

Wpływ ropy naftowej na właściwości zapraw cementowych z dodatkiem pucolan

Influence of petroleum waste on properties of cement mortars containing artificial pozzolana

1. Wstęp

W miarę rozwoju przemysłu wzrasta ilość stałych odpadów nieorganicznych: popiołów, pyłów lotnych, gipsu, wapna a także zużytych sorbentów lub katalizatorów pochodzących z zakładów chemicznych stosujących zaawansowane technologie. Odpady te mogą być gromadzone na składowiskach, a niektóre z nich są wykorzystane do wytwarzania materiałów budowlanych, w tym spoiw mineralnych, na przykład cementu (1). Warunkiem wykorzystania odpadu do produkcji materiału budowlanego jest powtarzalność w czasie jego właściwości fizykochemicznych oraz mała szkodliwość dla środowiska i odpowiednie właściwości użytkowe po przeróbce.

W instalacjach fluidalnego krakingu katalitycznego w zakładach rafinerijno – petrochemicznych powstaje na świecie rocznie setki tysięcy ton zużytego katalizatora jako odpadu. Jest to proszek zawierający około 50% mas. SiO_2 i 40% mas. Al_2O_3 o średniej wielkości ziarna mniejszej od $90 \mu\text{m}$ i bardzo dużej powierzchni właściwej, wielokrotnie przekraczającej powierzchnię właściwą cementu. Skład chemiczny i uziarnienie pozwalają zaliczyć odpad do pucolan w oparciu o normę ASTM C 618-97, zaś sposób jego wytwarzania (2) do wypalonych pucolan naturalnych Q na podstawie normy PN-EN 197-1:2002. Ustalono, że odpad wykazuje właściwości pucolanowe, dodany do betonu jako mikrowypełniacz zwiększa jego wytrzymałość i obniża nasiąkliwość, zaś wprowadzony jako składnik do cementu nie powoduje w zasadzie znaczącego zmniejszenia wytrzymałości (3-5).

Rosnące problemy ekologiczne związane z utylizacją odpadów przemysłowych spowodowały wzrost zainteresowania produkcją cementów zawierających obok klinkieru duże ilości tych odpadów. Do cementów zawierających pucolany naturalne wypalone lub niewypalone zalicza się cementy portlandzkie pucolanowe (CEM II), cementy pucolanowe (CEM IV) oraz cementy wieloskładnikowe (CEM V).

Środowisko produktów pochodzących z przeróbki węgla i ropy naftowej nie występuje w obecnie obowiązującej normie PN-EN

1. Introduction

The development of industry causes the increase of gas desulfurisation, the amount of waste materials, such as: slags, fly ashes, gypsum and also spent sorbents or catalysts coming from chemical plants. These wastes can be accumulated on landfills. Some of them are applied for production of building materials including mineral binders, e.g. cement (1). Stability of physical and chemical properties of waste material, as well as its small harmfulness for environment and possibility of their adequate processing are the requirements for utilization.

Hundreds thousands tons of spent catalyst are produced in fluidized cracking installations in refinery and petrochemical plants in the world. It is a powdered material, containing about 50 wt. % of SiO_2 and 40 wt. % of Al_2O_3 , characterized with the average grain size below $90 \mu\text{m}$ and with very high specific surface area, several times higher than a specific surface of cement. Chemical composition and granulometry make it possible to classify this waste as pozzolana according to ASTM C618-97, while the condition of formation (2) to pozzolana Q according to PN-EN 197-1:2002. It was determined that the waste shows pozzolanic properties. Added to concrete as a microfiller increases its strength and decreases water absorbability, while introduced as a cement component does not cause significant strength reduction (3-5).

Increasing ecological problems connected with utilization of industry waste cause the growth of interest of production of cements containing large amount of mineral additions replacing cement clinker. Portland pozzolanic cements (CEM II), pozzolanic cements (CEM IV) and multicomponent cements (CEM V) are rated among cements containing natural or artificial pozzolanas.

The influence of waste products of petroleum processing was not often examined. However, Błaszczczyński (6, 7) as well as Czarnecki and Emmons (8) use the term of „corrosion” describing a negative influence of petroleum and organic matter which causes a reduction of concrete strength with time related to the strength of concrete cured in air or water.

206-1:2003 jako klasa ekspozycji. Jednak Błaszczyński (6, 7) oraz Czarnecki i Emmons (8) używają określenia „korozja” opisując negatywne działanie ropy naftowej i substancji organicznych, powodujące zmniejszenie wytrzymałości betonu w czasie w stosunku do wytrzymałości betonu przebywającego w środowisku powietrznym lub wodnym.

