



מדינת ישראל
משרד האנרגיה והמים
המכון הגיאולוגי

State of Israel
Ministry of Energy and Water Resources
Geological Survey

בחינת פוטנציאל שחרור מתכות מתערובות צמנטיות המכילות אפר מרחף – גראוט

נדיה טויטש ואולגה ברלין

ירושלים, מרץ 2015

TR-GSI/02/2015

תקציר

אפר פחם מרחף יכול לשמש כתוסף מינרלי בתערובות צמנטיות המיועדות ליישומים שונים בתת הקרקע כגון בחני"מ (בטון בעל חוזק נמוך מבוקר; - Controlled Low Strength Material - CLSM) וגראוט (grout) הנפוצים ביישומי תשתית.

השימוש באפר פחם כתוסף מעלה את החשש שמרכיבים בו ישתחררו מהתערובת הצמנטית לסביבה בכלל ולמי תהום בפרט. שאלה זו נבחנה במסגרת העבודה הנוכחית באמצעות ניסויי מיצוי מחומרים בהם הוסף אפר פחם תחת תנאים שונים. מטרת העבודה היא בדיקת הפוטנציאל לשחרור יסודות מזהמים שמקורם באפר מרחף בתערובות הצמנטיות ביישומי תשתית. לעבודה זו חשיבות שכן ישנו חשש שמתכות מאפר הפחם המצוי בתערובות אלו ימצא את דרכו לסביבה.

בדו"ח קודם (TR-GSI/01/2013) נבחנה תערובת בחני"מ ובעבודה הנוכחית נבדקו ריכוזי המתכות שהשתחררו מתערובות של גראוט שהכילו ריכוז גבוה של אפר פחם מרחף שעברו שלושה זמני אשפחה שונים.

אפר הפחם CerD ממקור קולומביאני (שנדגם בתחנת הכוח רוטנברג ב- 17.3.11) נבחר לתהליך המיצוי בשל הריכוזים הגבוהים של יסודות מזהמים בו וכן בשל האקטיביות הפוצולנית הנמוכה יחסית שלו. בגלל תכונות אלו, הוא צפוי לשחרר מזהמים בריכוז גבוה.

לניסוי הוכנו קוביות של תערובות צמנט הכוללות אפר וכרקע גם כאלו שלא הכילו אפר (רפרנס) שהושארו לשלושה זמני אשפחה שונים: 7, 28 ו-90 ימים על פי תקני הבטון. כלומר 7 ימים בתנאי רטיבות וטמפרטורה מבוקרים ולאחר מכן בתנאי חדר. הליך המיצוי נעשה על פי הפרוצדורה האירופאית EA NEN 7375:2004 המורכבת משמונה שלבי מיצוי בהם מוחלפים מי התשטיפ (מיום אחד ועד 64 ימים). תמיסות המיצוי המתקבלות בכל אחד משלבי המיצוי נבדקות לתכולת יסודות קורט שלחלקם פוטנציאל זיהום:

Ag, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Th, U, V, Zn

בכל אחד מהשלבים נמדדו רמת החומציות והמוליכות של התמיסה. התנודות החזקות ברמת החומציות ובמוליכות של התשטיפים בתחילת תהליך המיצוי ובמיוחד אלו שעברו 7 ימי אשפחה מעידים שהתערובות הצמנטיות לא הגיעו לבגרות (aging).

לכל יסוד מחושב ריכוז מצטבר מנורמל לשטח פנים שאותו ניתן להשוות לקריטריון בר שימוש. בהיעדר קריטריון אחר, הושוו התוצאות לקריטריון ההולנדי לחומרי בנייה. מרבית היסודות הנבדקים השתחררו בריכוזים נמוכים מאד וחלקם אפילו מתחת לסף המדידה. מבין שלושת המתכות סלן, אנטימון ומוליבדן שריכוזם באפר גבוה, רק ריכוזי הסלן גבוהים מהקריטריון ההולנדי. מכאן שהתוצאות הראשוניות מצביעות על כך שאין חשש ממשי לשחרור מתכות מאפר הפחם כאשר הוא מוסף לתערובות צמנטיות.

בהמשך מוצע לבחון את השפעת תנאי האשפחה על ריכוזי המתכות שהשתחררו במהלך המיצוי. צפוי כי האשפחה בתנאי חדר (בקוביות של 28 ו-90 ימי אשפחה) גרמה לשקיעת קלציום קרבונט בפני השטח של הקוביות ומכאן לשינוי במנגנון השחרור של המתכות.

מבוא

שימוש באפר פחם בישראל בתחום התשתיות, הבניה והחקלאות תלוי באפיון האפר והגדרתו כ- "אפר בר שימוש". קריטריון זה הוא תלוי יישום ונקבע על סמך הערכת שטיפת המתכות תחת התנאים הסביבתיים הנוצרים ביישום האפר הספציפי. אפר מרחף יכול לשמש כמלאן פוצולני (כלומר, התקשות בתגובה עם סיד ומלוי חללים) בתערובות צמנטיות המיועדות ליישום למטרות שונות בתת הקרקע.

