

Wpływ mączki ze skorupki jaj kurzych i z wapienia, na właściwości reologiczne zaczynów cementowych

The influence of eggshell powder and limestone on the rheological properties of cement pastes

Stefania Grzeszczyk^{1*}, Alina Kaleta-Jurowska¹, Krystian Jurowski¹

¹Opole University of Technology, Faculty of Civil Engineering and Architecture, Opole, Poland

*Corresponding author: S. Grzeszczyk, e-mail: s.grzeszczyk@po.edu.pl

Streszczenie

Przedstawiono badania wpływu mączki, uzyskanej ze skorupki jaj kurzych oraz z wapienia, na właściwości reologiczne zaczynów cementowych. Mączki dodano do cementu portlandzkiego CEM I 42,5 R, w ilości 30%. Stwierdzono większe granice płynięcia i lepkości plastyczne dla zaczynów z cementów z dodatkiem mączki ze skorupki jaj kurzych, od zaczynów cementowych, z dodatkiem mączki z wapienia. Przyczyną jest wpływ budowy błonki jajka kurzego. Chłonąca wodę i pęczniejąca w zaczynie cementowym błonka, powoduje wzrost lepkości oraz zwiększenie tiksotropii w wyniku łączenia się cząstek, w porównaniu z klasycznym zaczynem oraz zaczynem z dodatkiem mączki z wapienia.

Słowa kluczowe: skorupki z jaj kurzych, mączka z wapienia, reologia, tiksotropia, zaczyn cementowy

Summary

The paper presents the effect of the powders obtained from eggshells and limestone on the rheological properties of cement pastes. Both powders were added to Portland cement CEM I 42.5 R, 30% by mass. The higher yield stress and plastic viscosity of the cement pastes prepared with the addition of eggshell powder, compared to the cement pastes made with limestone powder, were explained by the influence of the eggshell membrane and its chemical structure. The membrane, which absorbs water and expands in the cement paste, is causing an increase in rheological parameters. The membrane, which absorbs water and swells in the cement paste, causes an increase in viscosity and thixotropy compared to the neat cement slurry and slurry with limestone meal added as a result of particle bonding.

Keywords: eggshell, limestone, rheology, thixotropy, cement paste

1. Wprowadzenie

Światowa produkcja jaj kurzych, w latach 2000-2020 wzrosła z 55 do 92 mln ton (1). Zwiększyła się również ilość powstających odpadów, w postaci skorupki z jaj. Ze względu na skład chemiczny skorupki z jaj, mogą one być stosowane w wielu gałęziach przemysłu, przede wszystkim w spożywczym, kosmetycznym, chemicznym oraz w budownictwie (2). Brak jednak danych, dotyczących ilości odpadów, złożonych ze skorupki z jaj.

Skład chemiczny skorupki jaj kurzych, jest stosunkowo dobrze poznany. Głównym składnikiem jest węglan wapnia, którego zawartość wynosi około 94%. Ponad 4% stanowi część organiczna, pochodząca od błonki jajka. Są także niewielkie ilości węglanu magnezu – 1,3% i fosforanu wapnia – 0,8% (3).

1. Introduction

The world production of chicken eggs in the years 2000 to 2020 increased from 55 to 92 million tons (1). This indicates a significant increase in the amount of waste, in the form of egg shells. Due to their chemical and phase composition, they can be used in many industries, such as the food, cosmetics, chemical, or construction industry (2). Currently, there are no data on the amount of unused waste.

The chemical and mineral composition of chicken eggshells is relatively well known. The main component is calcium carbonate, which content is about 94% by mass. More than 4% by mass is the organic part, in the form of the egg membrane. Magnesium carbonate [1.3%] and a small content of calcium phosphate – 0.8%, are also present (3).

Jak wynika z badań składu fazowego mączki ze skorupki jaj, ich głównym składnikiem, jest kalcyt. Z tego względu pojawiło się wiele prac, dotyczących wykorzystania skorupki jaj, jako dodatku do cementu, analogicznym do mączki z wapienia (4-6). Badano także wykorzystanie skorupki jaj kurzych, do otrzymywania wapna prażonego (7). Prace dotyczą również wpływu mączki ze skorupki jaj, na proces hydratacji cementu oraz na właściwości betonu (8-13).

