

Wpływ dodatku mielonej stłuczki szklanej na wytrzymałość oraz mikrostrukturę zaczynów i zapraw z cementu portlandzkiego

The influence of ground waste glass cullet addition on the compressive strength and microstructure of Portland cement pastes and mortars

Łukasz Gołek*, Wojciech Szudek, Monika Błądek, Monika Cięciwa

AGH University of Science and Technology, Faculty of Materials Science and Ceramics, Department of Building Materials Technology

*Corresponding author: Ł. Gołek, e-mail: golek@agh.edu.pl

Streszczenie

W pracy zbadano wpływ dodatku 5% oraz 35% masowych mielonej stłuczki szklanej na wytrzymałość i mikrostrukturę zapraw i zaczynów z cementu portlandzkiego. Potwierdzono pucolanowe właściwości dodatku, przejawiające się zmniejszeniem wczesnej wytrzymałości na ściskanie kompozytów cementowych względem próbki wzorcowej oraz jej zwiększeniem po dłuższych okresach dojrzewania. Zastąpienie części klinkieru portlandzkiego w cemencie mieloną stłuczką szklaną spowodowało zmniejszenie ciepła hydratacji. Stwierdzono, że powierzchnia właściwa stłuczki szklanej ma duży wpływ na jej aktywność – początek reakcji pucolanowej w przypadku szkła o powierzchni właściwej 5000 cm²/g wystąpił już po 7 dniach, podczas gdy dla stłuczki zmielonej do 3000 cm²/g reakcja ta zachodziła bardzo powoli. Na przestrzeni roku nie zaobserwowano negatywnych efektów reakcji alkalia-krzemionka, wskazane jest jednak przeprowadzenie dłuższych badań. W świetle uzyskanych wyników istnieje możliwość potencjalnego wykorzystania stłuczki szklanej jako składnika głównego cementu, bez negatywnego wpływu na jego właściwości.

Słowa kluczowe: stłuczka szklana, mikrostruktura, właściwości pucolanowe, hydratacja szkła

Summary

The paper presents a study on the influence of ground waste glass cullet, introduced as a component of Portland cements in the amounts of 5% and 35% by mass, on the properties of pastes and mortars. The pozzolanic nature of the additive was confirmed – the long-term compressive strength of cement composites has increased, compared to the reference sample. However, a decrease in the early compressive strength was observed. Replacing part of the Portland clinker with ground waste glass cullet resulted in the reduction of the heat of hydration. It was determined that the degree of grinding has a significant impact on the activity of waste glass cullet – in the case of the cullet ground to 5000 cm²/g, the beginning of the pozzolanic reaction was observed after 7 days, whereas for the cullet ground to 3000 cm²/g, the reaction was severely delayed. In the course of one year, no negative impact of the alkali-silica reaction on the strength and microstructure of mortars and pastes was observed, however, a longer study needs to be conducted to verify the results. The research proves that waste glass cullet can be potentially used as a main component of Portland cements, with no adverse effects on the properties of the composites.

Keywords: glass cullet, microstructure, pozzolanic properties, glass hydration

1. Wprowadzenie

Od lat poszukuje się rozwiązania problemu zalegającej na składowiskach stłuczki szklanej (1-4). Rośnie również świadomość społeczna dotycząca segregacji śmieci i ich recyklingu. Według

1. Introduction

New solutions to the problem of glass cullet dumped in landfills have been sought for decades (1-4). The public awareness of the importance of waste sorting and recycling is growing - according

danych Głównego Urzędu Statystycznego (5) w 2016 roku, w przeliczeniu na jednego mieszkańca, ilość zebranych selektywnie odpadów szklanych wyniosła 11,6 kg, co stanowiło wzrost o 5,5% w porównaniu z rokiem poprzedzającym. Słuczka szklana okazała się materiałem o najwyższym wskaźniku recyklingu – do dalszego przetwarzania przekazano aż 92,6% tych odpadów. W Polsce, podobnie jak w innych krajach, białe szkło z odzysku jest najczęściej mielone i zwracane do produkcji, w postaci uzdatnionego granulatu. Istnieje jednak szereg ograniczeń uniemożliwiających wykorzystanie słuczki, na przykład zanieczyszczenia chemikaliami, metalami ciężkimi lub zabarwienie szkła. Czynniki te, w połączeniu z rosnącą z roku na rok ilością słuczki szklanej, sprawiają, że znaczna ilość tego odpadu, zamiast poddawania recyklingowi jest składowana na hałdach. Z tego względu poszukiwane są nowe rozwiązania umożliwiające utylizację odpadów szklanych.

Działania proekologiczne, w szczególności dążenie do obniżenia globalnej emisji CO₂ sprawiają również, że coraz więcej uwagi poświęca się cementom o małej zawartości klinkieru portlandzkiego, należącym wg. normy PN-EN 197-1 do cementów z dużą zawartością dodatków mineralnych. Zgodnie z normą klinkier zastępuje się w nich głównie granulowanym żużlem wielkopieczowym i krzemionkowym popiołem lotnym. Wpływowi tych dodatków na mikrostrukturę i właściwości zapraw oraz betonów poświęcono w literaturze bardzo dużo uwagi, a mechanizm ich działania został już dobrze poznany, co pozwala na efektywne ich wykorzystanie (6). Pomimo, że te dodatki stanowią głównie produkty uboczne różnych procesów technologicznych, wykonane z nich kompozyty są bezpieczne dla środowiska i nie mają szkodliwego wpływu na organizmy żywe (7).

Pierwsze badania nad wykorzystaniem słuczki szklanej jako kruszywa do produkcji betonu, prowadzono już w latach 60-tych XX wieku. To zastosowanie okazało się jednak ograniczone ze względu na występowanie szkodliwej reakcji wodorotlenków sodu i potasu z-krzemionką w kruszywie [RWNS], prowadzącej do powstawania ekspansywnych produktów wywołujących spękania w matrycy cementowej (8-10). Zainteresowanie badaczy słuczka szklaną jako składnikiem kompozytów cementowych zaczęło ponownie rosnąć na początku XXI wieku, wraz z pojawieniem się prac wykazujących, że zmielenie słuczki szklanej hamuje zachodzenie reakcji RWNS, a uzyskany materiał wykazuje dobre właściwości pucolanowe (11-13). W oparciu o te wyniki przystąpiono do pierwszych prób wykorzystania mielonej słuczki jako głównego składnika spoiw, dodając ją w ilości 50÷90% do cementu portlandzkiego a także do spoiw wapiennych (14). Rezultatem było potwierdzenie wcześniejszych doniesień dotyczących pucolanowych właściwości słuczki szklanej, która jest aktywna chemicznie i wpływa korzystnie na przyrost wytrzymałości spoiw. Większość powstałych produktów hydratacji występowała w formie bezpostaciowej i nie stwierdzono szkodliwego wpływu reakcji RWNS. Bardzo dobrą wytrzymałość miały również próbki autoklawizowane, a możliwość stosowania mielonej słuczki szklanej jako dodatku w produkcji betonu komórkowego została potwierdzona w późniejszych badaniach (15). Podjęto również próbę uzyskania nie zawierającego klinkieru

to the data provided by Statistics Poland (5), in 2016 11.6 kg of sorted glass waste was collected per capita, which constituted an increase of 5.5% year-on-year. Glass cullet turned out to be the material with the highest recycling rate - 92.6% of such recovered waste was transferred for further processing. In Poland, as in most countries, clear glass is usually ground and reused in glassworks as a raw material in the form of furnace-ready granules. However, there are limitations that can prevent a given cullet from being recycled, for example contamination with chemicals or heavy metals. It is also impossible to mix different colors of cullet when using it in the glass manufacturing process. All these factors, together with the rapidly growing production of glass waste, result in a significant amount of the material being dumped in landfills, instead of recycled. Therefore, the search for new solutions in the field of glass waste disposal continues.

Pro-environmental initiatives, especially the global obligation to reduce the CO₂ emissions, increased the attention paid to cements with the reduced content of Portland clinker: CEM II ÷ CEM V according to EN 197-1. Following the standard, clinker can be substituted among others by granulated blast furnace slag, fly ash or silica fume. The influence of these additives on the microstructure and properties of mortars and concretes has been given a lot of attention in the literature. As a result, the mechanism of their action has been well established, which allows for their effective use (6). Despite the origin of these raw materials, all of which are by-products of other technological processes, composites made with their use are safe for the environment and have no negative impact on living organisms (7).

The first studies on the use of crushed glass waste as an aggregate in the production of concrete, were published in the 1960s. However, such application turned out to be limited due to the harmful effect of alkali-silica reaction [ASR], leading to the formation of expansive products causing cracks in the cement matrix (8-10). The scientific interest in waste glass as a potential component of cement composites began to grow again at the beginning of the 21st century, with the reports that milling grants the cullet good pozzolanic properties and inhibits the ASR reaction (11-13). Based on these results, an attempt was made to use the ground cullet as a main component of binders, combining it with Portland cement and quicklime in the amount of 50–90% by mass (14). The pozzolanic nature of the material was confirmed - the cullet turned out to be chemically active and significantly increased the strength of the composites over time. Most of the hydration products were present in the amorphous form and no harmful effect of the ASR reaction was observed. Outstanding results of the compressive strength measurements were also recorded for the autoclaved samples – the possible use of ground glass cullet as an additive in the production of cellular concrete was confirmed later on (15). Encouraged by this outcome, the authors, in their following study, focused on obtaining a clinker-free binder based on ground glass cullet and high-calcium fly ash, mixed in various proportions

spoiwa mieszanego, opartego na mielonej s $\text{t}\text{ł}\text{u}\text{c}\text{z}\text{k}\text{e}$ oraz popiele lotnym wapiennym z fluidalnego spalania, zmieszanych w r $\text{o}\text{z}\text{n}\text{y}\text{c}\text{h}$ proporcjach (16-17). Wynik by l zaskakuj acy – wszystkie zaczyny wykaza ły przyrost wytrzyma $\text{o}\text{s}\text{c}\text{i}$ na ściskanie w ci agu pierwszych 90 dni, a najwi $\text{e}\text{k}\text{s}\text{z}\text{e}$ w ci agu sześcioletniego badania wartości, przekracza ły 40 MPa. W przypadku dwóch, z trzech badanych popiołów, pojawi ły się jednak spadki wytrzyma $\text{o}\text{s}\text{c}\text{i}$, po dłuższym czasie dojrzewania. W pierwszym przypadku ten spadek wystąpi l już po 90 dniach i trwa l aż do dwóch lat, po których wytrzyma osc ponownie zaczęła rosnać. W drugim przypadku spadek stwierdzono dopiero po dwóch latach – wynosi l on oko $\text{ł}\text{o}$ 20%. Wystąpiła również ekspansja, sięgająca w skrajnym przypadku aż 12%, lecz – co ciekawe – niepowodująca zniszczenia próbek. Jej wielkość była wyraźnie skorelowana ze stosunkiem $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ta ekspansja związana jest prawdopodobnie z zachodzącym równocześnie opóźnionym powstawaniem ettringitu i z RWNS, niezbędne są jednak dalsze badania, w celu potwierdzenia tej tezy. Niezależnie od przyczyn ekspansji, wyniki te pokazują, jak waźne w przypadku kompozytów ze s $\text{t}\text{ł}\text{u}\text{c}\text{z}\text{k}\text{ą}$ szklaną są długoterminowe pomiary wytrzyma $\text{o}\text{s}\text{c}\text{i}$.

