

废玻璃粉的严格审查： 在水泥基材料和建筑产品中的多重利用

段志舜, 吕金洪, 潘振华

所属单位: 马来西亚土木工程系

摘要: 鉴于对不当废物处理和资源保护的关注, 自1963年以来, 建筑材料中的废弃玻璃的回收工作已广泛开展起来。在过去的十年里, 尽管有100多篇与微米级玻璃粉(GP)的使用有关的论文发表, 但并没有对水泥基材料和建筑产品的所有实际应用的全面回顾。因此, 本文提供了关于在水泥基和扩展建筑材料中使用GP的互动和影响的知识体系的总结。本综述的结论是, GP是一种创新的、有前途的生态补充性水泥材料。此外, GP的使用被证明是有益的, 可作为土工聚合物的前体, 并适合于制造生态水泥、人工轻质骨料和复合相变材料。GP的多种应用被认为是朝向废玻璃回收作为可持续建筑材料和整体改善行业的一个重要步骤。

关键词: 玻璃; 玻璃粉; 建筑材料; 回收废物管理

A Critical Review of Waste Glass Powder: Multiple Roles of Utilization in Cement-based Materials and Construction Products

Chi-Sun Duan, Kim-Hung Lu, Zhen-Hua Poon

Affiliation: Department of Civil Engineering, Malaysia

Abstract: In light of concerns relating to improper waste disposal and resources preservation, reclamation of the discarded glass in construction materials had been extensively carried out since 1963. In the past decade, although more than 100 papers associated with the use of glass powder (GP) in the micron level scale were published, comprehensive review of all practical applications in cement-based materials and construction products is not available. This paper therefore provides a summary of the body of knowledge on the interaction and effects of using GP in cement-based and extended construction materials. This review concludes that GP is an innovative and promising eco-supplementary cementitious material. Beyond that, use of GP is demonstrated to be potentially beneficial as a precursor in geopolymer and suitable for manufacturing eco-cement, artificial lightweight aggregate and composite phase change material. The multiple applications of GP are seen as an important step towards waste glass recycling as a sustainable construction material and for the overall betterment of the industry.

Keywords: Glass; Glass powder; Construction materials; Recycling Waste management

引言:

玻璃是最古老的人造材料之一。它以多种形式生产, 包括包装或容器玻璃、平板玻璃、灯泡玻璃和阴极射线管玻璃, 所有这些玻璃在其生产形式下的寿命都是有限的。玻璃是全球最通用的材料之一, 因为它具有优良的特性, 如光学透明度、化学惰性、高内在强度和低渗透性。尽管理论上玻璃可以完全回收, 但在满足玻璃再制造的质量标准方面仍有限制。因此, 不可回收的部分通

常被丢弃, 并在垃圾填埋场处理。估计全世界每年填埋的玻璃量约为2亿吨, 回收率非常低。广泛应用于饮料瓶的钠钙玻璃, 占玻璃废弃总量的80%以上。

在香港, 废玻璃饮料瓶是一种主要的固体废物类型。尽管公众对城市垃圾分类收集给予了更多关注, 但废玻璃饮料瓶的回收率仍然很低(低于10%)。由于商业价值低, 香港的废玻璃饮料瓶大多被填埋, 而不是收集起来进行回收。据估计, 如果废物量继续按目前的水平增加,

到2030年,香港的堆填区将逐一耗尽。因此,对香港来说,回收更多的玻璃废料是至关重要的。

在建筑业中回收废玻璃不仅可以减少垃圾填埋场的负担,而且对保护资源和减少碳足迹有重大贡献。第一个关于利用废玻璃作为建筑材料的研究是在1963年进行的。作者将废弃的玻璃变成可使用的玻璃碎片,用于制作墙板。此后,对建筑材料中的废玻璃再利用进行了广泛的研究。从这些研究中,值得注意的发现是,回收的玻璃渣可以作为建筑业的可持续供应骨料。然而,在将玻璃渣用作水泥砂浆和混凝土的粗骨料和/或细骨料的应用中,也发现了缺点和挑战:i)混凝土的可操作性和强度受到不利影响,ii)发生破坏性的碱-硅反应(ASR)扩展。

