

WE KUNNEN BIJNA ALLES RECYCLEN.  
HOE ZIT DAT MET CEMENT?

# Terugwinnen van cement uit beton

**Betonpuin kunnen we hergebruiken door het te granuleren en in te zetten als zand- en grindvervanger. Met moderne technieken kan ook een zeer fijne fractie, die rijk is aan cementsteen, worden teruggewonnen. Voor deze fractie worden duurzame en circulaire toepassingen gezocht, in het ideale geval als bindmiddel in beton. De vraag hierbij is: kunnen we er weer cement of een cementvervanger van maken?**

**M**ateriaalstromen circulair maken wordt steeds belangrijker. Dit gebeurt om grondstoffen te sparen, economische waarde te behouden en minder afhankelijk te zijn van import.

We kunnen bijna alles recycleren (foto 1) en ook beton is circulair in te zetten in de vorm van granulaat als zand- en grindvervanger (foto 7). Door innovatieve technieken wordt de kwaliteit van het granulaat beter (zie het artikel 'Een overzicht van innovatieve recyclingmethoden' uit *Betoniek Vakblad* 2020/1 [1]). Met deze technieken wordt betonpuin steeds beter gescheiden in schoon toeslagmateriaal en een fijne fractie die rijk is aan cementsteen. Deze fijne fractie bevat ook ongehydrateerd cement, dat bij hergebruik eventueel alsnog kan hydrateren. Maar ook de overige bestanddelen zouden nuttig kunnen zijn bij de productie van cement of cementvervanger.

Met innovatieve technieken wordt betonpuin gescheiden in schoon toeslagmateriaal en een fijne fractie die rijk is aan cementsteen

De vraag in hoeverre de fijne fractie als bindmiddel kan worden ingezet in twee vragen:

- Hoeveel ongehydrateerd cement in de fijne fractie kan hydraulisch werken?
- Hoe kan meer cement of cementvervanger uit de fijne fractie worden geproduceerd?

Om deze vragen te kunnen beantwoorden, is eerst een korte uitleg over de componenten en de chemie van cementhydratatie nodig.

## COMPONENTEN EN CEMENTCHEMIE

### Portlandcement

Portlandcementklinker wordt geproduceerd door kalksteen (calciumcarbonaat) met de juiste toevoegingen (silica, alumina, ijzeroxide) te calcineren en te smelten (zie ook *Betoniek* 14/08 - 'Heet gebakken' [2]). Portlandcementklinker is opgebouwd uit verschillende mineralen (combinaties van oxiden, tabel 1). Vooral aliet en beliet zijn belangrijk voor de vorming van cementsteen. Ze moeten in de juiste verhouding aanwezig zijn, maar ook de juiste kristal grootte bezitten en in de juiste configuratie/omgeving (beschikbaar voor hydratatie) zijn. Dit wordt bereikt door de juiste grondstoffen in de juiste samenstelling tot de juiste temperatuur voldoende lang te verhitten, maar ook weer met de juiste snelheid af te koelen.



1 We kunnen al bijna alles recycleren

Calciumsulfaat (gips) wordt toegevoegd als als bindtijdregelaar.

### Hydratatiereacties van portlandcementklinker

In contact met water lossen de klinkermineralen op en vormen nieuwe verbindingen (zie *Betoniek* 16/26 - 'De tijd aan zijn zijde' [7]). De mineralen aliet en beliet reageren tot calciumsilicaat-hydraat, ofwel CSH-gel, het hoofdbestanddeel van cementsteen. Ook wordt vrij veel portlandiet



**Tabel 1 Bestanddelen van portlandcement en hun eigenschappen**

CHEMISCHE NAAM	MINERALOGISCH	AFKORTING	EIGENSCHAP
tricalciumsilicaat	aliet	C <sub>3</sub> S	levert sterkte in de eerste dagen
dicalciumsilicaat	beliet	C <sub>2</sub> S	levert sterkte na weken, reageert jaren
tricalciumaluminaat		C <sub>3</sub> A	lost snel op, weinig sterkte
tetracalcium-aluminofriet	brownmilleriet	C <sub>4</sub> AF	lost snel op, weinig sterkte
calciumsulfaat	gips	CSH <sub>2</sub>	bindt C <sub>3</sub> A