Są także prace dotyczące stosowania mączki ze skorupki jaj, razem z popiołami z trzciny cukrowej, jako dodatku do cementu. Stosuje się również tę mączkę, razem z popiołem z oleju palmowego, jako dodatku do betonu (14,15). Stosowano także popiół lotny ze spalania węgla kamiennego, w połączeniu z mączką ze skorupki jaj, jako dodatku do cementu (12). Według He et al. (6), odpowiedni dodatek mączki ze skorupki jaj kurzych do cementu, wynosi 13%.

Wiadomo także, że mączka z wapienia, wpływa na właściwości reologiczne zaczynów, zapraw oraz mieszanek betonowych. Wpływ ten, wydaje się zależeć od składu ziarnowego, tego dodatku mineralnego, do cementu (17). W pracach Faridi i Arabhosseini (18) oraz Quina i in. (19) stwierdzono, że mikrocząstki wapienia mogą odgrywać podobną rolę jak pył krzemionkowy, w kształtowaniu właściwości reologicznych zaczynów cementowych i mieszanek betonowych.

Autorzy niniejszej pracy przeprowadzili badania wpływu mączek z jaj kurzych, a także z wapienia, jako dodatku do cementu w ilości 30%, na właściwości reologiczne zaczynów cementowych.

2. Materiały

W badaniach zastosowano mączkę ze skorupki jaj kurzych, uprzednio poddaną działaniu podwyższonej temperatury, około 90°C do 100°C, w celu zniszczenia bakterii. Następnie skorupki zmielono.

Zaczyny cementowe przygotowano z cementu CEM I 42,5 R, z cementowni Odra, w Opolu.

Jako dodatki do cementu stosowano mączkę z wapienia, uzyskaną w Tarnowie Opolskim, oraz mączkę ze skorupki jaj [ES1], poddaną dodatkowemu mieleniu [ES2] oraz mączkę ze skorupki jaj,

In the phase composition of the eggshell powder, calcite is the main ingredient. Therefore, numerous articles have been published on the application of eggshells, as an additive to cement, analogous to the use of limestone powder (4-6). The use of eggshells, to obtain burned lime, was also tested (7). Many articles also dealing with the influence of eggshell powder on the cement hydration process and concrete properties (8-13).

There are also papers, which discuss the application of nano-eggshell powder, together with sugar cane ash as additives to cement, or the use of nano-eggshell powder, together with nano-palm oil fuel ash, as the addition to concrete (14,15). Fly ash, from hard coal combustion and combined with eggshell powder, was also used as an additive to cement (16). According to He et al. (6), the optimal amount of eggshell powder in the cement is 13%, by weight.

It is known that limestone powder also affects the rheological properties of pastes, mortars and concrete mixes. This effect seems to be controlled by the grain size distribution, of this additive to cement, according to Laohavisuti et al. (17). According to Faridi and Arabhosseini (18) as well as Quina and Soares (19), limestone micro particles, can play a similar role to silica powder, in the rheological properties, of concrete mixes.

The authors of this paper tested the effect of the eggshell and limestone powder, added to cement paste 30% by mass, on its rheological properties.

2. Materials

Eggshell powder, used for testing, was previously exposed to a higher temperature – 90°C to 100°C, to avoid the bacteria content. Then the shells were ground.

CEM I 42.5 R [C] cement from Odra cement plant in Opole, Poland was used for pastes preparation.