בחנ"מ (בטון בעל חוזק נמוך מבוקר; Controlled Low Strength Material - CLSM) וגראוט הינם שני סוגי תערובות צמנטיות בהם אפר פחם יכול לשמש כמוסף מינרלי בתערובת. בחנ"מ נועד למלא חללים (תעלות, בורות וכד') כתחליף למילוי חוזר של קרקע או כתחליף למילוי בחול טבעי או במוצרי מחצבה דקים. הגראוט נועד למילוי סדקים בסלע ו/או מילוי בין הבטון היצוק כעטיפה לסלע. בשל הכמות המועטה של אפר הפחם בתערובת הבחנ"מ שימושו ביישומי תשתית מינורי ואילו בגראוט השימוש באפר פחם נפוץ יותר. מאידך, בשל יעוד הגראוט בעיקר למילוי תשתיות, השימוש בו הוא בכמות מוגבלת.

ביישומי תשתית עשויים הבחנ"מ והגראוט לבוא במגע עם מי נגר ואף עם מי תהום ולפיכך יש לבחון את מידת השטיפה של יסודות מזהמים שמקורם בהוספת אפר לתערובות. מסקירה כללית של מחקרים שנעשו על תערובות צמנטיות המכילות אפר פחם לייעודי תשתית, עולה כי רובם המכריע עוסק בתכונות הפיסיקליות-הנדסיות של החומר. מעט מחקרים בחנו השפעה סביבתית בשטיפת יסודות. במחקרים אחדים נמצא כי ריכוזי היסודות המזהמים בתשטיפים נמוכים מרמת הסף המוגדרת ע"י רשויות הגנת הסביבה לסיכון מי התהום וכי העיסה הצמנטית מפחיתה את מסיסות המזהמים שבאפר. ממצאים דומים התקבלו בבדיקות ראשוניות מצומצמות שנעשו במכון הגיאולוגי בעבר. הדו"ח הזה סוקר את הרקע והשיטות שיושמו לבחינת בחנ"מ וגראוט ומתמקד בתוצאות בדיקת הגראוט (בדיקות הבחנ"מ מופיעות בדו"ח קודם (TR-GSI/01/2013)).

מטרת המחקר

לבדוק האם ישנו חשש לשחרור יסודות מזהמים שמקורם באפר מרחף בתערובות הצמנטיות המשמשים למילוי חללי קרקע וסלע ביישומי תשתית. בהתבסס על ממצאי העבודה ניתן יהיה להגדיר תנאים לשימוש באפר מרחף לייעודי תשתית בתערובות צמנטיות.

מתודולוגיה

אפר פחם שולב בתערובות מייצגות של בחנ"מ וגראוט המשמשות בישראל. קוביות הוכנו מתערובות אלו במכון התקנים הישראלי. התערובות נבדקו על פי הפרוצדורה האירופאית EA NEN 7375:2004 המכונה גם tank test ומשמשת לאפיון תשטיפים של מרכיבים אי-אורגניים ממונולית המיוצר מפסולות מוצקות כולל פסולות חומרי בנייה. פרוצדורה זו דומה לפרוצדורה האמריקאית EPA 1315 (Mass Transfer Rates in Monolithic and Compacted Granular Materials using a Semi-dynamic Tank Leaching Procedure) שעברה לאחרונה אשרור

(EPA, 2012a) אך עדיין לא התפרסמה. תרומת האפר בתערובות נבחנת בהשוואה לתערובות ללא אפר. תהליך המיצוי כולל שמונה שלבים משש שעות ועד ל-64 ימים ומבוצע על קוביות שהושארו לזמני אשפרה שונים (7, 28 ו-90 ימים). המיצוי לכל הרכב קובייה ולכל זמן אשפרה בוצע בדופליקט.

שיטות עבודה

1. הכנת הקוביות

הכנת קוביות של $10 \times 10 \times 10$ ס"מ בתערובות מייצגות של בחנ"מ וגראוט (טבלה 1) יוצרו במעבדת מכון התקנים על פי הנחיות אינג' גדעון אירוס, יועץ מנהלת אפר הפחם. הקוביות יוצרו בתוך תבניות פלסטיק שנוקו מראש על מנת למנוע זיהום מהתבניות. האפר שנבחר למיצוי הוא CerD שהינו אפר ממקור קולומביאני שנדגם בתחנת הכוח רוטנברג ב-17.3.11 ומאופיין בריכוזים גבוהים של יסודות מזהמים ובעל אקטיביות פוצולנית נמוכה יחסית ולכן צפוי לשחרר מזהמים בריכוז גבוה.