The objective of this work was to investigate the influence of pozzolana – spent catalyst of fluidized catalytic cracking, applied as a component of Portland cement, on properties and microstructure of cement mortars exposed to waste petroleum. Waste petroleum is an important component of liquid wastes arising during exploitation of oil pipelines and processing of petroleum.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY I MINERALNY OBLICZONY WEDŁUG BOGUE'A ORAZ WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI CEMENTU CEM I 32,5R*)

CHEMICAL AND MINERAL COMPOSITION CALCULATED ACCORDING TO BOGUE'A METHOD AS WELL AS SELECTED PROPERTIES OF THE CEM I 32,5R CEMENT *)

Skład chemiczny Chemical composition		Skład mineralny Mineral composition		Właściwość Property	Wartość Value
wt. %		wt. %			
CaO	64,0	C ₃ S	63	Początek wiązania, min. Initial of setting, min.	210
SiO ₂	19,9	C ₂ S	10	Koniec wiązania, min. Final of setting, min.	275
Al ₂ O ₃	9,7	C ₃ A	10	Powierzchnia właściwa, cm ² /g Specific surface, cm ² /g	2500
Fe ₂ O ₃	2,4	C ₄ AF	7	Rc, MPa	30
SO ₃	2,8	C ₃ H ₂	6	po 3 d	50
				po 28 d	

*) według danych wytwórcy - according to producer data

2. Materials and experimental methods

Portland cement CEM I 32,5R (Table 1), waste pozzolana (Table 2), standard sand and tap water were used for cement mortars preparation; chemical admixtures were not used.

Composition of cement mortars, in which pozzolana was introduced as a cement replacement in amount of 10 and 20 wt. %, is presented in Table 3. The mortar bar samples of the size 40x40x160 mm, used for strength measurement, were produced according to Standard PN-EN 196-1:1994. Mortar samples were demoulded after 24

Celem niniejszej pracy jest zbadanie wpływu dodatku odpadowej pucolany, stanowiącej zużyty katalizator z fluidalnego krakingu katalitycznego, zastosowanej jako składnik cementu portlandzkiego, na właściwości i mikrostrukturę zapraw cementowych poddanych długotrwałemu działaniu ropy naftowej. Ta ostatnia jest ważnym składnikiem ścieków powstających w zakładach eksploatacji rurociągów naftowych i przetwarzających ropę naftową.

2. Materiały i metody badań

Do wytwarzania zapraw wykorzystano cement CEM I 32,5R (tablica 1), odpadową pucolanę (tablica 2), piasek normowy oraz wodę z sieci wodociągowej; nie stosowano domieszek chemicznych uplastyczniających.

Skład zapraw, w których pucolanę wprowadzano jako zamiennik cementu w ilości 10% i 20% mas. został przedstawiony w tablicy 3. Próbkki zapraw do badań wytrzymałości o wymiarach 40x40x160 mm wykonywano zgodnie z zaleceniami normy PN-EN 196-1:1994. Próbkki zapraw po 24 godzinach twardnienia rozformowywano i przez trzy tygodnie w temperaturze około 18°C w wodzie, a następnie umieszczano na 14 miesięcy w odpadowej ropie naftowej. Stosowana odpadowa ropa naftowa

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY I WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE STOSOWANEJ PUCOLANY ORAZ WYMAGANIA STAWIANE PUCOLANOWYM DODATKOM DO BETONU PRZEZ NORMĘ ASTM C 618-97

CHEMICAL COMPOSITION AND PHYSICAL PROPERTIES OF APPLIED POZZOLANA AS WELL AS REQUIREMENTS FOR POZZOLANIC ADDITIVES TO CEMENT CONCRETE ACCORDING TO STANDARD ASTM C 618-97

Właściwość Property	Klasa dodatku mineralnego Class of mineral additive			Pucolana Pozzolana
	N	F	C	
Skład chemiczny Chemical composition SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ , min. %	70,0	70,0	50	94,7
SO ₃ , max. %	4,0	5,0	5,0	1,7
Wilgotność, max. % Humidity	3,0	3,0	3,0	1,7
Straty prażenia, % Loss of ignition	10,0	6,0	6,0	1,5
Uziarnienie, max. % ¹⁾ Granulation	34	34	34	28 ²⁾
Gęstość nasypowa, g/cm ³ Bulk density	Brak danych Lack of data			0,9-0,92
Powierzchnia właściwa, m ² /g Specific surface area	Nie podano Not specified			105
Średnia wielkość cząstki, μm Average grain diameter	Nie podano Not specified			21

¹⁾ pozostałość na sicie 45 μm - residue on a 45-μm sieve,

²⁾ pozostałość na sicie 40 μm - residue on a 40-μm sieve

SKŁAD ZAPRAW Z DODATKIEM PUCOLANY JAKO ZAMIENNIKA CEMENTU

COMPOSITION OF MORTARS CONTAINING POZZOLANA ADDITIVE ON REPLACING CEMENT

Zawartość Pucolany Pozzolana content	Skład Composition				Charakterystyka składu Composition characteristic		
	Cement (C) Cement	Pucolana (P) Pozzolana	Piasek (K) Sand	Woda (W) Water	W/C	W/(C+P)	K/(C+P)
wt. %	g	g	g	g	-	-	-
0	450	-	1350	225	0,5	0,5	3
10	409,1	40,9	1350	225	0,55		
20	375	75	1350	225	0,6		

stanowiła odpad przemysłu rafineryjnego i była emulsją wodną mieszaniny ropy Ural i Brent w stosunku masowym 1:1 o zawartości wody około 70% mas. W celach porównawczych część próbek przechowywano dalej w wodzie przez ten sam okres. Temperatura obu środowisk wynosiła $22 \pm 3^{\circ}\text{C}$.

