

Dr hab. Elżbieta Janowska-Renkas, Profesor Uczelni

Katedra Inżynierii Materiałów Budowlanych, Politechnika Opolska

Mgr inż. Michał Cisiński

Katedra Inżynierii Materiałów Budowlanych, Politechnika Opolska; Centrum Technologiczne Betotech Sp. z o.o., Heidelberg Materials Polska

Mgr inż. Barbara Batog

Katedra Inżynierii Procesowej i Środowiska, Politechnika Opolska; Centrum Technologiczne Betotech Sp. z o.o., Heidelberg Materials Polska

Dr inż. Paweł Niewiadomski

Katedra Inżynierii Materiałów i Procesów Budowlanych, Politechnika Wrocławska

Mgr inż. Martyna Nieświec

Katedra Inżynierii Materiałów i Procesów Budowlanych, Politechnika Wrocławska

Badania wstępne w kierunku oceny możliwości zastosowania zużytego katalizatora z procesu krakingu katalitycznego jako nowego dodatku typu II w składzie zapraw cementowych i betonu.

Preliminary research on the assessment of the possibility of application of spent catalyst from the catalytic cracking process as a new type II additive in cement mortars and concrete composition.

Streszczenie

W niniejszym artykule zaprezentowano wyniki wstępnych badań w kierunku oceny możliwości zastosowania materiału odpadowego pochodzącego z rafinerii ropy naftowej, tj. zużytego katalizatora z procesu krakingu katalitycznego, jako nowego dodatku typu II do zapraw cementowych i betonu. Z uwagi na glinokrzemianowy skład chemiczny oraz zawartość fazy amorficznej, a także rozwiniętą powierzchnię właściwą, zużyty katalizator z krakingu katalitycznego wydaje się ciekawym materiałem o właściwościach pucolanowych do zastosowania w tworzywach cementowych. Niemniej jednak, obecnie, po utracie swojej funkcji w procesie krakingu, jest on składowany na hałdach. Corocznie zużyty katalizator trafia na takie hałdy w ilościach rzędu kilkuset tysięcy ton w skali światowej i kilkuset ton w skali krajowej. W ramach badań oznaczono podstawowe właściwości tego materiału oraz materiału porównawczego (popiołu lotnego krzemionkowego, powszechnie stosowanego dodatku typu II w składzie betonu). Określono skład chemiczny (XRF), aktywność pucolanową (test R^3), gęstość właściwą oraz straty przy prażeniu. Dodatkowo, dla obu materiałów wykonano badania na zaprawach cementowych, celem oznaczenia wodożądności oraz wskaźników aktywności, zgodnie z normą PN-EN 450-1. Wykazano znaczną wodożądność zużytego katalizatora (ilość wody do uzyskania konsystencji równej konsystencji zaprawy na cemencie CEM I, przy 30% zastąpieniu cementu, wyniosła 120% względem zaprawy porównawczej). Wobec powyższego, przy badaniu wskaźnika aktywności, do zaprawy wykonanej z użyciem katalizatora konieczne było zastosowanie superplastyfikatora. Wykazano większą wartość wskaźnika aktywności dla zużytego katalizatora niż dla popiołu lotnego po każdym badanym okresie dojrzewania (tj. zgodnie z normą, po 28 i 90 dniach oraz dodatkowo po 7 dniach). Wymagania normy PN-EN 450-1 w zakresie wskaźnika aktywności zostały spełnione dla zużytego katalizatora, jednak nie zostały spełnione dla popiołu

lotnego zastosowanego w badaniach. Znaczna aktywność zużytego katalizatora została również potwierdzona w teście R^3 (497 J wydzielonego ciepła na 1 g katalizatora, przy 221 J dla popiołu lotnego). Należy zaznaczyć, że zaproponowany kierunek badawczy wpisuje się w aktualne trendy gospodarki o obiegu zamkniętym oraz ochrony klimatu.

Abstract

This article presents the preliminary results assessing the application possibility of waste material from oil refinery, i.e., spent catalyst from catalytic cracking process, as a new type II additive for cement mortars and concrete. Due to its aluminosilicate chemical composition, amorphous phase content, and substantial specific surface area, this material appears to be an interesting pozzolan for concrete application. Nonetheless, currently, after losing its functionality in cracking process, it is sent to landfill in the annual quantities of several thousands and several hundreds of tons in global and domestic scale. The basic properties of this material and the reference material (siliceous fly ash, commonly used type II concrete additive) were determined. The chemical composition (XRF), pozzolanic activity (R^3 test), specific gravity and the loss on ignition were measured. Additionally, tests were conducted on cement mortars for both materials to determine water demand and activity indices according to EN 450-1 standard. The significant water demand of spent catalyst was measured (the amount of water to achieve consistency equal to that of plain CEM I standard mortar, was 120% when 30% of cement was substituted by spent catalyst). Hence, application of superplasticizer was needed for mortar containing spent catalyst in activity index tests. It was shown that the activity index of spent catalyst was higher than the one of fly ash at each testing time (i.e. after 28 and 90 days, as described in standard, and additionally after 7 days). The requirements of EN 450-1 for activity index were met for spent catalyst, opposite to fly ash used in this study. The significant reactivity of spent catalyst was confirmed by R^3 test (497 J of heat released per 1 g of spent catalyst, compared to 221 J for fly ash). The proposed research direction aligns with circular economy and climate protection trends.

1. Wstęp

Cement portlandzki, jako podstawowe spoiwo hydrauliczne, odgrywa kluczową rolę w produkcji materiałów budowlanych, takich jak zaprawy i betony. Zawdzięcza to swojej zdolności do wiązania i twardnienia w wyniku procesu hydratacji, szerokiej dostępności surowców oraz relatywnie niskim kosztom produkcji. To właśnie cement portlandzki jest najczęściej stosowanym materiałem wiążącym w budownictwie na całym świecie [1]. Światowa skala produkcji betonu z cementu portlandzkiego szacowana jest na poziomie około 10 miliardów m^3 w skali światowej [2]. Jednakże, pomimo licznych zalet i możliwości wynikających ze stosowania betonu we współczesnym budownictwie, jego produkcja wiąże się z poważnymi konsekwencjami środowiskowymi – przede wszystkim z wysoką emisją dwutlenku węgla (CO_2). Pomimo że emisja ta w przeliczeniu na 1 m^3 betonu jest stosunkowo niewielka (według danych literaturowych wynosi od 240 do 320 $kg\ CO_2/m^3$) [2], z uwagi na olbrzymią skalę stosowania, produkcja betonu odpowiada za około 5–8% antropogenicznej emisji CO_2 [3]. Szacuje się, że mniej więcej 90%–95% całkowitej emisji związanej

