

שחרור אוקסי-אניונים מאפר פחם מרחף בסביבה מימית בסיסית

301-0470

דו"ח סופי

**מוגש
למינהלת אפר הפחם**

ע"י

רמי קרן ולודמילה צחנסקי

**המכון למדעי הקרקע המים והסביבה
מרכז וולקני, מינהל המחקר החקלאי
ת.ד. 6, בית דגן 50250**

מאי 2008

מבוא

יסודות כדוגמת B, V, Cr, Se יוצרים עם אטומי חמצן תרכובות אוקסי – אניוניות ובצורה זו הם נוכחים בתמיסה הבאה במגע עם אפר פחם מרחף. יכולת הספיחה של מרכיבי הקרקע לצורונים אלה נמוכה באופן משמעותי מזו עבור הקטיונים משום המטען החשמלי השלילי הקיים על שטחי הפנים של החרסיות והתחמוצות החופשיות בקרקע ב- $pH < 7$.

אפר פחם מרחף אלקלי מכיל יסודות השייכים לקבוצת האוקסי – אניונים. התמוססותם מאפר הפחם תלויה באופן חזק ב- pH ובעוצמה היונית בסביבה המימית שבמגע עם אפר הפחם המרחף. קיימים פערי ידע בהתנהגות אוקסי-אניונים אלה, הן על שיחרורם מאפר פחם מרחף בתנאי סביבה שונים ומשתנים עם הזמן והתנאים והן על תנועתם בקרקע. נתונים אלה נחוצים על מנת להעריך את מידת שחרורם של היסודות האוקסי-אניונים מאפר הפחם המרחף ואת תנועתם בשכבת אפר פחם ובקרקע.

הצורה הבסיסית של חלקיקי אפר הפחם המרחף היא כדורית (Dodus and Warren., 1984). צורה זו מתהווה בעת קירור תוצרי הפחם שנשרף והם מתחלקים לארבע קבוצות: 1. חלקיקים כדוריים מלאים; 2. חלקיקים כדוריים חלולים (cenospheres), חלקיקים אלו בדרי"כ גדולים ובעלי דפנות עבות; 3. חלקיקים כדוריים חלולים המכילים בתוכם חלקיקים קטנים יותר הקשורים לשטח הפנים שלהם או כלואים בתוכם ללא מגע ישיר (pleurospheres); 4. חלקיקים לא כדוריים הקשורים לחלקיקים שלא נשרפו בתהליך שריפת הפחם (Gutierrez et al., 1993; Mohapatra and Rao., 2001; Page et al., 1979). לצורת המבנה ולגודל החלקיקים יש השפעה על הקינטיקה של התמוססות יסודות מאפר הפחם המרחף ועל ריכוזם בתמיסה. El-Mogazi et al. (1988) קבעו את מיקום היסודות השונים בחלקיקי האפר המרחף. הם מצאו שהיסודות As, Se, Mo, Cd, ו- Zn נמצאים בעיקר בשכבה הקרובה לשטח הפנים של חלקיק האפר, הניקל, מתרכז במרכז החלקיק ואילו היסודות Cr, Cu ו- Pb נמצאים בכל חלקי החלקיק במידה שווה. מיקום היסוד בחלקיק האפר וריכוזו בו הם הגורמים העיקריים המשפיעים על התמוססות יסודות מהאפר. גורם נוסף חשוב המשפיע על ההתמוססות הוא ה- pH . ריכוזי היסודות B, Zn, Tl, Sb, S, Mo, Ga, Cu, Cr, Ni, Cd, Se, As ו- Pb בחלקיק האפר המרחף עולה ככל שגודל החלקיק קטן (El-Mogazi et al., 1988; Page et al., 1979; Hollis et al. 1988).

אפר מרחף באינטראקציה עם קרקע

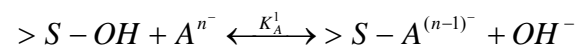
תנאי הסביבה בהם שרוי האפר מהווים גורם חשוב מאוד בקביעת מסיסות יסודות קורט השונים מאפר הפחם. Fulekar and Dave (1991) בחנו את תנועת יסודות קורט Mn, Cr בעמודות אפר/קרקע ע"י שטיפה במי גשם חומציים. ריכוזי המתכות במי התשטיפ הצביעו על כך שה- pH הוא הגורם המרכזי המשפיע על השינויים בכמות היסודות הכללית והזמינה בקרקע. כמו

ברוב אופציות הסילוק היבשתי של האפר קיים מגע בין האפר לקרקע או בין תוצרי השטיפה שלו והקרקע, תוך הרטבתו במי גשם או במי השקיה. יחסי הגומלין בין האפר והקרקע יכולים לגרום למספר שינויים שישפיעו על שיעור ההתמוססות והתנועה של יסודות-קורט בקרקע. רשף (1998) בחן את השפעת הקרקעות חמרה, לס וורטיסול על שיעור שיחרור יסודות קורט מאפר פחם בסיסי שמקורו בפחם מקולומביה ומדרום אפריקה. הוספת אפר פחם לשלוש הקרקעות גרמה לשינוי בריכוז יסודות-הקורט בתמיסת התערובת אפר/קרקע. יסודות-קורט שריכוזם בתמיסת תרחיף התערובת היה גבוה מסכום ריכוזם בתמיסת תרחיף האפר ובתמיסת הקרקע בנפרד היו B, V, Cr, Mo ו-Se, שהצורונים שלהם בתמיסה מימית הם בדרך כלל אוקסיאניונים.

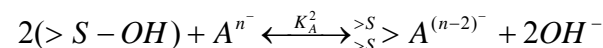
קליטת יסודות הקורט בצמחים או הגעתם למי תהום תלויה בזמינותם לצמח, בספיחתם למרכיבי הקרקע, ברטיבותה של הקרקע ובפרמטרים ההידראוליים שלה. למבנה היוני של האוקסיאניונים יש השפעה רבה על יכולתם לנוע בקרקע מחד גיסא ועל קליטתם בצמחים מאידך גיסא. ליסודות אלה אפיניות גבוהה למרכיבי קרקע שונים, למרות מטען השלילי, ומנגנוני הקשירה למרכיבי קרקע שונים מבוססים בעיקר על חילוף ליגנדים המתרחשים על שטחי הפנים של תחמוצות אלומיניום, ברזל, וקצוות שטחי פנים של מינרלי חרסיות, בהן חשופות הקבוצות ההידרוקסיליות. ככל שגדלה אפיניות הקרקע לצורוני האוקסיאניונים כך גם קטנה מהירות התנועה שלהם בקרקע וזמן הגעתם למי תהום מתארך בהתאם.

יכולת הספיחה של מרכיבי הקרקע לצורונים האוקסיאניונים נמוכה באופן משמעותי מזו עבור הקטיונים משום המטען החשמלי השלילי הקיים על שטחי הפנים של החרסיות והתחמוצות החופשיות בקרקע ב- $pH < 7$.

ספיחת אוקסיאניונים לאתרי ספיחה בתחמוצות אלומיניום וברזל ובמינרלי חרסית מתקיימת דרך מנגנון של חילוף ליגנדים. קבוצות אלו נמצאות בתחמוצות ברזל ואלומיניום וגם בקצוות שטחי הפנים של הלוחות מינרלי החרסית. ספיחה לתחמוצות ברזל יכולה להיות כקומפלקס חד מולקולרי $(FeOMe(O)_3)$ או דו-מולקולרי $(FeOMe(O)_2OFe)$ בה המתכת (Me) בצורתה האניונית נספחת ומהווה גשר בין שתי מולקולות של קבוצות פעילות (binuclear bridging complex).



או לראקציה binuclear:



כאשר An- הוא אניון מתכתי A בעל מטען (n-); $<S-OH$ קבוצת המתכת ההידרוקסילית הפעילה.

ספיחת אניונים לתחמוצות ברזל ואלומיניום בקרקע נובע ממנגנון הספיחה הספציפית של האניון לתחמוצות ע"י חילוף ליגנדים עם קבוצות OH- ו-OH₂ המנטרלים אתרים חיוביים בשטח

היסודות האוקסיאניונים באפר הפחם המרחף

בורון

בורון הנמצא בפיצלי הפחם בצורת בוראט ממוים (hydrousborate) מתחמצן לתחמוצת בורון (B_2O_3) במהלך שריפת הפחם ומתרכז על שטח הפנים החיצוני של חלקיקי האפר (Dodus and Warren, 1987). שיחרור בורון מאפר פחם מרחף תלוי ב- pH התמיסה השוטפת (Elsewi et al. 1980; Hollis, Keren and Gal, 1988) (איור 1), בצורת המלח בו הוא נמצא באפר (קל או קשה תמס) ובמקומו באפר. עיקר הבורון המתמצה מאפר מרחף מתמצה כבר לאחר שטיפה ראשונה במים מזוקקים ב- $pH < 9$ (Hollis, Keren and Gal, 1988).

Hollis, Keren and Gal et al., 1988 ו- El-Mogazi et al., (1988) בחנו אפרים מרחפים שנשטפו בתמיסות בעלות ערכי pH שונים (מ- 4.9 עד 9.3) ומצאו ירידה בריכוז הבורון הנשטף עם עלית ה- pH. מרבית מתחמוצות הבורון נמצאות על שטח פני האפר ולכן הם חשופים למגע עם התמיסה והתמוססות מידית לעומת תחמוצות הכלאות בתוך חלקיקי האפר ושיחרורם לתמיסה תלוי ההתמוססות המעטפת החיצונית של החלקיק וחשיפת שטח הפנים הפנימי של האפר לתמיסה (Dodus and Warren, 1984; Elsewi et al., 1980).

אפר מרחף מכיל כמויות גדולות של בורון הנשטפות לתמיסה באחוז גבוה יחסית. לפיכך יש לבחון כמותית את מידת התמוססותו מאפר מרחף המוסף לקרקע על מנת למנוע רעילות צמחים (El-Mogazi et al., 1988). התפלגות הצורונים $B(OH)_3$ ו- $B(OH)_4^-$ בתמיסה בשיווי משקל תלויה ב- pH. החומצה הבורית מתנהגת כחומצת לואיס חלשה (Keren and Bingham 1985):

[1]



$$k_h = 5.8 \times 10^{-10}$$

הוספת אפר פחם מרחף לקרקע יכולה לגרום להעשרת ריכוז הבורון בתמיסת הקרקע בפאזות השונות ולפיכך תתכן סכנת רעילות לצמחיה (Carlson and Adriano, 1993). מידת מסיסות הבורון בקרקע וזמינותו לצמח תלויה במרקם הקרקע ותכונותיה (Mezuman and Keren, 1981). Mezuman and Keren (1981) בחנו ספיחת בורון בקרקעות בעלות מרקם שונה ומצאו שספיחת בורון בקרקעות בעלות מרקם חרסיתי היתה גבוהה ביחס

צורון הבורון בתמיסת הקרקע הינו אניון הנספח לחרסית ולתחמוצות הקרקע במנגנון של חילוף ליגנדים (Keren and Bingham, 1985). אפיניות הפזה הסופחת ליון הבוראט היא גדולה מזו לחומצה הבורית למרות היותו שלילי בגלל נוכחות 4 קבוצות הידרוקיליות לכל אטום בורון שהמרחק ביניהן מתאים למרחק בין הקבוצות ההידרוקסיליות במבנה שריג המינרל בשטחי הפנים בקצוות. חומר אורגני יכול להוות פאזה סופחת לאניונים שונים. ספיחת בורון לחומר אורגני טרי (קומפוסט) שהוסף לקרקע בערכי pH בתחום שבין 7-8.5 בקרקע לס גדלה עם עליה בתכולת החומר האורגני. תרומת החומר האורגני לספיחת בורון באינטראקציה עם מינרל המונטמורילוניט נבחנה ע"י ירמיהו (1988). נמצא, שכמות הבורון הספוח על תערובת מונטמורילוניט וחומר אורגני היתה גדולה מהספיחה המחושבת על בסיס שני המרכיבים בנפרד בשעורי 1:1 חומר אורגני:מונטמורילוניט, מנגנון הספיחה הפועל במערכת חומר אורגני- בורון הינו חילוף ליגנדים. מאידך, Mezuman and Keren 1981 לא מצאו השפעה של החומר האורגני בקרקע (ללא תוספת חומר אורגני טרי) על ספיחת בורון.

ספיחת הבורון תלויה ב- pH תמיסת הקרקע, בריכוזו וביכולת הספיחה של הפאזות השונות בקרקע (Keren and Gast, 1983; Keren and Bingham, 1985). בערכי pH נמוכים מ-7 מרבית הבורון נמצא כחומצה בורית חסרת מטען ומידת ספיחתו לפאזות השונות קטנה, ואילו בערכי pH גבוהים מ-7, גדל ריכוזו של יון הבוראט הטעון שלילי בתמיסת הקרקע וכתוצאה מכך עולה ריכוזו הספוח. ערך ה-pH בו חלה ספיחה מקסימלית של בורון תלוי בסוג המינרל ואפיניותו לבורון. על בסיס משקלי, ערך הספיחה המקסימלי של בורון לקאוליניט היה נמוך בהשוואה לאיליט ולמונטמורילוניט (Keren and Mezuman, 1981).

משוואת ספיחת הבורון למרכיבי הקרקע מאפשרת חיזוי התפלגות הבורון בין הפזה המוצקה לפזה הנוזלית בהנחה שקיימת תחרות בין $B(OH)_3$, $B(OH)_4^-$ ו- OH^- על אותם אתרי ספיחה (Keren and Bingham, 1985).

[2]

$$Q_{BT} = \frac{T [K_{HB} (HB) + K_B (B)]}{1 + K_{HB} (HB) + K_B (B) + K_{OH} (OH)}$$

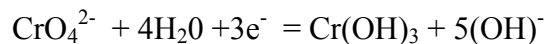
כאשר, Q_{BT} , הוא ריכוז הבורון הספוח, T הינו הריכוז המקסימלי של בורון ספוח (מול לג' קרקע), K_{HB} , K_B ו- $B(OH)_3$ הם קבועי האפיניות הספיחה (ליטר למול) של שלושת הצורונים $B(OH)_4^-$, $B(OH)_3$ ו- OH^- בהתאמה.

