

## Szlam naftowy jako paliwo i surowiec do produkcji cementów pucolanowych

### Oil sludge as a fuel and raw material in the production of cement-based pozzolanic composites

Hayat Kourdache<sup>1\*</sup>, Mehdi Adjdir<sup>2,3\*</sup>, Abdelaziz bendraoua<sup>1</sup>, Jean Michel Brucker<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Organic Synthesis, Physico-chemistry, Biomolecules and Environment (LSPBE) - Faculty of Chemistry-Department of Industrial Organic Chemistry - University of Sciences and Technology of Oran Mohamed BOUDIAF (USTO-MB) Bir El Djir, B.P. 1505, EL M'naouer, Oran, 31000, Algeria

<sup>2</sup>Faculty of Technologies, Department of Process Engineering, University Dr. Moulay Tahar Saida 20000 Algeria.

<sup>3</sup>Laboratory of Applied Organic Synthesis, Faculty of Exact and Applied Sciences, University Oran1 Ahmed Ben Bella, PO Box 1524, El M'Naouer, 31000, Oran, Algeria

<sup>4</sup>Laboratory Quartz ECAM-EPMI, University Seine Cergy Pontoise – Paris ; France

\*Corresponding authors: mehdi.adjdir@daad-alumni.de; H. Kourdache, e-mail: hayat.kourdache@univ-usto.dz

#### Streszczenie

Celem badań była ocena możliwości zastosowania szlamu naftowego jako alternatywnego paliwa w piecach cementowych, ponieważ 1 kg tego szlamu może zastąpić 0,82 m<sup>3</sup> metanu. Natomiast popiół ze spalania tego szlamu można stosować jako uboczny materiał cementowy, do produkcji cementu pucolanowego. Zbadano skład chemiczny, gęstość, powierzchnię i skład ziarnowy popiołu. Ten popiół zastosowano jako zamiennik cementu portlandzkiego, zastępując nim 5, 10, 15 i 20% cementu, stosując go do wytwarzania zapraw. Zbadano konsystencję, czas wiązania i właściwości mechaniczne tych zapraw i porównano z zaprawami bez dodatku popiołu. Dodatek popiołu zwiększył w spoiwie zawartość SiO<sub>2</sub> i opóźnił wiązanie, w porównaniu z cementem. Zgodnie z normą EN 197 zaprawa z dodatkiem 5% popiołu, która miała maksymalną wytrzymałość wynoszącą 46 MPa po 28 dniach, należała do cementu CEMII/B 42,5N. Natomiast cement zawierający 10% i 20% popiołu został zaliczony do klasy wytrzymałości 32,5N.

**Słowa kluczowe:** szlam naftowy, SiO<sub>2</sub>, wolne wapno, cement portlandzki wieloskładnikowy

#### Summary

The aim of this study was the valorisation of oil sludge as an alternative fuel in the cement kilns since 1 kg of oil sludge can substitute 0.82 m<sup>3</sup> of methane. The ash from oil sludge combustion can be used as secondary cementitious material, for the production of cement-based pozzolanic composites. The elemental composition, density, surface properties, and particle size distribution of the ashes were measured. Then the ashes were used along with ordinary Portland cement at different ratios of substitution: 5, 10, 15, and 20% by mass to produce mortars which were tested for their normal consistency, setting time, mechanical properties, and then compared to reference mortar without ashes. According to the results, the higher SiO<sub>2</sub> content was assigned to ash compared to cement. The incorporation of ash resulted in the retardation of the setting. According to European standard EN-197, the mortar with the addition of 5% of ash which presents a maximum strength equal to 46 MPa obtained at 28 days is classified as CEM II/B 42.5N. However, cements containing 10% and 20% of ash have been classified in strength class 32.5N

**Keywords:** oil sludge, fuel, ash, SiO<sub>2</sub>, free lime, cement composite

#### 1. Wprowadzenie

Przeróbka wody odpadowej jest obecnie zasadniczą częścią inwestycji przemysłowych w celu ochrony środowiska. Jednak zakłady

#### 1. Introduction

Wastewater treatment is currently an essential part of the industrial investment for the protection of the environment. However,

uzdatniania wody odpadowej trzeba traktować jako początek obróbki odpadowych wód. Obróbce wody odpadowej towarzyszy znaczne zmniejszenie odpadowych szlamów (1,2). Szlam naftowy składa się głównie z wody, nafty i różnych części stałych oraz zawiera wiele toksycznych, a także mutagennych oraz rakotwórczych związków. Ten szlam stwarza zagrożenie zanieczyszczenia ziemi i wód głębinowych, na przykład węglowodorami ropy naftowej, a także atmosferę lotnymi związkami organicznymi (3,4). W związku z tym jest on poważnym problemem dla środowiska (5). Szlam otrzymany z obróbki odpadowej wody jest usuwany albo bezpośrednio lub po kompostowaniu, spopieleniu lub wreszcie po przechowywaniu w zbiornikach ziemnych (6,7). Jednak ta obróbka szlamu i jego usuwanie zużywa energię i jest odpowiedzialne za wytwarzanie gazów cieplarnianych. Wykazano, że obróbka i odzyskiwanie szlamu wiąże się z wynoszącą ponad 40% emisją gazów cieplarnianych, powstających w zakładach obróbki odpadowych wód (8). Termiczne przetwarzanie, a więc spalanie, współspalanie, zgazowanie i piroliza wydają się być najlepszą alternatywą obróbki szlamów w przyszłości (9). Odzyskiwanie energii z odpadów może przybierać różne formy: spalanie, współspalanie w fabrykach cementu i innych przemysłach, przemiana w paliwo stałe, ciekłe lub gazowe [opinia Francuskiej Agencji Zarządzania Środowiskiem i Energią]. Obecnie uzyskiwanie energii z odpadowych szlamów wzrasta ponieważ potencjał ich stosowania w chemii rolniczej i zasypywanie nierówności gruntu tymi odpadami, jest ograniczony. Najlepszą opcją przeróbki szlamów jest spalanie. Spalanie zmniejsza szkodliwość ścieków, a równocześnie wytwarza ciepło, które może być wykorzystane w formie pary lub elektryczności (10). Przemiana w materiał stały i stabilizacja w formie materiałów budowlanych jest powszechnie akceptowana jako przeróbka oraz unieruchomienie niebezpiecznych metali. W tej metodzie uzyskuje się hermetyczne zamknięcie zanieczyszczającego środowiska materiału, w wyniku ulokowania w produktach hydratacji (11). Rosnące zapotrzebowanie na przyjazny środowisku i trwałe materiały budowlane wymagało znalezienia alternatywy lub po prostu zastąpienia zwykłego cementu portlandzkiego (11). Częściowe zastąpienie cementu dodatkowym materiałem wiążącym zostało zaproponowane i jest już objęte normami w wielu krajach (12).

