

Zastosowanie stłuczki szklanej w produkcji spoiw

Application of glass cullet in binder production

1. Wprowadzenie

Szkło jest materiałem szeroko stosowanym w życiu codziennym. Znaczną jego część zużywa się do produkcji szkła oświetleniowego i opakowaniowego. Intensywny rozwój gospodarczy i urbanizacja spowodowała duży wzrost zużycia szkła w różnych dziedzinach budownictwa – elementy elewacyjne, szyby okienne, oświetlenie. Duże zużycie szkła spowodowało również zwiększenie powstających odpadów szklanych. Zagospodarowanie stłuczki szklanej to palący problem w wielu krajach całego świata. Przykładowo, w roku 2005 w USA powstało ok. 12,15 milionów ton odpadów szklanych z czego tylko 2,18 milionów ton objęto recyklingiem (1). W Polsce statystycznie powstaje 18kg stłuczki szklanej na mieszkańca rocznie i ilość ta stale rośnie. Ilość stłuczki szklanej ocenia się na około 900 000 ton rocznie, jednak w roku 2004 odzyskano tylko 300 000 ton (2). Większość stłuczki szklanej jest usuwana na składowiska. Może to spowodować brak możliwości składowania stłuczki szklanej w przeciągu najbliższych dziesięciu lat.

W Polsce, jak również w wielu innych krajach szkło jest odzyskiwane, mielone i zwracane do procesu produkcji. Efektywność tego procesu zależy od techniki segregowania odpadów szklanych, a także ograniczeń jej ponownego wykorzystania ze względu na wiele czynników – np. zanieczyszczenie chemikaliami, metalami ciężkimi lub zabarwienie szkieł, co eliminuje taką stłuczkę jako surowiec do produkcji szkła bezbarwnego.

Powyższe powody są bodźcem do poszukiwania możliwości zastosowania odpadowej stłuczki szklanej w przemyśle materiałów budowlanych.

W latach sześćdziesiątych prowadzono wiele prac badawczych nad możliwością wykorzystania stłuczki szklanej jako kruszywo do betonu (3-5). Inne próby zastosowania stłuczki szklanej to użycie szkła do budowy dróg, asfaltowych nawierzchni drogowych, produkcji dachówek i cegieł, paneli ściennych, włókien i wełny szklanej, materiałów ściernych, nawozów sztucznych, podłoża do stabilizacji gruntów i modelowania terenu, czy w końcu szkła artystycznego i domowego użytku (6). Wysokie koszty utylizacji

1. Introduction

Glass is a widely used material and can be found in products such as bottles and window panes. Progressive growth of urbanization and industrialization result in continuous growth of production and consumption of different products and glass is among the most popular materials. Unfortunately, increased production of glass causes simultaneously the growth of glass wastes. Disposal of this waste is a complex problem for many countries in the world. Many governmental and nongovernmental organizations are dealing with this problem, but in spite of efforts, the recycling of glass in many countries is insufficient. For example, in 2005 in U.S. the wastes increased to 12.15 million tonnes and only 2.18 million were recycled (1). In Poland, there is 18 kg of glass waste per capita. Quantities of glass waste in Poland has increased over the past few years and the amount of cullet is about 900 thousand tonnes per year. The recycling of this waste is low and was about 300 thousand tonnes in 2004 (2). Unfortunately, currently the common practice is still landfilling the majority of the glass wastes. This is the reason that in Poland, in many places the landfill will be filled up completely, within the next ten years. In Poland as in other countries some part of bottles, is recycled and used in glass production. Efficiency of this process depends on the methods of glass waste collection, but also not all waste is suitable for the glass production. Part of it can be contaminated principally by chemicals.

Another problem is the colored glass which in many cases cannot be used for glass bottles production.

The aforementioned reasons caused the necessity of research on the use of glass waste for the production of building materials.

In the sixties, many studies have been devoted to use crushed glass waste as an aggregate for concrete production (3-5). This aggregate was also applied in road construction. The glass waste was also used for production of glass tiles and bricks, wall panels, glass fibre, agricultural fertiliser, landscaping reflective beads and tableware (6). Due to high disposal costs of glass wastes, the use of glass as concrete aggregate again attracted the attention

i kładowania stłuczki szklanej spowodowały ponowne zainteresowanie badaniami nad możliwościami jej ponownego wykorzystania (5-18). Wyniki badań nad wykorzystaniem kruszonej stłuczki szklanej wskazują na możliwość otrzymania betonu ze 100% użyciem stłuczki szklanej jako kruszywo (12,18). Zwiększenie ilości odpadowej stłuczki powodowało spadki wytrzymałości betonu (19,20).