תנועת הבורון בקרקע נבחנה ע"י Corwin et al. (1999) בניסוי שנמשך כ- 3 שנים בליזימטרים תחת בקרה. כצפוי, הובחן עכוב משמעותי בתנועת הבורון בהשוואה להתקדמות המים בקרקע שבליזימטרים. בניסוי אחר הובחנה אותה תופעה. אפר פחם מרחף שעורבב בשכבת הקרקע העליונה (3 ס"מ) של קרקע גירית (Sandy loam) בשעור של 5% (עמודה באורך 25 ס"מ) נשטף במים (מי נהר הקולורדו). ריכוז הבורון בתשטיף היה נמוך מאוד (0.2 ppm) במהלך השטיפה של שלשת נפחי הנקבובים הראשונים ועלה בחדות ל- 2.5 ppm במהלך השטיפה של נפח נקבובים אחד נוסף. בהמשך השטיפה חלה ירידה מתונה בריכוז הבורון בתשטיף עד לערך הנמוך מ- 0.5 ppm לאחר 10 נפחי נקבובים (Phung et al. 1979).

בורון המצוי באפר המרחף המשתחרר לתמיסת הקרקע יכול לגרום נזק לצמחים במידה וריכוזו גבוה מערך סף הרעילות עבור צמח נתון. מאידך, הוא הכרחי לגידול נורמלי של הצמח ומעורב במספר רב של תהליכים פיזיולוגיים. תחום הריכוזים האופטימלי בתמיסת הקרקע נע בין 0.5-2 מ"ג/ל'. מעבר לריכוזים אלו חלה פגיעה בצמח (תלוי ברגישותו).

כרום

בתמיסה מימית בסיסית CrO_3 יוצר יון כרומט CrO_4^{2-} שיכול להתחזר ל- Cr^{3+} . בערכי pH נמוכים מ- 5 היון המחוזר (Cr^{3+}) המצוי בצורה הממוימת $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ הוא השולט.



ריכוז הכרום המירבי המומלץ במי שתיה ובקולחים להשקיה הוא 0.05 ppm ו- 0.1 ppm, בהתאמה. בתמיסה מימית בסיסית CrO_3 יוצר יון כרומט CrO_4^{2-} שיכול להתחזר ל- Cr^{3+} . בערכי pH נמוכים מ- 5 היון המחוזר (Cr^{3+}) המצוי בצורה הממוימת $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ הוא השולט בעוד שהאניון כרומט (דרגת חימצון 6) הוא השולט בתשטיף מאפר הפחם בתחום ערכי pH בין 5 ו- 12.

התמוססותו של הכרום מאפר הפחם המרחף עולה עם העליה בערכי ה- pH (Van der Sloot et al. 1992). אפר הפחם המרחף בישראל מכיל כרום 20 mg/kg (בדרגת חימצון 5) שטיף המהווה כ- 10% מתכולת הכרום באפר הפחם המרחף (van der Sloot et al., 2001). האפיניות של תחמוצות ברזל לכרום בדרגת חימצון 3 היא גדולה מזו של כרום בדרגת חימצון 6. לפיכך, הירידה בריכוז הכרום השטיף מאפר פחם מרחף העובר הזדקנות יכולה לנבוע מחיזור הכרומט מדרגת חימצון 6+ לדרגת חימצון 3+.

כדוגמת הבורון, גם התמוססותו של הכרום מאפר הפחם המרחף עולה עם הירידה בערכי ה- pH אך בשעור נמוך יותר (Phung et al., 1979).

מוליבדנום

מוליבדנום מופיע בטבע במינרלים כמו PbMoO_4 (wulfenite) ו- MgMoO_4 . התרכובות הנפוצות של המוליבדנום הן התחמוצות MoO_3 , Mo_2O_5 ו- MoO_2 . תוצרי חימום המתכת

קיימות תרכובות רבות המכילות מוליבדנום במצב חמצון V ו- VI וכתוצאה מכך - ביצירת קשר כפול Mo=O. תכולת המוליבדנום בקרקע תלויה בהרכב המינרלוגי שלה. התכולה נעה בתחום של $1-2 \text{ mg Mo kg}^{-1}$. מוליבדנום בתמיסת הקרקע ב- $\text{pH} > 5$ קיים בצורה האניונית MoO_4^{2-} וריכוזו מושפע מאוד מ- pH הקרקע. עליה ביחידת pH אחת מעל 5.0 מגדילה את מסיסותו פי 100. מוליבדנום הוא יסוד חיוני להתפתחות צמחים אך יכול להרעיל בעלי חיים הניזונים מצמחים שגדלו בקרקע המכילה יסוד זה. ב- pH בסיסי גבוה מגיב המוליבדנום עם הסידן ובצורה זו הוא זמין לצמחים. מחסורי מוליבדנום הובחנו בגידולים רבים במקומות שונים בעולם (Murphy and Walsh 1972). מוליבדנום יכול להספח בקרקע על תחמוצות ברזל ואלומיניום, מינרלי חרסית וחומר אורגני.

ונדיום

צורוני הונדיום (V) בתמיסות מימיות בסיסיות מופיעים בצורות (Vanadate) $\text{VO}_2(\text{OH})^{2-}$ או $\text{VO}_3(\text{OH})^{2-}$ או $\text{V}_2\text{O}_6(\text{OH})^{3-}$. ה- V, בצורון האניוני שלו, נספח לקצוות לוחות מינרלי החרסית תחמוצות השונות בעיקר לתחמוצות הברזל (Taylor and Giles, 1970). התפלגות צורוני ה- V תלויים ב- pH סביבת הקרקע. (Mikkonen and Tummaviuri, 1994) בחנו ספיחת V לשלוש קרקעות שונות, ומצאו שספיחה מקסימלית מתקבלת ב $\text{pH}=4$. ב- pH זה צורוני ה- V הדומיננטים הם H_2VO_4^- ו- H_3VO_4 . בקרקע חרסיתית גירנית נשמר ערך הספיחה המקסימלית בטווח ה- $\text{pH} < 4$ לעומת שאר הקרקעות בהן חלה ירידה בספיחה. V מופיע בתמיסה ב- $\text{pH} > 7$ בדרגת חימצון (+5) בעיקר כ- H_2VO_4^- , ערך ה- pKa של צורון זה הוא 7.8 (Mikkonen and Tummavori., 1994). לכן, ניתן להניח שמרבית ה- V בתרחיף אפר-קרקע נמצא בצורה זו. כאשר מנגנון התקשרותו מבוסס על כוחות אלקטרוסטטים, ספיחתו למרכיבי הקרקע מוגבלת רק לאתרים בעלי מטען חשמלי חיובי. לתחמוצות ברזל ואלומיניום מטען חשמלי שסימנו וגודלו תלויים ב- pH ובעוצמה היונית של האלקטרוליטים בתמיסה בה נמצאות התחמוצות במגע. בערכי pH שווה או גבוה מנקודת האיזון בה המטען האלקטרוסטטי הכולל הוא 0 (PZC), ספיחתו יכולה להתקיים במקרה זה רק במנגנון של חילוף ליגנדים שגם הוא תלוי ב- pH . יסוד הונדיום אינו נחוץ לצמחים והוא רעיל להם כבר בריכוזים נמוכים. הריכוז המירבי המומלץ למי השקיה הוא 0.1 ppm. צורוני הונדיום בתמיסות מימיות בסיסיות מופיעים בצורות $\text{VO}_3(\text{OH})^{2-}$ או (Vanadate) $\text{VO}_2(\text{OH})^{2-}$ או $\text{V}_2\text{O}_6(\text{OH})^{3-}$. התמוססותו של הונדיום מאפר הפחם המרחף עולה עם העליה בערכי ה- pH עד למקסימום ב- $\text{pH} 8$ ויורד עם המשך העליה ב- pH .

נוכחות אוקסיאניונים וריכוזם בתמיסה הבאה במגע עם אפר הפחם מותנה בערכי ה-pH בתמיסה ובתכולת היסודות באפר הפחם אשר יכולים להשתחרר לתמיסה. לכן, יש צורך לקבוע את קצב שחרורם מאפר הפחם בתנאי סביבה שונים. נתונים אלה חיוניים כדי לאמוד את מידת ועוצמת זהום קרקעות ומי תהום באוקסי-אניונים שמקורם באפר פחם מרחף. מטרת המחקר הנוכחי הייתה לבחון את קצב שחרור האוקסי-אניונים הנ"ל מאפר פחם מרחף לתמיסה מימית השוטפת אותו כתלות בזמן חשיפת אפר הפחם לאטמוספירה לפני שטיפתו.

תאור הניסויים

הטיפול באפר הפחם המרחף

אפר פחם מרחף שמקורו משריפת פחם מדרום אפריקה עורבב היטב להשגת אחידות ונקבעה בו תכולת הרטיבות (לאחר ייבוש דוגמת אפר בתנור ייבוש בטמפרטורה של 105°C). לאחר קביעת תכולת הרטיבות חולק האפר לשתי קבוצות. הקבוצה הראשונה אוחסנה בתנאים של העדר מגע עם האטמוספירה. הנתונים המתקבלים מהאפר המרחף הטרי משמשים כמצב יחוס להבנת התהליכים המתרחשים באפר הפחם המרחף במהלך ההזדקנות המאפשר להבין את המנגנונים המתרחשים לאורך זמן באפר החשוף לאטמוספירה.

קבוצת האפר השנייה נחשפה לאטמוספירה בטמפרטורת החדר ($25 \pm 5^{\circ}\text{C}$). האפר הורטב במים מזוקקים לתכולת רטיבות לערך "קיבול שדה" והוא חולק ל-4 חלקים שווים לפי משקל וכל חלק הוכנס לכלי פלסטיק הפתוח לאטמוספירה. מידי יום מעורבב האפר הרטוב בכל כלי כדי להתקרב לאחידות בחשיפתו לאטמוספירה. תכולת הרטיבות באפר נשמרת קבועה בערך של "קיבול שדה" ע"י תוספת מים מזוקקים לאפר הפחם. כמות המים המוספת נקבעת על פי הפסד המים המתאדים. בתום שלשה חודשים יובש אפר הפחם מאחד המיכלים כדי להפסיק את תהליך ההזדקנות בתנאי רטיבות. פעולת הרטבת אפר הפחם בשלשת המיכלים הנותרים המשיכה להתבצע כמתואר לעיל.

שחרור אוקסיאניונים מאפר הפחם המרחף בשלבי "הזדקנות" שונים

שחרור היסודות בוצע בעמודות פלסטיק שקוטרן 5.2 ס"מ באורכים של 10, 20 ו- 30 ס"מ. האפר עורבב עם חול קוורץ בקוטר של 0.5-0.8 מ"מ ביחס משקלי אפר: חול של 3: 7 ונארז בעמודות לצפיפות מדומה אחידה של 1.64. כמות האפר בעמודות השונות נתון בטבלה 1.

טבלה 1: כמות אפר הפחם בעמודות.

תכולת אפר פחם מרחף בעמודה, גרם			תקופת הזדקנות בחודשים
אורך העמודה, ס"מ			
30	20	10	
309.6	209.5	99.4	0
296.1	198.5	94.6	3
307.9	196.0	93.9	6
327.0	202.5	98.6	12

האפר נשטף במים מזוקקים במצב של רוויה בשטף קבוע של 20 מ"מ לשעה המושג ממשאבה פריסטטלית. שטף זה נבחר משום שהוא מייצג גשם אפקטיבי בסופה ממוצעת. משך הזמן הממוצע שהיה דרוש למעבר של נפח נקבובים אחד היה כ- 2, 4 ו- 6 שעות עבור העמודות

ניסויי השטיפה בוצעו עבור האפר שלא עבר תהליכי "הזדקנות" (לא נחשף לאטמוספירה) ועבור האפר שעבר "הזדקנות" למשך תקופות שונות (3, 6 ו-12 חודשים). שחרור האוקסיאניונים מאפר הפחם שעבר תהליכי "הזדקנות" נבחנה בסדרת ניסויים הזוהה לזו המפורטת לעיל בתלות במידת ההזדקנות של אפר הפחם. מהנתונים ניתן יהיה להעריך את מידת השחרור של היסודות שנבחנו כתלות במשתנים משך ההזדקנות ואורך העמודה.

תוצאות ודין

שיעור ההתמוססות של יסודות-הקורט האקסיאניונים מאפר מרחף מפחם (דרום אפריקה) למים מזוקקים ביחס אפר מרחף/מים 6/1 נתון בטבלה 2 (רשף 1998).

טבלה 2. פרקצית היסודות בורון, כרום, וונדיום העוברים מהפזה המוצקה לפזה הנוזלית*.

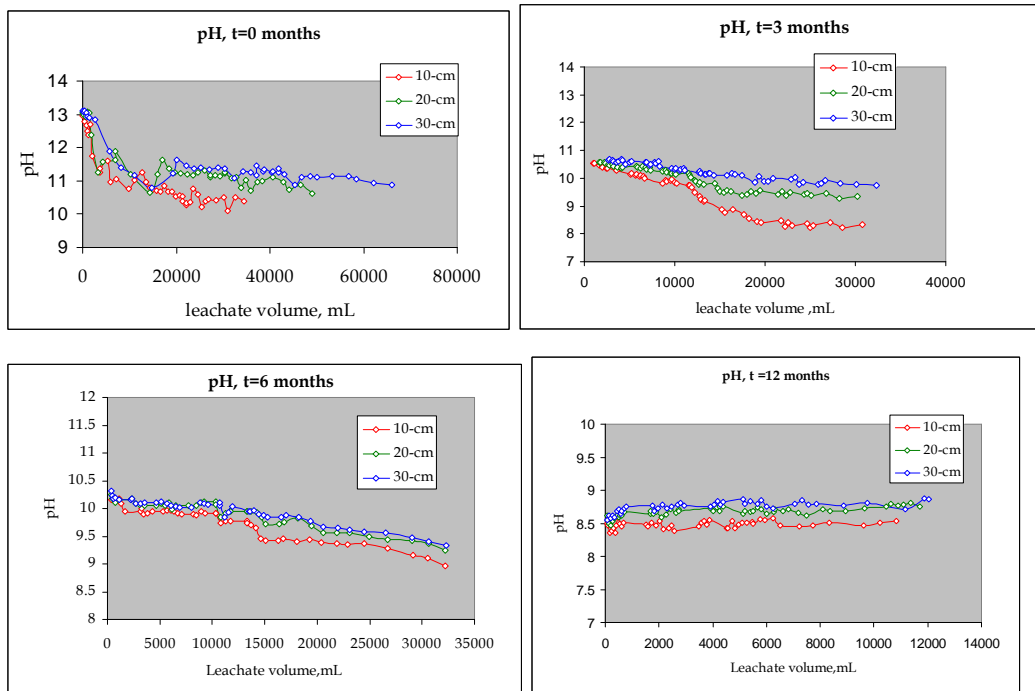
פחם מזרום אפריקה		היסוד
פרקציה שהתמוססה במים %	תכולה באפר מ"ג לק"ג	
38	232	בורון
6.5	160	כרום
13	162	ונדיום

* התוצאות מתוך פרסום של רשף 1998.