Wygląd próbek przechowywanych w odpadowej ropie naftowej określano tuż po wyjęciu z emulsji, następnie po wytarciu powierzchni tkaniną bawełnianą oraz po pomiarze wytrzymałości, a także po wysuszeniu.

Wytrzymałość na zginanie i na ściskanie zapraw określano zgodnie z zaleceniami normy PN-EN 196-1:1994.

Nasiąkliwość masową i gęstość objętościową zapraw po 28 dniach oznaczano na trzech próbkach o regularnym kształcie, zgodnie z zaleceniami PN-85/B-04500. Gęstość objętościową pozostałych zapraw określano na trzech próbkach o nieregularnym kształcie na wadze hydrostatycznej, po uprzednim wysuszeniu w temperaturze $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$ i zamknięciu porów parafiną.

Porowatość zapraw oznaczano metodą porozymetrii rtęciowej za pomocą aparatu AUTOPORE II 9220 V3.00, na kawałkach o masie kilku gramów, pobranych z powierzchniowej warstwy próbki i wysuszonych w temperaturze pokojowej, w wysokiej próżni.

3. Wyniki badań

3.1. Wytrzymałość zapraw

Właściwości zapraw po 28 dniach dojrzewania w wodzie zamieszczono w tablicy 4, zaś wytrzymałość zapraw przechowywanych przez 14 miesięcy w odpadowej ropie naftowej pokazano na rysunkach 1–3 oraz w tablicy 5.

Wyniki badań zapraw po 28 dniach twardnienia, w których część CEM I 32,5R zastąpio-

Tablica 4 / Table 4

WŁAŚCIWOŚCI ZAPRAW DOJRZEWAJĄCYCH 28 DNI W WODZIE. W NAWIASACH ZMIANY PARAMETRÓW W STOSUNKU DO ZAPRAWY BEZ DODATKU PUCOLANY

PROPERTIES OF CEMENT MORTARS CURED FOR 28 DAYS IN WATER. IN BRACKETS – CHANGES OF PARAMETERS WITH RELATION TO MORTAR WITHOUT THE POZZOLANA

Zawartość pucolany Pozzolana content	Gęstość Density	Nasiąkliwość Absorbability	$R_{f_{28}}$	$R_{C_{28}}$
mass %	g/cm ³	mass %	MPa	MPa
0	2,08	7,89	6,5	39,3
10	2,05 (-1,4%)	8,06 (+2,2%)	7,0 (+6,7%)	30,1 (-23%)
20	2,00 (-3,8%)	8,49 (+7,6%)	6,9 (+6,3%)	38,4 (-2,3%)

h of hardening. Then, they were cured in water at temperature about 18°C until the 28th day, and next the samples were placed in waste petroleum for 14 months. Applied waste petroleum of refinery industry, was water emulsion of the mixture of Ural and Brent petroleum in a mass ratio equal 1:1, and with water content of about 70%. For comparison part of samples were further stored in water for the same period. Temperature of both of these liquids was $22 \pm 3^{\circ}\text{C}$.

An appearance of the samples stored in waste petroleum was determined just after taking them out from emulsion, then after wiping up of sample surface with cotton fabric, as well as after strength measurement and drying.

Flexural and compressive strengths of cement mortars were determined according PN-EN 196-1:1994.

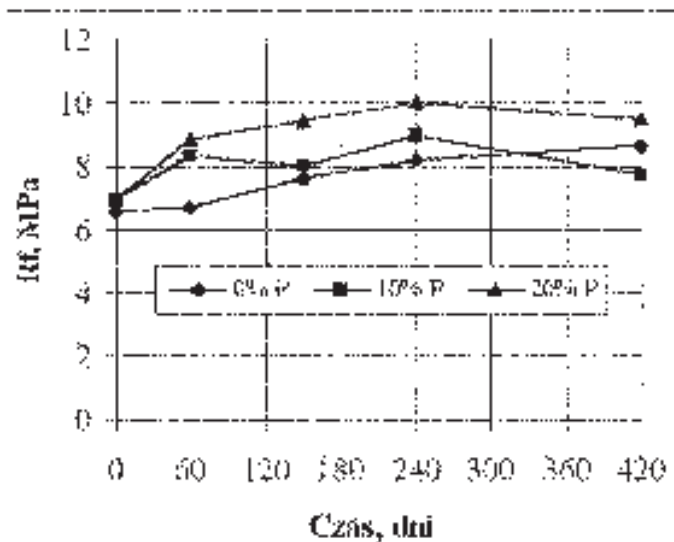
Water absorbability and density of mortars were determined after 28 days for three samples of a regular shape, according to PN-85/B-04500. Density of remaining mortars were determined for three samples of an irregular shape on a hydrostatic balance, after previous drying or the temperature of $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$ and closing of pores with paraffin.

