

اثر عمل آوری بتن در محیط حاوی آلاینده نفت خام بر پارامترهای ریزساختاری و درشت ساختاری بتن

محمد امیری *

دانشیار گروه مهندسی عمران، دانشگاه هرمزگان.

حدیث کریمی

دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی عمران، دانشگاه هرمزگان.

چکیده

حضور گسترده صنایع پتروشیمی و پالایشگاه‌های نفتی در مناطق مختلف جهان، موجب شده بسیاری از سازه‌های بتنی در مجاورت آلاینده‌های آلی قرار گیرند، این مجاورت می‌تواند بر پارامترهای مقاومتی و دوام بتن تأثیرگذار باشد. بر این اساس هدف این مقاله تأثیر عمل آوری و مجاورت بتن در محیط‌های حاوی آلاینده نفت خام و تأثیر آن بر دوام و مقاومت بتن از منظر ریزساختاری است. در این پژوهش حدود ۳۶۰ نمونه بتنی ارزیابی شده است. نمونه‌ها به مدت ۱۲ ماه در امولسیون‌های حاوی ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲/۵، ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ درصد نفت خام عمل آوری شده و آزمایش مقاومت فشاری در سنین ۱، ۳، ۷، ۲۸، ۹۰ و ۳۶۵ روز روی نمونه‌ها انجام شد، همچنین تغییرات ضریب نفوذپذیری نیز بررسی شده است. برای بررسی ریزساختاری از آزمایش تصاویر میکروسکوپ الکترونیکی روبشی (SEM) و برای تجزیه و تحلیل ساختاری از آزمایش طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) استفاده شده است. همچنین آزمایش پراش پرتو ایکس (XRD) برای بررسی تشکیل محصولات هیدراتاسیون، در محیط‌های آلوده به نفت خام و آنالیز ساختار بلورین مواد انجام شده است. بر اساس نتایج حاصل شده، مقاومت نمونه‌های عمل آوری شده در امولسیون‌های نفت خام نسبت به نمونه شاهد وابسته به میزان غلظت امولسیون است. مقاومت فشاری نمونه‌های عمل آوری شده در امولسیون با غلظت ۱۰۰٪ نفت خام بعد از گذشت ۳۶۵ روز نسبت به نمونه شاهد حدود ۴۱٪ کاهش یافته است و مقاومت فشاری نمونه از ۴۱ MPa به ۲۴ MPa و ضریب نفوذپذیری نمونه از 10^{-7} cm/h به 10^{-6} cm/h رسید. در واقع بر اساس تصاویر SEM، آنالیز XRD و نتایج EDX، عمل آوری بتن در محیط آلوده به آلاینده آلی نفت خام با افزایش تشکیل اترینگایت و تخریب نانوساختار C-S-H در اثر حمله ترکیبات گوگردی خطرناک، باعث کاهش مقاومت فشاری و دوام بتن و افزایش ضریب نفوذپذیری در بتن شده است.

واژه‌های کلیدی: ریزساختار، XRD، SEM، C-S-H، نفت خام.

* نویسنده مسئول: amirii@hormozgan.ac.ir

۱- مقدمه

بتن و کاهش ویژگی‌های مقاومتی بتن می‌شود. بتن تولیدشده در مناطقی که نفت خام مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرد می‌تواند تغییرات قابل توجهی در خواص بتن به دلیل آلودگی به نفت خام و فرآورده‌های ایجاد کند [۱۱]. نفت خام یا فرآورده‌های آن با نفوذ به ساختار بتن بر مقاومت فشاری و ویژگی‌های ظاهری تأثیر منفی دارند [۱۲، ۱۳].

وجود آلاینده‌ها و درجه آن به‌عنوان یکی از مهم‌ترین عوامل تأثیرگذار بر مقاومت فشاری بتن محسوب می‌شود [۱۴]. سازه‌های بتنی در معرض نفت و فرآورده‌های آن آسیب‌های قابل توجهی را نشان می‌دهند، که اغلب یکپارچگی ساختار بتن را به خطر می‌اندازد و باگذشت زمان بزرگ شدن ترک‌ها در اثر نشست نفت و فرآورده‌های آن به درون ماتریس خمیر سیمان را نتیجه می‌دهد [۱۵]. وجود فرآورده‌های نفتی در مجاورت بتن علاوه بر جلوگیری از تکمیل فرایند هیدراتاسیون سیمان، باعث کاهش مقاومت فشاری و در نتیجه کاهش مدول الاستیسیته بتن می‌شود [۹].

Zhang و همکاران (۲۰۱۰) تأثیر نامطلوب فرآورده‌های نفتی را بر خمیر سیمان تأیید کردند [۱۶]. Zena و همکاران (۲۰۱۷) بیان کردند بتن معمولی در معرض آلاینده نفتی بیشترین کاهش مقاومت فشاری را دارند [۱۷]. Salih و همکاران (۲۰۱۹) بیان کردند، کاهش مقاومت فشاری بتن در معرض فرآورده‌های نفتی احتمالاً به دلیل گسترش منافذ ژل و پخش اجزای هیدراتاسیون جامد ناشی از نفوذ محصولات نفتی به ریزساختار بتن است که منجر به کاهش نیروهای چسبندگی و ماتریس خمیر سیمان می‌شود [۱۸]. Hafad (۲۰۲۰) بیان کردند، کاهش مقاومت فشاری بتن در معرض فرآورده‌های نفتی به دلیل نفوذ فرآورده نفتی به ریزساختار بتن است [۱۹]. Omar و همکاران (۲۰۲۲) نیز کاهش مقاومت فشاری و افزایش جذب آب در نمونه‌های بتن آلوده به فرآورده‌های نفتی مشاهده کردند [۲۰]. Nikookar و همکاران (۲۰۲۳) بیان کردند، آلاینده‌های نفتی تأثیر مخربی بر فرایند هیدراتاسیون سیمان و رشد مقاومت فشاری دارند [۲۱].

سازه‌های بتنی در سراسر جهان و به‌خصوص در صنایع در مجاورت آلاینده‌های نفتی قرار می‌گیرند. لذا لازم است تا در طراحی سازه‌های بتنی اثر مجاورت کوتاه‌مدت و درازمدت بتن با مواد نفتی و تأثیر آن بر مقاومت و دوام بتن بررسی شود [۲۲].

به دلیل حضور مراکز تولید آلودگی‌های نفتی در استان هرمزگان،

نفت خام و فرآورده‌های آن از جمله کالاهای راهبردی و حیاتی برای اکثر کشورهای جهان محسوب می‌شود [۱]. به دلیل افزایش تقاضای جهانی برای محصولات نفتی، اکتشاف نفت و تولید فرآورده‌های آن به‌طور گسترده‌ای افزایش یافت تا این تقاضا را برآورده کند و با این افزایش، تهدید محیط‌زیست به‌طور قابل توجهی توسط نشست نفت افزایش یافته است [۲]. از طرف دیگر نفت و فرآورده‌های آن از مواد پرکاربرد در اکثر کشورهای جهان محسوب شده و مخازن نگهداری و سازه‌های بتنی در تماس با آن‌ها از سازه‌های راهبردی محسوب می‌شوند. علاوه بر آن بیشتر سکوها و اسکله‌های نفتی که بیشتر از بتن ساخته شده‌اند، در تماس با نفت و مشتقات آن هستند [۳].

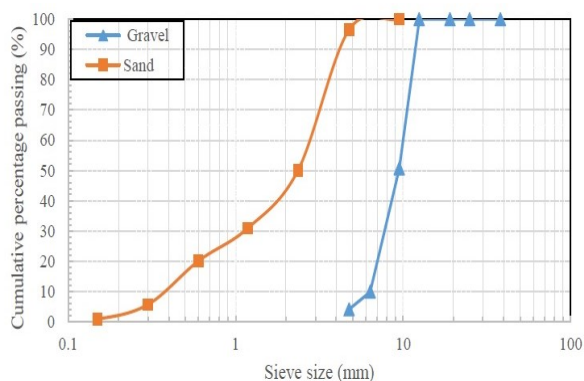
نفت خام از اتم‌های کربن و هیدروژن، همراه با ناخالصی‌های جزئی مانند گوگرد، نیتروژن و اکسیژن تشکیل شده است [۴]. فرآورده‌های نفت خام به‌ویژه فرآورده‌های سوختی مانند بنزین، گازوئیل و نفت سفید نیز حاوی مقداری از این ناخالصی‌ها است [۵]. یکی از مواردی که در مورد انواع نفت خام و فرآورده‌های آن صادق است مقادیر گوگرد متفاوت است، مقدار گوگرد موجود بر خواص نفت خام تأثیر می‌گذارد و بسته به میزان گوگرد موجود، نفت خام می‌تواند کم‌ویسید باشد [۶، ۷].