Wiele z wcześniejszych prac badawczych skupiało się na użyciu szkła do produkcji betonu, chociaż jego zastosowanie było ograniczone ze względu na znany, szkodliwy wpływ ekspansywnych produktów reakcji krzemionki z alkaliom (ASR). Niektóre badania wykazały, że ziarna szkła większe niż 1,2 – 1,5 mm sprzyjają reakcji ASR (14). Inni badacze donoszą, że rozmielenie szkła poniżej 300 µm może zmniejszyć wpływ niszczącego działania ekspansywnych produktów ASR (21). Jeszcze inne badania wskazują, że drobno rozmielone szkło wykazuje właściwości pucolanowe, w niektórych przypadkach silniejsze niż powszechnie stosowane dodatki pucolanowe (19,20,22). Stosowanie innych odpadowych substancji takich jak popioły lotne, czy granulowany żużel wielkopiecowy jako dodatki do betonu jest dobrą wskazówką również dla stłuczki szklanej (23).

Niniejsza praca zawiera wyniki badań przeprowadzonych na zaczynach wykonanych ze spoiw, których głównym składnikiem była mielona stłuczka szklana, cement portlandzki oraz wapno. Badano możliwość wykorzystania stłuczki szklanej jako głównego składnika spoiw.

2. Materiały i metody

Celem prowadzonych badań było określenie wpływu dodatku mielonej stłuczki szklanej na właściwości stwardniałych zaczynów po długich okresach dojrzewania. Cechy wytrzymałościowe zaczynów określono po 28, 90 i 180 dniach.

Część próbek dojrzewała w temperaturze pokojowej, inna zaś została poddana obróbce cieplnej w temperaturze 85°C. Trzecia część przygotowanych próbek była autoklawizowana przez 12 godzin w temperaturze 195°C.

Badano skład fazowy dojrzewających zaczynów wykorzystując metodę XRD. Dla wszystkich spoiw przygotowano zaczyny i formowano beleczki o wymiarach 25×25×100 mm. Przeprowadzono badania wytrzymałości na ściskanie, a także prowadzono obserwacje mikrostrukturalne techniką SEM wraz z analizą EDS.

Szkło (G), które użyto do badań, było szkłem krzemianowym sodowo-magnezowym. W Tabeli 1 przedstawiono skład chemiczny szkła. Szkło było mielone do powierzchni właściwej (wg. Blaina) 3600 cm²/g. Do przygotowania spoiw użyto również cement CEM I 52,5R wg. PN-EN 197-1 o powierzchni właściwej 4400 cm²/g³ i ciężarze właściwym 3,14 g/cm³. W opisywanych badaniach dodawano również wapno hydratyzowane (CI 90-S). Skład poszczególnych spoiw przedstawiono w Tabeli 2.

of researchers (5-18). Extensive laboratory studies on the use of crushed glasses as aggregates revealed that it could be used to produce concrete mixture composed of 100% crushed glass as aggregates (12,18). Increasing content of waste glass as coarse aggregates have been reported to decrease the mechanical properties of concrete (19,20).

Several previous studies have examined the use of waste glass in concrete. However, this application was limited due to the damaging expansion of concrete caused by alkali - silica reaction (ASR). As it is well known it is a product of the reaction of alkalis from Portland cement and the reactive silica from aggregate. The silica gel is formed, causing expansion of the concrete. Some papers reported that large grains of glass (bigger than 1.2 - 1.5 mm) are found to facilitate alkali - silica reaction (14). On the other hand another study has shown that if the glass was ground to a particle size of 300 µm or smaller, the alkali silica reaction could be reduced (21). In some papers (19,20,22) it has been shown that fine particles of glass have pozzolanic properties, sometimes higher than pozzolans. Successful use of other industry by-products such as fly ash or blastfurnace slag in concrete is a good example also for glass waste (23).

The presented paper includes the results of binder production from the mixture of ground glass cullet, cement and lime. The possibility of using glass cullet as the main component of binder has been studied.