The powders used as cement additives were as follows: limestone powder obtained from Tarnów Opolski [LP], eggshell powder [ES1], powder subjected to additional grinding [ES2] and eggshell powder, containing the higher content of the protein egg membrane [ES3]. The powder was added to cement in the amount of 30% and homogenised in the mixer, for a period of 2 hours.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU ORAZ MĄCZEK Z WAPIENIA I SKORUPEK JAJ

CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENT, POWDERED LIMESTONE AND EGGSHELLS

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Straty prażenia Loss on ignition
	%								
Cement CEM I 42.5 R	19.90	6.14	2.58	63.41	1.39	0.74	0.66	2.63	2.69
Mączka wapienna / Limestone powder, LP	1.22	0.38	0.54	53.50	1.03	0.09	0.06	0.08	42.87
Mączka ze skorupki jaj / Eggshell powder, ES1	0.08	LOD*	0.19	51.56	0.85	0.09	0.13	0.01	46.67

* poniżej wykrywalności / below detection limit

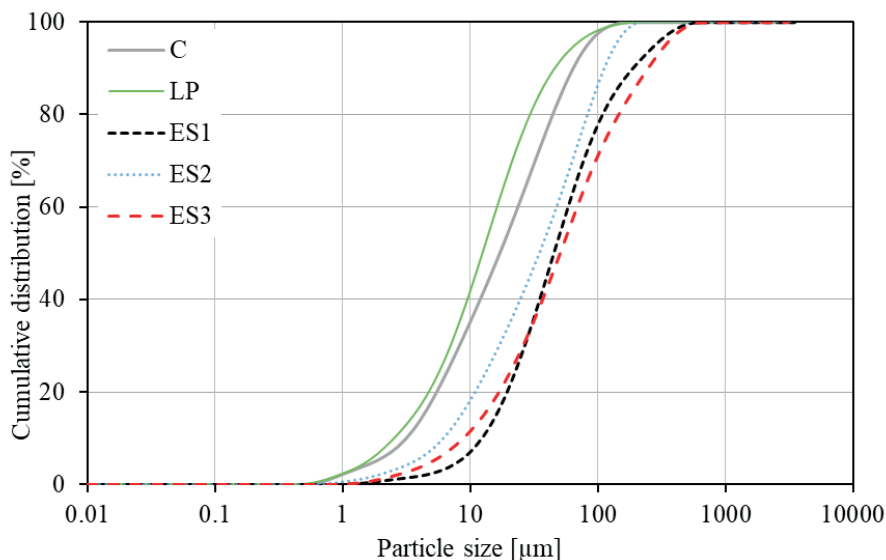
zawierającą większą ilość błonki [ES3]. Mączkę, w ilości 30% dodano do cementu i uśredniono w mieszalniku, w ciągu 2 godzin.

Skład chemiczny cementu CEM I 42,5 R [C], mączki z wapienia i ze skorupki z jaj, podano w tabelicy 1.

Jak wynika z badań składu chemicznego znaczny udział strat prażenia w mączkach: LP 42,87% i ES1 46,67%, wynika z rozkładu węgla wapnia, a w przypadku mączki ze skorupki z jaj, także z rozkładu błonki, zawartej w tych skorupkach. Większy udział strat prażenia w mączce z jaj kurzych, jest spowodowany rozkładem błonki.

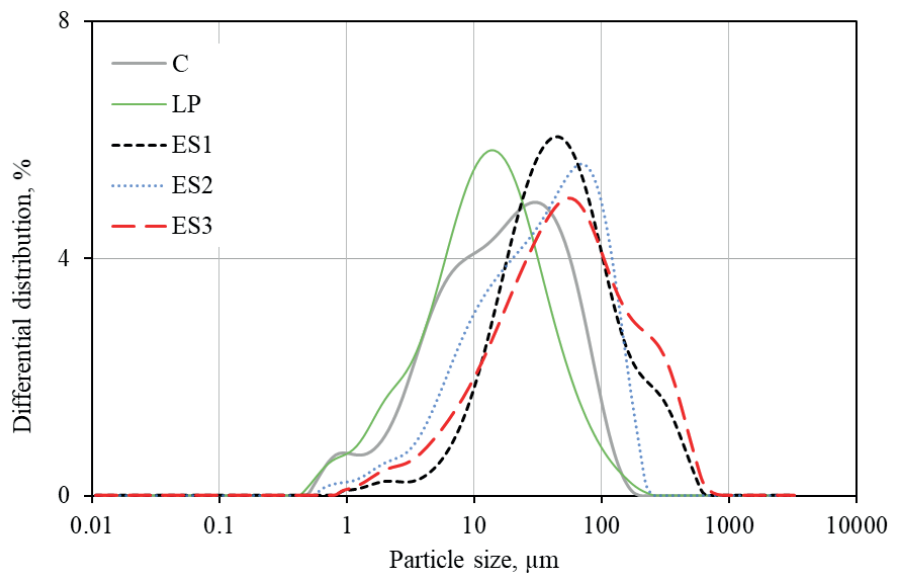
Wyniki badań uziarnienia cementu [C], mączki z wapienia [LP], mączki ze skorupki z jaj kurzych [ES1], tej ostatniej dodatkowo domielonej [ES2] i mączki z dodatkową ilością błonki [ES3], przedstawiono na rys. 1 i 2 oraz w tabelicy 2.

