

En español

Uso del catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC) como adición puzolánica - revisión

Nancy Torres Castellanos¹ y Janneth Torres Agredo²

RESUMEN

El catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC) es un residuo procedente de las unidades de ruptura catalítica en lecho fluido de la industria del petróleo. Este residuo está conformado principalmente por un componente activo (zeolita Y - tipo faujasita) en una matriz de aluminosilicato amorfo. Su composición química es básicamente sílice y alúmina en porcentajes hasta de un 90%. En este artículo se presenta una amplia revisión de diferentes investigaciones realizadas sobre la caracterización y evaluación de las propiedades mecánicas y de durabilidad, en morteros y concretos de cemento adicionados con este material. Dicho residuo en los últimos años ha sido objeto de diferentes estudios, dado que posee propiedades puzolánicas y un buen comportamiento de las mezclas que lo contienen al ser utilizado como reemplazo de material cementante.

Palabras clave: cemento portland, adiciones, residuo de craqueo catalítico, durabilidad.

Recibido: junio 18 de 2009

Aceptado: junio 23 de 2010

Introducción

El concreto reforzado es uno de los materiales más usados debido a sus innumerables ventajas. Por simple comparación, entre la producción mundial de concreto y la población del planeta se ha llegado a la conclusión de ser el concreto lo que más consume el hombre, después del agua (Fernández, 2002).

Actualmente el principal material cementante es el cemento portland; sin embargo, su producción genera gran cantidad de gases de efecto invernadero (Gartner, 2004). La disminución de estos gases durante la producción de cemento se puede lograr disminuyendo el consumo de combustible, o reduciendo la producción de clínker a través de la incorporación de adiciones minerales en el momento de la fabricación de morteros o concretos (Price *et al.*, 1999). Por lo tanto, es una práctica común utilizar en las mezclas adiciones como reemplazo de material cementante, que por lo general son subproductos de otros procesos o materiales de origen natural.

Entre los beneficios que se consiguen con el uso de puzolanas se destaca la mejora de resistencias mecánicas en morteros y concretos, y el aumento de la durabilidad (ACI 201, 2001). Se considera que en el futuro el uso de un concreto sin adiciones puzolánicas o materiales cementantes será una excepción a la regla (Malhotra y

In English

Using spent fluid catalytic cracking (FCC) catalyst as pozzolanic addition – a review

Nancy Torres Castellanos³ and Janneth Torres Agredo⁴

ABSTRACT

Spent fluid catalytic cracking (FCC) catalyst is an oil industry by-product from fluidised-bed catalytic cracking units. This residue is mainly formed by an active component (faujasite type zeolite Y) in an amorphous aluminosilicate matrix. It mainly consists of up to 90% silica and alumina. This paper reports an extensive literature review regarding the characterisation and mechanical and durability properties of mortar and concrete added to this material. FCC has been studied lately due to its pozzolanic characteristics and the good performance of concrete mixtures using FCC as cement replacement.

Keywords: Portland cement, additions, catalytic cracking residue, durability.

Received: jun 18th 2009

Accepted: jun 23th 2010

Introduction

Reinforced concrete is one of the most widely used materials today due to its numerous advantages. It has been concluded that the product most consumed by man, after water, is concrete by simple comparison between overall concrete production and the world's population (Fernández, 2002).

The main cementitious material is currently Portland cement; however, its production produces large amounts of greenhouse gas (Gartner, 2004). The emission of these gases can be decreased by reducing fuel consumption or reducing clinker production by incorporating mineral admixtures when manufacturing mortar or concrete (Price *et al.*, 1999). It is thus a common practice to use additions to and replacement for cementitious material in mixtures which are usually by-products from other processes or natural materials.

The most noteworthy benefits obtained by using pozzolans are improved mechanical strength in mortars and concretes and increased durability (ACI 201, 2001). It is considered that using concrete lacking adding pozzolanic or cementitious materials will be an exception to the rule in the future (Malhotra and Mehta, 1996).

¹ Ingeniera Civil. M.Sc., en estructuras. Estudiante de Doctorado en Ciencia y Tecnología de los Materiales, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. Docente, Escuela Colombiana de Ingeniería, Bogotá, Colombia. nancy.torres@escuelaing.edu.co.

² Ingeniera de Materiales. Ph.D., en Ingeniería énfasis en Ingeniería de Materiales. Grupo de Investigación Materiales y Medio Ambiente, GIMMA. Docente, Universidad Nacional de Colombia, Palmira, Colombia. jtorresa@unal.edu.co.

³ Civil Engineer. M.Sc., in structures. Doctoral student in Science and Technology of Materials, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. Professor, Escuela Colombiana de Ingeniería, Bogotá, Colombia. nancy.torres@escuelaing.edu.co.

⁴ Materials Engineer. Ph.D., in Engineering emphasis on matter-les Engineering. Grupo de Investigación Materiales y Medio Ambiente, GIMMA. Professor, Universidad Nacional de Colombia, Palmira, Colombia. jtorresa@unal.edu.co.

En español

Mehta, 1996). El uso de estos materiales residuales puzolánicos trae un beneficio medioambiental doble: por un lado, la sustitución de parte de cemento, y por otro, el consumo de los materiales residuales de otros procesos industriales, que de no utilizarse tendrían que almacenarse en vertederos controlados (Roskovic y Biegovic, 2005).

