

تأثیر مصالح سنگی آلوده به آلاینده‌های آلی از منظر ریزساختار بر پارامترهای مقاومتی و دوام بتن

محمد امیری *

دانشیار گروه مهندسی عمران، دانشگاه هرمزگان.

حدیث کریمی

دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی عمران، دانشگاه هرمزگان.

چکیده

فعالیت در بخش‌های مختلف صنایع پتروشیمی و پالایشگاه‌ها، طیف گسترده‌ای از آلودگی‌های آلی را به محیط زیست وارد کرده است. امروزه آلودگی مصالح سنگی در اثر نشت نفت خام یا فرآورده‌های نفتی به‌طور عمده یا سهوی افزایش یافته است و به‌عنوان یک نگرانی زیست‌محیطی بزرگ در سراسر جهان شناخته شده است. از سوی دیگر در بسیاری از پروژه‌های عمرانی و ژئوتکنیکی نیاز به تثبیت مصالح سنگی آلوده به مواد آلی توسط سیمان است. در این مقاله، تأثیر مصالح سنگی آلوده به نفت خام و گازوئیل بر فرایند هیدراتاسیون سیمان، از منظر ریزساختاری و ویژگی‌های مکانیکی بررسی شده است. در این پژوهش حدود ۹۰ نمونه بتنی حاوی مصالح سنگی آلوده ساخته و ارزیابی شده است. نمونه‌ها به مدت ۶ ماه در حوضچه آب شرب نگهداری شدند و آزمایش‌های مقاومت فشاری و درصد جذب آب در سنین ۱، ۳، ۷، ۲۸، ۹۰ و ۱۸۰ روز روی آزمون‌ها انجام 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، تأثیر آلاینده‌های آلی بر فرایند هیدراتاسیون و محصولات هیدراتاسیون و آنالیز ساختار بلورین مواد انجام شده است. بر اساس نتایج حاصل شده مقاومت فشاری نمونه حاوی مصالح سنگی آلوده به نفت خام و گازوئیل بعد از گذشت ۹۰ روز نسبت به نمونه شاهد به ترتیب حدود ۴۷٪ و ۳۱٪ کاهش یافته است و مقاومت فشاری نمونه از ۳۶ MPa به ۱۹ MPa و ۲۵ MPa رسیده است. از سوی دیگر میزان درصد جذب آب و ضریب نفوذپذیری در نمونه‌های آلوده افزایش یافته است. در واقع بر اساس تصاویر SEM، XRD و نتایج EDX استفاده از مصالح سنگی آلوده به آلاینده‌های آلی در بتن با افزایش تولید اترینگایت و کاهش نانو ساختار C-S-H، باعث کاهش مقاومت فشاری و دوام بتن و افزایش جذب آب و نفوذپذیری در بتن شده است.

واژه‌های کلیدی: مصالح سنگی آلوده، آلاینده آلی، C-S-H، SEM، XRD، نفت خام، گازوئیل.

۱- مقدمه

سریع مقاومت فشاری بتن می‌شود؛ اما با گذشت زمان، ذرات سیمان کمتری برای هیدراتاسیون باقی می‌ماند، بنابراین سرعت توسعه مقاومت کاهش می‌یابد [۹].

وجود آلاینده‌های آلی در واکنش‌های اتصال سیمان به آب اختلال ایجاد می‌کند و باعث به تأخیر انداختن یا مانع از کامل شدن هیدراتاسیون ذرات سیمان می‌شود [۱۲]. علاوه بر آن حضور نفت و فرآورده‌های آن در مخلوط بتن تازه می‌تواند شبیه به افزودن یک ماده افزودنی شیمیایی حباب‌ساز باشد، در نتیجه برخی از خواص دوام بتن را افزایش می‌دهد کارایی مخلوط بتن را بهبود می‌بخشد و خواص بتن سخت شده را کاهش می‌دهد [۱۰].

یکی از مواردی که در مورد انواع نفت خام و فرآورده‌های آن حائز اهمیت است، مقادیر گوگرد است. ترکیبات گوگردی اثر تهاجمی بر مواد پایه سیمان دارند. معمولاً واکنش‌های شیمیایی بین بتن و ترکیبات گوگردی منجر به انبساط تهاجمی بتن می‌شود [۱۴، ۱۳].

آلاینده‌های موجود در سنگ‌دانه‌ها یا اجزای بتن نه تنها بر ظاهر بتن از نظر رنگ [۱۵] و پوسیدگی تأثیر می‌گذارند، بلکه بر مقاومت فشاری [۱۶]، دوام، سایش، آب‌بندی، پایداری حجمی، مقاومت در برابر یخ‌زدگی و یخ‌زدایی^۱ و مقاومت در برابر مواد شیمیایی یخ‌زدایی تأثیر می‌گذارند [۱۷].

با توجه به هزینه بسیار بالای روش‌های اصلاح شن و ماسه آلوده به آلاینده آلی، اختلاط آن‌ها با سیمان و استفاده در صنعت ساختمان‌سازی و پروژه‌های مهندسی، راهکار ارزان‌تری محسوب می‌شود. باین حال، شن و ماسه آلوده به آلاینده آلی را می‌توان به‌عنوان افزودنی شیمیایی استفاده کرد که می‌تواند خواص انتخابی بتن تازه و سخت شده را تغییر داده و بهبود بخشد. این اقدام همچنین می‌تواند به اصلاح خاک‌های آلوده نیز کمک کند [۱۸، ۱۶، ۱۵].

هرچند مطالعات پیشین تأثیر مصالح آلوده به آلاینده‌های آلی بر پارامترهای مقاومتی بتن را برجسته کرده، اما از منظر ریزساختاری، به فرآیند هیدراتاسیون و نفوذپذیری به صورت محدود توجه شده است. لذا مطالعات مطرح شده به‌طور کامل نمی‌تواند پاسخگوی تمامی مسائل مطرح در استفاده از مصالح آلوده در ساخت بتن باشد. بنابراین، قبل از اینکه مصالح آلوده به‌عنوان یک ماده پایدار در ساخت و ساز و فعالیت‌های عمرانی در نظر گرفته شود،

نفت خام و فرآورده‌های آن از کالاهای استراتژیک و حیاتی برای اغلب کشورهای جهان محسوب می‌شود [۱]. نفت شاید مهم‌ترین ماده‌ای است که در جامعه مدرن مصرف می‌شود و منجر به مشکلات آلودگی برای محیط‌زیست و خاک اطراف می‌شود [۲، ۳].

شن و ماسه آلوده به آلاینده آلی به‌عنوان دو ماده زائد در نظر گرفته می‌شوند. آلودگی مصالح سنگی معمولاً ناشی از نشت نفت یا فرآورده‌های نفتی، نشت نفت از مخازن ذخیره‌سازی زیرزمینی، آسیب لوله‌های انتقال نفت، حفاری، فعالیت‌های استخراج و تولید و ضایعات هیدروکربنی دفع شده از صنایع است [۲-۴].

نشت نفت و فرآورده‌های نفتی به‌طور عمدی یا سهوی اثرات مخربی بر خصوصیات مصالح سنگی (شن و ماسه) می‌گذارد و خواص فیزیکی و شیمیایی آن را تغییر می‌دهد [۵، ۶]. در شن و ماسه آلوده به آلاینده آلی زاویه اصطکاک داخلی کاهش [۴، ۲]، تراکم‌پذیری و کرنش حجمی [۷] افزایش می‌یابد.

آلودگی نفتی در خاک‌های درشت‌دانه، به‌طور قابل توجهی زبری سطح ذرات را کاهش می‌دهد [۸]. در حال حاضر آلودگی نفتی منجر به آلودگی جدی زمین‌ها (خاک) و آب‌ها (سطحی و زیرزمینی) شده است [۳]. در برخی مناطق، دستیابی به مقادیر کافی از سنگ‌دانه‌های ریز غیر آلوده دشوار است. در نتیجه، استفاده گاه‌به‌گاه از سنگ‌دانه‌های ریز آلوده رخ داده است [۹].

بتن از پرکاربردترین مصالح در پروژه‌های ساختمانی است که با آب، سیمان پرتلند 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 [۱۰].