بتن از پرکاربردترین مواد مهندسی در جهان است که با آب، سیمان و سنگ‌دانه‌های طبیعی تولید می‌شود. نسبت آب به سیمان (W/C)، درجه تراکم، نوع سیمان، عیار سنگ‌دانه، روش اختلاط، محل قرارگیری، شرایط عمل‌آوری و وجود آلاینده‌ها عوامل مؤثر بر مقاومت فشاری بتن هستند و بر عملکرد مکانیکی و دوام بتن سیمانی تأثیر می‌گذارد [۸، ۹].

ترکیبات گوگردی اثر تهاجمی بر مواد پایه سیمان دارند. فرسودگی بتن در معرض نفت خام و فرآورده‌های آن با ترکیبات گوگردی زیاد موجب تخریب ماتریس خمیر سیمان می‌شود. معمولاً واکنش‌های شیمیایی بین بتن و ترکیبات گوگردی منجر به انبساط بتن می‌شود. این انبساط تهدیدی برای دوام طولانی‌مدت بتن است زیرا باعث افزایش حجم با تشکیل ساختار سوزنی شکل و مخرب اترینگایت می‌شود که عامل اصلی انبساط و تخریب در بتن است [۳، ۱۰].

مجاورت بتن با نفت و فرآورده‌های نفتی منجر به آسیب به ساختار

ارائه شده است. در یک محیط کارگاهی مصالح مطابق طرح اختلاط ابتدا توزین شد، سپس با استفاده از میکسر نمونه مورد نظر ساخته شده و در قالب‌های استاندارد به ابعاد $15 \times 15 \times 5$ سانتی متر ریخته شده است، نمونه ساخته شده طی سه نوبت در قالب ریخته شده و متراکم شد. نمونه‌ها را پس از ۲۴ ساعت از قالب خارج کرده سپس ۴۰ عدد از آن‌ها را به عنوان نمونه‌های شاهد برای مقایسه مقاومت فشاری در حوضچه آب و باقی نمونه‌ها برای ارزیابی تأثیر درصدهای ۰، ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲/۵، ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ نفت خام بر مقاومت فشاری و ریزساختار نمونه‌ها طی مدت ۱، ۳، ۷، ۲۸، ۹۰ و ۳۶۵ روز در امولسیون‌های آلاینده آلی نگهداری شدند [۲۵].



شکل ۱- منحنی دانه‌بندی مصالح سنگی مصرفی (شن و ماسه)

در طرح اختلاط مورد استفاده برای نمونه‌های سیمانی نسبت آب به سیمان ۰/۴۸ در نظر گرفته شد. آب استفاده شده برای ساخت نمونه‌ها، آب شرب با $pH=7/5$ است. در طراحی نمونه‌های بتن با سیمان پرتلند مدول نرمی مطابق با استاندارد ASTM C204-07، ۳/۲ و بتن بدون هوا در نظر گرفته شد [۲۶]. برای انجام آزمایش مقاومت فشاری نمونه‌ها مطابق استاندارد ASTM C39 در دمای آزمایشگاهی و بر اساس طرح اختلاط جدول (۳) ساخته شد [۲۵].

برای انجام آزمایش مقاومت فشاری از جک بتن شکن دیجیتالی اتوماتیک شرکت آزمون استفاده شد. سرعت انجام بارگذاری برای تست مقاومت فشاری برای نمونه‌های $5 \times 5 \times 5$ سانتی متری، 75 kg/Sec و نمونه‌های $15 \times 15 \times 15$ سانتی متری 300 kg/Sec است.

احتمال آلودگی محیط عمل آوری بتن در این مناطق بسیار زیاد است. از این رو در این پژوهش تلاش شده است به ارزیابی اثر عمل آوری در محیط‌های آلوده به آلاینده‌های آلی بر پارامترهای ریزساختار و درشت ساختار بتن با نگرش بر فرایند هیدراتاسیون سیمان پرداخته شود. لازم به ذکر است آلاینده آلی مورد استفاده در این پژوهش نفت خام است.

۲- مواد و روش‌ها

در این پژوهش برای ساخت نمونه‌های بتنی از سیمان پرتلند تیپ II، تهیه شده از شرکت سیمان هرمزگان استفاده شد. آنالیز شیمیایی سیمان پرتلند تیپ II از طریق آنالیز XRF تهیه و در جدول (۱) ارائه شده است.

برای بررسی آثار آلاینده آلی نفت خام، امولسیون با استفاده از مخلوط کردن با آب شرب تهیه شده است از مقادیر ۰، ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲/۵، ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ درصد نفت خام (تهیه شده از پالایشگاه‌های شهر بندرعباس) استفاده شد. برخی از مشخصات فیزیکی نفت خام در جدول (۲) ارائه شده است. نفت خام کشورهای حاشیه خلیج فارس معمولاً دارای سولفور متوسط تا سنگین است که به طور کلی دارای گوگرد زیادی است (بیشتر از ۱/۰ درصد جرمی) [۳].

میزان گوگرد در نفت خام مصرفی در این پژوهش ۱/۴۶ درصد جرمی است. ویسکوزیته^۱ نفت خام ۳/۸ c.St است. گوگرد بیشتر به شکل سولفید و سولفات یافت شد [۲۳]. علاوه بر آن نفت خام حاوی هیدروژن سولفید (H_2S) به میزان ۸۶ ppm است، هیدروژن سولفید یکی از مهم‌ترین آلاینده‌های خطرناک در نفت خام است.

سنگ‌دانه‌های مصرفی در این پژوهش شامل شن و ماسه است. ماسه با اندازه دانه بین ۴/۷۵ تا ۰/۰۷۵ میلی متر و شن شکسته با اندازه دانه بین ۹/۵ تا ۴/۷۵ میلی متر است. منحنی دانه‌بندی شن و ماسه مورد استفاده بر اساس استاندارد ASTM C33 در شکل (۱) ارائه شده است [۲۴].

برای رسیدن به اهداف پژوهش طرح اختلاط مناسب بر اساس آیین‌نامه بتن ایران (آبا) و استاندارد ASTM در جدول (۳)

¹ Viscosity

جدول ۱- مشخصات شیمیایی سیمان پرتلند تیپ II

Type	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	L.O.I
Cement II	22.00	5.30	4.00	65.00	0.70	0.50	2.50	2.50

جدول ۲- برخی مشخصات فیزیکی نفت خام

Materials	Density (kg/cm ³)	Viscosity (c.St)	Flash point (°C)	Total Sulphur (wt%)	H ₂ S (ppm)	Spontaneous Ignition Degree (°C)	Boiling point (°C)
Crude Oil	820	3.8	37-65	1.46	86	220	Less than 285

جدول ۳- طرح اختلاط بتن باسیمان پرتلند تیپ II

Constituents	Cement (kg/m ³)	Water (kg/m ³)	Gravel (kg/m ³)	Sand (kg/m ³)	W/C	Fineness Modulus
Concrete	300	144	960	800	0.48	3.2

مدل D8 advance ساخت شرکت Bruker کشور آلمان تهیه شده است. برای بررسی و تجزیه و تحلیل ساختاری و خصوصیات شیمیایی نمونه‌های بتنی، آزمایش طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) برای نمونه‌ها در سن ۹۰ روز انجام شده است. آزمایش‌های انجام شده در این پژوهش بر اساس استاندارد ASTM انجام شده است. شایان ذکر است کلیه آزمایش‌های ریزساختاری (SEM، XRD و EDX) در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه شیراز انجام گرفته است.

آزمایش نفوذپذیری نمونه‌ها مطابق با استاندارد DIN1048-5 پس از رسیدن به سن ۲۸ و ۳۶۵ روزه انجام شد [۲۷]، آزمون‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای 110 ± 5 درجه سلسیوس خشک شدند. نمونه‌ها پس از توزین در محفظه دستگاه جای گرفتند و به مدت ۲۴ ساعت تحت فشار ۱۲bar قرار گرفتند. پس از خارج کردن نمونه‌ها از محفظه دستگاه، دوباره توزین شده و سپس به کمک جک بتن شکن از وسط شکافته شدند و به کمک کولیس، عمق نفوذ آب در بتن اندازه‌گیری شده است. به علت نفوذپذیری کم بتن، ضریب نفوذپذیری بتن با استفاده از عمق نفوذ آب در درون نمونه بتنی محاسبه شده است [۲۸].

۳- بحث و بررسی نتایج

۳-۱- تأثیر آلاینده‌های آلی بر محصولات هیدراتاسیون سیمان

در شکل‌های (۲) و (۳) منحنی پراش پرتو ایکس (XRD) و تغییرات شدت قله‌های هیدرات سلیکات کلسیم (C-S-H)، هیدروکسید کلسیم (CH) و اترینگایت نمونه‌های بتنی عمل‌آوری شده در غلظت‌های مختلف آلودگی نفت خام (۰٪، ۲۵٪، ۵۰٪ و ۱۰۰٪) و نمونه شاهد در سن ۹۰ روز ارائه شده است.