ראוי לציין שתכולת הבורון והונדיום היא גבוהה באפר הפחם המרחף. תוצאות דומות התקבלו גם באפר מרחף ממקורות אחרים (El-Mogazi et al., 1988).

pH התשטיפים

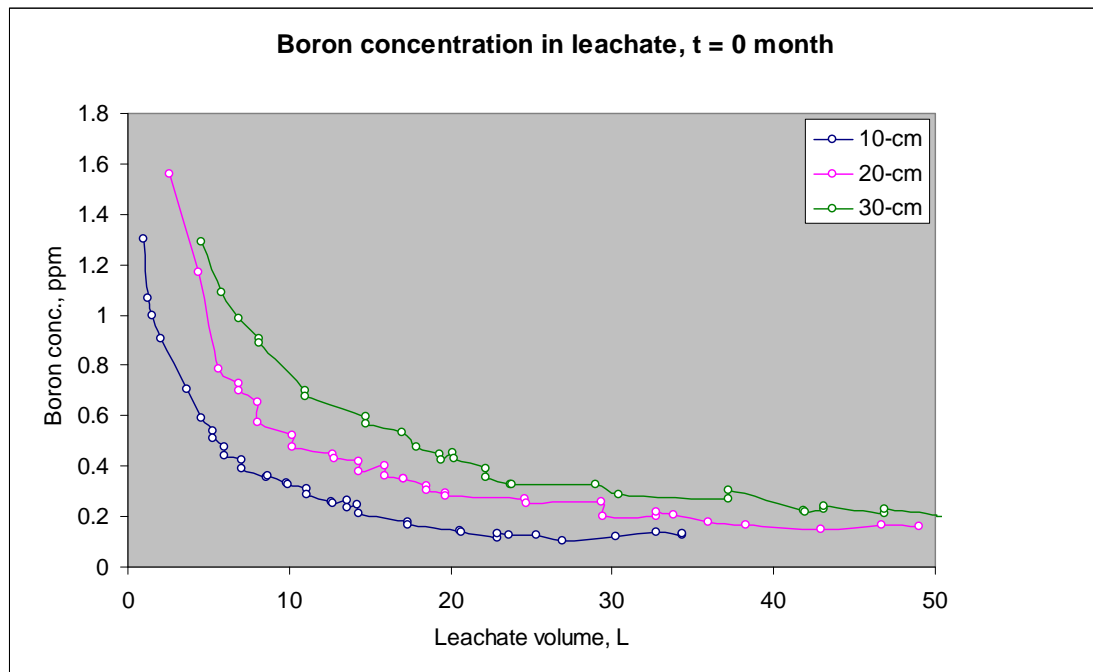
שינויי pH בתשטיפי העמודות כתלות בנפח התשטיפ, אורך העמודה ותקופת הזדקנות האפר המרחף נתונים בציור 1. pH התשטיפים מאפר הפחם שלא נחשף לאטמוספירה ($t=0$) היה 13 והוא ירד באופן מתון מאוד עם השטיפה עד לערך של 10.5 בעמודה שאורכה 10 ס"מ ול-11 בעמודות שאורכן 20 ו-30 ס"מ. כצפוי, לאורך תקופת הזדקנות האפר (חשיפה לאטמוספירה) היתה השפעה ניכרת. הערכים ירדו עד ל-8.5 בעמודה של 10 ס"מ לאחר תקופת הזדקנות של שנה. הערך הגבוה של ה-pH נובע מנוכחות בסיס הסידן באפר ואילו עם חשיפתו לאטמוספירה חלה ראקציה בין דו תחמוצת הפחמן לבסיס הסידן והתוצר המתקבל הוא גיר. pH 8.5 מייצג מצב של שווי משקל בין גיר ודו תחמוצת הפחמן. לפיכך, תוצאות אלה מעידות שראקציה זו הסתיימה בזמן שבין חצי שנה לשנה מיום חשיפת אפר הפחם המרחף לאטמוספירה. ראוי לציין, ששיפוע דעיכת ה-pH עם העליה בנפח התשטיפ הלך וקטן עם התארכות תקופת ההזדקנות ולמעשה כבר לא הובחן בשינוי בתום שנה לאחר חשיפת האפר לאטמוספירה בשלשת אורכי העמודות. לשינויי pH אלה יש השלכות מרחיקות לכת על שטיפת היסודות האוקסיאניונים שנבחנו במחקר זה כפי שמופיע בהמשך.



ציור 1: pH התשטיפ כתלות בנפח התשטיפ, בזמן "ההזדקנות" ובאורך העמודה.

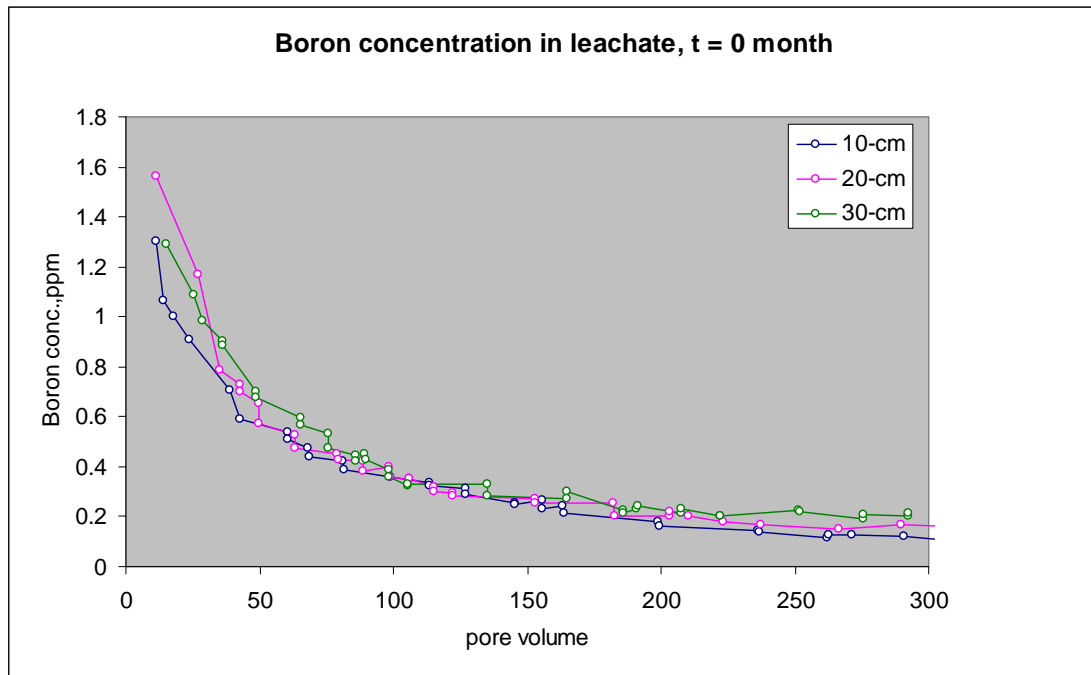
בורון

ריכוזי הבורון בתשטיפים העוברים דרך האפר לפני חשיפתו לאטמוספירה כתלות בנפח התשטיפ ובאורך העמודה נתונים בציור 2. ריכוז הבורון בתחילת השטיפה היה נמוך יחסית באופן כללי והוא ירד עם עלית נפח התשטיפ. ריכוז הבורון בכל נפח תשטיפ נתון היה הנמוך ביותר בעמודה הקצרה והוא עלה עם אורך העמודה. עובדה זו מעידה שריכוז הבורון בתמיסה לא הגיע למצב עמיד (או שווי משקל) כאשר מים מזוקקים עוברים דרך שכבת האפר לאורך 30 ס"מ. מאחר שמהירות זרימת המים היתה איטית (20 מ"מ לשעה), נראה שריכוז הבורון בתמיסה אינו נשלט במנגנון התמוססות של מלח קשה תמס. התמוססות הבורון היתה קטנה יחסית משום שה-pH היה גבוה מאוד (ציור 1). עובדה זו נמצאה גם ע"י Hollis, J.F., R. Keren and M. Gal. 1988.



ציור 2: ריכוז הבורון בתשטיפ שעבר דרך האפר שלא נחשף לאטמוספירה לפני תהליך השטיפה כתלות בנפח התשטיפ ובאורך עמודת אפר הפחם.

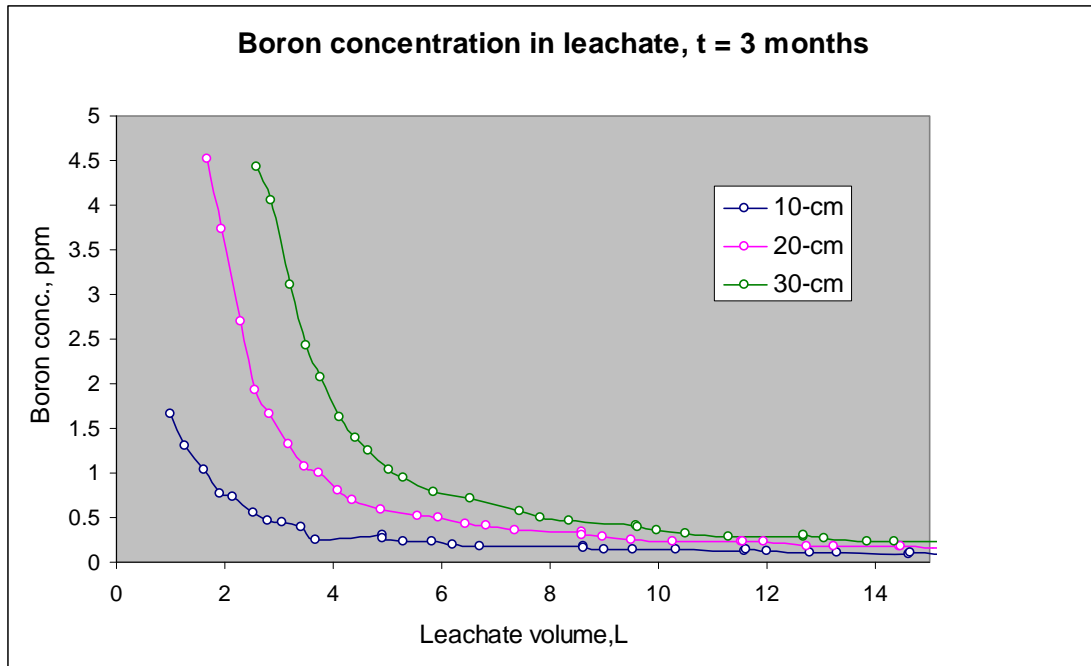
בעוד שריכוז הבורון בתמיסת התשטיפ בכל נפח תשטיפ נתון עלה עם אורך העמודה (ציור 2), לאורך העמודה לא היתה השפעה על ריכוז הבורון בתשטיפ כאשר מציגים את נפח התשטיפ במונחים של נפחי נקבובים (Pore volume) (ציור 3). לעובדה זו יש חשיבות גדולה בהערכת ריכוז הבורון בתשטיפ העובר דרך אפר פחם מרחף בערמה (במטמנה – לדוגמא). ניתן לפיכך להעריך את ריכוז הבורון במי הנקז בתחתית הערמה אם ידועה הצפיפות המדומה של שכבת האפר (בהנחה שהיא אחידה בכל נפח הערמה) ובהנחה שזרימת המים היא חד מימדית.



ציור 3: ריכוז הבורון בתשטיף שעבר דרך האפר שלא הובא במגע עם האטמוספירה לפני תהליך השטיפה כתלות בנפחי הנקבובים של התשטיף ובאורך עמודת אפר הפחם.

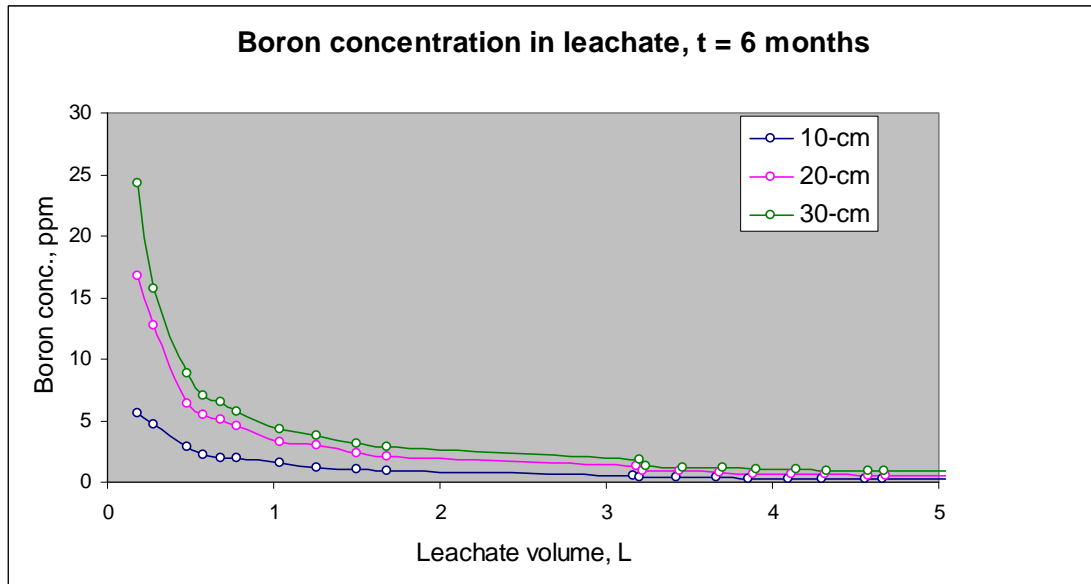
ריכוזי הבורון בתשטיפים העוברים דרך האפר אחרי חשיפתו לאטמוספירה במשך 3 חודשים כתלות בנפח התשטיף ובאורך העמודה נתונים בציור 4. ריכוז הבורון בתחילת השטיפה היה גבוה באופן משמעותי מזה שהיה בתשטיף שעבר את אפר הפחם שלא נחשף לאטמוספירה (ציור 2) והוא ירד באופן תלול יותר עם עליית נפח התשטיף. ריכוז הבורון בכל נפח תשטיף נתון היה הנמוך ביותר בעמודה הקצרה והוא עלה עם אורך העמודה. עובדה זו מעידה שריכוז הבורון בתמיסה לא הגיע למצב עמיד (או שווי משקל) כאשר מים מזוקקים עוברים דרך שכבת האפר לאורך 30 ס"מ גם כאשר האפר עבר "הזדקנות" במשך 3 חודשים.