2. Materials and methods

The goal of the study was the effect of glass content on the properties of hardened binder paste samples after long curing, namely 28, 90 and 180 days. The samples were cured at normal temperature and at 85°C – under steam. Part of the samples were autoclaved at the 195°C for 12 hours. Phase composition of prepared samples was also X-ray examined. For all binders the bars 25×25×100 mm were prepared. Compressive strength of samples was measured. Observation of the microstructure under SEM coupled with EDS was also applied.

Glass (G) used in this study was the Na – Mg – silicate glass. In Table 1 the chemical composition of this glass is presented. The glass was ground to the Blaine specific surface of 3600 cm²/g. For the binder production also Portland cement CEM I 52.5 R, according to the PN-EN 197-1 standard, was used. Its specific gravity was 3.14 g/cm³ and Blaine specific surface of 4400 cm²/g. Quick lime was also used (CI 90-S). Composition of the binder is given in Table 2.

3. Results and discussion

Compressive strength of the hardened paste from the binder which composition is given in Table 2 were examined. Some fragments of hardened pastes after the compressive strength testing were

Tabela 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY STŁUCZKI SZKLANEJ ORAZ CEMENTU
CHEMICAL COMPOSITION OF GLASS CULLET AND CEMENT

Tlenek Oxide	Stłuczka szklana Glass cullet	Cement
	Udział, Content %	
SiO ₂	71.9	21.86
Al ₂ O ₃	1.6	5.08
CaO	0.7	63.44
MgO	10.3	2.52
Na ₂ O eq	14.8	0.9
BaO	0.6	n.d.

3. Wyniki badań i dyskusja

Po upływie określonego czasu dojrzewania oznaczono wytrzymałość na ściskanie zaczynów wykonanych ze spoiw o składach przedstawionych w Tabeli 2. Pozostałe po badaniu fragmenty próbek były wykorzystywane do badań składu fazowego (XRD). Próbki te analizowano wykorzystując również techniki DTA i SEM/EDS. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie przedstawiono na Rys. 1.

Widać wyraźnie, że wszystkie badane zaczyny charakteryzują się stosunkowo wysokimi wytrzymałościami na ściskanie. W badanych zaczynach nie zaobserwowano szkodliwego wpływu ekspansywnych produktów reakcji ASR, co potwierdza wcześniejsze doniesienia literaturowe. Również próbki dojrzewające przez 28 dni w temperaturze 85 °C nie wykazywały pęknięć. Widoczny jest również fakt, że dodatek wapna nie wpływa korzystnie na wytrzymałość zaczynów. We wszystkich przypadkach próbki z wapnem wykazywały niższe wytrzymałości niż te bez dodatku wapna. W próbkach z 90% dodatkiem mielonej stłuczki wyraźnie widoczny jest wpływ warunków dojrzewania na wytrzymałość. Największy wzrost wytrzymałości zanotowano w przypadku próbek z 25% dodatkiem cementu. Z przedstawionych wyników wytrzymałości na

Tabela 2 / Table 2

SKŁAD SPOIW
DENOTATION AND COMPOSITION OF THE INVESTIGATES SAMPLES

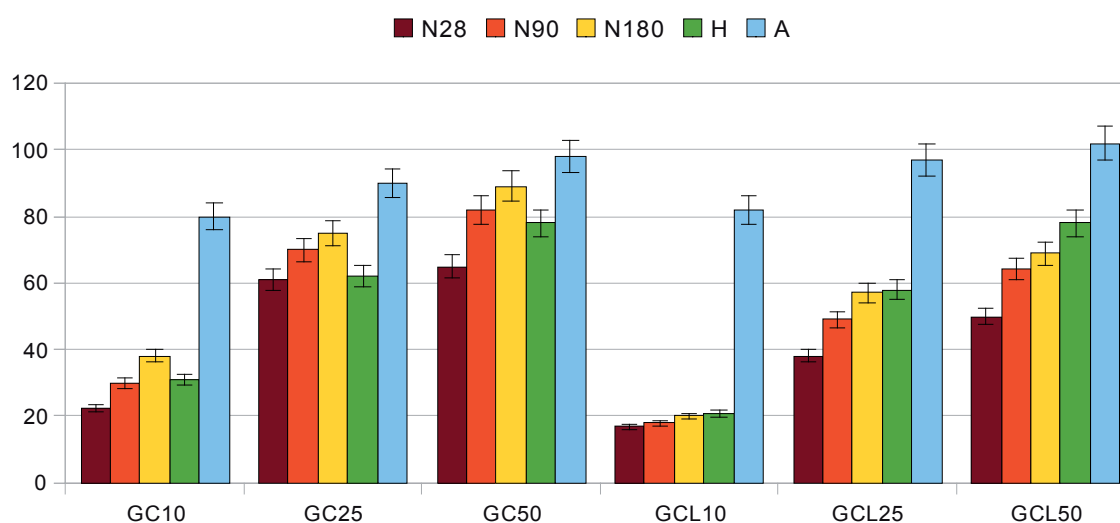
Oznaczenie próbek Sample designation	Udział, % masowy Content, mass %		
	Stłuczka szklana Glass cullet	Cement	Wapno Quick lime
GC10N	90	10	0
GC25N	75	25	0
GC50N	50	50	0
GCL10N	80	10	10
GCL25N	65	25	10
GCL50N	40	50	10