شکل (۲) منحنی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های عمل‌آوری شده در امولسیون با غلظت‌های مختلف نفت خام را نشان می‌دهد. بر اساس منحنی‌های پراش اشعه ایکس نانوساختار هیدرات سلیکات کلسیم (C-S-H)، هیدروکسید کلسیم (CH) و ساختار مخرب اترینگایت (Et) در همه نمونه‌ها تشکیل شده است، علاوه بر آن کانی کوارتز (Q) و کریستوبالیت (C) هم در نمونه‌ها مشاهده شده است. بر اساس نتایج شدت قله C-S-H و

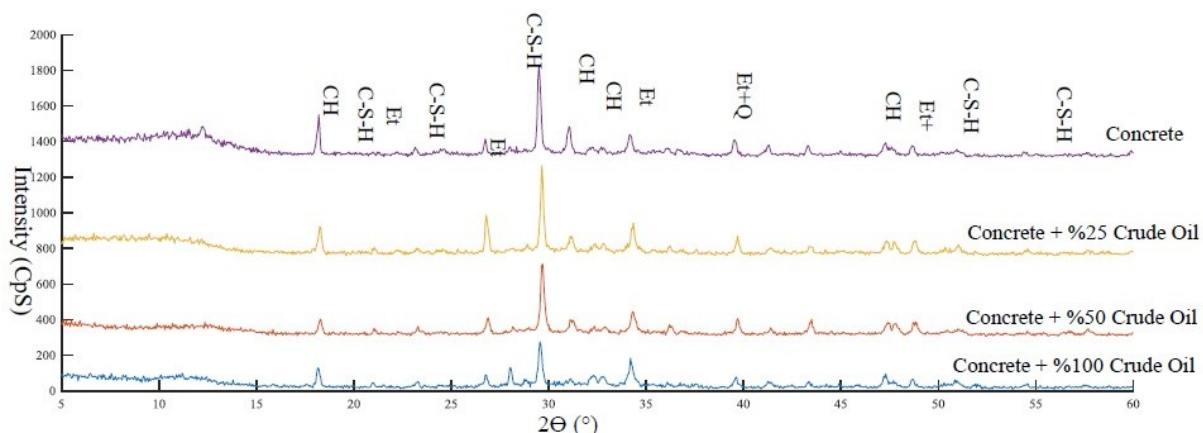
جهت بررسی ریزساختاری آزمون‌ها از آزمایش تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آزمون ارزیابی پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شده است. آزمون‌ها پس از رسیدن به سن ۹۰ روزه به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شدند. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بر روی نمونه‌های بتن به اندازه ۲ میلی‌متر، با ولتاژ ۲۰kV، وضوح ۵ میکرومتر و بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ برابر مورد ارزیابی قرار گرفت. نمونه‌ها قبل از قرار دادن در زیر میکروسکوپ الکترونی روبشی با پالادیوم طلا به ضخامت ۱۰ نانومتر پوشانده شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی آزمون‌ها توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونیکی روبشی مدل TESCAN-Vega3 ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک تهیه شده است. همچنین طیف پراش پرتو ایکس بر روی نمونه‌های پودر شده بتن با اسکن ۲θ و محدوده ۵ تا ۶۰ درجه مورد ارزیابی قرار گرفت. آزمایش پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ تحت تأثیر درصدهای مختلف آلودگی تغییر یافته است. قابل ذکر است شدت قله XRD یک فاز به مقدار آن فاز در ماتریس خمیر سیمان بتن مربوط می شود [۲۹].

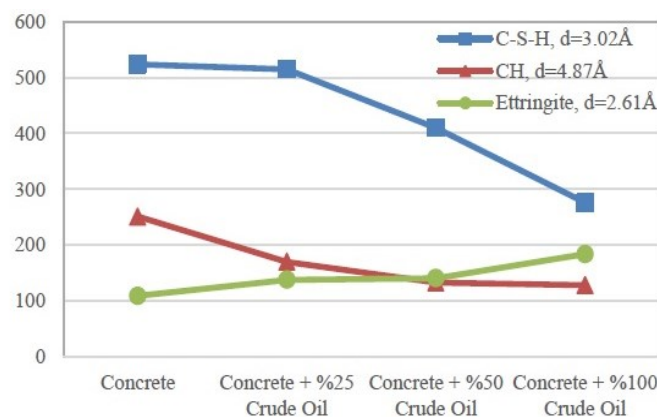
حداکثر قله های نانوساختار C-S-H در فاصله $d_{001}=3/02\text{\AA}$ مشاهده شد. علاوه بر آن دو قله در فواصل $d_{001}=4/24\text{\AA}$ و $d_{001}=1/62\text{\AA}$ مشاهده شد [۲۹،۳۰]. شدت قله نانوساختار C-S-H نمونه شاهد در حدود $d_{001}=3/02\text{\AA}$ CpS ۵۲۴ است. شدت قله نانوساختار C-S-H برای نمونه های عمل آوری شده در غلظت های ۲۵٪، ۵۰٪ و ۱۰۰٪ نفت خام در ترتیب حدود ۵۱۵ CpS، ۴۱۰ CpS و ۲۷۶ CpS است. شدت

قله نانوساختار C-S-H در نمونه های عمل آوری شده در غلظت های ۲۵٪، ۵۰٪ و ۱۰۰٪ نفت خام در ترتیب حدود ۴۷ و ۲۱ و ۲ درصد کاهش یافته است.

قله اصلی هیدروکسید کلسیم $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (پرتلندیت (CH))، محصول هیدراتاسیون سیمان در فاصله $d_{001}=4/87\text{\AA}$ ظاهر شده است [۳۰]. شدت قله هیدروکسید کلسیم نمونه شاهد حدود CpS ۲۵۱ است. شدت قله هیدروکسید کلسیم (CH) برای نمونه های عمل آوری شده در غلظت های ۲۵٪، ۵۰٪ و ۱۰۰٪ نفت خام در فاصله $d_{001}=4/87\text{\AA}$ به ترتیب حدود CpS ۱۷۰، CpS ۱۴۱ و CpS ۱۲۸ است.



شکل ۲- منحنی پراش پرتو ایکس نمونه های نگهداری شده در امولسیون حاوی درصدهای مختلف نفت خام و نمونه شاهد بعد از ۹۰ روز عمل آوری، CH: هیدروکسید کلسیم، Et: اترینگایت، Q: کوارتز، C: کریستوبالیت، C-S-H: هیدرات سیلیکات کلسیم



شکل ۳- تغییرات شدت قله های هیدرات سیلیکات کلسیم (C-S-H)، هیدروکسید کلسیم (CH) و اترینگایت (Ettringite)، نمونه های نگهداری شده در امولسیون حاوی درصدهای مختلف نفت خام

حداکثر قله مربوط به اترینگایت در فاصله $d_{001}=2/61\text{\AA}$ مشاهده شد [۳۱]. حداکثر شدت قله اترینگایت برای نمونه شاهد حدود CpS ۱۰۹ است. شدت قله اترینگایت برای نمونه های عمل آوری شده در غلظت های ۲۵٪، ۵۰٪ و ۱۰۰٪ نفت خام در فاصله ترتیب حدود ۳۹، ۴۲ و ۸۶ درصد افزایش یافته است.

حداکثر قله مربوط به اترینگایت در فاصله $d_{001}=2/61\text{\AA}$ مشاهده شد [۳۱]. حداکثر شدت قله اترینگایت برای نمونه شاهد حدود CpS ۱۰۹ است. شدت قله اترینگایت برای نمونه های عمل آوری شده در غلظت های ۲۵٪، ۵۰٪ و ۱۰۰٪ نفت خام در فاصله