هنگامی که سنگ‌دانه‌های آلوده به آلاینده‌ها وارد ترکیبات بتن می‌شود کاهش مقاومت فشاری اتفاق می‌افتد [۱۱]. وجود نفت خام و فرآورده‌های آن در بتن مانع از تشکیل پیوند بین مواد تشکیل‌دهنده بتن شده و باعث جدایی اجزا می‌شود، به همین دلیل مواد نفتی یک بازدارنده مقاومت فشاری در تولید بتن است. در حضور شن و ماسه آلوده به آلاینده آلی در خمیر سیمان بتن، سرعت اولیه هیدراتاسیون بسیار سریع است که منجر به افزایش

¹ freeze and thaw

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 آلاینده‌های آلی از نفت خام (تهیه شده از پالایشگاه‌های غرب شهر بندرعباس) و گازوئیل (تهیه شده از جایگاه سوخت‌گیری سطح شهر بندرعباس) استفاده شد. برخی از مشخصات فیزیکی نفت خام و گازوئیل در جدول (۲) ارائه شده است. نفت خام کشورهای حاشیه خلیج فارس معمولاً دارای سولفور متوسط تا سنگین است که به‌طور کلی دارای گوگرد بالایی است (بیشتر از ۱/۰ درصد جرمی) [۱۳].

تحقیقات بیشتری برای ارزیابی اثرات مصالح آلوده بر ریزساختار و ویژگی‌های مکانیکی بتن تولید شده مورد نیاز است. به دلیل حضور مراکز تولید آلودگی‌های نفتی در جنوب ایران احتمال آلودگی مصالح سنگی در این مناطق بسیار زیاد است. از این رو در این پژوهش تلاش شده است به ارزیابی تأثیر مصالح سنگی آلوده به آلاینده‌های آلی بر ریزساختار و ویژگی‌های مکانیکی بتن با نگرش ویژه بر فرایند هیدراتاسیون سیمان پرداخته شود.

۲- مواد و روش‌ها

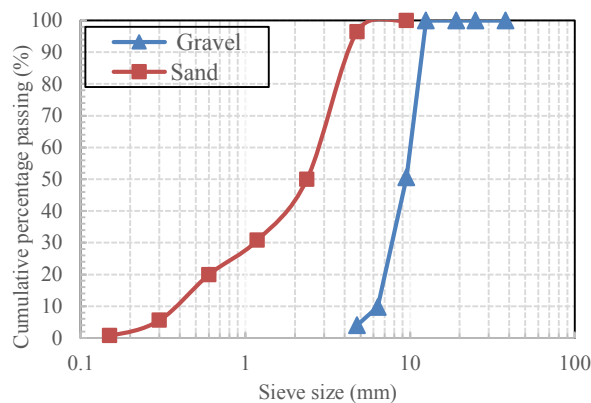
در این پژوهش برای ساخت نمونه‌های بتنی از سیمان پرتلند تیپ II،

جدول ۱- مشخصات شیمیایی سیمان پرتلند تیپ II

L.O.I	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Type
۲/۵۰	۲/۵۰	۰/۵۰	۰/۷۰	۶۵/۰۰	۴/۰۰	۵/۳۰	۲۲/۰۰	Cement II

جدول ۲- برخی مشخصات فیزیکی نفت خام و گازوئیل

Boiling point (°C)	Spontaneous Ignition Degree (°C)	H ₂ S (ppm)	Total Sulphur (wt%)	Flash point (°C)	Viscosity (c.St)	Density (kg/cm ³)	Materials
حد اکثر ۲۸۵	۲۲۰	۸۶	۱/۴۶	۳۷-۶۵	۳/۸	۸۲۰	Crude Oil
۱۵۰-۳۹۰	۲۵۷	-	۱/۰	حداقل ۵۴	۴/۳۵-۵	۸۲۰-۸۶۰	Gasoline



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

در یک محیط کارگاهی مصالح مطابق طرح اختلاط ابتدا توزین شد، سپس باهدف آلوده سازی مصالح، شن و ماسه مصرفی به مدت ۲۴ ساعت در نفت خام و گازوئیل غوطه‌ور شدند. پس از گذشت ۲۴ ساعت شن و ماسه مصرفی به جهت بررسی میزان جذب آلاینده توزین شدند و سپس در محوطه‌ی آزاد روی

میزان گوگرد در نفت خام و گازوئیل مصرفی در این پژوهش به ترتیب ۱/۴۶ و ۱ درصد جرمی است. ویسکوزیته^۱ نفت خام c.St ۳/۸ و ویسکوزیته گازوئیل در محدوده c.St ۴/۳۵ تا ۵ c.St است. گوگرد بیشتر به شکل سولفید و سولفات یافت شد [۱۹]. علاوه بر آن نفت خام حاوی هیدروژن سولفید (H₂S) 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 میلی‌متر و شن شکسته با اندازه دانه بین ۹/۵ تا ۴/۷۵ میلی‌متر است. منحنی دانه‌بندی شن و ماسه مورد استفاده بر اساس استاندارد ASTM C33 در شکل (۱) ارائه شده است [۲۰].

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

¹ Viscosity

سیمان پرتلند مدول نرمی مطابق با استاندارد ASTM C204-07، ۳/۲ و بتن بدون هوا در نظر گرفته شد [۲۴]. برای انجام آزمایش مقاومت فشاری نمونه‌ها مطابق استاندارد ASTM C39 در دمای آزمایشگاهی و بر اساس طرح اختلاط جدول (۳) ساخته شد [۲۱]. برای انجام آزمایش مقاومت فشاری از جک بتن شکن دیجیتالی اتوماتیک شرکت آزمون استفاده شد. سرعت انجام بارگذاری برای تست مقاومت فشاری برای نمونه‌های ۵*۵*۵ سانتی‌متری، ۷۵ kg/Sec و نمونه‌های ۱۵*۱۵*۱۵ سانتی‌متری ۳۰۰ kg/Sec است.

آزمایش نفوذپذیری نمونه‌ها مطابق با استاندارد DIN1048-5 پس از رسیدن به سن ۲۸، ۹۰ و ۱۸۰ روزه انجام شد [۲۵]، 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 [۲۶].

جهت انجام آزمایش جذب آب بتن در سن ۱، ۳، ۷، ۲۸، ۹۰ و ۱۸۰ روزه از استاندارد ملی ایران ۱۶۰۸-۱۲۲ استفاده شد [۲۷]. نمونه‌ها پس از خروج از محیط عمل‌آوری به مدت ۷۲ ساعت درون گرمخانه با دمای 110 ± 5 درجه سلسیوس خشک شدند و سپس وزن شدند (وزن خشک) و پس از خروج از گرمخانه در دمای محیط خنک شدند و سپس درون حوضچه آب تا رسیدن به وزن ثابت به مدت ۲۴ ساعت مستغرق شدند و سپس وزن شدند (وزن مرطوب). مقدار درصد جذب آب نمونه‌ها در هر زمان با استفاده از معادله (۲) به دست آمده است.

$$(۲) \quad \text{درصد جذب آب} = \frac{\text{وزن خشک} - \text{وزن مرطوب}}{\text{وزن خشک}} \times 100$$

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

پارچه‌های نخی به مدت ۲۴ ساعت جهت خشک شدن در دمای محیط قرار گرفتند، شایان ذکر است درصد جذب آلاینده آلی در این مرحله اندازه‌گیری شده است. سپس نمونه‌ها وزن شده و با استفاده از میکسر نمونه موردنظر ساخته شده و در قالب‌های استاندارد به ابعاد ۵*۵*۵ و ۱۵*۱۵*۱۵ سانتی‌متر ریخته شده است، نمونه ساخته شده طی سه نوبت در قالب ریخته شده و متراکم شد. ۳۰ نمونه بتنی با مصالح آلوده به نفت خام و ۳۰ نمونه بتنی با مصالح آلوده به گازوئیل و ۳۰ نمونه بتنی با مصالح غیر آلوده تهیه شدند. نمونه‌ها را پس از ۲۴ ساعت از قالب خارج کرده، سپس نمونه‌های شاهد و نمونه‌های ساخته شده با مصالح آلوده به نفت خام و گازوئیل برای مقایسه مقاومت فشاری در حوضچه‌های آب به مدت ۱، ۳، ۷، ۲۸، ۹۰ و ۱۸۰ روز نگهداری شدند [۲۱]. لازم به ذکر است رطوبت مصالح در حالت اشباع با سطح خشک (SSD^۱) برای مصالح آلوده و غیر آلوده مطابق استاندارد ASTM C127 و ASTM C128 اندازه‌گیری شد [۲۲، ۲۳].

