

Estudio de la hidratación de pastas de cemento adicionadas con catalizador de craqueo catalítico usado (FCC) de una refinería colombiana

Study of hydration of cement pastes added with used catalytic cracking catalyst (FCC) from a colombian refinery

Jenny Johanna Trochez¹, Janneth Torres Agredo², Ruby Mejía de Gutiérrez^{1}*

¹Grupo Materiales Compuestos (CENM), Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, Calle 13 N.º 100-00, edificio 349, Cali, Colombia.

²Grupo Materiales y Medio Ambiente GIMMA, Universidad Nacional de Colombia, Carrera 32 Chapinero vía Candelaria, Palmira, Colombia.

(Recibido el 21 de septiembre de 2009. Aceptado el 6 de abril de 2010)

Resumen

En este artículo se analiza el efecto de la incorporación de un residuo industrial de una refinería de petróleo colombiana, conocido como catalizador de craqueo catalítico usado (FCC), en el proceso de hidratación de pastas cementicias. Para tal efecto, se prepararon pastas de cemento Pórtland ordinario (OPC) adicionadas en porcentajes del 10 y 20% de FCC como reemplazo de la cantidad de cemento. La reactividad puzolánica del material y el tipo de productos de hidratación se determinó mediante difracción de rayos X (DRX) y análisis termogravimétrico (TG/DTG). Adicionalmente, se determinó el calor de hidratación liberado con base en la norma ASTM C186. Los resultados indican que el proceso de hidratación de pastas adicionadas con FCC es altamente exotérmico como consecuencia de su actividad puzolánica a cortas edades. Las fases principales presentes en el proceso de hidratación de las pastas adicionadas con FCC fueron CSH, CAH y CASH, productos similares a los obtenidos en pastas adicionadas con metacaolín.

----- *Palabras clave:* Catalizador de craqueo catalítico, pastas de cemento adicionado, reactividad puzolánica, productos de hidratación, calor de hidratación

* Autor de correspondencia: teléfono: + 57 + 2 + 330 24 36, fax: + 57 + 2 + 339 24 50, correo electrónico: rudeguti@hotmail.com (R. M. de Gutiérrez)

Abstract

This paper analyzes the effect of the incorporation of industrial waste from an oil refinery in Colombia, known as used catalytic cracking catalyst (FCC), in the hydration process of cementitious pastes. For this purpose, ordinary Portland cement pastes (OPC) added in percentages of 10 and 20% of FCC were prepared. The pozzolanic reactivity of the material and type of hydration products were determined by X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TG / DTG). Additionally, the heat of hydration released was determined based on the standard ASTM C186. The results indicate that the hydration process of FCC blended cement is strongly exothermic as a consequence of its pozzolanic activity. The main phases present in the blended cement system were the calcium silicate hydrates (CSH gel), calcium aluminate hydrates (CAH) y calcium aluminosilicate hydrates (CASH), similar to the products obtained in metakaolin blended cement pastes.

----- *Keywords:* Catalytic cracking catalyst, blended cement pastes, pozzolanic reactivity, hydration products, heat of hydration

Introducción

En la actualidad, el problema de la disposición de los residuos de plantas industriales se ha convertido en una de las principales preocupaciones de la industria. La búsqueda de soluciones a estos problemas ha incluido temas como la ecosostenibilidad, con el fin de obtener eficiencia en los procesos y reutilizar los residuos de una manera provechosa. Particularmente, en los procesos de producción de cementos y con el fin de mejorar la eficiencia energética, reducir los niveles de emisión de gases contaminantes a la atmósfera, así como, desarrollar nuevos productos con mayores especificaciones [1, 2, 3] ha sido cada vez mas frecuente la incorporación de materiales suplementarios, tales como el humo de sílice, las cenizas volantes y las escorias granuladas de alto horno, entre otros. Estos materiales, en términos generales, actúan como *microfillers* o micro-rellenos aumentando la densidad de la pasta de cemento y formando una microestructura densa y homogénea en la zona de transición pasta-agregado, debido fundamentalmente a las reacciones con los productos de la hidratación del cemento [4, 5, 6].