Park等人报告说,含有废玻璃作为细骨料的混凝土的抗压、抗拉和抗折强度随着废玻璃混合比例的增加而呈现出下降的趋势。Topçu和Canbaz发现,抗压、抗折和间接抗拉强度随着混凝土混合物中作为粗骨料的废玻璃含量的增加而有下降的趋势。波特兰水泥中的碱和骨料中的二氧化硅之间的化学反应会形成硅胶,这不仅会在膨胀时造成裂缝,而且还会削弱混凝土,缩短其寿命。最近,人们开展了抑制混凝土中ASR膨胀的研究,并找到了回收废玻璃的方法。

这种限制为通过进一步研磨成粉末状来使用废玻璃的研究带来了机会,它很快就被接受了。一般来说,机械研磨的玻璃粉(GP)具有角形和尖锐的边缘,颗粒大小低于 $600\mu\text{m}$ 。与普通波特兰水泥颗粒相比,这些GP颗粒具有更高的长宽比和更平滑的质地。它们由大约70%的 SiO_2 、13%的 Na_2O 、10%的 CaO 组成,并且是无定形结构,这使它们能够在高碱度环境中容易溶解,并在水泥混凝土中发挥活性掺合料的作用。在某些情况下,GP还被用作土工聚合物的前体,以开发无水泥的材料,并作为硅灰的替代品或补充,这大大提高了成本效益。利用GP的其他有趣的应用包括制造轻质骨料(LWA)和复合相变材料(PCM),这些材料利用了玻璃的相变能力。

随着可持续发展成为世界各地建筑业的优先事项,回收废物以生产生态友好的水泥基或无水泥的建筑材料的潜力得到了更大的重视。为了给废玻璃的回收和利用提供全面和实用的指导,本文的结构是回顾GP在普通建筑材料中的利用可能性,如水泥混凝土、水泥基砌块和砖、聚合物复合材料、碱活性材料、轻质骨料等,这突出了GP作为一种可持续材料的多样性。

含有GP的砂浆和混凝土的性能

新鲜特性

GP颗粒的基本物理特性,如吸水率、形态和颗粒

大小可能会大大影响砂浆和混凝土的新鲜特性。Lu等人报告说,当采用相对较大的GP颗粒($d_{50}=204\mu\text{m}$)时,流量值明显下降。他们解释说,具有高长径比的大颗粒和不规则形状的GP是导致流动性降低的原因。Schwarz等人使用60%的颗粒细于 $88\mu\text{m}$ 的GP作为水泥替代物,其水平从0%到30%。由于玻璃的非吸收性,观察到流量值的增加,而随着颗粒大小的减少,有利的影响变得不那么明显;平均尺寸超过 $45\mu\text{m}$ 的GP在20%的替代水平中没有造成坍落度值的明显差异。当使用超细GP(约 $800\text{m}^2/\text{kg}$, 88%的颗粒尺寸小于 $10\mu\text{m}$)时,观察到坍落度值较低,不能满足现场试验混凝土板的要求。因此,需要适当选择GP的颗粒大小,以考虑GP的物理特性。当获得对工作性的有利影响时,可以采用它来减少有效需水量或降低水泥含量,以尽量减少热和收缩问题。

硬化性能

Idir等人系统地研究了砂浆的抗压强度随龄期、细度和替代水平的变化情况,将GP的用量从10%增加到40%,通常会降低抗压强度。然而,在28天后观察到GP的沸石反应性,这弥补了稀释效应造成的强度损失。由于粒径减小后,可极大地提高沸石反应,当比表面积增加时,可观察到后期强度的显著增加。然而,对于10%的GP含量,细度和龄期对强度行为的影响是有限的,因为几乎所有的GP颗粒大小都导致了可比的相对强度,在大多数情况下超过0.9。这意味着水泥可以被任何尺寸的10%的GP所取代,而不会明显影响相对强度。