باهدف محاسبه رطوبت مصالح، شن و ماسه به مدت ۲۴ ساعت درون آب، نفت خام و گازوئیل غوطه‌ور شدند. پس از گذشت ۲۴ ساعت شن و ماسه روی پارچه نخی قرار گرفت تا رطوبت سطحی آن تبخیر شود. وقتی نمونه به حالت اشباع با سطح خشک رسید، ۱ کیلوگرم شن و ماسه وزن شده و سپس به مدت ۲۴ ساعت در گرمخانه با دمای 110 ± 5 سلسیوس خشک شدند و مجدداً وزن شدند. رطوبت مصالح در حالت SSD با استفاده از معادله (۱) به دست آمده است.

$$(۱) \quad \text{رطوبت مصالح در حالت SSD} = \frac{B-A}{A} \times 100$$

A: وزن مصالح سنگی خشک شده در گرمخانه

B: وزن مصالح سنگی در حالت SSD (اشباع با سطح خشک)

رطوبت SSD برای شن و ماسه غیر آلوده به ترتیب ۰/۹۸ و ۲/۷۵ درصد، رطوبت SSD برای شن و ماسه آلوده به نفت خام به ترتیب ۰/۶۳ و ۱/۵۶ درصد و برای شن و ماسه آلوده به گازوئیل به ترتیب ۱/۲۷ و ۱/۵۶ درصد اندازه‌گیری شد.

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

¹ Saturated Surface Dry

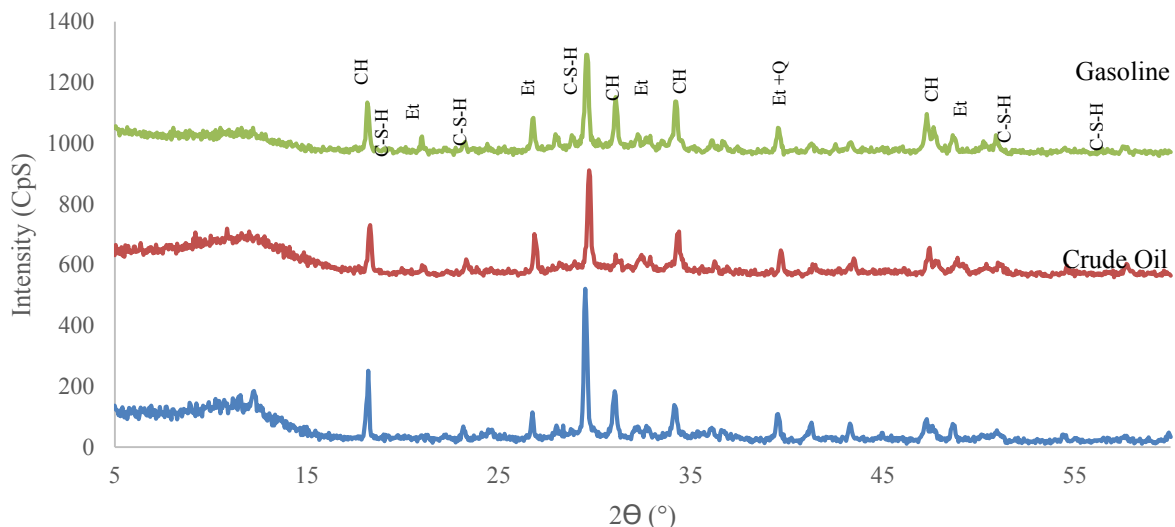
اساس استاندارد ASTM انجام شده است. شایان ذکر است کلیه آزمایش‌های ریزساختاری (SEM و XRD) در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه شیراز انجام گرفته است.

۳- بحث و بررسی نتایج

۳-۱- تأثیر آلاینده‌های آلی بر محصولات هیدراتاسیون سیمان

در شکل‌های (۲) و (۳) منحنی پراش پرتویکس (XRD) و تغییرات شدت قله‌های هیدرات سیلیکات کلسیم (C-S-H)، هیدروکسید کلسیم (CH) و اترینگایت (Et) نمونه‌های بتنی تهیه شده با مصالح سنگی آلوده به آلاینده (نفت خام و گازوئیل) و نمونه شاهد در سن ۹۰ روز ارائه شده است.

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 پوشانده شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی آزمونه‌ها توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونیکی روبشی مدل TESCAN-Vega3 ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک تهیه شده است. همچنین طیف پراش پرتویکس بر روی نمونه‌های پودر شده بتن با اسکن ۲θ و محدوده ۵ تا ۶۰ درجه مورد ارزیابی قرار گرفت. آزمایش پراش پرتویکس با استفاده از دستگاه مدل D8 advance ساخت شرکت Bruker کشور آلمان تهیه شده است. آزمایش‌های انجام شده در این پژوهش بر



شکل ۲- منحنی پراش پرتویکس نمونه‌های بتنی، (الف) نمونه شاهد، (ب) نمونه تهیه شده با مصالح سنگی آلوده به نفت خام، (ج)

نمونه تهیه شده یا مصالح سنگی آلوده به گازوئیل، CH: هیدروکسید کلسیم، Et: اترینگایت^۱، Q: کوارتز^۲، C-S-H: هیدرات

سیلیکات کلسیم

حداکثر قله‌های پراش نانوساختار C-S-H در فاصله سیلیکات کلسیم (C-S-H)، هیدروکسید کلسیم (CH) و ساختار مخرب اترینگایت (Et) در همه نمونه‌ها تشکیل شده است، علاوه بر آن کانی کوارتز (Q) هم در نمونه‌ها مشاهده شده است. بر اساس نتایج شدت قله C-S-H و $Ca(OH)_2$ تحت تأثیر مصالح سنگی آلوده به آلاینده‌های آلی تغییر یافته است. شدت قله XRD یک فاز به مقدار آن فاز در ماتریس خمیر سیمان بتن مربوط می‌شود [۲۸].

بر اساس منحنی‌های پراش اشعه ایکس نانو ساختار هیدرات سیلیکات کلسیم (C-S-H)، هیدروکسید کلسیم (CH) و ساختار مخرب اترینگایت (Et) در همه نمونه‌ها تشکیل شده است، علاوه بر آن کانی کوارتز (Q) هم در نمونه‌ها مشاهده شده است. بر اساس نتایج شدت قله C-S-H و $Ca(OH)_2$ تحت تأثیر مصالح سنگی آلوده به آلاینده‌های آلی تغییر یافته است. شدت قله XRD یک فاز به مقدار آن فاز در ماتریس خمیر سیمان بتن مربوط می‌شود [۲۸].

² Quartz

¹ Ettringite

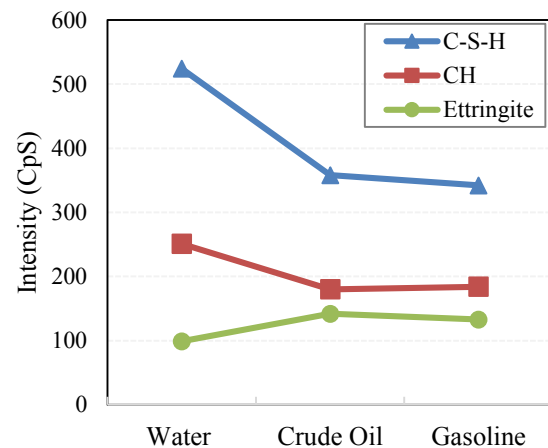
به اترینگایت در فاصله $d_{001}=3/31\text{\AA}$ مشاهده شد [۳۳]. حداکثر شدت قله مربوط به اترینگایت برای نمونه حاوی مصالح سنگی آلوده به نفت خام و گازوئیل به ترتیب حدود 142CpS و 99CpS است و برای نمونه شاهد این طول موج حدود 99CpS است. تولید اترینگایت در بتن تهیه‌شده با مصالح سنگی آلوده به نفت خام و گازوئیل نسبت به نمونه شاهد به ترتیب حدود 43% و 34% افزایش داشته است. افزایش شدت قله مربوط به اترینگایت در بتن تهیه‌شده با مصالح سنگی آلوده به نفت خام بیشتر از سایر نمونه‌ها است. افزایش ساختار مخرب اترینگایت در نمونه‌های آلوده موجب انبساط حجمی، افزایش نفوذپذیری، ترک خوردگی و ریزش ساختار بتن می‌شود [۳۴].