**Tabel 2 Hydratatiereacties portlandcement**

REACTIE	FORMULE	BESCHRIJVING HYDRATATIE
hydratatie aliet	C <sub>3</sub> S + xH → CSH + yCH	snel, met portlandietvorming
hydratatie beliet	β-C <sub>2</sub> S + xH → CSH + zCH	langzamer
hydratatie aluminaat	C <sub>3</sub> A + H → C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	flash setting
hydratatie ferriet	C <sub>4</sub> AF + H → CAFH + CH	
ettringietvorming	C <sub>3</sub> A + 3CSH <sub>2</sub> + 26H → C <sub>6</sub> AS <sub>3</sub> H <sub>32</sub>	voorkomt flash setting
ferriet met gips	C <sub>4</sub> AF + CSH <sub>2</sub> + H → C <sub>6</sub> (A,F)S <sub>3</sub> H <sub>32</sub>	als C <sub>3</sub> A maar langzamer
omzetting sulfaten	AFt + C <sub>3</sub> A → AFm + (A,F)H	van tri- naar monosulfaat

gevormd, ofwel calciumhydroxide. Deze hydratatiereacties staan in tabel 2.

#### Vorming van cementsteen

CSH-gel bestaat uit een mengsel van calciumsilicaathydraten en vormt het hoofdbestanddeel van cementsteen. Dit is voor 90% verantwoordelijk voor de sterkte van beton en samen met portlandiet voor de duurzaamheid. De samenstelling en de structuur van de CSH-gel

## CHEMISCHE NOTATIES

In de cementchemie worden voor de notatie van oxiden, sulfaten en andere belangrijke bestanddelen meestal afkortingen gebruikt, omdat de volledige notaties te onoverzichtelijk zijn. Die afkortingen staan in figuur 2. Voor siliciumoxide en aluminiumoxide zijn er ook verkorte namen, respectievelijk silica en alumina.

C	=	CaO
S	=	SiO <sub>2</sub>
A	=	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
F	=	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
H	=	H <sub>2</sub> O
S	=	SO <sub>3</sub>
C	=	CO <sub>2</sub>
mono	=	1
di	=	2
tri	=	3
tetra	=	4

**2** Het alfabet voor oxiden in cement; een voorbeeld: C<sub>3</sub>S is 3CaO.SiO<sub>2</sub> ofwel tricalciumsilicaat

zijn afhankelijk van de cementsamenstelling en van de reactieomstandigheden. De *overall* verhouding C:S in de CSH-gel is belangrijk, deze is doorgaans 1,5 tot 2, terwijl sommige

onderzoeken ook 1 tot 3 aangeven.

De hydratatiereacties verlopen eerst snel, maar vervolgens steeds langzamer, om drie redenen:

- Vorming van een laag cementsteen om de cementkorrels, die contact tussen water en cement remt.
- Afnemende porositeit. Hierdoor wordt de verplaatsing van water geremd en komt het minder snel in contact met cement.
- Afname van de hoeveelheden beschikbaar water en cement.

De hydratatie gaat nog jaren door, zolang er voldoende water beschikbaar is. Delen van de grovere cementkorrels blijven als laatste over. Een maat voor de hydratatie is de hydratatiegraad, die aangeeft welk percentage van de cementmineralen hebben gereageerd met water. De hydratatiegraad is onder meer afhankelijk van de temperatuur, de maalbaarheid van het cement en de wcf. Na een jaar kan de hydratatiegraad 60 tot 90% zijn, na vijf jaar meer dan 95% (fig. 3). Het verloop van de hydratatie van de cementbestanddelen is weergegeven in figuur 4.