Cement mortars porosity was determined by mercury porosimetry using the AUTOPORE II 9220 V3.00 apparatus. The samples were several gram pieces, taken from surface layer of mortar and dried at room temperature under high vacuum.

3. Results

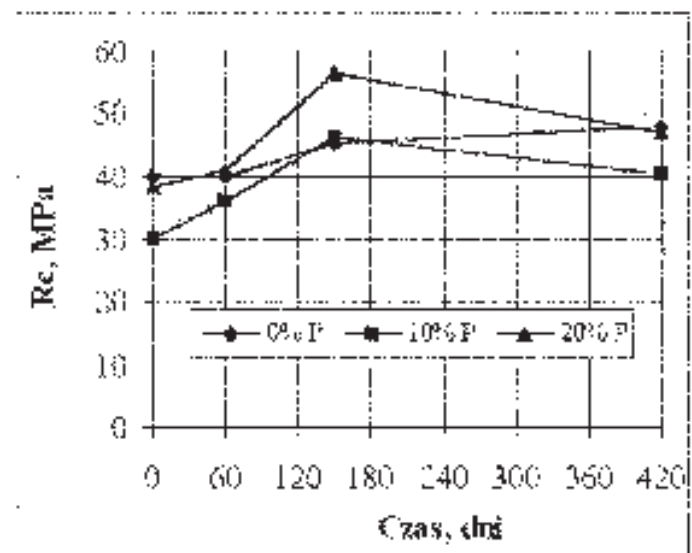
3.1. Strength of cement mortars

Properties of cement mortars after 28 days of their storage in water are presented in Table 4, while strength of cement mortars that were immersed in waste petroleum for 14 months is showed in Figures 1 – 3 and in Table 5.



Rys. 1. Wytrzymałość na zginanie zapraw cementowych z różną zawartością pucolany przechowywanych w odpadowej ropie naftowej

Fig. 1. Flexural strength of cement mortars containing varying pozzolana amount stored in waste petroleum



Rys. 2. Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych z różną zawartością pucolany przechowywanych w odpadowej ropie naftowej

Fig. 2. Compressive strength of cement mortars containing varying pozzolana content stored in waste petroleum

no pucolaną, wykazały, co następuje:

- dodatek pucolany wynoszący 10 i 20% spowodował niewielkie zwiększenie wytrzymałości na zginanie w stosunku do zaprawy z cementu bez dodatku,
- zastąpienie 10% mas. cementu pucolaną znacznie zmniejszyło wytrzymałość na ściskanie, natomiast dodatek 20% mas. praktycznie nie zmienił tej wytrzymałości,
- pucolana, podobnie jak to ma miejsce przy zastąpieniu cementu popiołem lotnym (9), spowodowała jednocześnie zmniejszenie gęstości objętościowej oraz zwiększenie nasiąkliwości zapraw, tym większe im większą ilość cementu zastępowała.

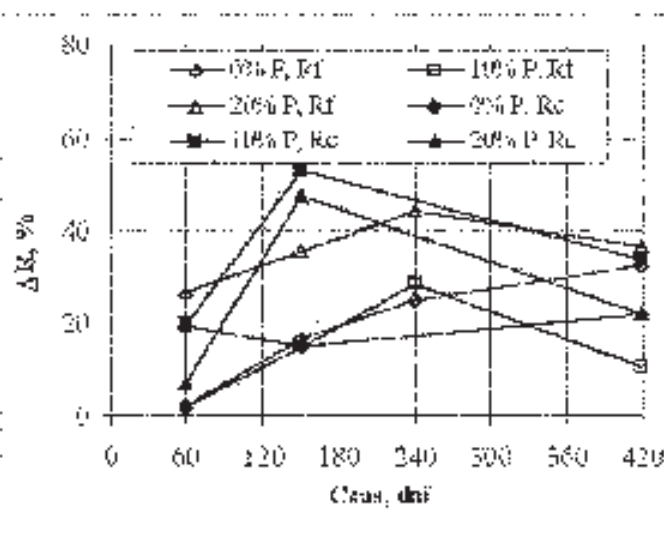
Uzyskane wyniki wykazały, że zastąpienie 20% mas. cementu pucolaną nie wywołuje znaczącego pogorszenia wytrzymałości