Una adición de uso reciente es el catalizador usado del proceso de craqueo catalítico (FCC), el cual

es un residuo industrial resultante de las refinerías de petróleo, que está compuesto principalmente por sílice y alúmina [7]. En algunos estudios se ha encontrado que el FCC se comporta como una puzolana, de tal forma que se combina con el hidróxido de calcio (portlandita) liberado en la hidratación del cemento Pórtland, formando compuestos de carácter hidráulico, lo cual conlleva a que morteros y concretos adicionados presenten buenas propiedades mecánicas y de durabilidad [8, 9, 10, 11]. Entre los compuestos generados se mencionan el gel de silicato cálcico hidratado (CSH), aluminatos cálcicos hidratados (CAH) y silicoaluminatos cálcicos hidratados de diferentes composiciones, muy similares a los que se producen en las mezclas de metacaolín-cal y/o cemento pórtland sin adición [12, 13].

En el presente artículo se muestran los resultados de la evaluación de la hidratación de pastas de cemento Pórtland ordinario adicionadas con un catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC) procedente de una refinería de petróleo colombiana. Esto con el fin de explorar la posibilidad de utilizar este desecho industrial al nivel nacional como adición al cemento para la producción de concretos y morteros.

Materiales y experimentación

Caracterización de materiales

En el estudio se utilizó un catalizador gastado (FCC) del proceso de craqueo catalítico, procedente de una empresa petrolera colombiana y un cemento Pórtland comercial no-adicionado (OPC), cuyas características físicas y químicas se presentan en la tabla 1. En esta se aprecia que el FCC está compuesto mayoritariamente por alúmina y sílice, en un orden cercano al 90%, y posee un tamaño medio de partícula cuatro veces superior al del cemento. Debido a esto último se consideró necesario someter el material a un proceso de molienda, para lo cual se utilizó un molino con cuerpos molidores cilíndricos marca *Gilson Company 764AVM*, obteniéndose así un material con un tamaño medio de partícula de 28,11 μm . En la figura 1 se comparan las curvas respectivas, obtenidas por granulometría láser.

Tabla 1 Características químicas y físicas del FCC y del cemento utilizado

Características	FCC	Cemento (OPC)
Composición química, %		
SiO ₂	48,09	19,81
Al ₂ O ₃	41,57	4,78
Fe ₂ O ₃	0,91	4,07
CaO	0,22	63,57
MgO	0,13	0,85
K ₂ O	0,09	0,27
TiO ₂	0,85	0,22
Pérdidas por ignición	2,19	1,02
Propiedades Físicas		
Finura Blaine (m ² /kg)	--	395
Densidad (kg/m ³)	2.630	3.140
Tamaño medio de partícula (μm)	83	20

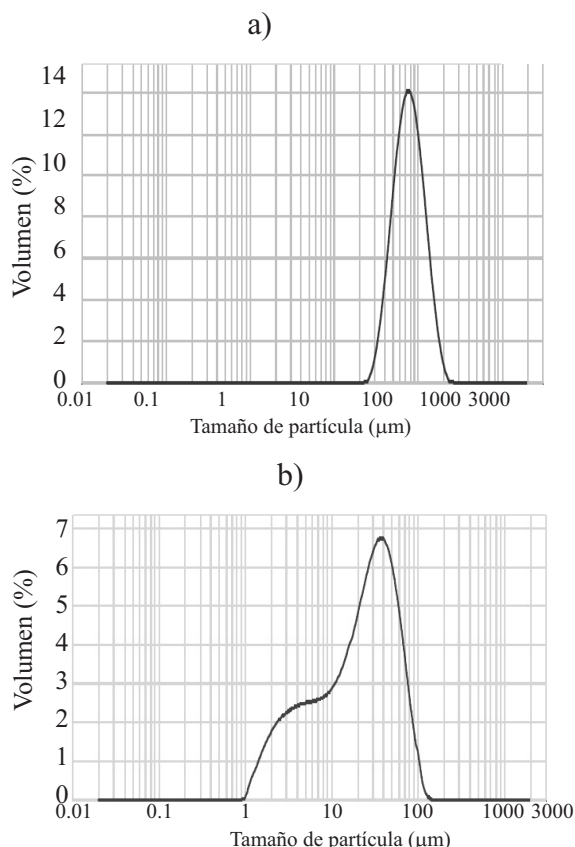


Figura 1 Ensayo de granulometría láser del FCC a) antes y b) después del proceso de molienda

En la figura 2 se presentan las imágenes de la observación por microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía óptica del FCC; se aprecia que el material está conformado por algunas partículas esféricas y algunas otras de forma irregular. La figura 3 incluye el análisis del material por difracción de rayos X (DRX), para el cual se utilizó un equipo RX *Rigaku RINT 2200*. El difractograma muestra que el FCC posee tanto material amorfo como cristalino, identificándose en mayor grado un patrón cristalino similar al de un material tipo aluminosilicato sódico hidratado de carácter zeolítico similar a la faujasita (F) de fórmula $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con picos ubicados en $2\theta = 6,19^\circ; 15,6^\circ; 2,58^\circ$ [7, 10, 14]. Adicionalmente se encuentra presente caolinita (K) y cuarzo (Q).