Badania składu ziarnowego mączki ze skorupki z jaj – tablica 2, wykazały, że mączka z wapienia LP, zawiera znacznie więcej cząstek drobnych, niż mączka ze skorupki z jaj ES1. Zawartość cząstek, mniejszych od 5 μm , była ponad sześciokrotnie większa w mączce LP, niż w ES1, podobnie jak zawartość cząstek mniejszych od 10 μm , która jest blisko pięciokrotnie większa. Dodatkowo mielenie mączki ES1, w młynie kulowym przez 3 godziny, do rozdrobnienia ES2, pozwoliło na zwiększenie zawartości cząstek mniejszych od 20 μm , około dwukrotnie – tablica 2. Natomiast skład ziarnowy cementu C, jest zbliżony do składu ziarnowego mączki, z wapienia LP. Można stwierdzić, że mączka z wapienia ma większy udział frakcji, mniejszych od 20 μm . Zawartość tych frakcji w mączce LP, wynosi 62,9%, a w cemencie 58,7%.



Rys. 2. Uziarnienie cementu [C], mączki z wapienia [LP] i skorupki z jaj –ES1, ES2, ES3 [krzywe sumacyjne]

Fig. 2. Grain size distribution of cement [C], limestone powder [LP] and eggshell powder ES1, ES2, ES3 [cumulative curves]



Rys. 1. Uziarnienie cementu [C], mączki z kamienia wapiennego [LP] i skorupki z jaj – ES1, ES2, ES3

Fig. 1. Grain size distribution of cement (C), limestone powder (LP) and eggshell (ES1, ES2, ES3)

The chemical composition of CEM I 42.5 R [C] cement, limestone powder and eggshell powder, is presented Table 1.

As tests of the chemical composition show, a significant percentage of loss on ignition in LP and ES1 powders: 42.87% and 46.67%, respectively, is due to decomposition of calcium carbonate and, in the case of the eggshell powder, also due to decomposition of the membrane present in eggshells, hence the higher LOI values in the chicken eggshell powder.

The test results of the grain size distribution for cement [C] limestone powder [LP], eggshell powder [ES1], additionally ground powder [ES2] and powder with additional membrane [ES3] are shown in Figs. 1 and 2 and in Table 2.

Analyses of the grain size distribution – Table 2, showed that limestone powder [LP] contained much more fine particles than eggshell powder [ES1]. The content of particles below 5 μm was more than 6 times higher in LP than in ES1, similar to the content of particles below 10 μm , which was nearly 5 times higher. Additional grinding of the ES1 powder to ES2 powder in ball mill for 3 hours allowed to increase the content of particles <20 μm by ca. 2 times [Table 2]. The grain size distribution of cement [C] is similar to that of limestone powder [LP], while it can be noted that the limestone powder contains more fractions below 20 μm . The content of these fractions in LP is 62.9% and in cement 58.7%.