Tablica 5 / Table 5

ZMIANA WYTRZYMAŁOŚCI ZAPRAW CEMENTOWYCH Z RÓŻNYM DODATKIEM PUCOLANY SPOWODOWANA PRZECHOWYWANIEM W ODPADOWEJ ROPIE NAFTOWEJ, W STOSUNKU DO NORMOWEJ WYTRZYMAŁOŚCI PO 28 DNIACH

CHANGES OF STRENGTH OF CEMENT MORTARS CONTAINING VARYING CONTENT OF POZZOLANA, AFTER STORAGE IN WASTE PETROLEUM, RELATED TO STANDARD STRENGTH AFTER 28 DAYS

Zawartość pucolany Pozzolana content wt. %	Czas, dni Time, days						
	Δ Rf, %				Δ Rc, %		
	60	150	240	420	60	150	420
0	2	17	25	32	2	15	22
10	20	15	28	11	20	53	34
20	27	35	44	36	7	47	22



Rys. 3. Zmiana wytrzymałości zapraw cementowych z różnym dodatkiem pucolany spowodowana przechowywaniem w odpadowej ropie naftowej, w stosunku do wytrzymałości zapraw przechowywanych w tym samym okresie w wodzie

Fig. 3. Changes of strength of cement mortars containing varying amounts of pozzolana, resulted from storage in petroleum, related to strength of mortars stored in water for the same time

The results of examination of cement mortars after 28 days of hardening in which a part of cement CEM I 32,5R was replaced by pozzolana, can be summarised, as follows:

- pozzolana addition in amount of 10 and 20% caused small increase of flexural strength with relation to strength of mortar without the additive,
- a substitution of 10 mass % of cement by pozzolana significantly decreased compressive strength, however addition of 20 mass % practically did not change the strength,
- pozzolana, addition similarly as in the case of cement replacement by with fly ash (9), caused a decrease of density as well as an increase of water absorbability of mortars; the greater content of pozzolana the stronger effect was observed.

zaprawy na ściskanie. Jednak wprowadzenie dodatku o gęstości nasypowej mniejszej o około 20% od gęstości cementu zwiększa objętość świeżej zaprawy, zmniejsza jej gęstość objętościową po stwardnieniu oraz zwiększa nasiąkliwość. Zwiększona nasiąkliwość natomiast przyczynia się do zmniejszenia trwałości betonu.

Próbki zapraw przechowywane przez 14 miesięcy w odpadowej ropie naftowej po wyjęciu z emulsji były pokryte grubą warstwą ropy i miały ciemnobrązową barwę, utrzymującą się także po wysuszeniu zapraw w temperaturze 105°C.

Wyniki wytrzymałości zapraw pokazane na rysunkach 1 i 2 wykazały, że w okresie przechowywania w odpadowej ropie naftowej wytrzymałość na zginanie zaprawy bez dodatku pucolany wzrastała nieprzerwanie, podczas gdy wytrzymałość zapraw z dodatkiem pucolany wzrastała tylko do ósmego miesiąca, a następnie zmniejszała się. Zaprawa z dodatkiem 20% pucolany wykazywała jednak zawsze najwyższą wytrzymałość na zginanie (rysunek 1). Natomiast wytrzymałość na ściskanie zaprawy z cementu bez dodatku wzrastała przez cały czas, a w przypadku zapraw z dodatkiem pucolany zmniejszała się już od piątego miesiąca. Po 14 miesiącach wytrzymałość zaprawy z cementu z 20% pucolany praktycznie była taka sama jak wytrzymałość zaprawy z cementu bez dodatku, zaś wytrzymałość zaprawy z 10% pucolany była mniejsza.

W czasie przechowywania zapraw w odpadowej ropie naftowej następował wzrost ich wytrzymałości przekraczający nawet 40% w stosunku do wytrzymałości początkowej (tablica 5), czyli że procesy hydratacji cementu i reakcja pucolanowa przebiegały nieprzerwanie. Jednak gęstość zapraw praktycznie nie zmieniła się (rysunek 4). Należy przypomnieć, że do badań użyto emulsji ropy naftowej o znacznej zawartości wody (70% mas.). Natomiast w stosunku do wytrzymałości zapraw dojrzewanych w wodzie (rysunek 3), wystąpił tylko przyrost wytrzymałości na ściskanie zaprawy z cementu bez dodatku pucolany i na zginanie zaprawy z cementu z 20% dodatkiem pucolany. W pozostałych przypadkach obserwowano większe lub mniejsze zmniejszenie wytrzymałości, podczas gdy gęstość zapraw przechowywanych w odpadowej ropie była praktycznie taka sama jak gęstość zapraw przechowywanych przez ten sam okres w wodzie (rysunek 4).