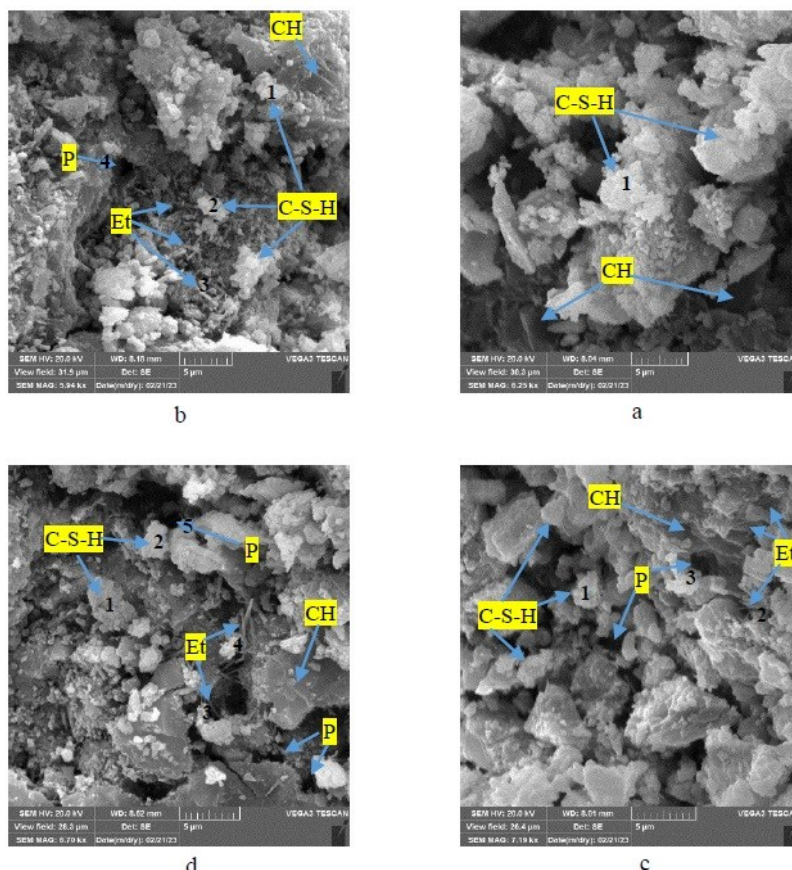
بر اساس نتایج ارائه شده در شکل‌های (۲) و (۳) محتوای هیدروکسید کلسیم و نانوساختار C-S-H در نمونه‌های عمل آوری شده در امولسیون حاوی غلظت‌های مختلف آلایند آلی نفت خام نسبت به نمونه شاهد کاهش یافته است. نانوساختار هیدرات سیلیکات کلسیم (C-S-H) از محصولات اصلی فرایند هیدراتاسیون خمیر سیمان است و نقش مهمی در کسب مقاومت و دوام بتن دارد [۲۴]. نانوساختار C-S-H در معرض آلایند آلی نفت خام به علت حضور ترکیبات گوگردی خطرناک و هیدروژن سولفید تخریب شده است. این تخریب می‌تواند باعث کاهش مقاومت و دوام بتن شود [۲۵].

نتایج آزمایش پراش پرتو ایکس، کاهش شدت قله نانوساختار C-S-H و افزایش شدت قله اترینگایت در نمونه‌های عمل آوری شده در غلظت‌های مختلف نفت خام نسبت به نمونه شاهد را نشان می‌دهد. در واقع نتایج آزمایش پراش پرتو ایکس نشان‌دهنده تخریب

شیمیایی نانوساختار C-S-H و CH در معرض نفت خام می‌باشد. این تخریب مربوط به واکنش بین یون‌های سولفات موجود در نفت خام با ترکیبات هیدروکسید کلسیم و مونوسولفات موجود در خمیر سیمان و تشکیل اترینگایت است، که حمله سولفاتی نام دارد. تشکیل اترینگایت با انبساط همراه بوده و فشار ناشی از این انبساط، موجب ایجاد ریز ترک‌هایی در خمیر سیمان می‌شود. بنابراین انتظار می‌رود عمل آوری بتن در محیط‌های آلوده به نفت خام باعث کاهش مقاومت فشاری و افزایش نفوذپذیری بتن شود [۳۲-۳۴].

۲-۳- ریخت‌شناسی نمونه‌ها در امولسیون آلایند آلی

تصاویر میکروسکوپ الکترونیکی روبشی (SEM) نمونه‌های بتن عمل آوری شده در امولسیون با غلظت‌های مختلف آلایند آلی نفت خام و نمونه شاهد در سن ۹۰ روز در شکل (۴) ارائه شده است.

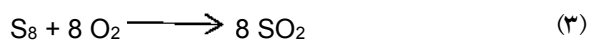
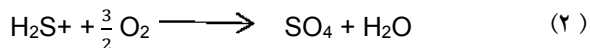
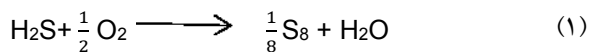


شکل ۴- تصاویر SEM نمونه‌های بتنی، (a) نمونه شاهد عمل آوری شده در آب شرب، (b) نمونه عمل آوری شده در امولسیون حاوی ۲۵٪ نفت خام، (c) نمونه عمل آوری شده در امولسیون حاوی ۵۰٪ نفت خام، (d) نمونه عمل آوری شده در امولسیون حاوی ۱۰٪ نفت خام، C-S-H: هیدرات سیلیکات کلسیم، CH: هیدروکسید کلسیم، Et: اترینگایت، P: منافذ

در نقطه ۳ حدود ۲/۷۱ میکرومتر و مساحت سطح حفره بتن در نقطه ۴ حدود ۲/۲۹ میکرومتر مربع می‌باشد.

شکل (۴- c) مورفولوژی نمونه عمل آوری شده در امولسیون با غلظت ۵۰٪ نفت خام را نشان می‌دهد. نانو ساختار مقاومتی (C-S-H) وجود دارد، مساحت سطح نانو ساختار C-S-H در نقطه ۱ حدود ۵/۱۸ میکرومتر مربع است که نسبت به نمونه شاهد کاهش داشته است. همچنین ساختار اترینگایت و سنگ گچ در این نمونه تشکیل شده ولی ساختار غالب نیست. طول ساختار سوزنی اترینگایت در نقطه ۲ حدود ۲/۷۱ میکرومتر و مساحت سطح حفره بتن در نقطه ۳ حدود ۲/۸۸ میکرومتر مربع می‌باشد.

شکل (۴- d) مورفولوژی نمونه عمل آوری شده در امولسیون با غلظت ۱۰۰٪ نفت خام را نشان می‌دهد. تصاویر نشان دهنده تشکیل ساختار مخرب اترینگایت و سنگ گچ، افزایش بلورهای CH و کاهش نانو ساختار اسفنجی شکل C-S-H است. نقاط تاریک موجود در تصاویر SEM منافذ و حفره‌های سطح بتن را نشان می‌دهد. مساحت سطح نانو ساختار C-S-H در نقطه ۱ و ۲ حدود ۱۲/۴۲ و ۵/۷۸ میکرومتر مربع می‌باشد. طول ساختار سوزنی اترینگایت در نقطه ۳ و ۴ به ترتیب حدود ۳/۱۳ و ۳/۲۷ میکرومتر و مساحت سطح حفره بتن در نقطه ۵ حدود ۲/۳۸ میکرومتر مربع است. عمل آوری بتن در محیط آلوده به نفت خام منجر به ایجاد سنگ گچ به صورت کریستال‌های تخته‌ای و ساختار سوزنی شکل و مخرب اترینگایت در بتن به علت حضور ترکیبات گوگردی (به میزان ۱/۴۶ درصد جرمی) و هیدروژن سولفید (H₂S) (به میزان ۸۶ ppm) شده است. H₂S محلول در آب است، با اکسیژن ترکیب شده و مطابق با معادله (۱) تا (۶) به اسیدسولفوریک تبدیل می‌شود [۳۳، ۳۴].



یون‌های سولفات در حضور آب با هیدروکسید کلسیم و ترکیبات آلومینات کلسیم هیدراته خمیر سیمان وارد واکنش می‌شوند و مطابق با معادله (۷) و (۸) منجر به ایجاد سنگ گچ به صورت

بر اساس نتایج ارائه شده می‌توان مشاهده کرد ریزساختار بتن با افزایش غلظت امولسیون‌های نگهدارنده تغییر پیدا می‌کند.

شکل (۴- a) مورفولوژی نمونه شاهد عمل آوری شده در آب را نشان می‌دهد. تکامل فرایند هیدراتاسیون و رشد نانو ساختار اسفنجی شکل هیدرات سیلیکات کلسیم (C-S-H) باعث کاهش میزان تخلخل شده است و می‌توان انتظار داشت که مقاومت فشاری در این نمونه افزایش یابد [۳۵]، علاوه بر این پیوستگی در ریزساختار این نمونه مشاهده می‌شود. ترکیبات هیدروکسید کلسیم Ca(OH)₂ یا به اختصار CH در نمونه قابل مشاهده است. شکل CH معمولاً به صورت بلورهای شش‌وجهی مجزا است که به صورت صفحه‌ای بر اساس فضای موجود در خمیر سیمان تغییر می‌کند [۳۳]. مساحت سطح نانو ساختار C-S-H در نقطه ۱ حدود ۲۰۷ میکرومتر مربع می‌باشد. ترکیبات مخرب اترینگایت و گچ در نمونه مشاهده نمی‌شود.

در ترکیب آب با سیمان، سیلیکات‌ها و آلومینات‌های سیمان هیدراته شده و به تدریج سخت می‌شوند. سیلیکات‌های سیمان (C₂S و C₃S) اصلی‌ترین فعل و انفعال را با آب ایجاد می‌کنند و نانو ساختار هیدرات سیلیکات کلسیم (C-S-H) را تشکیل می‌دهند [۳۳]. نانو ساختار C-S-H حدود ۷۰٪ از حجم مواد جامد خمیر سیمان کاملاً هیدراته شده را تشکیل داده است و مهم‌ترین بخش هیدراتاسیون در تعیین خواص مکانیکی و مقاومتی بتن است. در مرحله شکل‌گیری نانو ساختار C-S-H ابتدا به صورت کریستال‌های ضعیف الیافی بوده است و با تکمیل شدن فرایند هیدراتاسیون به شکل توده منسجم در آمده است [۳۶، ۳۷].