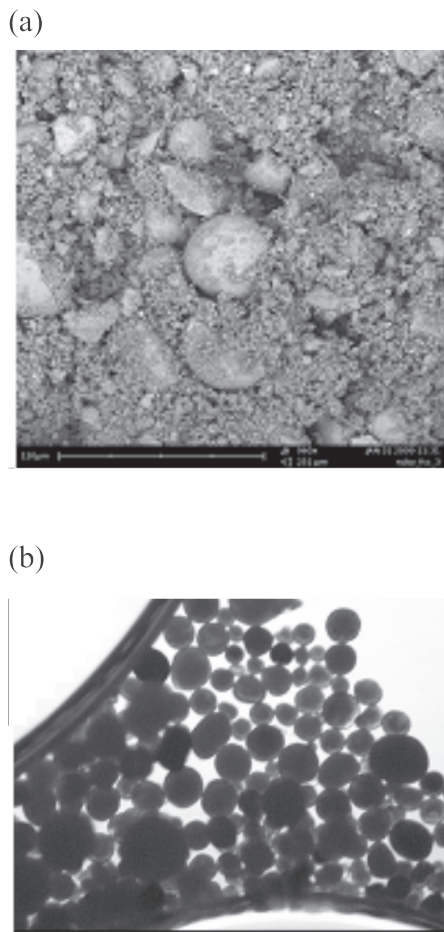


Figura 2 Imágenes del FCC: a) Tomada por MEB, b) Tomada por microscopía óptica

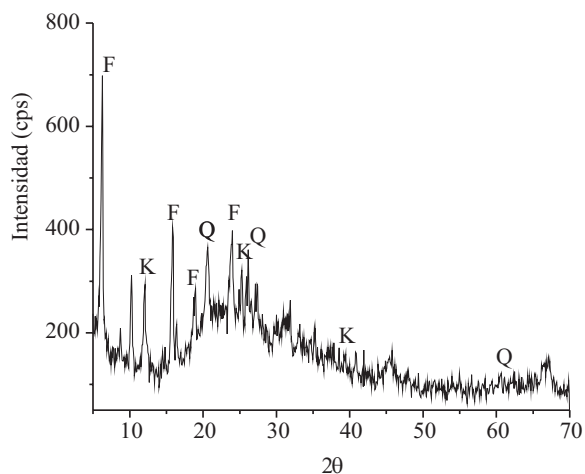


Figura 3 Difractograma de Rayos X del FCC (F: faujasita, Q: cuarzo, K: caolinita)

Preparación de muestras y ensayos realizados

Para el seguimiento del proceso de hidratación se elaboraron pastas de cemento Pórtland ordinario (OPC) adicionadas con FCC en porcentajes del 0, 10 y 20%, con respecto a la cantidad de cemento, con una relación agua/cementante de 0,3. Las pastas fueron curadas a las edades de 1, 3, 8, 15 y 28 días; a una temperatura de 25°C y una humedad relativa del 95%. Cuando se cumplieron los tiempos de curado las pastas fueron molidas y sometidas a un proceso de congelamiento con acetona y etanol, con el fin de detener su proceso de hidratación.

El seguimiento y evaluación del proceso de hidratación se realizó aplicando la técnica de termogravimetría (TG) y su correspondiente derivada (DTG), determinándose el consumo de cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), para así determinar la reactividad del FCC a las diferentes edades. En este caso se utilizó un termogravímetro TA Instruments SDT Q600. Adicionalmente, se aplicó la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) para la evaluación de los productos de hidratación a los 28 días de curado. A las pastas elaboradas, también se les determinó el calor de hidratación siguiendo la norma ASTM C 186.