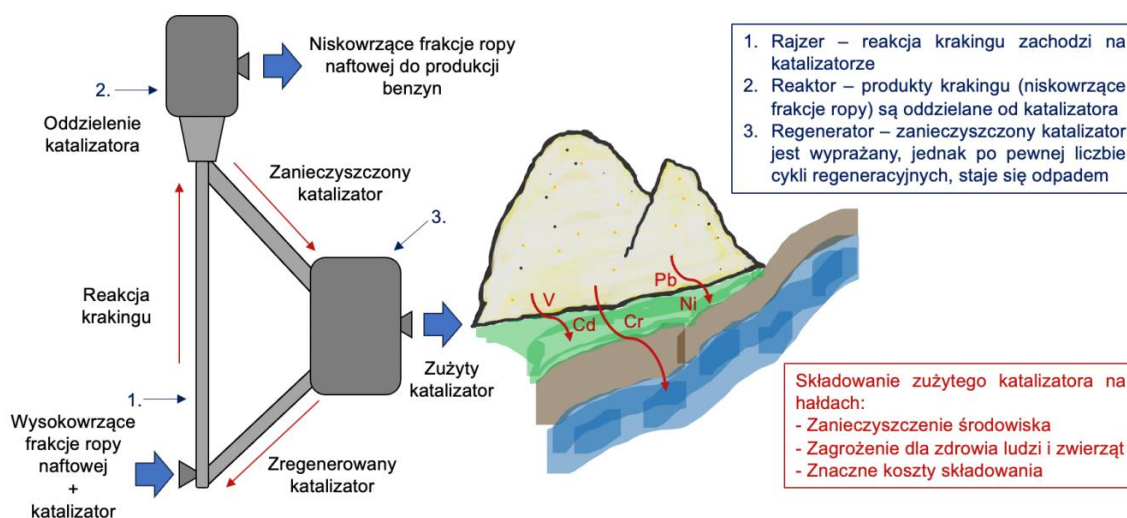
z wytwarzaniem betonu jest spowodowane wysoką emisyjnością procesu produkcji cementu, przede wszystkim na etapie wypału klinkieru portlandzkiego [2].

W odpowiedzi na wyzwania klimatyczne oraz w świetle polityk unijnych — takich jak Europejski Zielony Ład, pakiet „Fit for 55” oraz strategia dekarbonizacji przemysłu — przemysł budowlany zobowiązany jest do ograniczenia swojego wpływu na środowisko i transformacji w kierunku zrównoważonego rozwoju. Jednym z kluczowych kierunków działania jest zmniejszenie śladu węglowego betonu, co można osiągnąć poprzez zastosowanie i uwzględnienie odpowiednio dobranych dodatków mineralnych w składzie cementu (na przykład poprzez zastosowanie koncepcji współczynnika k).

Obecnie, norma PN-EN 206 [4] dopuszcza trzy główne dodatki: popiół lotny krzemionkowy, granulowany żużel wielkopiecowy oraz pył krzemionkowy. Dodatki te, poza zmniejszeniem emisyjności betonu, jednocześnie wpływają korzystnie na jego wybrane właściwości, takie jak szczelność, rozwój mikrostruktury matrycy cementowej, czy odporność na działanie czynników korozyjnych. Jednak coraz większym problemem staje się ograniczona dostępność tych dodatków. Transformacja energetyczna i odchodzenie od spalania węgla prowadzi do zanikania źródeł popiołów lotnych o odpowiednich parametrach technicznych. Z kolei zmiany technologiczne w hutnictwie — w tym wzrost udziału pieców elektrycznych i recyklingu złomu — powodują spadek dostępności granulowanego żużla wielkopiecowego [5]. Pył krzemionkowy, choć skuteczny, jest trudno dostępny i kosztowny, co ogranicza jego powszechne zastosowanie [6]. W tej sytuacji szczególnego znaczenia nabierają działania badawczo-rozwojowe ukierunkowane na identyfikację nowych, alternatywnych dodatków mineralnych. Coraz częściej rozważa się wykorzystanie surowców pochodzenia odpadowego lub z recyklingu, takich jak: zmodyfikowane popioły z biomasy, zgorzeliny hutnicze, odpady ceramiczne, szlasy przemysłowe czy drobne frakcje pochodzące z recyklingu betonu i gruzu budowlanego. Aby ocenić przydatność takich materiałów jako dodatków do betonu, niezbędna jest ich weryfikacja na etapie badań zapraw cementowych. Umożliwia to szczegółową analizę wpływu dodatku na właściwości reologiczne, wytrzymałościowe, szczelność, mikrostrukturę i rodzaj produktów hydratacji. Dopiero pozytywna ocena parametrów użytkowych zapraw stanowi podstawę do rozszerzenia badań na poziomie mieszanek betonowych, co stanowi założenie zaplanowanych badań w kierunku oceny możliwości zastosowania materiału odpadowego pochodzącego z rafinerii ropy naftowej, tj. zużytego katalizatora z procesu krakingu katalitycznego (zKKK), jako nowego dodatku typu II do betonu.

Kraking katalityczny jest kluczowym procesem termo-katalitycznym w przemyśle rafineryjnym, umożliwiającym produkcję podstawowego strumienia surowcowego do syntezy wysokiej jakości benzyn i polimerów [7]. Jego zasada działania polega na konwersji wysokowrzących, wysokocząsteczkowych frakcji węglowodorowych po destylacji rurowo-wieżowej ropy naftowej na krótsze łańcuchy, w temperaturze około 500°C. W procesie krakingu wykorzystywany jest katalizator zeolitowy w formie proszku [8]. W praktyce przemysłowej, używane są w tym celu różne typy syntetycznych zeolitów (typ X, Y lub ZSM-5), różniące się układami krystalograficznymi oraz stosunkiem Si/Al [8,9]. Zeolity te umieszczone są na nośnikach — amorficznych formach tlenków glinu [8]. Reakcja krakingu, oprócz pożądanych frakcji węglowodorowych odseparowywanych od ziaren zeolitu, wytwarza koks naftowy (depozyt węglowy) jako produkt uboczny, który osadza się na

powierzchni katalizatora, zmniejszając jego aktywność [8]. W związku z tym, po pewnym czasie zużyty katalizator jest zastępowany nowym, po czym jest on składowany na hałdach jako odpad stały o kodzie 16 08 01 [10]. Taka procedura, oprócz wysokich kosztów utylizacji (300 do 450 € za tonę) [11], stanowi poważne zagrożenie dla środowiska i zdrowia, ponieważ zanieczyszczenia w postaci koksu mogą ulegać wymywaniu z hałdy przez opady atmosferyczne i zanieczyszczają środowisko [12]. Zasada działania krakingu katalitycznego wraz z najważniejszymi zagrożeniami wynikającymi ze składowania zużytego katalizatora z tego procesu zostały schematycznie przedstawione na Rys. 1.