### Overige bestanddelen

Het genoemde geldt voor portlandcement, CEM I. In de literatuur wordt hier het meeste onderzoek naar gedaan. Maar in de praktijk

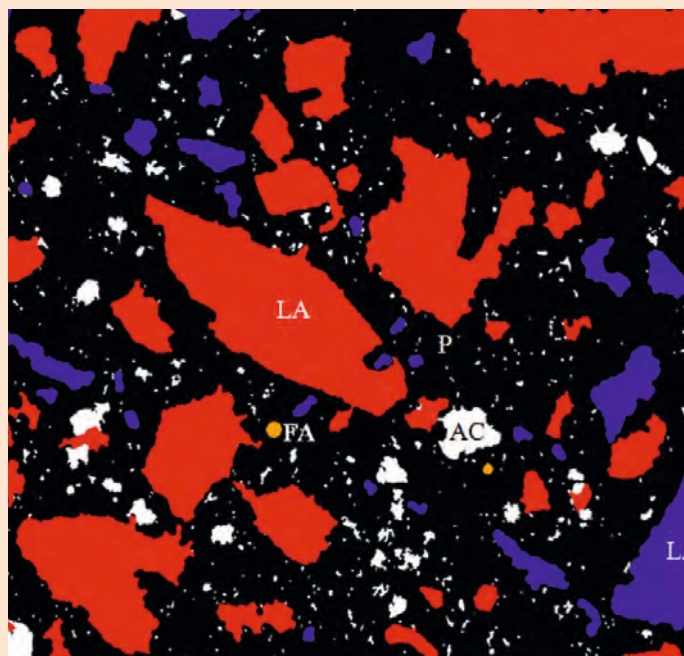
komen we als bindmiddel ook hoogovenslak en poederkoolvliegias tegen uit andere cementsoorten en als vulstoffen in beton.

Hoogovenslak bestaat hoofdzakelijk uit calci-umaluminaatsilicaat (CAS). Dit hydrateert net als klinker tot een CSH-gel. Deze gel heeft wel een lagere C:S-verhouding dan de CSH-gel van klinker. Ook kan CASH-gel worden gevormd. Poederkoolvliegias bestaat voor een deel uit reactief silica (S), dat met portlandiet (CH) reageert tot CSH (puzzolane reactie). De fijne fractie van betonpuin bevat verder inerte vulstoffen en fijne delen van het toeslagmateriaal. Daarnaast komen overige additieven terecht in de fijne fractie, zoals hulpstoffen, pigmenten maar ook kunststofvezels. Ten slotte zijn er de verontreinigingen die tijdens het gebruik van de betonconstructie zijn ingedrongen: zouten, chemicaliën, zuren, olie en dergelijke.

### EERSTE ONDERZOEKSVRAAG

Met deze informatie gaan we de eerste onderzoeksvraag beantwoorden: hoeveel ongehydrateerd cement in de fijne fractie kan hydraulisch werken?

Er is in oud beton vaak weinig ongehydrateerd cement (klinker) aanwezig, maximaal enkele procenten van het cement. Dat geldt niet voor beton uit een droog binnenmilieu, relatief jong betonpuin (productieafval van de prefab industrie en van betoncentrales, retourbeton) en beton met een zeer lage wcf (hogesterktebeton, betonwaren). In dit beton is de hydratatiegraad vrij laag en is een aanzienlijk groter deel ongehydrateerd cement aanwezig. Om te kunnen hydrateren in nieuw beton moet dit cement in contact kunnen komen met water. Dit betekent dat de gehydrateerde schil rond de korrels moet worden gebroken. Dat kan door de fijne fractie te malen tot ongeveer de fijnheid van cement, circa 20 micron gemiddeld. Hierbij moet worden voorkomen dat deze cementdeeltjes vroegtijdig in contact komen met water, bijvoorbeeld met overtollig, vrij water uit het beton zelf. De fijne fractie moet dus tijdens de productie worden gedroogd en droog opgeslagen. Theoretisch kan op deze manier de ongehydrateerde cement uit de fijne fractie hydrateren in nieuw beton na toevoeging van water. Gezien het lage percentage ongehydrateerd cement in de fijne fractie zal de bijdrage aan de sterkte echter gering zijn.