Ponadto, odzysk energii i materiału poprzez ich powtórne zastosowanie jest w pełni zgodny z polityką Unii Europejskiej, zawartej w Dyrektywie 2008/98/EC (13). Zastosowanie biomasy w formie popiołów lotnych ze spalania w warstwie fluidalnej, jako materiał zastępujący cement może być obiecującą metodą, w celu równoczesnego zmniejszenia ilości popiołów lotnych i ograniczenia emisji CO<sub>2</sub> w przemyśle betonów i cementowym (14). Zastąpienie 20% mas. cementu portlandzkiego popiołem lotnym ze spalania drewna, spełnia wymagania normy dotyczące klasy 42,5, po 28 dniach. Zastosowanie biomasy w formie popiołu lotnego jako dodatkowy materiał cementowy może zmniejszyć „śląd węglowy” betonu o 40%, natomiast zachować dobre techniczne i środowiskowe właściwości (15). Jak wiadomo Algieria należy do krajów, które stosują paliwa kopalne. Większość wytwarzanego szlamu naftowego pochodzi z szeregu fabryk przeróbki odpadowej wody.

wastewater treatment plants should be considered as the first step in wastewater management. Treatment of wastewater is accompanied by a significant reduction of waste sludge (1, 2). Oil sludge typically consists of water, oil, and various solids and generally contains many toxic, mutagenic, and carcinogenic compounds. This sludge thus has the risk to pollute soil and groundwater, such as with petroleum hydrocarbons, as well as the atmosphere, such as with volatile organic compounds (3, 4). Due to that, it has been a serious environmental problem (5). Sludge produced by wastewater treatment is eliminated in the following way: spreading direct or after composting, incineration, and landfilling (6, 7). However, these sludge treatment and disposal processes are energy-consuming and are responsible for producing greenhouse gases [GHGs]. It has been shown that the treatment and recovery of sludge were responsible for more than 40% of the GHG emissions, generated by a wastewater treatment plant (8). Thermal conversion: combustion, co-combustion, gasification, and pyrolysis appear to be the most promising alternative for sewage sludge management, in the future (9). Energy recovery from waste is likely to take several forms: incineration, co-incineration in cement factories or other industries, transformation into solid recovery fuel, liquid gas, or fuel [opinion of the French Environment and Energy Management Agency]. Nowadays, energy production from sewage sludge is increasingly used because the potential for agricultural use and landfill of this waste is limited. The most reasonable option for managing sewage sludges is incineration. Incineration reduces the harmfulness of sludge and on the other hand, produces heat that can be recovered in the form of steam or in the form of electricity on the other hand. (10). Solidification/stabilization in building materials is widely accepted as the treatment process for hazardous metal immobilization. In this method, the encapsulation of pollutants by a locking framework of hydration products is achieved (11). The increasing demand for environmentally friendly and sustainable construction materials has necessitated finding alternatives or substitutes for ordinary Portland cement [OPC] (11). Partial substitution of OPC with different supplementary cementitious materials has been suggested and is already standardized in many countries (12). However, the recovery of energy and materials with a view to their reuse is fully in line with the European Union policy established by Directive 2008/98/EC (13). The use of biomass fly ash from fluidized bed combustion as a replacement material for cement could be a promising method to both minimize the amount of buried fly ash and reduce CO<sub>2</sub> emissions in the concrete and cement industries (14). Substitution of 20% by mass of Portland cement with wood fly ash complied with the reference standard for compressive strength class of 42.5, at 28 days. Using biomass fly ash as a secondary cementitious material can reduce the carbon footprint of concrete by 40%, while maintaining good technical and environmental performance (15). As it is known, Algeria belongs to the countries that produces fossil fuel. The majority of the oil sludge generated comes from several wastewater treatment plants. Few works deals with the use of this source as substitution energy and its recovered ashes in the production of different classes of cement. This work proposed promising approaches to contribute

Niewiele wytwórni wykorzystuje to źródło jako zastępujące energię i pochodzący stąd popiół do produkcji różnych klas cementu.

Praca zawiera obiecującą metodę, mogącą pomóc w zmniejszeniu ogromnych ilości odpadowego szlamu naftowego w zbiornikach, i zmniejszeniu zużycia paliw kopalnych.

## 2. Materiały i metody

### 2.1. Pochodzenie szlamu naftowego i popiołu

Szlam naftowy stosowany w badaniach pochodzi z wytwórni odzysku ropy [API – Antiparallele Plate Interceptor / PPI - Parallele Plate Interceptor] plant, RA1/Z rafinerii Arzew, w Algierii. Otrzymany szlam naftowy zmieszany z wodą poddano grawimetrycznemu zagęszczaniu w celu usunięcia nadmiaru wody i umieszczono z zasobniku suszącym. Ten ostatni był otwarty na wpływ środowiska i szlam po wysuszeniu został pokruszony i przesiany. Popiół otrzymano po spaleniu wysuszonego szlamu naftowego w spalarni, wyposażonej w palenisko z warstwą fluidalną.

### 2.2. Właściwości szlamu naftowego i popiołów

Skład fazowy szlamu naftowego i popiołów oznaczono rentgenograficznie stosując aparat Philipsa wyposażony w lampę PW 1732/10 i antykatodę Cu K $\alpha$ .

Skład chemiczny próbek oznaczono metodą spektroskopii rentgenowskiej z użyciem spektrofotometru Panalytical oraz metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej stosując spektrofotometr Perkin ELMER AAS 100, przy czym próbki przygotowano zgodnie z normą francuską AFNOR NF X31-151 (2003). Skaningowy mikroskop elektronowy [Hirox SH 4000] stosowano do analizy morfologii powierzchni. Stratę prażenia oznaczono w 950°C, prażąc próbki 2 godziny w piecu ARBOLITE typu CWF 13/5. Wartość opałową oznaczono zgodnie z normą ASTM D2015, stosując kalorymetr "3D-Sensor wewnętrzny" i obliczono zawartość ropy w proszku, pobranym ze szlamu. Zbadano także zawartość części stałych w szlamie. Powierzchnię właściwą oznaczono zgodnie z normą



Rys. 1. Suszona warstwa

Fig. 1. Drying bed

in the decrease of huge amount of waste oil sludge exposed in tanks and to reduce the consumption of fossil.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Origin of oil sludge and ash used

The oil sludge concerned is recovered from the de-oiler [API - Antiparallele Plate Interceptor / PPI - Parallele Plate Interceptor] plant, RA1/Z refinery Arzew in Algeria. The obtained wet oil sludge underwent a gravimetric thickener to eliminate the water excess and transfer to the drying bed. The latter was exposed to an open area, then crushed and sieved. The ash is obtained after incineration of the dried oil sludge in a fluidized bed incinerator.

### 2.2. Properties of oil sludge and ashes

The phase composition of the oil sludge and ashes was determined by X-ray diffraction technique using Philips equipped with a PW 1732/10 X-ray generator and copper anticathode X-ray tube [ $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ].

The chemical compositions of the materials were determined by X-ray fluorescence [Panalytical] and atomic absorption spectrophotometer [Perkin ELMER AAS 100] with Aqua-regia digestion. The samples were mineralized by acidic digestion following the French norm AFNOR NF X31-151 (2003). The scanning electron microscope [Hirox SH 4000] was used for the analysis of surface morphology. Loss on ignition [LOI, 950 °C for 2 hours in an ARBOLITE oven of the CWF 13/5 type]. Calorific value [CV] was also examined according to ASTM D2015, using a calorimetric sensor type "3D-Sensor Inside" and the oil content in the sludge powder was predicted. The physical properties of the ash [solid residues] were also examined. The specific surface area was determined using French Standard NF EN 196-6:2016-04 with Automatic Blaine Permeabilizer ACMEL model BA1. The specific gravity was determined using an automatic pycnometer [Micromeritics Accupyc II 1340]. The particle size distribution of ash was examined using Laser Coulter [MANERN SCIROCCO 2000 Master size R2000]

### 2.3. Mortars preparations

All materials in this study were prepared using ordinary Portland cement CEM I 52.5R. Four mixes were prepared using ashes as Portland cement replacement by 5%, 10%, 15%, and 20% by mass. Mortars were prepared according to NF EN 196-3 standard by mixing sand, cement, water, and ash.