Resultados y discusión

Estudio por la técnica de Termogravimetría (TG)

La figura 4 muestra las curvas TG de la pasta de referencia y las pastas adicionadas con FCC a las diferentes edades de curado. Debido a que alrededor de los 400 °C ocurre la deshidroxilación del hidróxido de calcio, el cual es el producto de la hidratación del cemento que reacciona con el FCC, la actividad puzolánica del material puede ser evaluada por el consumo de este producto. En general, se observa que a todas las edades de curado el porcentaje de pérdida de masa del hidróxido de calcio es menor para las muestras adicionadas con FCC y a su vez este se reduce en más alto grado a medida que aumenta el porcentaje de adición al cemento. Con los resultados presentados en la figura 4 se calculó el porcentaje de cal que fijó el FCC debido a la reacción puzolánica [13, 14, 15], como:

$$\%Cal\ fijada = \frac{(CH)_0 - (CH)_p}{(CH)_0} * 100$$

$(CH)_0$: cantidad inicial de $Ca(OH)_2$ presente en la pasta OPC/FCC.

Donde, para una edad determinada, los símbolos representan:

$(CH)_p$: cantidad de $Ca(OH)_2$ de la misma pasta de OPC.

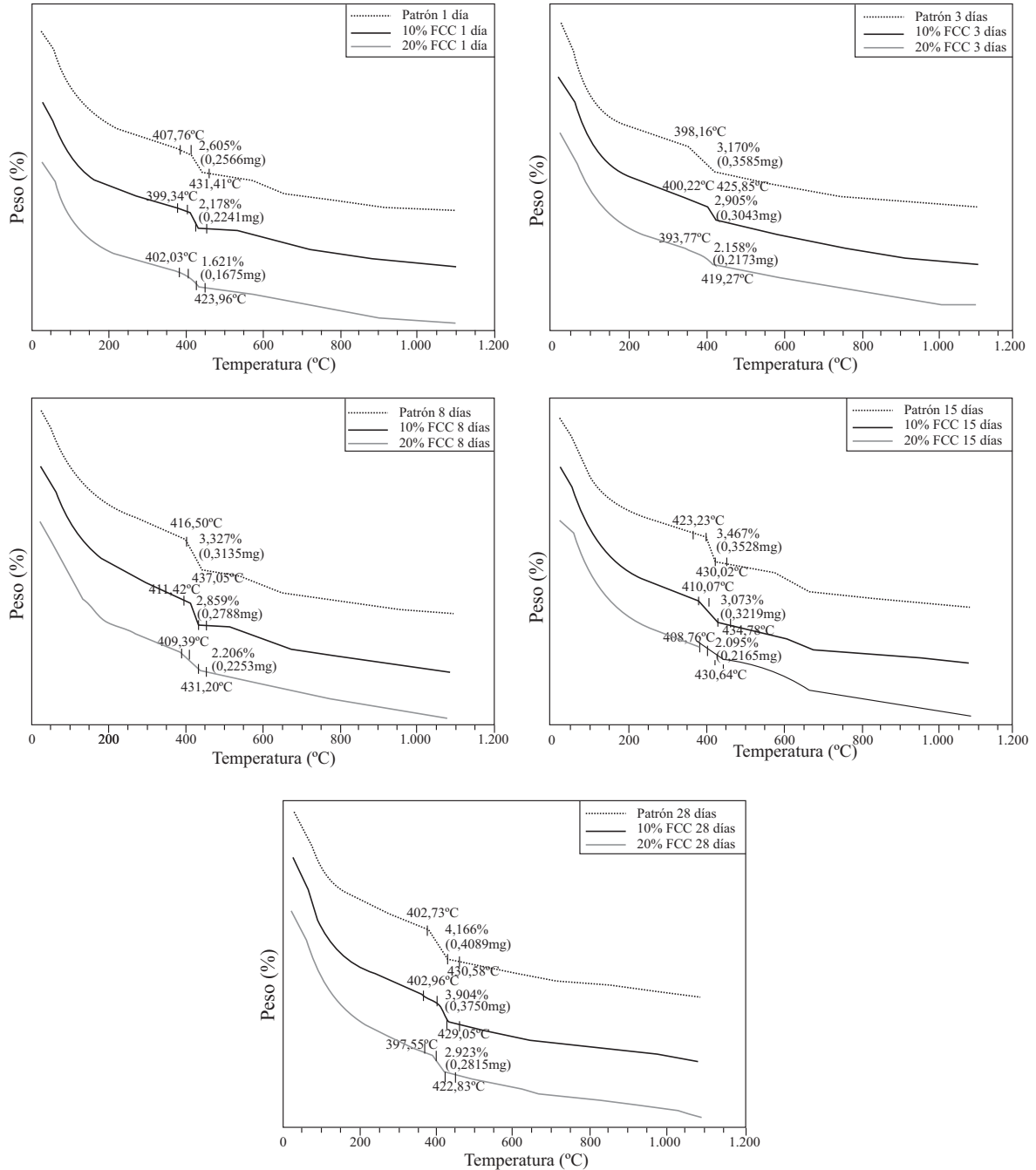


Figura 4 Curvas TG a diferentes edades de curado a 1, 3, 8, 15 y 28 días

En la tabla 2 se presentan los resultados de las pastas a las diferentes edades de curado y proporciones de adición.

Tabla 2 Consumo de cal del FCC a las diferentes edades de curado

<i>Tiempo de curado, días</i>	<i>1</i>	<i>3</i>	<i>8</i>	<i>15</i>	<i>28</i>
Consumo de cal (%)					
10% FCC	7,2	-1,8	4,5	1,5	-4,1
20% FCC	22,2	14,9	17,1	24,4	12,0

De la tabla 2 se observa que el FCC presenta una alta reactividad a edades tempranas, a la edad de 8 días de curado se reporta un consumo de cal del 4,5 y 17,1% para las muestras adicionadas con un 10 y 20% de FCC, respectivamente, coincidiendo con reportes de otros investigadores [13, 16]. En cuanto a las pastas adicionadas con el 20%, se observa un aumento del consumo de cal con el tiempo de curado, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por Pacewska, Wilinska y Kubissa [17]. En la misma tabla se presentan algunos resultados atípicos negativos, que pueden ser debido a errores en la preparación de las pastas o en la toma de la muestra.