G – stłuczka szklana, C – cement, L – wapno, N – temperatura pokojowa, H – naparzenie, A – autoklawizacja

G – glass cullet, C – cement, L – quick lime, N – cured in normal conditions, H – steam treated, A – autoclaved

used for phase compositions determination. These samples were also analysed with DTA, SEM/EDS. The measured compressive strength are presented in Fig. 1.

It is evident from Fig. 1 that all samples show high compressive strength. The expansion of samples were not observed. This is consistent with the literature date. Even in the case of samples which were steam cured for 28 days at the temperature of 85°C no cracks were found. As can be seen from Fig. 1, the samples with addition of 90% by mass of ground glass cullet had higher compressive strength than those with addition of 10% lime. Good results were obtained also for the samples with lower content of glass cullet. Worth mentioning is the fact that there were significant differences in behaviour of pastes with 90% addition of glass cullet depending on the curing conditions. The content of 25% of cement caused high increase of compressive strength. When the glass cullet were partially replaced with lime, no strength increase was



Rys. 1. Wytrzymałość na ściskanie [MPa] poszczególnych próbek po 28, 90 i 180 dniach dojrzewania, H – próbki naparzone, A – próbki autoklawizowane

Fig. 1. Compressive strength in MPa of the selected samples after 28, 90 and 180 days of curing, H – steam treated samples, A – autoclaved samples

ściskanie widać, że stłuczka szklana jest aktywna chemicznie i znacząco wpływa na przyrost wytrzymałości w czasie.

Na rysunku 2 przedstawiono wyniki analizy XRD badanych zaczynów.

Wśród faz krystalicznych zidentyfikowano portlandyt, fazę C-S-H oraz nieprzereagowane ziarna alitu (Rys. 2). Z rentgenogramu wynika również, że szkło jest aktywne chemicznie, o czym świadczy zanik podniesienia tła względem próbki samego szkła.

Rys. 3 przedstawia krzywe DTA wybranych próbek z serii GC25.

Wyniki DTA wykazały obecność znacznej ilości portlandytu w badanych zaczynach.

Mikrostruktura wybranych próbek zaczynów była badana techniką SEM. Przykładowy obraz mikroskopowy pokazano na rysunku 4.

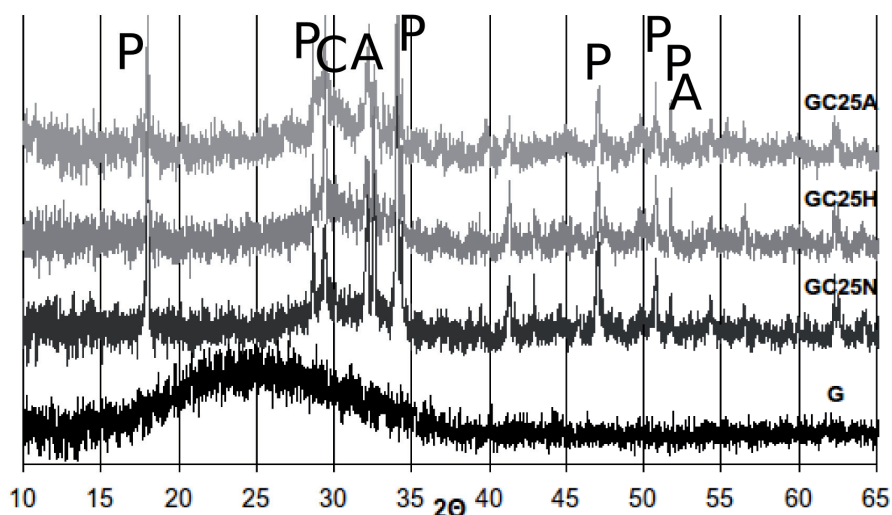
Przełamy próbek wykazywały głównie obecność nieprzereagowanego szkła oraz bezpostaciowych produktów hydratacji. Większość powstałych produktów hydratacji występuje w formie bezpostaciowej.