3.2. Gęstość objętościowa i mikrostruktura zapraw

Gęstość zapraw przechowywanych 14 miesięcy w odpadowej ropie naftowej (rysunek 4) była praktycznie taka sama jak ich gęstość po 28 dniach i po 14 miesiącach dojrzewania w wodzie. Mimo trwającego więcej niż rok dojrzewania gęstość zapraw z dodatkiem pucolany pozostała mniejsza od gęstości zaprawy bez tego dodatku.

Mikrostruktura powierzchniowej warstwy zapraw przechowywanych przez 14 miesięcy w odpadowej ropie naftowej (rysunek 5), wskazuje na największą szczelność zaprawy, w której 20% cementu zastąpiono pucolaną. Świadczy o tym najmniejsza objętość porów i ich wielkość oraz największa powierzchnia właściwa. Istnieje prawdopodobieństwo, że do tego uszczelnienia

The results have shown, that the replacement of 20 mass % of cement with pozzolana does not significantly decrease compressive strength of mortars. However, the introduction of additive with bulk density smaller by about 20% than cement density increases the volume of fresh mortar, lowers its density after hardening as well as increases water absorbability. Higher water absorbability contributes to a decrease of concrete durability.

Cement mortars stored 14 months in waste petroleum, after taking them out from the emulsion, were dark brown and covered with a thick layer of petroleum. Color of mortar was also kept after drying at temperature 105°C.

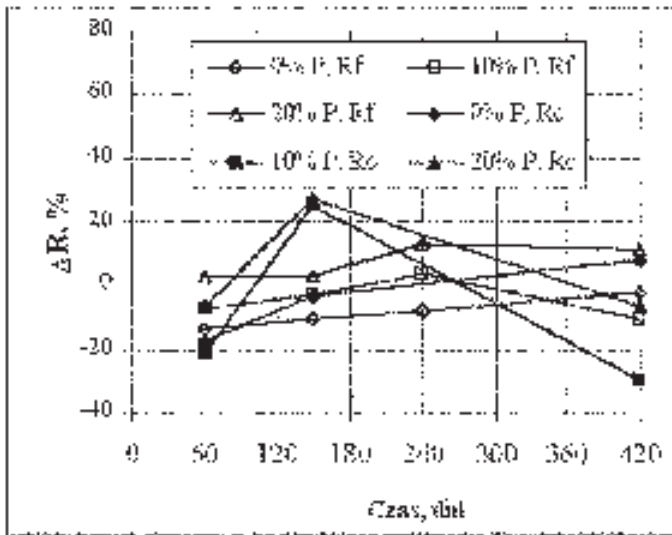
Measured mortars strength (Figs 1 and 2) has shown that flexural strength of specimens without the additive was increasing continuously during their storage in waste petroleum. The strength of mortars with the additive was increasing only until 240 days and then was decreasing. Cement mortar containing 20% of waste pozzolana always had the highest compressive strength (Fig. 1). Whereas, compressive strength of mortars without the additive was increasing during all curing time. In the case of cement mortar containing pozzolana, the strength was decreasing starting from the fifth month. However after 14 months, the strength of cement mortar containing 20% of pozzolana was practically the same as the strength of mortar without additive, while the strength of mortar with 10% of pozzolana was lower (Fig. 2).

In the period of mortars storage in waste petroleum, the increase of their strength, exceeded even 40% in relation to the initial strength (Table 5). Thus, cement hydration processes and pozzolanic reaction proceeded continuously. It should be underlined that the emulsion of petroleum with considerable water content (70 mass %) was used for the investigations. However, only an increase of compressive strength of cement mortar without pozzolana and of flexural strength of cement mortar with 20% of this additive, in comparison to the strength of mortar stored in water, were observed (Fig. 3). In other cases, greater or smaller strength decrease was found, while density of mortars kept in waste petroleum was practically the same as density of mortars kept for the same period in water (Fig. 4).

3.2. Density and microstructure of cement mortars

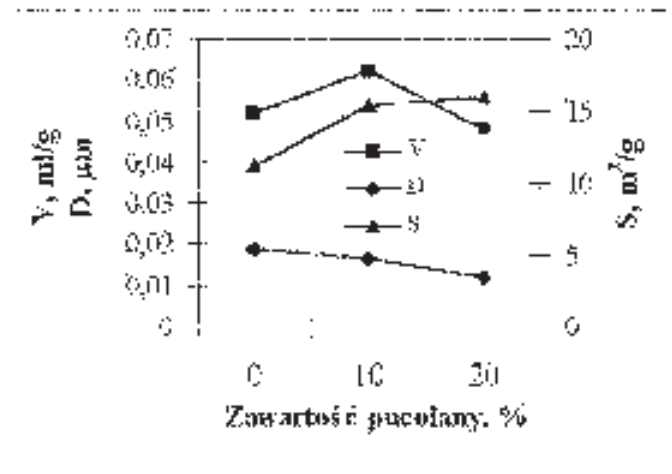
A density of cement mortars stored 14 months in waste petroleum (Fig. 4) was practically the same as their density after 28 days and after 14 months of hardening in water. In spite of hardening longer than a year, the density of cement mortars with pozzolana remained lower than the density of mortar without the addition.