### 2.4. Tests of cement composites

A series of tests were conducted to determine the physical and mechanical properties of cement mortars. Normal consistency was determined, initial and final setting times were measured, using Vicat CETIM ACMEL according to NF EN 196-3. Flexural and compressive strength was determined according to NF EN 196-1 after 2, 7, and 28 days of curing on mortar bars of 4 cm x 4 cm x

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD ZAPRAW, g

COMPOSITION OF MORTARS, g

Material / Materiał	CEM I	5% ash / popiołu	10% ash / popiołu	15% ash / popiołu	20% ash / popiołu
Standard sand / Piasek normowy	1350	1350	1350	1350	1350
CEM I 52.5R	450.0	427.5	405.0	382.5	360.0
Ash / Popiół	0	22.5	45.0	67.5	90.0
Mixing water / Woda zarobowa	225	225	225	225	225

francuską NF EN 196-6:2016-04, za pomocą automatycznego aparatu Blaine'a ACMEI, model BA1. Gęstość zmierzono stosując automatyczny piknometr [Micromertics Accupyc II 1340]. Rozkład ziarnowy popiołu zbadano stosując Laser Coulter [MANERN SCI-ROCCO 2000 Master size R2000].

### 2.3. Przygotowanie zapraw

Wszystkie materiały w tych doświadczeniach przygotowano z cementu CEM I 52,5R. Przygotowano cztery mieszanki stosując popiół jako zamiennik cementu w ilości 5%, 10%, 15% i 20%. Zaprawy przygotowano zgodnie z normą NF EN 196-3, mieszając piasek, cement, wodę i popiół.

### 2.4. Badania cementów portlandzkich pucolanowych

Przeprowadzono serię doświadczeń w celu oznaczenia fizycznych właściwości zapraw cementowych. Oznaczono konsystencję normową, a czasy wiązania mierzono stosując aparat Vicata CETIM ACMEI, zgodny z normą NF EN 196-3. Wytrzymałość na zginanie i ściszenie zmierzono zgodnie z normą NF EN 196-1 po 2, 7 i 28 dniach dojrzewania próbek zaprawy, w kształcie beleczek o wymiarach 4 cm x 4 cm x 16 cm. Skład badanych zapraw podano w tablicy 1.

Formy z próbkami przechowywano przez 24 godziny w wilgotnym pomieszczeniu, a następnie próbki wyjmowano z form i zanurzano w kąpielu wodnej, w temperaturze  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ .

## 3. Wyniki i dyskusja

### 3.1. Właściwości szlamu naftowego i popiołów

#### 3.1.1. Skład chemiczny szlamu naftowego i popiołów

Dodatek alternatywnych składników w procesie wytwarzania spoiwa, wpływa na właściwości cementu. Skład chemiczny stoso-

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY SZLAMU NAFTOWEGO I POPIOŁU, %

CHEMICAL COMPOSITION OF OIL SLUDGE AND ASH, %

Component/ Składnik	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO <sub>free</sub>
Cement	21.24	5.54	2.87	64.61	0.11	2.21	0.11	1.22	-	-	-
Oil sludge / Szlam naftowy	10.59	0.52	0.26	0.91	0.91	0.65	-	-	0.16	-	0.52
Ash / Popiół	69.42	3.41	1.71	5.95	5.95	4.25	-	-	1.05	-	3.41

16 cm dimension. The composition of the mortar to be tested is presented in Table 1:

The labeled molds were placed in a humid cabinet for 24 hours of curing, then samples were demoulded and immersed in a water bath at temperature  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ .

## 3. Results and discussion

### 3.1. Characteristics of oil sludge and ashes

#### 3.1.1. Chemical compositions of oil sludge and ashes

The addition of alternative raw materials into the manufacturing process depends highly on the cement quality. The composition of Portland cement used is given in Table 2. It can be seen that the major oxides found in the oil sludge and the ashes will also be found in cement [SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O]. SiO<sub>2</sub> content in the ash was found to be higher than in Portland cement. Nevertheless, the lower content of CaO, about 6%, confers to the ash pozzolanic property, thereby supporting its potential to use as a substitute of cement (16).

The GB/T 21372-2008 standard requires that the free CaO content in clinker should be less than 1.5%. In the case of mixtures studied, when the proportion of oil sludge ash increased from 5% to 20%, the free CaO content met the regulation limit (17). Oil sludge and ashes do not contain chlorides that can cause corrosion of the reinforcing steel, as well as cracks in the walls (18).

The absence of components that are useful for plants such as N, P, K [Table 3] in oil sludge is due to the fact that the latter comes from a physical treatment of wastewater in petrochemical industry and not from biological treatment that requires the nutrition of bacteria.

wanego w badaniach cementu portlandzkiego podano w tablicy 2. Można stwierdzić, że większość tlenków stwierdzonych w szlamie naftowym i w popiołach występuje także w cemencie: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, SO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O. Zawartość SiO<sub>2</sub> w popiele jest większa niż w cemencie portlandzkim. Niemniej jednak mniejsza zawartość CaO, około 6%, odpowiada dobrze właściwościom pułolanowym popiołu i w związku z tym uzasadnia jego możliwość zastępowania cementu (16). Norma GB/T 21372-2008 wymaga aby wolne wapno w klinkierze było mniejsze od 1,5%. W przypadku badanych mieszanin, gdy proporcja szlamu naftowego wzrasta z 5% nawet do 20%, zawartość wolnego wapna mieści się w tej przepisowej zawartości (17). Szlam naftowy i popioły nie zawierają chlorków, co mogłoby spowodować korozję stali zbrojeniowej, a więc pęknięć ścian (18).

Brak składników, które są korzystne dla roślin, a mianowicie N, P, K [tablica 3] w szlamie naftowym wynika stąd, że jest on uzyskiwany z obróbki fizycznej odpadowej wody w przemyśle petrochemicznym, a nie z biologicznej obróbki, która wymaga odżywiania bakterii.