המדגם הטרי הונח לאשפרה במקום מוגן לפרקי זמן של 7, 28 ו-90 יום. תקופות האשפרה השונות נבחרו מסיבות הנדסיות והן משפיעות על מידת החוזק של הבטון. בדרך כלל הבטון משלים את מרבית תהליך ההתחזקות עד 28 יום (דרישת התקן). אם הבטון לא עומד בדרישת התקן לאחר 28 יום, אין לפסול אותו אלא לשוב ולבדוק אותו לאחר 90 יום. זמן אשפרה של 7 ימים הוא מינימלי ומייצג את השימוש המידי לפני התחזקות הבטון. חשוב לציין שהאשפרה שנערכה לקוביות נעשתה על פי תקני הבטון, כלומר 7 ימים בתנאי רטיבות (95%) וטמפרטורה (20 ± 2) מעלות צלזיוס) מבוקרים ולאחר מכן המשך אשפרה נערך בתנאי חדר. על פי EPA (2012a) תנאי האשפרה הראשוניים חייבים להישמר למשך כל זמן האשפרה ובמידה שמתקיימת חשיפה לתנאים אחרים, יש לכסות את הקוביות ולנתקן ממגע עם האוויר (EPA, 2012b). מידת ההשפעה של חשיפה מוקדמת זו על תהליכי ההתבגרות של התערובת והשפעתה על ריכוזי היסודות הנמדדים בתשטיפי המיצוי מצריכה בדיקה נוספת.

2. הליך המיצוי

הליך המיצוי נעשה על פי פרוצדורה EA NEN 7375:2004 (להלן הפרוצדורה). לאחר זמן אשפרה נתון, הקוביות הוכנסו למיכל שעבר ניקוי מקדים עם $1M HNO_3$ והונחו על גבי בסיס עשוי גליל מפלסטיק (להבטיח מגע של כל שטח פני הקובייה עם המים). כמות המים הנדרשת לפי הפרוצדורה היא 2 עד 5 מנפח המדגם ובכיסוי של לפחות 2 ס"מ מכל צדדי המדגם. כמות המים שהוספו נעה בין 3 ל-4 ליטר. תהליך המיצוי התרחש ללא ערבוב המים. לקוביות האשפרה של 90 יום #10 (ללא אפר) ו-#12 (עם אפר) לא הוחלפו המים במיכל והמים נדגמו באותה עת עם החלפת המים במיכלים האחרים. דבר זה נעשה בשונה מהפרוצדורה לבקשת רמי קרן ממכון וולקני שלטענתו רק כך ניתן יהיה לעקוב אחר השינוי עם הזמן של ערכי המיצוי וקבלת ריכוזי המקסימום בתשטיף ומהם לגזור מה המנגנונים השולטים במערכת. החלפת המים בכל שלב

מיועדת לצור גרדיאנט כימי בין פני השטח של הקוביה הבאים במגע עם המים הטריים לבין מבנה החללים הדחוס של הקוביות. הגרדיאנט הזה הוא המניע את מעבר המסה מתוך התווך של התערובת הצמנטית אל פני השטח ולתוך המים המקיפים את הדוגמא (EPA, 2014).

המיצוי נערך בשמונה שלבים (טבלה 2) שכל אחד מהם כלל:

- א. מילוי מים נטולי יונים (מים מזוקקים) והשאת הקוביות עד לזמן הדגימה.
 - ב. ריקון המים למיכל אחר ומילוי מחודש של מיכל המיצוי.
 - ג. לקיחת שתי דוגמאות של 50 מ"ל לאנליזות כימיות דרך פילטר חד פעמי של $45 \mu\text{m}$.
 - ד. מדידת חומציות ($\text{pH} \pm 0.05$) ומוליכות ($\pm 1\%$) וריקון המים.
- הזמן הנדרש מתום היציקה ועד לסיום תהליך המיצוי הוא 154 ימים ולוח הזמנים לבדיקות מסוכם בטבלה 3 וכולל את מספר הקוביות הנמצאות במיצוי בכל שלב.

3. הרכב התערובות הצמנטיות

על מנת לאפיין את הרכב התערובות (כלל הדוגמא), חתיכה מכל סוג של קוביה נלקחה להמסה ואנליזה של מרכיבים עיקריים ויסודות קורט. המסת הדוגמאות נעשתה בשני אפנים שונים על מנת למדוד את כלל היסודות הנדרשים לאפיון:

- א. המסה בהתכה בליתיום מטה בורט (LiBO_2) לקביעת יסודות עיקריים.
- ב. המסה בסינטר של נתרן פרוקסיד (Na_2O_2) לקביעת יסודות קורט וגופרית.

4. אנליזות כימיות

הפאזה הנוזלית המתקבלת בכל אחד מהשלבים נבדקת לתכולת יסודות הקורט Ag, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Th, U, V, Zn. באמצעות ICPMS למעט ריכוז כספית שנמדד ב-AF.

תוצאות גראוט (grout)

1. בלנק הפרוצדורה

במקביל למהלך המיצוי הראשון שבוצע על קוביות הבחנ"מ (שבעה ימי אשפרה) נבדק מיכל ללא קוביה ששימש כבלנק (דוגמת רקע) לתהליך המיצוי. תוצאות הבלנק מראות שאין כל תוספת חיזונית לתמיסת המיצוי (זיהום) בתהליך הניסוי מתחילתו ועד סופו.

