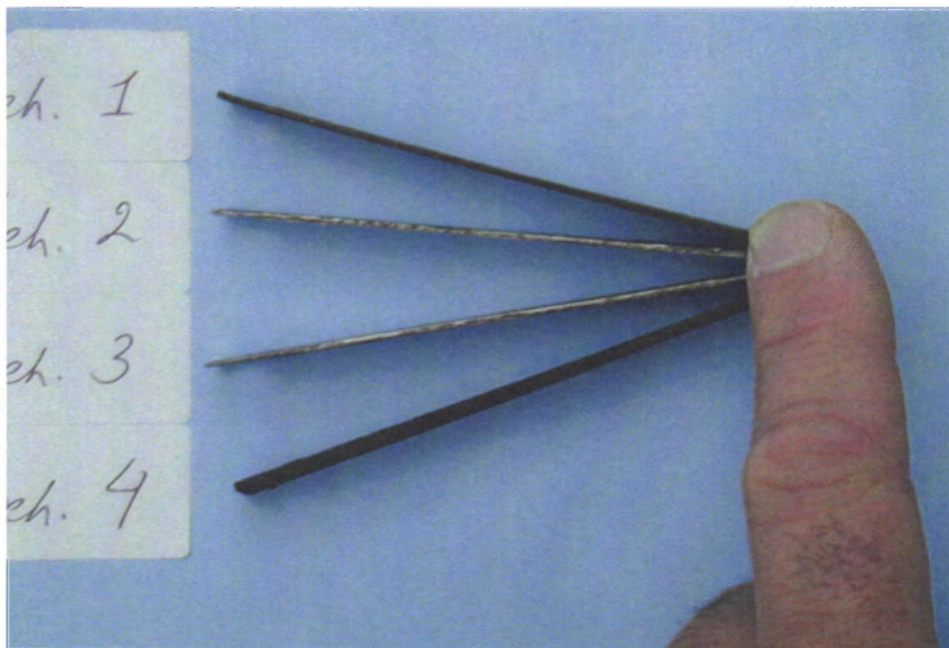


Foto 2. De zijkant van de metalen stripjes na 10 weken koken in water (beh. 1), in water met 0.5% formaline (beh. 2), in water met 5% formaline (beh. 3) of in water met 5% formaline met pH 6 (beh. 4).



### 3.3 Conclusies proef 2

- Corrosie van het metaal werd veroorzaakt door een lage pH. Bij een pH van 5.3 trad al corrosie op.
- Tijdens koken waren de lelie-bollen de grootste veroorzaker van de pH-daling.
- 0.5 of 5% Formaline in het kookwater 'dempte' de daling van de pH, veroorzaakt door de bollen.

## 4 Eindconclusie en discussie

Uit de proeven is duidelijk gebleken dat een lage pH de oorzaak is van de corrosie van het metaal. Al bij een pH van 5,3 trad er corrosie van het metaal op. Het lijkt erop dat de leliebollen de grootste veroorzaker zijn van de pH-daling en dat formaline in het kookwater de pH-daling enigszins dempt. Deze demping is echter onvoldoende.

Corrosie zal kunnen worden voorkómen door te voorkómen dat de pH daalt. Dit is mogelijk door:

- het kookwater sterk gebufferd te maken
- de pH tussentijds bij te stellen met een basische oplossing zoals kaliloog (KOH)
- of een combinatie van de vorige 2 mogelijkheden.

Bij het continu bijstellen van de pH dient rekening gehouden te worden met:

- het oplopen van de EC
- het oplopen van de concentratie  $K^+$ -ionen, indien gesteld wordt met KOH
- het oplopen van de concentratie  $Ca^{2+}$ -ionen, indien gesteld wordt met een kalkzout.

Dit betekent dat eerder gekookte bollen niet of nauwelijks aan deze stoffen worden blootgesteld en dat, naarmate de bollen later gekookt worden, ze steeds meer  $K^+$  of  $Ca^{2+}$  zullen opnemen. Wat dit voor een effect heeft op de daaropvolgende teelt, is niet bekend. Dit zou verder onderzocht moeten worden.