Las puzolanas se clasifican, de acuerdo con su origen, en puzolanas naturales (cenizas volcánicas, tobas volcánicas, zeolitas, tierras de diatomeas) y puzolanas artificiales (cenizas volantes, arcillas activadas térmicamente, humo de sílice, entre otras) (Taylor, 1967; Yu, 2002; Xincheng, 1995). En los últimos años se ha reportado la utilización de otro material con carácter puzolánico que mejora el comportamiento de los conglomerantes que lo incorporan; es el caso del catalizador usado de craqueo catalítico (FCC por las siglas en inglés de Fluid Catalytic Cracking), procedente de la industria del petróleo. Se ha encontrado que este material actúa como una puzolana muy activa desde las primeras edades de curado (Soriano, 2008; Payá *et al.*, 2001; Antiohos *et al.*, 2006).

El presente artículo se concentra en la descripción del catalizador usado (FCC), donde se reportan las investigaciones realizadas al respecto cuando éste es utilizado como reemplazo de material cementante. Su uso es importante desde el punto de vista ambiental y económico, pues además de ser un residuo industrial, su inclusión en las mezclas como reemplazo de material cementante llevará al desarrollo de concretos de alto desempeño. De allí su interés a nivel local y mundial.

Residuo de craqueo catalítico

El craqueo catalítico es un proceso de la industria petroquímica cuyo objetivo es la modificación de la estructura molecular de ciertos hidrocarburos para obtener combustibles de calidad extra para automotores; y también, el de producir compuestos aromáticos, así como benceno y tolueno a partir de naftas seleccionadas (Domone, 2007). El catalizador usado para este proceso de craqueo es un material conformado por una zeolita tipo Y, la cual es un aluminosilicato cristalino y microporoso constituido por tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Durante el proceso de ruptura catalítica, este catalizador experimenta tratamientos rigurosos en el regenerador que modifica su comportamiento, formando así un material amorfo con su consecuente pérdida de actividad para el proceso de craqueo (Agamez Pertuz *et al.*, 2006). Durante el uso de estos catalizadores en las unidades de craqueo, parte de ellos (ECAT) son retirados por tener baja actividad y sustituidos por nuevos catalizadores; y otra parte (EPCAT) se recogen en precipitadores electrostáticos (García *et al.*, 2006).

Los estudios realizados sobre materiales fabricados con este subproducto han revelado que no son peligrosos, pues cumplen con los requisitos medioambientales exigidos (Furimsky, 1996; Nan, Su *et al.*, 2000).

Actividad puzolánica y propiedades mecánicas

(Pacewska *et al.*, 1998) compararon la fijación a continuación se presentan resultados de diferentes investigaciones sobre la caracterización del residuo y su inclusión como reemplazo del cemento, para medir su reactividad.

(Pacewska *et al.*, 1998) compararon la fijación de cal de varias puzolanas en pastas de cemento, entre ellas el FCC, el humo de sílice (HS) y las cenizas volantes (CV).

In English

Using waste pozzolanic materials brings a double environmental benefit, first by replacing cement and other waste material consumption from other industrial processes and being stored in landfills when not used (Roskovic and Biegovic, 2005).

The pozzolans are classified according to their origin as being natural pozzolans (volcanic ash, volcanic tuff, zeolite, diatomaceous earth) and artificial pozzolans (fly ash, heat-activated clays, silica fume, etc.), (Taylor, 1967; Yu 2002; Xincheng, 1995). The use of other pozzolanic-based materials has been reported in recent years thereby improving the performance of the binders incorporated in it, as in the case of the catalyst used in fluid catalytic cracking (FCC) from the oil industry. It has been found that this material acts as a highly active pozzolan from the early curing times (Soriano, 2008; Payá *et al.*, 2001; Antiohos, *et al.*, 2006).

This article focuses on a description of catalyst waste (FCC) when it is used as a replacement for cementitious material. Its use is important from the environmental and economic perspective. As well as being an industrial waste, its inclusion in the mix as a replacement for cementitious material leads to the development of high performance concrete; hence its local and global interest.

Catalytic cracking residue

Catalytic cracking is a petrochemical process aimed at modifying the molecular structure of certain hydrocarbons, to obtain fuels for high quality engines, or to produce aromatic compounds as well as benzene and toluene from selected naphtha (Domon, 2007). The catalyst used for this cracking process is a material consisting of a type Y zeolite which is a microporous crystalline aluminosilicate consisting of tetrahedra $[\text{SiO}_4]^{4-}$ and $[\text{AlO}_4]^{5-}$. The catalyst undergoes rigorous treatments in the regenerator during the catalytic cracking process which changes its behaviour, forming an amorphous material with consequent loss of activity for the cracking process (Agamez Pertuz *et al.*, 2006). Some of these catalysts (ECAT) are removed in the cracking units as they present low activity and are replaced by new catalysts; the others (EPCAT) are collected in electrostatic precipitators (Garcia *et al.*, 2006).

Studies on materials manufactured with this by-product have shown that they are not dangerous as they comply with environmental requirements (Furimsky, 1996, Nan Su *et al.*, 2000).

Pozzolanic activity and mechanical properties

The following are the results of investigations characterising the residue and its inclusion as a replacement for cement to measure its reactivity.

Pacewska compared the lime fixation in several cement paste pozzolans, including FCC, silica fume (SF) and fly ash (FA) (Pacewska *et al.*, 1998).

En español

Concluyeron que el fraguado se veía acelerado por la presencia de las puzolanas, destacándose el FCC. En cuanto al porcentaje de cal fijada, encontraron que a los 28 días de curado este parámetro fue similar para el HS y el FCC. En el caso de las resistencias mecánicas, las pastas adicionadas con FCC mostraron mejoras de resistencias a partir de los siete días de curado, siendo superiores a las demás pastas estudiadas.