2. ההרכב הכימי של תערובות הגראוט

ההרכב הכימי הכולל של יסודות עיקריים ויסודות קורט של הקוביות מופיע בטבלה 4. ההבדלים הבולטים בהרכב הכימי בין הרכב התערובת הצמנטית עם האפר לתערובת ללא האפר (רפרנס) הינם בריכוז גבוה יותר של סיליקה, אלומיניום וברזל בתערובת עם האפר לעומת ריכוז גבוה יותר

של סידן ומגנזיום בתערובת ללא האפר. כמו כן בתערובת המכילה אפר ישנה העשרה ברורה ביחס לתערובת ללא אפר במרבית יסודות הקורט. העשרה גבוהה במיוחד (מעל פי 6) קיימת ביסודות בורון וסלן. הבדלי הריכוזים ביסודות קורט בין תערובת עם אפר וללא אפר אלו נובעים בעיקר מההרכב הכימי של האפר המוסף וכן מהיחס השונה בין המרכיבים האחרים ללא האפר, בעיקר ריכוז כפול של צמנט בתערובת ללא האפר (טבלה 1).

3. השינויים בערכי המוליכות ורמת החומציות (pH) במהלך המיצוי

המוליכות היא מדד ליכולת של תמיסה מימית לשאת זרם חשמלי. המוליכות ורמת החומציות הינן פונקציה של שחרור יונים לתמיסת המיצוי. שניהם מושפעים מסוג וריכוז היונים בתמיסה והמוליכות גם תלויה טמפרטורה. רמת החומציות משקפת רק את נוכחות יוני המימן (H^+) וההידרוקסיל (OH^-) ואילו המוליכות מושפעת מכלל היונים המשתחררים לתמיסה ומהוהוה מדד לחוזק היוני של התמיסה.

ערכי המוליכות וה-pH שנמדדו בשלבי המיצוי השונים מוצגים בטבלה 5 ובאיור 2. ההבדלים המשמעותיים בשינויים בערכי המוליכות וברמת החומציות מקורם בזמני האשפחה השונים: בזמן אשפחה של 7 ימים ישנם שינויים גדולים ברמת המוליכות ומעט מאד ברמת החומציות לעומת זמן האשפחה הארוך ביותר של 90 יום בו אין כמעט הבדל במוליכות אך ישנו הבדל משמעותי ברמת החומציות. בזמן האשפחה האמצעי של 28 יום, ישנם שינויים במוליכות וברמת החומציות. בשלושת זמני האשפחה רמת החומציות נמוכה יותר (תמיסה חומצית יותר) בקוביות עם אפר לעומת קוביות הרפנס. בסדרת האשפחה של 7 ימים בה ישנם הבדלים משמעותיים במוליכות, הקוביות עם האפר בעלות מוליכות נמוכה יותר. המוליכות הגבוהה בזמן האשפחה הקצר וכן התנודות החזקות בתחילת המיצוי מעידות על חוסר בגרות (aging) של התערובת. ניתן לסכם ולציין שבגרות התערובות הייתה מביאה לתנאי יציבות הן ברמת החומציות והן במוליכות.

הריכוזים של היסודות Ag, Be, Co, Hg, Mn, Ni, Pb, Th, U היו נמוכים מערכי סף המדידה בכל שלבי המיצוי ומכאן שאין חשש לשחרורם בתנאים אלו. מכיוון שסביר להניח שהכספית מתנדפת במהלך המיצוי, מומלץ לא להמשיך למדוד ריכוז זה.

ריכוזי המרכיבים הכימיים מחושבים תחילה לכל אחד משלבי המיצוי וכן מחושב הריכוז המצטבר המנורמל לשטח הקובייה על מנת להשוות את התוצאות לקריטריון מותר לשימוש:

א. ריכוז היסוד בנוזל התשטיף ($\mu g/L$) בכל מיצוי – הערך הנמדד.

ב. ריכוז היסוד המצטבר (cumulative) בכל שלבי המיצוי (mg). הריכוז המצטבר של היסוד בפרק זמן (64 יום לכל תהליך המיצוי) מנורמל לשטח הפנים של הדוגמא מוגדר כסך הריכוז המצטבר עד לשלב הסופי (כלומר השלב האחרון וכל הקודמים לו).

ג. ריכוז היסוד המצטבר (cumulative) (סעיף ב') ביחס לשטח הפנים של הדוגמא (mg/m^2) בכל שלבי המיצוי (סכום של 8 השלבים עד 64 יום) – טבלה 6. שטח פני הקוביות זהה – 0.06 מ"ר.

החזרתיות הטובה בין הקוביות מאותו הרכב ואותו זמן אשפרה (דופליקט) מוצגת בטבלה 7. לבריום לא נמצאה חזרתיות טובה בשני מקרים והסיבה לכך אינה ברורה. אולם משום שערכי הבריום נמוכים משמעותית מהקריטריון ההולנדי למונולית, ההבדל בחזרתיות אינו משמעותי.

מכיוון שנמצאה חזרתיות מצוינת בין קוביות הדופליקט הושווה ממוצע הריכוזים המצטברים (mg/m^2) בכלל תהליך המיצוי (64 ימים) לקריטריון ההולנדי למונולית (טבלה 8). בטבלה זו ערך הקטן מ-1 מציין העדר תרומה של האפר ואילו ערך גדול מ-1 מעיד על תרומה מהאפר. כמו כן תרומת האפר חושבה על ידי הפחתה של ערכי המיצוי שהתקבלו מקוביות הרפרנס ללא אפר מריכוזי הקוביות עם אפר. הפחתה זו אינה מדויקת והינה הערכה בלבד משום שהקוביות אינן זהות בהרכבן (יחסי צמנט-חול שונים).