The test of the mineral composition carried out by the authors using X-ray diffraction in paper (20) has shown that the main crystalline

Tablica 2 / Table 2

UZIARNIENIE STOSOWANYCH DODATKÓW

GRAIN SIZE DISTRIBUTION OF POWDERS USED

Dodatek Materials	$D_v(10)^*$ μm	$D_v(50)$ μm	$D_v(90)$ μm	Zawartość cząstek, / Content of particles		
				<5 μm	<10 μm	<20 μm
				%		
C	2.6	14.3	52.3	19.7	39.1	58.7
LP	2.7	13.8	63.4	19.7	38.8	62.9
ES1	11.8	64.8	195	3.1	7.9	20.4
ES2	6.2	34.9	113	7.6	18.3	34.3
ES3	0.3	48.7	238	3.8	9.6	22.6

*Wartości $D_v(10)$, $D_v(50)$ i $D_v(90)$, oznaczają średnicę cząstek w materiale, poniżej której znajduje się odpowiednio 10%, 50% i 90% obj. Materiału / The values of $D_v(10)$, $D_v(50)$ and $D_v(90)$ indicate the diameter of the particles in the material below which 10%, 50% and 90% of the material's volume are respectively.

Badania składu fazowego mączki ze skorupki z jaj, przeprowadzone za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej przez autorów (20), wykazały, że główną fazą krystaliczną jest kalcyt, a także kwarc. Stwierdzono również występowanie magnezytu – MgCO_3 . Prawdopodobnie występują również śladowe ilości magnetytu [Fe_2O_3]. Natomiast wyniki badań skorupki z jaj, uzyskanych za pomocą termicznej analizy różnicowej, wykazały, że udział błonki, wynosi około 3% wagowych.

3. Metody badań

3.1. Skład ziarnowy

Rozkład wielkości cząstek badano za pomocą laserowego analizatora – Malvern Mastersizer 3000. Jako środek dyspergujący zastosowano izopropanol. Objętościowy rozkład wielkości cząstek, pokazano za pomocą krzywej różniczkowej oraz krzywej kumulacyjnej.

3.2. Reologia

Pomiary właściwości reologicznych zaczynów cementowych, przeprowadzono za pomocą reometru rotacyjnego, o współosiowych cylindrach, aparatu Haake Mars III. Zachowano tę samą metodę przygotowania próbek i te same warunki pomiarów dla wszystkich próbek. Podczas przygotowywania i prowadzenia badań, w laboratorium utrzymywano temperaturę $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Po ręcznym mieszanii zaprawy cementowej z wodą przez 6 min, próbkę natychmiast umieszczono w cylindrze pomiarowym. Szybkość ścinania zwiększano i zmniejszano w zakresie od 0 do 150 s^{-1} , w ciągu 6 minut. Wyniki badań przedstawiono w postaci krzywych płynięcia. Pomiary wykonano w temperaturze $20,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$, po czasie 10, 30 i 60 minut.

Granice płynięcia i lepkość plastyczną, obliczono za pomocą modelu Bingham. Powierzchnię pętli histerezy krzywych płynięcia, obliczono metodą całkowania numerycznego – tak zwaną metodą trapezów. Badania reologiczne, prowadzono przy zachowaniu stosunku wodno-cementowego – $w/c = 0,40$.

phase is calcite and quartz. The presence of magnesite [MgCO_3] has also been found. Trace amounts of magnetite [Fe_2O_3] are also likely to be present. On the other hand, test results obtained by means of a thermal differential analysis of eggshells showed that the membrane accounted for approximately 3% by mass.

3. Methods

3.1. Particle size distribution

The particle size distribution was tested by means of a particle size laser analyser Malvern Mastersizer 3000. Isopropyl alcohol was used as a dispersant. Volumetric particle size distribution was determined by means of the differential curve, as well as cumulative curve of grain size distribution.

3.2. Rheology

The measurement of the rheological parameters of the cement pastes was carried out using a rotational viscometer with coaxial cylinders, Haake Mars III type. The same procedure was maintained for the preparation of samples for measurements under the same conditions. During preparation and during tests, the temperature in the laboratory was kept at $20 \pm 2^\circ\text{C}$. After manual mixing of the cement with water [6 min], the sample was immediately loaded into the cylinder for testing. The shear rate increased and decreased in a range from 0 to 150 s^{-1} in 6 minutes. The results of the tests were presented as flow curves. The measurements were performed at temperature of $20.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$, after 10, 30 and 60 minutes. Yield stress and plastic viscosity were calculated using the Bingham model. The area of the flow curve hysteresis loop was calculated using a numerical integral method [trapezoidal rule]. Rheological tests were measured for the constant water/cement ratio, $w/c = 0.40$.