Gorazda i in. (19) stwierdzili, że ścieki szlamu, otrzymywane z obróbki wody odpadowej w oczyszczalniach pracujących w systemie mechaniczno-biologicznym, miały wartość opałową wynoszącą 14,05 MJ/kg (19). Większa wartość opałowa znaleziona w tych badaniach wynika z udziału szlamu naftowego, który ma około 29,26 MJ/kg i z dużych strat prażenia, wynoszących 85,75% [tablica 4]. Otrzymana wartość opałowa wydaje się bardzo duża w stosunku do wymagań wynoszących w przemyśle cementowym 6,25 MJ/kg (20). Tę otrzymaną wartość opałową można przypisać dużemu udziałowi składników organicznych o dużych masach cząsteczkowych oraz palnej substancji. Huang i in. (17) stwierdzili, że dodatek 14% szlamu naftowego z wartością opałową 14,29 MJ/kg, podczas powstawania klinkieru, prezentuje maksymalną wielkość, którą można dodawać. W oparciu o te dane można uważać, że stosowanie szlamu naftowego jako potencjalne źródło energii, które może być, po odzysku, stosowane jako alternatywne paliwo w różnych procesach przemysłowych (17, 21). Równocześnie, do ekonomicznych i cieplnych korzyści, dodatek odpadów przed lub po produkcji klinkieru, ma środowiskowe zalety. Do tych zalet dla środowiska zaliczyć należy głównie usunięcie węglowodorów o dużej masie cząsteczkowej i równoczesną stabilizację oraz związanie metali ciężkich (3,21).

Toksyczność metali prowadzi w przypadku człowieka do pogorszenia funkcji mózgu i nerwów, zanieczyszcza krew, płuca, nerki i inne

Tablica 3 / Table 3

SKŁADNIKI POKARMOWE, %  
NUTRIENTS, %

Element/Składnik	N	K	P	C
Oil sludge / Szlam naftowy	-	-	-	67.55
Ash / Popiół	-	-	-	-

Gorazda et al. (19) found that sewage sludge, taken from a wastewater treatment plant operating in the mechanical-biological system, was characterised by a calorific value of 14.05 MJ/kg. The higher calorific value found in this study is due to oil sludge, which is around 29.26 MJ/kg and to the high loss on ignition of 85.75% [Table 4]. The obtained calorific value seems to be widely high to the requirement value 6.25 MJ/kg in the cement industry (20). This obtained calorific value can be attributed to the high proportion of high molecular organic compounds and the combustible matters. Huang et al. (17) found that the addition of 14% of oil sludge with a calorific value of 14.29 MJ/kg during the formation of the clinker, constitutes a maximum value that can be added. Based on this result, it can be deduced that the use of oil sludge is considered as a potential energy resource that can be recycled as an alternative fuel for use in various industrial processes (17, 21). Furthermore to the economic and calorific benefits, the addition of waste either before or after the production of clinker has environmental advantages. These environmental advantages are essentially the elimination of high molecular weight hydrocarbons and contribute in the stabilization and solidification of heavy metals (3, 21).

The toxicity of metals leads to a decrease in brain and nerve functions, damages blood, lungs, kidneys, and other organs, highlights weaknesses, memory loss, increased allergies, increases blood pressure in the human body. Cell death is also due to the formation of free radicals, which are responsible for oxidative stress (22). Heavy metal concentration can be used to verify whether the sample is hazardous or not. Table 5 shows that oil sludge and ashes are hazardous because they contain Cr, Ni, Pb, and Cd in the content exceeding the limit values given by the AFNOR standard for use as an amendment in agriculture.

### 3.1.2. Comparison of the chemical composition of the different mixtures

The chemical composition of the various mixtures with cement is within the range of the standards of the chemical composition (23).

Tablica 4 / Table 4

ZAWARTOŚĆ NAFTY I WARTOŚĆ OPAŁOWA  
OIL CONTENT AND CALORIFIC VALUE

Element / Składnik	Hydrocarbons Węglowodory %	Oil content Zawartość nafty, %	Calorific value Wartość opałowa MJ/kg DM	Loss on ignition Straty prażenia %	Ash content Zawartość popiołu %
Oil sludge / Szlam naftowy	17.3	25.8	29.26	84.75	15.25
Ash / Popiół	-	-	-	1.86	-

Tablica 5 / Table 5

## ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH

## HEAVY METALS CONCENTRATION

Component/Składniki	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe
	mg/kg DM						
Oil sludge / Szlam naftowy	0.096	61.38	17.87	25.90	19.76	88.53	120.6
Ash / Popiół	1.4	930	319	450	360	1300	12060
Norm for agriculture / Norma dla rolnictwa	10	1000	1000	200	800	3000	10

Tablica 6 / Table 6

## COMPARISON OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE DIFFERENT MIXTURES WITH CEMENT

## PORÓWNANIE SKŁADÓW CHEMICZNYCH RÓŻNYCH MIESZNEK Z CEMENTEM

Ingredient / Składnik	Without addition Sam Portland cement	Ash / Popiół	Substitution of cement by ash, % by mass Zastąpienie cementu popiołem, % masowy			
			5%	10%	15%	20%
			Content / Zawartość, %			
SiO <sub>2</sub>	21.24	69.42	23.65	26.06	28.47	30.88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.54	3.41	5.43	5.33	5.22	5.11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.87	1.71	2.81	2.75	2.70	2.64
CaO	64.61	5.95	61.68	58.74	55.81	52.88
MgO	0.11	5.95	0.40	0.69	0.99	1.28
SO <sub>3</sub>	2.21	4.25	2.31	2.41	2.52	2.62
Na <sub>2</sub> O	0.11	0	0.10	0.10	0.09	0.09
K <sub>2</sub> O	1.22	0	1.16	1.10	1.04	0.98
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	1.05	0.05	0.11	0.16	0.21
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-
CaO <sub>free</sub>	0	3.41	0.17	0.34	0.51	0.68

organy, zwiększa słabości, ubytek pamięci, uczulenia alergiczne i ciśnienie. Zanik komórek jest także spowodowany powstawaniem wolnych rodników, które są odpowiedzialne za napięcia spowodowane oksydacją (22). Stężenie metali ciężkich może być wykorzystywane do sprawdzenia ewentualnej szkodliwości próbki dla zdrowia. Na podstawie danych z tablicy 5 można stwierdzić, że szlam naftowy jest szkodliwy dla zdrowia ponieważ zawiera Cr, Ni, Pb i Cd, w ilościach przekraczających wartości podane w normie AFNOR, dla nawozów rolniczych.

### 3.1.2. Porównanie składu chemicznego różnych mieszanek spoiwowych

Skład chemiczny różnych mieszanek z cementem mieści się w zakresie jego składu chemicznego, podanego w normach (23).

### 3.1.3. Mikrostruktura szlamu naftowego i popiołu

Na rysunku 2 pokazano morfologię szlamu naftowego i popiołu. Próbkę szlamu naftowego nie zawiera znacznej ilości porów. Po wyprażeniu szlamu naftowego w 950°C, preparat staje się porowatym materiałem. Malquori i in. (24) stwierdzili, że kiedy popiół staje się porowatym materiałem, to nabiera właściwości pucolanowych.

### 3.1.3. SEM microstructure of the oil sludge and the ash

Fig. 2 present the morphology for both oil sludge and ashes. The pellet of the oil sludge does not show the presence of a significant content of pores. After calcination of the oil sludge at 950°C, pellets become porous materials. Malquori et al. (24). stated that when the ash becomes porous material, it gains a pozzolanic properties.

### 3.1.4. X-ray diffraction analysis

XRD patterns of oil sludge and ash are presented in Figs. 3 and 4 respectively. The major phase is quartz. Its peaks are more intense in the case of the ash. This is probably due to the concentration of mineral phases in the ash as well as possible recrystallization of silica (25).