Celem pracy była ocena możliwości zastosowania mielonej s $\text{t}\text{ł}\text{u}\text{c}\text{z}\text{k}\text{i}$ szklanej, jako dodatku mineralnego do cementów portlandzkich. Badania przeprowadzono na zaczynach i zaprawach. Dodatkowo sprawdzono wpływ stopnia rozdrobnienia s $\text{t}\text{ł}\text{u}\text{c}\text{z}\text{k}\text{i}$ na jej reaktywność.

2. Materiały i metody

W pracy wykorzystano odpadową s $\text{t}\text{ł}\text{u}\text{c}\text{z}\text{k}\text{ę}$ ze szkła butelkowego, o kolorze brązowym. S $\text{t}\text{ł}\text{u}\text{c}\text{z}\text{k}\text{ę}$ wymyto w gorącej wodzie, oczyszczono z papierowych etykiet i resztek kleju, a następnie wysuszono i zmielono w trzech partiach w laboratoryjnym m $\text{ł}\text{y}\text{n}\text{i}\text{e}$ kulowym, do trzech powierzchni właściwych: 3000, 4000 i 5000 cm^2/g , według Blaine'a. Gęstość mielonego szkła wyniosła 2,52 g/cm^3 .

Przygotowaną w ten sposób s $\text{t}\text{ł}\text{u}\text{c}\text{z}\text{k}\text{ę}$ szklaną dodano do cementu portlandzkiego CEM I 42,5R uzyskuj ac spoiwa, w których 5% oraz 35% cementu zast $\text{ą}\text{p}\text{i}\text{o}$ no tą s $\text{t}\text{ł}\text{u}\text{c}\text{z}\text{k}\text{ą}$, o trzech r $\text{o}\text{z}\text{n}\text{y}\text{c}\text{h}$ powierzchniach. Ilość tego dodatku stanowi, w pierwszym przypadku

(16-17). The results were surprising - all of the tested pastes showed an increase in compressive strength in the first 90 days. The highest values recorded during the six-year study exceeded 40 MPa. However, for two of the three ashes used, decrease in strength appeared after longer curing times. In the first case, the drop began after 90 days of curing and continued up to two years, when the strength began to increase again. In the second one, the decrease was observed after two years, amounting to approx. 20%. The expansion of the samples reached as much as 12%, but - interestingly – the specimens were not easily damaged. The expansion value was correlated with the $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio in the samples and the phenomenon itself was probably related to the simultaneous delayed ettringite formation and the occurrence of the ASR reaction, however, further studies are required to confirm this hypothesis. Regardless of the expansion mechanism, the results highlight the importance of long-term strength examination of the composites incorporating waste glass cullet.

The aim of this study was to assess the potential use of ground waste glass cullet as a non-clinker component of Portland cements. The research was carried out on pastes and mortars. Furthermore, the influence of the degree of grinding on the reactivity of cullet was determined.

2. Materials and methods

The study used brown bottles as the source of waste glass cullet. The bottles were washed in hot water, cleaned of paper labels and residual glue, then dried and ground in batches in a ball mill to three specific surfaces: 3000, 4000 and 5000 cm^2/g , determined by Blaine method. The pycnometric density measured was 2.52 g/cm^3 .

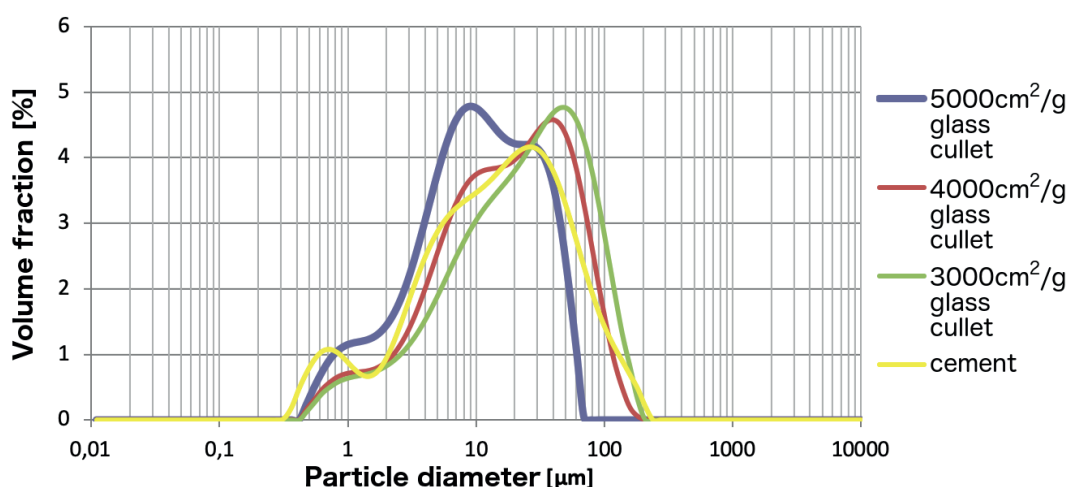
Cement-based binders were prepared from the obtained material and CEM I 42.5R by substituting respectively 5 % and 35 % by mass of the cement with ground glass cullet of each of the three specific surface areas. The amounts chosen refer to the maximum allowable content of: the minor constituent in CEM I and the main non-clinker constituent in CEM II/B. The chemical composition of all raw materials, determined by means of XRF analysis, is presented in Table 1. The specific surface area of CEM I 42.5R

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU I DODATKÓW

CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENT AND ADDITIVES

Składnik / Component	Zawartość / Content, %		
	CEM I 42,5R	S $\text{t}\text{ł}\text{u}\text{c}\text{z}\text{k}\text{a}$ szklana / Waste glass cullet	Piasek kwarcowy / Quartz sand
Na $_2$ O	0.33	16.48	–
MgO	1.12	1.55	0.14
Al $_2$ O $_3$	5.84	2.16	3.45
SiO $_2$	18.89	67.25	95.09
SO $_3$	4.52	0.81	0.16
K $_2$ O	1.12	0.38	0.83
CaO	68.03	10.62	0.30
Fe $_2$ O $_3$	–	0.67	–



Rys. 1. Rozkład wielkości ziaren składników badanych spoiw

Fig. 1. Particle size distribution of the constituents of binders

– maksymalną dopuszczalną zawartość składnika drugorzędowego w cementach CEM I, a w drugim głównego składnika nie klinkierowego, w cementach CEM II/B. Skład chemiczny wszystkich surowców podano w tabelicy 1. Zmierzona metodą Blaine’a powierzchnia właściwa cementu CEM I 42,5R wyniosła 4000 cm²/g, a gęstość – 3,11 g/cm³.

Rozkład wielkości ziaren składników badanych spoiw, wyznaczony za pomocą granulometru laserowego, pokazano na rysunku 1.

Badania prowadzono na zaczynach i zaprawach, w których odpowiednią część cementu – 5% lub 35%, zastępowano mieloną stłuczka szklaną. Przygotowano również próbki wzorcowe, nie zawierające dodatku stłuczki. Stosunek w/c był stały i wynosił 0,45. Zaczyny mieszano ręcznie. Zaprawy przygotowano zgodnie z normą PN-EN 196-1 z wykorzystaniem mieszarki laboratoryjnej, a kruszywem był normowy piasek kwarcowy. Próbki jako beleczyki przygotowano w formach, o wymiarach 25 mm x 25 mm x 100 mm, zagęszczając je poprzez umieszczenie na 60 sekund na wstrząsarce laboratoryjnej. Po rozformowaniu beleczyki przechowywano w szczelnie zamkniętych pojemnikach, wypełnionych wodą, w temperaturze 20 ± 2°C. Oznaczenia próbek podano w tabelicy 2.

Wytrzymałość zapraw na ściskanie oznaczono po 2, 7, 28, 90, 180 i 360 dniach dojrzewania, przy czym stosowano prasę laboratoryjną Automax firmy Controls. Ciepło hydratacji oznaczono za pomocą

cement, measured by the Blaine method, was 4030 cm²/g and the pycnometric density was 3.11 g/cm³.

The particle size distribution of the constituents of binders, determined with a laser analyzer, is presented in Figure 1.

The study was carried out on pastes and mortars, in which the respective part of the Portland cement – 5% or 35% by mass - was replaced with ground waste glass cullet. Reference samples with no cullet content were also prepared. The w/c ratio was constant at 0.45. The pastes were mixed by hand. The mortars were prepared in accordance with EN 196-1 using a laboratory mixer – standard quartz sand was used as the aggregate. The samples were formed into 25 mm x 25 mm x 100 mm bars and compacted on a laboratory shaker for 60 seconds. After demoulding, they were stored in sealed containers filled with water. Sample designations are explained in Table 2.

The compressive strength of the mortars was tested after 2, 7, 28, 90, 180 and 360 days of curing, using a laboratory press. The heat of hydration was determined with the use of a semiadiabatic differential calorimeter on 300 g cement samples. The SEM observations of the pastes were carried out on polished sections and fractures of the samples using a Nova NanoSEM 200 scanning electron microscope, equipped with an X-ray microanalyzer [EDS]. X-ray analysis of the pastes was performed using a Philips PW

Tablica 2 / Table 2

OZNACZENIA PRÓBEK STOSOWANE W PRACY

SAMPLE DESIGNATIONS USED IN THE STUDY

Rodzaj próbki / Sample type	Zastosowane spoiwo / Binder used	Powierzchnia właściwa dodawanej stłuczki / Specific surface area of the glass cullet added
P – Zaczyn cementowy / Cement paste	CEM I 42,5R	A – 3000 cm ² /g
M – Zaprawa cementowa [25% cementu: 75% piasku] / Cement mortar [25% of cement:75% of sand]	5 – 95% CEM I 42,5R + 5% mielonej stłuczki szklanej / 95% of CEM I 42,5R + 5% of ground waste glass cullet	B – 4000 cm ² /g
	35 – 65% CEM I 42,5R + 35% mielonej stłuczki szklanej / 65% of CEM I 42,5R + 35% of ground waste glass cullet	C – 5000 cm ² /g

semiadiadycznego kalorymetru różnicowego, na próbkach cementów o masie 300 g. Obserwacje mikrostruktury zaczynów przeprowadzono na zglądach próbek pod skaningowym mikroskopem elektronowym Nova Nano SEM 200, wyposażonego w mikroanalizator rentgenowski. Analizę rentgenograficzną próbek zaczynów wykonano za pomocą aparatu Philips PW 1050/70 wyposażonego w lampę CuK_α z filtrem Ni oraz oprogramowaniem X'Pert Highscore z bazą PDF2.