شکل (۴- b تا ۴- d) ریخت‌شناسی (مورفولوژی) نمونه‌های عمل-آوری شده در امولسیون با غلظت‌های مختلف نفت خام را نشان می‌دهد. شکل (۴- b) مورفولوژی نمونه عمل آوری شده در امولسیون با غلظت ۲۵٪ نفت خام را نشان می‌دهد. در شکل (۴- b) نانو ساختار اسفنجی شکل (C-S-H) و بلورهای CH مشاهده می‌شود. به دلیل غلظت کم امولسیون، ساختار مقاومتی (C-S-H) بتن به طور کامل تخریب نشده و تشکیل ساختار سوزنی شکل اترینگایت و سنگ گچ به صورت کاملاً محدود در نمونه قابل مشاهده است. مساحت سطح نانو ساختار C-S-H در نقطه ۱ و ۲ حدود ۶/۱ و ۴/۲۷ میکرومتر مربع می‌باشد که نسبت به نمونه شاهد کاهش شدیدی داشته است. طول ساختار سوزنی اترینگایت

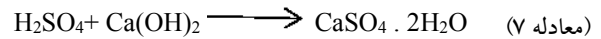
خام مانع از رشد محصولات اصلی هیدراتاسیون و در نهایت باعث کاهش نانوساختار C-S-H و بلورهای CH شده است. به‌طور کلی می‌توان بیان نمود، قرار گرفتن بتن در معرض آلاینده‌های آلی نفت خام موجب افزایش ساختار سوزنی شکل اترینگایت، کاهش بلورهای هیدروکسید کلسیم (CH) و کاهش نسبی مقادیر نانوساختار C-S-H در نمونه‌ها شده است که با نتایج حاصل از آزمایش پراش پرتو ایکس (XRD) در شکل‌های (۲) و (۳) همخوانی مناسبی دارد.

۳-۳- تجزیه و تحلیل ساختاری توسط نتایج EDX

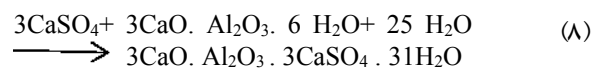
طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) یک روش تحلیلی برای تجزیه و تحلیل ساختاری یا خصوصیات شیمیایی نمونه است. شکل (۵) نتایج حاصل از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) را برای نمونه‌ها در سن ۹۰ روز نشان می‌دهد.

کریستال‌های تخته‌ای و ساختار سوزنی شکل اترینگایت می‌شود. تشکیل اترینگایت و سنگ گچ موجب انبساط حجمی و ترک‌خوردگی بتن می‌شود [۳۳].

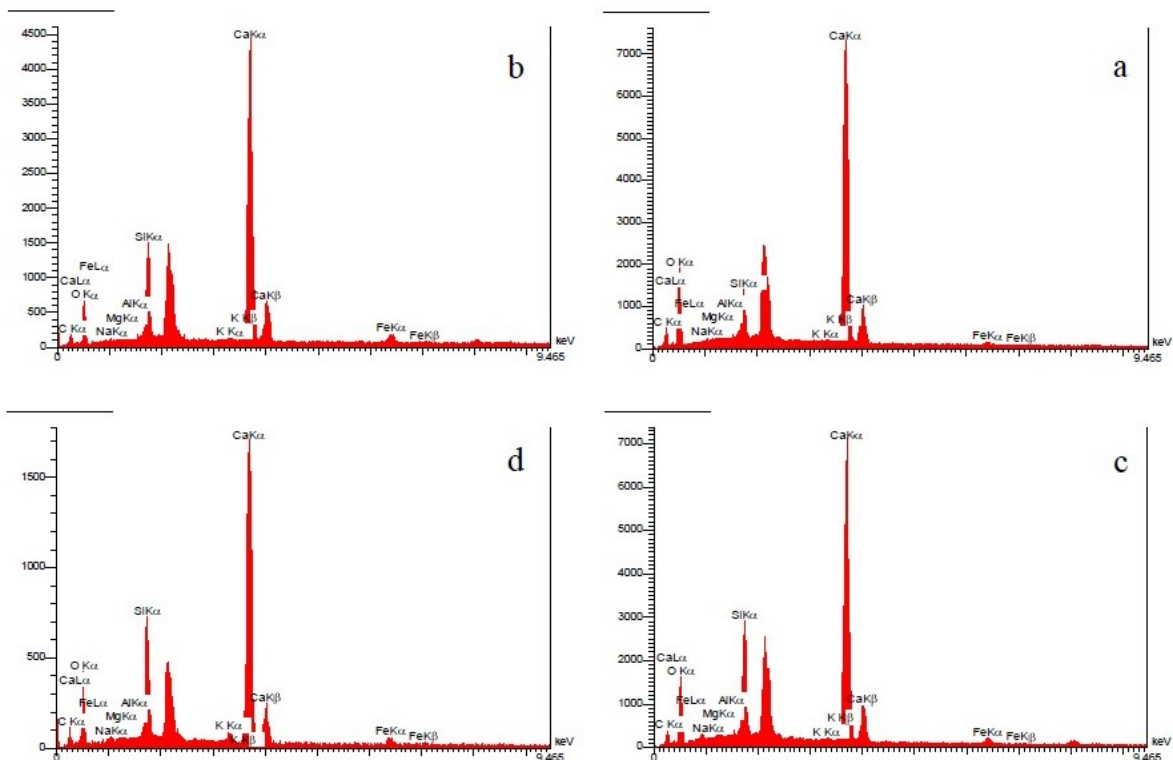
(الف) تشکیل گچ در طول هیدراتاسیون سیمان



(ب) تشکیل اترینگایت



تصاویر (۴-ا تا ۴-د) شاهدهی بر تشکیل کریستال‌های تخته‌ای شکل سنگ گچ، ساختار سوزنی شکل اترینگایت، کاهش سطح نانوساختار C-S-H و ایجاد منافذ و ریزترک در ساختار بتن عمل‌آوری شده در محیط آلوده به نفت خام در اثر تهاجم ترکیبات گوگردی خطرناک با گذشت زمان است. مطابق با نتایج XRD، به‌طور کلی عمل‌آوری در محیط‌های آلوده به آلاینده آلی نفت



شکل ۵- تصاویر EDX نمونه‌های بتنی، (a) نمونه شاهد عمل‌آوری شده در آب شرب، (b) نمونه عمل‌آوری شده در امولسیون حاوی ۲۵٪ نفت خام، (c) نمونه عمل‌آوری شده در امولسیون حاوی ۵۰٪ نفت خام، (d) نمونه عمل‌آوری شده در امولسیون حاوی ۱۰۰٪ نفت خام

شکل (۵-ا) الگوی EDX نمونه شاهد نگهداری شده در آب شرب را نشان می‌دهد. نسبت وزنی $\text{Ca}/(\text{Al}+\text{Si})$ و Ca/Si در نمونه شاهد به ترتیب برابر ۸/۰۵ و ۵/۴۳ است. این نسبت‌ها بیانگر این است که با تکمیل فرایند هیدراتاسیون رشد نانوساختار اسفنجی

امولسیون نفت خام باعث افزایش تخریب در نانوساختار C-S-H و کاهش نسبت مولی Ca/Si و $Ca/(Al+Si)$ شده است، که با نتایج حاصل از آزمایش XRD و SEM همخوانی مناسبی دارد.