Rys. 1. Zasada działania procesu krakingu katalitycznego oraz najważniejsze zagrożenia wynikające ze składowania zużytego katalizatora z tego procesu

Corocznie, na całym świecie utylizuje się nawet do 840 000 ton zużytych katalizatorów z krakingu [8], przy czym w skali pojedynczej, średniej wielkości rafinerii, jest to około kilkuset, do tysiąca ton. Co więcej, z uwagi na fakt, iż katalizatory zeolitowe były stosowane w ponad 95% światowych instalacji krakingu katalitycznego już w 1962 roku [13], ilości zużytych katalizatorów na składowiskach na całym świecie mogą być w rzeczywistości kilkadziesiąt razy większe. Takie ustalenia zwiększają presję waloryzacji tego materiału, zarówno w odniesieniu do jego przyszłej produkcji, jak otwartych i zamkniętych składowisk tego materiału w miejscach, gdzie działa lub działał w przeszłości przemysł rafineryjny. Zagospodarowanie zalegających na hałdach odpadów przemysłowych bardzo dobrze wpisuje się w strategię oraz mapę drogową zaproponowaną przez Europejskie Stowarzyszenie Producentów Cementu (CEMBUREAU) w kierunku minimalizacji emisyjności z łańcucha wartości cementu i betonu [14].

Analizując aktualną literaturę można stwierdzić, że dominującym kierunkiem badań, w przypadku zagospodarowania zużytych katalizatorów z krakingu w materiałach budowlanych, było częściowe zastąpienie cementu w tworzywach cementowych [15-23]. Istnieją również badania koncentrujące się na ich zastosowaniu jako zamiennika kruszywa drobnego [24] lub surowca do produkcji klinkieru portlandzkiego [25]. Niemniej jednak, częściowe zastąpienie cementu stanowi najczęściej wskazywany kierunek badań, głównie z dwóch przyczyn: (I) właściwości fizykochemiczne zużytych katalizatorów z krakingu katalitycznego są zbliżone do

charakterystyki dodatków mineralnych stosowanych w produkcji cementów wieloskładnikowych i betonów, oraz (II) korzyści ekonomiczne i ekologiczne wynikające z częściowej substytucji cementu są większe niż w przypadku zastępowania drobnych frakcji kruszywa.

Pozytywny wpływ częściowego zastąpienia cementu użytym katalizatorem został przedstawiony w wielu pracach, szczególnie w kontekście zwiększenia wytrzymałości na ściskanie stwardniałych tworzyw cementowych [15-17, 20-23]. Chen i inni [23] wykazali, że zastąpienie 15% cementu przez użyty katalizator pochodzący z chińskiej rafinerii ropy naftowej, skutkowało zwiększeniem wytrzymałości na ściskanie zaprawy cementowej po 28 dniach o 36%. Obserwowane zwiększenie wytrzymałości na ściskanie było przede wszystkim interpretowane w oparciu o właściwości pucolanowe użytych katalizatorów, które przyczyniły się do powstania dodatkowych faz uwodnionych krzemianów wapniowych (C-S-H), powstałych w wyniku reakcji ich ziaren z portlandytem ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Znaczna reaktywność pucolanowa tych materiałów została bezpośrednio potwierdzona przez wielu badaczy. I tak, Nunes i inni [26], stosując modyfikowany test Chapelle'a, wykazali, że ilość $\text{Ca}(\text{OH})_2$, przereagowanego w wyniku reakcji ze użytym katalizatorem (1540 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$ katalizatora), była większa niż wskazują literaturowe wartości dla różnych materiałów pucolanowych, np. metakaolinitu (560–1140 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$) i popiołów lotnych (540–725 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$). Vaiciene i inni [20], stosując tą samą procedurę badawczą, dowiedli, że 1 g użytego katalizatora, pochodzącego jednak z innej rafinerii, przereagował z 1017 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Chen i inni [23] badali aktywność pucolanową użytych katalizatorów z krakingu katalitycznego (zKKK), określając ilość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w syntetycznych mieszankach zKKK z $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Zmniejszająca się wraz z przebiegiem reakcji ilość $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dowodziła zachodzącej reakcji pucolanowej [23]. Procedura jest szczególnie interesująca, ponieważ pozwala badać reakcję pucolanową w odniesieniu do czasu hydratacji i korelować wyniki z ewentualnym przyrostem wytrzymałości na ściskanie tworzyw cementowych w określonych okresach dojrzewania.

Z drugiej strony, rozwinięta powierzchnia właściwa spowodowana porowatą strukturą zeolitu, oprócz pożądanego zwiększenia reaktywności pucolanowej, przyczynia się do wysokiej wodożądności użytych katalizatorów, co zaobserwowano w wielu pracach, m.in. [19,21]. Ich wysoka wodożądność może prowadzić do pogorszenia konsystencji mieszanek, co w konsekwencji prowadzi do gorszego zagęszczenia i pogorszenia właściwości mechanicznych tworzyw cementowych, co wykazał Neves i inni [19]. Niemniej jednak, ten negatywny efekt może zostać skutecznie zredukowany przez zastosowanie odpowiednio dobranego superplastyfikatora w składzie zapraw cementowych czy betonu [16].

Ponadto, Su i inni [15] oraz Al-Jabri i inni [17] udowodnili, że stwardniałe tworzywa cementowe umożliwiają immobilizację metali ciężkich, które znajdują się w niewielkich ilościach w ziarnach użytych katalizatorów. Wykorzystanie użytych katalizatorów z krakingu katalitycznego (zKKK) jako domieszki do betonu stanowi obiecujące rozwiązanie problemu ich składowania. Takie postępowanie nie tylko zmniejsza ilość odpadów, ale również ogranicza negatywny wpływ składowanych zKKK na środowisko naturalne, promując zrównoważone praktyki w budownictwie.