העליה בריכוז הבורון בתשטיף בהשוואה לנתונים שהתקבלו עבור האפר שלא נחשף לאטמוספירה נובעת מהירידה המשמעותית ב-pH עם חשיפת אפר הפחם המרחף לאטמוספירה במשך 3 חודשים (ציור 1). תוצאות אלה תואמות את מימצאי Hollis, Keren and Gal, 1988 שבחנו אפרי פחם מרחפים שנשטפו בתמיסות בעלות ערכי pH שונים (מ-4.9 עד 9.3). הם דיווחו על ירידה בריכוז הבורון הנשטף מאפר הפחם המרחף עם עליית ה-pH. גם במקרה זה כמו במקרה של האפר שלא נחשף לאטמוספירה, לאורך העמודה לא היתה השפעה על ריכוז הבורון בתשטיף כאשר מציגים את נפח התשטיף במונחים של נפחי נקבובים (Pore volume) (הציור אינו מוצג).



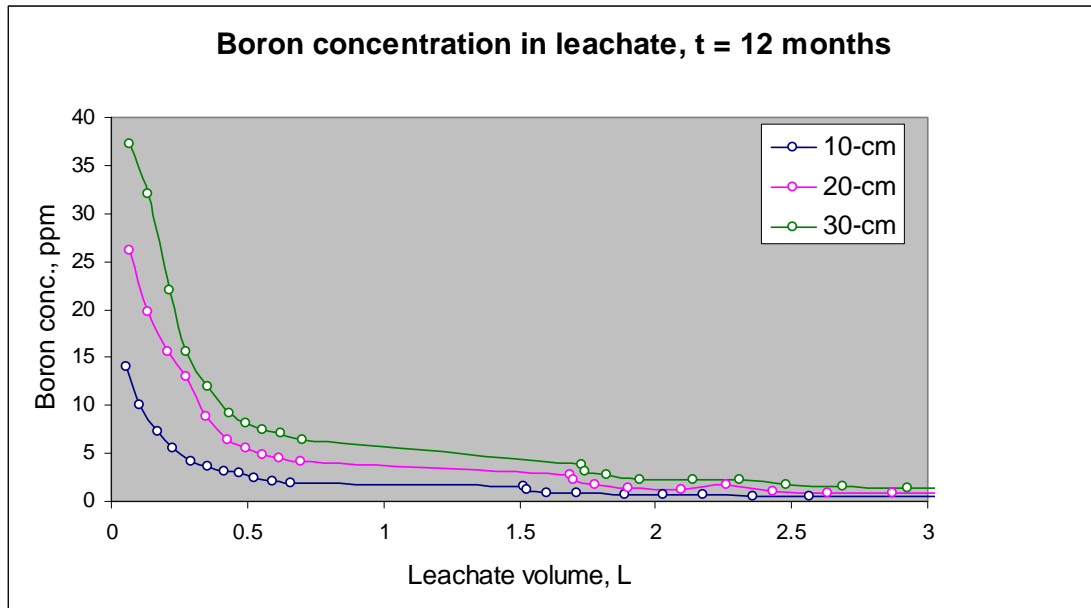
ציור 4: ריכוז הבורון בתשטיף שעבר דרך האפר לאחר שנחשף לאטמוספירה במשך 3 חודשים לפני תהליך השטיפה כתלות בנפח התשטיף ובאורך עמודת אפר הפחם.

ריכוזי הבורון בתשטיפים העוברים דרך האפר אחרי חשיפתו לאטמוספירה במשך 6 חודשים כתלות בנפח התשטיף ובאורך העמודה נתונים בציור 5. גם כאן התקבלה תמונה דומה לזו שהתקבלה לאחר "הזדקנות" של 3 חודשים אלא שריכוז הבורון בתשטיף בתחילת השטיפה היה גבוה בהרבה מזה שהיה באפר שנחשף לאטמוספירה במשך 3 חודשים. גם במקרה זה העליה נבעה מירידת ה-pH שחלה עם חשיפתו הארוכה יותר של אפר הפחם לאטמוספירה (ציור 1). גם במקרה זה, כמו במקרה של האפר שלא נחשף לאטמוספירה והאפר שנחשף לאטמוספירה במשך 3 חודשים, לאורך העמודה לא היתה השפעה על ריכוז הבורון בתשטיף כאשר מציגים את נפח התשטיף במונחים של נפחי נקבובים (Pore volume) (הציור אינו מוצג).



ציור 5: ריכוז הבורון בתשטיף שעבר דרך האפר לאחר שנחשף לאטמוספירה במשך 6 חודשים לפני תהליך השטיפה כתלות בנפח התשטיף ובאורך עמודת אפר הפחם.

המשך תהליך "ההזדקנות" (חשיפת האפר לאטמוספירה במשך שנה) תרם לעלית ריכוז הבורון בתשטיפים (ציור 6) בהשוואה לחשיפת האפר לאטמוספירה במשך 6 חודשים (ציור 5) אם כי באופן מתון יותר. עליה זו נובעת מהמשך ירידת ה-pH עד להשגת ערך קבוע ברמה נמוכה מ-9 (ציור 1) כתוצאה מהפיכת בסיס הסידן לגיר. ממצאים אלה תואמים את אלה שהתקבלו ע"י Hollis, Keren and Gal, 1988. גם כאן, כמו במקרים הקודמים, ריכוז הבורון בתשטיף לא הושפע מאורך עמודת האפר כאשר מציגים את נפח התשטיף במונחים של נפחי נקבובים (Pore volume) (הציור אינו מוצג).



ציור 6: ריכוז הבורון בתשטיף שעבר דרך האפר לאחר שנחשף לאטמוספירה במשך 12 חודשים לפני תהליך השטיפה כתלות בנפח התשטיף ובאורך עמודת האפר הפחם.

כמות הבורון שנשטפה מעמודות אפר הפחם המרחף ליחידת מסה של אפר פחם מרחף במהלך השטיפות מובא בטבלה 3. כמות זו חושבה מתוך השטח מתחת לעקומות לכל אורך השטיפה עבור כל אחת מעמודות אפר הפחם המרחף.

טבלה 3: כמות הבורון שנשטפה מעמודות אפר הפחם המרחף.

כמות הבורון שנשטפה מאפר פחם מרחף בעמודה, מ"ג לק"ג אפר			תקופת החשיפה לאטמוספירה בחודשים
אורך עמודה 30 ס"מ	אורך עמודה 20 ס"מ	אורך עמודה 10 ס"מ	
85	96	98	0
76	86	66	3
61	74	78	6
75	76	72	12

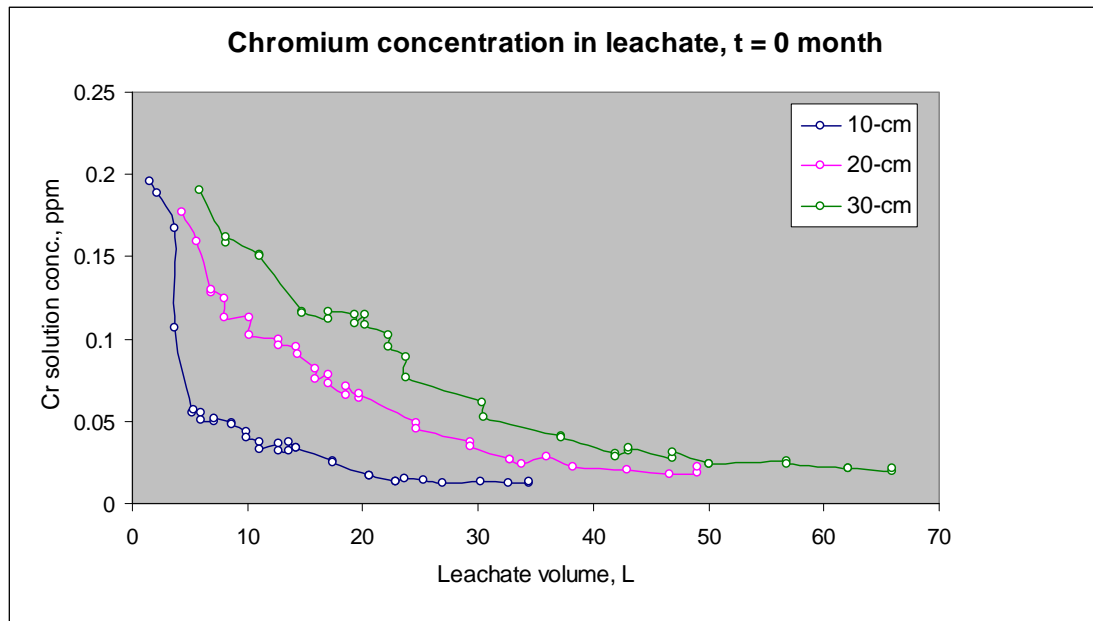
נתונים אלה מעידים על כך ש"הזדקנות" אפר הפחם עם חשיפתו לאטמוספירה מפחיתה את הכמות הניתנת לשטיפה כתוצאה מכליאתו של חלק מהבורון באפר הפחם במהלך קיום התהליכים המתרחשים בזמן "ההזדקנות" (שינויים מינרלוגיים ושקיעתו של הגיר). יחד עם זאת,

מתוצאות אלה ניתן להסיק את המסקנות הבאות:

1. לאורך העמודה לא היתה השפעה על כמות הבורון שנשטפה ליחידת מסה של אפר פחם מרחף,
2. כמות הבורון שנשטפה ליחידת מסה של אפר פחם מרחף שלא נחשף לאטמוספירה היה קרוב לזה שהתקבל בעבודתו של רשף (1998) עבור פחם מדרום אפריקה (88 מ"ג לקילוגרם אפר פחם מרחף, טבלה 2).
3. כמויות הבורון שנשטפו היו קרובות אחת לשניה (שוונות נמוכה) לכל זמני החשיפה לאטמוספירה מעבר ל-3 חודשים ובכל שלשת אורכי העמודות (ממוצע של 73.8 מ"ג בורון לקילוגרם אפר). כמות הבורון שנשטפה ליחידת מסה של אפר פחם מרחף שנחשף לאטמוספירה (מעל 3 חודשים) היתה נמוכה יותר (בכ- 20%) מזה שהתקבלה מאפר הפחם שלא נחשף לאטמוספירה (93 מ"ג לקילוגרם אפר – הערך הממוצע של כל העמודות שהכילו אפר מרחף שלא היה חשוף לאטמוספירה, טבלה 3).
4. אפר הפחם המרחף עובר תהליכים מינרלוגיים כשהוא בא במגע עם מים המכילים גז דו תחמוצת הפחמן מסיס. חשוב לציין שתהליכים אלה גורמים לפחיתה במוליכות ההידראולית של אפר הפחם עד להאטמות מוחלטת. מכאן, שהתוצאות שהתקבלו בניסוי זה הן בחזקת ה- "Worst Case".

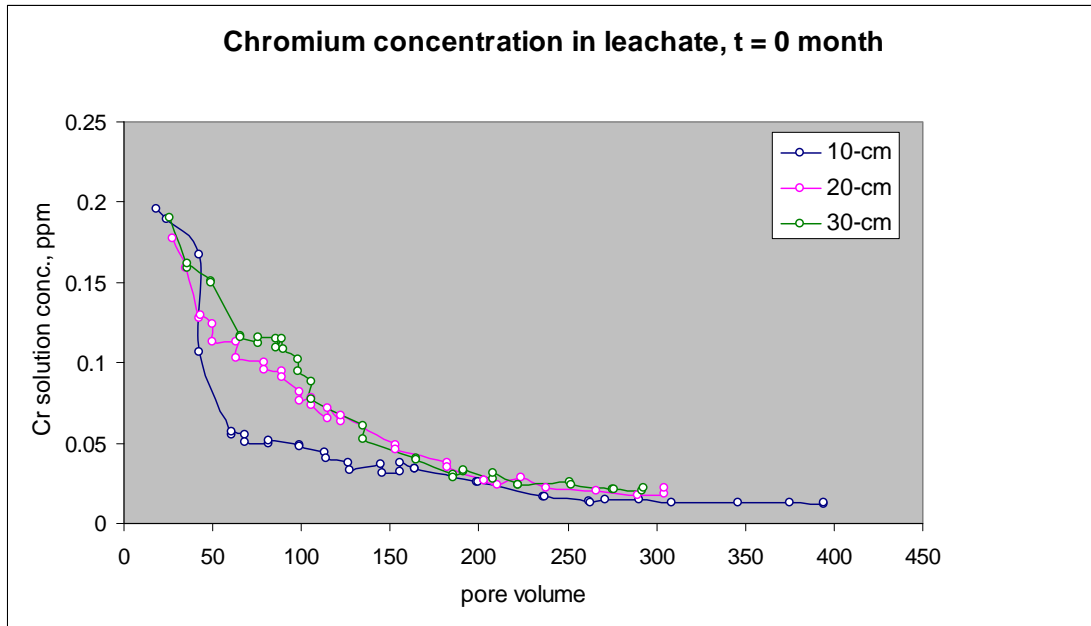
כרום

ריכוזי הכרום בתשטיפים העוברים דרך האפר לפני חשיפתו לאטמוספירה כתלות בנפח התשטיפ ובאורך העמודה נתונים בציור 7. בדומה לבורון, ריכוזי הכרום בתחילת השטיפה היה נמוך יחסית באופן כללי והוא ירד עם עלית נפח התשטיפ. ריכוזי הכרום בכל נפח תשטיפ נתון היה הנמוך ביותר בעמודה הקצרה והוא עלה עם אורך העמודה. עובדה זו מעידה שריכוזי הכרום בתמיסה לא הגיע למצב עמיד (או שווי משקל) כאשר מים מזוקקים עוברים דרך שכבת האפר לאורך 30 ס"מ. מאחר שמהירות זרימת המים היתה איטית (20 מ"מ לשעה), נראה שריכוזי הכרום בתמיסה אינו נשלט במנגנון התמוססות של מלח קשה תמס. התמוססות הכרום היתה קטנה יחסית משום שה-pH היה גבוה מאוד (ציור 1).