۳-۲- تأثیر مواد آلی بر ریخت‌شناسی نمونه‌ها

تصاویر میکروسکوپ الکترونیکی روبشی (SEM) نمونه‌های بتنی تهیه‌شده با مصالح سنگی آلوده به آلایند (نفت خام و گازوئیل) و نمونه شاهد در سن ۹۰ روز در شکل (۴) ارائه شده است. شکل (۴-ا) مورفولوژی نمونه شاهد عمل‌آوری شده در آب شرب را نشان می‌دهد. دو محصول اصلی واکنش هیدراتاسیون، نانو ساختار اسفنجی شکل هیدرات سیلیکات کلسیم (C-S-H) و بلورهای کریستالی هیدروکسید کلسیم (CH)، به‌وضوح قابل مشاهده است. نانو ساختار C-S-H ساختاری فشرده و همگن در مقیاس ریز دارد و دارای مورفولوژی به رنگ روشن و گچی است [۳۵] مساحت سطح نانو ساختار C-S-H در نقطه ۱ حدود $207\text{ میکرومترمربع می-}$ باشد. ترکیبات مخرب اترینگایت و گچ در نمونه مشاهده نمی‌شود. شکل (۴-ب) مورفولوژی نمونه تهیه‌شده با مصالح سنگی آلوده به نفت خام عمل‌آوری شده در آب شرب را نشان می‌دهد. استفاده از مصالح سنگی آلوده به نفت خام منجر به ایجاد سنگ گچ به‌صورت کریستال‌های تخته‌ای و ساختار سوزنی شکل و مخرب اترینگایت در بتن به علت حضور ترکیبات گوگردی خطرناک به میزان $1/46$ درصد جرمی و هیدروژن سولفید به میزان 86 ppm شده است که با افزایش حجم همراه است. این افزایش حجم قابل‌ملاحظه سبب ایجاد ترک و ریزش ساختار بتن در درازمدت می‌شود [۳۶].

H_2S محلول در آب است، با اکسیژن ترکیب شده و مطابق با معادله (۳) تا (۸) به اسیدسولفوریک تبدیل می‌شود [۳۴، ۳۷].

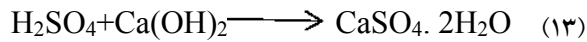
S-H برای نمونه حاوی مصالح سنگی آلوده به نفت خام و گازوئیل به ترتیب حدود 358CpS و 342CpS است. شدت قله نانوساختار C-S-H در نمونه حاوی مصالح سنگی آلوده به آلایند آلی نسبت به نمونه شاهد کاهش یافته است. در واقع استفاده از مصالح سنگی آلوده به نفت خام و گازوئیل در بتن موجب افت شدت قله و میزان هیدرات سیلیکات کلسیم (C-S-H) می‌شود.



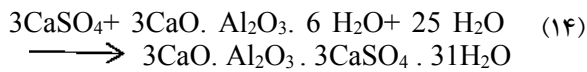
شکل ۳- تغییرات شدت قله‌های هیدرات سیلیکات کلسیم (C-S-H)، هیدروکسید کلسیم (CH) و اترینگایت (Ettringite)

بر اساس نتایج ارائه‌شده در شکل (۲) و (۳) شدت قله اصلی نانوساختار C-S-H در نمونه حاوی مصالح سنگی آلوده به نفت خام و گازوئیل نسبت به نمونه شاهد به ترتیب حدود 31% و 34% کاهش یافته است. نانو ساختار C-S-H منافذ داخلی بتن را پر می‌کند و در نتیجه دوام آن را افزایش می‌دهد [۳۱]، کاهش قله مربوط به نانوساختار C-S-H نشان‌دهنده ضعف در مقاومت و دوام بتن تهیه‌شده با مصالح سنگی آلوده به آلایند آلی است.

قله اصلی Ca(OH)_2 محصول هیدراتاسیون سیمان در فاصله $d_{001}=4/87\text{\AA}$ ظاهر شده است [۲۸، ۳۲]. شدت قله CH نمونه شاهد حدود 251CpS است. شدت قله اصلی هیدروکسید کلسیم برای نمونه حاوی مصالح سنگی آلوده به نفت خام و گازوئیل به ترتیب حدود 180CpS و 184CpS است. محتوای هیدروکسید کلسیم در نمونه حاوی مصالح سنگی آلوده به آلایند آلی نسبت به نمونه شاهد کاهش یافته است. از سوی دیگر بر اساس نتایج ارائه‌شده استفاده از مصالح سنگی آلوده به آلایند آلی موجب افزایش میزان شدت قله اترینگایت شده است. حداکثر قله مربوط

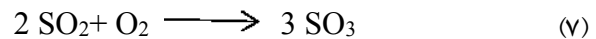
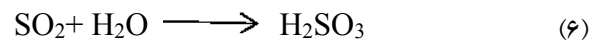
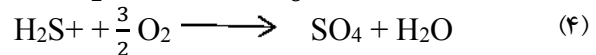
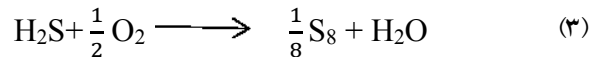


(ب) تشکیل اترینگایت از طریق واکنش شیمیایی بین سولفات و ترکیبات آلومینات کلسیم هیدراته.

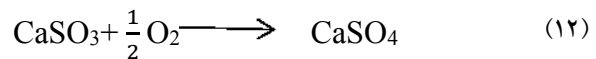
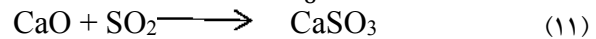
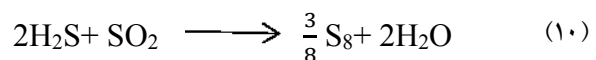


هر دو واکنش مسئول انبساط حجمی بتن هستند. وجود گچ باعث کاهش سختی و مقاومت بتن و به دنبال آن انبساط و ترک خوردگی می‌شود. با این حال، وجود اترینگایت علت اصلی انبساط است و منجر به تخریب بتن در اثر حمله ترکیبات گوگردی خطرناک می‌شود [۳۴، ۳۷، ۳۸]. مساحت سطح نانو ساختار C-S-H در نقطه ۲ حدود ۱۶ میکرومتر مربع می‌باشد که نسبت به نمونه شاهد کاهش شدیدی داشته است.

شکل (۴- c) مورفولوژی نمونه تهیه شده با مصالح سنگی آلوده به گازوئیل عمل آوری شده در آب شرب را نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود همچنان نانو ساختار C-S-H و بلورهای کریستالی CH در نمونه حضور دارند. مساحت سطح نانو ساختار C-S-H در نقطه ۳ حدود ۳۶ میکرومتر مربع می‌باشد، علاوه بر آن سنگ گچ و ساختار سوزنی شکل و مخرب اترینگایت در این نمونه به صورت کاملاً محدود قابل مشاهده است. نقاط تاریک موجود در تصاویر SEM منافذ و حفره‌های سطح بتن را نشان می‌دهد.