本文分析了从文献中收集的砂浆和混凝土的28天抗压强度,注意到在大多数情况下使用的GP比 $75\mu\text{m}$ 更细。抗压强度通常显示出随着GP替代率的增加而下降的趋势。在相对较高的强度区域(45–80MPa),观察到的下降更为明显。然而,在一些研究中可以观察到例外情况,当替代水平为10%–20%时,这导致了硬化混合物的最高强度。90d的长期抗压强度与28d的抗压强度结果遵循相同的趋势。强度随着GP比例的增加而下降,但由于在较晚的龄期有更明显的沸石效应,其斜率一般比较平滑。

相反,与抗压强度相比,有关GP对抗折强度影响的调查相对有限。大多数报告的28天抗折强度在4–8MPa之间,发现GP对抗折强度有负面影响。然而,少数研究报告称,使用GP后,抗折强度的改善与抗压强度的趋势一致,其中抗折强度可增加40%。由于微观结构可能因沸石反应而致密化,硬化混合物的吸水率被发现下降,而使用GP后密度增加。He等人报告说,在28天之前,弹性模量随着GP含量的增加而明显下降。然而,使用10%和20%的GP,90天后的弹性模量增加了2%。

Taha和Nounu的结论是, GP对弹性模量的影响并不明显, 而制约弹性性能的主要参数被认为是混凝土试件的质量。本文还研究了GP对混凝土蠕变的影响, 发现使用20%的GP可以明显减少蠕变应变, 因为GP增加了高密度CeSeH的体积分数, 具有较高的抗蠕变能力。

耐用性

研究表明, 加入20%–30%的GP作为水泥替代物, 可以减少40%–90%的氯离子渗透率。这可能是由于粉煤灰反应使孔隙细化, 从而降低了氯离子传输的孔隙率和孔隙连通性, 以及氯离子被铝相结合形成弗里德尔盐(C3A–CaCl2–10H2O)。与其他单质材料相比, GP在提高抗氯离子渗透性的孔隙细化能力。GP也有助于提高由于沸石反应而产生的抗硫酸钠侵蚀的能力。然而, 对于高替代率(>50%), 抗硫酸盐能力可能会因水泥的稀释效应而减弱。使用GP作为水泥替代物降低了对硫酸镁的抵抗力, 因为二级CeSeH向硅酸镁水合物(M–S–H)凝胶的转化导致了较弱的结合性能。在碳化方面, 据报道, 由于早期的孔隙率增加以及混凝土中存在较少的可碳化相(即Ca(OH)2), 加入GP后, 抗碳化能力下降。

GP混合混凝土的一个有趣的话题是暴露在火中(高温)后的性能, 因为玻璃可能在600–800℃左右发生相变。Pan等人研究了暴露在高温下的GP改性样品的机械强度, 发现GP在热状态下的熔化对强度的影响很小。另一方面, Lu等人报告说, GP可以改善加热到800℃后冷却的GP改性样品的剩余强度。这是因为融化的GP可以填充孔隙并愈合混凝土中的微裂缝, 与对照组相比, 有助于提高剩余强度。然而, 在600℃–800℃的温度范围内, 玻璃的软化引起了额外的收缩, 是没有GP的对照组的三倍。

由玻璃引起的ASR膨胀被认为与尺寸有很大关系。研究证明, 精细研磨的玻璃颗粒并没有对ASR引起的有害膨胀做出贡献, 事实上还抑制了ASR。一种解释是, 生成的二级CeSeH具有较低的Ca/Si比率, 表现出更好的吸收碱性物质和抑制ASR膨胀的能力。另一种解释是, GP的溶解可以增加孔隙溶液中Si和Na的浓度, 从而导致单硫酸盐的分解, 导致Ca、Al和S的不断释放。根据Chappex和Scrivener的研究, 孔隙溶液中的Al可以被无定形二氧化硅的表面吸收, 并限制其溶解, 以实现ASR反应性。

