

השפעת אפר פחם מרחף על זיהום קרקע ומקורות מים ביסודות קורט/אוקסיאניונים

דר' מני בן חור, דר' רמי קרן וגיא רשף, 1998

המכון למדעי הקרקע, המים והסביבה; מרכז וולקני לחקר החקלאות

סקירת ספרות

בתהליך שריפת הפחם בתחנות הכוח לייצור חשמל נוצרות כמויות גדולות של אפר פחם מרחף כתוצר לוואי. בעולם קיימת מגמה לנצל את אפר הפחם כמשאב ע"י ניצולו כמרכיב במלט, בבנייה, בסלילת כבישים, בייבוש שטחים ימיים והוספתו לקרקע בשדות חקלאיים. מכיוון שאפר הפחם המרחף מכיל ריכוזים גבוהים יחסית של יסודות קורט טוקסיים, השימוש החוזר או הסילוק של האפר יכולים לגרום לבעיה של זיהום הסביבה במיקרו מזהמים. ברוב אופציות הסילוק הישתי או השימוש החוזר באפר קיים מגע בין האפר או בין תוצרי השטיפה שלו והקרקע. האינטראקציה הזו בין האפר והקרקע יכולה לגרום למספר שינויים שישפיעו על שיעור השחרור והתנועה של המיקרומזהמים בסביבה.

השפעת הצורות הכימיות של המיקרואלמנטים על האינטראקציה עם הקרקע והצמח

האינטראקציה בין האפר לקרקע משפיעה על השיחרור והתנועה של המיקרומזהמים בקרקע. הקרקע יכולה לשמש מבלע למיקרומזהמים שמשתחררים מהאפר ע"י ספיחתם למרכיבי הקרקע השונים וכך להקטין את תנועתם למקורות המים. לעומת זאת, הקרקע יכולה לשנות את תנאי הסביבה כגון ה-pH, חוזק יוני וריכוז המיקרואלמנטים (קטיונים ואניונים) בסביבת האפר, וע"י כך לשנות את שיעור שיחרור המיקרומזהמים מהאפר לקרקע.

לצורה הכימית של מיקרואלמנט בקרקע או באפר השפעה על מידת מסיסותו וכושרו לנוע בקרקע ולהגיע למקורות מים. המיקרואלמנט יכול להיקשר למרכיבי הקרקע במספר צורות:

1. שקיעה כמלח קשה תמס;
2. ספיחה אלקטרוסטטית על פני שטח החרסית הטעונים שלילית, כאשר צורתם העיקרית של מתכות כבדות בסביבה מימית היא קטיונים;
3. ספיחה ספציפית ע"י קשר מימני או קוולנטי בין המיקרואלמנט ומרכיבי הקרקע השונים (כגון תחמוצות ברזל ואלומיניום וקצוות של לוחות חרסית. קשירה זו של המיקרואלמנט היא חזקה יחסית ולכן שיחרורו לתמיסה במקרה זה היא מועטת יחסית ויכולתו לנוע בקרקע קטנה;

בורון, מוליבדן וסלן הם המיקרואלמנטים העיקריים המשתחררים מהאפר.

בערכי $pH > 7$ בורון מצוי בתמיסת הקרקע על פי רוב כחומצה בורית $B(OH)_3$ חסרת מטען עם מידת ספיחה מועטה והנשטפת לכן בקלות מהקרקע. לעומת זאת ב- $pH < 7$ מתפרקת החומצה הבורית בתמיסת הקרקע (המכילה מים) ליון הבוראט $B(OH)_4^-$ ול- H^+ , וגדל ריכוז הבוראט הטעון שלילית וכתוצאה מכך עולה ריכוזו הספוח, כאשר יון הבוראט יכול להיספח בעיקר על תחמוצות Fe ו-Al, מינרלי חרסית ועל ציפויים של תחמוצות Mg המצויות על מינרלי Fe-Al שעברו בלייה בקרקע, כאשר ספיחה זו נעשית ע"י מנגנון של חילוף בין ההידרוכסיל בקרקע ליון הבוראט. אולם עם עליית ה-pH בקרקע חלה גם תחרות בין יוני הבוראט ליוני ההידרוכסיל על אתרי ספיחה. לכן ב- $pH > 9$ חלה ספיחה מירבית של הבורון לקרקע עקב עלייה בריכוז הבוראט

בתמיסה עם עליית ה-pH, כאשר ריכוז יוני ההידרוכסיל עדיין נמוך יחסית. כאמור שיחרור בורון מאפר פחם מרחף תלוי ב-pH התמיסה, כאשר מסיסותו עולה עם ירידה ב-pH. מנגנון ספיחה נוסף של הבורון שהוצע הוא בו הבורון נספח כקטיון $\text{Ca}(\text{OH})_4^+$ לשטחי הפנים הפלנרים של החרסית בקרקע או לאפר הפחם.