ציור 7: ריכוז הכרום בתשטיף שעבר דרך האפר שלא נחשף לאטמוספירה לפני תהליך השטיפה כתלות בנפח התשטיף ובאורך עמודת אפר הפחם.

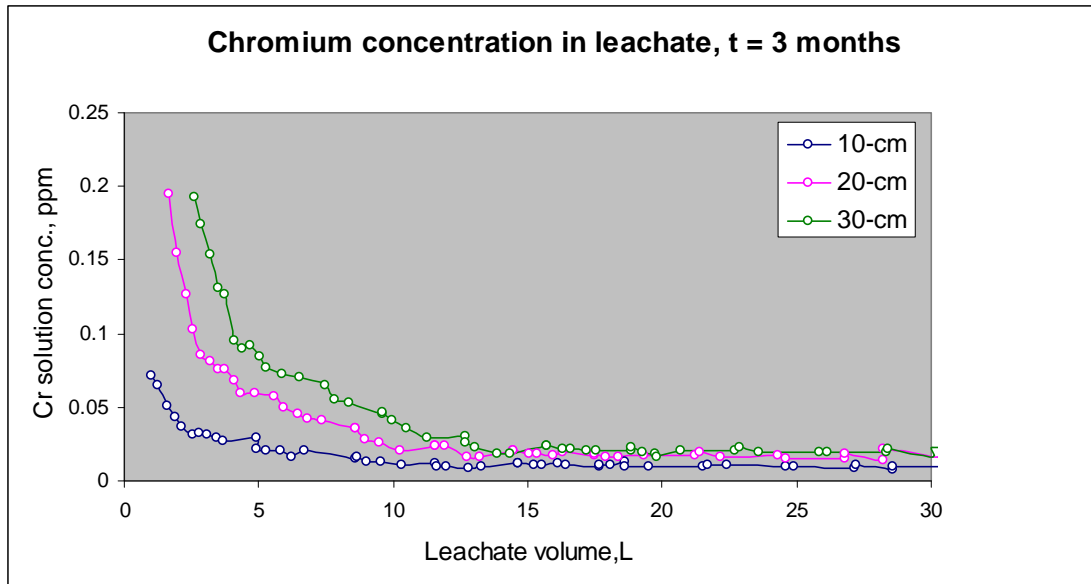
בעוד שריכוז הכרום בתמיסת התשטיף בכל נפח תשטיף נתון עלה עם אורך העמודה (ציור 7), לאורך העמודה לא היתה השפעה על ריכוזו בתשטיף כאשר מציגים את נפח התשטיף במונחים של נפחי נקבובים (Pore volume) (ציור 8). לעובדה זו יש חשיבות גדולה בהערכת ריכוז הכרום בתשטיף העובר דרך אפר פחם מרחף במטמנה. ניתן לפיכך להעריך את ריכוז הכרום במי הנקז בתחתית הערמה אם ידועה הצפיפות המדומה של שכבת האפר (בהנחה שהיא אחידה בכל נפח הערמה) ובהנחה שזרימת המים היא חד מימדית.



ציור 8 : ריכוז הכרום בתשטיף שעבר דרך האפר שלא נחשף לאטמוספירה לפני תהליך השטיפה כתלות בנפחי הנקבובים של התשטיף ובאורך עמודת אפר הפחם.

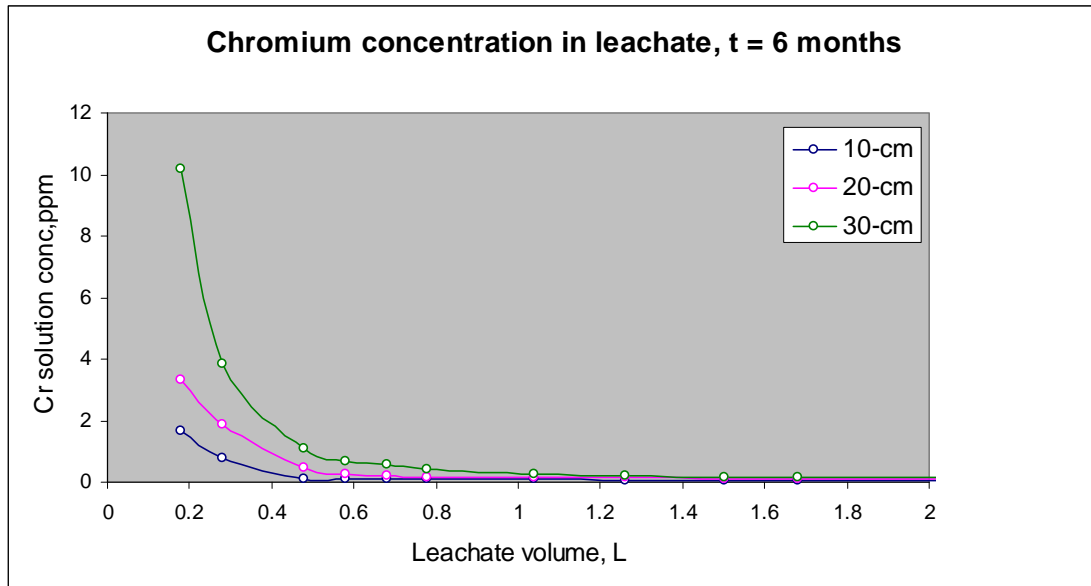
ריכוזי הכרום בתשטיפים העוברים דרך האפר אחרי חשיפתו לאטמוספירה במשך 3 חודשים כתלות בנפח התשטיף ובאורך העמודה נתונים בציור 9. ריכוז הכרום בתחילת השטיפה היה קרוב לזה שהיה בתשטיף שעבר את אפר הפחם שלא נחשף לאטמוספירה (ציור 7) אך ירד באופן תלול יותר עם עלית נפח התשטיף. ריכוז הכרום בכל נפח תשטיף נתון היה הנמוך ביותר בעמודה הקצרה והוא עלה עם אורך העמודה. עובדה זו מעידה שריכוז הכרום בתמיסה לא הגיע למצב עמיד (או שווי משקל) כאשר מים מזוקקים עוברים דרך שכבת האפר לאורך 30 ס"מ גם כאשר האפר עבר "הזדקנות" במשך 3 חודשים.

בניגוד לבורון, לפחיתה שהיתה ל- pH לערך שבין 9-10 לא היתה השפעה כמעט על התמוססות הכרום בהשוואה לנתונים שהתקבלו עבור האפר שלא נחשף לאטמוספירה. גם במקרה זה כמו במקרה של האפר שלא נחשף לאטמוספירה, לאורך העמודה לא היתה השפעה על ריכוז הכרום בתשטיף כאשר מציגים את נפח התשטיף במונחים של נפחי נקבובים (Pore volume) (הציור אינו מוצג).



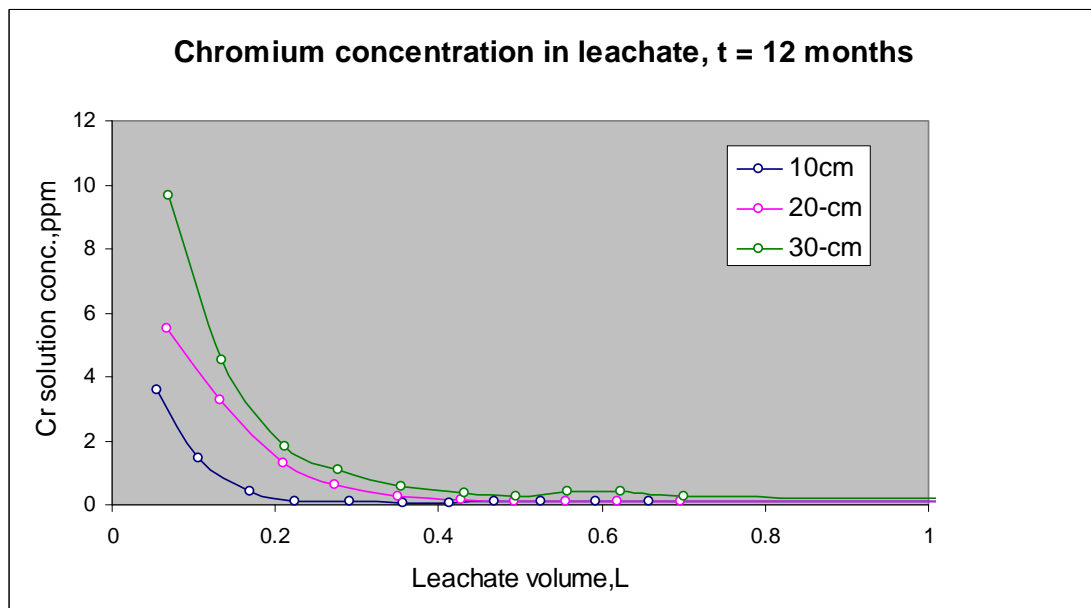
ציור 9: ריכוז הכרום בתשטיף שעבר דרך האפר לאחר שנחשף לאטמוספירה במשך 3 חודשים לפני תהליך השטיפה כתלות בנפח התשטיף ובאורך עמודת אפר הפחם.

ריכוזי הכרום בתשטיפים העוברים דרך האפר אחרי חשיפתו לאטמוספירה במשך 6 חודשים כתלות בנפח התשטיף ובאורך העמודה נתונים בציור 10. גם כאן התקבלה תמונה דומה לזו שהתקבלה לאחר "הזדקנות" של 3 חודשים אלא שריכוז הכרום בתשטיף בתחילת השטיפה היה גבוה בהרבה מזה שהיה באפר שנחשף לאטמוספירה במשך 3 חודשים. גם במקרה זה העליה נבעה מירידת ה-pH שחלה עם חשיפתו הארוכה יותר של אפר הפחם לאטמוספירה (ציור 1). לאורך העמודה לא היתה השפעה על ריכוז הכרום בתשטיף כאשר מציגים את נפח התשטיף במונחים של נפחי נקבובים (Pore volume) (הציור אינו מוצג).



ציור 10: ריכוז הכרום בתשטיף שעבר דרך האפר לאחר שנחשף לאטמוספירה במשך 6 חודשים לפני תהליך השטיפה כתלות בנפח התשטיף ובאורך עמודת אפר הפחם.

המשך תהליך "ההזדקנות" (חשיפת האפר לאטמוספירה במשך שנה) השפיע באופן מתון יותר על ריכוז הכרום בתשטיפים (ציור 11) בהשוואה לחשיפת האפר לאטמוספירה במשך 6 חודשים (ציור 10). הדעיכה בריכוזים היתה מהירה יותר בהשוואה למערכת שנחשפה לאטמוספירה במשך 6 חודשים. גם כאן, כמו במקרים הקודמים, ריכוז הכרום בתשטיף לא הושפע מאורך עמודת האפר כאשר מציגים את נפח התשטיף במונחים של נפחי נקבובים (Pore volume) (הציור אינו מוצג).



ציור 11: ריכוז הכרום בתשטיף שעבר דרך האפר לאחר שנחשף לאטמוספירה במשך 12 חודשים לפני תהליך השטיפה כתלות בנפח התשטיף ובאורך עמודת אפר הפחם.

כמות הכרום שנשטפה מעמודות אפר הפחם המרחף ליחידת מסה של אפר פחם מרחף במהלך השטיפות מובא בטבלה 4. כמות זו חושבה מתוך השטח מתחת לעקומות לכל אורך השטיפה עבור כל אחת מעמודות אפר הפחם המרחף.

טבלה 4 : כמות הכרום שנשטפה מעמודות אפר הפחם המרחף.

כמות הכרום שנשטפה מאפר פחם מרחף בעמודה, מ"ג לק"ג אפר			תקופת החשיפה לאטמוספירה בחודשים
אורך עמודה 30 ס"מ	אורך עמודה 20 ס"מ	אורך עמודה 10 ס"מ	
14.4	15.1	10.6	0
5.0	5.8	5.3	3
4.7	5.7	8.4	6
5.4	7.4	5.2	12

נתונים אלה מעידים על כך ש"הזדקנות" אפר הפחם עם חשיפתו לאטמוספירה מפחיתה את מידת זמינותו כתוצאה מכליאתו של חלק מהכרום באפר הפחם החלה במהלך התהליכים המתרחשים בזמן "ההזדקנות" (שינויים מינרלוגיים ושקיעתו של הגיר).

מתוצאות אלה ניתן להסיק את המסקנות הבאות :

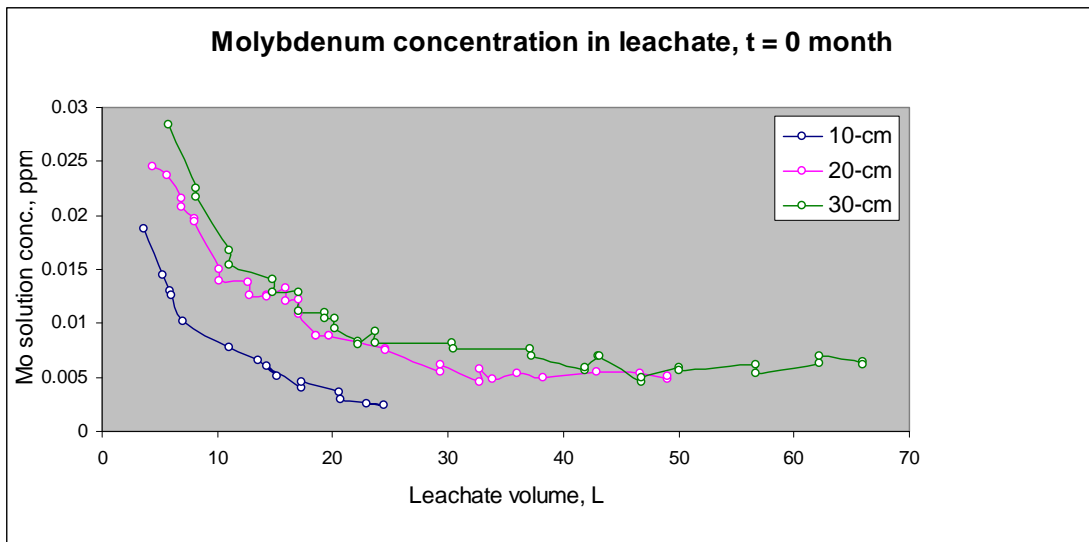
1. השפעת אורך העמודה וחשיפת האפר לאטמוספירה על התמוססות הכרום דומה לזו של הבורן.
2. לאורך העמודה לא היתה השפעה על כמות הכרום שנשטפה ליחידת מסה של אפר פחם מרחף,
3. כמות הכרום שנשטפה ליחידת מסה של אפר פחם מרחף שלא נחשף לאטמוספירה היה קרוב לזה שהתקבל בעבודתו של רשף (1998) עבור פחם מדרום אפריקה (10.4 מ"ג לקילוגרם אפר פחם מרחף, טבלה 2).
4. כמויות הכרום שנשטפו היו קרובות אחת לשניה (שוונות נמוכה) לכל זמני החשיפה לאטמוספירה מעבר ל-3 חודשים ובכל שלשת אורכי העמודות (ממוצע של 5.9 מ"ג כרום לקילוגרם אפר). כמות הכרום שנשטפה ליחידת מסה של אפר פחם מרחף שנחשף לאטמוספירה (מעל 3 חודשים) היתה נמוכה יותר (בכ- 56%) מזה שהתקבלה מאפר הפחם שלא נחשף לאטמוספירה (13.4 מ"ג כרום לקילוגרם אפר – הערך הממוצע של כל העמודות שהכילו אפר מרחף שלא היה חשוף לאטמוספירה, טבלה 4). חשוב לציין שריכוזו בתשטוף הבא במגע עם אפר הפחם המרחף היה הנמוך ביותר בשלבי "ההזדקנות" הראשוניים (חשיפת האפר לאטמוספירה עד 3 חודשים).