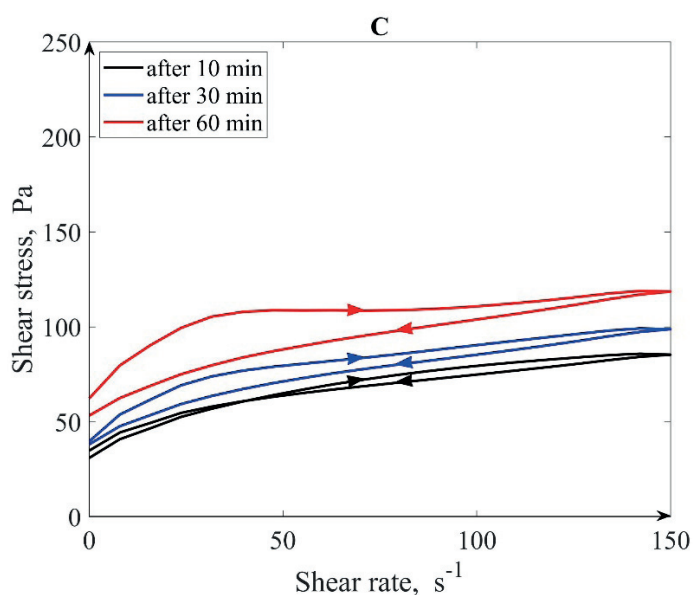
4. Results and discussion

The flow curves of cement pastes with limestone powder [LP] or with eggshell [ES1, ES2 or ES3] are shown in Figs. 3-7. The yield

4. Wyniki badań i dyskusja

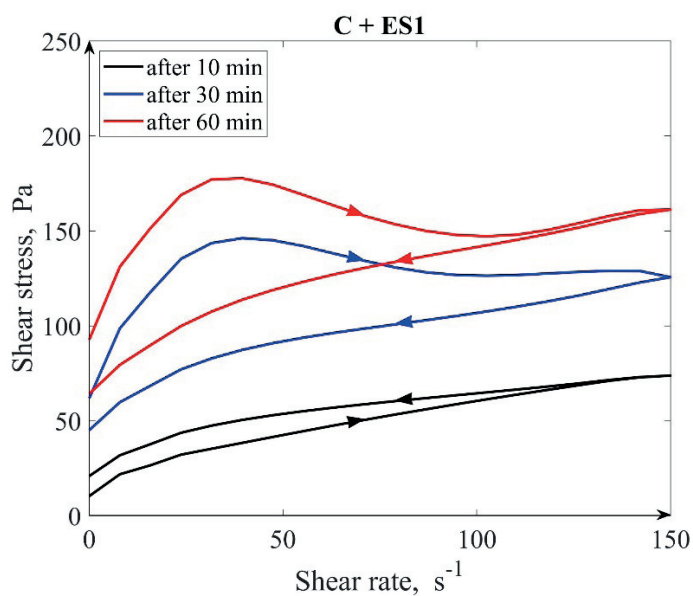
Krzywe płynięcia zaczynów cementowych z mączką z wapienia LP, lub ze skorupkami z jaj – ES1, ES2 i ES3, przedstawiono na rysunkach 3-7. Granicę płynięcia i lepkość plastyczną, zaczynów cementowych CEM I 42,5 R [C] z LP lub z ES1, ES2 i ES3, przedstawiono na rysunkach 8 i 9.