### LEGENDA

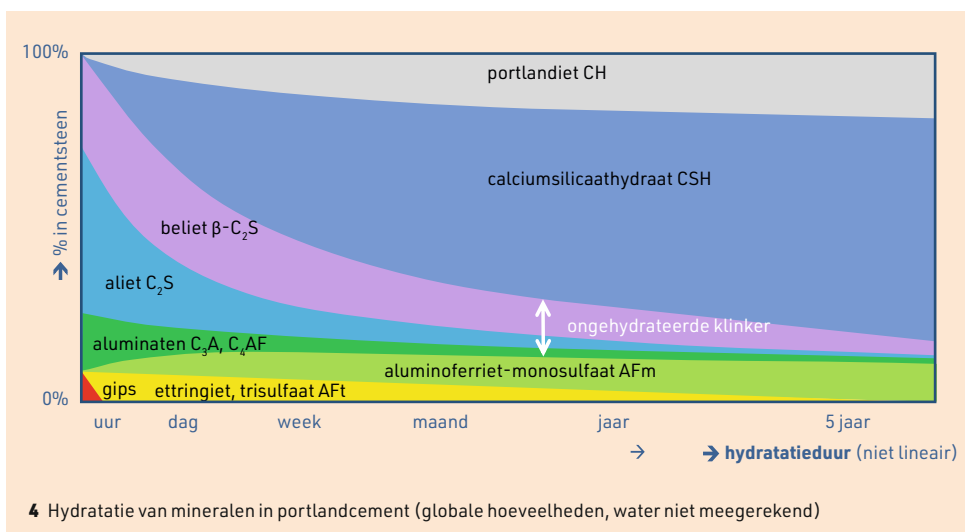
**rood en blauw**  
kalksteentoeslagmateriaal  
(limestone aggregate, LA)

**geel**  
vliegias (fly ash, FA)

**wit**  
ongehydrateerd cement  
(anhydrous cement, AC)

**zwart**  
cementsteen

**3** Beeld van bestanddelen in vijf jaar oud beton [3]: 4% van de cementsteen (zwart+wit) bestaat uit ongehydrateerd cement (wit)



een deel van de kalksteen worden vervangen. Hoeveel dat is, hangt af van de samenstelling van de fijne fractie en die kan nogal variëren. Verder moet rekening worden gehouden met het vrijkomen van zwaveloxiden, afkomstig van de componenten AFm/AFt (gevormd uit de bind-tijdregelaar, calciumsulfaat).

#### CSH-gel als versneller

De CSH-gel uit de fijne fractie kan door toevoeging aan cement de hydratatie van deze cement versnellen. Een verklaring hiervoor is dat CSH als een substraat of kiem werkt voor de nieuwgevormde cementsteen. Er zijn ook aanwijzingen dat de uiteindelijke hydratatiegraad in de nieuwe cementsteen wordt verhoogd. Veel versnellers zorgen voor versnelde en wat slordiger hydratatie. Daardoor wordt de vroege sterkte verhoogd, maar ten koste van de latere sterkte. Dat laatste is bij CSH-gel niet het geval.

#### Activeren van slak of vliegas

Net als ongehydrateerd cement kunnen ook ongereageerde hoogovenslak en vliegas na drogen en malen van de fijne fractie beschikbaar komen voor hydratatie. Ook de hoeveelheden van deze reactieve slak en vliegas zijn echter beperkt. Theoretisch kan de portlandiet in de fijne fractie een activator zijn voor slak en vliegas. In cementsteen met weinig puzzolanen is relatief veel portlandiet aanwezig. Op dit gebied zijn nog geen publicaties gevonden.

#### Hoe verhardt de fijne fractie?

Toch zien we fijn betongranulaat in de buitenlucht hard worden. Hierbij kunnen een paar verschijnselen een rol spelen:

- Groene sterkte, het verschijnsel dat fijngemalen en vochtige mineralen aan elkaar plakken.
- Kleideeltjes zorgen voor extra samenhang, die sterker wordt bij droging.
- Portlandiet kan carbonateren, een reactie die bijvoorbeeld in kalkmortels zorgt voor de binding.

Het is dus niet zo dat het optreden van binding genoeg bewijs is voor de hydratatie van cement. Om er zeker van te zijn dat er een hydratatiereactie heeft plaatsgevonden, moet deze worden aangetoond. Dat kan met verschillende analysemethoden:

- XRD-analyse (*X-Ray Diffractometry*): aantonen dat aliet en beliet verdwijnen.
- Meten van warmteontwikkeling tijdens de reactie.
- Meten van de hoeveelheid chemisch gebonden water van het reactieproduct (met TGA, Thermogravimetrische Analyse).