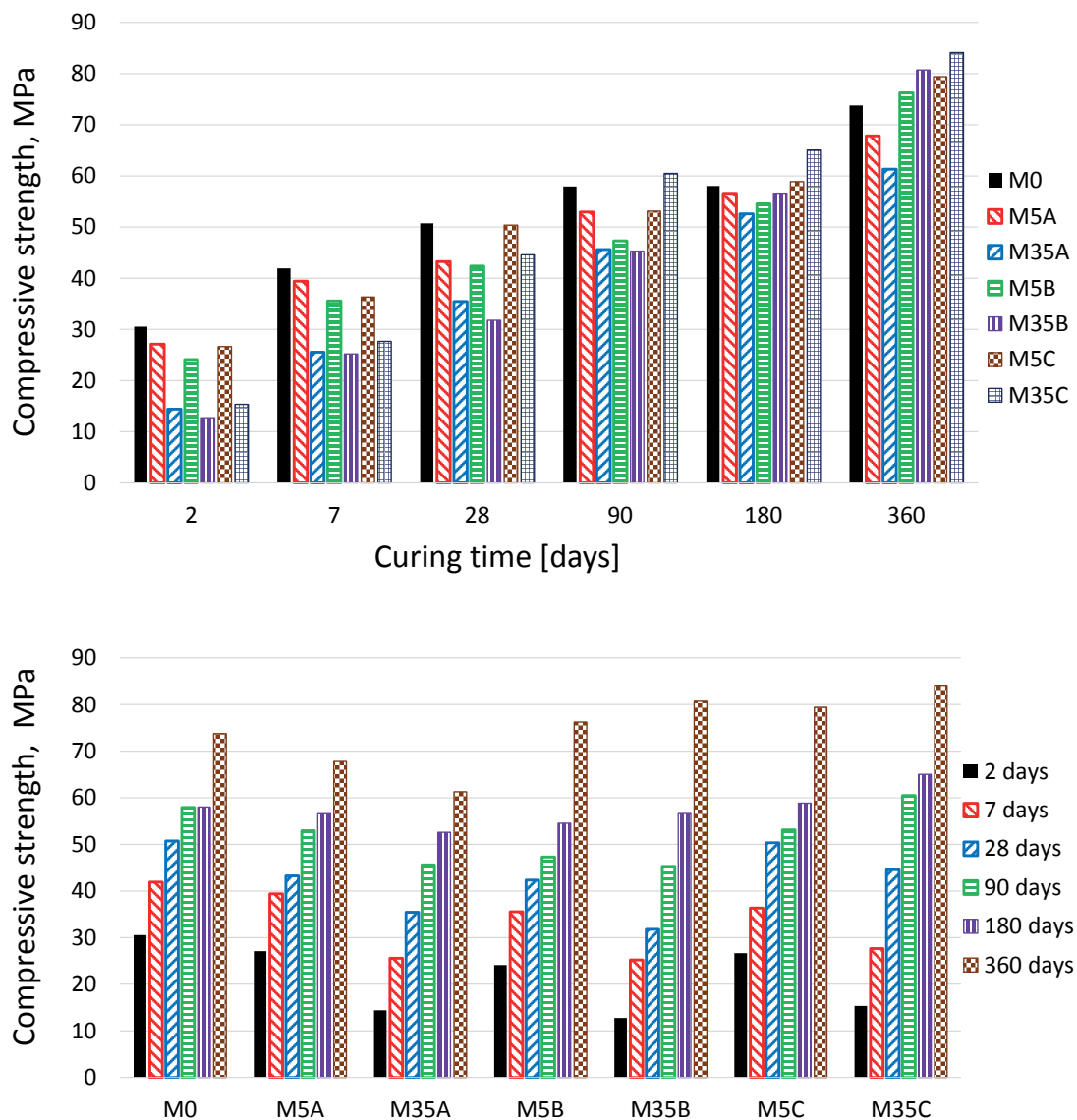
Tablica 3 / Table 3

ŚREDNIA WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE ZAPRAW PO RÓŻNYCH OKRESACH DOJRZEWANIA
AVERAGE COMPRESSIVE STRENGTH OF MORTARS CURED FOR DIFFERENT TIME PERIODS

Czas dojrzewania, dni Curing time, days	2	7	28	90	180	360
Próbka / Sample	Średnia wytrzymałość na ściskanie / Average compressive strength, MPa					
M0	30.5 ± 1.3	41.9 ± 2.1	50.7 ± 3.6	57.9 ± 2.6	58.0 ± 3.2	73.8 ± 3.5
M5A	27.1 ± 1.4	39.4 ± 2.5	43.2 ± 2.2	53.0 ± 2.2	56.6 ± 3.9	67.8 ± 6.1
M35A	14.4 ± 0.1	25.6 ± 0.7	35.5 ± 1.1	45.6 ± 1.6	52.6 ± 1.9	61.3 ± 3.8
M5B	24.1 ± 1.1	35.6 ± 2.6	42.4 ± 1.6	47.3 ± 1.6	54.5 ± 1.4	76.2 ± 6.1
M35B	12.7 ± 0.3	25.2 ± 1.7	31.8 ± 1.4	45.3 ± 2.6	56.6 ± 4.9	80.7 ± 3.1
M5C	26.7 ± 1.7	36.3 ± 5.7	50.4 ± 0.8	53.1 ± 2.8	58.9 ± 2.4	79.4 ± 3.9
M35C	15.4 ± 0.7	27.7 ± 0.7	44.6 ± 1.8	60.5 ± 1.6	65.1 ± 2.3	84.1 ± 4.0

3. Wyniki i dyskusja

W tablicy 3 i na rysunku 2 podano średnią wytrzymałość na ściskanie zapraw, we wszystkich badanych terminach.



Rys. 2. Średnia wytrzymałość na ściskanie zapraw po różnym czasie dojrzewania

Fig. 2. Average compressive strength of mortars cured for different time periods

Wytrzymałość wczesna zapraw zawierających stłuczkę szklaną była mniejsza, niż zaprawy wzorcowej – różnica po dwóch dniach hydratacji wynosiła od 10% nawet do 60%. Pogorszenie wytrzymałości wynika ze zmniejszenia zawartości klinkieru portlandzkiego w cemencie, który zastąpiono dodatkiem pucolanowym. Rozpuszczanie szkła, szczególnie w próbkach o jego dużej zawartości, jest procesem długotrwałym, uwarunkowanym między innymi zwiększeniem stężenia jonów wapniowych w fazie ciekłej, związanym głównie z hydrolizą alitu. Kondo (18) uważa, że szkło ulega hydrolizie i do roztworu przechodzą początkowo jony wapnia, a na powierzchni tworzy się koloidalna otoczka żelu krzemionkowo-glinowego. Duże stężenie jonów wapnia uwalnia z otoczki krzem i glin, które przechodzą do roztworu. Dzięki temu może zajść reakcja pucolanowa, powodująca powstawanie większej ilości fazy C-S-H i zwiększająca wytrzymałość próbek. W uzyskanych wynikach przyrost ten występuje już po 28 dniach, w związku z tym próbki zawierające w spoiwie stłuczkę szklaną o powierzchni właściwej 5000 cm²/g zaczynają zbliżać się wytrzymałością do zaprawy wzorcowej. Po 90 dniach zaprawa z dodatkiem 35% stłuczki ma już wytrzymałość na ściskanie większą od wytrzymałości zaprawy wzorcowej.

Bardzo duży wpływ na przyrost wytrzymałości na ściskanie miała powierzchnia właściwa mielonej stłuczki. Na podstawie zmiany nachylenia krzywych na wykresie pokazanym na rysunku 3 można wywnioskować, po jakim czasie następuje przyspieszenie hydratacji próbek zawierających 35% stłuczki w spoiwie. W przypadku stłuczki o powierzchni 5000 cm²/g wg. Blaine'a powierzchnia ziaren jest tak duża, że reakcja pucolanowa zaczyna zachodzić już po 7 dniach, a dynamiczny przyrost wytrzymałości utrzymuje się w całym badanym okresie, do 360 dni. Pozostałe dwie stłuczki o mniejszej powierzchni reagują wyraźnie wolniej. Dla szkła o powierzchni 4000 cm²/g pierwszy, mniejszy wzrost szybkości hydratacji następuje po przekroczeniu 28 dni. Natomiast bardzo

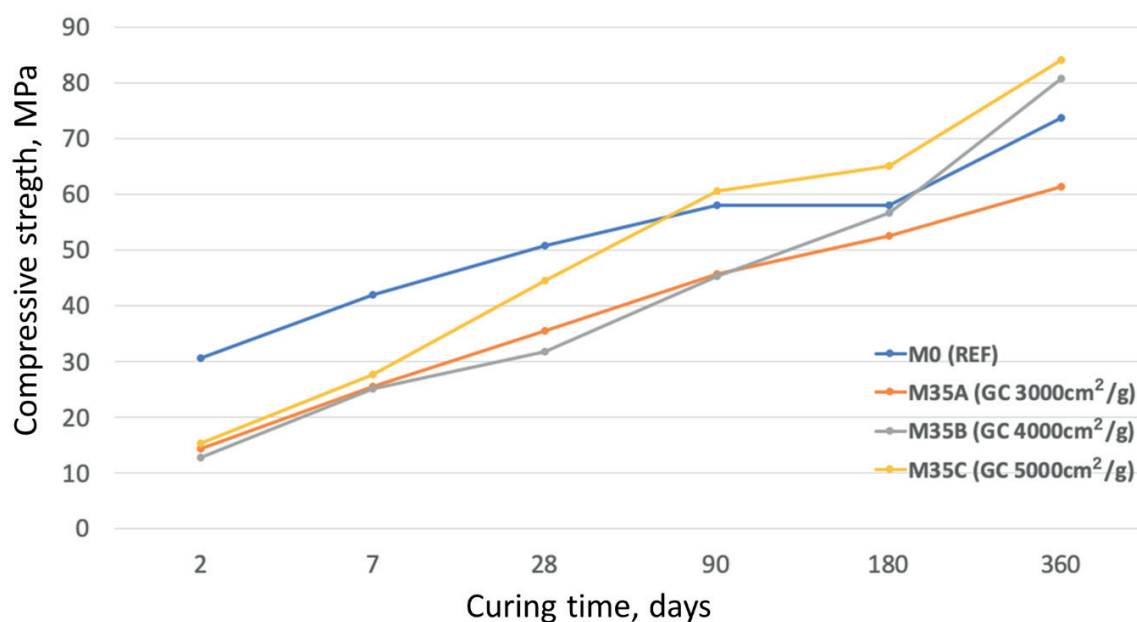
1050/70 diffractometer with CuK α and PANalytical X'Pert High-score software with the PDF2 database.