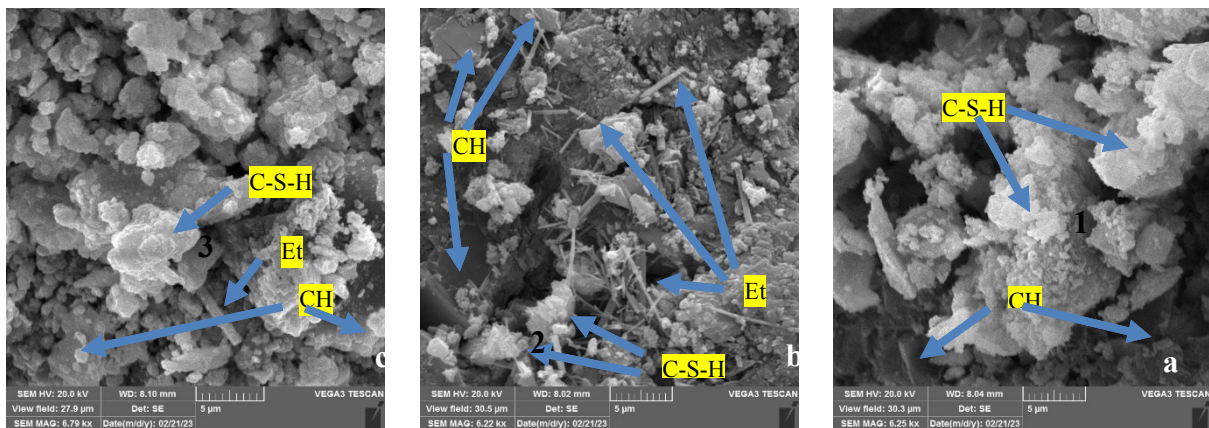


ترکیبات اکسید کلسیم (CaO) بتن قادر به جذب SO₂ و O₂ در سطح خود هستند و طی یک واکنش آهسته، سولفات کلسیم (CaSO₄) را بر اساس معادله (۹) تا (۱۲) تشکیل می‌دهند [۳۷].



بتن در معرض ترکیبات مختلف گوگردی باعث ایجاد واکنش‌های شیمیایی می‌شود که عامل انبساط آن است؛ بنابراین، انبساط بتن دارای اثر مخربی است که منجر به از دست دادن دوام بتن می‌شود. تشکیل گچ و اترینگایت در بتن مطابق معادله (۱۳) و (۱۴) است [۳۷، ۳۸].

(الف) تشکیل گچ در طول هیدراتاسیون سیمان از طریق واکنش‌های شیمیایی بین سولفات و هیدروکسید کلسیم.



شکل ۴- تصاویر SEM نمونه‌های بتنی، (a) نمونه شاهد، (b) نمونه تهیه شده با مصالح سنگی آلوده به نفت خام، (c) نمونه تهیه شده با

مصالح سنگی آلوده به گازوئیل

تصاویر (۴- b و ۴- c) شاهدی بر تشکیل کریستال‌های تخته‌ای شکل سنگ گچ، ساختار سوزنی شکل و مخرب اترینگایت، کاهش سطح نانو ساختار C-S-H و ایجاد ریزترک در ساختار بتن حاوی مصالح سنگی آلوده به نفت خام و گازوئیل در اثر تهاجم

ترکیبات گوگردی با گذشت زمان است. مطابق با نتایج XRD، به‌طور کلی آلودگی شن و ماسه به آلاینده‌های آلی مانع از رشد محصولات هیدراتاسیون و در نهایت باعث کاهش نانو ساختار C-S-H شده است.

سیمان هیدراته شده و خمیر سیمان هیدراته تشکیل می‌دهند. خمیر سیمان با سنگ‌دانه‌های ریز و درشت پیوند فیزیکی ایجاد کرده و منجر به مقاومت بتن می‌شود [۴۱].

مقاومت فشاری نمونه‌های تهیه‌شده با مصالح سنگی آلوده به نفت خام در طی ۱، ۲۸، ۹۰ و ۱۸۰ روز عمل‌آوری در آب شرب به ترتیب برابر با $12/94 \text{ MPa}$ ، $18/51 \text{ MPa}$ ، $18/83 \text{ MPa}$ و $20/79 \text{ MPa}$ است. همان‌گونه که مشخص است نمونه‌های تهیه‌شده با مصالح سنگی آلوده به نفت خام نسبت به نمونه شاهد در سنین ۱، ۲۸، ۹۰ و ۱۸۰ روزه به ترتیب حدود ۲۵، ۴۷، ۴۸ و ۴۴ درصد کاهش مقاومت فشاری داشتند. نرخ رشد مقاومت فشاری نمونه‌های تهیه‌شده با مصالح سنگی آلوده به نفت خام در طی ۳، ۷، ۲۸، ۹۰ و ۱۸۰ روز عمل‌آوری به ترتیب برابر ۱۱، ۸، ۱۶، ۴ و ۱۰ درصد است.

مقاومت فشاری نمونه‌های تهیه‌شده با مصالح سنگی آلوده به گازوئیل در طی ۱، ۲۸، ۹۰ و ۱۸۰ روز عمل‌آوری در آب شرب به ترتیب برابر با $15/69 \text{ MPa}$ ، $20/59 \text{ MPa}$ ، $24/71 \text{ MPa}$ و $25/50 \text{ MPa}$ است. همان‌گونه که مشخص است نمونه‌های تهیه‌شده با مصالح آلوده به گازوئیل نسبت به نمونه شاهد در سنین ۱، ۲۸، ۹۰ و ۱۸۰ روزه به ترتیب حدود ۹، ۴۱، ۳۱ و ۳۲ درصد کاهش مقاومت فشاری داشتند. نرخ رشد مقاومت فشاری نمونه‌های تهیه‌شده با مصالح سنگی آلوده به گازوئیل در طی ۳، ۷، ۲۸، ۹۰ و ۱۸۰ روز عمل‌آوری به ترتیب برابر ۵، ۶، ۱۷، ۲۰ و ۳ درصد است. نتایج نشان می‌دهد نمونه‌های حاوی مصالح سنگی آلوده به آلاینده آلی از نظر نرخ رشد مقاومت فشاری عملکرد ضعیف‌تری نسبت به نمونه شاهد دارند.

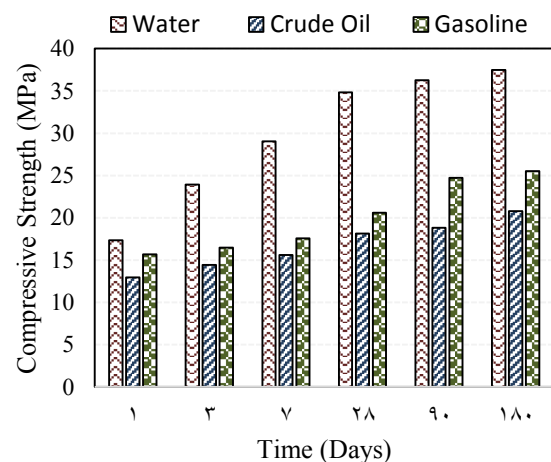
درواقع با حضور مصالح سنگی آلوده به آلاینده آلی در نمونه بتنی، واکنش‌های هیدراتاسیون و روند رشد مقاومت فشاری نمونه‌ها کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج پراش اشعه ایکس (XRD) و تصاویر SEM، کاهش شدت قله محصولات اصلی هیدراتاسیون (نانوساختار C-S-H و ساختار CH)، رشد ساختار سوزنی شکل و مخرب اترینگایت و کاهش نسبت‌های Ca/Si و Ca/(Al+Si)، موجب کاهش مقاومت فشاری نمونه بتنی شده است.

از سوی دیگر در بتن تهیه‌شده با مصالح سنگی آلوده، سطح ذرات شن و ماسه با آلاینده آلی پوشش داده‌شده است و باعث کاهش

نتایج حاصل از تصاویر SEM، با نتایج پژوهش صورت گرفته توسط ابونینا و همکاران همخوانی مناسبی دارد [۳۹].

۳-۳- بررسی تغییرات مقاومت فشاری نمونه‌ها

تغییرات مقاومت فشاری نمونه‌های بتنی تهیه‌شده با مصالح سنگی آلوده به آلاینده آلی و نمونه شاهد در سنین ۱، ۳، ۷، ۲۸، ۹۰ و ۱۸۰ روز در شکل (۵) ارائه‌شده است. بر اساس نتایج ارائه‌شده در شکل (۵)، پس از ۱ روز عمل‌آوری در آب، مقاومت فشاری نمونه شاهد به $17/35 \text{ MPa}$ رسیده است. مقاومت فشاری این نمونه بعد از ۲۸ روز به $34/81 \text{ MPa}$ ، بعد از ۹۰ روز به $36/28 \text{ MPa}$ و بعد از ۱۸۰ روز به $37/46 \text{ MPa}$ رسیده است. نرخ رشد مقاومت فشاری نمونه‌های شاهد در طی ۳، ۷، ۲۸، ۹۰ و ۱۸۰ روز عمل‌آوری به ترتیب برابر ۳۹، ۲۱، ۲۰، ۴ و ۳ درصد است. رشد مقاومت فشاری نمونه شاهد در سنین ۱ تا ۲۸ روز بسیار بیشتر است و حدود ۸۰ درصد مقاومت فشاری بتن تا سن ۲۸ روز به دست می‌آید.



