

אפר פחם מרחף כריאגנט כימי לנטרול בוצות תעשייתיות חומציות¹

מאת: דר' אלי לדרמן

מנחים: פרופסור איתמר פלאי ופרופסור חיים כהן

המחלקה למדעי הגיאולוגיה והסביבה והמחלקה לכימיה, אוניברסיטת בן גוריון בנגב

דצמבר 2008

השימוש בפחם כמקור אנרגיה להפקת חשמל בישראל, מלווה בהיווצרות של למעלה מ-3,000 טון אפר פחם מרחף (א.פ.מ.) ליום. הא.פ.מ. הינו חומר בר-השבה הדורש פיקוח סביבתי, מה שמאפשר שימוש בפסולת זו למטרות בנייה ותשתיות. כדי למנוע פגיעה אקולוגית בסביבה, הפחם המיובא חייב להיות דל בתרכובות גופרית. מהפחם דל הגופרית נוצר אפר עשיר בתרכובות בעלות תגובה בסיסית עם מים (בעיקר בשל תכולה גבוהה של תרכובות סידן ומתכות אלקאליות). מטרה ראשונה של מחקר זה הייתה לבחון את יכולת הא.פ.מ. לנטרל פסולות תעשייתיות בחומציות גבוהה. מטרה שנייה, ניצול התכונות הפוזולניות, האופייין הכימי ושטח הפנים הגדול של הא.פ.מ. לקבע יסודות רעילים הנמצאים בפסולות. מטרה חשובה נוספת הייתה הבנת המנגנונים של תהליכי הקיבוע\ספיחה של מתכות מעבר רעילות, המתרחשים בעת שימוש בא.פ.מ. כריאגנט כימי. מטרה אחרת של המחקר היתה לבדוק את השפעת החומר האורגני שבפסולת התעשייתית על איכות הקיבוע. בנוסף, רצינו לבדוק את אפשרות השימוש בתוצר הקיבוע של בוצה תעשייתית, ע"י א.פ.מ. כתחליף חול בייצור בטון, תוך בדיקת איכות הקיבוע במונוליתים. יש להדגיש כי במידה ויש אפשרות להשתמש באפר הפחם המרחף כריאגנט כימי לקיבוע פסולות חומציות בישראל, יש לכך חשיבות יישומית רבה. שימוש זה יביא ליצירת תוצר ידידותי לסביבה משתי פסולות שמוגדרות כחומ"ס (חומרים מסוכנים) או כפסולות ברות השבה.

כדי לחקור את הנושאים הללו, נבדקו תוצרי קיבוע מתגובה בין א.פ.מ. שמקורו משריפת פחם מיובא מדרום אפריקה (א.פ.ד.א.) עם בוצה חומצית אורגנית של מפעל פז שמנים במפרץ חיפה. בוצה זו מכילה ריכוז גבוה של חומצה וחומר אורגני, ונוצרת בתהליך המיחזור של שמן מנוע משומש. כמו כן נבדקו תהליכי הסתירה והקיבוע של שפכים חומציים ממפעל חיפה כימיקלים דרום (ח.כ.), שנוצרו בתהליכי הפקה של חומצה זרחתית. כמו כן, נחקרו גם תכונות הא.פ.מ. בתהליכי שטיפה, לשם השוואה והבנה טובה יותר של התהליכים הנחקרים. רוב הניסויים נערכו עם א.פ.מ. שמקורו משריפת פחם דרום אפריקאי, א.פ.ד.א. (שהוא שליש מכמות האפר המרחף שנוצר בתחנות הכוח הפחמיות בישראל) ומיעוטם עם א.פ.מ. שמקורו משריפת פחם מיובא מקולומביה (א.פ.קו.). מהמחקר עלה שפוטנציאל שחרור הבסיסיות של א.פ.מ. הינו פונקציה של זמן. שחרור קבוצות ההידרוכסיד לתמיסה תלוי בשטיפת תרכובות שבחלקן קשות תמס מהאפר. משך טלטול הא.פ.מ. בתמיסה מימית חשוב, כיוון שנדרש זמן להדירת מי השטיפה לעומק המטריצה של הא.פ.מ. (שמבנהו אינו אחיד וחלקיקיו בעלי מגוון צורות וחללים). נמצא