Co więcej, dodatek zKKK przyczynił się do wydłużenia początku czasu wiązania cementu [21], a także do zmniejszenia bleedingu [15] oraz zwiększenia

nasiąkliwości [17], odpowiednio w przypadku mieszanek i stwardniałych tworzyw cementowych.

Zgodnie z literaturą, dodatek zużytych katalizatorów z krakingu katalitycznego (zKKK) zwiększa odporność betonu na wnikanie chlorków [19], ale jednocześnie przyspiesza karbonatyzację [19,22]. Niemniej jednak, zagadnienie trwałości betonów zawierających dodatek zużytych katalizatorów z krakingu katalitycznego (zKKK) jest w literaturze często pomijane, co prowadzi do istotnych luk poznawczych w tym obszarze badawczym.

Wobec powyższego, w niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań wstępnych dotyczących oceny wpływu zastosowania zużytych katalizatorów z krakingu katalitycznego (zKKK) jako dodatku typu II do zapraw cementowych oraz betonu. W ramach badań wykonano oznaczenia wybranych właściwości zKKK oraz materiału referencyjnego – popiołu lotnego krzemionkowego, powszechnie stosowanego jako dodatek typu II w technologii betonu. Ocenie poddano skład chemiczny (metodą XRF), aktywność pucolanową (test R^3), gęstość właściwą oraz straty prażenia. Ponadto, dla obu materiałów wykonano badania zapraw cementowych w celu określenia wodożądności oraz wskaźników aktywności zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 450-1. Uzyskane wyniki stanowią podstawę do rozszerzenia zakresu badań, w szczególności o zagadnienia związane z trwałością betonów.

2. Materiały i metody wykorzystane w badaniach

2.1. Materiały

Do badań stosowano następujące materiały: zużyty katalizator z procesu krakingu katalitycznego (zKKK) pochodzący z polskiej rafinerii ropy naftowej, popiół lotny krzemionkowy (V) pochodzący z polskiej elektrowni węglowej, cement portlandzki CEM I 42,5 R firmy Heidelberg Materials Polska oraz piasek normowy firmy KWARCMIX. Skład chemiczny zKKK, popiołu lotnego krzemionkowego oraz cementu uwzględniający stratę prażenia (SPP - do 950°C), określono metodą rentgenowskiej spektroskopii fluorescencyjnej (XRF) zgodnie z normą PN-EN 196-2 i przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny stosowanych w badaniach materiałów

Materiały do badań	SPP	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	La ₂ O ₃	K ₂ O
Zużyty katalizator	5,4	0,37	2,2	43,31	43,91	0,75	0,12	0,11	0,91	0,16	0,59	2,14	-
Popiół lotny	3,53	1,33	2,82	28	50,09	-	0,23	3,03	-	-	5,79	-	3,43
Cement	2,46	0,81	2,02	4,98	18,68	-	3,02	62,13	-	-	4,58	-	0,67

Analiza wykazała, że zarówno zużyty katalizator z krakingu katalitycznego (zKKK) jak i popiół lotny (V) składają się głównie z tlenków krzemu (SiO_2) i glinu (Al_2O_3), których sumaryczny udział masowy stanowi odpowiednio 87,22% i 78,90%. Zużyty katalizator charakteryzuje się nieco większą wartością straty prażenia niż popiół lotny (odpowiednio 5,40% i 3,53%), co może świadczyć o obecności depozytów organicznych oraz niespalonych cząstek węgla w tych materiałach. Zużyty katalizator

cehuje się również większą gęstością właściwą od popiołu lotnego (odpowiednio 3,23 i 2,20 g/cm³).

2.2. Procedura przygotowania mieszanek do badań

Mieszanki zapraw cementowych sporządzono na podstawie składu zaprawy normowej, zgodnie z procedurą opisaną w normie PN-EN 196-1. Wodożądność dodatków mineralnych stosowanych w postaci: zużytego katalizatora z krakingu katalitycznego (zKKK) oraz popiołu lotnego krzemionkowego (V) – określono zgodnie z normą PN-EN 450-1. Ilość wody w mieszance dobierano eksperymentalnie tak, aby zaprawa zawierająca 70% cementu i 30% danego dodatku osiągała konsystencję porównywalną z konsystencją zaprawy normowej, wyznaczoną za pomocą stolika rozpliwowego zgodnie z procedurą PN-EN 1015-3. Wodożądność oznaczono jako iloraz ilości wody użytej w mieszankach z dodatkami mineralnymi do ilości wody w zaprawie referencyjnej. Wartość tą wyrażono w procentach. W celu określenia wskaźników aktywności, zgodnie z wymaganiami normy PN-EN 450-1, dla stosowanych dodatków, przygotowano zaprawy składające się odpowiednio z 75% cementu i 25% dodatku (zKKK oraz V). Ze względu na wysoką wodożądność odpadu z krakingu zKKK, w celu uzyskania odpowiedniej urabialności zaprawy zawierającej ten dodatek, w jej składzie zastosowano superplastyfikator (SP) [27] na bazie eteru polikarboksyłanowego MasterSure HES 1515 firmy Master Builders Solutions. Skład mieszanek, wraz z uzyskanymi wartościami ich konsystencji oraz wodożądności zastosowanych dodatków, przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Skład zapraw oraz wartości konsystencji i wodożądności stosowanych do badań dodatków mineralnych

Materiał	Zaprawa				
	Ref	25% zKKK	25% V	30% zKKK	30% V
Cement [g]	450	337,5	337,5	315	315
zKKK [g]	0	112,5	0	135	0
V [g]	0	0	112,5	0	135
Piasek normowy [g]	1350	1350	1350	1350	1350
Woda [g]	225	225	225	270	225
SP (HES 1515) [g]	-	3,38	-	-	-
Wodożądność [%]	-	-	-	120	100
Śr. konsystencja [mm]	167	160	174	171	175

Po oznaczeniu konsystencji, zaprawy cementowe zaformowano celem przygotowania próbek do badań wytrzymałości na zginanie i ściskanie. Rozformowane próbki zostały umieszczone w wannach z wodą do dnia badania.