## 3.2. Physical properties of the ash

### 3.2.1. Specific gravity and specific surface area

The density of cement was 3.15 g/cm<sup>3</sup>. The density of the ash was similar to that of cement and was 3.13 g/cm<sup>3</sup>. The specific surface area of the cement should be ranging between 250 and 450 m<sup>2</sup>/kg, according to the standard NF P15-442 (18). In the present study, the specific surface area of ash is approximately 292 m<sup>2</sup>/kg [Table

## 3.2. Właściwości fizyczne popiołu

### 3.2.1. Gęstość i powierzchnia właściwa

Gęstość cementu wynosiła 3,15 g/cm<sup>3</sup>. Gęstość popiołu była zbliżona do cementu i wynosiła 3.13 g/cm<sup>3</sup>. Powierzchnia właściwa cementu powinna zawierać się w granicach od 250 do 450 m<sup>2</sup>/kg zgodnie z normą NF P15-442 (18). W badaniach powierzchnia właściwa popiołu wynosi około 290 m<sup>2</sup>/kg [tablica 7], co można oceniać jako mniejszą od zwykłego cementu portlandzkiego. Zastąpienie 5% cementu portlandzkiego popiołem zwiększa powierzchnię właściwą spoiwa do 420 m<sup>2</sup>/kg, co powinno nadawać tej mieszance szybszą hydratację. Ten wynik jest bardzo bliski do cementu portlandzkiego, który również wynosił około 420 m<sup>2</sup>/kg.

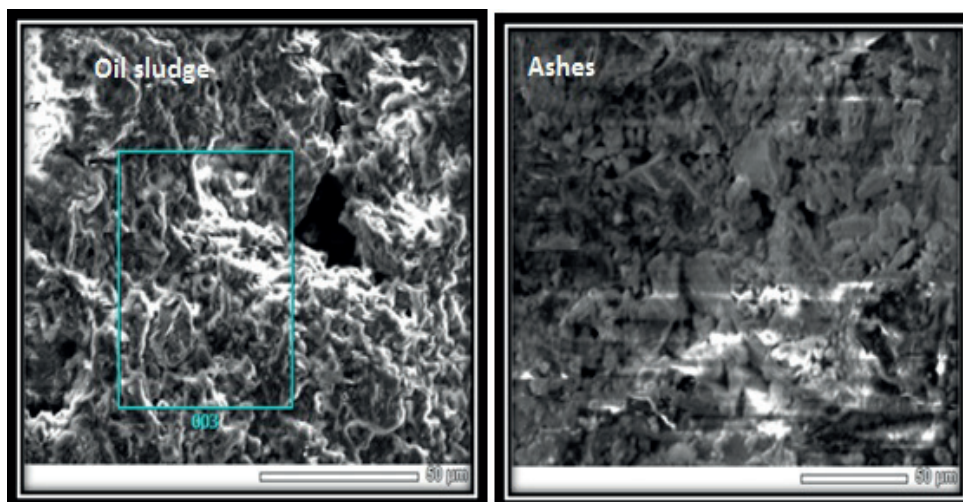
### 3.2.2. Rozkład wielkości cząstek

Wielkość cząstek cementu ma duży wpływ na szybkość hydratacji po dodaniu wody i w konsekwencji na właściwości mechaniczne. Na rysunku 5 pokazano sumaryczne objętości cząstek mniejszych lub wynoszących 50 μm w częściowo zastąpionym popiołem cemencie, w porównaniu do cementu portlandzkiego bez dodatków. W cemencie portlandzkim udział cząstek mniejszych od 50 μm wynosił 80,98%. Ta sama zawartość dla cementów z dodatkami wynosi około 80, 78, 72 i 64,4%, odpowiednio dla 5%, 10%, 15% i 20% dodatku zastępującego cement. Pekmezci i Akyüz (16) stwierdzili, że ziarna większe od 50 μm nie uległy całkowitej hydratacji. Rozpatrując to zagadnienie z tego punktu widzenia trzeba podkreślić, że im drobniejszy popiół, tym pełniejszej ulegnie hydratacji (26).

7], which can be considered lower than that of ordinary Portland cement. The substitution of 5% of Portland cement by ash enhances the specific surface area to 415 m<sup>2</sup>/kg and confers to the substituted cement better hydration. This result is very close to the Portland cement 418 m<sup>2</sup>/kg.

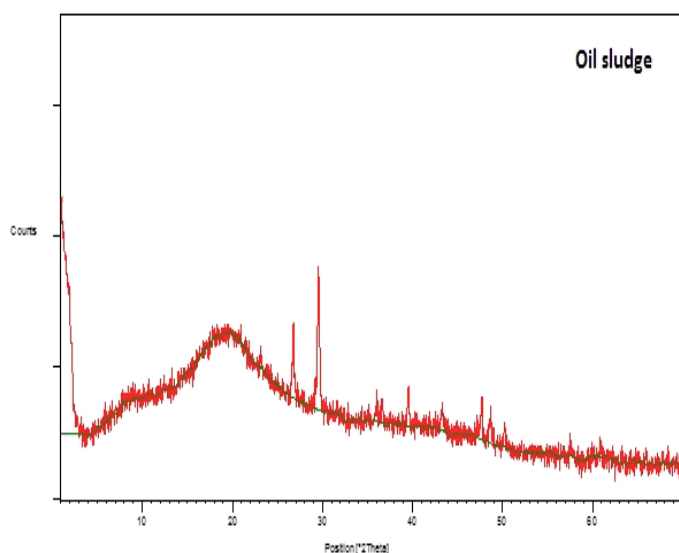
### 3.2.2. Particles size distribution

The size of cement particles has a strong effect on the rate of hydration when exposed to water and subsequently on the mechanical properties. Fig. 5 presents the cumulative volumes of the particles smaller or equal to 50 μm in the substituted cement compared to the Portland cement without additives. The Portland cement grains percentage of lower than 50 μm is 80.98%. Similar values for mixed cements are around 79.77%, 78.08%, 72.13% and 64.41% for 5%, 10%, 15% and 20% substitution respectively. It was found by Pekmezci and Akyuz (16), that the particles greater than 50 μm would probably not be completely hydrated. From that point of view, the finer the ash, the higher degree of reaction will take place (26).



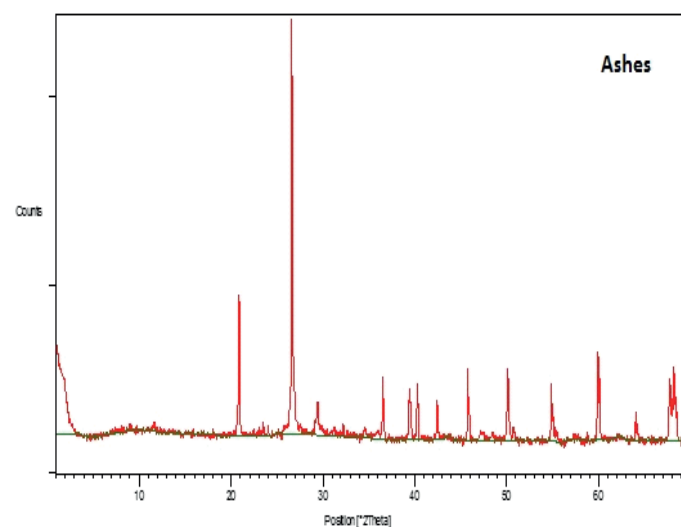
Rys. 2. Mikrostruktura szlamu naftowego i popiołu