¹ תזה לדוקטורט באוניברסיטת בן-גוריון בנגב, 2008

כי נטרול בוצה חומצית אורגנית (פז) שמקורה מרגרציה של שמני מנוע באולאום- $20\% \text{SO}_3$ + H_2SO_4 [ריכוז H^+ למעלה מ-20M], הינו אופטימאלי בתערובת ביחס משקלי של 1 בוצה ל-6 אפר. השפכים החומציים (ח.כ.), [ריכוז H^+ של כ-3M] מנוטרלים אופטימאלית ביחס משקלי של 1 שפכים ל-2 אפר. כמו כן נבדק כושר הקיבוע של מתכות רעילות ע"י הא.פ.מ. שכן הפסולות הרעילות שהוזכרו לעיל מכילות כמויות משמעותיות של יסודות מסוכנים לסביבה (כמו ניקל, כרום ועופרת). יציבות הקיבוע לשטיפה במים נבדקה לזמנים של חצי שעה ועד שלושה חודשים (כל פרק זמן ידוע נלקחה דוגמת תמיסה, לאחר סינון, לאנליזה כימית של היסודות). ניסויים אלה נתנו תוצאות שמהן ניתן לקבל תמונה על איכות הקישור של המתכות לא.פ.מ.. נבדק האפקט של הוספת מים לבוצת פז לפני התגובה עם א.פ.ד.א. וכן אפקט הטמפרטורה (25-65C) על הקיבוע. נבדק גם אפקט "זיקון" (ageing) של תוצר הקיבוע. הבנת המנגנונים של הקישור (קיבוע/ספיחה – sorption) בין המתכת לא.פ.מ. נעשתה בניסויים בהם הוספה תמיסה של קטיון דו-ערכי של מתכת לתגובה עם א.פ.ד.א. גולמי (ללא כל טיפול מקדים), או א.פ.ד.א. שעבר שטיפה במים או א.פ.ד.א. שעבר טיפול בחומצה (השתמשנו בחומצה מלחית HCl מהולה שמגיבה עם האפר ומביאה לחשיפה – stripping יעילה של פני שטח האפר). נבדק קיבוע של קטיונים דו-ערכיים M^{2+} באפר בתלות גודל הקטיון. הקטיונים שנבדקו: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} . ברור למשל שהשדה החשמלי של Cu^{2+} (רדיוס 0.69\AA) גדול משל Pb^{2+} (רדיוס 1.20\AA). הצפי היה שהאינטראקציה האלקטרוסטטית בין הקטיון לשטח הפנים של הא.פ.מ. תהיה גדולה יותר ככול שהרדיוס היוני קטן יותר, ואכן נימצא שהנחושת נספחת במנגנון של קישור אלקטרוסטטי, כשהאפר השטוף מתנהג כמחליף יונים ואילו יון העופרת עובר קיבוע על ידי קישור כימי קואורדינטיבי חזק (יש מספר קטן בהרבה יותר של אתרי קישור ליוני עופרת, בהשוואה לנחושת). השפעת חומר אורגני על תהליכי הקיבוע נבחנה עם שני שמנים אורגניים. נימצא שאיכות הקיבוע של הא.פ.מ. לא מושפעת כתוצאה מהוספת חומר אורגני. נבדקה אפשרות השימוש בתוצר הקיבוע כתחליף חלקי לחול בייצור בטון. נימצא כי עד רמה של החלפת 15% מהחול בתוצר הקיבוע, רמת החוזק המכאני של המונוליתים שיוצרו הייתה טובה. איכות הקיבוע של תוצרי התגובה בין הא.פ.מ. לפסולות השונות ובמונוליתים, נקבעה בשתי שיטות שטיפה סטנדרטיות (שנהוגות ע"י המשרד להגנת הסביבה, ה-TCLP וה-CALWET). נמצא כי ריכוז המתכות הרעילות שנשטף היה מתחת לסף התקן הסביבתי המותר לשטיפות אלה (STLC- Soluble Threshold Limit Concentration). כלומר, איכות הקיבוע של מתכות אלה מעולה. קיבוע מתכות רעילות שהיו בשפכים חומציים מימיים (ח.כ.) היה יעיל יותר ככל שתוצר הקיבוע אופיין בסביבה בסיסית יותר (ככל שהחומציות נוטרלה ויש יותר קבוצות הידרוקסיד ליצירת תרכובות קשות תמס $[\text{M}(\text{OH})_2]$). משקעי ההידרוקסידים עוברים קיבוע מעולה באפר עקב אינטראקציה אלקטרוסטטית חזקה עם פני השטח הטעונים של האפר. מדידות במיקרוסקופ אלקטרוני סורק (SEM) הראו את אופיין האפר לפני ואחרי שטיפה במים ובחומצה מלחית מהולה. בנוסף, בוצעה אנליזה היסודות הראשיים שעל פהי שטח חלקיקי הא.פ.מ. כמו: סידן, מגנזיום, נתרן, אשלגן, גופרית, זרחן, צורן ואלומיניום. מרכיבי האפר היו חלקיקים כדוריים אטומים או פתוחים בחלקם וכן חלקיקים אמורפיים שמאופיינים בשקעים רבים על פני השטח