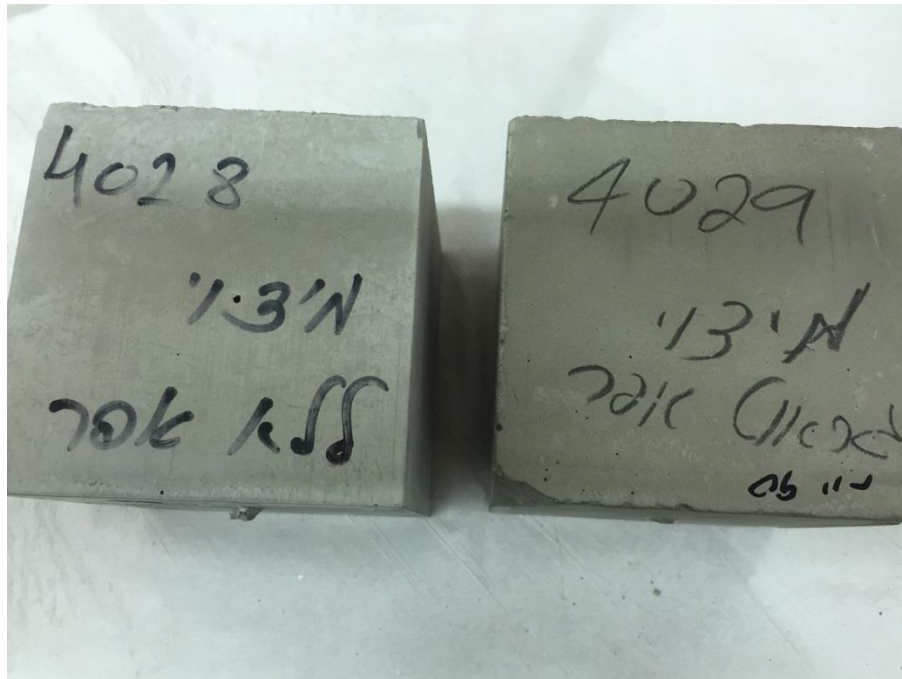
בדומה לבחנ"מ, פרט לסלניום כל הערכים המצטברים (mg/m^2) של היסודות שנמדדו היו נמוכים מהקריטריון ההולנדי לחומרי בנייה. למרות שערכי אנטימון ומוליבדן גבוהים באפר, הם אינם עוברים את סף הרגולציה ההולנדית. ערכי סלניום חורגים מהקריטריון ההולנדי בערכים נמוכים משל הבחנ"מ למרות שריכוז האפר בגראוט (44%) גבוה משמעותית משל הבחנ"מ (20%): באשפרה של 28 יום פי 1.1 לעומת 1.8 בבחנ"מ ובאשפרה של 90 יום פי 1.8 לעומת 3.0 בבחנ"מ. בשל הערכים הזחים בין קוביות האפר ובהפחתה של הרכב קוביות הרפרנס (טבלה 8), ברור שהריכוזים שהתקבלו במיצוי מקורם אך ורק באפר. ערכי הסלן אינם חורגים מהקריטריון ההולנדי ב-7 ימי אשפרה, כנראה בשל ההרכב ה"טרי" של התערובת ובחוסר בתהליך ההתבגרות של התערובת. חשוב לציין שיתכן והקריטריון ההולנדי אינו אופטימלי עבור התנאים בישראל משום שתנאי ניצול התערובות הצמנטיות הינם תלויי מקום (למשל אקלים, סוגי קרקעות וכו'). בהיעדר קריטריון ישראלי וכל קריטריון אחר עד כה, זהו הקריטריון היחיד הניתן להשוואה.

בשל חריגה המאוד נמוכה של סלן ובהתחשב בשימוש באפר עם ריכוזי מזהמים גבוה, ובהיעדר קריטריון אחר, אין משמעות לחריגת הסלן מהקריטריון ההולנדי, לא נראה שישנה בעיה בשימוש בגראוט אפילו בריכוז גבוה (44%) זה של אפר. השחרור הגבוה יותר בתערובת הבחנ"מ הדלה יותר באפר לעומת גראוט (טבלה 1) מוסברת בריכוז הגבוה יותר של צמנט הגורם לשחרור נמוך יותר של מרכיבי האפר.