2.3. Badanie wytrzymałości na zginanie i ściskanie zapraw oraz wyznaczenie wskaźników aktywności stosowanych dodatków mineralnych

Wytrzymałość zapraw na zginanie i ściskanie określono po 7, 28 i 90 dniach dojrzewania. Wskaźniki aktywności dodatków mineralnych wyznaczano po każdym z badanych okresów wytrzymałości jako iloraz średniej wytrzymałości na ściskanie zaprawy zawierającej 25% dodatku (w odniesieniu do masy cementu, zgodnie z PN-EN 450-1) do średniej wytrzymałości zaprawy referencyjnej. Uzyskane wartości wyrażano każdorazowo w procentach.

2.4. Badanie aktywności pucolanowej stosowanych dodatków mineralnych – test R^3

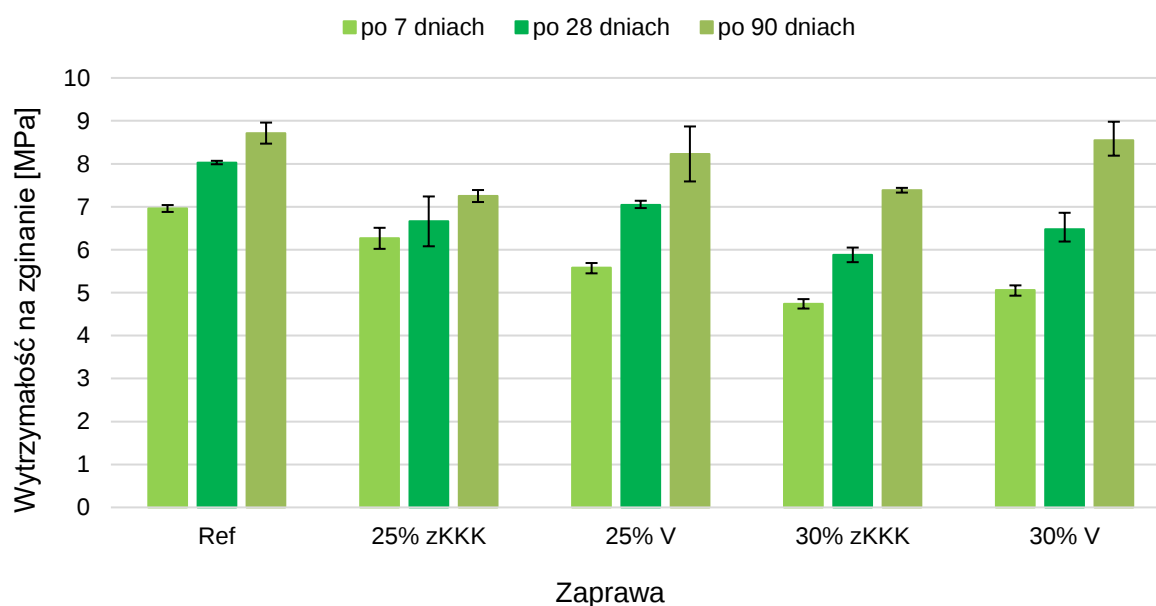
Bezpośrednią reaktywność pucolanową stosowanych dodatków, tj. zużytego katalizatora z krakingu katalitycznego (zKKK) oraz popiołu lotnego krzemionkowego (V), zbadano według metodologii testu R^3 (Rapid, Relevant and Reliable test) [28]. Zgodnie z procedurą, przygotowano syntetyczne mieszanki składające się z badanych dodatków, technicznego $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i mączki wapiennej w stosunku masowym 1:3:0,50. Mieszanki następnie zhomogenizowano i rozpuszczano w wodzie zawierającej SO_3 i K_2O (stosunek wody do części stałej wynosił 1,2). Reaktywność oceniano na podstawie ilości wydzielonego ciepła przez mieszanki w ciągu 7 dni. Badanie kalorymetryczne prowadzono wykorzystując ośmiokanałowy kalorymetr izotermiczny TAM Air.

3. Wyniki badań

3.1. Wytrzymałości na zginanie i ściskanie zapraw cementowych

3.1.2. Wytrzymałość na zginanie

Wpływ zastosowania zużytego katalizatora z krakingu katalitycznego (zKKK) oraz popiołu lotnego krzemionkowego (V) na wytrzymałość na zginanie zapraw cementowych, określoną po 7, 28 i 90 dniach dojrzewania, przedstawiono na Rys. 2.