شکل ۵- تغییرات مقاومت فشاری نمونه بتنی تهیه‌شده با مصالح سنگی آلوده به آلاینده آلی و نمونه شاهد

بر اساس نتایج پراش اشعه ایکس (XRD) و تصاویر SEM در شکل (۴) این افزایش مقاومت به علت تکمیل فرآیند هیدراتاسیون و تکامل نانو ساختار اسفنجی شکل C-S-H و بلورهای هیدروکسید کلسیم و هم‌چنین کاهش میزان تخلخل نمونه‌ها باگذشت زمان است [۳۴، ۳۹، ۴۰].

توسعه مقاومت فشاری بتن تا حد زیادی به هیدراتاسیون سیمان و پیوند سنگ‌دانه - خمیر سیمان بستگی دارد. در حضور آب، ذرات

در آب شرب، درصد جذب آب نمونه شاهد به ۴/۱۶ رسیده است. درصد جذب آب این نمونه بعد از ۲۸ روز به ۳/۱۳، بعد از ۹۰ روز به ۳/۰۵ و بعد از ۱۸۰ روز به ۲/۹۰ درصد وزنی رسیده است. همان‌گونه که مشخص است جذب آب نمونه شاهد در سنین ۲۸، ۹۰ و ۱۸۰ روزه نسبت به نمونه ۱ روزه به ترتیب حدود ۲۴/۷۵، ۲۷/۷۶ و ۳۰/۲۸ درصد کاهش داشتند. با توجه به نتایج XRD و تصاویر SEM و نتایج مقاومت فشاری دلیل آن می‌تواند تکامل نانو ساختار C-S-H با گذشت زمان و کاهش فضای خالی در بتن باشد.

درصد جذب آب نمونه‌های تهیه شده با مصالح سنگی آلوده به نفت خام در طی ۱، ۲۸، ۹۰ و ۱۸۰ روز عمل‌آوری در آب شرب به ترتیب برابر با ۶/۲۰، ۵/۲۵، ۵/۰۵ و ۵/۰۳ درصد وزنی است. همان‌گونه که مشخص است نمونه‌های تهیه شده با مصالح سنگی آلوده به نفت خام نسبت به نمونه شاهد در سنین ۱، ۲۸، ۹۰ و ۱۸۰ روزه به ترتیب ۴۹/۰۳، ۶۷/۷۳، ۶۸/۰۵ و ۷۳/۴۴ درصد افزایش جذب آب داشتند. با توجه به تصاویر SEM و نتایج مقاومت فشاری دلیل این افزایش را می‌توان در تشکیل ماده مخرب اترینگایت و کاهش مقاومت فشاری این نمونه‌ها در اثر وجود فضای خالی و ریزترک در بتن دانست. افزایش ساختار مخرب اترینگایت با تخریب ساختارها و ژل‌های سیمانی همراه است که موجب انبساط حجمی، ترک خوردگی و تخریب بتن شده و در نتیجه افزایش منافذ و فضای خالی را نتیجه می‌دهد.

درصد جذب آب نمونه‌های تهیه شده با مصالح سنگی آلوده به گازوئیل نیز روند مشابهی با نفت خام داشته است اما مقادیر جذب آب کمتر بوده است.

بر اساس نتایج نمونه‌های تهیه شده با مصالح سنگی آلوده به نفت خام نسبت به نمونه‌های تهیه شده با مصالح سنگی آلوده به گازوئیل در سنین ۱، ۲۸، ۹۰ و ۱۸۰ روزه به ترتیب ۱۶/۹۸، ۵۵/۷۳، ۴۹/۸۸ و ۲۰/۹۶ درصد افزایش جذب آب داشتند. مطابق با نتایج XRD، تصاویر SEM و نتایج مقاومت فشاری در مصالح سنگی آلوده به نفت خام در مقایسه با مصالح سنگی آلوده به گازوئیل به علت حجم بالای ترکیبات گوگردی مخرب، میزان تخریب ریزساختار بتن، کاهش ویژگی‌های مقاومتی و دوام بتن و افزایش تخلخل شدیدتر است.

همان‌گونه که در شکل (۶) مشاهده می‌شود نمونه شاهد در رده

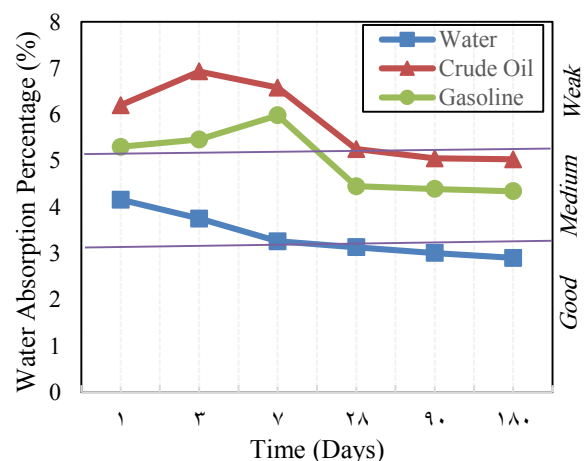
سرعت تشکیل پیوند بین خمیر سیمان و سنگ‌دانه‌ها می‌شود. این موضوع نیز مسئول رشد کم توسعه مقاومت و کاهش مقاومت فشاری در بتن است [۴۱].

با توجه به نتایج مقاومت فشاری، نفت خام بیشترین کاهش در مقاومت فشاری نسبت به نمونه شاهد را نشان می‌دهد. در واقع با توجه به نتایج مقاومت فشاری، نفت خام بیشترین کاهش در مقاومت فشاری نسبت به نمونه شاهد را نشان می‌دهد. در واقع استفاده از مصالح سنگی آلوده به نفت خام به دلیل داشتن حجم بالای ترکیبات گوگردی (۱/۴۶ درصد در هر جرم) و هیدروژن سولفید (۸۶ ppm) با آثار تخریبی بیشتری همراه است. گوگرد باعث ایجاد واکنش‌های شیمیایی می‌شود که عامل انبساط و ترک خوردگی و ریزش ساختار بتن است [۳۷].

ابونینا و همکاران [۳۹]، اجاقبه و همکاران [۱۵]، اوسوجی و نوانکو [۹] در بحث مقاومت فشاری نتایج مشابهی را مشاهده کردند.

۳-۴- بررسی درصد جذب آب نمونه‌ها

نتایج درصد جذب آب نمونه‌های بتنی تهیه شده با مصالح سنگی آلوده به آلایندگی آلی و نمونه شاهد در سنین ۱، ۳، ۷، ۲۸، ۹۰ و ۱۸۰ روز در شکل (۶) ارائه شده است. کیفیت و دوام بتن بر اساس میزان جذب آب به سه رده ضعیف (بر مبنای جذب آب ۵ درصد و بالاتر)، متوسط (بین ۳ تا ۵ درصد) و خوب (کمتر از ۳ درصد) تقسیم می‌شود [۴۲].



شکل ۶- درصد جذب آب نمونه بتنی تهیه شده با مصالح آلوده به آلایندگی آلی و نمونه شاهد

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل (۶)، پس از ۱ روز عمل‌آوری

به ترتیب حدود $4/5 \text{ cm}$ ، $3/6 \text{ cm}$ و $3/2 \text{ cm}$ می باشد. با افزایش سن عمل آوری نمونه های بتنی، ضریب نفوذپذیری و عمق نفوذ آب کاهش یافته است. با توجه به تصاویر SEM با پیشرفت فرایند هیدراتاسیون به تدریج تخلخل بتن کاهش یافته و در نتیجه ضریب نفوذپذیری و عمق نفوذ آب کاهش یافته است.