Wyniki badań potwierdziły przypuszczenia, że mielona stłuczka szklana może stanowić zamiennik cementu portlandzkiego przy produkcji spoiw hydraulicznych.

4. Podsumowanie

Celem pracy była ocena możliwości zastosowania stłuczki szklanej jako częściowego zamiennika cementu portlandzkiego przy produkcji spoiw. Bazując na otrzymanych wynikach możliwe jest postawienie następujących wniosków:

- Mielona stłuczka szklana wykazuje aktywność pucolanową, co przejawia się znaczącym wzrostem wytrzymałości badanych zaczynów.
- Wytrzymałość zaczynów po 28, 90 i 180 dniach dojrzewania w przypadku próbek zawierających 90, 75 lub 50% mielonej stłuczki szklanej jest wystarczająca do zastosowania takich spoiw w wielu technologiach.
- Mielona stłuczka szklana jako zamiennik części cementu portlandzkiego w spoiwie jest bardzo obiecującym rozwiązaniem w technologiach wykorzystujących procesy autoklawizacji wyrobów.



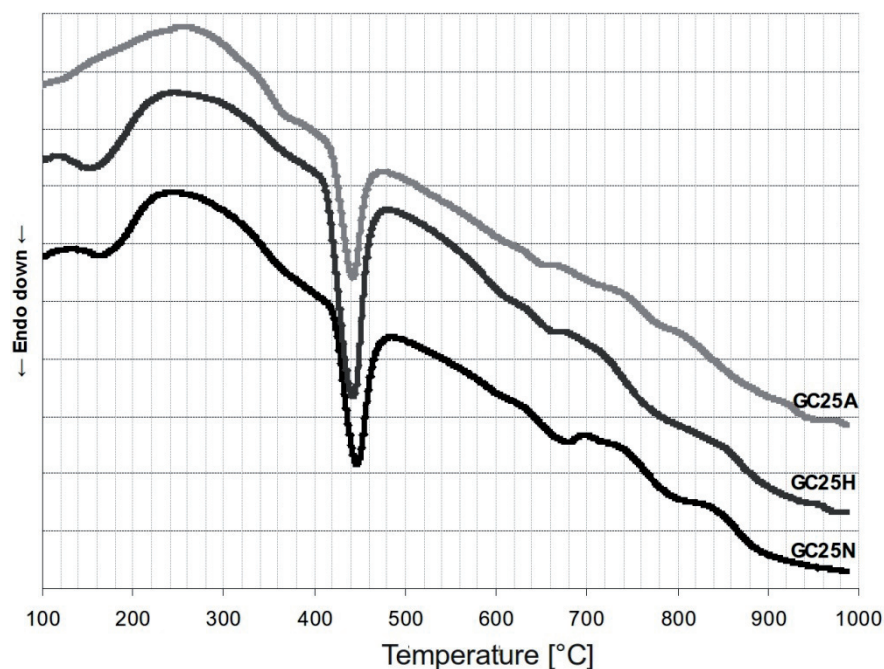
Rys. 2. Rentgenogramy próbek z serii GC25 po 28 dniach dojrzewania, naparzenia, autoklawizacji, G – mielona stłuczka szklana, P – portlandyt, A – alit, C – C-S-H

Fig. 2. XRD patterns of selected hardened pastes from the series GC25 and G – unhydrated ground glass. The main phases are: P – portlandite, A – alite, and C – C-S-H phase

found. It is evident from the compressive strength results, that grounded glass cullet had high chemical activity which causes the significant increases of strength.