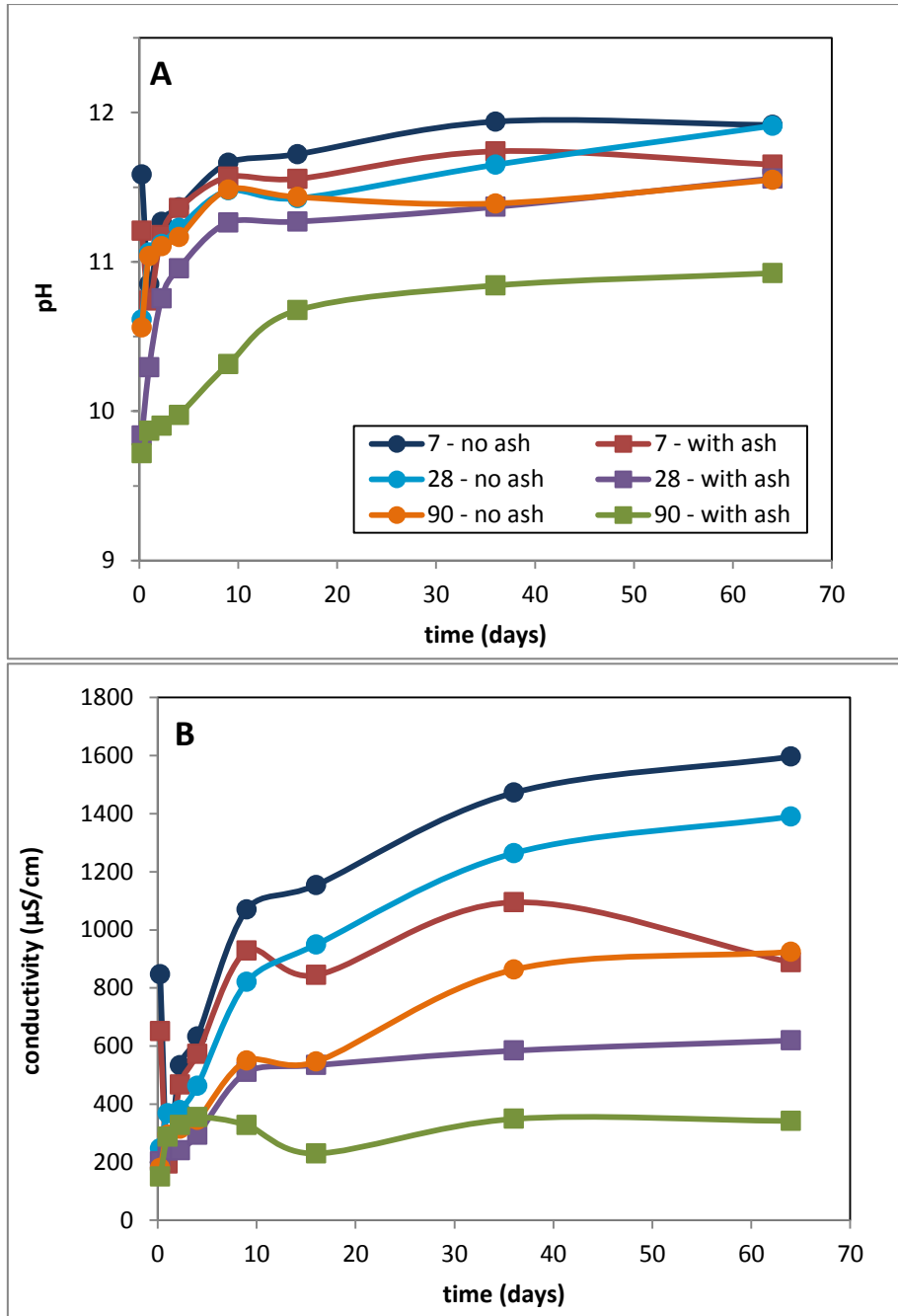
מסקנות

המסקנה העיקרית של עבודה זו היא שפוטנציאל השחרור של יסודות מזהמים שמקורם באפר מרחף בתערובות צמנטיות ביישומי תשתית הינם נמוכים מהקריטריון ההולנדי לחומרי בנייה. מכאן, שאין חשש ממשי לשחרור מתכות מאפר הפחם המרחף כאשר הוא מוסף לתערובות צמנטיות ובמקרה זה גראוט. מסקנה זו נכונה לא רק לאפר הפחם שנבדק אלא גם לאפרים נוספים שכן לצורך הבחינה נבדק אפר פחם מרחף בעל אקטיביות פוצולנית נמוכה יחסית ובעל ריכוז גבוה של יסודות מזהמים.

מתוך דו"חות שהתפרסמו על ידי EPA, מסתבר שזמני האשפחה הקצרים שנערכו בעבודה זו של 7 ו-28 ימים אינם מספקים משום שזהו זמן קצר מדי להגעה למידת בגרות (aging) מספקת של התערובות הצמנטיות. למרות שתנאי האשפחה של הקוביות שהוכנו מהתערובות הצמנטיות היו לפי תקני הבטון (רק 7 ימים בתנאי רטיבות וטמפרטורה מבוקרים) ולא על פי התנאים המיועדים לבחינת תהליך המיצוי של המתכות (תנאים מבוקרים במשך כל זמן האשפחה), אין סבירות שהדבר יפגע במסקנה העקרית. זאת בשל הצפי כי תהליכי ההתבגרות של התערובת יקטינו את מידת השחרור של המתכות לתשטיפי המיצוי.



איור 1: קוביית גראוט עם אפר וקוביית רקע (רפרנס) ללא אפר לאחר תהליך המיצוי. לפני המיצוי הקוביות עברו אשפחה במשך 90 ימים. ניתן לראות הבדל בצבע בין הקוביות שמקורו באפר. הרכב הקוביות נתון בטבלה 1.