מוליבדן מצוי ברובו כאוקסיאניון, בתמיסה מימית בכל תחום pH, כאשר מעל pH 4.2 הצורן השולט בתמיסה הוא מוליבדאט MoO_4^{2-} . מוליבדן נספח בקרקע ע"י תחמוצות ומינרלי חרסית במנגנון של חילוף ליגנדים. חוזק הקשירה שלו יורד עם עליית ה-pH עם מכסימום ספיחה ב-pH 4-5, ולכן גם זמינותו בקרקע עולה עם עליית ה-pH.

רוב הכרום מופיע כתרכובות קשות תמס בתחמוצות מעורבות עם Fe ו-Al. כיון חופשי Cr^{+3} הוא יכול להיקשר לאתרים השליליים שעל שטח הפנים של החרסיות או החומר האורגני וע"י כך ריכוזו בתמיסת הקרקע קטן. באפר הפחם רוב הכרום מצוי כאוקסיאניון CrO_4^{2-} עם דרגת חימצון 6. מסיסות הכרום עולה עם עליה ב-pH. בדיקה שנערכה הראתה ב-pH > 5.5 רוב הכרום בדרת חימצון 3 הנשטף מהאפר, עובר חימצון לכרום 6 שהיא הצורה הטוקסית שלו בסביבה מימית.

סלן בתמיסה יכול להיות בשלוש דרגות חימצון כתלות ב-pH: Se^{2-} , Se^{+4} ו- Se^{+6} , כאשר בסביבה אלקלית הצורן העיקרי הוא SeO_4^{2-} . לעומת זאת בקרקעת נייטרליות חמוצות, רוב הסלן מופיע כ- SeO_3^{2-} . באפר מרחף בסיסי נמצא שרוב הסלן במינרלי האפר מופיע כ- SeO_3^{2-} בדרגת חימצון 6. ממצאים ממחקר הראו שמכסימום ספיחה של צורן זה בקרקע (ובעיקר לתחמוצות Fe) היא ב-pH 8-9 ויורדת עם העלייה ב-pH. רוב הסלן באפר מרחף מצוי בשטח הפנים החיצוני ורובו בדרגת חימצון 4. שיעור המסתו עולה עם הירידה ב-pH, עם המסה נמוכה ב-pH 12. ספיחת סלן בקרקע תלוי בריכוזי אניונים נוספים בתמיסת הקרקע בשל תחרות על אותם אתרי ספיחה.

בתמיסה ונדיום מופיע כאניון VO_4^{3-} או כ- HVO_4^{2-} והוא יכול להיספח למינרלי חרסית ותחמוצות Fe ו-Al בקרקע. מסיסות ונדיום מאפר מרחף עולה עם העלייה ב-pH עד למכסימום pH 8 ויורד עם המשך העלייה ב-pH. ממצאים ממחקר הראו שמירב הספיחה היתה ב-pH 4.

הגורמים המשפיעים על מסיסותם ושטיפתם של מיקרואלמנטים מהאפר

1. מיקום וצורה מינרלית באפר- מיקרומזהמים העוברים בשריפה תהליכי נידוף ועיבוי מחדש על פני שטח הפנים החיצוני של חלקיקי האפר הדקים (עם קצב התעבות ספציפי לכל יסוד הקובע את מיקומו בחלקיק), מועשרים יותר באפר ביחס לפחם. ביסודות אלו יש את ה-As, Hg, B, Pb, Ni, Se, Sr, V, Mo, Zn ו-Cd. חלקם קשורים למינרלי סולפט או חומר אורגני ולכן הם מאוד נדיפים בשריפה. מחקר הראה שיותר מ-70% מכלל תכולת המוליבדן, סלן וונדיום באפר, מצויים בשטח הפנים של החלקיק, כאשר מוליבדן וסלן נמצאים בפחם כמינרלים סולפידים. ככל שיסוד נדיף יותר הוא מתעבה אחרון על חלקיקי אפר קטנים ביותר, וזמין יותר להמסה.