۳-۴- بررسی تغییرات مقاومت فشاری نمونه‌ها

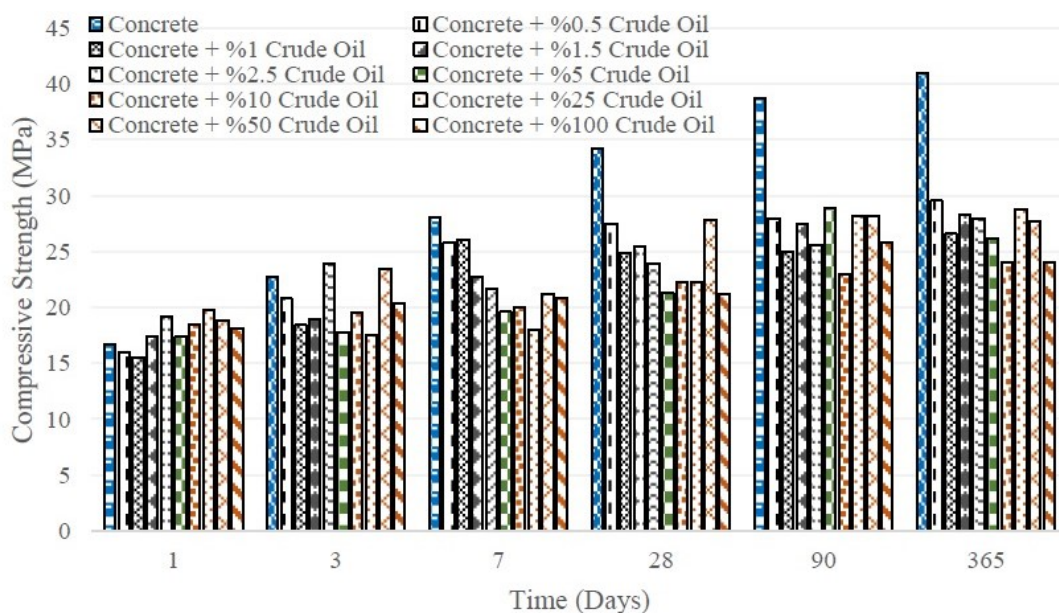
تغییرات مقاومت فشاری نمونه‌های بتنی عمل آوری شده در امولسیون با غلظت‌های مختلف آلاینده آلی نفت خام و نمونه شاهد در سن ۱، ۳، ۷، ۲۸، ۹۰ و ۳۶۵ روز در شکل (۶) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود به‌طور کلی با گذشت زمان به علت تکمیل فرآیند هیدراتاسیون، مقاومت فشاری نمونه شاهد افزایش می‌یابد. پس از ۱ روز عمل آوری در آب، مقاومت فشاری نمونه شاهد به $16/67 \text{ MPa}$ رسیده است. مقاومت فشاری این نمونه بعد از ۲۸ روز به $34/22 \text{ MPa}$ ، بعد از ۹۰ روز به $38/73 \text{ MPa}$ و بعد از ۳۶۵ روز به $40/94 \text{ MPa}$ رسیده است. نرخ رشد مقاومت فشاری نمونه‌های شاهد در طی ۱، ۳، ۷، ۲۸، ۹۰ و ۳۶۵ روز عمل آوری به ترتیب حدود ۲۲، ۱۳ و ۶ درصد است.

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۶) مقاومت فشاری نمونه‌ها در سن ۲۸، ۹۰ و ۳۶۵ روز عمل آوری در امولسیون حاوی ۵٪ نفت خام به ترتیب $21/28 \text{ MPa}$ ، $28/93 \text{ MPa}$ و $26/12 \text{ MPa}$ است. نمونه‌های عمل آوری شده در امولسیون حاوی ۵٪ نفت خام در ۲۸، ۹۰ و ۳۶۵ روز نسبت به نمونه شاهد به ترتیب ۳۷، ۲۵ و ۳۶ درصد کاهش مقاومت فشاری داشتند.

شکل هیدرات سیلیکات کلسیم C-S-H در نمونه‌ها افزایش پیدا کرده که باعث پر شدن حفره‌ها و منافذ در بتن و کاهش میزان تخلخل شده است [۳۵، ۳۸]. شکل (۵- b) الگوی EDX نمونه عمل آوری شده در امولسیون با غلظت ۲۵٪ نفت خام را نشان می‌دهد.

نسبت‌های Ca/Si و $Ca/(Al+Si)$ برابر $4/93$ و $3/73$ می‌باشد که نسبت به نمونه شاهد کاهش یافته است. بر این اساس می‌توان بیان نمود انجام واکنش هیدراتاسیون سیمان در نمونه عمل آوری شده در امولسیون با غلظت ۲۵٪ نفت خام نسبت به نمونه شاهد کاهش یافته است. با توجه به تصاویر SEM در این نمونه حمله سولفاتی به دلیل غلظت کم محلول، باعث تخریب ساختارهای مقاومتی بتن به‌طور کامل نشده است. شکل (۵- c) الگوی EDX نمونه عمل آوری شده در امولسیون با غلظت ۵۰٪ نفت خام را نشان می‌دهد. نسبت‌های Ca/Si و $Ca/(Al+Si)$ به‌دست آمده از نتایج آزمایش EDX برابر $4/07$ و $3/09$ است.

شکل (۵- d) الگوی EDX نمونه عمل آوری شده در امولسیون با غلظت ۱۰۰٪ نفت خام را نشان می‌دهد. نسبت‌های Ca/Si و $Ca/(Al+Si)$ به‌دست آمده از نتایج آزمایش EDX برابر $3/98$ و $3/01$ می‌باشد. با توجه به نتایج XRD و تصاویر SEM، با افزایش غلظت محلول نفت خام در اثر حمله ترکیبات گوگردی نانوساختار C-S-H از بین رفته و بنابراین نسبت مولی Ca/Si کاهش یافته است. نسبت‌های Ca/Si و $Ca/(Al+Si)$ در این نمونه به کمترین مقدار رسیده است. در واقع افزایش غلظت



شکل ۶- تغییرات مقاومت فشاری نمونه‌های نگهداری شده در امولسیون با غلظت‌های مختلف نفت خام

مقاومت فشاری نمونه‌ها در سن ۲۸، ۹۰ و ۳۶۵ روز عمل‌آوری در امولسیون حاوی ۱۰٪ نفت خام به ترتیب ۲۲/۹۵ MPa و ۲۲/۲۶ MPa است. نمونه‌های عمل‌آوری شده در امولسیون حاوی ۱۰٪ نفت خام در ۲۸، ۹۰ و ۳۶۵ روز نسبت به نمونه شاهد به ترتیب ۳۵، ۴۰ و ۴۱ درصد کاهش مقاومت فشاری داشتند. مقاومت فشاری نمونه‌ها در سن ۲۸، ۹۰ و ۳۶۵ روز عمل‌آوری در امولسیون حاوی ۲۵٪ نفت خام به ترتیب ۲۲/۲۶ MPa، ۲۸/۲۴ MPa و ۲۸/۸۳ MPa است. نمونه‌های عمل‌آوری شده در امولسیون حاوی ۲۵٪ نفت خام در ۲۸، ۹۰ و ۳۶۵ روز نسبت به نمونه شاهد به ترتیب ۳۴، ۲۷ و ۲۹ درصد کاهش مقاومت فشاری داشتند. این کاهش مقاومت به دلیل نفوذ ترکیبات گوگردی خطرناک موجود در نفت خام به ساختار بتن است. با توجه به نتایج XRD، تصاویر SEM و EDX کاهش مقاومت فشاری نمونه‌های عمل‌آوری شده در امولسیون حاوی ۲۵٪ نفت خام، به علت تخریب نانوساختار C-S-H، کاهش نسبت‌های Ca/Si و Ca/(Al+Si) و تشکیل ساختار مخرب اترینگایت و سنگ گچ است، تشکیل سنگ گچ ابتدا منجر به کاهش سختی و مقاومت بتن و به دنبال آن انبساط و ترک خوردگی می‌شود. تشکیل اترینگایت نیز با انبساط همراه بوده و فشار ناشی از این انبساط، موجب ایجاد ریزترک‌هایی در خمیر سیمان می‌شود [۳۳].

مقاومت فشاری نمونه‌ها در سن ۲۸، ۹۰ و ۳۶۵ روز نسبت به نمونه شاهد به ترتیب ۳۴، ۲۷ و ۲۹ درصد کاهش مقاومت فشاری داشتند. این کاهش مقاومت به دلیل نفوذ ترکیبات گوگردی خطرناک موجود در نفت خام به ساختار بتن است. با توجه به نتایج XRD، تصاویر SEM و EDX کاهش مقاومت فشاری نمونه‌های عمل‌آوری شده در امولسیون حاوی ۲۵٪ نفت خام، به علت تخریب نانوساختار C-S-H، کاهش نسبت‌های Ca/Si و Ca/(Al+Si) و تشکیل ساختار مخرب اترینگایت و سنگ گچ است، تشکیل سنگ گچ ابتدا منجر به کاهش سختی و مقاومت بتن و به دنبال آن انبساط و ترک خوردگی می‌شود. تشکیل اترینگایت نیز با انبساط همراه بوده و فشار ناشی از این انبساط، موجب ایجاد ریزترک‌هایی در خمیر سیمان می‌شود [۳۳].