איור 2: רמת החומציות (A) וערכי המוליכות (B) שנמדדו בתשטיפי קוביות הגראוט בשמונת שלבי המיצוי. השינויים בתחילת תהליך המיצוי והתנודות החזקות בסדרת האשפרה של 7 ימים מעידות על חוסר בגרות (aging) של התערובות.

טבלה 1: הרכבי תערובות הבדיקה של בחנ"מ וגראוט (ק"ג).

בחנ"מ

#	צמנט	אפר פחם	חול מחצבה או מודרג	מים	סה"כ	מוסף כימופיל
1	120	400	1250	250	2020	1.0 ק"ג למ"ק או 1.25%
2	150	-----	1500	300	1950	2.0 ק"ג למ"ק

גראוט

#	צמנט	אפר פחם	חול מחצבה או מודרג	מים	סה"כ	מוסף
1	400	800	200	400	1800	-----
2	800	-----	650	300	1750	-----

טבלה 2: שלבי המיצוי.

משך זמן המיצוי (ימים)	שלב מספר
0.25 ± 10%	1
1 ± 10%	2
2.25 ± 10%	3
4 ± 10%	4
9 ± 10%	5
16 ± 1	6
36 ± 1	7
64 ± 1	8

בשל שריפה שהתרחשה במכון ביום 19 באוגוסט 2012, לקוביות זמן האשפחה של 7 ימים (1G-4G), שלב מספר 1 נאסף לאחר 23 שעות ושלב מספר 2 לאחר 30 שעות.

טבלה 3: לוח זמנים לבדיקת הרכב תערובת עם/ללא אפר פחם לשלוש תקופות אשפורה; יציקה בזמן 0.

ימים	אשפורה 7	אשפורה 28	אשפורה 90	קוביות בהליך מיצוי
0-7				0
7-28	+			4
28-71	+	+		8
71-90		+		4
90-92		+	+	8
92-154			+	4

טבלה 4: ההרכב הכימי של יסודות עיקריים ויסודות קורט בתערובת הגראוט.

wt. %	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	LOI
no ash	< 0.2	2.6	11.8	0.02	1.9	7.8	3.2	43.2	0.21	30.9
w/ash	≤ 0.2	1.5	34.6	0.04	4.4	5.4	10.6	23.2	0.48	21.7

mg/kg	Ag	As	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Th	U	V	Zn
no ash	< 0.1	6.2	17	235	0.6	0.4	6	57	36	9	34	13	2	< 2	5	4	76	59
w/ash	< 0.1	17	111	716	2.0	1.2	13	83	52	17	56	19	6	12	10	4	176	109

טבלה 5: ערכי המוליכות וה- pH שנמדדו בשלבי המיצוי השונים.

#	type	6h*		24h*		54h		4d		9d		16d		36d		64d	
		מוליכות μS/cm	pH	מוליכות μS/cm	pH	מוליכות μS/cm	pH	מוליכות μS/cm	pH	מוליכות μS/cm	pH	מוליכות μS/cm	pH	מוליכות μS/cm	pH	מוליכות μS/cm	pH
7 curing days																	
1G	no ash	847	11.59	219	10.85	533	11.27	632	11.37	1070	11.66	1154	11.72	1472	11.94	1596	11.92
2G	no ash	870	11.36	208	10.86	524	11.32	686	11.47	1148	11.72	1195	11.73	1803	11.99	1613	11.93
3G	with ash	651	11.21	194	10.74	467	11.18	572	11.36	928	11.57	844	11.56	1095	11.74	888	11.65
4G	with ash	630	11.30	182	10.69	340	11.02	468	11.25	741	11.47	756	11.49	1005	11.69	807	11.59
28 curing days																	
6G	no ash	247	10.61	368	11.06	379	11.12	462	11.23	820	11.48	949	11.43	1264	11.65	1390	11.91
7G	no ash	333	10.87	443	11.17	459	11.25	548	11.38	994	11.62	1020	11.59	1320	11.78	1423	11.96
8G	with ash	202	9.84	239	10.29	241	10.76	294	10.96	510	11.26	534	11.27	584	11.37	619	11.56
9G	with ash	216	9.92	275	10.42	283	10.81	318	11.02	504	11.23	535	11.26	608	11.41	554	11.46
90 curing days																	
10G	no ash	160	10.33	394	11.13	479	11.45	927	11.55	1263	11.80	1474	11.84	1879	11.77	2150	11.93
11G	no ash	180	10.56	294	11.04	315	11.10	345	11.17	550	11.48	546	11.43	863	11.39	924	11.55
12G	with ash	152	9.88	160	9.68	406	9.81	911	9.83	1085	9.89	1106	10.29	1208	10.68	1296	10.96
13G	with ash	150	9.72	287	9.87	328	9.90	355	9.97	328	10.32	230	10.68	349	10.84	342	10.92

*זמני המיצוי של קוביות האשפורה של 7 יום (1G-4G): 23 במקום 6 שעות ו-30 שעות במקום 24 שעות.

טבלה 6: ריכוז היסוד המצטבר (cumulative) ביחס לשטח הפנים של הדוגמא
(mg/m^2) בכל שלבי המיצוי (64 ימים).