Omdat het percentage ongehydrateerd cement in de fijne fractie vaak laag is, is de bijdrage aan de sterkte gering

Informatie over de mate waarin fijne fractie hydrateert is van belang om in te schatten wat de bijdrage is aan de technische duurzaamheid

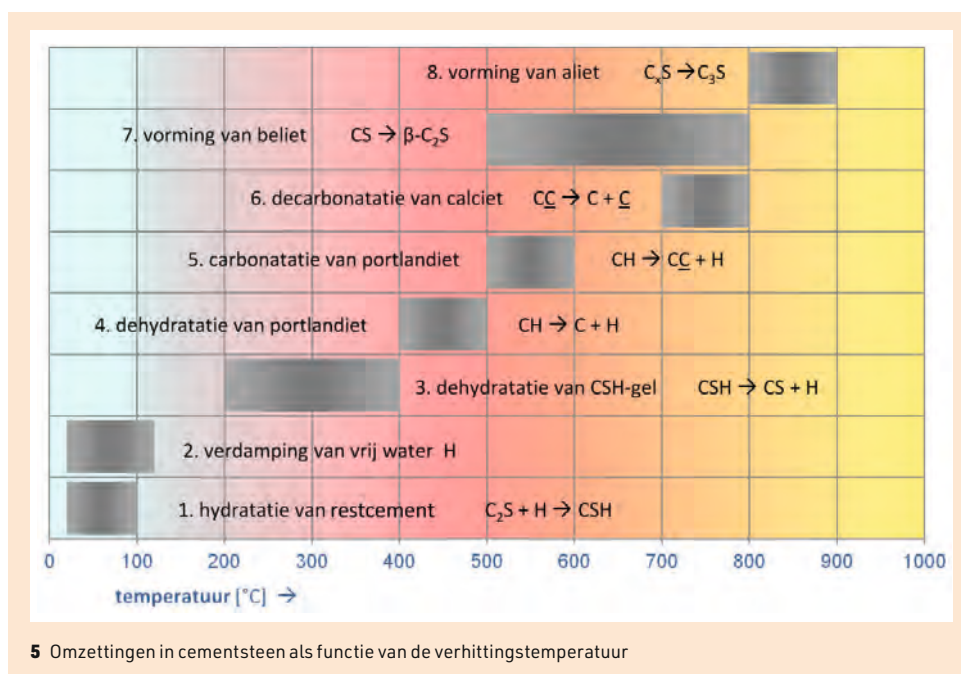
(milieuklasse) van het beton. Ofwel hoeveel je mag meetellen voor de water-cementfactor of de water-bindmiddelfactor.

#### TWEDE ONDERZOEKSVRAAG

Nu gaan we in op de tweede vraag: hoe kan meer cement of cementvervanger uit de fijne fractie worden geproduceerd? Hierbij kijken we naar een aantal mogelijke bindmiddelfuncties in de fijne fractie, eerst zonder bijzondere behandeling en vervolgens na een thermische behandeling.

#### Fijne fractie

De fijne fractie kan bij de productie van cementklinker worden ingezet. Hierdoor kan



### Gecarbonateerde cementsteen

Cementsteen carbonateert langzaam; niet alleen de portlandiet, maar ook de CSH-gel. Bij vergaande carbonatatie van de CSH-gel ontstaat een silicagel. Deze kan met klinker of portlandiet of met andere alkaliën worden geactiveerd. Hij kan dus als puzzolaan functioneren in cementbeton, en als bindmiddel (precursor) voor geopolymerbeton.

### THERMISCHE BEHANDELING

Bij een aantal innovatieve recyclingsmethoden wordt de (zeer) fijne fractie verhit om te drogen en te activeren. Er zijn talloze onderzoeken uitgevoerd naar de thermische omzetting in cementsteen en in beton. De waargenomen reacties zijn uiteenlopend en verschillen per onderzoek. Een aantal mogelijke reacties zijn interessant met betrekking tot de bindmiddelwerking van de fijne fractie.