3. Results and discussion

Table 3 and Figure 2 shows the average values of the compressive strength of mortars obtained in all tested periods.

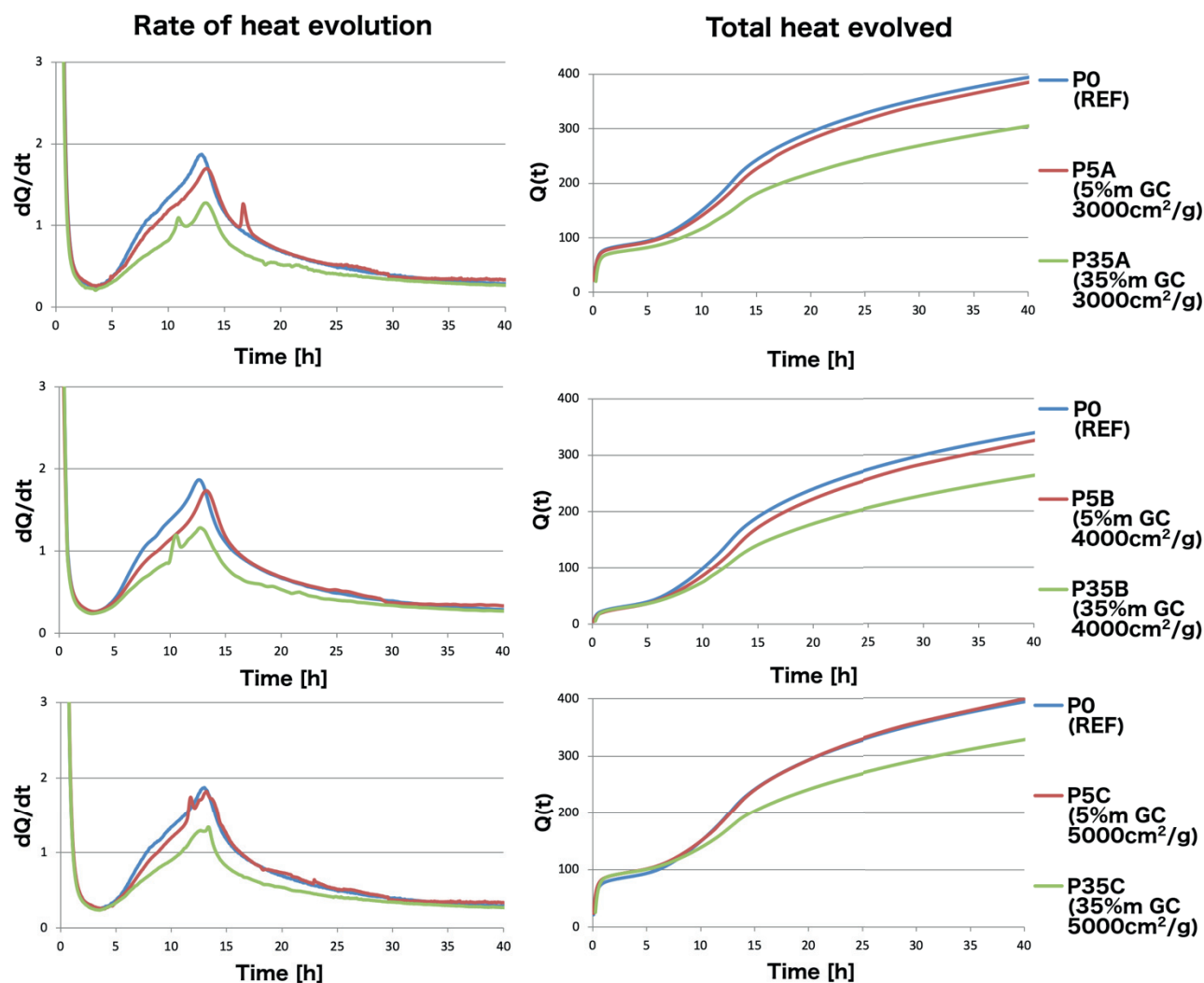
The early strength of the mortars containing waste glass cullet was lower than that of the reference sample - the difference after two days of hydration was in the range of 10% to 60%. Their worse strength is the result of the "dilution effect", which occurs when substituting part of the Portland clinker with a pozzolan. The dissolution of glass is a long-term process. In order for the pozzolanic reaction to begin, the hydrating clinker phases need to release a sufficient amount of calcium and alkalis ions into the liquid phase. Only after the glass is hydrolyzed and reactive silica released, the reaction can take place, resulting in the formation of additional C-S-H phase and an increase in the compressive strength. In the presented study, this was first observed after 28 days, when the strength of the mortars containing the finest glass cullet were approaching the value measured for the reference sample. After 90 days, the compressive strength recorded for the mortar with the 35% addition of waste glass cullet is the highest of all the tested specimens.

The specific surface area of the waste glass cullet had a great influence on the rate of compressive strength increase. Based on the change in the slope of the curves in Fig. 3, the approximate starting time of the pozzolanic reaction can be deducted. In the case of the finest cullet [5000 cm²/g], the reactive surface of the grains is so large that the reaction begins after approx. 7 days and the dynamic increase in strength is maintained throughout the entire testing period of 360 days. The other two cullets react



Rys. 3. Zmiany wytrzymałości na ściskanie zapraw zawierających w spoiwie 35% stłuczki szklanej oraz zaprawy wzorcowej

Fig. 3. Increase in the compressive strength of the mortars containing 35% of ground waste glass cullet in the binder and reference mortar



Rys. 4. Ilość ciepła i szybkość jego wydzielania w funkcji czasu dla wszystkich badanych cementów

Fig. 4. Rate of heat evolution and total heat evolved as a function of time for all of the binders used in the study

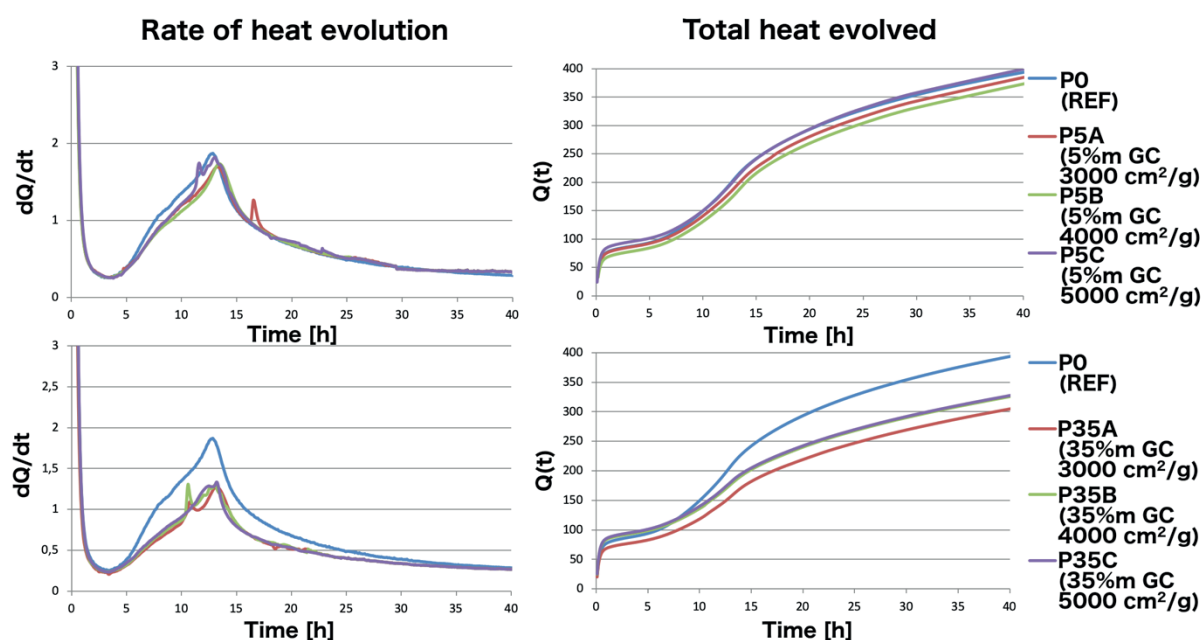
szybki przyrost wytrzymałości następuje dopiero po 180 dniach. Zaprawy ze słuczka o powierzchni 3000 cm²/g mają natomiast liniowe narastanie wytrzymałości – prawdopodobnie rozpuszczanie ziaren szkła zachodzi w tym przypadku na tyle powoli, że w celu wyraźnego korzystnego wpływu zachodzącej reakcji puzolanowej na wytrzymałość, badanie trzeba by prowadzić przez okres dłuższy, niż 1 rok. W związku z tym, zakończenie pomiarów po 360 dniach wytrzymałość próbek ze spoiw zawierających słuczka o powierzchni 4000 i 5000 cm²/g była większa niż próbek odniesienia, a próbek z dodatkiem szkła o powierzchni 3000 cm²/g – mniejsza. Stosując słuczka szklaną jako składnik cementu wskazane jest więc jej zmielenie do powierzchni właściwej wynoszącej co najmniej 4000 cm²/g.

Dla żadnej z zapraw, w okresie jednego roku, nie stwierdzono spadku wytrzymałości na ściskanie związanego z negatywnym wpływem zachodzącej reakcji krzemionka-wodorotlenki sodu i potasu. Mając jednak na uwadze wyniki wcześniejszych badań (17), wskazane byłoby kontynuowanie pomiarów.

Na rysunku 4 przedstawiono wyniki pomiarów ciepła hydratacji wszystkich cementów. Dodatek mielonej słuczki szklanej nie

significantly slower. For the cullet ground to 4000 cm²/g, the first, smaller increase in the hydration rate was recorded after approx. 28 days. However, the truly significant increase in the compressive strength value was observed after as much as 180 days. Mortars containing the coarsest cullet [3000 cm²/g] were characterized by a linear increase in strength – most likely, in their case, the hydrolysis of the glass grains occurred so slowly that in order to clearly notice the beneficial effect of the pozzolanic reaction on the compressive strength, the test would have to be carried out for a period longer than 1 year. As a result, at the end of the measurements after 360 days, the strength of the mortars containing the cullet with the specific surface area of 4000 and 5000 cm²/g was higher than that of the reference mortar, while for the mortars with the 3000 cm²/g glass - lower. Therefore, it is advisable to mill the waste glass cullet to a specific surface area of at least 4000 cm²/g, when using it as a cement component.