		B	V	Cr	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Ba
7 curing days												
#1G	no ash	0	3.2	2.3	2.7	7.7	0	0	0	0	0	21
#2G	no ash	0	2.7	1.9	2.7	8.5	0	0	0	0	0	23
#3G	with ash	10	9	1.9	2.6	8.3	0	0.2	0	0	0.3	35
#4G	with ash	15	12	2.1	2.6	7.7	0	0.2	0	0	0.6	14
28 curing days												
#6G	with ash	0	5	4	0.9	3.4	0	0	0	0	0	3.8
#7G	with ash	0	6	4	0.9	3.2	0	0	0	0	0	6.9
#8G	no ash	135	37	16	0.9	3.5	2.6	5.1	10	0	1.3	1.3
#9G	no ash	142	38	17	1.0	3.2	2.6	5.3	11	0	1.4	1.4
90 curing days												
#10G*	no ash	4	6	4	0.1	0.6	0.1	0.1	0.9	0	0.1	0.2
#11G	no ash	2	10	6	0.2	0.8	0.1	0.1	0	0	0	1.5
#12G*	with ash	148	27	48	0.1	0.5	0.6	4.6	32	0	0.7	0.8
#13G	with ash	254	41	52	0.1	1.1	2.7	8.5	36	0	1.6	0.8

*במיצוי של קוביות 10 ו-12 לא הוחלפו המים במיכל.

טבלה 7: הדירות (repeatability) בריכוז היסוד הכולל ביחס לשטח הפנים שהתקבלה לקוביות
הדופליקט.

cubes	curing (d)	B	V	Cr	Cu	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Ba	
#1G/#2G	7	no ash	1.20	1.21	<u>1.03</u>	<u>0.90</u>						<u>0.92</u>	
#3G/#4G	7	with ash	0.68	0.73	<u>0.88</u>	<u>1.07</u>		0.79			0.54	2.54	
#6G/#7G	28	no ash		0.81	0.87	<u>0.96</u>	<u>1.09</u>					0.55	
#8G/#9G	28	with ash	<u>0.95</u>	<u>0.98</u>	<u>0.93</u>	<u>0.91</u>	<u>1.07</u>	<u>0.99</u>	<u>0.96</u>	<u>0.91</u>	0.89	<u>0.98</u>	<u>0.98</u>

ערכים מודגשים – הדירות <10% ; ערכים מודגשים עם קו תחתי – הדירות <5% ;
הדירות נבדקה ביחס שבין שתי קוביות בהרכב זהה שהיו נתונות בזמן אשפחה שווה.
ההדירות הגרועה של האנטימון בקוביות ללא אפר בשבעת ימי האשפחה נובעת מהריכוזים הנמוכים.
ההדירות הגרועה של הבריום בשני מקרים איננה ברורה.

טבלה 8: השוואת הריכוזים המצטברים (mg/m^2) שהתקבלו בתשטיפי קוביות הבחנ"מ (לאחר 64 ימים) לקריטריון ההולנדי למונולית#.

	curing days	V	Cr	Ni	Zn	As	Se	Mo	Cd	Sb	Ba
Dutch values		320	120	81	800	260	5	144	4	9	1500
average ash	7	0.03	0.02	0.03	0.01		0.05			0.05	0.02
average ash - no ash*		0.02	0.00	-0.001	-0.0001		0.05	-0.001	-0.001	0.05	0.001
ash	28	0.12	0.1	0.01	0.004	0.010	1.1	0.1	0.005	0.2	0.001
average ash - no ash*		0.10	0.1	0.001	0.00005	0.010	1.1	0.1	0.005	0.2	-0.003
ash (#13G)	90	0.13	0.4	0.001	0.001	0.010	1.8	0.2	0.03	0.2	0.001
ash (#13G) - no ash (#11G)*		0.10	0.4	-0.001	0.0003	0.010	1.8	0.2	0.03	0.2	-0.0004

בקריטריון ההולנדי אין ערכים לבור (B) וקובלט (Co).

#regulatory criteria for construction products as defined in the Dutch Soil Quality Decree (SQD, 2007).

* תרומת האפר בלבד – הפחתה של ערכי הקוביות ללא האפר מריכוזי הקוביות עם אפר. ערכים שליליים משמעותם שהערך ללא אפר גדול מהערך עם אפר, כלומר אין כל תרומה מהאפר.

References

EPA (2012a). Interlaboratory Validation of the Leaching Environmental Assessment Framework (LEAF) Method 1314 and Method 1315. # EPA 600/R-12/624.

EPA (2012b). The Impact of Coal Combustion Fly Ash Used as a Supplemental Cementitious Material on the Leaching of Constituents from Cements and Concretes. # EPA 600/R-12/704.

EPA (2014). Leaching Test Relationships, Laboratory-to-Field Comparisons and Recommendations for Leaching Evaluation using the Leaching Environmental Assessment Framework. # EPA 600/R-14/061.

SQD - Soil Quality Decree (Regeling bodemkwaliteit), Staatscourant, December 2007, 247, p. 67 (in Dutch); Values were taken from EPA (2012b).