Analiza wyników badań reologicznych zaczynów cementowych, z dodatkiem mączki z kamienia wapiennego – rys. 8 i 9, tablica 3 – wykazała, że dodatek mączki z wapienia, powoduje znacznie większy wzrost właściwości reologicznych, zarówno granicy płynięcia jak i lepkości plastycznej, w czasie jednej godziny, w porównaniu do tych właściwości, dla zaczynów bez dodatku mączki



Rys. 3. Krzywe płynięcia zaczynu z cementu portlandzkiego [C]

Fig. 3. The flow curves of the cement paste [C]



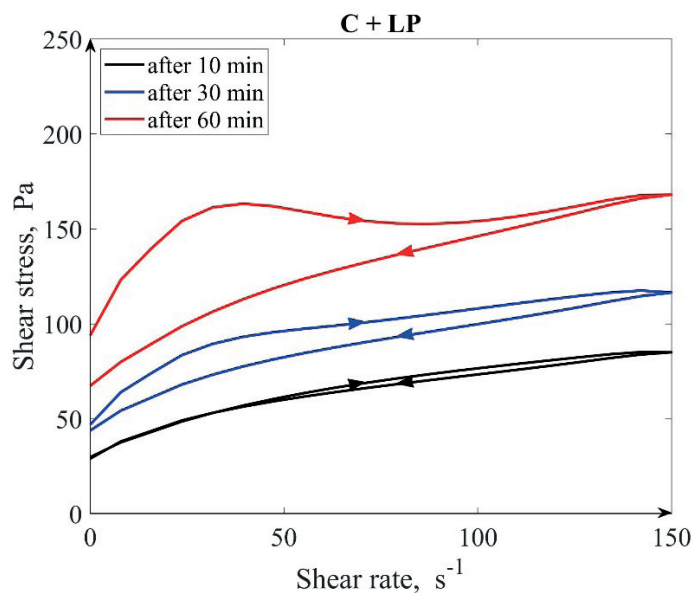
Rys. 5. Krzywe płynięcia zaczynu z cementu [C], z dodatkiem mączki, ze skorupki jaj kurzych [ES1]

Fig. 5. The flow curves of the cement paste [C] with eggshell [ES1]

stress and plastic viscosity of cement pastes CEM I 42.5 R [C] with LP or with ES1, ES2, and ES3 are presented in Figs. 8 and 9.

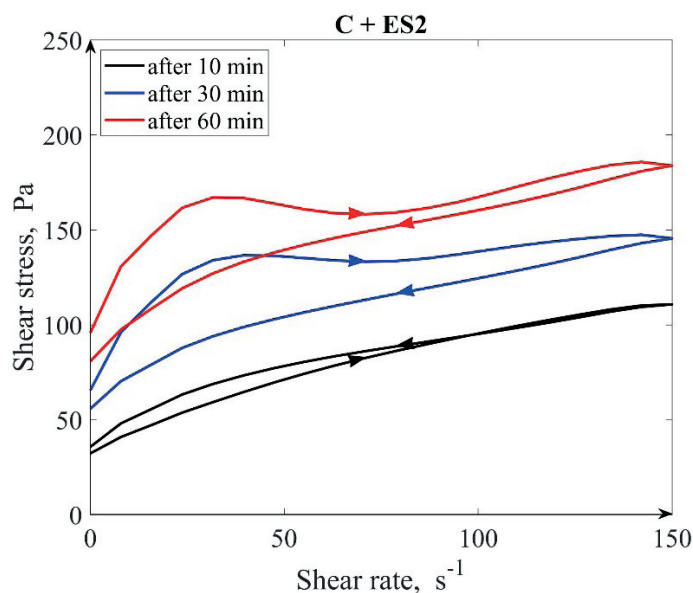
Analysis of rheological test results of cement pastes with the addition of limestone powder and eggshell powder shows that the addition of limestone powder causes a much higher increase in rheological parameters, both yield stress and plastic viscosity, within one hour compared to values of these parameters for pastes without the addition of limestone powder – Figs. 1 and 2. This is mainly due to the significant fineness of the powder. This phenomenon was also observed earlier by the authors in the work (21).