A microstructure of surface layer of specimens stored 14 months in waste petroleum (Fig. 5) is more compact in case of mortar containing 20% of pozzolana replacing cement. It finds confirmation in lowest pore volume and pores size as well as the highest specific surface. It is probable that petroleum, which did not evaporated at room temperature under high vacuum, contributed in sealing the microstructure. The observations of dried mortar pieces confirm the sealing of micropores with petroleum. Thickness of brown



Rys. 4. Gęstość zapraw cementowych z różną zawartością pucolany, przechowywanych 28 dni w wodzie (▲), 14 miesięcy w wodzie (■) oraz 14 miesięcy w odpadowej ropie naftowej (◆)

Fig. 4. Density of cement mortars with different pozzolana content stored 28 days in water (▲), 14 months in water (■) as well as for 14 months in waste petroleum (◆)

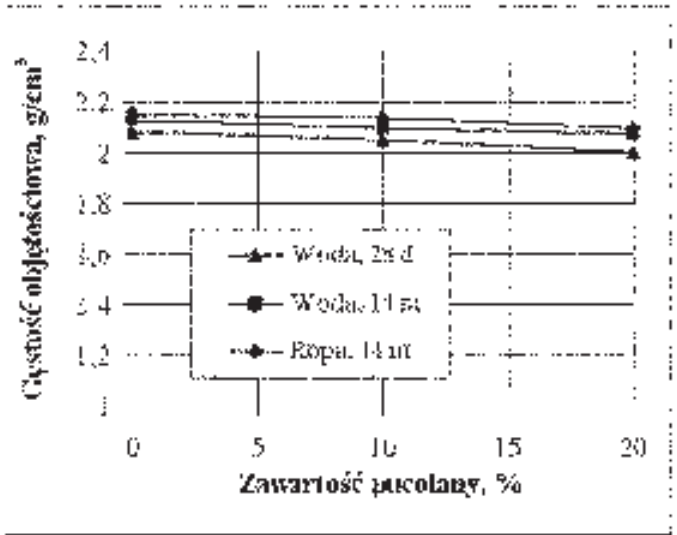


Rys. 6. Całkowita objętość porów (V) w powierzchniowej warstwie zapraw cementowych z różną zawartością pucolany, przechowywanych w odpadowej ropie naftowej

Fig. 6. Total pore volume (V) in surface layer of cement mortars with different pozzolana content cured in waste petroleum

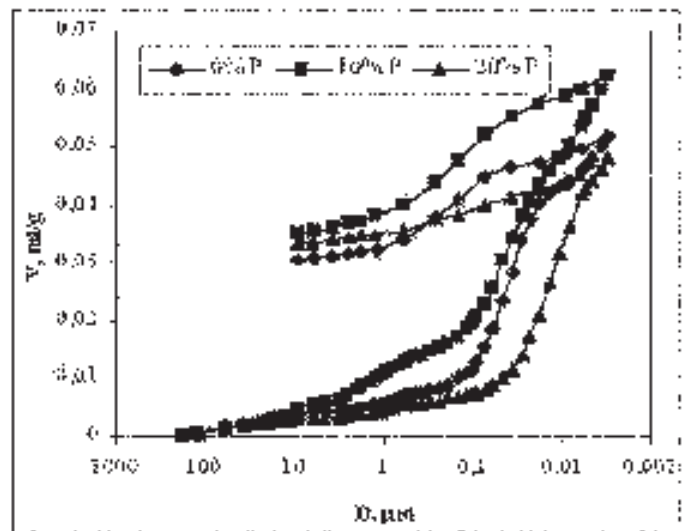
mikrostruktury zaprawy przyczyniła się również odpadowa ropa naftowa, która nie uległa odparowaniu w temperaturze pokojowej, w warunkach wysokiej próżni. Na uszczelnienie zaprawy przez ropę wskazują także wyniki obserwacji wysuszonych przełamów, na których grubość brązowej warstwy pochodzącej od ropy wynosiła 1-2 mm, a w miejscach otwartych pustek powietrznych była jeszcze większa.

Krzywe porowatości zapraw przechowywanych 14 miesięcy w odpadowej ropie przedstawione na rysunkach 6 i 7 wskazują na szczególnie dużą porowatość i zawartość porów o średnicy większej niż 1 μm w zaprawie z 10% dodatkiem pucolany, co mogło spowodować bardzo małą wytrzymałość na ściskanie tej zaprawy.