- 1 Hydratatie van ongehydrateerde cement, voornamelijk bij relatief jong beton met vrij water, tot circa 100 °C.
- 2 Verdamping van vrij water/poriewater, tot 120 °C.
- 3 Dehydratatie van CSH-gel tot calciumsilicaat, van 200 tot 400 °C.
- 4 Dehydratatie van portlandiet tot (ongebuste) kalk, van 400 tot 500 °C.
- 5 Carbonatatie van portlandiet tot calciet, snelle reactie bij 500 tot 600 °C.
- 6 Decarbonatatie van calciet tot kalk, van 700 tot 800 °C.

7 Vorming van cementmineraal beliet vanaf 500 °C [4].

8 Vorming van cementmineraal aliet vanaf 800 °C [5] of 900 °C [6].

In figuur 5 staat een grafische weergave van deze reacties.

### Hoeveel bindmiddel kan worden verkregen?

Bij verhitting ontstaan er theoretisch een paar mogelijke bindmiddelen:

- Kalk gevormd uit calciet bij 700 °C tot 800 °C. Ook kalksteen als vulstof of fijn toeslagmateriaal kan decarbonateren en kalk vormen. In contact met water ontstaat portlandiet of calciumhydroxideoplossing, die slak of vliegas kan activeren.

- De cementmineralen beliet vanaf 500 °C en aliet vanaf 800 °C. In een onderzoek is bevestigd dat er  $C_2S$  wordt gevormd, dezelfde als in klinker. De hoeveelheid gevormde beliet uit CSH-gel is maximaal bij temperaturen rond 800 °C, maar nog steeds beperkt in vergelijking met de oorspronkelijke hoeveelheid in cement. Er is ook aangetoond dat de C:S-verhouding van de CSH-gel invloed heeft op de hoeveelheid gevormde beliet. CSH-gel van cementklinker met een hoge C:S-verhouding (CEM I) levert meer beliet op dan van klinker-slakcombinaties (CEM III). Beliet en aliet kunnen theoretisch weer hydrateren tot CSH-gel. Dit is niet in alle onderzoeken vastgesteld, waarschijnlijk

omdat de hoeveelheden gering zijn. Ze moeten in contact kunnen komen met water en voldoende reactief zijn.

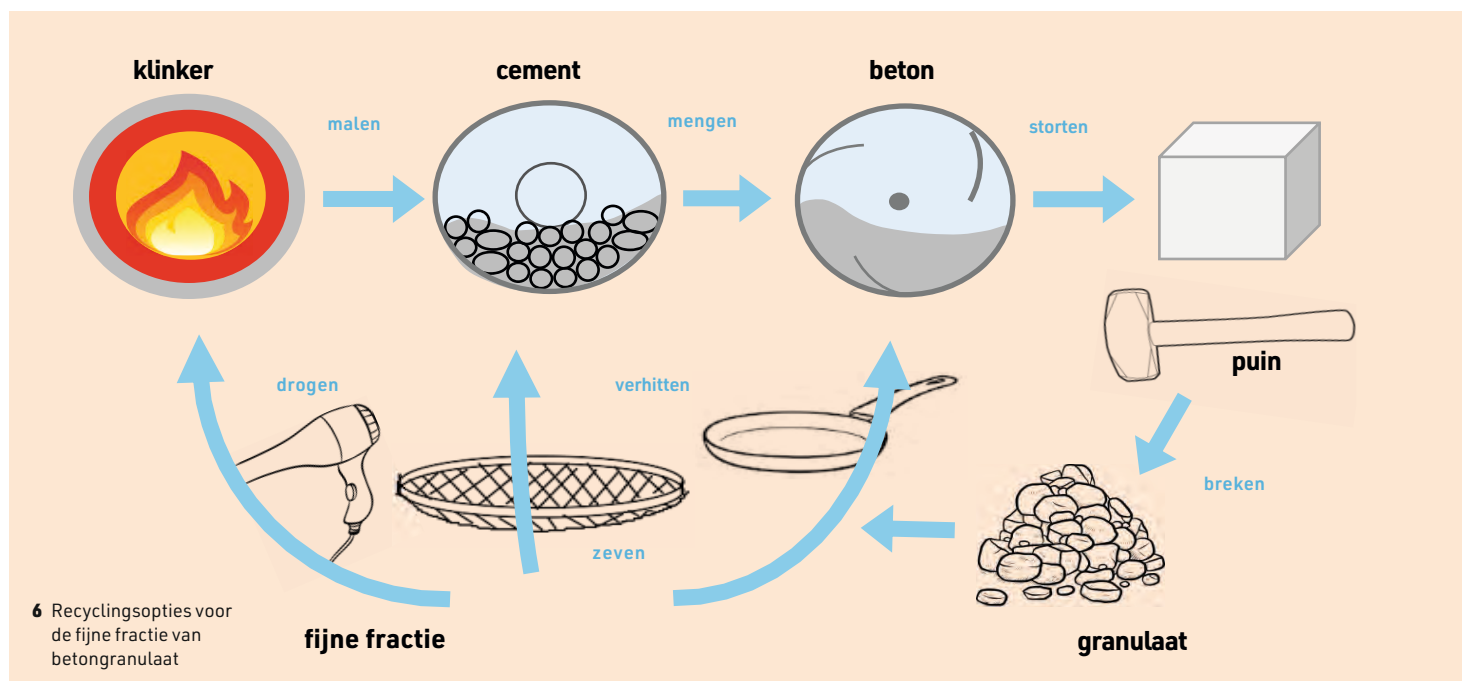
Beliet reageert langzaam en is minder interessant als bindmiddel dan aliet, dat snel hydrateert.