בורון מצוי באפר כתחמוצת בורון B_2O_3 והיא מרוכזת בעיקר עך שטח הפנים החיצוני של חלקיק האפר ולכן עוברת המסה ראשונית מהירה במגע האפר עם המים, וכתוצאה מכך עולה ריכוז הבורון בתשטיף ולאחר מכן יש המסה של שאר צורוני הבורון הפחות מסיסים באפר.

כרום מצוי באפר כתחמוצת Cr_2O_3 . הכרום לא קשור למקטע מסוים בחלקיק האפר אלא מפוזר באופן אחיד בין המקטע האלומוסייליקטי הלא פעיל ובין שטח הפנים של חלקיקי האפר. בניסוי שנערך נמצא שריכוז הכרום לא גדל עם ירידה בגודל חלקיקי האפר ומכאן הוסק שהכרום לא קשור ישירות לשטח הפנים של חלקיקי האפר.

ונדיום כמו מוליבדן, קשור למינרלים סולפטים בפחם ועל כן מתנדף בשריפה ומתעבה על שטח הפנים של החלקיקי כתחמוצת V_2O_5 או מצוי במקטע הסייליקטי הפעיל בחלקיק האפר.

2. שטיפת אלמנטים מהאפר-כמות יסודות הקורט הנשטפת מהאפר וקצב שטיפתם מושפעים ממספר גורמים: 1. ריכוז כללי שלהם באפר, 2. מיקומם בחלקיקי האפר, 3. השקעה משנית שלהם בתשטיף ו-4. תנאי הסביבה של האפר כגון pH, חוזק יוני וריכוז והרכב המקרואלמנטים (תחרות בין המקרו למיקרואלמנטים על אתרי ספיחה בקרקע).

3. השפעת pH על מסיסות מיקרואלמנטים מאפר מרחף-ה-pH של אפר פחם נע בין חומצי לבסיסי מאוד ותלוי בכמות הגופרית בפחם ובתכולת תחמוצות Ca ו-Mg באפר. ה-pH משפיע על המסת יסודות קורט מהאפר ע"י כך שהוא משנה את מסיסות המינרלים באפר. לרוב, מיקרואלמנטים במצויים בתמיסה כאוקסיאניונים בעיקר, כגון Mo, Se ו-As, נשטפים באופן מירבי מהאפר ב-pH ניטרליים, ועלייה או ירידה ב-pH מקטינה את קצב שטיפתם.

יכולת הספיחה של מרכיבי הקרקע לאוקסיאניונים נמוכה עבור הקטיונים בשל המטען החשמלי השלילי הקיים על שטחי הפנים של החרסיות והתחמוצות בקרקע ב-pH < 7.

ה-pH מושפע מריכוז ה- CO_2 בתמיסה ע"י כך שהוא מגיב עם המים ומשחרר יוני מימן ומצד שני תגובה של ה- CO_2 עם המים יוצרת יוני ביקרבונט וקרבונט בתמיסה היכולים לגרום להשקעה משנית של היונים שהשתחררו מהאפר וע"י כך להקטין את ריכוזם בתמיסה.

4. שקיעה וקשירה משנית של המיקרואלמנט-קצב השטיפה של היסוד מחלקיקי האפר תלוי בקינטיקה ההמסה של המינרלים באפר. לעומת זאת ריכוז היסודות בתמיסה תלוי גם בשקיעה או קשירה משנית של היסודות הנשטפים מהאפר עם היונים האחרים בתמיסה וכתוצאה מכך נוצרות תרכובות חדשות בעלות קינטיקת המסה חדשה. השקעה משנית זו נעשית לרוב עם מקרואלמנטים כדוגמת קלציום וסולפט שמקורם באפר. שקיעה משנית של היסודות יכולה להקטין את שטיפת המזהם למי התהום ע"י הקטנת ריכוזו בתמיסה, במידה ומכפלת המסיסות של התרכובות החדשות נמוכה יותר מאשר זו של המינרלים הקשורים באפר.