Pacewska *et al.* (2000) también estudiaron la influencia de diferentes porcentajes de sustitución del FCC por cemento y dedujeron que una pequeña adición de FCC entre el 5-10% de sustitución de cemento, actuó como acelerador del sistema. Sin embargo, para adiciones superiores de catalizador, de más de un 10%, el calor liberado después de 72 horas disminuyó, probablemente porque se formaban menores cantidades de fase CSH.

También se han realizado estudios sobre la influencia del tamaño de partícula de los dos residuos generados en el proceso (ECAT y EPCAT). Pacewska *et al.* (2002) determinaron, a partir de estudios de calorimetría, que si la sustitución de cemento por EPCAT estaba entre el 5-10 %, el proceso de hidratación se aceleraba; en cambio, para rangos superiores del 10% el calor liberado disminuía. En el caso de las muestras con ECAT el calor de hidratación fue menor. También hallaron que el material más fino (EPCAT) fijó más hidróxido de calcio, en comparación con el ECAT.

Wang-Lung *et al.* (2003), caracterizaron el EPCAT y estudiaron la fijación de cal en pastas de cemento adicionadas, reportando que el residuo contenía partículas de formas irregulares y estaban compuestas básicamente por faujasita, cuarzo, caolinita y mullita y llegando a la conclusión de que la fijación de cal aumentó con el porcentaje de sustitución de EPCAT. Resultados similares fueron encontrados por (Jung-Hsiu, Wu *et al.*, 2003). Adicionalmente, Kung-Chung *et al.* (2001) estableció que los morteros adicionados con este residuo exhiben mayor resistencia a la compresión debido a su alta reactividad.

Con el fin de aumentar la reactividad del ECAT los investigadores Yun-Sheng *et al.* (2005) sometieron el material a una temperatura de 650 °C, evidenciando incremento en las resistencias mecánicas del 8% al 18% para morteros y del 7% al 11% en los concretos adicionados, con respecto a las muestras de referencia.

Igualmente, Nan Su *et al.* (2000) estudiaron las propiedades del EPCAT y el ECAT. Informaron que los morteros sustituidos con EPCAT en porcentajes del 5 al 15% mostraron resistencias mayores que los sustituidos con ECAT, debido a que las partículas de EPCAT son mucho más pequeñas que las de ECAT. A la misma conclusión llegaron los investigadores Hsiu-Liang *et al.* (2004). En las figuras 1, 2, 3 y 4 se muestra la morfología de las partículas de estos dos residuos y las fases cristalinas presentes de acuerdo con un ensayo de difracción de rayos X.

Por otro lado, Pacewska *et al.* (2002:133-142) estudiaron las ventajas que puede tener la molienda del FCC, hallando que las pastas adicionadas con el catalizador molido consumieron más hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) con respecto a la muestra control y a las adicionadas con el catalizador original. De igual manera, Payá J. *et al.* (1999); Basaldella E. *et al.* (2006) y Pacewska B. *et al.* (2002) recomiendan disminuir el tamaño de partícula del FCC para incrementar la resistencia a compresión de morteros adicionados con él. Torres *et al.* (2008, 2009) realizaron un estudio preliminar sobre la actividad puzolánica de un catalizador gastado procedente de una industria petrolera colombiana, hicieron mediciones de resistencia a la compresión y de consumo

In English

They concluded that setting time seemed to have been accelerated by the presence of pozzolans, especially FCC. They found that 28 days of curing fixed lime was similar for HS and FCC. Pastes having added FCC resistance showed improved mechanical strength after 7 days of curing, this being superior to the other pastes tested.

In a later study, Pacewska studied the influence of different percentages regarding FCC substitution for cement (Pacewska *et al.*, 2000). They concluded that a small addition of FCC (5-10% cement substitution) acted as a system accelerator. However, higher additions of catalyst (over 10%) led to the heat released after 72 hours decreasing, probably because of smaller amounts of calcium silicate hydrate (CSH) phase being formed.

Studies have also been conducted on the influence of particle size from the two wastes generated in the process (EPCAT and ECAT). Pacewska concluded from calorimetry studies that if the substitution of cement by EPCAT was between 5%-10%, then the hydration process became accelerated, but heat released became decreased for percentages above 10% (Pacewska *et al.*, 2002). Hydration heat was lower for samples with ECAT. They also found that the finer material (EPCAT) fixed more calcium hydroxide compared to ECAT.

Wang-Lung characterised EPCAT and studied lime fixation in pozzolan-added cement pastes (Wang-Lung *et al.*, 2003). Following characterisation, the authors reported that the residue contained irregular shaped particles and were mainly composed of faujasite, silica, kaolinite and mullite. They concluded that lime fixation increased percentage EPCAT substitution. Similar results were found by Hsiu-Jung, Wu *et al.*, (2003). Kung-Chung *et al.*, (2001) found that mortars containing this residue exhibited greater resistance to compression due to their high reactivity.

Yun-Sheng subjected the material to 650°C to increase ECAT reactivity (Yun-Sheng *et al.*, 2005). The authors reported an increase in mechanical strength of between 8% and 18% for mortars and 7% and 11% in added concrete compared to reference samples.

Similarly, Nan Su studied EPCAT and ECAT properties (Nan Su *et al.*, 2000) and reported that mortars replaced by EPCAT (5% to 15%) showed greater resistance than mortars replaced with ECAT because EPCAT particles are much smaller than those of ECAT. The same conclusion was reached by Hsiu-Liang (Hsiu-Liang *et al.*, 2004). Figures 1, 2, 3 and 4 show the morphology of the particles from these two residues and the crystalline phases presented by X-ray diffraction test.