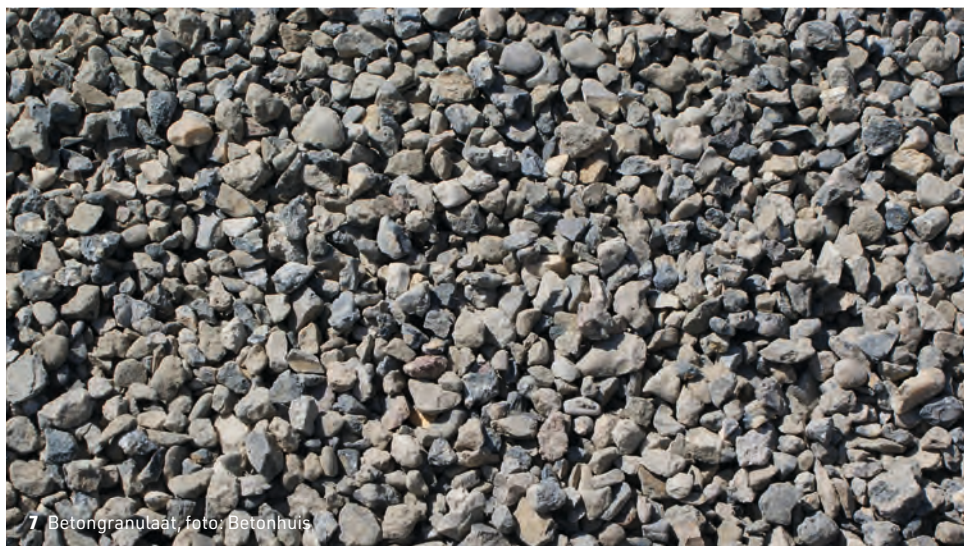
De toepassingsroutes van de gedroogde en van de verhitte fijne fractie in klinker, cement en beton zijn schematisch weergegeven in figuur 6.

### NAAR DE PRAKTIJK

In theorie en volgens sommige wetenschappelijke onderzoeken zijn thermische omzettingen mogelijk om bindmiddel uit de fijne fractie te winnen. Of dit in de praktijk ook lukt, hangt van veel factoren af. Een paar daarvan zijn:

- De fijne fractie van betongranulaat is een complex mengsel van cementsoorten en andere fijne bestanddelen vanuit beton met uiteenlopende betonsterkten en leeftijden. Dit heeft invloed op de hoeveelheden van winbare bindmiddelcomponenten en op de reacties bij een thermische behandeling.
- De temperatuur voor een thermische omzetting moet voldoende lang worden aangehouden om de reacties te laten verlopen.
- Verhitten kost veel energie, die meestal wordt geleverd door fossiele brandstoffen. Dit heeft een effect op de  $CO_2$ -balans, met aan de ene kant de  $CO_2$ -besparing door teruggewonnen cement(vervanger) en aan de andere kant de emissie door verbranding en decarbonatatie. Deze balans kan worden





7 Betongranulaat, foto: Betonhuis

berekend, maar nog beter kan een LCA worden uitgevoerd met daarin alle betrokken milieueffecten.