5. פחיתה ב- pH לערכים בסביבות 10 אינה גורמת עדין לעליה בהתמוססות כרום בהשוואה ל- pH 13.

6. אפר הפחם המרחף עובר תהליכים מינרלוגיים כשהוא בא במגע עם מים המכילים גז דו תחמוצת הפחמן מסיס. חשוב לציין שתהליכים אלה גורמים לפחיתה במוליכות ההידראולית של אפר הפחם עד להאטמות מוחלטת. מכאן, שהתוצאות שהתקבלו בניסוי הן בחזקת ה- "Worst Case".

מוליבדנום

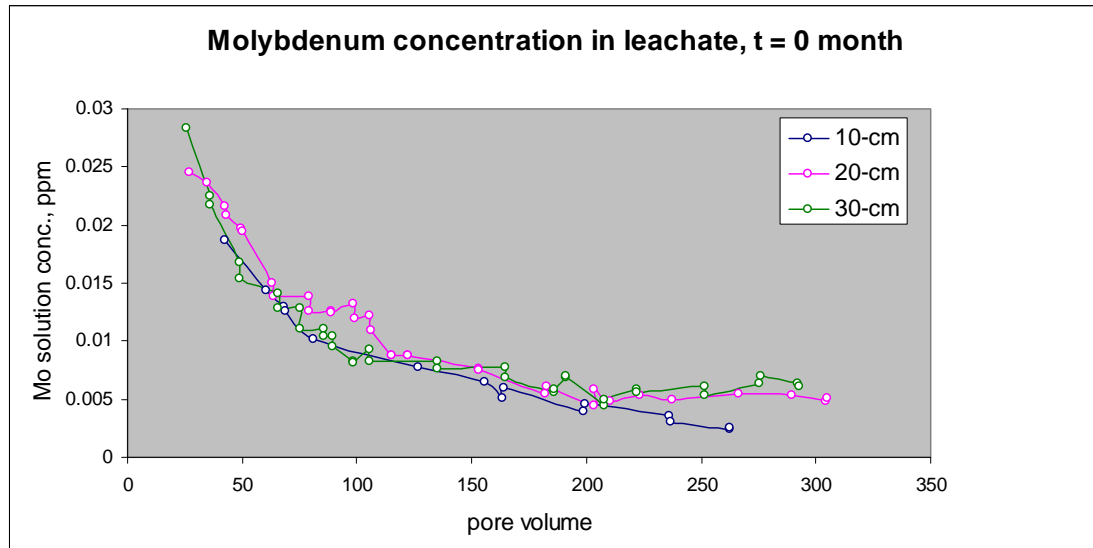
ריכוזי המוליבדנום בתשטיפים העוברים דרך האפר לפני חשיפתו לאטמוספירה כתלות בנפח התשטיפ ובאורך העמודה נתונים בציר 12. בדומה לכרום, ריכוז המוליבדנום בתחילת השטיפה היה נמוך יחסית באופן כללי והוא ירד עם עליית נפח התשטיפ. ריכוז המוליבדנום בכל נפח תשטיפ נתון היה הנמוך ביותר בעמודה הקצרה והוא עלה עם אורך העמודה. עובדה זו מעידה שריכוז המוליבדנום בתמיסה לא הגיע למצב עמיד (או שווי משקל) כאשר מים מזוקקים עוברים דרך שכבת האפר לאורך 30 ס"מ. מאחר שמהירות זרימת המים היתה איטית (20 מ"מ לשעה), נראה שריכוז המוליבדנום בתמיסה אינו נשלט במנגנון התמוססות של מלח קשה תמס. התמוססות המוליבדנום היתה קטנה יחסית משום שה-pH היה גבוה מאוד (ציר 1).



ציר 12: ריכוז המוליבדנום בתשטיפ שעבר דרך האפר שלא נחשף לאטמוספירה לפני תהליך השטיפה כתלות בנפח התשטיפ ובאורך עמודת אפר הפחם.

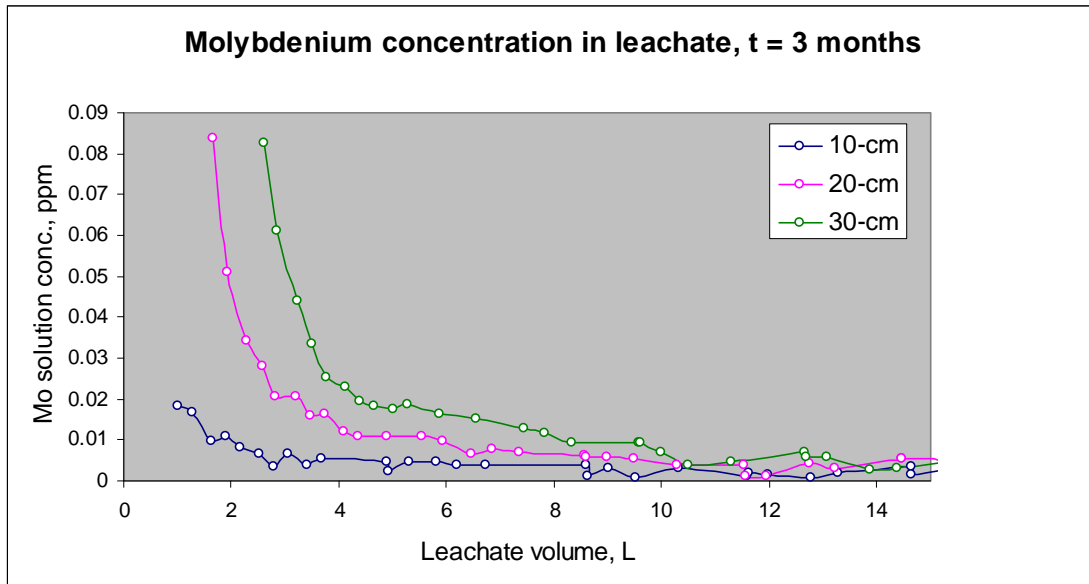
בעוד שריכוז המוליבדנום בתמיסת התשטיפ בכל נפח תשטיפ נתון עלה עם אורך העמודה (ציר 12), לאורך העמודה לא היתה השפעה על ריכוזו בתשטיפ כאשר מציגים את נפח התשטיפ במונחים של נפחי נקבובים (Pore volume) (ציר 13). לעובדה זו יש חשיבות גדולה בהערכת ריכוז המוליבדנום בתשטיפ העובר דרך אפר פחם מרחף במטמנה. ניתן לפיכך להעריך את ריכוז

אפר הפחם המרחף עובר תהליכים מינרלוגיים כשהוא בא במגע עם מים המכילים גז דו תחמוצת הפחמן מסיס. חשוב לציין שתהליכים אלה גורמים לפחיתה במוליכות ההידראולית של אפר הפחם עד להאטמות מוחלטת. מכאן, בדומה לבורון וכרום, התוצאות שהתקבלו בניסוי הן בחזקת ה- "Worse Case".



ציור 13: ריכוז המוליבדנום בתשטיף שעבר דרך האפר שלא הובא במגע עם האטמוספירה לפני תהליך השטיפה כתלות בנפחי הנקבובים של התשטיף ובאורך עמודת אפר הפחם.

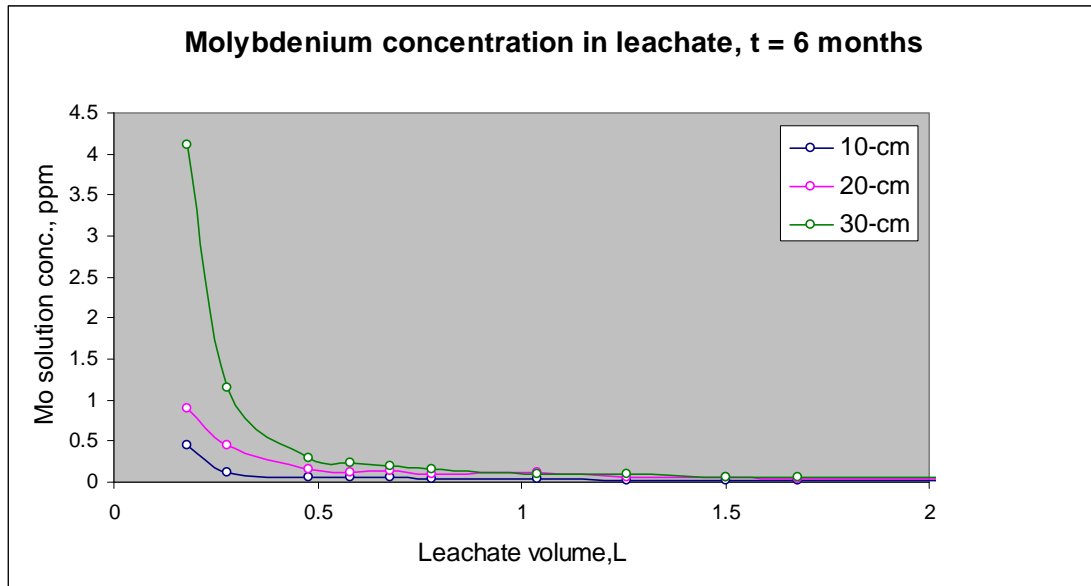
ריכוזי המוליבדנום בתשטיפים העוברים דרך האפר אחרי חשיפתו לאטמוספירה במשך 3 חודשים כתלות בנפח התשטיף ובאורך העמודה נתונים בציור 14. ריכוז המוליבדנום בתחילת השטיפה היה גבוה באופן משמעותי מזה שהיה בתשטיף שעבר את אפר הפחם שלא נחשף לאטמוספירה (ציור 12) והוא ירד באופן תלול יותר עם עליית נפח התשטיף. ריכוז המוליבדנום בכל נפח תשטיף נתון היה הנמוך ביותר בעמודה הקצרה והוא עלה עם אורך העמודה. עובדה זו מעידה שגם ריכוז המוליבדנום בתמיסה לא הגיע למצב עמיד (או שווי משקל) כאשר מים מזוקקים עוברים דרך שכבת האפר לאורך 30 ס"מ גם כאשר האפר עבר "הזדקנות" במשך 3 חודשים. העליה בריכוז המוליבדנום בתשטיף בהשוואה לנתונים שהתקבלו עבור האפר שלא נחשף לאטמוספירה נובעת מהירידה המשמעותית ב-pH עם חשיפת אפר לפחם המרחף לאטמוספירה במשך 3 חודשים (ציור 1). גם במקרה זה כמו במקרה של האפר שלא נחשף לאטמוספירה, לאורך העמודה לא היתה השפעה על ריכוז המוליבדנום בתשטיף כאשר מציגים את נפח התשטיף במונחים של נפחי נקבובים (Pore volume) (הציור אינו מוצג).



ציור 14: ריכוז המוליבדנום בתשטיף שעבר דרך האפר לאחר שנחשף לאטמוספירה במשך 3 חודשים לפני תהליך השטיפה כתלות בנפח התשטיף ובאורך עמודת אפר הפחם.

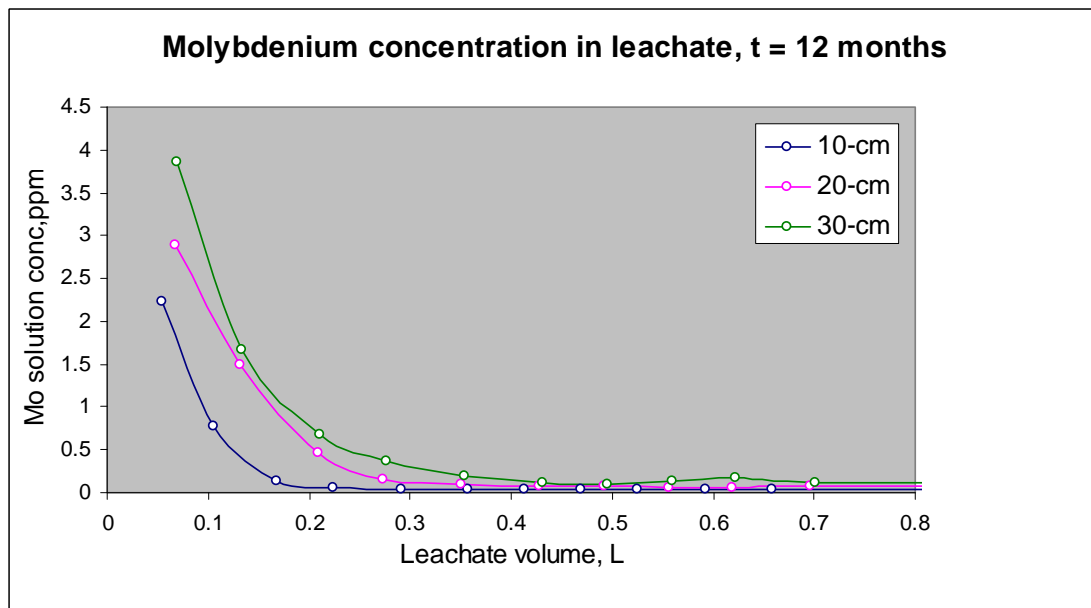
ריכוזי המוליבדנום בתשטיפים העוברים דרך האפר אחרי חשיפתו לאטמוספירה במשך 6 חודשים כתלות בנפח התשטיף ובאורך העמודה נתונים בציור 15. גם כאן התקבלה תמונה דומה לזו שהתקבלה לאחר "הזדקנות" של 3 חודשים אלא כאן, בדומה לבורון, ריכוז המוליבדנום בתשטיף בתחילת השטיפה היה גבוה בהרבה מזה שהיה באפר שנחשף לאטמוספירה במשך 3 חודשים. גם במקרה זה העליה נבעה מירידת ה-pH שחלה עם חשיפתו הארוכה יותר של אפר הפחם לאטמוספירה (ציור 1).