Pacewska has studied the benefits it can have on FCC milling (Pacewska *et al.*, 2002 pp.133-142). The authors found that the pastes added to the catalyst powder consumed more calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) than control sample and those added to the original catalyst. Other authors have recommended reducing FCC particle size to increase the compressive strength of mortars containing it (Payá J *et al.*, 1999; Basaldella E *et al.*, 2006; Pacewska B *et al.*, 2002). Torres made a preliminary study of the pozzolanic activity of a catalyst residue from a Colombian petroleum industry (Torres *et al.*, 2008, 2009). Compressive strength and lime consumption were measured.

En español

de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y concluyeron que este material presenta buena reactividad, haciéndolo apto para la elaboración de morteros y concretos adicionados.

Se han llevado a cabo análisis comparativos del FCC con respecto al metacaolín (MK). Payá J. *et al.* (2003) establecieron que el FCC es similar al MK tanto en su composición química como en su actividad puzolánica. Esta comparación fue realizada en pastas de cemento, encontrando un porcentaje óptimo del 15 al 20% de reemplazo de cemento por FCC.

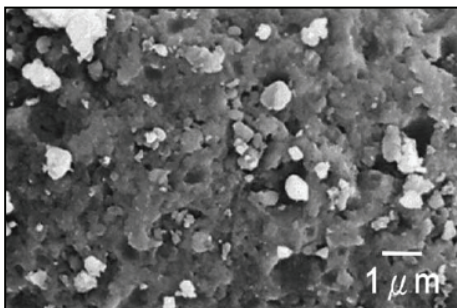


Figura 1. SEM x 10,000 - Partículas ECA
Figure 1. SEM x 10,000 - ECA particles

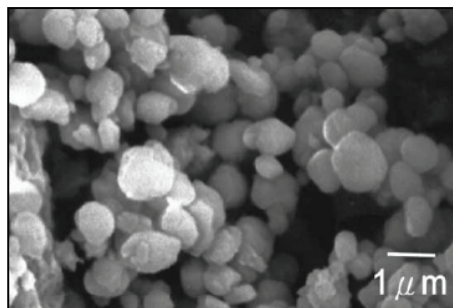


Figura 3. DRX de partículas ECAT
Figure 3. DRX ECAT particles

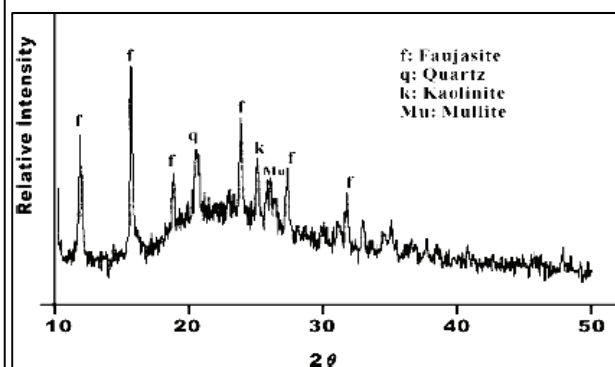


Figura 2. SEM x 12,000 - Partículas EPCAT
Figure 2. SEM x 12,000 - EPCAT particles

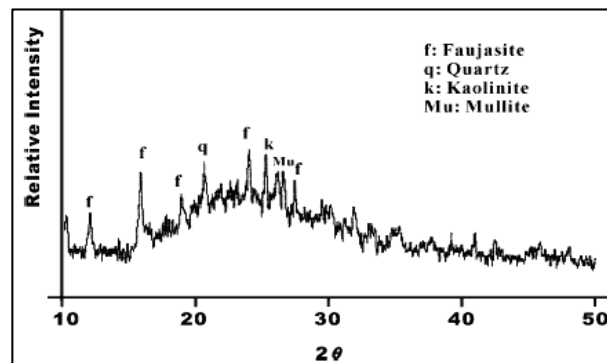


Figura 4. DRX de partículas EPCAT
Figure 4. DRX EPCAT particles

En español

Payá. *et al.* (2001) evaluaron la actividad puzolánica del FCC mediante el estudio de la fijación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, incluyendo además la utilización del Humo de Sílice (HS) y del MK para comparar esta propiedad. Concluyeron que para edades tempranas de curado, el FCC fija porcentajes de cal en un 34%, dato muy similar al obtenido con el HS y muy superior al del MK.

(Payá. *et al.*, 2002) elaboraron probetas de mortero para ensayos de flexión y compresión usando como adición CV, HS, FCC, la ceniza de cáscara de arroz (RHA) y la ceniza de lodo de depuradora (SSA). Los autores encontraron que todas las puzolanas (excepto las CV), disminuyeron la trabajabilidad de los morteros cuando se reemplazaron en un 10% de cemento. Para las resistencias mecánicas, concluyeron que la combinación de la CV con otra puzolana, mejora estas resistencias sobre todo a edades de curado largas (28-90 días). Adicionalmente, (Payá, *et al.*, 2002) compararon los valores del factor de eficacia cementante de puzolanas tales como el HS, RHA, MK y FCC. Con los resultados obtenidos, ordenaron la reactividad de éstas de la siguiente manera: FCC>MK>RHA>HS.

In English

The authors concluded that this material presented good reactivity, thereby making it suitable for producing pozzolan-added mortars and concretes.