ضریب نفوذپذیری نمونه حاوی مصالح سنگی آلوده به نفت خام پس از ۲۸، ۹۰ و ۱۸۰ روز به ترتیب 10^{-7} cm/h ، $20/2 * 10^{-7} \text{ cm/h}$ و $10 * 10^{-7} \text{ cm/h}$ و عمق نفوذ آب به ترتیب حدود $6/3 \text{ cm}$ ، $6/2 \text{ cm}$ و $5/9 \text{ cm}$ می باشد. ضریب نفوذپذیری نمونه حاوی مصالح سنگی آلوده به گازوئیل پس از ۲۸، ۹۰ و ۱۸۰ روز به ترتیب 10^{-7} cm/h ، $18/3 * 10^{-7} \text{ cm/h}$ و $14/9 * 10^{-7} \text{ cm/h}$ و عمق نفوذ آب به ترتیب حدود 6 cm ، $5/4 \text{ cm}$ و $5/1 \text{ cm}$ است. نتایج نشان می دهد استفاده از مصالح سنگی آلوده به آلاینده های آلی موجب افزایش ضریب نفوذپذیری و عمق نفوذ آب بتن شده است.

بر اساس نتایج XRD و تصاویر SEM، استفاده از مصالح سنگی آلوده به آلاینده های آلی به علت وجود ترکیبات خطرناک گوگردی موجب افزایش تولید ساختار مخرب اترینگایت و سنگ گچ در نمونه بتن شده است که موجب انبساط حجمی، ترک خوردگی، تخریب بتن و در نتیجه افزایش منافذ و فضای خالی می شود که افزایش قابل توجه نفوذپذیری و عمق نفوذ بتن را نتیجه می دهد.

۴- نتیجه گیری

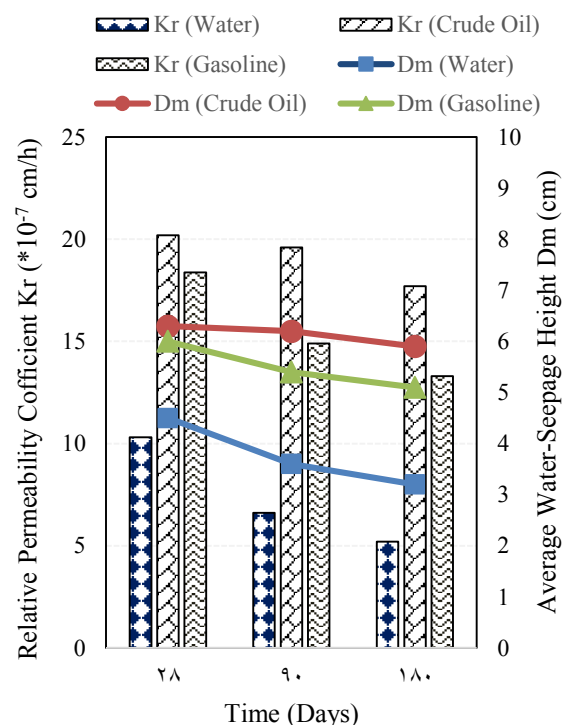
به علت حضور پالایشگاه های نفتی در غرب استان هرمزگان میزان تولید آلودگی های آلی زیاد است و ممکن است مصالح سنگی و بتن به مواد نفتی آلوده شوند از این رو در این پژوهش تأثیر مصالح سنگی آلوده به آلاینده های آلی بر ریزساختار و ویژگی های مکانیکی بتن با نگرش ویژه بر مقاومت و دوام بتن مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس مطالعه آزمایشگاهی صورت گرفته مهم ترین نتایج به دست آمده به شرح ذیل است:

- بر اساس نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در نمونه شاهد تکامل فرآیند هیدراتاسیون و رشد نانو ساختار اسفنجی شکل C-S-H باعث پر شدن منافذ در نمونه ها و کاهش تخلخل و جذب آب و افزایش مقاومت فشاری نمونه ها می شود.

کیفیتی خوب و متوسط قرار می گیرد. همچنین نمونه تهیه شده با مصالح سنگی آلوده به گازوئیل، پس از ۲۸، ۹۰ و ۱۸۰ روز عمل آوری در آب شرب در رده کیفیتی متوسط قرار می گیرد؛ اما نمونه تهیه شده با مصالح سنگی آلوده به نفت خام، در تمامی سنین درصد جذب آب بالاتر از ۵ درصد دارد و در رده کیفیتی ضعیف قرار می گیرد. مطابق با شکل (۶) افزایش سن در تمامی نمونه ها موجب کاهش میزان جذب آب می شود. در واقع با افزایش سن نمونه ها و پیشرفت فرایند هیدراتاسیون، منافذ بزرگ تر به تدریج با مواد هیدراته از جمله C-S-H، اترینگایت و سنگ گچ پر می شوند و به منافذ کوچک تر تبدیل می شوند [۳۹].

۳-۵- بررسی ضریب نفوذپذیری نمونه ها

نمودار نفوذپذیری و عمق نفوذ آب نمونه های بتنی تهیه شده با مصالح سنگی آلوده به آلاینده های آلی و نمونه شاهد در شکل (۷) ارائه شده است.



شکل ۷- ضریب نفوذپذیری و عمق نفوذ آب نمونه بتنی تهیه شده با مصالح سنگی آلوده به آلاینده های آلی و نمونه شاهد

بر اساس نتایج ارائه شده ضریب نفوذپذیری نمونه شاهد پس از ۲۸، ۹۰ و ۱۸۰ روز عمل آوری در آب شرب به ترتیب 10^{-7} cm/h ، $10/3 * 10^{-7} \text{ cm/h}$ ، $6/6 * 10^{-7} \text{ cm/h}$ و $5/2 * 10^{-7} \text{ cm/h}$ عمق نفوذ آب

- & System Safety, 2023. **235**: p. 109254.
- [2] Rezaei, A., M. Rowshanzamir, S.M. Hejazi, and M. Banitalebi-Dehkordi, *Application of superabsorbent geotextiles to decontaminate and improve crude oil-contaminated soil*. Transportation Geotechnics, 2023. **38**: p. 100910.
- [3] Radhakrishnan, A., P. Balaganesh, M. Vasudevan, N. Natarajan, A. Chauhan, J. Arora, A. Ranjan, V.D. Rajput, S. Sushkova, and T. Minkina, *Bioremediation of Hydrocarbon Pollutants: Recent Promising Sustainable Approaches, Scope, and Challenges*. Sustainability, 2023. **15**(7): p. 5847.
- [4] Shoushtari, M., A. Lashkari, and A. Martinez, *Effect of gas-oil contamination on the mechanical behavior of sand-woven geotextile interface: Experimental investigation and constitutive modeling*. Geotextiles and Geomembranes, 2023.
- [5] Lange, I., P. Kotiukov, and Y. Lebedeva, *Analyzing Physical-Mechanical and Hydrophysical Properties of Sandy Soils Exposed to Long-Term Hydrocarbon Contamination*. Sustainability, 2023. **15**(4): p. 3599.
- [6] Abousnina, R. and R.L. Allister, *Oil contaminated sand: sources, properties, remediation, and engineering applications*. Sand in construction, 2022.
- [7] Karabash, Z., M.A. Al-Obaydi, M.A. Awad, and M.N. Al-Khashab, *Geotechnical Properties of Clay Soil Contaminated with Different Types of Oil*. Geotechnical and Geological Engineering, 2023.
- [8] Haghsheeno, H. and M. Arabani, *Geotechnical properties of oil-polluted soil: a review*. Environmental Science and Pollution Research, 2022. **29**(22): p. 32670-32701.
- [9] Osuji, S. and E. Nwankwo, *Effect of crude oil contamination on the compressive strength of concrete*. Nigerian Journal of Technology, 2015. **34**(2): p. 259-265.
- [10] Diab, H., *Compressive strength performance of low-and high-strength concrete soaked in mineral oil*. Construction and Building Materials, 2012. **33**: p. 25-31.
- [11] Svintsov, A.P. and S.L. Shambina, *Influence of viscosity of vegetable and mineral oil on deformation properties of concrete and cement-sand mortar*. Construction and Building Materials, 2018. **190**: p. 964-974.
- [12] Al-Khateeb, R., H.T. Naem, and B. Abdul, *Influence of Gas Oil on Compressive Strength of Concrete*. International Journal of General Engineering and Technology (IJGET). **3**(1): p. 51-56.
- [13] Kadhum, M.M., N.A. Alwash, W.K. Tuama, and M.S. Abdulraheem, *Experimental and numerical study of influence of crude oil products*

- بر اساس نتایج SEM، در حضور مصالح سنگی آلوده به آلاینده‌های آلی در بتن، ساختارهای مقاومتی مانند C-S-H در برابر حملات تهاجمی ترکیبات گوگردی از بین رفته و باعث ایجاد ساختارهای سوزنی شکل و مخرب اترینگایت و سنگ گچ شده است که در نتیجه کاهش در مقاومت فشاری مشاهده شد.