۳-۵- بررسی ضریب نفوذپذیری بتن در مجاورت نفت خام

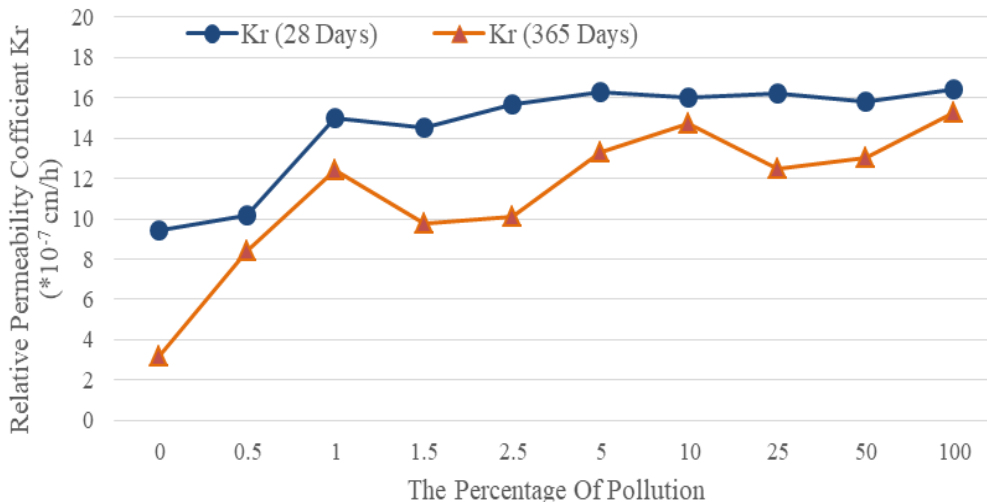
نمودار نفوذپذیری نمونه‌های بتنی عمل‌آوری شده در امولسیون با غلظت‌های مختلف آلاینده آلی نفت خام و نمونه شاهد در سن ۲۸ و ۳۶۵ روز در شکل (۷) ارائه شده است. بر اساس نتایج ارائه شده ضریب نفوذپذیری برای نمونه شاهد پس از ۲۸ و ۳۶۵ روز عمل‌آوری در آب شرب به ترتیب $10^{-7} \text{cm/h} * 9/4$ و $10^{-7} \text{cm/h} * 3/2$ می‌باشد. با توجه به تصاویر SEM به علت تکمیل فرآیند هیدراتاسیون در نمونه شاهد تخلخل بتن با گذشت زمان کاهش یافته و در نتیجه ضریب نفوذپذیری کاهش یافته است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۷) ضریب نفوذپذیری نمونه‌های عمل‌آوری شده در امولسیون حاوی ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ درصد نفت خام در سن ۲۸ روز به ترتیب $10^{-7} \text{cm/h} * 16/2$ ، $10^{-7} \text{cm/h} * 15/8$ و $10^{-7} \text{cm/h} * 16/4$ می‌باشد که نسبت به نمونه شاهد افزایش داشته است.

مقاومت فشاری نمونه‌های عمل‌آوری شده در امولسیون حاوی ۱۰٪ نفت خام پس از ۲۸، ۹۰ و ۳۶۵ روز به ترتیب ۲۱/۱۸ MPa، ۲۵/۷۹ MPa و ۲۴/۰۲ MPa است و نسبت به نمونه شاهد به ترتیب ۳۸، ۳۳ و ۴۱ درصد کاهش مقاومت فشاری داشتند. نفوذ نفت خام به داخل ریزساختار خمیر سیمان، موجب انبساط و کاهش انرژی سطحی ژل سیمان و ضعیف شدن نیروهای چسبندگی در خمیر سیمان شده و منجر به کاهش مقاومت فشاری نمونه‌های بتنی عمل‌آوری شده در محلول با غلظت‌های مختلف نفت خام می‌شود [۳۹].

با توجه به نتایج پراش پرتو ایکس (XRD)، تصاویر SEM و EDX، کاهش شدت قله محصولات اصلی هیدراتاسیون

درصد آلودگی امولسیون، فرایند هیدراتاسیون کاهش یافته، تولید ساختار مخرب اترینگایت و سنگ گچ موجب افزایش میزان ریزترک‌ها شده و تخلخل بتن افزایش یافته و در نتیجه ضریب نفوذپذیری بتن افزایش یافته است.

اترینگایت و سنگ گچ پر می‌شوند و به منافذ کوچک‌تر تبدیل می‌شوند [۴۰].
به‌طور کلی با افزایش درصد آلودگی امولسیون، ضریب نفوذپذیری افزایش یافته است. با توجه به تصاویر SEM، با افزایش



شکل ۷- ضریب نفوذپذیری و عمق نفوذ آب نمونه‌های نگهداری شده در امولسیون با غلظت‌های مختلف نفت خام

۴- نتیجه گیری

نفت خام است.

نرخ رشد مقاومت فشاری در نمونه عمل آوری شده در امولسیون حاوی درصد‌های مختلف آلاینده آلی نفت خام به علت عدم تکامل فرآیند هیدراتاسیون، نسبت به نمونه شاهد کاهش یافته است. فرایند هیدراتاسیون سیمان و تغییرات مقاومت فشاری در امولسیون‌های نگهدارنده نفت خام وابسته به غلظت امولسیون می‌باشد. بر این اساس مقاومت فشاری نمونه عمل آوری شده در امولسیون با غلظت ۵۰٪ و ۱۰۰٪ نفت خام پس از گذشت ۳۶۵ روز به ترتیب حدود ۲۷/۶۷ MPa و ۲۴/۰۲ MPa است که نسبت به نمونه شاهد به ترتیب حدود ۳۲ و ۴۱ درصد کاهش داشتند. این کاهش و نتایج XRD و SEM بیانگر کاهش شدید محصولات هیدراتاسیون و افزایش ساختار مخرب اترینگایت و گچ است.
- ضریب نفوذپذیری در نمونه‌ها با افزایش درصد آلودگی امولسیون نگهدارنده، افزایش یافته است. به نحوی که در نمونه مجاور امولسیون حاوی ۱۰۰٪ نفت خام ضریب نفوذپذیری حدود ۵ برابر افزایش و به $10^{-7} \times 15/3$ cm/h رسیده است.
- نتایج حاصل از آزمایش‌های XRD، SEM، EDX، مقاومت فشاری و نفوذپذیری در هماهنگی و همپوشانی با هم بودند. به‌طور کلی قرار گرفتن بتن در معرض غلظت بالای آلاینده آلی نفت خام

به علت حضور گسترده صنایع پتروشیمی و پالایشگاه‌های نفتی در غرب استان هرمزگان میزان تولید آلودگی‌های آلی زیاد است و ممکن است محیط‌های عمل آوری بتن به مواد نفتی آلوده شوند. از این رو در این پژوهش تأثیر غلظت‌های مختلف نفت خام بر ریزساختار و درشت‌ساختار بتن با نگرش ویژه بر مقاومت و نفوذپذیری مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس مطالعه آزمایشگاهی صورت گرفته مهم‌ترین نتایج به‌دست آمده به شرح ذیل است:
- بر اساس نتایج XRD، EDX و SEM با افزایش غلظت نفت خام در امولسیون نگهدارنده نسبت Ca/Si و Ca/(Si+Al) کاهش یافته است. از سوی دیگر تصاویر SEM بیانگر نفوذ ترکیبات گوگردی به نمونه‌ها و تشکیل ساختار مخرب اترینگایت و سنگ گچ و از بین رفتن نانو ساختار C-S-H و ترکیبات CH است.
- نتایج آزمایش‌های SEM و XRD در سن ۹۰ روز نشان داد، شدت قله نانو ساختار C-S-H و مقدار نانو ساختار C-S-H در نمونه عمل آوری شده در امولسیون حاوی درصد‌های مختلف آلاینده آلی نفت خام نسبت به نمونه شاهد کاهش یافته است. در حقیقت این کاهش به علت تهاجم یون سولفور موجود در ترکیبات

contamination on the compressive strength of concrete. *Nigerian Journal of Technology*, 2015. 34(2): p. 259-265.

[12].Nita, P. and M. Linek, Oddziaływanie mediów stosowanych w eksploatacji statków powietrznych i innych elementach technicznej infrastruktury lotniskowej na trwałość nawierzchni betonowych. *Journal of KONBiN*, 2023. 53(1): p. 95-108.

[13].Shahrabadi, H., S. Sayareh, and H. Sarkardeh, Effect of silica fume on compressive strength of oil-polluted concrete in different marine environments. *China Ocean Engineering*, 2017. 31: p. 716-723.

[14].Abousnina, R.M., A. Manalo, and W. Lokuge, Physical and mechanical properties of cement mortar containing fine sand contaminated with light crude oil. *Procedia Engineering*, 2016. 145: p. 250-258.

[15].Pluta, J., A. Ciał, and W. Skorupski, Korozja olejowa betonu konstrukcji stropów w magazynach produktów naftowych. 1980.

[16].Zhang, J., E.A. Weissinger, S. Peethamparan, and G.W. Scherer, Early hydration and setting of oil well cement. *Cement and Concrete research*, 2010. 40(7): p. 1023-1033.

[17].Abbas, Z., Effect of Kerosene and Gas Oil Products on Different Types of Concrete. *Int. J. Sci. Res*, 2017. 6: p. 1718-1722.

[18].Salih, S., W. Khalil, and A. Ali. Properties of self compacting concrete exposed to wetting and drying cycles in oil products. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019. IOP Publishing.

[19].Hafad, S., Mechanical Properties of Concrete exposed to oil products. *international Journal of Computation and Applied Sciences(IJOCAAS)*, 2020. 8: p. 14-19.