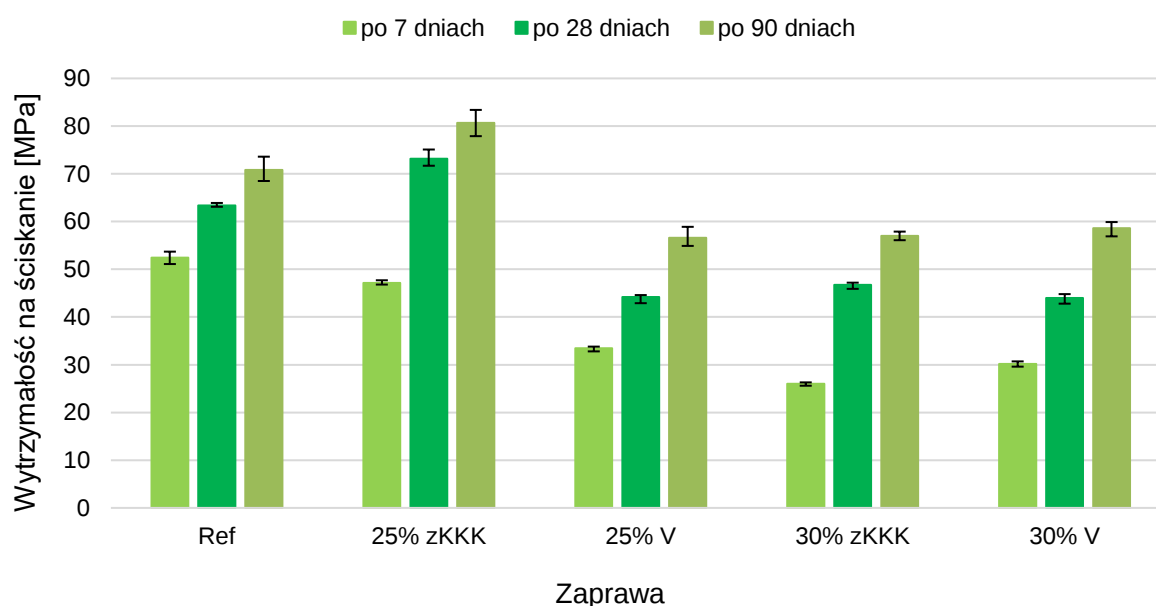


Rys. 2. Wytrzymałości na zginanie badanych zapraw cementowych

Analiza wyników wytrzymałości badanych zapraw wykazała, że stosowanie dodatków mineralnych wpłynęło negatywnie na wytrzymałość na zginanie tych zapraw cementowych we wszystkich badanych okresach dojrzewania. Dotyczyło to zarówno mieszanek, w których 25% cementu zastąpiono dodatkiem (przy stałej ilości wody i w obecności 0,75% superplastyfikatora w przypadku zKKK), jak i mieszanek z 30% dodatkiem (przy zmiennej ilości wody, wynoszącej odpowiednio 120% dla zKKK i 100% dla V względem receptury normowej). Wszystkie warianty wykazywały niższą wytrzymałość w porównaniu do zaprawy referencyjnej (Ref). Niemniej jednak, zastosowanie popiołu lotnego (V) pozwoliło uzyskać po 90 dniach dojrzewania wytrzymałości na zginanie zbliżone do wartości zaprawy referencyjnej – odnotowano jedynie niewielki spadek rzędu 5,6% i 1,9% odpowiednio dla zapraw zawierających 25% i 30% dodatku. Zaprawy z dodatkiem popiołu lotnego wykazywały większy przyrost wytrzymałości na zginanie pomiędzy 28. a 90. dniem dojrzewania, co potwierdza aktywność pucolanową tego dodatku w późniejszym w okresie hydratacji cementu. Przy tym samym udziale dodatków w mieszance, zaprawy zawierające popiół lotny (V) każdorazowo charakteryzowały się wyższymi wartościami wytrzymałości na zginanie (we wszystkich badanych okresach dojrzewania) w porównaniu do wytrzymałości zaprawy z dodatkiem zużytego katalizatora z krakingu katalitycznego (zKKK). Jedyny wyjątek stanowi wytrzymałość dla zaprawy zawierającej 25% popiołu lotnego, obserwowana w początkowym okresie dojrzewania (po 7-dniach) która była niższa o 11,0% w porównaniu do analogicznej zaprawy z dodatkiem 25% zKKK. Warto także zwrócić uwagę na fakt, że zaprawy zawierające 25% oraz 30% zKKK osiągnęły bardzo zbliżone wartości wytrzymałości na zginanie po 90 dniach dojrzewania, pomimo różnic w zawartości wody zarobowej oraz obecności superplastyfikatora (SP) w tych mieszankach.

3.1.3. Wytrzymałość na ściskanie

Wpływ zastosowania zużytego katalizatora z krakingu katalitycznego (zKKK) oraz popiołu lotnego krzemionkowego (V) na wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych, określoną po 7, 28 i 90 dniach dojrzewania, przedstawiono na Rys. 3.



Rys. 3. Wytrzymałości na ściskanie badanych zapraw cementowych

Wykazano, że zastosowanie dodatku zużytego katalizatora z krakingu katalitycznego (zKKK) w ilości 25% masy cementu, przyczyniło się do zwiększenia wytrzymałości na ściskanie zaprawy w porównaniu do wytrzymałości zaprawy referencyjnej zarówno po 28 i 90 dniach dojrzewania, odpowiednio o: 15,5% i 13,9%. W przypadku wszystkich pozostałych zapraw, obserwowano zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie w porównaniu do wytrzymałości zaprawy referencyjnej, po danych czasach dojrzewania. Niemniej jednak, procentowe wartości spadków wytrzymałości, szczególnie po 90 dniach dojrzewania, były mniejsze niż procentowa zawartość dodatków zastosowanych w składzie zapraw, co może świadczyć o ich częściowym udziale w procesie hydratacji i kształtowaniu właściwości wytrzymałościowych.

3.2. Wskaźniki aktywności stosowanych dodatków mineralnych

Wskaźniki aktywności badanych dodatków mineralnych wyznaczono w oparciu o procedurę zawartą w normie PN-EN 450-1. Do obliczeń wykorzystano wyniki wytrzymałości na ściskanie zaprawy referencyjnej (Ref.) oraz zapraw zawierających badane dodatki mineralne w ilości stanowiącej 25% masy spoiwa, tj. zużytego katalizatora z procesu krakingu katalitycznego (zKKK) oraz popiołu lotnego krzemionkowego (V). Oprócz terminów normowych – 28 i 90 dni – dodatkowo obliczono wskaźnik aktywności po 7 dniach dojrzewania. Uzyskane wyniki, wraz z wymaganiami określonymi w normie PN-EN 450-1 dotyczącymi wskaźników aktywności, zestawiono w Tabeli 3.

Tabela 3. Wskaźniki aktywności badanych dodatków w odniesieniu do PN-EN 450-1

Czas dojrzewania	Dodatek mineralny - wskaźnik aktywności		Wymagania w odniesieniu do PN-EN 450-1
	zKKK	V	
7 dni	89,9%	63,8%	brak
28 dni	115,5%	69,7%	> 75%
90 dni	113,9%	79,9%	> 85%

Stwierdzono, że zużyty katalizator z procesu krakingu katalitycznego (zKKK) spełnił wymagania normy PN-EN 450-1 w zakresie wskaźnika aktywności. W przypadku popiołu lotnego krzemionkowego (V), wymagania te nie zostały spełnione. Należy jednak uwzględnić potencjalny wpływ obecności domieszki (SP) w zaprawach zawierających zKKK, która mogła przyczynić się do poprawy ich właściwości wytrzymałościowych.

3.3. Aktywność pucolanowa stosowanych dodatków – test R³

Wyniki testu R³ dla badanych dodatków mineralnych przedstawiono w Tabeli 4. Wyniki są średnią z dwóch badanych równolegle mieszanek dla każdego dodatku.

Tabela 5. Wyniki testu R³ badanych dodatków mineralnych

Dodatek mineralny	Ilość wydzielonego ciepła po 7 dniach [J/g]
zKKK	497
V	221

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono znaczną różnicę w aktywności puculanowej dodatków mineralnych badanej wg procedury testu R³.