En la figura 5 se presentan las gráficas de DTG para las diferentes pastas y edades de curado, en esta se observan cuatro picos principalmente [13, 17-21]. El pico número 1 corresponde a la deshidratación del silicato cálcico hidratado (CSH), este pico está ubicado a una temperatura entre 115-120°C y se solapa con el pico 2 (100-180°C); siendo este último el correspondiente a la ettringita. El pico 3 (180-240°C) se atribuye a la deshidratación de los aluminatos cálcicos hidratados (CAH) y los silicoaluminatos cálcicos hidratados (CASH). Finalmente, y tal como se había comentado anteriormente, el pico 4 corresponde a la deshidroxilación de la portlandita. En esta misma figura se observa que el pico 3 es mayor para las pastas adicionadas con el FCC, lo cual es debido a la reacción puzolánica y al alto contenido de alúmina del residuo industrial (tabla 1). A partir de lo encontrado en

las gráficas se puede afirmar que los productos de hidratación de las pastas adicionadas con FCC son muy similares a los reportados por la reacción entre un metacaolín y un cemento Pórtland; lo anterior coincide con otras investigaciones [13, 22].

Evaluación por Difracción de Rayos X

El proceso de hidratación también se siguió por la técnica de difracción de rayos X. En la figura 6 se presentan las gráficas correspondientes a la edad de curado de 28 días. Se observa, para todas las pastas evaluadas, la presencia de silicatos tricálcicos y bicálcicos procedentes del cemento sin hidratar. De igual manera, se presentan como productos de hidratación los aluminatos cálcicos hidratados, la ettringita y la portlandita, donde la intensidad del pico de este último compuesto disminuye a medida que aumenta el porcentaje de adición del FCC; esto es atribuido a la mayor reactividad de la adición. Estos resultados coinciden con lo evaluado en la técnica de TG / DTG.

Calor de hidratación

La tabla 3 muestra los valores de calor de hidratación para las diferentes pastas analizadas. Los resultados indican que las pastas con una adición del 10% y 20% de FCC presentan un mayor calor de hidratación que la muestra de referencia en ambas edades de curado (7 y 28 días), estos resultados concuerdan con otros estudios [23, 24]. La elevada liberación de calor, en especial a cortas edades de curado, es consecuencia de la mayor reactividad puzolánica del material, pero a su vez, es un indicativo de la necesidad de control en su aplicación, particularmente en la producción de estructuras de concreto masivo debido a las posibilidades de fenómenos de contracción y aparición de grietas. Este tipo de comportamiento ha sido igualmente evidenciado en puzolanas altamente activas como el humo de sílice y el metacaolín, a diferencia de las cenizas volantes que por el contrario contribuyen a reducir la liberación de calor en el sistema.