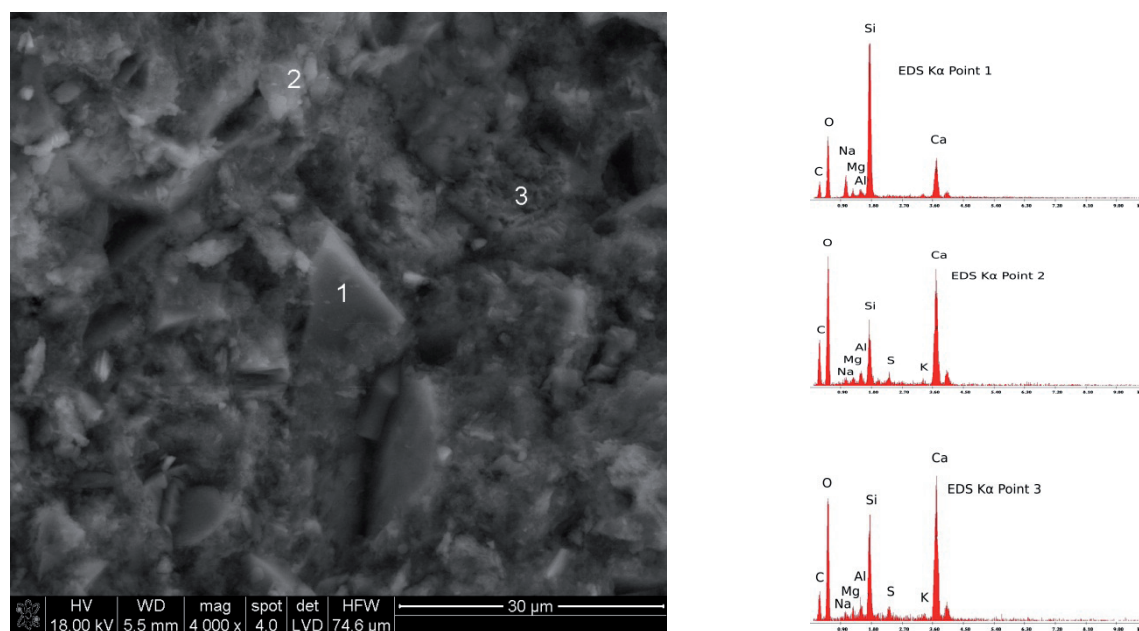
In the Fig. 2. XRD patterns of the pastes are presented.

In hardened pastes portlandite, C-S-H phase, and unreacted alite have been identified (Fig. 2). Glass is chemically active, which is shown by reduced background of paste samples in comparison with glass.



Rys. 3. Krzywe DTA wybranych próbek z serii GC25

Fig. 3. DTA curves of the selected samples



Rys. 4. Mikrofotografia SEM oraz mapa pierwiastków (z prawej) próbki z serii GC25N po 28 dniach dojrzewania

Fig. 4. SEM micrograph and elemental X-ray images (right) of the sample GC25N after 28 days of curing

5. Uzupełnienie

Praca finansowana z funduszu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, nr. 11.11.160.938.

Literatura / References

1. EPA 2005, Environmental Protection Agency (EPA). Municipal solid waste generation, recycling, and disposal in the United States: Facts and figures for 2005. EPA-530-F06-039. October 2006.
2. EKO 2007, EKO-UNIA, 24.06.2007 Szkło jako surowiec wtórny [in Polish], Raport prepared by Ecological Association EKO-UNIA
3. Pike RG, Hubbard D, Newman ES. Binary, 1960, Silicate glasses in the study of alkali aggregate reaction. High Res. Board Bull., **275**:39–44; 1960.
4. Schmidt A, Saia WHF. 1963, Alkali-aggregate reaction tests on glass used for exposed aggregate wall panel work. ACI Mater J; **60**:1235–6; 1963.
5. Johnston C.D. 1974 Waste glass as coarse aggregate for concrete. J. Test Eval; **2**(5):344–50; 1974.
6. Reindl J., 1998 Report by recycling manager. Dane County, Department of Public Works, Madison, USA, August 1998
7. Guangren Qian, Darren Delai Sun, Joo Hwa Tay, 2003, Characterization of mercury- and zinc-doped alkali-activated slag matrix: Part I. Mercury, Cem. Conc. Res. **33**; 1251–1256; 2003.
8. Minocha, Neeraj Jain, C.L. Verma, 2003, Effect of inorganic materials on the solidification of heavy metal sludge, Cem. Conc. Res. **33**; 1695–1701; 2003.
9. Kuen-Sheng Wang, Kae-Long Lin, Zuh-Quia Huang, 2001 Hydraulic activity of municipal solid waste incinerator fly-ash-slag-blended eco-cement, Cem. Conc. Res. **31**; 97–103; 2001.
10. Cheryl E. Halim, Rose Amal, Donia Beydoun, Jason A. Scott, Gary Low, 2004, Implications of the structure of cementitious wastes containing Pb(II), Cd(II), As(V), and Cr(VI) on the leaching of metals, Cem. Conc. Res. **34**; 1093–1102; 2004.