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że zużyty katalizator z krakingu katalitycznego (zKKK) posiada istotne właściwości puculanowe, które mogą zostać efektywnie wykorzystane w technologii zapraw cementowych i betonu. Uzyskane wyniki wskazują, że zastosowanie zKKK w ilości 25% masy cementu, przy korekcie konsystencji mieszanki za pomocą superplastyfikatora (0,75% m.c.), przyczyniło się do znaczącego wzrostu wytrzymałości na ściskanie po 28 i 90 dniach dojrzewania – odpowiednio o 15,5% i 13,9% w porównaniu do zaprawy referencyjnej.

Pomimo początkowego spadku wytrzymałości, po 7 dniach dojrzewania (-9,9%), wyniki jednoznacznie wskazują na późniejsze uaktywnienie się mechanizmów związanych z reakcją puculanową. Oznacza to, że zKKK nie wykazuje natychmiastowej reaktywności, lecz jego korzystny wpływ na rozwój wytrzymałości ujawnia się w dłuższych okresach dojrzewania. Sugeruje to dominującą rolę aktywności puculanowej nad wpływem samego superplastyfikatora, którego zastosowanie miało na celu jedynie regulowanie konsystencji mieszanki. Powyższe pozwala przypuszczać, że poprawa wytrzymałości nie wynika wyłącznie z obecności domieszki, lecz z reaktywności samego dodatku.

W przeciwieństwie do zKKK, zastosowanie popiołu lotnego (V) w analogicznej ilości skutkowało obniżeniem wytrzymałości zapraw na ściskanie we wszystkich analizowanych okresach. Wskaźniki aktywności potwierdziły zgodność z normą PN-EN 450-1 wyłącznie dla zapraw zawierających zKKK, co bezpośrednio potwierdza jego wyższą efektywność jako dodatku mineralnego typu II.

Pozytywny wpływ zKKK na wytrzymałość na ściskanie zapraw – przy korekcie konsystencji mieszanki przy użyciu SP – jest zgodny z danymi literaturowymi [16, 18], a jego wysoką reaktywność potwierdzają również inne badania [20, 23].

W przypadku zapraw zawierających 30% zKKK (bez SP), przygotowanych z uwzględnieniem zwiększonej o 20% ilości wody (zgodnie z określoną wodożądnością wynoszącą 120%), odnotowano spadek wytrzymałości na ściskanie. Wynik ten potwierdza obserwacje przedstawione w literaturze [19], według których wysoka wodożądność zKKK powoduje konieczność zwiększania ilości wody zarobowej lub stosowania domieszek chemicznych w celu utrzymania właściwej konsystencji mieszanki. Nadmiar wody w składzie zapraw, po jej odparowaniu, może prowadzić do zwiększenia porowatości mikrostruktury matrycy cementowej i w konsekwencji do obniżenia parametrów wytrzymałościowych stwardniałych tworzyw cementowych.

Pomimo różnic w wodożądności pomiędzy zKKK a popiołem lotnym oraz wynikającego z tego zróżnicowania ilości wody w zaprawach zawierających 30% dodatku, nie zaobserwowano istotnych różnic w wytrzymałości na ściskanie pomiędzy tymi zaprawami.

Zarówno zKKK, jak i popiół lotny, niezależnie od zastosowanego poziomu dozowania tych dodatków, wpływały na obniżenie wytrzymałości na zginanie zapraw cementowych w porównaniu do zaprawy referencyjnej. Tendencję tę potwierdzają również dane literaturowe [21].

Ponadto wyniki testu R^3 , mierzącego wydzielone ciepło w reakcji z jonami wapniowymi, dodatkowo wykazały znacznie wyższą reaktywność zKKK (497 J/g) w porównaniu do popiołu lotnego (221 J/g), co jednoznacznie wskazuje na jego większy potencjał w zakresie udziału we wtórnych reakcjach hydratacyjnych. Różnica ta może być związana z wyższą zawartością aktywnych tlenków krzemu i glinu w zKKK, których suma ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) wynosi 87,22%, co jest wartością typową dla materiałów wykazujących wysoką reaktywność pucolanową.

Ostatecznie, uzyskane wyniki potwierdzają, że zKKK może pełnić funkcję skutecznego zamiennika części cementu w mieszankach cementowych, zapewniając zarówno poprawę właściwości mechanicznych w długim okresie dojrzewania, jak i dodatkowe korzyści środowiskowe poprzez zagospodarowanie odpadowego materiału przemysłowego. Perspektywa jego wykorzystania jako dodatku typu II, zgodnego z wymaganiami normy PN-EN 450-1, otwiera drogę do dalszych badań w kierunku betonów specjalnych, w tym wysokowartościowych, szczególnie w kontekście zrównoważonego budownictwa.

5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

- Zużyty katalizator z procesu krakingu katalitycznego (zKKK) charakteryzuje się wysoką aktywnością pucolanową, co potwierdzają zarówno test R^3 , jak i wyznaczony wskaźnik aktywności. Uzyskane wartości spełniają wymagania normowe w zakresie dodatków mineralnych typu II.
- Zużyty katalizator z procesu krakingu katalitycznego wykazuje jednocześnie wysoką wodożądność, która znacząco wpływa na wytrzymałość zapraw. W tym przypadku zwiększenie wytrzymałości na ściskanie zapraw po 7 i 28 dniach dojrzewania jest możliwe wyłącznie po zastosowaniu domieszki upłynniającej (SP), umożliwiającej utrzymanie odpowiedniej konsystencji przy ograniczonej ilości wody zarobowej.
- Zastosowanie zużytego katalizatora z procesu krakingu katalitycznego jako częściowego zamiennika cementu w składzie zapraw i betonów może przynieść wymierne korzyści środowiskowe i ekonomiczne, takie jak: redukcję emisji CO_2 (proporcjonalnie do stopnia zastąpienia cementu), ograniczenie zużycia surowców naturalnych, obniżenie kosztów produkcji, zagospodarowanie odpadowego materiału przemysłowego poprzez ograniczenie jego składowania.
- Otrzymane wyniki badań wstępnych stanowią podstawę do rozszerzenia zakresu badań, w szczególności w kierunku oceny właściwości mechanicznych i trwałości betonów modyfikowanych jego udziałem.