Throughout the study, over the course of one year, none of the samples exhibited a decrease in the compressive strength, associated with the possible negative impact of the silica-alkali reaction. However, taking into account the results of previous studies (17),



Rys. 5. Szybkość wydzielania ciepła i jego sumaryczna ilość dla badanych cementów, w zależności od powierzchni właściwej dodawanej stłuczki szklanej
 Fig. 5. A comparison of the rate of heat evolution and the total heat evolved as a function of time for all of the binders used in the study, based on the specific surface area of the waste glass cullet

niał wpływu na długość okresu indukcji i kształt krzywej kalorymetrycznej. Intensywność wydzielania ciepła w maksimum głównego efektu termicznego dla spoiw zawierających stłuczke była mniejsza od cementu wzorcowego, co wynika z mniejszej zawartości klinkieru. Wyjątek stanowiło spoiwo zawierające 5% szkła o powierzchni właściwej 5000 cm²/g – w tym przypadku nie stwierdzono zmniejszenia szybkości i ilości wydzielonego ciepła. Można przypuszczać, że stłuczka o tak dużym rozdrobieniu przyczynia się do poprawy procesu hydratacji faz klinkierowych, pełniąc funkcję zarodków krystalizacji.

Porównując cementy zawierające taką samą ilość mielonej stłuczki szklanej, ale o różnej powierzchni właściwej [rysunek 5], nie stwierdzono większych różnic w kształcie krzywych szybkości wydzielania ciepła, pomijając wspomniany wcześniej cement P5C. W przypadku cementów z dodatkiem 35% stłuczki występuje jednak różnica w całkowitej ilości wydzielonego ciepła hydratacji, które jest nieznacznie mniejsze w przypadku próbki zawierającej szkło o najmniejszej powierzchni właściwej [3000 cm²/g]. Może to teoretycznie potwierdzać stwierdzoną w badaniach wytrzymałości, zwiększoną aktywność stłuczki o większym stopniu rozdrobnienia.

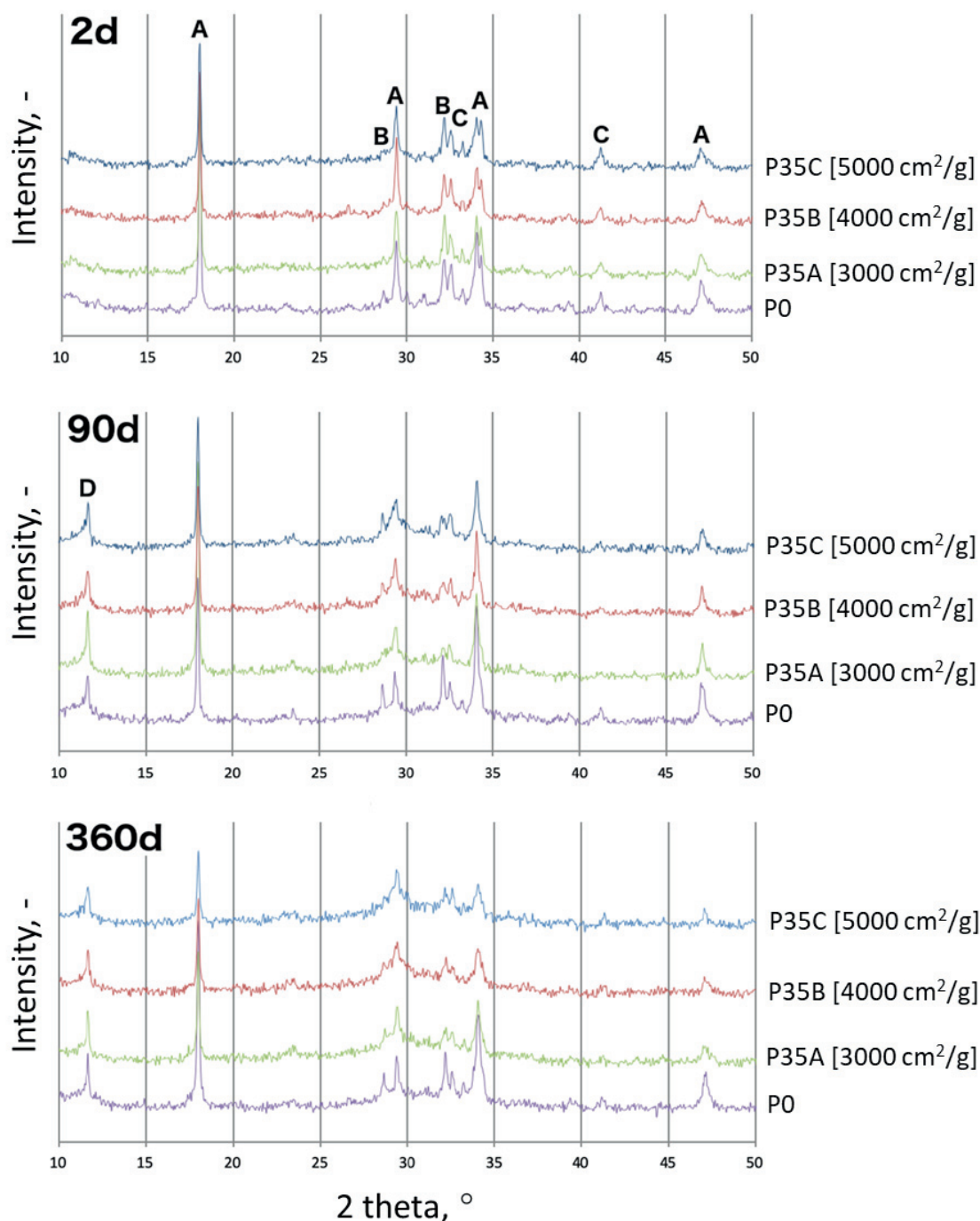
Na rysunku 6 pokazano dyfraktogramy próbek zaczynów z cementu wzorcowego P0 oraz z cementów, w których 35% klinkieru zastąpiono mieloną stłuczka szklaną o powierzchni właściwej: 3000 [P35A], 4000 [P35B] i 5000 cm²/g [P35C], po 2, 90 i 360 dniach hydratacji. Analiza rentgenograficzna wykazała w próbkach występowanie portlandytu, uwodnionych krzemianów wapnia, nieprzereagowanego krzemianu dwuwapniowego oraz – po 90 i więcej dniach – karboglinianów, które powstały w wyniku reakcji glinianów z występującym w powietrzu dwutlenkiem węgla.

it would be advisable to continue the measurements for a longer time period.

Figure 4 shows the results of calorimetric measurements of cements used in the study. The addition of ground waste glass cullet did not affect the length of the induction period or the shape of the calorimetric curve. The amount of heat evolved in the third stage of hydration of the cullet-containing binders was proportionally lower than for the reference cement, which is obvious due to the lower content of clinker, resulting from the addition of glass. The only exception was the binder containing 5% of the finest glass cullet [5000 cm²/g], for which no decrease in the rate or amount of heat evolved was observed. This suggests that fine cullet grains, when added in small amounts, increase the hydration rate of clinker phases - perhaps acting as nucleating agents. However, further research are required to confirm this hypothesis.

Comparing the cements containing the same amount of ground waste glass cullet, but with a different specific surface area [Fig. 5], no significant differences were observed in the course of the heat evolution rate curves, excluding the aforementioned P5C sample. However, in the case of cements with the 35% addition of cullet, the value of the cumulative heat of hydration was slightly lower for the sample containing the coarsest glass waste [3000 cm²/g]. This may confirm the correlation between the reactivity of the cullet and its fineness degree, observed in the strength tests.

Figure 6 shows the XRD patterns of the pastes made with the use of the reference cement P0 and the cements in which 35% of clinker was substituted with the ground waste glass cullet, of the specific surface area of: 3000 [P35A], 4000 [P35B] and 5000 cm²/g [P35C]. The analysis' performed after 2, 90 and 360 days of curing reported the presence of portlandite, calcium silicate hydrates, unreacted



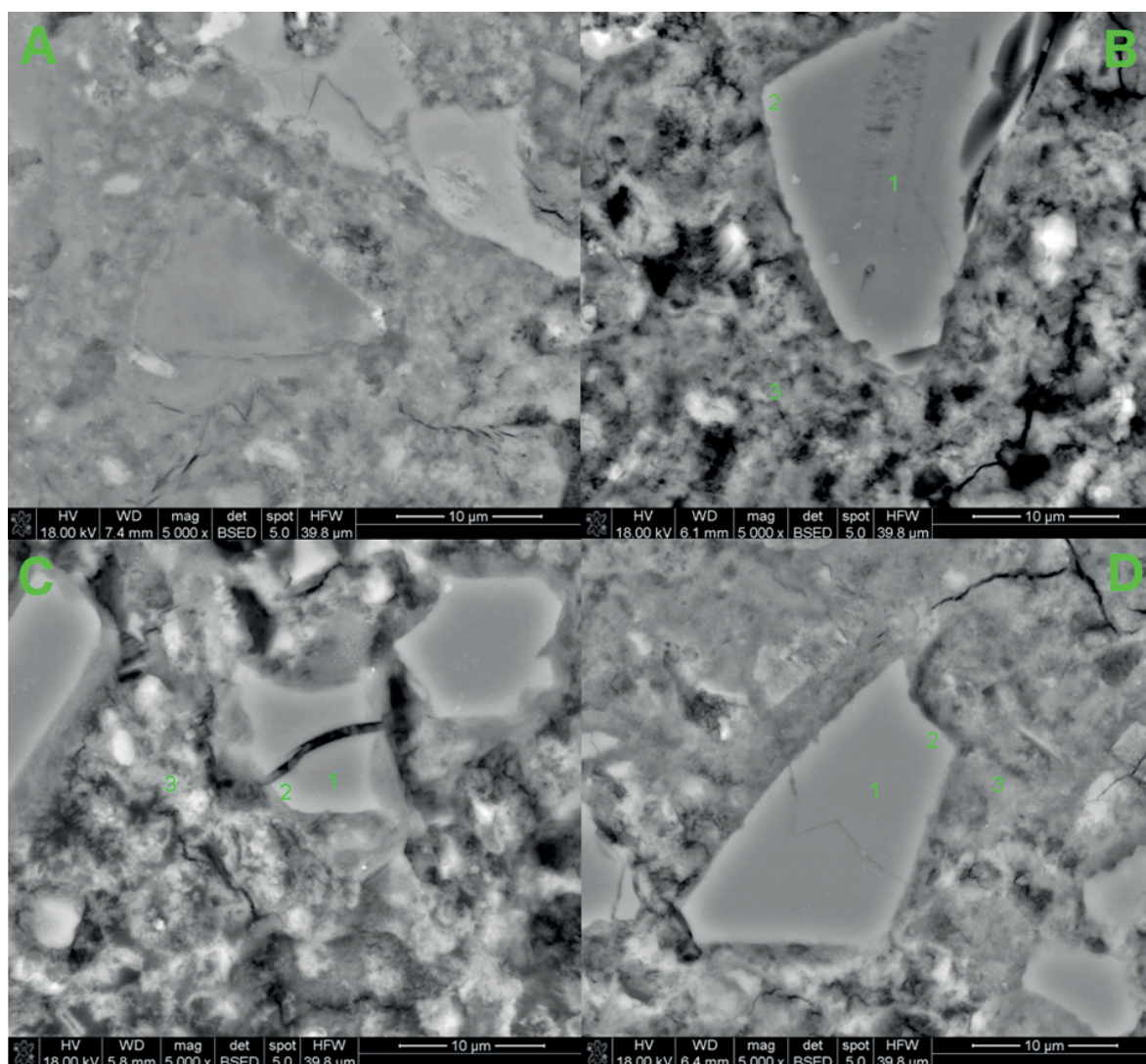
Rys. 6. Dyfraktogramy próbek zaczynów: P0, P35A, P35B i P35C po 2, 90 i 360 dniach dojrzewania; A – portlandyt, B – uwodnione krzemiany wapnia, C – krzemian dwuwapniowy, D – karbogliniany