Fig. 2. The microscopic microstructure of oil sludge and of the ash



Rys. 3. Dyfraktogram szlamu naftowego

Fig. 3. X-ray diffraction of oil sludge



Rys. 4. Dyfraktogram popiołu

Fig. 4. X-ray diffraction of ash

Tablica 7 / Table 7

WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE POPIOŁÓW

PHYSICAL PROPERTIES OF ASHES

Physical properties Właściwości fizyczne	Density of the Portland cement Gęstość cementu, g/cm <sup>3</sup>	Density of ash Gęstość popiołu, g/cm <sup>3</sup>	Specific surface area of Portland cement Powierzchnia właściwa cementu, m <sup>2</sup> /kg	Specific surface area of ash Powierzchnia właściwa popiołu, m <sup>2</sup> /kg
Values / Wielkość	3.15	3.13	420	290

3.3. Badania fizyczne mieszanych cementów

3.3.1. Normowa konsystencja

Zapotrzebowanie na wodę cementu bez dodatków [CEM I] i z dodatkami, podano w tablicy 8. Wodożądność cementu oznaczono stosując aparat Vicata. Wzrost zawartości popiołu w spoiwie spowodował niewielkie zwiększenie tego zapotrzebowania. Wszystkie próbki miały zapotrzebowanie na wodę mniejszą niż 25%. Cement z 5% dodatkiem popiołu miał najmniejszą wodożądność, wynoszącą 24,0%, podczas gdy zaprawy zawierające 20% popiołu miały wodożądność wynoszącą 24,9%. Może to być związane z rozkładem wielkości cząstek.

3.3.2. Czasy wiązania

Oznaczone czasy początku i końca wiązania dla wszystkich cementów podano w tablicy 9. Czasy wiązania rosną wraz z dodatkiem popiołu do spoiwa.

3.3.3. Wytrzymałość na ściskanie i na zginanie

Głównym celem badań wytrzymałości było ustalenie w jakim stopniu popiół może zastąpić cement, zapewniając wytrzymałość, którą można zaakceptować. W tym celu oznaczono wytrzymałość na ściskanie i zginanie stwardniałych zapraw. Wyniki pokazano na rysunkach 6 i 7. Tak wytrzymałość na zginanie jak i na ściskanie wzrastały z czasem dojrzewania próbek, co potwierdziło, że dodatek popiołów nie miał niekorzystnego wpływu, w zbadanym zakresie zastąpienia nim cementu w zaprawach. Jednak te wytrzymałości malały stopniowo ze wzrostem tego dodatku.

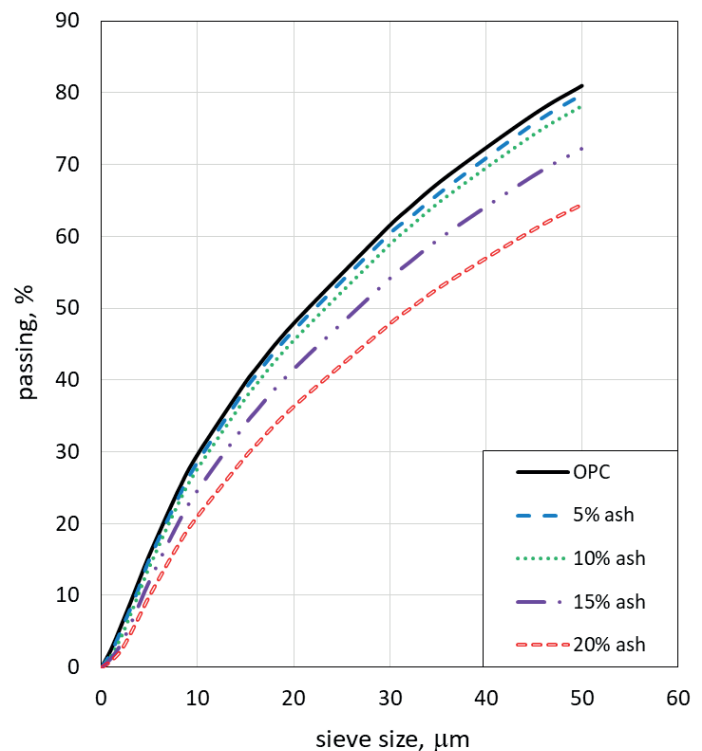
W tych doświadczeniach zastosowano różne ilości popiołu zastępującego cement. Największa wytrzymałość na ściskanie zaprawy z cementu pucolanowego wyniosła 45,5 MPa po 28 dniach dojrzewania mieszaniny zawierającej 5% popiołu, co odpowiada 86,6% wytrzymałości zaprawy ze zwykłego cementu portlandzkiego. Przeciętny wzrost wytrzymałości tego cementu jest większy od minimum wymaganego dla cementu 42,5 MPa po 28 dniach [pokazany w normie EN 196-1 na rysunku 6]. Natomiast,

Tablica 8 / Table 8

WODOŻĄDNOŚĆ CEMENTÓW

WATER DEMAND FOR NORMAL CONSISTENCY

Cements / Cementy	CEM I	5 % ash / popiołu	10% ash / popiołu	15% ash / popiołu	20% ash / popiołu
The water demand / Wodożądność, %	24%	24%	24.6%	24.8%	24.9%



Rys. 5. Rozkład ziaren mniejszych od 50 µm w badanych spoiwach

Fig. 5. The size distribution of grains smaller than 50 µm for investigated binders

3.3. Physical tests on blended cements

3.3.1. Normal consistency

The water demand for the cement without additions [CEM I] and blended cements is displayed in Table 8. The demand water needed for normal consistency was determined using the Vicat apparatus. The increase in ash content in the binder resulted in a slight increase in water demand. All the samples had water demand lower than 25%. Cement with 5% of ash presents the lowest absorption equal 24.0%, while mortar with 20% of ash had the highest water demand equal to 24.9%. This could be linked to the effect of particle size distribution.