Niniejsze badania zostały w całości sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki, numer grantu: 2023/51/D/ST8/00601, pt. „Eksperymentalna ocena wpływu Materiałów Odpadowych pochodzenia Rafineryjnego wykorzystywanych jako częściowy zamiennik CEMENTu i kruszywa naturalnego na właściwości kompozytu cementowego (MOR-CEM)”.

Bibliografia

- [1] Imbabi, M. S., Carrigan, C., & McKenna, S. (2012). Trends and developments in green cement and concrete technology. *International Journal of Sustainable Built Environment*, 1(2), 194-216.
- [2] Miller, S. A., Horvath, A., & Monteiro, P. J. (2016). Readily implementable techniques can cut annual CO₂ emissions from the production of concrete by over 20%. *Environmental Research Letters*, 11(7), 074029.
- [3] Zajac, M., Skocek, J., Ben Haha, M., & Deja, J. (2022). CO₂ mineralization methods in cement and concrete industry. *Energies*, 15(10), 3597.
- [4] PN-EN 206+A2:2021-08 – Beton – Wymagania, właściwości, produkcja i zgodność.
- [5] Zajac, M., Skibsted, J., Durdzinski, P., Bullerjahn, F., Skocek, J., & Haha, M. B. (2020). Kinetics of enforced carbonation of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 131, 106013.
- [6] Amran, M., Huang, S. S., Onaizi, A. M., Makul, N., Abdelgader, H. S., & Ozbakkaloglu, T. (2022). Recent trends in ultra-high performance concrete (UHPC): Current status, challenges, and future prospects. *Construction and Building Materials*, 352, 129029.
- [7] Vogt, E. T., & Weckhuysen, B. M. (2015). Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. *Chemical Society Reviews*, 44(20), 7342-7370.
- [8] Ferella, F., Innocenzi, V., & Maggiore, F. (2016). Oil refining spent catalysts: A review of possible recycling technologies. *Resources, Conservation and Recycling*, 108, 10-20.
- [9] Verboekend, D., Nuttens, N., Locus, R., Van Aelst, J., Verolme, P., Groen, J. C., ... & Sels, B. F. (2016). Synthesis, characterisation, and catalytic evaluation of hierarchical faujasite zeolites: milestones, challenges, and future directions. *Chemical Society Reviews*, 45(12), 3331-3352.
- [10] Fu, H., Chen, Y., Liu, T., Zhu, X., Yang, Y., & Song, H. (2021). Research on hazardous waste removal management: identification of the hazardous characteristics of fluid catalytic cracking spent catalysts. *Molecules*, 26(8), 2289.
- [11] Abotaleb, A., Abounahia, N., Makeen, S., Ponraj, J., Al Yarabah, M., Ferella, F., & Sinopoli, A. (2024). Assessing the recyclability of spent fluid catalytic cracking catalyst for sustainable dry reforming of methane. *Fuel*, 373, 132356.
- [12] Borrachero, M. V., Payá, J., Monzó, J., Soriano, L., & Tashima, M. M. (2021). Inorganic binders from petrochemical industry waste: The case of fluid catalytic cracking catalyst residue. In *Waste and Byproducts in Cement-Based Materials* (pp. 283-334). Woodhead Publishing.
- [13] Gholami, Z., Gholami, F., Tišler, Z., Tomas, M., & Vakili, M. (2021). A review on production of light olefins via fluid catalytic cracking. *Energies*, 14(4), 1089.
- [14] <https://cembureau.eu/library/reports/cembureau-s-net-zero-roadmap/> (dostęp 15.05.2025)

- [15] Su, N., Fang, H. Y., Chen, Z. H., & Liu, F. S. (2000). Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. *Cement and Concrete Research*, 30(11), 1773-1783.
- [16] Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M. V., & Velázquez, S. (2013). Cement equivalence factor evaluations for fluid catalytic cracking catalyst residue. *Cement and Concrete Composites*, 39, 12-17.
- [17] Al-Jabri, K., Baawain, M., Taha, R., Al-Kamyani, Z. S., Al-Shamsi, K., & Ishtieh, A. (2013). Potential use of FCC spent catalyst as partial replacement of cement or sand in cement mortars. *Construction and Building Materials*, 39, 77-81.
- [18] Tseng, Y. S., Huang, C. L., & Hsu, K. C. (2005). The pozzolanic activity of a calcined waste FCC catalyst and its effect on the compressive strength of cementitious materials. *Cement and concrete research*, 35(4), 782-787.
- [19] Neves, R., Vicente, C., Castela, A., & Montemor, M. F. (2015). Durability performance of concrete incorporating spent fluid cracking catalyst. *Cement and Concrete Composites*, 55, 308-314.
- [20] Vaiciene, M., Malaikiene, J., Costa, C., & Letenko, D. (2020, September). The impact of catalyst waste on physical and mechanical properties of cement materials. In *Proceedings of the 7th International Conference on Integrity-Reliability-Failure, Funchal, Portugal* (pp. 6-10)
- [21] Payá, J., Monzó, J., & Borrachero, M. V. (2001). Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cements. *Cement and concrete research*, 31(1), 57-61.
- [22] Zornoza, E., Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M. V., & Garcés, P. (2009). The carbonation of OPC mortars partially substituted with spent fluid catalytic catalyst (FC3R) and its influence on their mechanical properties. *Construction and Building Materials*, 23(3), 1323-1328.
- [23] Chen, H. L., Tseng, Y. S., & Hsu, K. C. (2004). Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars. *Cement and concrete composites*, 26(6), 657-664.
- [24] Su, N., Chen, Z. H., & Fang, H. Y. (2001). Reuse of spent catalyst as fine aggregate in cement mortar. *Cement and concrete composites*, 23(1), 111-118.
- [25] Al-Dhamri, H., & Melghit, K. (2010). Use of alumina spent catalyst and RFCC wastes from petroleum refinery to substitute bauxite in the preparation of Portland clinker. *Journal of hazardous materials*, 179(1- 3), 852-859.
- [26] Nunes, S., & Costa, C. (2017). Numerical optimization of self-compacting mortar mixture containing spent equilibrium catalyst from oil refinery. *Journal of Cleaner Production*, 158, 109-121.
- [27] Janowska-Renkas E., The effect of superplasticizers' chemical structure on their efficiency in cement pastes. *Construction and Building Materials*, 38, 1204–1210, 2013.
- [28] Avet, F., Snellings, R., Diaz, A. A., Haha, M. B., & Scrivener, K. (2016). Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. *Cement and Concrete Research*, 85, 1-11.