Fig. 6. XRD patterns of the selected hardened pastes: P0, P35A, P35B and P35C after 2, 90 and 360 days of curing; A – calcium hydroxide, B – calcium silicate hydrates, C – dicalcium silicate, D – carboaluminates

Po dwóch dniach hydratacji dyfraktogramy zaczynów różnią się nieznacznie. Widoczne jest bardzo małe podniesienie tła we wszystkich próbkach w przedziale kątowym $28 \div 35^\circ 2\theta$, świadczące o występowaniu amorficznej fazy C-S-H. Ponadto, w próbkach ze stłuczką szklaną, tło jest nieznacznie wyższe w całym zakresie kątów, co związane jest z zawartością szkła w spoiwie. Największą różnicą w dyfraktogramach jest mniejsza intensywność refleksów portlandytu w próbkach zawierających dodatek stłuczki szklanej. Świadczy to o mniejszej zawartości $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ze względu na mniejszy udział faz klinkierowych w cemencie. Po tak krótkim czasie nie występują jednak różnice intensywności głównych refleksów

dicalcium silicate and - after 90 and more days - carboaluminates, formed as a result of the reaction of aluminates with carbon dioxide present in the air.

After two days of curing, there were no significant differences between the patterns. A slight background hump in the range of $28 \div 35^\circ 2\theta$ was observed for all of the samples, indicating the presence of the amorphous C-S-H phase. Additionally, for the samples containing the cullet, the background was slightly elevated across the entire spectrum, due to the presence of glassy phase in the binder. The most significant difference between the XRD patterns



Rys. 7. Przykładowa mikrostruktura próbek zacyńów po 28 dniach dojrzewania: A – zacyń referencyjny P0, B – zacyń z dodatkiem słućzki, 3000 cm²/g [P35A], C – zacyń z dodatkiem słućzki, 4000 cm²/g [P35B], D – zacyń z dodatkiem słućzki, 5000 cm²/g [P35C]

Fig. 7. Typical SEM micrographs of selected hardened pastes after 28 days of curing: A – reference paste [P0], B – paste containing glass cullet, 3000 cm²/g [P35A], C – paste containing glass cullet, 4000 cm²/g [P35B], D – paste containing glass cullet, 5000 cm²/g [P35C]

portlandytu w przypadku próbek, zawierających słućzkę o róźnej powierzchni właćciwej. Po 90 dniach widać dalsze podniesienie tła w zakresie kątów $2\theta \pm 35^\circ$, świadczące o powstawaniu amorficznej fazy C-S-H.

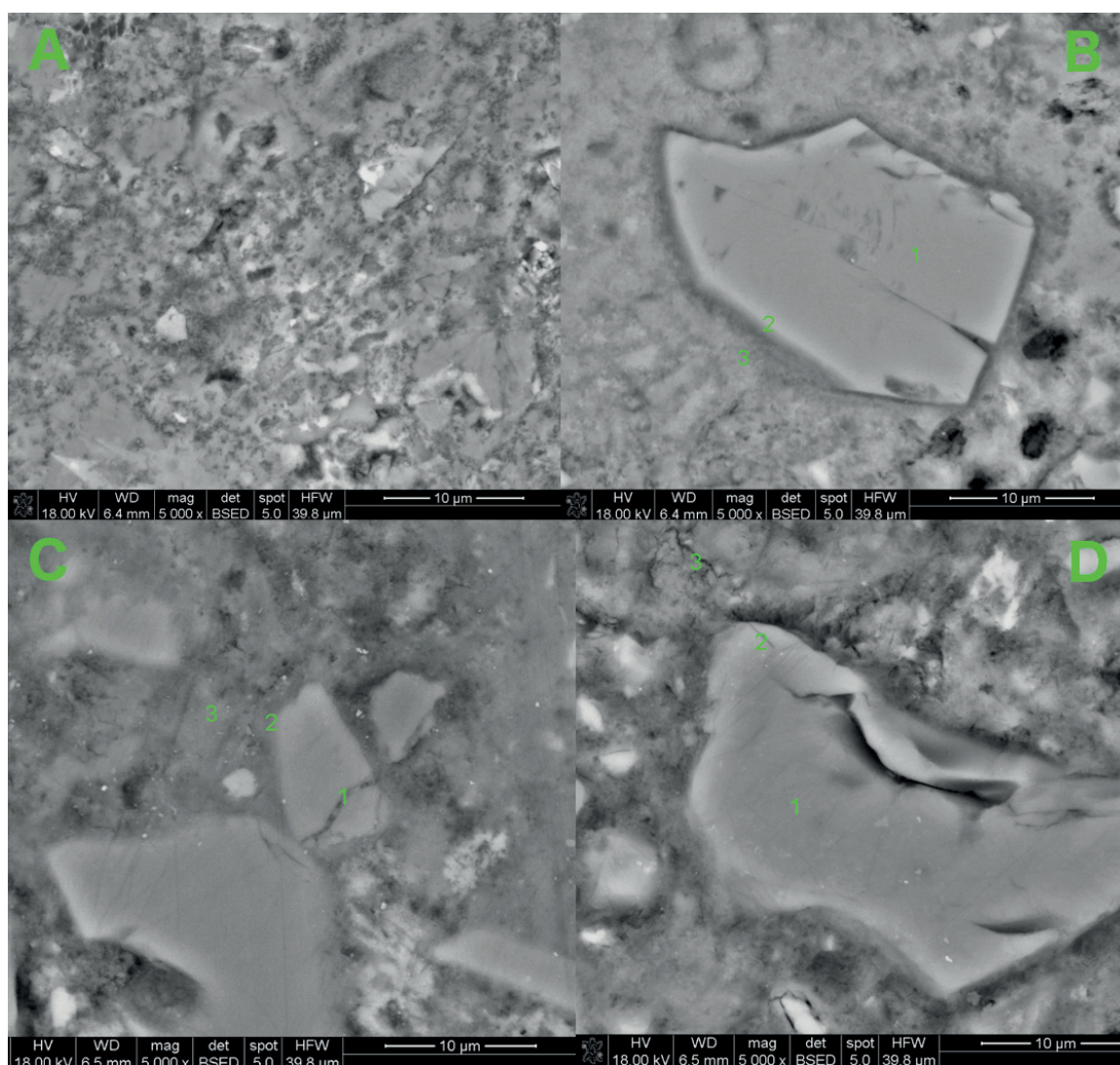
Najwlejsza róźnica widoczna jest na dyfraktogramach zacyńów po 360 dniach hydratacji. Refleksy portlandytu w próbkach zawierających dodatek mielonej słućzki szklanej mają znacznie mniejszą intensywność, niź w zacyńie w wzorcowego cementu CEM I 42,5 R. Świadczy to o zajściu reakcji pucolanowej, w wyniku której wodorotlenek wapnia został częściowo związany, przez uwolnioną wskutek hydrolizy szkła aktywną krzemionkę.

Na rysunku 7 pokazano przykładowe obrazy mikrostruktury próbek zacyńów z cementu referencyjnego (A) oraz spoiw, w których słućzka szklana o powierzchni kolejno: 3000 cm²/g (B), 4000 cm²/g (C) i 5000 cm²/g (D), wynosiła 35%. Jest to mikrostruktura próbek, po 28 dniach dojrzewania pod skaningowym mikroskopem elektronowym. Wykonano także mikroanalizy rentgenowskie mikroobszarów oznaczonych punktami. Badano gólwne granice

was the intensity of the portlandite peaks, which was lower for the samples containing the cullet (the “dilution effect”). After such a short time, however, there were no differences in the intensity of the main portlandite peaks between the samples containing the pozzolan of a various specific surface area. After 90 days, a further elevation of the background was observed in the range of $2\theta \pm 35^\circ$, which proves the formation of additional amorphous C-S-H phase.

The most important results were obtained for the samples analyzed after 360 days of curing. The portlandite reflections in the XRD patterns of the samples containing the addition of ground waste glass cullet have a significantly lower intensity than those in the reference sample of CEM I 42.5 R cement. This clearly shows that the pozzolanic reaction took place and, as a result, the calcium hydroxide was bound by the active silica released in the effect of glass hydrolysis.