On Fig. 3 the DTA curves of selected samples are presented. As in the case of XRD, DTA analysis embraced samples of the series GC25. DTA analysis revealed a significant amount of portlandite in samples.

The microstructure of selected samples was also investigated under SEM. The results of these observation are presented in Fig. 4. The majority of formed hydrates had mainly amorphous microstructure.

This analysis confirms the possibility of using the ground glass cullet for partially replacing Portland cement in the production of hydraulic binders.

4. Conclusions

This study aimed to estimate the possibility of using ground glass cullet as a partial Portland cement replacement in the binder production. Based on the results of this study the following conclusions may be drawn.

- Compressive strength of the pastes has shown that the ground glass cullet has the pozzolanic properties which leads to a significant increase of the paste strength.
- Compressive strength after 28, 90 and 180 days of hardening in the case of samples containing 90, 75 or 50% of glass cullet replacing cement is sufficient as for a binder in many applications.
- Ground glass cullet as a Portland cement replacement is a very promising solution, especially for the technologies where autoclaving is used.

11. Deja 2004, Immobilization of Cr⁶⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ in alkali-activated slag binders, *Cem. Conc. Res.*; **vol. 32**, s. 1971–1979; 2002.
12. Meyer C, Baxter S. 1998 Use of recycled glass and fly ash for pre-cast concrete. Rep. NYSERDA 98-18 (4292-IABR-IA-96) to New York State Energy Research and Development Authority, Dept of Civil Engrg and Engrg Mech. Columbia University, New York; 1998
13. Pollery C, Cramer SM, De La Cruz RV., 1998 Potential for using waste glass in Portland cement concrete. *J Mater. Civil Eng.*; **10**(4):210–9; 1998.
14. Bazant ZP, Zi G, Meyer C. 2000, Fracture mechanics of ASR in concretes with waste glass particles of different sizes. *J. Eng. Mech.*; **126**:226–32; 2000.
15. Byars EA, Morales-Hernandez B, Zhu HY, 2004. Waste glass as concrete aggregate and pozzolan. *Concrete*; **38**(1):41–4; 2004.
16. Topcu IB, Canbaz M, 2004 Properties of concrete containing waste glass. *Cem. Conc. Res.*; **34**:267–74; 2004.
17. Chen CH, Huang R, Wu JK, Yang CC., 2006 Waste E-glass particles used in cementitious mixtures. *Cem. Conc. Res.*; **36**:449–56; 2006.
18. Meyer C, Baxter S. 1997 Use of recycled glass for concrete masonry blocks final report 97-15. Albany, New York: New York State Energy Research and Development Authority; 1997
19. Shi C, Y. Wu, C. Riefler, H. Wang, 2005 Characteristics and pozzolanic reactivity of glass powders, *Cem. Conc. Res.* **35**:987–993; 2005.
20. Shayan A, Xu A, 2006 Performance of glass powder as a pozzolanic material a field trial on concrete slabs. *Cem. Conc. Res.*; **36**(2):457–68; 2006.
21. Meyer C., Baxter S., W. Jin, 1996 Alkali-silica reaction in concrete with waste glass as aggregate, in: K.P. Chong (Ed.), *Materials for a New Millennium*, Proceedings of ASCE Materials Engineering Conference, Washington, D.C., pp. 1388–1394; 1996.
22. Shao Y, Lefort T, Moras S, Rodriguez D., 2000 Studies on concrete containing ground waste glass. *Cem. Conc. Res.*; **30**(1):91–100; 2000
23. Shao Yixin, Thibaut Lefort, Shylesh Moras, Damian Rodriguez, 2000, Studies on concrete containing ground waste glass, *Cem. Conc. Res.* **30**; 91–100; 2000.

5. Acknowledgements

This work was supported by Polish Ministry of Science and Higher Education (project No. 11.11.160.938).