Comparative studies have been conducted comparing FCC to metakaolin (MK). Payá found that FCC was similar to MK in both chemical composition and pozzolanic activity (Payá J *et al.*, 2003). Cement pastes were compared, finding an optimum 15% to 20% level for cement replacement by FCC.

In English

Payá has evaluated FCC pozzolanic activity involving the study of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fixation which included adding silica fume (SF) and MK for comparing this property (Payá *et al.*, 2001). They concluded that FCC fixed 34% lime for early curing times, this information being very similar to that obtained with HS and very superior to that for MK.

In another study, Paya prepared samples of mortar for bending tests and compressive strength by adding FA, SF, FCC, rice husk ash (RHA) and sewage sludge ash (SSA) (Payá *et al.*, 2002). The authors found that all the pozzolans (except FA) reduced the mortars' workability when they were replaced by 10% cement. They concluded that combining CV with another pozzolan improved mechanical resistance, especially to longer curing times (28-90 days). They also compared cementing efficiency factor values for pozzolans such as HS, RHA, MK and FCC; they arranged their reactivity in the following way: FCC> MK> RHA> SF.

En español

Estos mismos investigadores evaluaron propiedades de morteros con FCC y una adición de fibras álcali resistente (AR), hallando que la inclusión del FCC en morteros con fibras AR fue positiva ya que se mantuvo la resistencia a flexotracción, con un aumento muy considerable de la resistencia a compresión.

Adicionalmente, se han realizado estudios en pastas con cal, con el fin de determinar la reactividad del FCC. Payá *et al.* (2004) analizaron la actividad puzolánica del FCC en pastas cal/catalizador usando diversos activadores químicos y encontraron el siguiente orden de fijación de cal: NaOH < NaOH-yeso < control < CaCl₂ < Na₂SO₄, evidenciando que el FCC es una muy buena puzolana para incluir en pastas y morteros de cal y que la adición de Na₂SO₄ o CaCl₂ mejora la reactividad con la cal. En otro estudio suyo (2007) establecieron como relación óptima (FCC/cal) en el intervalo de (1:1) a (2:1).

También se ha estudiado el reemplazo de arena por FCC. En este caso, Nan *et al.* (2001) utilizaron ECAT como reemplazo de arena en morteros, logrando que para una relación agua/cementante de 0,55 y 0,485 se puede reemplazar hasta un 10% de arena sin disminuir la resistencia a compresión del mortero. Lo mismo concluyeron Rattanasak *et al.* (2001).

Hidratación del FCC en pastas de cemento portland

Payá *et al.* (2003), para sistemas cal-catalizador, han encontrado como principales productos de hidratación el silicato cálcico hidratado (CSH), aluminatos cálcicos hidratados (CAH) y silicoaluminatos cálcicos hidratados (CASH) de diferentes composiciones, siendo estos productos muy similares a los hallados en pastas con MK. Por otro lado, en los sistemas cemento-FCC reportan los mismos productos.

Borrachero *et al.* (2002) evaluaron las primeras 48 horas de curado y la evolución de la resistencia mecánica de cemento portland adicionado con FCC molido, denotando que la reactividad del FCC es elevada y que los efectos de tipo puzolánico y de aceleración en la hidratación del cemento son evidentes en tiempos muy cortos de curado. Por su parte, Jung-Hsiu Wu *et al.* (2003) y Pacewska *et al.* (2003) afirman que en los sistemas cemento - FCC se produce más C-S-H y menos hidróxido de calcio.

Durabilidad

En cuanto a la durabilidad de morteros y concretos adicionados con FCC, se han hecho estudios del desempeño frente al ataque de sulfatos, carbonatación y cloruros. A continuación se ofrece una breve descripción de los resultados obtenidos.

Pacewska *et al.* (2000) elaboraron morteros con sustitución de cemento por 10 y 20% de FCC y los sometieron a un ataque con sulfatos y cloruros. Los autores encontraron que para los tiempos de contacto estudiado y las concentraciones escogidas de cloruros y sulfatos, el efecto de estos dos reactivos fue similar, apreciándose un descenso en la resistencia a compresión. Los morteros que contenían el FCC en un 20% prácticamente no se vieron afectados por los medios agresivos. Más adelante (2003) concluyeron que el medio con cloruros es más agresivo que el medio sulfatado para morteros adicionados con FCC. Sin embargo, Zornoza *et al.* (2009) sugieren que el residuo puede ser usado en estructuras de concreto reforzado expuestas al ataque del ión cloruro.

In English

In a later study, Paya evaluated the properties of mortars having FCC and adding alkali-resistant (AR) fibres (Payá *et al.*, 2003). The authors concluded that incorporating FCC into mortars having AR fibres was positive since flexo-tensile strength was maintained, leading to a very considerable increase in compressive strength.

Additional studies have been carried out using pastes with lime to determine FCC reactivity. In yet a further study, Paya studied FCC pozzolanic activity in lime/catalyst pastes using different chemical activators (Payá *et al.*, 2004). They found the following lime fixation order: NaOH < NaOH-gypsum < control < CaCl₂ < Na₂SO₄. The authors concluded that FCC was a very good pozzolan to include in lime pastes and mortars and that adding Na₂SO₄ or CaCl₂ improves reactivity with lime. In a more recent study, Paya established the ideal FCC/cal ratio as being between 1:1 to 2:1 (Payá *et al.*, 2007).

Replacing sand by FCC has also been studied. In this case (Nan *et al.*, 2001), ECAT was used as sand replacement in mortars. It was found that for a 0.55 and 0.485 water/cementitious ratio it was possible to replace up to 10% of sand without reducing the mortar's compressive strength. Rattanasak came to the same conclusion (Rattanasak *et al.*, 2001).