Figure 7 shows the typical microstructure of the reference cement paste [A] and the pastes containing 35% of ground waste glass



Rys. 8. Przykładowa mikrostruktura próbek zaczynów po 180 dniach dojrzewania: A – zaczyn wzorcowy [P0], B – zaczyn z dodatkiem stłuczki, 3000 cm²/g [P35A], C – zaczyn z dodatkiem stłuczki, 4000 cm²/g [P35B], D – zaczyn z dodatkiem stłuczki, 5000 cm²/g [P35C]

Fig. 8. Typical SEM micrographs of selected hardened pastes after 180 days of curing: A – reference paste [P0], B – paste containing glass cullet, 3000 cm²/g [P35A], C – paste containing glass cullet, 4000 cm²/g [P35B], D – paste containing glass cullet, 5000 cm²/g [P35C]

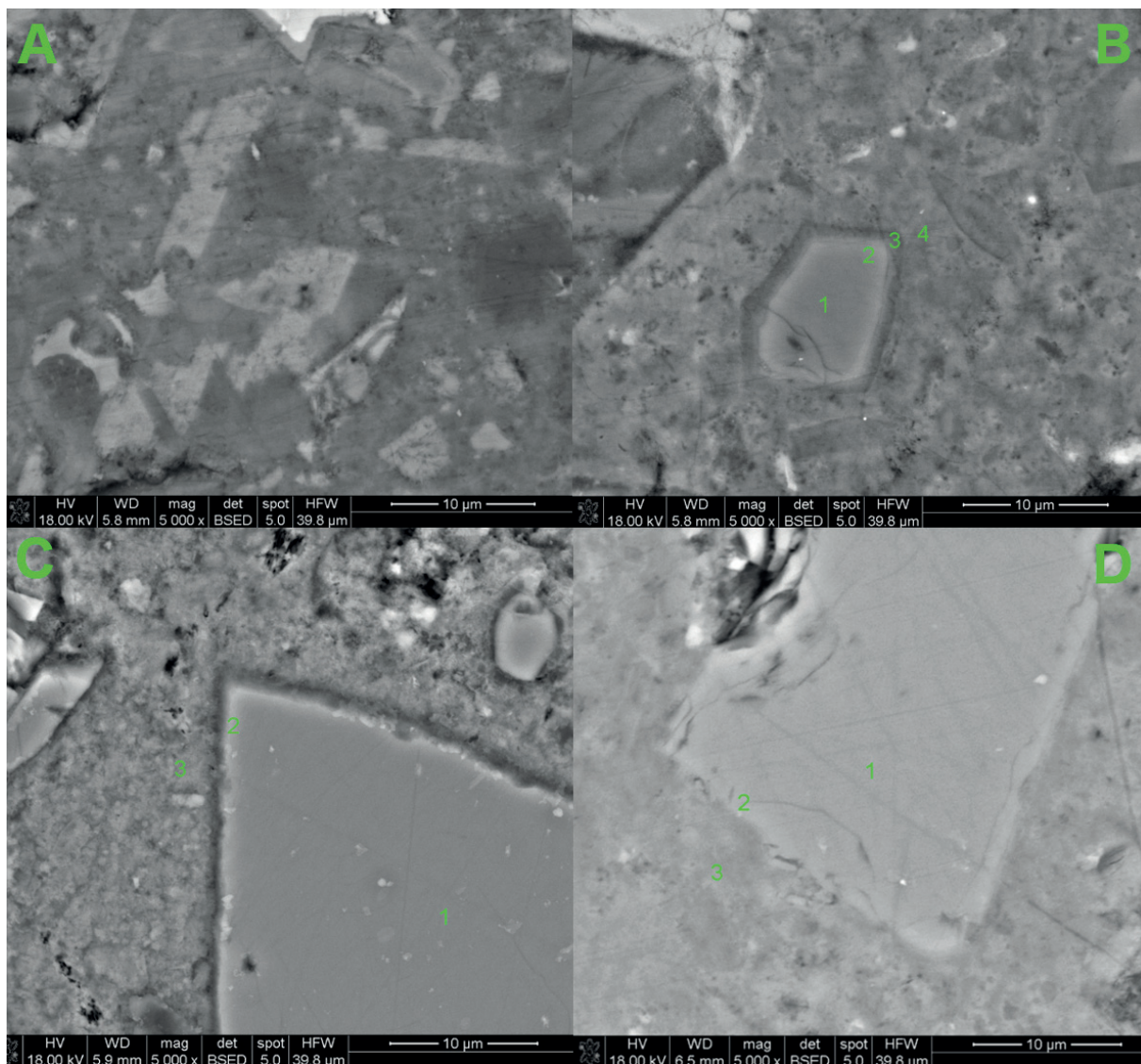
ziaren szkła z matrycą cementową, aby ocenić stopień ich przereagowania. Głównym produktem hydratacji we wszystkich próbkach była amorficzna faza C-S-H. Mikrostruktura próbki referencyjnej miała lepszy stopień upakowania, niż próbek z dodatkiem stłuczki.

Wokół ziaren szkła nie widać otoczek hydratacyjnych, chociaż w przypadku próbki zawierającej szkło zmielone do powierzchni 5000 cm²/g widoczne jest lokalne zagęszczenie mikrostruktury i zwiększenie stężenia jonów sodu, co może świadczyć o wczesnym etapie reakcji puzolanowej.

Obserwacje tych samych zaczynów po 180 dniach dojrzewania wykazały, że wraz z postępem hydratacji wzrosła zwartość fazy C-S-H i zmniejszyła się porowatość obu próbek [rys. 8]. Stwierdzono pojawienie się dobrze widocznych otoczek hydratacyjnych wokół ziaren szkła, a granice ziarno-zaczyn stały się mniej wyraźne. Wykonano mikroanalizę rentgenowską w mikroobszarach w celu zbadania ich składu. W większości przypadków bezpośrednio przy ziarnach szkła dominowały produkty hydratacji o stosunku C/S zbliżonym do 1, a wraz z oddalaniem się od nich faza C-S-H stawała

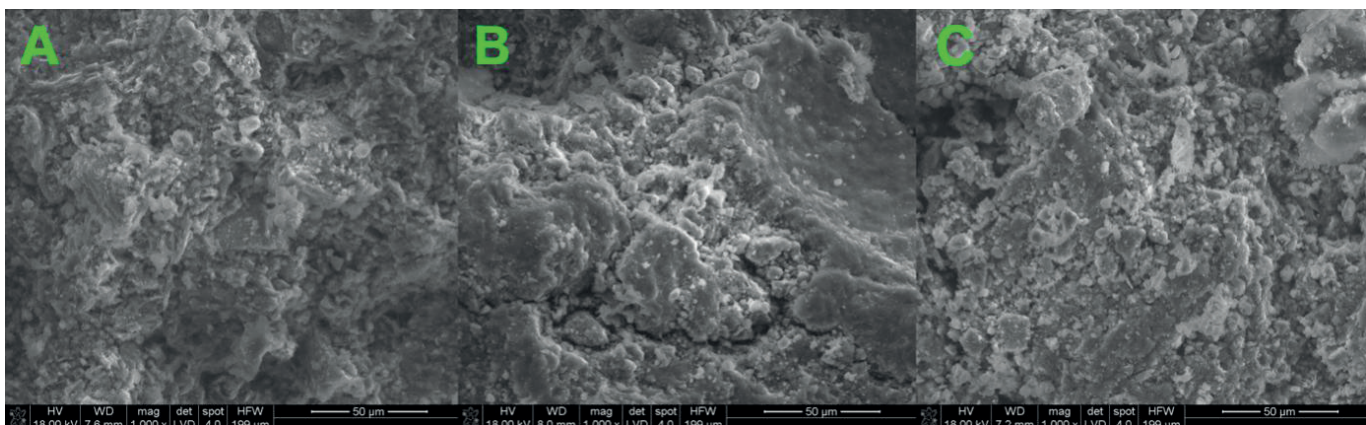
cullet with the specific surface area of: 3000 cm²/g [B], 4000 cm²/g [C] and 5000 cm²/g [D], observed under a scanning electron microscope [SEM] after 28 days of curing. The observations were focused on the boundary between the matrix and the glass grains, in order to assess the degree of the pozzolanic reaction. The main hydration product was the amorphous C-S-H phase. The microstructure of the reference sample was clearly more compact than that of the samples with the cullet addition. There were no shells of hydrates present around the glass grains, although in the case of the sample containing the finest cullet [5000 cm²/g], local structure densification and an increase in sodium ion concentration in the EDS analysis were observed, which may indicate an early stage of the pozzolanic reaction.

Observations of the same pastes after 180 days of curing revealed that with the progress of hydration, the microstructure of all of the samples became more dense and less porous [Fig. 8]. The glass cullet grains were surrounded by a clearly visible shell of hydration products and the grain-matrix boundaries became less distinct.



Rys. 9. Przykładowa mikrostruktura próbek zaczynów po 360 dniach dojrzewania: A – zaczyn referencyjny [P0], B – zaczyn z dodatkiem stłuczki, 3000 cm²/g [P35A], C – zaczyn z dodatkiem stłuczki, 4000 cm²/g [P35B], D – zaczyn z dodatkiem stłuczki, 5000 cm²/g [P35C]

Fig. 9. Typical SEM micrographs of selected hardened pastes after 360 days of curing: A – reference paste [P0], B – paste containing glass cullet, 3000 cm²/g [P35A], C – paste containing glass cullet, 4000 cm²/g [P35B], D – paste containing glass cullet, 5000 cm²/g [P35C]



Rys. 10. Przykładowe obrazy mikrostruktury przełamów: A – zaczynu z dodatkiem stłuczki o pow. 3000 cm²/g [P35A], B – zaczynu z dodatkiem stłuczki o pow. 4000 cm²/g [P35B], C – zaczynu z dodatkiem stłuczki o pow. 5000 cm²/g [P35C] po 7 dniach dojrzewania

Fig. 10. Typical SEM micrographs of selected hardened pastes after 7 days of curing: A – paste containing glass cullet, 3000 cm²/g [P35A], B – paste containing glass cullet, 4000 cm²/g [P35B], C – paste containing glass cullet, 5000 cm²/g [P35C]

się mniej bogata w krzem. Lokalnie odnotowano podwyższoną zawartość sodu. Wszystko to świadczy o rozpuszczaniu stłuczki szklanej i zachodzącej reakcji pucolanowej. Miała ona niewątpliwie wpływ na wyniki badań wytrzymałości, a powinno również zwiększać trwałość i odporność korozyjną próbek, w związku z ich mniejszą nasiąkliwością. Potwierdzenie tej hipotezy wymaga jednak przeprowadzenia dalszych badań w roztworach korozyjnych.

Po 360 dniach dojrzewania mikrostruktura próbek ulega dalszemu zagęszczeniu. Widoczny jest wzrost otoczek hydratacyjnych wokół ziaren szkła [rys. 9].

Oprócz zglądów dokonano obserwacji przełamów próbek zaczynów po 7 dniach dojrzewania [rys. 10]. Potwierdziły one, że głównym produktem hydratacji po krótkim okresie jest amorficzna faza C-S-H. Stwierdzono, że powierzchnię widocznych ziaren szkła pokrywały dobrze z nią związane produkty hydratacji, które nie uległy oderwaniu podczas przełamywania próbek. Pozwala to wnioskować, że szkło bierze udział w reakcji hydratacji już we wczesnym etapie. Najbardziej zagęszczona była mikrostruktura próbki zawierającej stłuczkę zmieloną do 5000 cm²/g, co potwierdza, że im drobniejsze są ziarna szkła, tym większa jest ich reaktywność.