השפעת האינטרקציה בין אפר פחם וקרקע על שיעור מסיסותם ותנועתם של המיקרואלמנטים

אינטרקציה בין האפר והקרקע יכולה לגרום להגדלת נייודות וריכוז המיקרואלמנטים בקרקע, ולהקטין את ריכוזם וניידותם עקב ספיחה/שקיעה בתנאים אחרים. הוספת אר מרחף לקרקע יכולה לשנות בתערובת אפר/קרקע את ה-pH, החוזק היוני של תמיסת הקרקע, והרכב וריכוז היסודות בקרקע. הוספת אפר לקרקע מעלה מיידית את הבסיסיות החוזק היוני של תמיסת הקרקע. תופעות אלו פוחתות בהוספת אפר שעבר בלייה. במהלך בלייה הגשמים שוטפים את האפר וה- CO_2 באוויר גורם לקרבונציה באפר היוצרת תרכובות יציבות בעיקר של Ca ו-Mg.

גוף העבודה

מטרות העבודה היו:

1. לאפיין את שיעור השחרור של מיקרואלמנטים, כגון B, Cr, Se, Mo ו-V, מאפר פחם בסוספנסיה מימית בתנאים שונים של pH, יחסי אפר/מים ונוכחות או העדר CO_2 .
2. לבחון את השפעת תוספת אפר פחם לקרקע על שינוי תנאי הסביבה כגון pH, חוזק יוני וריכוז והרכב המיקרואלמנטים בתמיסת התערובת.
3. לבחון את השפעת האינטראקציה בין הקרקע והאפר על תהליכי ספיחה/שחרור והמסה/שקיעה של המקרו והמיקרואלמנטים בתערובות אפר/קרקע.
4. ללמוד את תהליכי השטיפה של המיקרואלמנטים מעמודות של תערובת אפר/קרקע.

אפר פחם בסיסי משני מקורות, קולומביה ודרום אפריקה, ושלושה טיפוי קרקע שונים, חמרה, לס וורטיסול, שימשו במחקר זה. בחינת האינטראקציה בין הקרקע והאפר על שחרור/קביוע של מיקרואלמנטים נעשתה בניסוי קנטיקה (Batch) ותנועת המיקרומזהמים בקרקע נעשתה בניסוי עמודות בתערובות שונות של אפר וקרקע. האריזה בעמודות הייתה בארבע צורות: 1. אפר בלבד; 2. קרקע בלבד; 3. תערובת הומוגנית של קרקע ואפר ביחס של 1/5, בהתאמה (תערובת); 4. שכבת קרקע בתחתית העמודה ומעליה שכבת אפר (שיכוב) באותו יחס כמו בצורת האריזה של התערובת.

בניסויי הקינטיקה נמצא שהוספת אפר פחם מרחף לקרקעות השונות גרמה לשינוי בריכוזי המקרו והמיקרואלמנטים בתערובת אפר/קרקע. ריכוז יון הסידן, האשלגן והנתרן בתערובת גדל בהשוואה לריכוזם בקרקע לבד, לעומת זאת, ריכוז המגנזיום בתערובות של אפר עם קרקעות חמרה ולס ירד כמעט לאפס כתוצאה משקיעה של ה-Mg כמינרל קשה תמס. המיקרואלמנטים חולקו לשתי קבוצות עיקריות על פי התנהגותם בתערובות אפר/קרקע: 1. מיקרואלמנטים שריכוזם בתערובת אפר/קרקע נמצא נמוך מאשר סכום ריכוזם באפר ובקרקע לבד. לקבוצה זו שייך ה-Li, שמייצג את המיקרואלמנטים שנמצאים בתמיסה מימית כקטיונים; 2. מיקרואלמנטים שריכוזם בתערובות אפר/קרקע נמצא גבוה מאשר סכום ריכוזם באפר ובקרקע לבד. לקבוצה זו שייכים המיקרואלמנטים B, V, Cr, Mo ו-Se, שהצורנים שלהם בדרך כלל בתמיסה מימית הם אוקסואניונים. שינוי ה-pH עם ערבוב האפר עם הקרקע היה הגורם העיקרי שהשפיע על ריכוזי המיקרואלמנטים בתמיסת התערובת ואילו אחוז החרסית בקרקע היה הגורם המשני, כאשר שינוי

בערכי ה- Ph בתערובת אפר/קרקע לעומת אפר בלבד בזמן ערבוב נתון, נבע מ: 1. ירידה ב- pH עקב ספיחת יוני הידרוכסיל, שהשתחררו לתמיסה עם התמוססות התחמוצות CaO ו- MgO מהאפר, לקצוות החרסית בקרקע; 2. עליה ב- pH עקב שחרור יוני הידרוכסיל עם המסת התחמוצות הנ"ל.