Hydrating FCC in Portland cement pastes

Different compositions of CSH, calcium aluminate hydrates (CAH) and calcium aluminosilicate hydrates (CASH) have been found to be the main hydration products for lime - catalyst systems (Payá *et al.*, 2003), these being very similar products to those found in pastes containing MK. The same products appeared to be present in cement-FCC systems.

Borrachero evaluated the first 48 hours of treatment and the evolution of mechanical resistance of Portland cement with added ground FCC (Borrachero *et al.*, 2002). The authors thought that FCC reactivity became raised and that the effects of pozzolanic type and acceleration in cement hydration were evident during very short curing times. Additional reports have stated that more CSH and less calcium hydroxide is formed in cement-FCC systems (Jung-Hsiu Wu *et al.*, 2003; Pacewska *et al.*, 2003).

Durability

Studies of the performance of concrete having added FCC and mortars' durability have been carried out regarding sulphate, carbonation and chloride attack.

Pacewska prepared mortars having 10% to 20% FCC cement substitution and submitted them to attack by sulphates and chlorides (Pacewska *et al.*, 2000). They found that the effect of these two reagents was similar for the contact times studied and the chosen chloride and sulphate concentrations, a decrease being observed in compressive strength. Mortars containing 20% FCC practically did not seem to be affected by the aggressive attacks. Later (Pacewska *et al.*, 2003), the same group concluded that chloride attack was more aggressive than sulphate attack for mortars having added FCC. Nevertheless, (Zornoza *et al.*, 2009), another group suggested that the residue could be used in reinforced concrete structures exposed to chloride attack.

En español

Bukowska *et al.* (2004) evaluaron la acción de sulfatos en morteros sustituyendo cemento o arena por FCC. Del estudio de expansión dedujeron que las mayores expansiones se encontraban en morteros donde la estructura de poro en la superficie se había visto degradada a consecuencia de la descomposición de la fase C-S-H.

También se han realizado estudios del comportamiento de morteros adicionados con FCC frente al ataque de cloruro de amonio, presentándose resultados favorables por el uso del residuo (Girbés, 2004).

Piles *et al.* (2005) estudiaron la durabilidad de morteros de cal, yeso y yeso-cal, con la incorporación de FCC y MK, constatando que la adición de las puzolanas mejoró la durabilidad para los ciclos de hielo-deshielo y el ataque con Na_2SO_4 . Con estos resultados los autores estimaron viable la fabricación de dichos materiales compuestos, como morteros de restauración.

Zornoza *et al.* (2009) realizaron ensayos de carbonatación acelerados, encontrando que cuando la relación agua/cementante es baja la tasa de carbonatación en morteros es despreciable y no es modificada por la presencia del FCC. Sin embargo, cuando la relación agua/cementante es media o alta la tasa de carbonatación se incrementa.

Conclusiones

El FCC es un material puzolánico muy activo, el cual presenta alta reactividad a edades tempranas. La inclusión de este material en morteros y concretos de cemento portland, contribuye a mejorar las propiedades mecánicas y de durabilidad de estos materiales.

Los productos de hidratación en pastas de cemento adicionadas con FCC son muy similares a los producidos en un sistema cemento-metacaolín. Entre los productos de reacción se mencionan CSH, CAH y CASH, de ahí que el comportamiento mecánico de los morteros adicionados con FCC sea similar o aún superior a los adicionados con MK.

A partir del estado actual presentado, se puede concluir que los resultados expuestos contribuirán a la conservación y preservación del medio ambiente, así como a la obtención de mejores prestaciones en morteros y concretos de cemento adicionados con este residuo.

Bibliografía / References

- ACI Committee 201.2R-01., Guide to durable concrete., Report ACI 201R, American Concrete Institute, Detroit, EUA, 2001.
- Agámez, P., Oviedo L., Navarro, U., Centeno, M., Odriozola, J., Análisis de la microporosidad de catalizadores de FCC., Rev. Acad. Colomb. Cienc., Vol. 30, No. 115, 2006, pp. 271-278.
- Antiohos, S. K., Chouliar, E., Tsimas, S., Re-use of spent catalyst from oil-cracking refineries as supplementary cementing material., J. China Particuology, Vol.4, No. 2, 2006, pp. 73-76.
- Basaldella, E., Paladino, J., Solari, M., Valle, G., Exhausted fluid catalytic cracking catalyst as raw materials for zeolite synthesis., Applied Catalysis, Vol. 66, 2006, pp. 186-191.
- Borrachero, M., Monzó, J., Payá, J., Mora, Vunda, Velásquez, S., Soriano, L., El catalizador gastado de craqueo catalítico adicionado al cemento Portland: las primeras 48 horas de curado y la evolución de la resistencia mecánica., VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Gandia 2002.

In English

Bukowska evaluated sulphate action on mortars, replacing cement or sand with FCC (Bukowska *et al.*, 2004). Regarding expansion study, they thought that major expansions occurred in mortars where surface pore structure had become degraded due to decomposition of the C-S-H phase. Studies have also been carried out on the behaviour of mortar having added FCC showing an opposite effect to that of assault by ammonium chloride, being proved favourable by the use of the residue (Girbés, 2004).

Piles studied the durability of lime, gypsum and gypsum-lime mortars having FCC and MK incorporation (Piles *et al.*, 2005). They thought that adding pozzolans improved freeze-thaw cycle durability and attack by Na_2SO_4 . The authors thus considered that manufacturing these compound materials was viable as restoration mortars.