4. Podsumowanie i wnioski

- Mielona stłuczka szklana dodana do cementu, z którego wykonano badane zaczyny i zaprawy, wykazała właściwości pucolanowe. Świadczy o tym: powstawanie widocznych pod skaningowym mikroskopem elektronowym otoczek hydratacyjnych wokół ziaren szkła, po 180 dniach dojrzewania. Dowodem jest także sód w produktach hydratacji, pochodzący z rozpuszczonego szkła oraz zmniejszenie intensywności refleksów portlandytu na dyfraktogramach zaczynu zawierającego 35% stłuczki, już po 90 dniach dojrzewania.
- Wytrzymałość na ściskanie zapraw wykonanych z cementów z dodatkiem mielonej stłuczki szklanej o powierzchni właściwej 4000 i 5000 cm²/g była większa, niż zaprawy normowej z cementu wzorcowego CEM I 42,5R. Po 28 dniach wytrzymałość próbek zawierających 5% stłuczki sięgały 50,4 MPa, a w przypadku 35% 44,6 MPa. Oznacza to, że spoiwo takie nadaje się do zastosowań konstrukcyjnych. Występuje jednak typowy dla cementów z dodatkami pucolanowymi spadek wytrzymałości wczesnej zapraw.
- Stopień zmielenia stłuczki szklanej ma duży wpływ na jej aktywność – początek reakcji pucolanowej w przypadku szkła o powierzchni właściwej 5000 cm²/g występuje już po 28 dniach, podczas gdy dla stłuczki zmielonej do 3000 cm²/g reakcja ta zachodzi bardzo powoli, w związku z czym próbki zawierające spoiwo z jej dodatkiem osiągnęły niższą wytrzymałość na od zaprawy referencyjnej, nawet po 360 dniach.
- Zastąpienie części klinkieru portlandzkiego w cemencie mieloną stłuczką szklaną powoduje zmniejszenie ciepła hydratacji. Wyjątek stanowił cement zawierający 5% stłuczki szklanej

X-ray microanalysis was performed to investigate the elemental composition. In most cases, the hydration products in the immediate surroundings of the glass grains were characterized by the C/S ratio close to 1, while further towards the cement matrix, the C-S-H phase became less rich in silicon. Increased sodium content was locally observed. All this testifies the dissolution of the glass cullet and the pozzolanic reaction, taking place. It had an unquestionable impact on the results of the compressive strength measurements, but it should also contribute to increasing the durability and corrosion resistance of the samples, due to the reduction in their sorptivity. However, the confirmation of this hypothesis requires conducting further studies in corrosive environments.

After 360 days of curing, the microstructure of the samples was further densified. The growth of hydration shells around the glass grains was observed [Fig. 9].

Apart from investigations on polished sections, the observations were conducted on fractures of the pastes after 7 days of curing [Fig. 10]. They confirmed that the main product of short-time hydration was the amorphous C-S-H phase. It was determined that the surface of the visible glass cullet grains was covered with well-bound hydration products, that did not break away when crushing the samples. This allows the conclusion that waste glass cullet takes a part in the hydration reaction at an early stage. The microstructure of the sample containing the cullet milled to 5000 cm²/g was the most compact, which confirms that the finer the glass grains, the greater their reactivity.

4. Summary and conclusions

- Ground waste glass cullet, introduced into the mortars and pastes as a component of cement, exhibited pozzolanic properties evidenced by: the shells of hydrates formed around the glass particles (observed with SEM after 180 days of curing), the presence of alkali detected in the hydration products during spectroscopic analysis and the reduction in the intensity of portlandite peaks on the diffraction patterns of the pastes containing 35% of cullet after 90 and more days of curing.
- The long-term compressive strength of mortars utilizing ground waste glass cullet with the specific surface area of 4000 and 5000 cm²/g has increased, compared to the reference sample. After 28 days of curing, the maximum values reached 50.4 MPa for the mortars containing 5% of cullet and 44.6 MPa for those containing 35%, which means that the modified cement is suitable for structural applications. However, a decrease in the early compressive strength of the composites was observed, which is typical for cements with pozzolanic additives.
- The degree of grinding has a significant impact on the activity of waste glass cullet. The first signs of the pozzolanic reaction in the case of the cullet with the specific surface of 5000 cm²/g were observed after only 7 days, whereas for the cullet ground to 3000 cm²/g, the reaction was delayed and, as a result, the samples containing its addition achieved compressive strength values lower than the reference mortar, even after 360 days.

- o powierzchni właściwej 5000 cm²/g, w przypadku którego nie stwierdzono spadku ilości i szybkości wydzielania ciepła. Pozwala to sądzić, że szkło w niewielkich ilościach przyczynia się do zwiększenia szybkości procesu hydratacji faz klinkierowych – być może pełniąc rolę zarodków krystalizacji. Potwierdzenie tej hipotezy wymaga jednak przeprowadzenia dalszych badań.
- W toku prowadzonych prac nie stwierdzono niekorzystnego wpływu reakcji wodorotlenków sodu i potasu z aktywną krzemionką na wytrzymałość i mikrostrukturę zapraw i zaczynów. Prawdopodobnie wiąże się to z dużą powierzchnią właściwą – co najmniej 3000 cm²/g, do jakiej została zmielona stłuczka szklana. W świetle doniesień literaturowych (17) niezbędne jest jednak przeprowadzenie dłuższych badań w celu weryfikacji, czy reakcja taka nie zachodzi z dużym opóźnieniem, po okresie dłuższym od roku.
 - Z uwagi na dużą zawartość sodu i potasu w stłuczce szklanej, niezbędne jest wykonanie dodatkowych badań w środowiskach korozyjnych, w celu określenia wpływu mielonego szkła na trwałość zapraw i betonów, szczególnie w kruszywach zawierających aktywną krzemionkę.
 - Jest możliwość potencjalnego wykorzystania stłuczki szklanej jako składnika głównego cementu, bez negatywnego wpływu na jego właściwości.
- Replacing part of the Portland clinker with ground waste glass cullet results in a reduction of the hydration heat of cements, the so-called “dilution effect”. The only exception was the binder containing 5% of cullet with a specific surface area of 5000 cm²/g, for which no decrease in the amount or rate of heat released was observed. This suggests that the cullet grains, when added in small amounts, increase the hydration rate of clinker phases - perhaps acting as nucleating agents. However, further research is required to confirm this hypothesis.
 - In the course of the study, no negative effect of the alkali-silica reaction [ASR] on the strength and microstructure of mortars and pastes was observed, probably due to the fact that the glass cullet was finely ground [over 3000 cm²/g]. However, in the light of literature reports (17), it is necessary to conduct a longer study to verify if such a reaction does not occur with a significant delay, after more than a year.
 - Due to the high alkali content of the waste glass cullet, it is necessary to perform additional tests in corrosive environments to determine the impact of ground cullet on the durability of mortars and concretes, especially with aggregates containing active silica.
 - Waste glass cullet can be potentially used as a main component of Portland cements without adversely affecting their properties.

Możliwość zastosowania stłuczki szklanej jako nieklinkierowego składnika cementów może rozwiązać problem wielu krajów związanych z nadmierną ilością składowanego na wysypiskach śmieci kolorowego szkła. Pozwoliłoby to również ograniczyć produkcję samego klinkieru portlandzkiego i związaną z nią emisję CO₂, co stanowi istotną korzyść z punktu widzenia ochrony środowiska.

The possible use of waste glass cullet as a non-clinker component of Portland cements can solve the problem affecting many countries related to the excessive amount of glass waste dumped in landfills. It would also allow to reduce the production of Portland clinker itself and lower the associated CO₂ emissions, which is an important environmental benefit.

Literatura / References

1. T. Jaworski, Aspekt środowiskowy zwiększania udziału stłuczki szklanej we wsadzie do produkcji szkła oraz inne propozycje jej zagospodarowania, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, **14**, 64–69 (2012).
2. P. Kardaś, Recykling opakowań szklanych. Stłuczka poszukiwanym towarem, *Świat szkła*, 6–9 (2005).
3. A. Kuśnierz, Stłuczka szklana. Kłopotliwy odpad czy cenny surowiec?, *Świat szkła*, **16**(1), 40–43 (2011).
4. B. Sordoń-Kulibaba, Zagospodarowanie odpadów szkła i opakowań szklanych, *Szkło i Ceramika*, **59**(4), 15–17 (2008).
5. https://stat.gov.pl/files/gfx/portalinformacyjny/pl/defaultaktualnosci/6338/6/1/1/gospodarka_odpadami_komunalnymi_na_poziomie_gmin_i_rgok-raport.pdf (accessed: 01.12.2020r.).
6. W. Kurdowski, *Chemistry of Cement and Concrete*, Springer, Dodrecht (2014).
7. Ł. Gołek, A. Guła, Effect of the alkali-activated binder on plant growth. *Cem. Wapno Beton*, **25**(3), 242-254 (2020).
8. R.G. Pike, D. Hubbard, E.S. Newman, Silicate glasses in the study of alkali aggregate reaction, *High Res. Board Bull.* **275**, 39–44 (1960).
9. K. Skoczylas, T. Rucińska, Strength and durability of cement mortars containing nanosilica and waste glass fine aggregate. *Cem. Wapno Beton*, **23**(3), 206-215 (2018).

10. C.D. Johnston, Waste glass as coarse aggregate for concrete, *J. Test Eval*, **2**(5), 344–350 (1974).
11. C. Shi, Y. Wu, C. Riefler, H. Wang, Characteristics and pozzolanic reactivity of glass powders, *Cem. Concr. Res.*, **35**, 987–993 (2005).
12. A. Shayan, A. Xu, Performance of glass powder as a pozzolanic material - a field trial on concrete slabs, *Cem. Concr. Res.*, **36**(2), 457–468 (2006).
13. Y. Shao, T. Lefort, S. Moras, D. Rodriguez, Studies on concrete containing ground waste glass, *Cem. Concr. Res.*, **30**(1), 91–100 (2000).
14. J. Deja, Ł. Gołek, Ł. Kołodziej, Application of glass cullet in binder production, *Cem. Wapno Beton*, **16**, 349-354 (2011).
15. P. Walczak, J. Małolepszy, M. Reben, P. Szymański, K. Rzepa, Utilization of waste glass in autoclaved aerated concrete, *Procedia Eng.*, **122**, 302 – 309 (2015).
16. Ł. Gołek, E. Kapeluszná, Zastosowanie stuczki szklanej i popiołów fluidalnych do produkcji spoiw, *Świat Szkła*, **5**(18), 42-44 (2013).
17. Ł. Gołek, Glass powder and high-calcium fly ash based binders - long term examinations, *J. Clean. Prod.*, **220**, 493-506 (2019).
18. R. Kondo, Fundamental study on the manufacture of slag cement, Ph. D. Thesis in Tokyo Institute of Technology (1958).