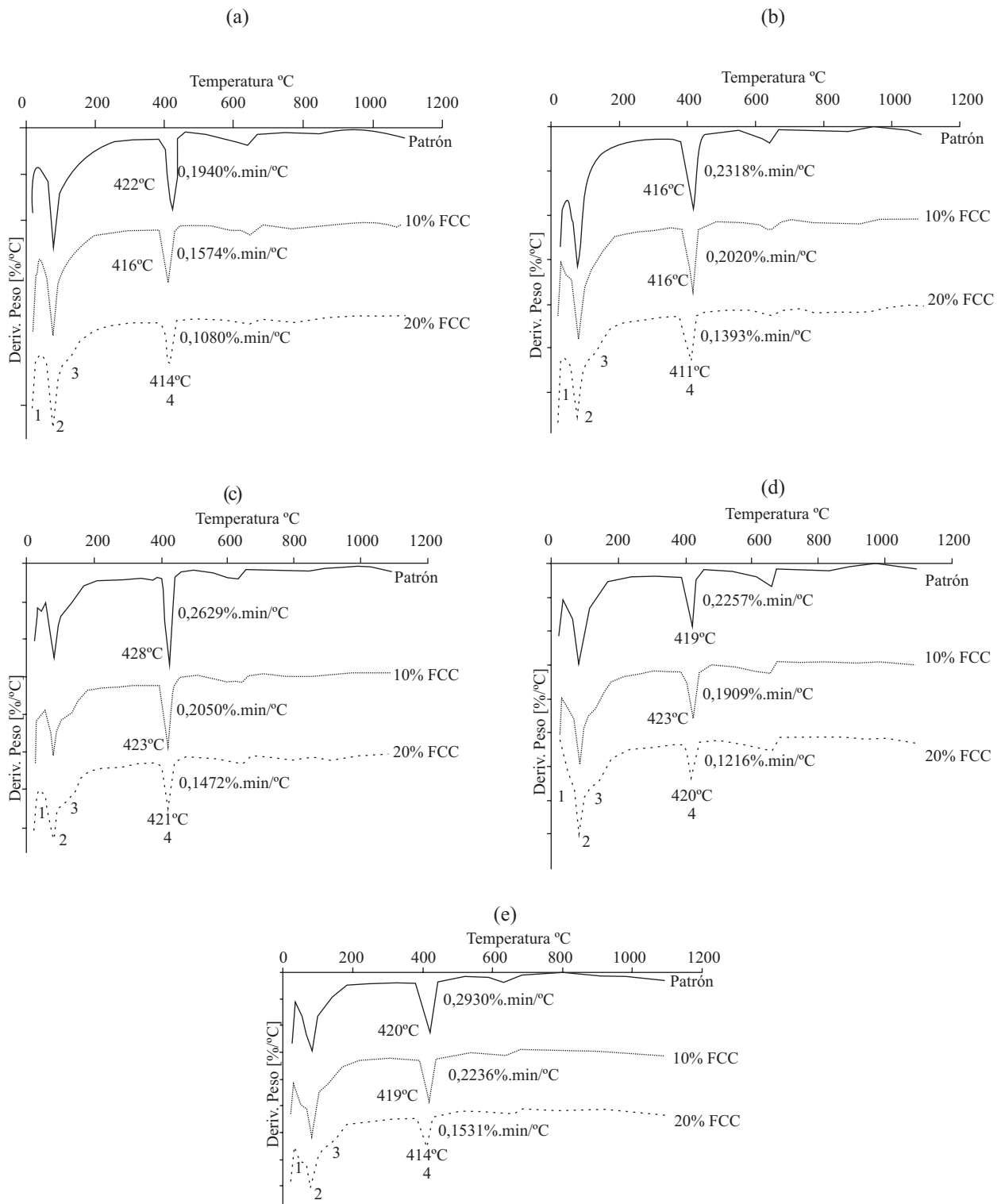


Figura 5 Curvas DTG a diferentes edades de curado. a) 1 día, b) 3 días, c) 8 días, d) 15 días y e) 28 días