Zornoza carried out accelerated carbonation tests, finding that when water/binder ratio was low, then carbonation rate in mortars became hardly noticeable and was not modified by the presence of the FCC (Zornoza *et al.*, 2009). Nevertheless, carbonation rate increased when water/binder ratio was average or high.

Conclusions

FCC is a very active pozzolanic material, presenting high reactivity from early curing times. Incorporating this material into Portland cement mortars and concrete helps improve these materials' mechanical properties and durability.

Hydration products in cement pastes having added FCC were very similar to those produced in a cement-metakaolin system. CSS, CAH and CASH were amongst the mentioned reaction products; here, the mechanical behaviour of mortars having added FCC was similar to or even superior than ones having added MK.

The review presented here would suggest that if notice is taken of the results then this will contribute towards the conservation and preservation of the environment as well as obtaining better behaviour in Portland cement mortars and concrete having this added residue.

- Bukowska, M., Pacewska, B., Wilinska, I., Corrosion resistance of cement mortars containing spent catalyst of fluidized bed cracking (FBCC) as an additive., Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 74, 2003, pp. 931-942.
- Bukowska, M., Pacewska B., Wilinska, I., Influence of spent catalyst used for catalytic cracking in a fluidized bed on sulphate corrosion of cement mortars I. Na_2SO_4 medium., Cement and Concrete Research, Vol. No 34, 2004, pp. 759-767.
- Domone, P. L., A review of the hardened mechanical properties of selfcompacting concrete., Cement and Concrete Composites, Vol. 29, 2007, pp.1-12.
- Fernández, M., Hormigón., Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Sexta edición, Enero, 2002.
- Furimsky, E., Review of spent refinery catalyst: environment, safety and utilization., Catalysis Today, Vol. No.30, 1996, pp. 223-286.

- García de Lomas, M., S. de Rojas, M., Frías, M., Comportamiento científico-técnico de los cementos Pórtland elaborados con catalizador FCC., Monografía No. 412, Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC, 2006.
- Gartner, E., Industrially Interesting Approaches to Low CO₂ Cements., *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, 2004, pp. 1489-1498.
- Girbés, I., Evaluación del uso de subproductos industriales de carácter puzolánico en conglomerantes de cemento Pórtland. Influencia de su utilización sobre la durabilidad de los materiales., tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, 2004.
- Hsiu Liang, Ch., Tseng, Y., Hsu, K., Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars., *Cement and Concrete Composites*, Vol.26, 2004, pp. 657-664.
- Jung-Hsiu, W., Wu, W., Hsu, K., The effect of waste oil-cracking catalyst on the compressive strength of cement pastes and mortars., *Cement and Concrete Research*, No. 33, 2003, pp. 245-253.
- Hsu, K., Tseng, Y., Ku, F., Su, N., Oil cracking waste catalyst as an active pozzolanic material for superplasticized mortars., *Cement and Concrete Research*, Vol.31, 2001, pp. 1815-1820.
- Malhotra, V. M, Metha, P. K., *Pozzolanic and cementitious material.*, Gordon and Breach Publishers, Ottawa, 1996.
- Monzó, J., Payá, J., Borrachero, M. V., Mora, E., Velázquez, S., Fluid Catalytic Cracking Residue (FC3R) as a New Pozzolanic Material: Thermal Analysis Monitoring of FC3R/Portland Cement Reactions, Seventh CANMET/ACI., International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Supplementary papers, India, Julio, 2001, pp. 22-27.
- Su, N., Chen, Z., Fang, H., Reuse of spent catalyst as fine aggregate in cement mortar., *Cement and concrete composites*, Vol. No. 23, 2001, pp. 111-118.
- Su, N, Fang, H., Chen, Z., Liu, F., Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution., *Cement and Concrete Research*, Vol. No. 30, 2000, pp. 1773-1783.
- Pacewska, B., Wilinska, I., Kubissa, J., Use of spent catalyst from catalytic cracking in fluidized bed as a new concrete additive., *Termochimica acta*, No. 322, 1998, pp. 175-181.
- Pacewska, B., Wilinska, I., Bukowska, M., Hydration of cement slurry in the presence of spent cracking catalyst., *Thermal Analysis and Calorimetry*, No. 60, 2000, pp. 71-78.
- Pacewska, B., Wilinska, I., Bukowska, M., Nocún, W., Effect of waste aluminosilicate material on cement hydration and properties of cement mortar., *Cement and Concrete Research*, No, 32, 2002, pp. 1823-1830.
- Pacewska, B., Wilinska, I., Bukowska, M., Blonkowski, G., An attempt to improve the pozzolanic activity of waste aluminosilicate catalyst., *Thermal Analysis and Calorimetry*, No. 77, 2002, pp. 133-142.
- Pacewska, B., Burowska, M., Ska, I., Swat, M., Modification of properties of concrete by a new pozzolana waste catalyst from the catalytic process in a fluidized bed., *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, 2002, pp. 145-152.
- Pacewska B., Bukowska, M., Wilinska, I., Influence of some aggressive media on corrosion resistance of mortars with spent cracking catalyst., *Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 60, 2000, pp. 257-264.
- Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M., Fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) an excellent mineral by-product for improving early strength development of cement mixtures., *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, 1999, pp.1773-1779.
- Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M., Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cements., *Cement and concrete research*, Vol. 31, 2001, pp. 57-61.
- Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M., Velázquez, S., Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R), Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes., *Cement and Concrete Research*, No. 33, 2003. pp. 603-609.
- Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M., Amahjour, F., Girbés, I., Velázquez, S., Ordóñez, L., Advantages in the use of fly ashes in cements containing pozzolanic combustion residues: silica fume, sewage sludge ash, spent fluidized bed catalyst and rice husk ash., *Chemical Technology and Biotechnology*, No. 77, 2002, pp. 331-335.
- Payá, J., Borrachero, M., Monzó, J., Bonilla, M., León, C., Soriano, L., Morteros de cemento compuestos con fibras AR y puzolana procedente de catalizadores FCC usados., V Congreso Nacional de Materiales Compuestos, AEMAC 2003, Asociación Española de Materiales Compuestos, Zaragoza, Junio, 2003.
- Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M., Velázquez, S., Bonilla, M., Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue. Thermogravimetric analysis studies on FC3R- lime pastes, *Cement and Concrete Research*, No. 33, 2003, pp. 1085-1091.
- Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M., Velázquez, S., Chemical activation of pozzolanic reaction of fluid catalytic cracking residue (FC3R) in lime pastes: thermal analysis., *Advances in Cement Research*, No. 19, 2004, pp. 123-130.
- Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M., Velázquez, S., The chemical activation of pozzolanic reaction of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) in lime pastes., *Advances in Cement Research*, No. 19, 2007, pp. 9-16.
- Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M., Serna, P., Velázquez, S., Ordóñez, L. M., El factor de eficacia cementante de puzolanas síliceas y silicoaluminosas muy reactivas., VII congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Gandia, 2002, pp. 591-600.
- Piles, V., Borrachero, M., Payá, J., Monzó, J., Codoñer, A., Ensayos de envejecimiento acelerado sobre materiales compuestos con base de cal o con base mixta de cal y yeso., VI Congreso Nacional de Materiales Compuestos, AEMAC 2005, Asociación Española de Materiales Compuestos, Valencia, Junio, 2005, pp. 947-954.
- Price, L., Worrell, E., Phylipsen, D., Energy Use and Carbon Dioxide Emissions in Energy-Intensive Industries in Key developing Countries., *Proceedings of the 1990 Earth Technologies Forum*, Washington, DC, September, 1999, pp.27-29.
- Rattanasak, U., Jaturapitakkul, C., Sudaprasert, T., Compressive strength and heavy metal leaching behaviour of mortars containing spent catalyst., *Waste Management & Research*, No. 19, 2001, pp.456-464.
- Roskovic, R, Bjegovic, D., Role of mineral additions in reducing CO₂ emission., *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, 2005, pp. 974-978.
- Soriano, M. L., Nuevas aportaciones en el desarrollo de materiales cementantes con residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC)., Tesis presentada a la Universidad Politécnica de Valencia, para optar al grado de Doctor, 2008.