Rys. 5. Mikrostruktura zapraw cementowych z różną zawartością pucolany, przechowywanych 14 miesięcy w odpadowej ropie naftowej. V – całkowita objętość porów (■), D – średnia wielkość porów (◆), S – powierzchnia właściwa (▲)

Fig. 5. Microstructure of cement mortars with different content of pozzolana cured 14 months in waste petroleum. V – total pore volume (■), D – average pore diameter (◆), S – specific surface (▲)



Rys. 7. Różniczkowy rozkład wielkości porów w powierzchniowej warstwie zapraw cementowych z różną zawartością pucolany, przechowywanych w odpadowej ropie naftowej. V – całkowita objętość porów, D – średnia wielkość porów

Fig. 7. Differential pore distribution in surface layer of cement mortars with different pozzolana content stored in waste petroleum. V – total pore volume, D – average pore diameter

layer, caused by petroleum, was 1-2 mm thick and in areas of air bubbles even thicker.

The porosity curves of cement mortars 14 months in waste petroleum (Figs 6 and 7) show especially high porosity with pores diameter greater than 1 μm stored with 10% of pozzolana. It might cause very low compressive strength of this mortar.

Cement mortar with 20% of pozzolana has very low porosity and high content of fine pores with diameter of about 0,01 μm as well

Zaprawa z 20% dodatkiem pucolany wykazuje bardzo małą porowatość i dużą zawartość porów drobnych o średnicy około 0,01 μm , oraz na przesunięcie wielkości porów dominujących w kierunku porów drobnych, w stosunku do zaprawy z cementu bez dodatku. Świadczyć to może o większej zawartości fazy C-S-H w pierwszej zaprawie.

Wytrzymałość zapraw cementowych przechowywanych ponad rok w odpadowej ropie naftowej wskazuje na korozję zaprawy z 10% dodatkiem pucolany i nieznaczną korozję zaprawy z 20% dodatkiem pucolany. Natomiast ciągły wzrost wytrzymałości świadczy o braku korozji zaprawy wykonanej z samego cementu.

4. Wnioski

1. Zaprawa wykonana z cementu bez dodatku wykazywała dużą odporność na działanie odpadowej ropy naftowej w okresie 14 miesięcy – wzrosła jej wytrzymałość w stosunku do wytrzymałości normowej po 28 dniach i w stosunku do wytrzymałości uzyskanej po tym samym okresie dojrzewania w wodzie.

2. Zamiana 20% cementu przez pucolanę nieznacznie zmniejszyła tę odporność, pomimo obserwowanego uszczelnienia mikrostruktury w warstwie powierzchniowej.

3. Uzyskane wyniki dają podstawę do dalszych badań nad wykorzystaniem odpadu pucolanowego do produkcji cementu, przede wszystkim w celu wyjaśnienia postępu reakcji pucolanowej w różnych środowiskach.

Literatura / References

1. W. Kurdowski, Chemia cementu. PWN, Warszawa 1991.
2. H. W. Kouwenhoven, Preparation of zeolitic catalysts. Proceedings of the 7th International Zeolite Conference Tokyo, 17-22.08.1986. Elsevier, Amstardam-Oxford-New York-Tokyo 1986.
3. B. Pacewska, I. Wilińska, M. Bukowska, J. Therm. Anal. Cal. 60, 71 (2000).
4. B. Pacewska, I. Wilińska, M. Bukowska, W. Nocuń-Wczelik, Cem. Concr. Res. 32, 1823 (2002).
5. B. Pacewska, M. Bukowska, I. Wilińska, M. Swat, Cem. Concr. Res. 32, 145 (2002).
6. T. Błaszczczyński, Ochrona przed Korozją 4, 91 (2003).
7. T. Błaszczczyński, Ochrona przed Korozją 6, 161 (2003).
8. L. Czarnecki, P. H. Emmons, Naprawa i ochrona konstrukcji betonowych. Polski Cement, Kraków 2002.
9. Z. Jamroży, Beton i jego technologie. PWN, Warszawa 2005.

as a shift the predominant pore shifted in direction of fine size, in comparison with mortar without additive. It can be caused by higher content of C-S-H phase in the first mortar.

The strength decrease of cement mortars with 10% of pozzolana stored longer than one year in waste petroleum was caused by corrosion, but the insignificant degree of corrosion of mortar with 20% of pozzolana. However, a continuous increase of strength has shown a lack of corrosion of cement mortar without addition.

4. Conclusions

1. Cement mortar without additive had higher resistance to waste petroleum corrosion in a period of 14 months. The mortar strength is higher than standard strength after 28 days of water curing and higher than the mortar strength after the same period of water curing.

2. A replacement of cement with 20% of pozzolana decreased slightly the resistance to petroleum waste despite the observed sealing of microstructure in surface layer.

3. The results of investigation fully justify the experiments of waste pozzolana utilization in cement production and chiefly to verify the progress of pozzolanic reaction in different environments.