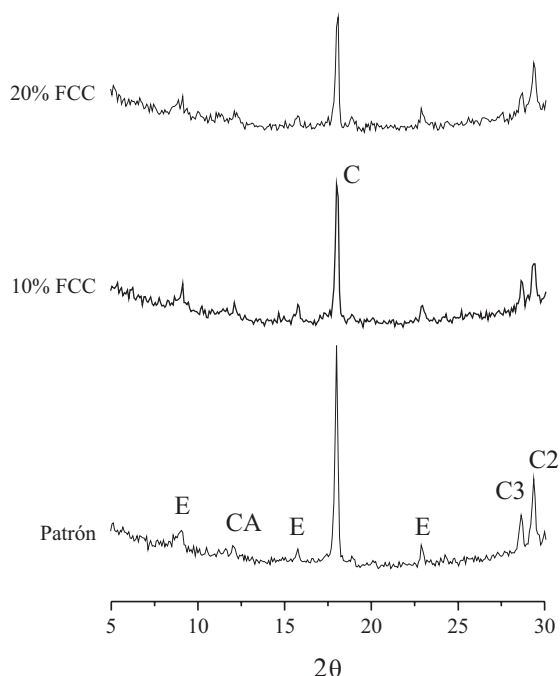


Figura 6 DRX de las pastas de OPC adicionadas con FCC: E: Ettringita, CA: CAH_{10} , C: $Ca(OH)_2$, C3: Silicato tricálcico (SC_3), C2: Silicato bicálcico (SC_2)

De la tabla 3 se observa que el incremento en el calor de hidratación es más alto cuando mayor cantidad de cemento ha sido reemplazado; al respecto algunos investigadores lo atribuyen a la adsorción de iones Ca^{2+} en la superficie de la puzolana que pueden posiblemente favorecer su salida de la solución causando la aceleración de la hidratación del silicato tricálcico o alita [24].

Tabla 3 Calores de hidratación (Kcal/Kg) para las muestras evaluadas.

Muestra	Tiempo de curado, días	
	7	28
OPC		96,40
53,15		
OPC+ 10% FCC	69,29	104,77
OPC+ 20% FCC	95,41	107,98

Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos en el estudio se puede concluir que:

El catalizador gastado de craqueo catalítico evaluado presenta una alta actividad puzolánica, la cual fue comprobada a través del consumo del hidróxido de calcio proveniente de la hidratación del cemento. Se reportaron valores hasta del 24% de consumo a una edad de curado de 15 días para el 20 % de adición. De igual manera se reporta un alto calor de hidratación a edades tempranas debido a la alta reactividad del material.

Los productos de hidratación formados a partir de la reacción puzolánica del FCC son el gel de CSH, la ettringita, CAH y CASH, siendo estos productos similares a los que se forman en un sistema Metacaolín-Cemento.

Se confirma además, la potencial utilización de este material como adición al cemento portland, para la producción de morteros y concretos de altas prestaciones. En nuestro país esta aplicación reviste importancia al permitir la valorización de un residuo industrial.

Agradecimientos

Los autores de este estudio, miembros del grupo Materiales Compuestos GMC y del grupo de Materiales y Medio Ambiente GIMMA, agradecen a las Universidades del Valle y Nacional de Colombia así como a Colciencias el apoyo en el desarrollo del presente trabajo.

Referencias

1. I. García-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez. "Alkali-aggregate reaction in activated fly ash systems". *Cem. Concr. Res.* Vol. 37. 2007. pp. 175-183.
2. E. Gartner. "Industrially Interesting Approaches to Low CO_2 Cements". *Cem. Concr. Res.* Vol. 34. 2004. pp. 1489-1498.
3. C. A. Hendriks, E. Worrell, D. de Jager, K. Blok, P. Riemer. "Emission reduction of greenhouse gases from the cement industry". B. Eliasson, P. Riemer,