- Om materiaal te drogen worden vaak verbrandingsgassen in direct contact toegepast (bijvoorbeeld bij *flash drying*). Hier moet worden bedacht dat deze verbrandingsgassen veel waterdamp en CO<sub>2</sub> bevatten, die componenten uit de fijne fractie kunnen hydrateren, respectievelijk carbonateren.

Nu zijn we bij de daadwerkelijke beantwoording van de tweede vraag gekomen: hoe kan meer cement of cementvervanger uit de fijne fractie worden geproduceerd?

Kleine hoeveelheden van de cementmineralen kunnen worden geproduceerd bij temperaturen vanaf 500 °C (beliet) of 800 °C (aliet). Een groot aandeel CSH kan in een nieuw betonmengsel – via cement of rechtstreeks in beton – de hydratatie van cement bevorderen. Er is een aanzienlijke hoeveelheid portlandiet aanwezig, die kan helpen bij de hydratatie van aanwezige of toegevoegde slak en vliegias. Door vergaande carbonatatie van portlandiet en CSH-gel kan een puzzolane grondstof voor cementbeton of een bindmiddel voor geopolymerbeton worden verkregen.

Bij verhitten tot boven 700 °C kan kalk worden gevormd uit calciet en fijne kalksteen. Hiermee kan slak of vliegias worden geactiveerd.

## CONCLUSIES

Zoals gezegd kan betongranulaat een klein deel ongehydrateerde cement bevatten. Ook ongereageerde slak en vliegias kunnen aanwezig zijn. Deze bestanddelen kunnen met de juiste behan-

deling theoretisch in nieuw beton hydrateren. Verder kan de relatief grote hoeveelheid CSH in de fijne fractie als ‘cementverbeteraar’ worden ingezet. Ook een aanzienlijke hoeveelheid portlandiet kan theoretisch als activator in nieuw beton dienen. Wanneer CSH-gel carbonateert, wordt een puzzolaan materiaal gevormd. Bij sterke verhitting kunnen kleine hoeveelheden cementmineralen beliet en aliet worden geproduceerd. Ook kunnen calciumcarbonaten (calciet of kalksteen) worden omgezet in kalk, dat kan dienen als een activator voor slak of puzzolanen. Of dit rendabel is, wordt mede bepaald door de CO<sub>2</sub>-balans of de LCA van het proces.



8 Sloop van een gebouw, foto: Pxhere

## TOT SLOT

Willen we beton meer circulair maken, dan kan het interessant zijn om maximaal bindmiddel uit de fijne fractie te produceren. Dit is voor een groot deel gebaseerd op de theorie en wetenschappelijke experimenten. Om de haalbaarheid aan te tonen zijn praktijkproeven nodig. Om de recyclingsprocessen rendabel te maken zijn waarschijnlijk verdere innovaties nodig op het gebied van (thermische) behandeling en scheidingstechnieken. Het is dus terecht om te zeggen: wordt vervolgd. ■

## Bij een aantal innovatieve recyclingsmethoden wordt de (zeer) fijne fractie verhit om het te drogen en te activeren

### Literatuur

- 1 Wegen, G. van der, Een overzicht van innovatieve recyclingsmethoden, *Betoniek Vakblad* 2020/1.
- 2 Oksri-Nelfia et al., Reuse of recycled crushed concrete fines as mineral addition in cementitious materials, *Materials and Structures*, October 2015.
- 3 *Betoniek Standaard* 14/08 – Heet gebakken.
- 4 Zhang & Ye, Quantitative analysis of phase transition of heated Portland cement paste, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 112, 2013.
- 5 Stepkowska et al, Phase transformation on heating of an aged cement paste, *Thermochimica Acta* 420, 2004.
- 6 Araújo et al, Hydration and dehydration of high initial strength Portland cement type CPV-ARI, *Materials Science Forum* vol. 869, 2016
- 7 *Betoniek* 16/26 – De tijd aan zijn zijde

Voor de geïnteresseerde is deze en meer literatuur verkrijgbaar bij de auteur.