- بررسی نتایج حاصل از 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 حاوی مصالح سنگی آلوده به آلاینده آلی نسبت به نمونه شاهد کاهش یافته است. در حقیقت این کاهش به علت تهاجم یون سولفور موجود در ترکیبات نفت خام و گازوئیل است.

- استفاده از مصالح آلوده به آلاینده‌های آلی در ساختار بتن باعث کاهش مقاومت فشاری و افزایش جذب آب و نفوذپذیری بتن می‌شود. نرخ رشد مقاومت فشاری در نمونه حاوی مصالح آلوده به آلاینده آلی به علت عدم تکامل فرآیند هیدراتاسیون، نسبت به نمونه شاهد کاهش یافته است. نمونه حاوی مصالح آلوده به نفت خام به علت دارا بودن میزان ترکیبات گوگردی بالاتر، بیشترین کاهش در مقاومت فشاری و افزایش جذب آب و ضریب نفوذپذیری را داشته است.

- مقاومت فشاری نمونه حاوی مصالح سنگی آلوده به نفت خام و گازوئیل پس از گذشت ۱۸۰ روز عمل‌آوری در آب به ترتیب حدود 20.79 MPa و 25.50 MPa است که نسبت به نمونه شاهد به ترتیب حدود ۴۴ و ۳۲ درصد کاهش در مقاومت فشاری داشتند. - درصد جذب آب نمونه‌های بتنی تهیه شده با مصالح سنگی آلوده به نفت خام و گازوئیل پس از ۱۸۰ روز عمل‌آوری به ترتیب حدود 5.03 و 4.34 درصد وزنی است که نسبت به نمونه شاهد حدود ۷۳ و ۴۹ درصد افزایش جذب آب داشتند.

- نتایج آزمایش‌های مقاومت فشاری، درصد جذب آب، نفوذپذیری، SEM و XRD در یک راستا ضعف در دوام و از دست دادن عملکرد مکانیکی نمونه‌های بتن حاوی مصالح آلوده به آلاینده‌های آلی را نشان می‌دهند.

۵- مراجع

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

- Engineering, 2013. **7**(10): p. 733-738.
- [27].INSO, 1608-122., 1st.Editio. 2018.
- [28].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.
- [29].Asakereh, A. and M. Amiri, *Microstructural Study of Soil Stabilization of the Southern Marl Using Lime and Nano-SiO₂*. Modares Civil Engineering journal, 2019. **19**(3): p. 111-122.
- [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].Zhang, M., L. Du, Z. Li, and R. Xu, *Durability of marine concrete doped with nanoparticles under joint action of Cl-erosion and carbonation*. Case Studies in Construction Materials, 2023. **18**: p. e01982.
- [32].Lee, C., H. Lee, and K. Lee, *Strength and microstructural characteristics of chemically activated fly ash-cement systems*. Cement and Concrete Research, 2003. **33**(3): p. 425-431.
- [33].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.
- [34].Mehta, P.K. and P.J. Monteiro, *Concrete: microstructure, properties, and materials*. 2014: McGraw-Hill Education.
- [35].Richardson, I. and G. Groves, *Microstructure and microanalysis of hardened ordinary Portland cement pastes*. Journal of Materials science, 1993. **28**: p. 265-277.
- [36].Ramezaniapour, A.A., E. Ghiasvand, and M.E. Kamel, *Durability of Concretes and Mortars Containing Limestone Powder Exposed to High Sulfate Environments*. Amirkabir Journal of Civil Engineering, 2012. **43**(2): p. 19-25.
- [37].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.
- [38].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.
- [39].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 on the behavior of reactive powder and normal strength concrete slabs. Journal of King Saud University-Engineering Sciences, 2020. **32**(5): p. 293-302.
- [14].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.
- [15].Ajagbe, W.O., O.S. Omokehinde, G.A. Alade, and O.A. Agbede, *Effect of crude oil impacted sand on compressive strength of concrete*. Construction and Building Materials, 2012. **26**(1): p. 9-12.
- [16].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.
- [17].Abednego, G., O. Ishmael, O. Achemie, A. Paul, and S. Samuel, *Effects of crude oil contaminant on the engineering properties of concrete*. Am. J. Civil Engr, 2015. **3**(5): p. 178-182.
- [18].Abousnina, R., A. Manalo, W. Lokuge, and K.S. Al-Jabri, *Properties and structural behavior of concrete containing fine sand contaminated with light crude oil*. Construction and Building Materials, 2018. **189**: p. 1214-1231.
- [19].Javadli, R. and A. De Klerk, *Desulfurization of heavy oil*. Applied petrochemical research, 2012. **1**: p. 3-19.
- [20].ASTM, C33, *Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates*. ASTM International, West Conshohocken, PA (2006).
- [21].ASTM, C39, *Standard test method for compressive strength of cylindrical concrete specimens*. ASTM International, West Conshohocken, PA (2010).
- [22].ASTM, C128-07a, *Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), and Absorption of Fine Aggregate*. ASTM International: West Conshohocken, PA (2007).
- [23].ASTM, C127, *Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), and Absorption of coarse aggregates* ASTM International, West Conshohocken, PA (2007).
- [24].ASTM, C204-07, *Standard Test Methods for Fineness of Hydraulic Cement by Air-Permeability Apparatus*. ASTM International, West Conshohocken, PA (2009).
- [25].1048, D., *Concrete harden-Determination of the depth of penetration of water under pressure* German National Standard, 1991.
- [26].Singh, A., *Strength and permeability characteristics of steel fibre reinforced concrete*. International Journal of Civil and Environmental

Materials, 2020. **252**: p. 119155.

[40].Amiri, M. and Tanideh. P, *Microstructural Assessment of the Effect of Sulfate Environments on the Mechanical Properties of Concrete*. 2020.

[41].Ayininuola, G.M., *Influence of diesel oil and bitumen on compressive strength of concrete*. Journal of civil engineering, 2009. **37**(1): p. 65-71.

[42].CEB-FIP, *Diagnosis and assessment of concrete structures—state of art report*. CEB Bull, 1989. **192**: p. 83-85.

The Effect of Organic Contaminants on the Microstructure-Based Mechanical and Durability Parameters of Concrete Containing Polluted Aggregate Materials

Mohammad Amiri *

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

Hadis Karimi

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

Abstract

Industrial activities in various sectors, such as the petrochemical and refinery industries, have introduced a wide range of organic pollutants into the environment. Pollution of aggregate materials intentionally or unintentionally with crude oil or petroleum products has become a significant global environmental concern. Conversely, the stabilization of aggregate materials contaminated with organic substances using cement is necessary in many geotechnical projects. This study examines the impact of aggregate materials contaminated with crude oil and diesel on the cement hydration process from both microstructural and mechanical properties. Around 90 concrete samples containing polluted aggregate materials were prepared and evaluated in this research. The samples were submerged in drinking water tanks for 6 months, and compressive strength tests and water absorption percentage tests were conducted on the samples at ages of 1, 3, 7, 28, 90, and 180 days. Scanning Electron Microscopy (SEM) was utilized for microstructural analysis, while Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) was employed for structural analysis. X-ray Diffraction (XRD) analysis was also performed to investigate the formation of hydration products, the influence of organic pollutants on the hydration process and products, and the analysis of material crystal structure. The results indicated that the compressive strength of samples containing aggregate materials contaminated with crude oil and diesel decreased by approximately 47% and 31% after 90 days compared to the control sample, with compressive strengths reducing from 36 MPa to 19 MPa and 25 MPa, respectively. Additionally, water absorption percentage and permeability coefficient increased in the polluted samples. SEM images, XRD analysis, and EDX results revealed that the utilization of aggregate materials contaminated with organic pollutants in concrete led to increased ettringite production, decreased nanostructure of calcium silicate hydrate (C-S-H), reduced compressive strength and durability of concrete, and increased water absorption and permeability in the concrete.

Keywords: Polluted aggregate materials, organic contaminants, C-S-H, SEM, XRD, crude oil, diesel.

* Corresponding Author: amirii@hormozgan.ac.ir