גם במקרה זה, כמו במקרה של האפר שלא נחשף לאטמוספירה והאפר שנחשף לאטמוספירה במשך 3 חודשים, לאורך העמודה לא היתה השפעה על ריכוז המוליבדנום בתשטיף כאשר מציגים את נפח התשטיף במונחים של נפחי נקבובים (Pore volume) (הציור אינו מוצג).



ציור 15: ריכוז המוליבדנום בתשטיף שעבר דרך האפר לאחר שנחשף לאטמוספירה במשך 6 חודשים לפני תהליך השטיפה כתלות בנפח התשטיף ובאורך עמודת אפר הפחם.

המשך תהליך "ההזדקנות" (חשיפת האפר לאטמוספירה במשך שנה) תרם לעלית ריכוז המוליבדנום בתשטיפים (ציור 16) בהשוואה לחשיפת האפר לאטמוספירה במשך 6 חודשים (ציור 15) אם כי באופן מתון יותר. עליה זו נובעת מהמשך ירידת ה-pH עד להשגת ערך קבוע ברמה נמוכה מ-9 (ציור 1) כתוצאה מהפיכת בסיס הסידן לגיר. גם כאן, כמו במקרים הקודמים, ריכוז המוליבדנום בתשטיף לא הושפע מאורך עמודת האפר כאשר מציגים את נפח התשטיף במונחים של נפחי נקבובים (Pore volume) (הציור אינו מוצג).



ציור 16: ריכוז המוליבדנום בתשטיף שעבר דרך האפר לאחר שנחשף לאטמוספירה במשך 12 חודשים לפני תהליך השטיפה כתלות בנפח התשטיף ובאורך עמודת אפר הפחם.

כמות המוליבדנום שנשטפה מעמודות אפר הפחם המרחף ליחידת מסה של אפר פחם מרחף במהלך השטיפות מובא בטבלה 5. כמות זו חושבה מתוך השטח מתחת לעקומות לכל אורך השטיפה עבור כל אחת מעמודות אפר הפחם המרחף.

טבלה 5: כמות המוליבדנום שנשטפה מעמודות אפר הפחם המרחף.

כמות המוליבדנום שנשטפה מאפר פחם מרחף בעמודה, מ"ג לק"ג אפר			תקופת החשיפה לאטמוספירה בחודשים
אורך עמודה 30 ס"מ	אורך עמודה 20 ס"מ	אורך עמודה 10 ס"מ	
2.10	2.37	1.36	0
1.42	1.55	1.02	3
1.35	1.67	2.15	6
2.24	2.64	2.28	12

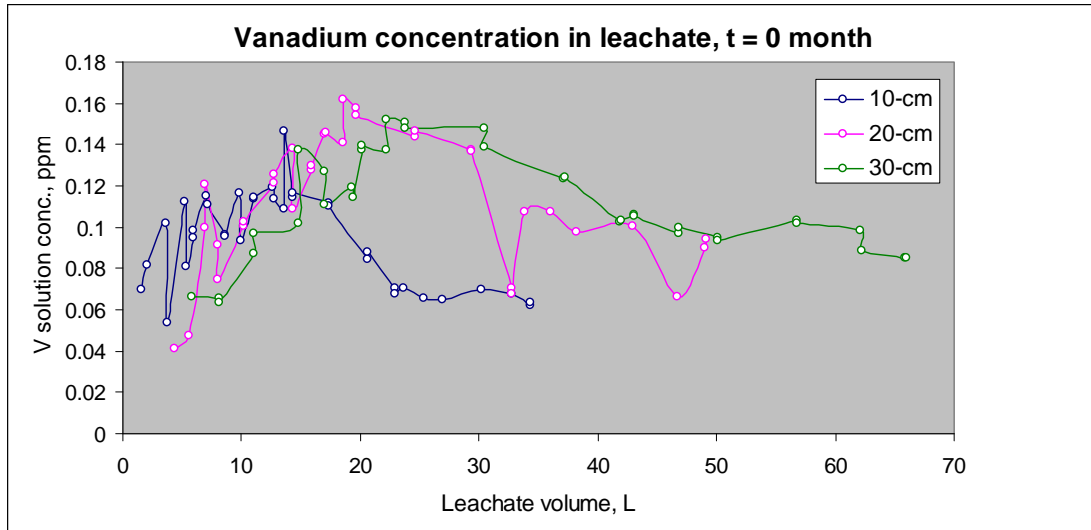
נתונים אלה מעידים על כך ש"הזדקנות" אפר הפחם עם חשיפתו לאטמוספירה לא הפחיתה את מידת זמינותו של המוליבדנום. המסקנה הנובעת מכך שרוב המוליבדנום המסיס נמצא בפני החלקיקים ולכן התהליכים המתרחשים בזמן "ההזדקנות" (שינויים מינרלוגיים ושקיעתו של הגיר) אינם משפיעים על כמות המוליבדנום הכוללת המתמוססת.

מתוצאות אלה ניתן להסיק את המסקנות הבאות:

1. לאורך העמודה לא היתה השפעה על כמות המוליבדנום שנשטפה ליחידת מסה של אפר פחם מרחף,
2. כמויות המוליבדנום ליחידת מסה של אפר שנשטפו, היו קרובות אחת לשניה (שוונות נמוכה) ללא תלות באורך העמודה ולזמן החשיפה לאטמוספירה לא היתה כל השפעה על ריכוזו בתמיסה (כולל אפר בכל שלשת אורכי העמודות (ממוצע של 1.85 מ"ג מוליבדנום לקילוגרם אפר).
3. אי הפחיתה בכמות המוליבדנום המסיסה עם החשיפת האפר לאטמוספירה מעידה שהמוליבדנום מצוי בשטחי הפנים החיצוניים של חלקיקי אפר הפחם ומסיסותו אינה תלויה ב-pH. מאחר שהשינויים המינרלוגיים החלים באפר החשוף לאטמוספירה גורמים לפחיתה במוליכות ההידראולית של אפר הפחם עד להאטמות מוחלטת, גם כאן התוצאות שהתקבלו הן בחזקת ה- "Worst Case".

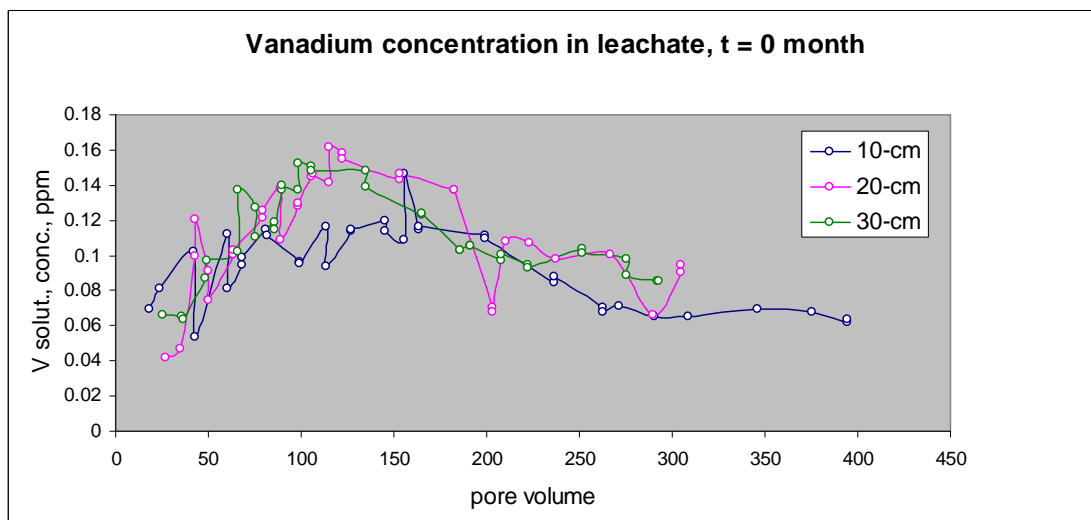
ונדיום

ריכוזי הונדיום בתשטיפים העוברים דרך האפר לפני חשיפתו לאטמוספירה כתלות בנפח התשטיפ ובאורך העמודה נתונים בציר 17. שלא בדומה ליתר היסודות, השפעת אורך העמודה על ריכוזי הונדיום בתמיסה היתה קטנה יותר.



ציר 17: ריכוזי הונדיום בתשטיפ שעבר דרך האפר שלא נחשף לאטמוספירה לפני תהליך השטיפה כתלות בנפח התשטיפ ובאורך עמודת אפר הפחם.

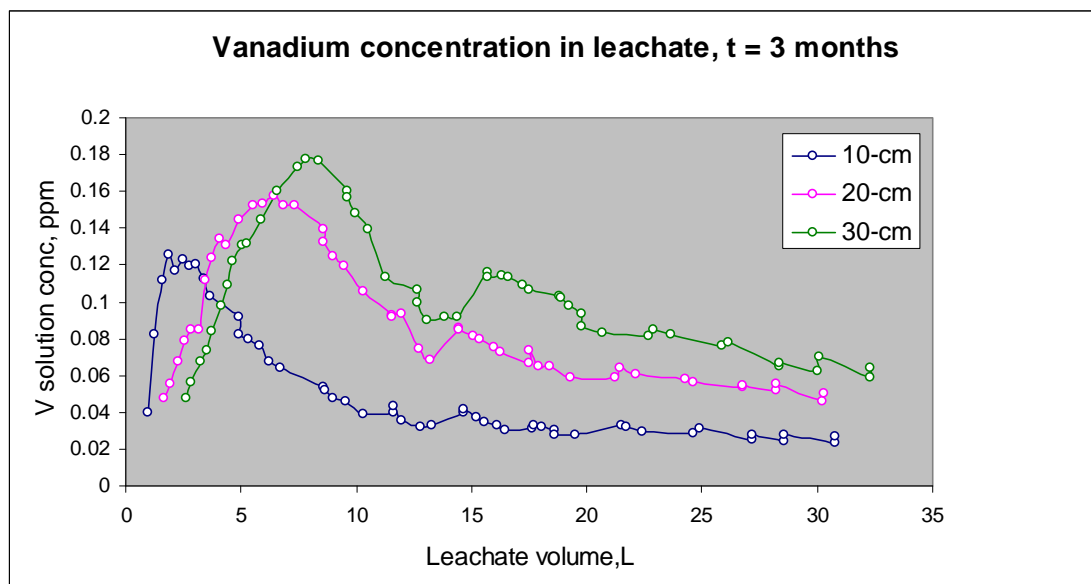
גם כאן, לאורך העמודה לא היתה כל השפעה על ריכוזי הונדיום בתשטיפ כאשר מציגים את נפח התשטיפ במונחים של נפחי נקבובים (Pore volume) (ציר 18). המסקנה המתקבלת מכך זהה לאלה שצויינו לגבי יתר היסודות (ראה למעלה).



ציר 18: ריכוזי הונדיום בתשטיפ שעבר דרך האפר שלא הובא במגע עם האטמוספירה לפני תהליך השטיפה כתלות בנפחי הנקבובים של התשטיפ ובאורך עמודת אפר הפחם.

ריכוזי הונדיום בתשטיפים העוברים דרך האפר אחרי חשיפתו לאטמוספירה במשך 3 חודשים כתלות בנפח התשטיפ ובאורך העמודה נתונים בציר 19. ריכוז הונדיום במהלך השטיפה היה קרוב מאוד לזה שהיה בתשטיפ מאפר הפחם שלא נחשף לאטמוספירה (ציר 17). ריכוז הונדיום בתשטיפ היה הנמוך בעמודה הקצרה והוא עלה עם אורך העמודה. עובדה זו מעידה שגם ריכוז הונדיום בתמיסה לא הגיע למצב עמיד (או שווי משקל) כאשר מים מזוקקים עוברים דרך שכבת האפר לאורך 30 ס"מ גם כאשר האפר עבר "הזדקנות" במשך 3 חודשים. למרות הירידה ב-pH לא הובחן שינוי משמעותי בריכוזי הונדיום בתשטיפים בהשוואה לאפר הפחם שלא נחשף לאטמוספירה (ציר 17).

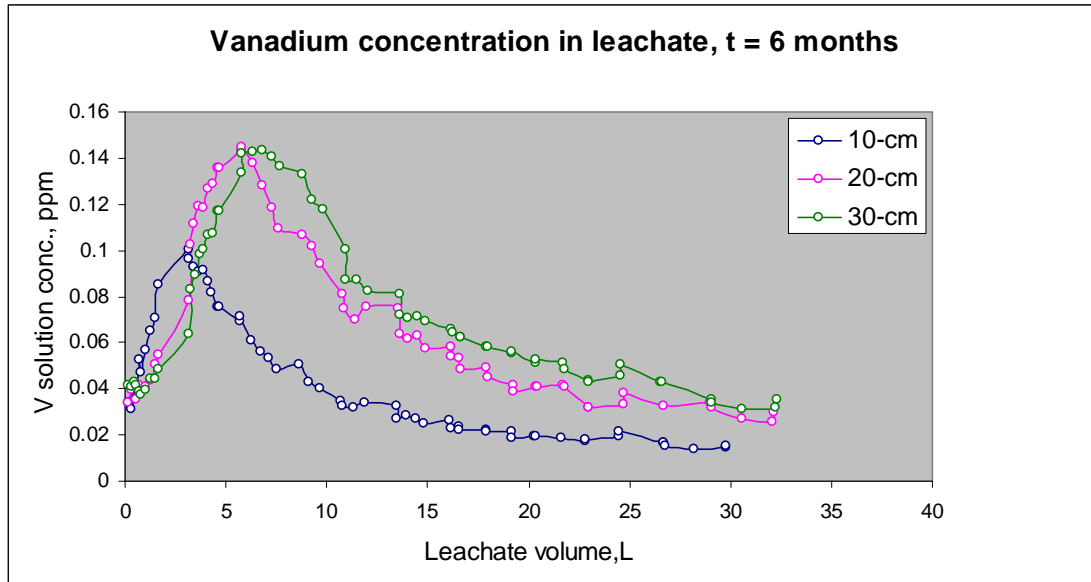
גם במקרה זה כמו במקרה של האפר שלא נחשף לאטמוספירה, לאורך העמודה לא היתה השפעה על ריכוז המוליבדנום בתשטיפ כאשר מציגים את נפח התשטיפ במונחים של נפחי נקובים (Pore volume) (הציר אינו מוצג).