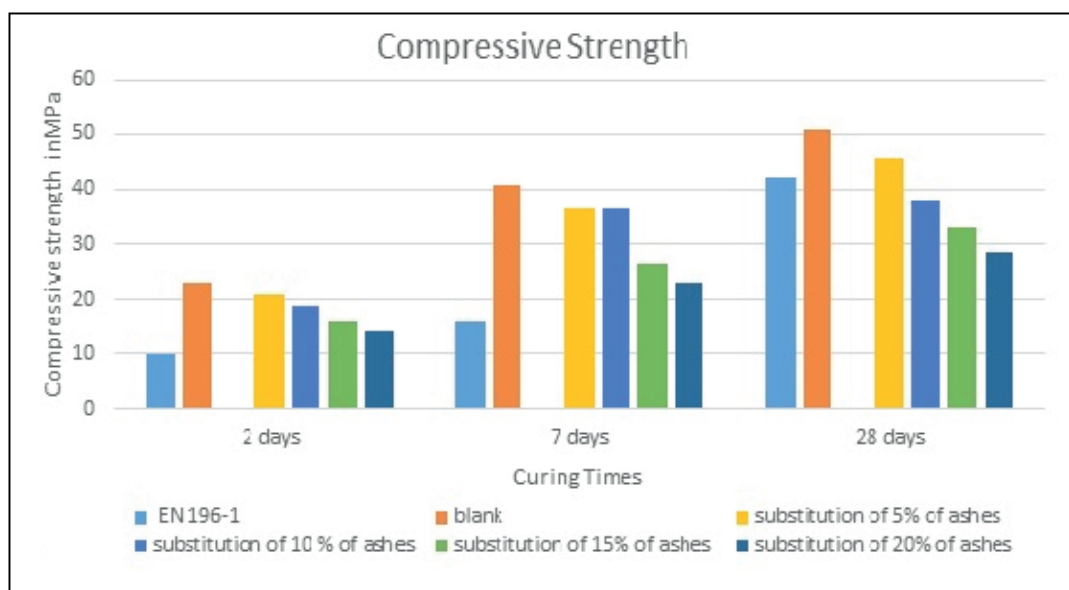


Tablica 9 / Table 9

CZASY WIĄZANIA WSZYSTKICH CEMENTÓW

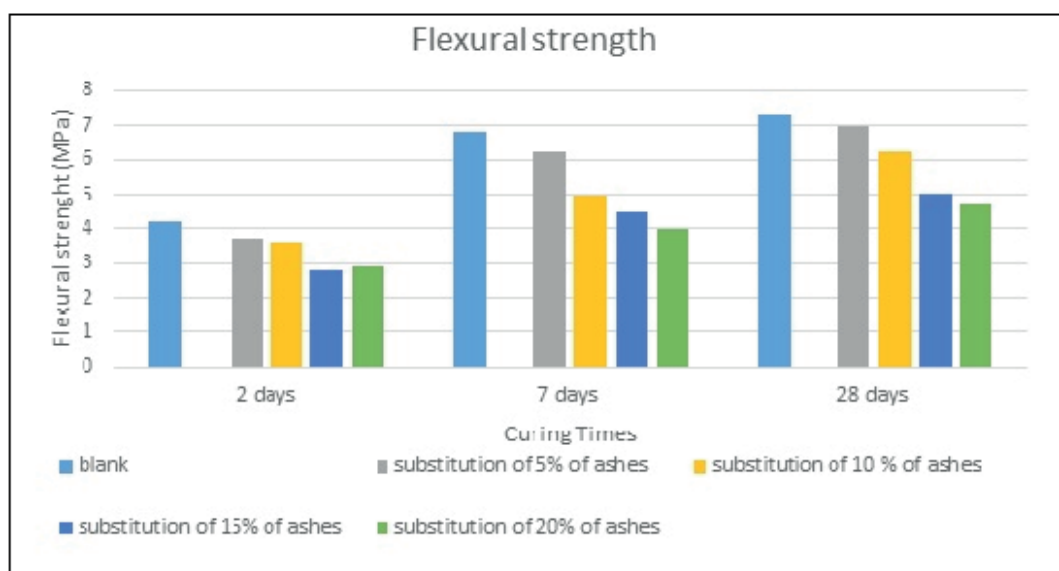
SETTING TIMES OF BLENDED CEMENTS

Cements / Cementy	CEM I	5 % ash / popiołu	10% ash / popiołu	15% ash / popiołu	20% ash / popiołu
Initial setting time / Początek wiązania, min	145	147	195	198	205
Final setting time / Koniec wiązania, min	195	295	315	320	330



Rys. 6. Wytrzymałość na ściskanie po 2, 7 i 28 dniach dojrzewania

Fig. 6. Compressive strength after 2, 7, and 28 days of curing



Rys. 7. Wytrzymałość na zginanie po 2, 7 i 28 dniach dojrzewania

Fig. 7. Flexural strength after 2, 7, and 28 days of curing

po 28 dniach dojrzewania, cementy zawierające 10%, 15% i 20% popiołu osiągnęły odpowiednio 37,9 MPa, 32,9 MPa i 28,3 MPa.

Zastosowanie popiołów jako podstawnika cementu ma wpływ na wytrzymałość na zginanie zapraw, co pokazano także na rysun-

### 3.3.2. Setting time

Initial and final setting time tests were done for each blended cement and results are given in Table 9. The setting time increase with the increase of the ash content in the mix.

ku 7. Najniższą wytrzymałość na zginanie miała próbka z 20% popiołu, która wyniosła 4,7 MPa. Ten sam wynik uzyskali Chen i in. (27), wynoszący 4,38 MPa, po dodaniu 20% szlamu z marglu odpadowego, do cementu. Największą wytrzymałość oznaczono w przypadku próbki z dodatkiem 5% popiołu, wynoszącą 7 MPa.

#### 4. Wnioski

Przeprowadzone doświadczenia opisały możliwość zastosowania szlamu naftowego jako alternatywne paliwo w cementowych piecach obrotowych, w celu zmniejszenia zużycia metanu ponieważ 1 kg szlamu naftowego zastępuje 0,82 m<sup>3</sup> metanu. Zastosowany popiół opóźnia wiązanie, jednak może on także być stosowany jako alternatywny dodatek mineralny, dodawany do zwykłego cementu portlandzkiego. Z doświadczeń tych można wyciągnąć następujące wnioski:

- Zastosowanie popiołu ze szlamu naftowego jako zamiennik cementu powoduje wzrost zapotrzebowanie na wodę oraz zmianę początku i końca wiązania w porównaniu ze zwykłym cementem portlandzkim, bez dodatków.
- Dodatek popiołu spowodował zmiany fizycznych i mechanicznych właściwości mieszanek cementowych: wzrosła wodoodporność ze wzrostem zawartości popiołu, natomiast, gęstość, wytrzymałość na ściskanie i zginanie uległy zmniejszeniu.
- Pomiary wykazały, że zastąpienie 5% klinkieru popiołem ze szlamu naftowego powoduje uzyskanie wytrzymałości na ściskanie i zginanie odpowiadające cementowi CEM I 42.5R. Natomiast, dodanie 10% i 15% popiołu, daje cement o niższej klasie wytrzymałości.

Wiedząc, że roczna produkcja cementu w jednej z algierskich cementowni szacowana jest na 2.250.000 ton, zastąpienie 5% cementu popiołem pozwala na wykorzystanie 112.500 ton popiołu rocznie, co stanowi ekwiwalent 520.000 ton szlamu naftowego. Tak więc jedna cementownia byłaby w stanie zutylizować całkowicie szlam naftowy, uzyskiwany w Algierii.

#### Literatura / References

1. J.B. Park, C.C. Tanner, R.J. Craggs, Assessment of sludge characteristics from a Biological Trickling Filter (BTF) system. *J. Water Process Eng.* **22**, 172-179 (2018).
2. K. Meena, S. Luhar, Effect of wastewater on properties of concrete. *J. Build. Eng.* **21**, 106-112 (2019).
3. J. Liu, X. Jiang, X. Han, Devolatilization of oil sludge in a lab-scale bubbling fluidized bed. *J. Hazard. Mater.* **185**, 1205-1213 (2011).
4. H. Sivrikaya, D. Tesařová, E. Jeřábková, A. Can, Color change and emission of volatile organic compounds from Scots pine exposed to heat and vacuum-heat treatment. *J. Build. Eng.* **26**, 100918 (2019).
5. Y. Wang, F. Han, J. Mu, Solidification/stabilization mechanism of Pb (II), Cd (II), Mn (II) and Cr (III) in fly ash based geopolymers. *Constr. Build. Mater.* **160**, 818-827 (2018).
6. G. Venkatesh, R. A. Elmi, Economic–environmental analysis of handling biogas from sewage sludge digesters in WWTPs (wastewater treatment plants) for energy recovery: Case study of Bekkelaget WWTP in Oslo (Norway). *Energy* **58**, 220-235 (2013).