GP在其他水泥基材料中的利用

含有GP的工程水泥基复合材料

工程水泥基复合材料(ECC)是一种超导纤维增强的水泥基复合材料, 具有高拉伸延展性和抑制裂纹宽度(<100 μm)的能力的独特特征。因此, 它是一种开发自愈性的优秀材料, 由此产生的愈合产物(CeSeH或CaCO3)可以填充和愈合微裂缝。Siad等人研究了由水泥、粉煤灰、纤维、减水剂、水和沙子组成的ECCs的特性。GP(比表面积为382平方米/公斤)被用作粉煤灰的替代品, 其水平为25%、50%、75%和100%。

基本上, 无论替代比例如何, GP都能提高7天抗压强度; 25%的粉煤灰替代水平被认为是最佳用量, 它有利于ECC在所有龄期的强度。然而, GP的加入使ECC对预载更加敏感, 并对弯曲强度、变形、氯化物渗透性和电阻率的愈合能力产生负面影响。这是因为与使用的粉煤灰相比, GP的沸石性能较低。

显微结构表征显示, 更多的二氧化硅和方解石出现在GP混合的ECC的表面和核心层, 新形成的CeSeH倾向于整合GP和粉煤灰中的Na和Al, 形成类似于C–(N,A)eSeH的新成分。尽管自愈效率降低了, 但在ECC中使用GP(<10%)仍然是可行的, 并提供了良好的机械和物理性能以及自愈能力。

含GP的水泥基砌块和砖块

砌块和砖块作为建筑产品被广泛使用。砌块是空心或实心单元, 通常比实心砖的尺寸大。为了确定在水泥砖中使用GP的可行性, 本文进行了一些研究。在干铸块中引入GP($d_{max} < 36 \mu m$)作为10%或25%的水泥替代物, 导致密度降低, 但性能也下降(抗压强度下降, 吸水率增加等)。然而, GP可以替代在砌块制造过程中使用的其他废物。由此产生的气混凝土砌块(不含骨料)被发现具有稍低的吸水率和更好的抗压/抗折强度(33MPa/7.4MPa)。

由于砌块的物理机械性能很容易得到满足, 因此有可能生产出不含水泥的砌块, 据报道, GP发挥了重要作用, 增强了强度的发展, 并降低了热导率, 因为它具有水化性能和低热导率。对于水泥基砖的制造, Turgut报告说, GP对含有石灰石粉和波特兰水泥的压缩砖有积极影响。在有GP的情况下, 砖的抗压强度、抗折强度、耐磨性、弹性模量、导热性和抗冻融性都有很大的改善。

GP在无水泥复合材料中的利用

含有GP的碱活性材料

碱活性材料(AAMs)是无水泥的替代品, 具有优异的机械性能和耐久性。由于GP的化学成分, 它有可能被用作碱活化的前体。在含有GP的碱活化混合物中, 由于Al₂O₃的结合能比SiO₂键低, Al更容易从固体前体结

构中溶解出来。因此,早期的反应产物可能会形成富含Al的结构。随后,Si被纳入凝胶网络,形成更完整的富含Si的结构。随着GP用量的增加,早期孔隙溶液中的可溶性二氧化硅以单体形式存在,而不是高度聚合的物种,这导致反应产物的初始平均聚合度降低。然而,在后期(如28天),反应产物的主要波段转移到较高的文数,表明反应产物在结构中的聚合度较高。

在AAM中形成的反应产物是C-(A)eSeH凝胶(来自矿渣),N-A-SeH凝胶(来自偏高岭土),以及硅酸钠凝胶(来自GP)。按照GP(>50%)、GGBFS(>25%)和偏高岭土(<25%)的定量顺序掺入前体,可以最大限度地提高GP的用量,确保机械强度和水解稳定的反应产物,要知道GP激活后产生的硅酸钠凝胶在水分暴露下会有明显的强度损失。