שלהם (בתוכם יכולים להימצא כדורים קטנטנים כחלק מהטמריצה הכוללת). כמו כן נבדקו ב- SEM תוצרי קיבוע של פז/א.פ.ד.א. ביחסים של 1/2 ו- 1/8.

המסקנות העיקריות מהתוצאות שהתקבלו במחקר הן:

א. לא.פ.מ. שנוצר בישראל משריפת פחם ביטומני דל גופרית יש תכונות של ריאגנט כימי יעיל בתחום נטרול פסולות בעלות חומציות גבוהה. יעילות הנטרול אינה נפגעת גם כאשר הפסולת מכילה כמות גבוהה מאד של חומר אורגני, זאת כיוון שריכוז S (קבוצות חומציות) בפחם שמיובא לישראל, נמוך עקב הדרישות להקטנת זיהום אוויר מתחמוצות גופרית במתקני בעירה, של המשרד להגנת הסביבה.

ב. חלק מהתרכובות הבסיסיות (כ- 50% מהתרכובות) נמצאות בעומק המבנה החלקיקי של האפר ואינן באות לידי ניצול הפוטנציאל שלהן בשטיפה במים.

ג. א.פ.מ. הינו ריאגנט כימי יעיל ביותר לקיבוע המתכות הרעילות (אלו שנחקרו בעבודה זאת) הקיימות בתוך הפסולות התעשייתיות שנבדקו. הקיבוע עומד בסטנדרטים של שטיפות מזהמים, המקובלים ע"י הרשויות. כלומר, נוצר תוצר קיבוע ידידותי לסביבה אשר יכול לשמש כחומר גלם בפרויקטים שונים של עבודות תשתית וכן נמצא מתאים כתחליף חלקי לחול בהכנת בטון. איכות הקיבוע של הא.פ.מ. היא פועל יוצא של התכונות הפוצולניות שלו, היות ופני השטח של החלקיקים טעונים חשמלית בתנאי ניסוי של זיקון תוצר הקיבוע היה שיפור והתקבל קיבוע של קרוב ל- 100% מהמתכות הרעילות שנבדקו.

ד. המחקר הגיע להבנת שלושה מגנוני הקיבוע\ספיחה של קטיונים דו-ערכיים על א.פ.מ. מגנונים אלה תלויים בהתנהגות השכבה הכפולה של המטענים שעל פני השטח של הא.פ.מ. והתמיסה שמסביבו. ערכים אלה תלויים ב-pH התמיסה ופוטנציאל זיטא המאפיין התנהגות כל חומר בתנאי pH שונים. נמצאו שלושה תחומי pH: בתחום ה-pH הבסיסי, ממגנון הקישור הוא ספיחת תרכובות הידרוקסידיות קשות תמס על האפר. בתחום ה-pH הניטרלי, המגנון הוא קישור כימי קואורדינטיבי לאתרים ספציפיים ובתחום ה-pH החומצי, יש אינטראקציה אלקטרוסטטית של היסודות עם פני השטח במגנון של מחליף יונים.

ה. כאמור לעיל, חומר אורגני שנמצא בפסולת לא פוגע באיכות הקיבוע של א.פ.מ. .

ו. הערכה כלכלית ראשונית של עלות הטיפול בפסולת (פז), בהשוואה בין טיפול באתר הארצי לסילוק פסולת רעילה לבין טיפול בא.פ.מ. בחצר המפעל, הראתה פוטנציאל חיסכון של כ- 50% בטיפול מקומי.

זאת לפני כל חישוב של ניצול תוצר הקיבוע למטרות אחרות ידידותיות לסביבה.

ח. ניתן לנצל את תוצר הקיבוע כאגרנט תחליפי (באופן חלקי), לחול בתהליך ייצור מונוליתים מבטון וניתן להשתמש במונוליתים לתעשיית הבנייה, ללא כל מגבלות סביבתיות של שטיפת מזהמים (על פי מה שנהוג כיום במשרד להגנת הסביבה בישראל).