- Taylor, H. F. W., Enciclopedia de la química industrial, La Química de los Cementos., Traducción de F. Romero Rossi, Escuela de Ingenieros Industriales de Bilbao, Universidad de Deusto. Ediciones URMO, Bilbao, España, 1967.
- Torres, J., Baquero, E., Silva, A., Evaluación de la actividad puzolánica de un residuo de la industria del petróleo., Revista Dyna, Año. 76, No. 158, 2009, pp. 49-53.
- Torres, J., Baquero, E., Silva, A., Mejía, R., Estudio del desempeño puzolánico de un residuo de la industria del petróleo., Memorias Tenth International conference on non-conventional materials and technologies, NOCMAT 2008, Cali, Universidad del Valle, Noviembre, 2008, Cali, Colombia, 12-14 Noviembre, 2008.
- Wan-Lung, W., Jung-Hsiu, W., Kung-Chung, H., Subproductos del fraccionamiento catalítico del petróleo: características, actividad puzolánica y su efecto en las propiedades del mortero., Cemento Hormigón, No. 850, Junio, 2003, pp. 18-25.
- Xincheng, P., Investigation on pozzolanic effect of mineral additives in cement and concrete by specific strength index., Cement and Concrete Research, 1995.
- Yu, L. H., Ou, H., Lee, L. L., Investigation on pozzolanic effect of perlite powder in concrete., Cement and Concrete Research, Vol. 33, 2003, pp. 73-76.
- Tseng, Y., Huang, Ch., Hsu, K., The pozzolanic activity of a calcined waste FCC catalyst and its effect on the compressive strength of cementitious materials., Cement and Concrete Research, Vol. 32, 2005, pp. 782-787.
- Zornoza, E., Garcés, P., Monzó, J., Borrachero, M. V., Payá, J., Accelerated carbonation of cement pastes partially substituted with fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R)., Cement and Concrete Composites, Vol. 31, 2009, pp. 134-138.
- Zornoza, E., Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M. V., Garcés, P., The Carbonation of OPC mortars partially substituted with spent fluid catalytic catalyst (FC3R) and its influence on their mechanical properties., Construction and Building Materials, Vol. 23, 2009, pp. 1323-1328.
- Zornoza, E., Garcés, P., Payá, J., Climent, M. A., Improvement of the chloride ingress resistance of OPC mortars by using spent cracking catalyst., Cement and Concrete Research, Vol. 39, 2009, pp. 126-139.
- Cheng, Y. C., Yu, C. C., Optimal region for design and control of ternary systems., AIChE J., Vol. 49, 2003, pp. 682-705.
- Elliot, T. R., Luyben, W. L., Quantitative assesment of controllability during the design of a ternary system with two recycle streams., Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 35, 1996, pp. 3470-3479.
- Georgakis, C., On the use of extensive variables in process dynamics and control., Chem. Eng. Sci., Vol. 41, 1986, pp.1471-1484.