ציר 19: ריכוז הונדיום בתשטיפ שעבר דרך האפר לאחר שנחשף לאטמוספירה במשך 3 חודשים לפני תהליך השטיפה כתלות בנפח התשטיפ ובאורך עמודת אפר הפחם.

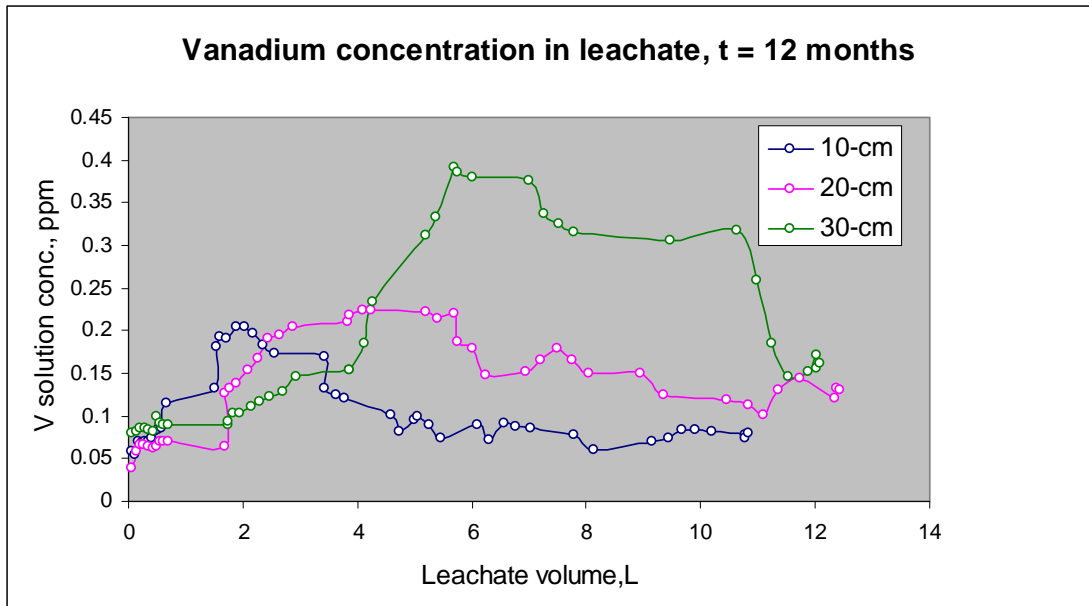
ריכוזי הונדיום בתשטיפים העוברים דרך האפר אחרי חשיפתו לאטמוספירה במשך 6 חודשים כתלות בנפח התשטיפ ובאורך העמודה נתונים בציר 20. גם כאן התקבלה תמונה דומה לזו שהתקבלה לאחר "הזדקנות" של 3 חודשים אלא בשונה מיתר היסודות, ריכוז הונדיום בתשטיפ היה דומה לזה שהתקבל באפר שנחשף לאטמוספירה במשך 3 חודשים. ריכוז הונדיום בתשטיפ היה הנמוך בעמודה הקצרה והוא עלה עם אורך העמודה. עובדה זו מעידה שגם ריכוז הונדיום בתמיסה לא הגיע למצב עמיד (או שווי משקל) כאשר מים מזוקקים עוברים דרך שכבת האפר לאורך 30 ס"מ גם כאשר האפר עבר "הזדקנות" במשך 6 חודשים. למרות הירידה ב-pH לא הובחן שינוי משמעותי בריכוזי הונדיום בתשטיפים בהשוואה לאפר הפחם שלא נחשף לאטמוספירה (ציר 17).

גם במקרה זה, כמו במקרה של האפר שלא נחשף לאטמוספירה והאפר שנחשף לאטמוספירה במשך 3 חודשים, לאורך העמודה לא היתה השפעה על ריכוז המוליבדנום בתשטיף כאשר מציגים את נפח התשטיף במונחים של נפחי נקבובים (Pore volume) (הציור אינו מוצג).



ציור 20: ריכוז הונדיום בתשטיף שעבר דרך האפר לאחר שנחשף לאטמוספירה במשך 6 חודשים לפני תהליך השטיפה כתלות בנפח התשטיף ובאורך עמודת האפר הפחם.

המשך תהליך "ההזדקנות" (חשיפת האפר לאטמוספירה במשך שנה) תרם לעלית ריכוז הונדיום בתשטיפים (ציור 21) בהשוואה לחשיפת האפר לאטמוספירה במשך 6 חודשים (ציור 20). עליה זו נובעת מירידת ה-pH עד להשגת ערך קבוע ברמה נמוכה מ-9 (ציור 1) כתוצאה מהפיכת בסיס הסידן לגיר. גם כאן, כמו במקרים הקודמים, ריכוז המוליבדנום בתשטיף לא הושפע מאורך עמודת האפר כאשר מציגים את נפח התשטיף במונחים של נפחי נקבובים (Pore volume) (הציור אינו מוצג).



ציור 21: ריכוז הוונדיום בתשטיף שעבר דרך האפר לאחר שנחשף לאטמוספירה במשך 12 חודשים לפני תהליך השטיפה כתלות בנפח התשטיף ובאורך עמודת אפר הפחם.

לסיכום

1. בעוד שריכוז היסודות האוקסיאניונים שנבחנו בתמיסת התשטיף בכל נפח תשטיף נתון עלה עם אורך העמודה, לאורך העמודה לא היתה השפעה על ריכוז הבורון בתשטיף כאשר מציגים את נפח התשטיף במונחים של נפחי נקבובים (Pore volume). לעובדה זו יש חשיבות גדולה בהערכת ריכוז יסודות אלה בתשטיף העובר דרך אפר פחם מרחף בערמה (במטמנה – לדוגמא). ניתן לפיכך להעריך את ריכוזם במי הנקז בתחתית הערמה אם ידועה הצפיפות המדומה של שכבת האפר (בהנחה שהיא אחידה בכל נפח הערמה) וערכי ה-pH.

2. אפר הפחם המרחף עובר תהליכים מינרלוגיים כשהוא בא במגע עם מים המכילים גז דו תחמוצת הפחמן מסיס. תהליכים אלה גורמים לפחיתה במוליכות ההידראולית של אפר הפחם עד להאטמות מוחלטת. מכאן, התוצאות שהתקבלו בניסוי הן בחזקת ה- "Worst Case".

3. שני גורמים משפיעים על פחיתה בריכוזם של האוקסיאניונים בתשטיף הבא במגע עם אפר הפחם: 1. pH גבוה (בתחום 10-13) ו-2. "הזדקנות" (למעט במקרה של מוליבדנום). הנתונים מעידים של-pH יש השפעה גדולה יותר בנפח תשטיף של מספר נפחי נקבובים ראשוניים. לפיכך, מיזעור הסיכון בשחרור אוקסיאניונים לתמיסת התשטיף במעבר מספר נפחי נקבובים בערמת אפר פחם מרחף ניתן להשגה אם מונעים את תהליך "ההזדקנות" (העדר מגע עם האטמוספירה - שמירה על pH מעל 10).

חשוב כאן לציין שבגלל המוליכות ההדראולית הנמוכה של אפר הפחם המרחף ופחיתתו הנוספת בעקבות תהליכי "ההזדקנות" בשכבה העליונה של ערמת אפר פחם שבאה במגע עם האטמוספירה, סביר להניח שנפח מי גשם שיעברו דרך ערמת האפר תהיה נמוכה בטווח של 1-2 נפחי נקבובים ואולי אף לא יגיעו לנפח נקבובים 1. כלומר מים לא יעברו אל מתחת לערמת האפר.

References

1. Carlson, C.L. and D.C. Adriano, 1993. Environmental impacts of coal combustion residues. *J. Environ. Qual.*, 22:227-247.
2. Corwin, D.L., S. Goldberg and A. David. 1999. Evaluation of a functional model for simulating boron transport in soil. *Soil Sci.*, 164:697-717.
3. Dhillon, K.S and S.K Dhillon. 1999. Adsorption-desorption reaction of selenium in some soils of India. *Geoderma*, 93:19-31.
4. Dhillon, S.K and K.S Dhillon. 2000. Selenium adsorption in soils as influenced by different anions. *Plant Nutr. Soil Sci.*, 163:577-582.
5. Dodus, M.J. and Warren, C.J. 1984. Weathering processes in relation to leachate properties of alkaline fly ash. *J. Environ. Qual.*, 13:530-538.
6. El-Mogazi, D., D.J. Lisk and L.H. Weinstein, 1988. A review of physical, chemical and biological properties of fly ash and effects on agricultural ecosystems. *Sci. Total. Environ.*, 74:1-37.
7. Elsewi, A.A., A.L. Page and S.R. Grimm, 1980. Chemical characterization of fly ash aqueous systems. *J. Environ. Qual.*, 9(3):424-428.
8. Fritz. S.J., and S.D. Hall. 1988. Efficacy of various sorbic media in attenuation of selenium. *J. Environ. Qual.*, 17(3):480-484.
9. Fulekar, H., and J.M. Dave. 1991. Release and behavior of Cr, Mn, Ni, and Pb, in a fly ash/soil/water environment: Column experiment. *Inter. J. Environ. Studies.*, 38: 281-296.

10. Goldberg.S.,and R.A.Glaubig. 1988. Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil-selenium. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52:954-958.
11. Goldberg.S.,and R.A.Glaubig. 1996. Molybdenum Adsorption on Oxides, Clay Minerals, and Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60:425-432.
12. Gutierrez, B., C. Pazos and J.Coca, 1993. Characterization and leaching of coal fly ash. *Waste Management. Res.*, 11:279-286.
13. Hansen L.D., and G.L. Fisher. 1980. Element distribution in coal fly ash particles. *Environ. Sci. and Tech.*, 14:1111.
14. Hingston F.J., A.M. Posner and J.P. Quirk, 1968. Anion adsorption by goethite. And gibbsite. I. The role of the proton in determining adsorption envelopes. *J. Soil. Sci.*, 23:177-192.
15. Hollis, J.F., R. Keren and M. Gal. 1988. Boron release and sorption by fly ash as affected by pH and particle size. *J. Environ. Qual.*, 117:181-184.
16. Keren R., and F. T. Bingham. 1985. Boron in water, soils and plants. A review chapter in: "Advances in Soil Science". (B.A. Stewart, ed.). pp. 229-276.
17. Keren R., and U. Mezuman. 1981. Boron adsorption by clay minerals using a phenomenological equation. *Clay and Clay Minerals*, 29:198-204.
18. Keren R.,and R. G. Gast. 1983. pH-Dependent boron adsorption by montmorillonite hydroxy-aluminum complexes., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47:1001-1004.
19. Mezuman, U. and **R. Keren**. 1981. Boron adsorption by soils using a phenomenological adsorption equation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45:722-726.
20. Mikkonen, A and J Tummavuori, 1993. Retention of vanadium (V), molybdenum (VI) and tungsten (VI) by kaolin. *Act Agric. Scand. B. Soil and Plant Sci.*, 43:11-15.

21. Mikkonen, A., and J. Tummavuori, 1994. Retention of vanadium (V) by three finish mineral soils. *Eur. J. Soi. Sci.*, 45:361-368.
22. Mohapatra, M and R. Rao, 2001. Some aspects of characterisation, utilisation and environmental effects of fly ash. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 76:9-26.
23. Murphy, L.S., and L.M. Walsh. 1972. Correction of micronutrient deficiencies with fertilizers. P. 347-387. In J.J. Mortvedt et al. (ed.) *Micronutrients in agriculture*. SSSA, Madison, WI.
24. Neal, R.H. and G. Sposito. 1989. Selenate adsorption on alluvial soils. *Soil Sci Soc. Am. J.*, 53:70-74.
25. Page, A.L., A.A. Wlseewi, and I.R. Straughan. 1979. Physical and chemical properties of fly ash from coal-fired power plants with reference to environmental impacts. *Residue Rev.*, 71:83-120.
26. Parfitt, R.L, 1978. Anion adsorption by soils and soil material. *Adv. Agron.*, 30:1-50.
27. Parida K.M., B. Gorai, N.N. Das, and S.B. Rao, 1997. Studies on ferric oxide hydroxides: III. Adsorption of selenite (SeO_3^{2-}) on different forms of iron oxyhydroxides. *J. Colloid, Interface Sci.*, 185:355-362.
28. Phung, H.T., H.V. Lam, A.L. Page and L.J. Lund. 1979. The practice of leaching boron and soluble salts from fly ash – amended soils. *Water, Air and Pollution*, 12:247-254.
29. Phung H.T., L.J. Lund, A.L. Page and G.R. Bradford. 1979. Trace elements in fly ash and their release in water and treated soils. *J. Environ. Qual.*, 8:171-175.
30. Quinn, T.R. 1985. Chemical speciation of selenium in fly ash. Ph.D. Dissertation. University of California. Riverside, CA, USA.
31. Singh, M., N. Singh and P.S. Relan. 1981. Adsorption and desorption of selenite and selenate selenium on different soil. *Soil Sci*, 132(2):134-141.

32. Van Der Hoek E.E., and R.N.J. Comans. 1996. Modeling Arsenic and Selenium leaching from acidic fly ash by sorption on iron(Hydr)oxide in the fly ash matrix. *Environ. Sci. Technol.*, 30:517-523.
33. Van der Sloot H.A., E.E. Van der Hoek, G.J.de Groot and R.H.J. Comans. 1992. Classification of pulverised coal ash: Part 1. Leaching behavior of coal fly ash. Netherlands Energy Research Foundation ENC, Petten, The Netherlands.
34. רשף. ג. 1998. השפעת אפר פחם מרחף על זיהום קרקע ומקורות מים ביסודות קורט. עבודת גמר לקבלת תואר מוסמך. אוניברסיטה העיברית, ירושלים.