[20].Omar, M.H., I. Almeshal, B.A. Tayeh, and B.A. Bakar, Studying the properties of epoxy polymer concrete reinforced with steel and glass fibers subjected to cycles of petroleum products. *Case Studies in Construction Materials*, 2022. 17: p. e01668.

[21].Nikookar, M., N.A. Brake, M. Adesina, A. Rahman, and T. Selvaratnam, Past, current, and future re-use of recycled non-potable water sources in concrete applications to reduce freshwater consumption-A Review. *Cleaner Materials*, 2023: p. 100203.

[22].Moghadas Ramin, S.H.H., The effect of diesel on the adhesion strength of reinforcement and lightweight concrete containing polypropylene and nanosilica fibers, in *International Conference on Civil Engineering, Architecture and Sustainable Urban Development*. 2013.

[23].Javadli, R. and A. De Klerk, Desulfurization of

موجب تخریب شدید نانوساختار C-S-H با حمله ترکیبات گوگردی شده است که موجب کاهش در کیفیت، دوام و از دست دادن عملکرد مکانیکی بتن می‌شود.

۵- مراجع

[1].Wang, S., H. Jia, J. Lu, and D. Yang, Crude oil transportation route choices: A connectivity reliability-based approach. *Reliability Engineering & System Safety*, 2023. 235: p. 109254.

[2].Hassan, G.B., Y.S. Al-Kamaki, A.A. Mohammed, and A. AlSaad, Long-term exposure of RC columns immersed in seawater or crude oil confined with CFRP fabrics under monotonic or cyclic loading. *Case Studies in Construction Materials*, 2023. 18: p. e01747.

[3].Kadhun, M.M., N.A. Alwash, W.K. Tuama, and M.S. Abdulraheem, Experimental and numerical study of influence of crude oil products on the behavior of reactive powder and normal strength concrete slabs. *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 2020. 32(5): p. 293-302.

[4].Bornes, C., I.C. Santos-Vieira, R. Vieira, L. Mafra, M.M. Simões, and J. Rocha, Challenges and Opportunities for Zeolites in Biomass Upgrading: Impediments and Future Directions. *Catalysis Today*, 2023: p. 114159.

[5].Kolhe, N.S., F. Syed, S. Yadav, and K. Yele, Desulfurization of Jet Fuel using Merox Process: A Review. 2022. 10(6).

[6].Radice, R.P., V. De Fabrizio, A. Donadoni, A. Scopa, and G. Martelli, Crude Oil Bioremediation: From Bacteria to Microalgae. *Processes*, 2023. 11(2): p. 442.

[7].Ahmad, A., M.A. Zamzami, V. Ahmad, S. Al-Thawadi, M.S. Akhtar, and M.J. Khan, Bacterial Biological Factories Intended for the Desulfurization of Petroleum Products in Refineries. *Fermentation*, 2023. 9(3): p. 211.

[8].Gudainyan, J. and K. Kishore, A review on cement concrete strength incorporated with agricultural waste. *Materials Today: Proceedings*, 2023. 78: p. 396-402.

[9].Diab, H., Compressive strength performance of low-and high-strength concrete soaked in mineral oil. *Construction and Building Materials*, 2012. 33: p. 25-31.

[10].Ejeh, S. and O. Uche, Effect of crude oil spill on compressive strength of concrete materials. *Journal of applied sciences Research*, 2009. 5(10): p. 1756-1761.

[11].Osuji, S. and E. Nwankwo, Effect of crude oil

69-80.

[37]. Taylor, H., W. Cement chemistry 1997, London: Thomas Telford.

[38]. Amiri, M. H.K., The Effect of Organic Contaminants on the Microstructure-Based Mechanical and Durability Parameters of Concrete Containing Polluted Aggregate Materials. Concrete Research, 2023.

[39]. Onabolu, O.A., Effects of hot crude oil on concrete for offshore storage applications. 1986, Imperial College London (University of London).

[40]. Abousnina, R., A. Manalo, W. Ferdous, W. Lokuge, B. Benabed, and K.S. Al-Jabri, Characteristics, strength development and microstructure of cement mortar containing oil-contaminated sand. Construction and Building Materials, 2020. 252: p. 119155.

heavy oil. Applied petrochemical research, 2012. 1: p. 3-19.

[24]. ASTM, C33, Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates. ASTM International, West Conshohocken, PA (2006). .

[25]. ASTM, C39, Standard test method for compressive strength of cylindrical concrete specimens. ASTM International, West Conshohocken, PA (2010). .

[26]. ASTM, C204-07, Standard Test Methods for Fineness of Hydraulic Cement by Air-Permeability Apparatus. ASTM International, West Conshohocken, PA (2009).

[27]. 1048, D., Concrete harden-Determination of the depth of penetration of water under pressure German National Standard,. 1991.

[28]. Singh, A., Strength and permeability characteristics of steel fibre reinforced concrete. International Journal of Civil and Environmental Engineering, 2013. 7(10): p. 733-738.

[29]. Zeyad, A.M., M.A.M. Johari, Y.R. Alharbi, A.A. Abadel, Y.M. Amran, B.A. Tayeh, and A. Abutaleb, Influence of steam curing regimes on the properties of ultrafine POFA-based high-strength green concrete. Journal of Building Engineering, 2021. 38: p. 102204.

[30]. Ouhadi, V., R. Yong, M. Amiri, and M. Ouhadi, Pozzolanic consolidation of stabilized soft clays. Applied Clay Science, 2014. 95: p. 111-118.

[31]. Ghorab, H., M. Mabrouk, D. Herfort, and Y. Osman, Infrared investigation on systems related to the thaumasite formation at room temperature and 7 C. Cem. Wapno Beton, 2014. 4: p. 252-261.

[32]. Alhelal, Z.S., Sulfur storage pits in petrochemical plants: deterioration mechanism, materials selection, and repair. Practice Periodical on Structural Design and Construction, 2014. 19(2): p. 04014005.

[33]. Mehta, P.K. and P.J. Monteiro, Concrete: microstructure, properties, and materials. 2014: McGraw-Hill Education.

[34]. Anwar, A., B.S. Mohammed, M. Liew, M.A. Wahab, and N.A.W.A. Zawawi, Below-grade sulfur storage pits in oil refineries: a review. Journal of Failure Analysis and Prevention, 2019. 19: p. 1745-1760.

[35]. Amiri, M. and P. Tanideh, Microstructural Assessment of the Effect of Sulfate Environments on the Mechanical Properties of Geopolymer Concrete. Concrete Research, 2020. 13(2): p. 45-57.

[36]. Amiri, M. and M. Aryanpoor, The effects of high temperatures on concrete performance based on nanostructural changes in calcium silicate hydrate (CSH). Concrete Research, 2019. 12(4): p.

The Impact of Concrete Curing in Environments Contaminated with Crude Oil on Microstructural and Macrostructural Parameters of Concrete

M. Amiri*

Associate Professor, University of Hormozgan, Faculty of Engineering, Bandar Abbas, Iran.

H. Karimi

Master Student, University of Hormozgan, Faculty of Engineering, Bandar Abbas, Iran.

Abstract

The proliferation of petrochemical industries and oil refineries in the western region of Hormozgan province has led to the placement of numerous concrete structures in close proximity to organic pollutants. This proximity has the potential to significantly influence the resistance parameters and durability of concrete. Therefore, the primary objective of this article is to investigate the short-term and long-term effects of exposure to organic pollutants from crude oil on the microstructural properties and strength of concrete. This research entailed the evaluation of approximately 360 concrete samples. These samples underwent a 12-month curing process in emulsions containing varying concentrations of crude oil (0.5%, 1%, 1.5%, 2.5%, 5%, 10%, 25%, 50%, and 100%). Compressive strength tests were conducted at intervals of 1, 3, 7, 28, 90, and 365 days, with concurrent analysis of changes in permeability coefficient. Microstructural examination was carried out using Scanning Electron Microscope (SEM) images, while structural analysis was performed using Energy Diffraction Spectroscopy (EDX). Additionally, X-ray Diffraction (XRD) tests were conducted to study the formation of hydration products in environments contaminated with crude oil and to analyze the crystalline structure of the materials. The results reveal that the resistance of concrete samples cured in crude oil emulsions depends on the concentration of the emulsion. Notably, the compressive strength of samples cured in 100% crude oil concentration emulsion decreased by approximately 41% after 365 days when compared to the control sample. Specifically, the compressive strength dropped from 41 MPa to 24 MPa, while the permeability coefficient increased from 3.2×10^{-7} cm/h to 15.3×10^{-7} cm/h. SEM, XRD, and EDX results indicate that concrete curing in an environment contaminated with organic pollutants from crude oil leads to increased ettringite formation and the deterioration of the C-S-H nanostructure due to the corrosive effects of hazardous sulfur compounds. This, in turn, results in decreased compressive strength and durability of the concrete and an increase in the permeability coefficient.

Keywords: Microstructure, XRD, SEM, C-S-H, Crude oil.

* Corresponding Author: amirii@hormozgan.ac.ir