#### 3.3.3. Compressive strength and flexural strength

The main objective of the measurement is to explore to which extent ash could replace part of the cement while achieving an acceptable strength. The effects of using ash on the mechanical properties of hardened mortar were investigated in terms of compressive and flexural strength. Results are shown in Figs. 6 and 7. Both flexural and compressive strength was found to increase with the curing time, indicating that the hardening of mortar was not inhibited by substitution of cement within the tested range. It was found that both the flexural and compressive strength decreases gradually with increasing the addition of ashes.

In this study, various ratios of substitution of cement by ashes were used. The highest compressive strength value obtained for blended cements was 45.5 MPa at 28 days of curing for the mixture with 5% of ash, which represents 86.6% of the ordinary Portland cement mortar strength. The average strength development of that cement is higher than the minimum requirement of 42.5 MPa after 28 days [indicated as 'EN 196-1' in Fig. 6]. However, after 28 days of curing time, cements with 10%, 15%, and 20% of ash developed a compressive strength of 37.9 MPa, 32.9 MPa, and 28.3 MPa respectively.

The use of ashes as cement replacement affects the flexural strength of mortars as shown also in Fig. 7. The lowest value of the flexural strength test appeared in the sample with 20% of ash and was 4.7 MPa. The same result was found by Chen et al. (27), where they found a value of 4.38 MPa after adding 20% of marble sludge waste to cement. The highest value was found in the sample with 5% of ash, corresponding to 7 MPa.

#### 4. Conclusions

The present work described the feasibility of using oil sludge as an alternative fuel in cement rotary kilns to reduce the capacity of methane consumption, since 1 kg of oil sludge substitutes 0.82 m<sup>3</sup> of methane. The resulting ash has been found to delay setting time, however, it can also be used as an alternative raw material, added to ordinary Portland cement. The following conclusions can be drawn:

- Using oil sludge ash as cement replacement leads to an increase in water demand with a change in the initial and final setting time compared with reference ordinary Portland cement.
- The physical and mechanical properties of cement mixtures were affected by using ash: water demand increased with increasing ash content, while density, compressive, and flexural strength decreased.
- As a result, it appears that the substitution of clinker by 5% of the petroleum sludge ash leads to bending and compressive strengths compatible with CEM I 42.5R cement. However, addition 10% and 15% of ash to the cement results as cement of lower strength class.

Knowing that the annual production of cement in one of Algerian

7. S. O. Ajayi et al., Reducing waste to landfill: A need for cultural change in the UK construction industry. *J. Build. Eng.* **5**, 185-193 (2016).
  8. A. Shaw et al., Workshop summary: the role of modeling in assessing greenhouse gas (GHG) emissions. *Proceedings of the Water Environment Federation* **2010**, 1050 (2010).
  9. R. Muzyka, M. Chrubasik, S. Stelmach, M. Sajdak, Preliminary studies on the treatment of wastewater from biomass gasification. *Waste Manag.* **44**, 135-146 (2015).
  10. R. Wasielewski, S. Stelmach, B. Jagustyn, Sewage sludge as a renewable energy carrier and CO<sub>2</sub> zero emission biomass in co-combustion with coal. *Environ. Prot. Eng.* **39**, 146-152 (2013).
  11. E. Adesanya, K. Ohenoja, T. Luukkonen, P. Kinnunen, M. Illikainen, One-part geopolymers from slag and pretreated paper sludge. *J. Clean. Prod.* **185**, 168-175 (2018).
  12. J. Alex, J. Dhanalakshmi, B. Ambedkar, Experimental investigation on rice husk ash as cement replacement on concrete production. *Constr. Build. Mater.* **127**, 353-362 (2016).
  13. Directive 2008/56/EC of the European Parliament and of the Council. *Journal of Council Decision* (2008).
  14. J. Rissanen, K. Ohenoja, P. Kinnunen, M. Illikainen, Partial replacement of portland composite cement by fluidized bed combustion fly ash. *J. Mater. Civil Eng.* **29**, 04017061 (2017).
  15. I. Vegas, J. Urreta, M. Frías, R. García, Freeze–thaw resistance of blended cements containing calcined paper sludge. *Constr. Build. Mater.* **23**, 2862-2868 (2009).
  16. B. Pekmezci, S. Akyüz, Optimum usage of a natural pozzolan for the maximum compressive strength of concrete. *Cem. Concr. Res.* **34**, 2175-2179 (2004).
  17. M. Huang et al., Evaluation of oil sludge as an alternative fuel in the production of Portland cement clinker. *Constr. Build. Mater.* **152**, 226-231 (2017).
  18. ALGERIAN STANDARD: "Hydraulic binders - common cements: composition, specifications and conformity criteria", NA 442: 2000, Second Editions, IANOR
  19. K. Gorazda, B. Tarko, S. Werle, Z. Wzorek, Sewage sludge as a fuel and raw material for phosphorus recovery: Combined process of gasification and P extraction. *Waste Manag.* **73**, 404-415 (2018).
  20. N. H. Rodríguez et al., The effect of using thermally dried sewage sludge as an alternative fuel on Portland cement clinker production. *J. Clean. Prod.* **52**, 94-102 (2013).
  21. E. Mokrzycki, A. Uliasz-Bocheńczyk, M. Sarna, Use of alternative fuels in the Polish cement industry. *Appl. Energ.* **74**, 101-111 (2003).
  22. O. Krystofova et al., Sunflower plants as bioindicators of environmental pollution with lead (II) ions. *Sensors* **9**, 5040-5058 (2009).
  23. M. Vénuat, *La pratique des ciments, mortiers et bétons.* (Editions du Moniteur, 1989).
  24. G. Malquori, in *Proc. of the Fourth Int. Symp. on the Chem. of Cement* (Washington), 983-1006 (1960).
  25. P. Bettermann, F. Liebau, The transformation of amorphous silica to crystalline silica under hydrothermal conditions. *Contrib. to Mineral. Petrol.* **53**, 25-36 (1975).
  26. J. Payá, J. Monzó, M. Borrachero, S. Velázquez, Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes. *Cem. Concr. Res.* **33**, 603-609 (2003).
  27. M. Chen, D. Blanc, M. Gautier, J. Mehu, R. Gourdon, Environmental and technical assessments of the potential utilization of sewage sludge ashes (SSAs) as secondary raw materials in construction. *Waste Manag.* **33**, 1268-1275 (2013).
- cement plants is estimated at 2250000 tons, the substitution of 5% of the cement by the ash makes it possible to eliminate a quantity of 112,500 tonnes/year of ash, the equivalent of 520,000 tonnes/year of petroleum sludge. Thus, a single cement plant may eliminate all the sludge produced in Algeria.