עקומי השטיפה של היסודות מהעמודות הראו שיסודות כגון Li ו- Mo, שנמצאים באפר בעיקר כתרכובות בעלות מסיסות גבוהה, ריכוזם בתשטיף ירד לערכים נמוכים כבר בתחילת השטיפה. לעומת זאת, יסודות שנמצאים באפר בעיקר כמינרלים בעלי מסיסות בינונית כגון, Cr, B, V, Se, ריכוזם בתשטיף היה קבוע במהלך השטיפה. השוואה כמותית של היסודות שנשטפו מעמודות הקרקע, האפר והאפר עם הקרקע הראתה שהוספת אפר לקרקע הגדילה את כמות היסודות Li, B, V, Cr, Mo, Se שנשטפה מעמודות שהוסף להם אפר לעומת העמודה עם קרקע לבד. בעמודות אפר/קרקע בצורת אריזה של שיכוב חלה פחיתה בכמות היסודות שנשטפו בהשוואה לסכום הכמויות שנשטפו מעמודות האפר והקרקע לבד. פחיתה זו נבעה בעיקר מספיחה של המיקרואלמנטים על שכבת הקרקע. לעומת זאת, בצורת אריזה של תערובת בתחילת השטיפה חלה תוספת בכמות היסודות Cr, B, V, Se שנשטפה בהשוואה לכמויות שנשטפו מעמודות האפר והקרקע לבד. הוספה זו נבעה בעיקר מהמסה מוגברת של המיקרואלמנטים מחלקיקי האפר עקב ה- pH הנמוך יחסי בתערובת אפר/קרקע בהשוואה ל- pH בתשטיף האפר לבד. עם זאת, בהמשך השטיפה, חלה הידלדלות של המינרלים המכילים את המיקרואלמנטים האלה באפר, וכתוצאה מכך חלה פחיתה בכמותם שנשטפה מהעמודות. באופן כללי, נמצאו 3 פרקציות שטיפה ביסודות קורט באפר מקולומביה ודרום אפריקה:

1. <1% מריכוזם הכולל באפר: Zn, Mn, As ו- Cd.
2. 1-10%: Ni, Be, Pb, Co, Cu, Ba, Cr ו- Ni.
3. <10%: Mo, B, V, Se, כאשר B השטיף ביותר.

ממצאים אלו תואמים את הנתון שהאוקסיאניונים בתמיסה הם שטיפים יותר מקטיונים של מתכות כבדות, כאשר מוליבדן וסלן קשורים לסולפידים בפחם ולכן נדיפים יותר ומרוכזים על פני השטח של חלקיקי האפר, בעוד ש-Pb למשל מצוי במקטע האלומוסיליקטי הלא פעיל בחלק הפנימי של האפר.

לסיכום, השינוי בריכוז המיקרואלמנטים בתערובות אפר/קרקע לעומת ריכוזם באפר לבד ובין תערובות האפר עם הקרקעות השונות, יכול לנבוע משלושה מנגנונים עיקריים:

1. ירידה ב- pH תמיסת התערובת המגבירה את המסת המינרלים המכילים מיקרואלמנטים באפר ועיי כך מגדילה את ריכוזם בתמיסה.
2. השקעה משנית של המיקרואלמנטים המשתחררים מהאפר, במיוחד כתוצאה מנוכחות קרבונטים בתמיסה, ועיי כך קטן ריכוזם בתמיסה.
3. ספיחת אוקסיאניונים שמשתחררים מהאפר לקצוות החרסית ושטחי הפנים של תחמוצות Fe ו- Al בקרקע. המוליכות החשמלית (EC) בתערובת אפר/קרקע יורדת בשל ירידה בריכוז היונים כתוצאה מעלייה באחוז החרסית בתערובת המגבירה את ספיחת היונים לחרסיות ושקיעה משנית (קרבונטית) רבה יותר של היסודות שהשתחררו מהאפר.