含GP的聚合物复合材料

聚合物混凝土是指用聚合物材料代替水泥来粘结骨料的复合材料。一些优良的特性,如高耐磨性和耐腐蚀性、抗渗性以及出色的机械行为,促进了其在预制构件中的使用或作为地下工程的修复材料。Saribiyik等人在聚酯混凝土中使用粒径小于1毫米的GP作为石英砂的替代品,以充当填料。研究发现,与石英砂相比,GP吸收的聚酯树脂更少,从而改善了混合物的可操作性。随着GP的加入,骨料的颗粒度更接近富勒曲线,这有助于提高密实度、抗折强度(提高78%)和抗压强度(提高29%)。

结论

本文严格审查了钠钙玻璃粉(GP)在建筑产品中的可能功能。

- GP(0-75 μm)被认为是一种反应性沸石和ASR抑制剂,可以在各种水泥基产品中作为SCM使用。适当的剂量(<20%)可以大大增强性能,并减少水泥用量。

- GP(纳米级-600 μm)可用作HPC或UHPC的填料,以取代硅灰、石英粉或石英砂,以获得更好的性能和成本优化。

- GP有可能被用作生产生态水泥的矿物添加剂。在AAMs系统中,来自GP的碱和硅石可以促进土工聚合过程。

- GP适用于LWA和烧制砖的生产,分别利用其相变能力进行气体截留和孔隙填充。GP还可以适当地用作PCM的容器,以生产建筑围护结构中使用的热能储存复合材料。

审查的结论是,废玻璃在经过适当的粒径缩小后可以适当地用于各种建筑材料的应用。这可以大大促进废

玻璃的回收,并为更完整的循环经济做出贡献。然而,今后应更多地关注以下方面:a)玻璃颜色对沸石和ASR反应性的影响;b)含有GP的AAM的耐久性;c)玻璃烟在UHPC中的性能;以及d)GP在烧结产品和PCM中的利用。这将有助于形成有关GP影响的更全面的知识体系,并促进GP在建筑业中的广泛使用。

参考文献:

- [1]Bignozzi MC, Saccani A, Barbieri L, et al. Glass waste as supplementary cementing materials: the effects of glass chemical composition. *Cement Concr. Compos.* 2015; 55: 45 - 52.
- [2]Canakci H, Güllü H, Dwle MIK. Effect of glass powder added grout for deep mixing of marginal sand with clay. *Arabian J. Sci. Eng.* 2018; 43 (4): 1583 - 1595.
- [3]Khmiri A, Chaabouni M, Samet B. Chemical behaviour of ground waste glass when used as partial cement replacement in mortars. *Constr. Build. Mater.* 2013; 44: 74 - 80.
- [4]Ling TC, Poon CS, Kou SC. Feasibility of using recycled glass in architectural cement mortars. *Cement Concr. Compos.* 2011; 33 (8): 848 - 854.
- [5]Petrella A, Petrella M, Boghetich G, et al. Recycled waste glass as aggregate for lightweight concrete. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Construction Materials* 2007; 160 (4): 165 - 170.
- [6]Redden R, Neithalath N. Microstructure, strength, and moisture stability of alkali activated glass powder-based binders. *Cement Concr. Compos.* 2014; 45: 46 - 56.
- [7]Rivera JF, Cuarón-Cuarón ZI, Vanegas-Bonilla N, et al. Novel use of waste glass powder: production of geopolymeric tiles. *Adv. Powder Technol.* 2018; 29 (12): 3448 - 3454.
- [8]Xuan D, Tang P, Poon CS. MSWIBA-based cellular alkali-activated concrete incorporating waste glass powder. *Cement Concr. Compos.* 2019; 95: 128 - 136.
- [9]Zhang S, Keulen A, Arbi K, et al. Waste glass as partial mineral precursor in alkali-activated slag/fly ash system. *Cement Concr. Res.* 2017; 102: 29 - 40.
- [10]Zhang L, Yue Y. Influence of waste glass powder usage on the properties of alkali-activated slag mortars based on response surface methodology. *Constr. Build. Mater.* 2018; 181: 527 - 534.
- [11]Zheng K. Pozzolanic reaction of glass powder and its role in controlling alkali-silica reaction. *Cement Concr. Compos.* 2016; 67: 30 - 38.