- A. Wokaun (Eds). *Proc. of the 4th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. Ed. Elsevier. Oxford (UK). 1999. pp. 1.205.
4. M. I. Sánchez de Rojas, M. Frías. "The pozzolanic activity of different materials, its influence on the hydration heat in mortars". *Cem. Concr. Res.* Vol. 26. 1996. pp. 203-213.
 5. C.L. Hwang, D.H. Shen. "The effect of blast-furnace slag and fly ash on the hydration of Portland cement". *Cem. Concr. Res.* Vol. 21. 1991. pp. 410-425.
 6. M. D. Cohen, A. Bentur. "Durability of Portland cement-silica fume pastes in magnesium sulfate and sodium sulfate solutions". *ACI Materials Journal*. Vol. 85. 1998. pp. 148-157.
 7. J. H. Wu, W. L. Wu, K. C. Hsu. "The effect of waste oil-cracking catalyst on the compressive strength of cement pastes and mortars". *Cem. Concr. Res.* Vol. 33. 2003. pp. 245-253.
 8. M.V. Borrachero, J. Monzó, J. Payá, E. Peris-Mora, C. Vunda, S. Velázquez, L. Soriano. "El catalizador gastado de craqueo catalítico adicionado al cemento portland: las primeras 48 horas de curado y la evolución de la resistencia mecánica". *Proc. VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos*. Gandía, España. 25-28 Junio 2002. pp. 579-589
 9. J. Payá, J. Monzó, M. V. Borrachero "Fluid catalyst residue (FC3R). An excellent mineral by-product for improving earling-strength development of cement mixtures". *Cem. Concr. Res.* Vol. 29. 1999. pp. 1773-1779.
 10. N. Su, H.Y. Fang, Z. H. Chen, F. S. Liu. "Reuse of waste cataysts from petrochemical industries for cement substitution". *Cem. Concr. Res.* Vol. 30. 2000. pp. 1773-1783.
 11. J. Payá, J. Monzó, M. V. Borrachero. "Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cements". *Cem. Concr. Res.* Vol. 31. 2001. pp. 57-61.
 12. J. Payá, J. Monzó, M. V. Borrachero, S. Velázquez, M. Bonilla. "Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue. Thermogravimetric analysis studies on FC3R-lime pastes". *Cem. Concr. Res.* Vol. 33. 2003. pp. 1085-1091.
 13. J. Payá, J. Monzó, M. V. 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.* Vol. 33. 2003. pp. 603-609.
 14. Y. S. Tseng, C. L. Huang, K. C. Hsu. "The pozzolanic activity of a calcined waste FCC catalyst and its effect on the compressive strength of cementitious materials". *Cem. Concr. Res.* Vol. 35. 2005. pp. 782-787.
 15. J. Torres, R. Mejía de Gutiérrez. "Técnicas utilizadas en la producción y caracterización de puzolanas". *Revista de la Escuela Colombiana de Ingeniería*. Vol. 59. 2005. pp. 24-28.
 16. J. Torres, E. Baquero, A. Silva. "Evaluación de la actividad puzolánica de un residuo de la industria del petróleo". *Dyna*. Vol. 76. 2009. pp. 49-53.
 17. B. Pacewska, I. Wilinska, J. Kubissa. "Use of spent catalyst from catalytic cracking in fluidized bed as a new concrete additive". *Thermochimica Acta*. Vol. 322. 1998. pp. 175-181.
 18. A. K. Shvarzman, K. Kovler, G. S. Grader, G. E. Shter. "Hydration of portlandite-metakaolin and Portland cement-metakaolin systems". *Proc. 11th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC)*. Durban. South Africa. 11 – 16 Mayo 2003.
 19. M. Oriol, J. Pera "Pozzolanic activity of metakaolin under microwave treatment". *Cem. Concr. Res.* Vol. 25. 1995. pp. 265-270.
 20. M. Murat. "Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. II. Influence of mineralogical properties of the Raw-Kaolinite on the reactivity of metakaolinite". *Cem. Concr. Res.* Vol. 13. 1983. pp. 511-518.
 21. J. I. Bhatt. "A review of the application of thermal analysis to cement-admixture systems". *Thermochimica Acta*. Vol. 189. 1991. pp. 313-350.
 22. J. Torres, R. Mejía de Gutiérrez, R. Castello, C. Vizcayno. "Proceso de hidratación de pastas de OPC adicionadas con caolín tratado térmicamente". *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*. Vol. 43. 2008. pp. 77-85.
 23. J. Payá, M.V. Borrachero, J. Monzó, L.Soriano, S. Velásquez. "Cementos portland adicionados con puzolanas silicoaluminosas: Evaluación del calor de hidratación". *Proc. VIII Congreso Nacional de Materiales*. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia. España. 15- 17 Junio 2004.
 24. M. García de Lomas, M. I. Sánchez de Rojas, M. Frías. "Pozzolanic Reaction of a Spent Fluid Catalytic Cracking Catalyst in FCC-Cement Mortars". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol. 90. 2007. pp. 443-447.