The addition of eggshell powder to cement also results in a higher increase in rheological parameters – yield stress and plastic



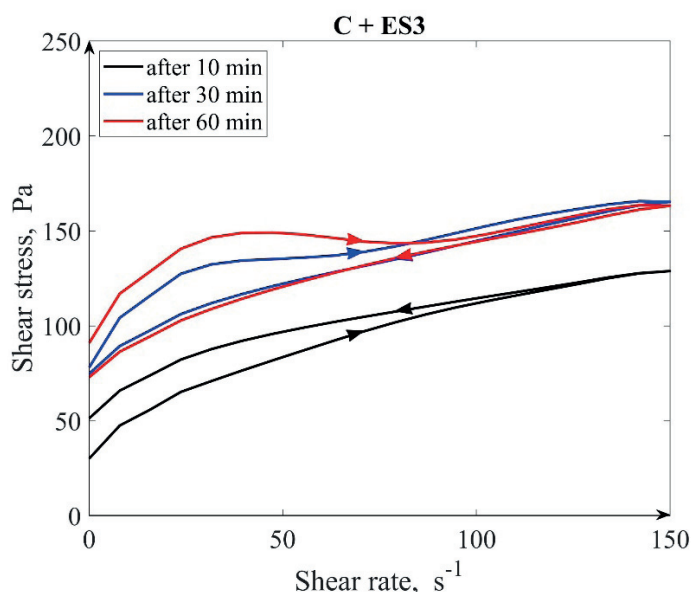
Rys. 4. Krzywe płynięcia zaczynu z cementu [C], z dodatkiem mączki z wapienia [LP]

Fig. 4. The flow curves of the cement paste [C] with limestone powder [LP]



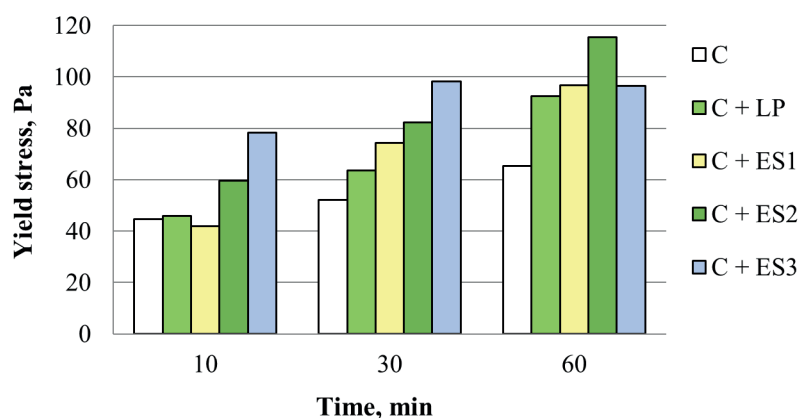
Rys. 6. Krzywe płynięcia zaczynu z cementu [C], z dodatkiem mączki, ze skorupki jaj kurzych [ES2]

Fig. 6. The flow curves of the cement paste [C] with eggshell [ES2]



Rys. 7. Krzywe płynięcia zaczynu z cementu [C], z dodatkiem mączki, ze skorupki jaj kurzych [ES3]

Fig. 7. The flow curves of the cement paste [C] with eggshell [ES3]

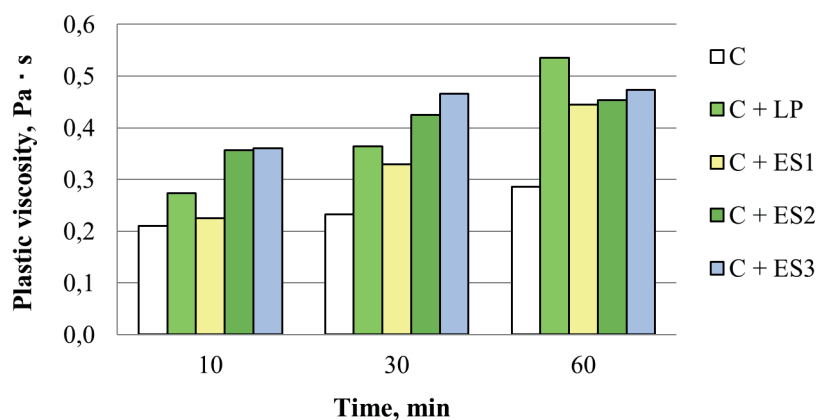


Rys. 8. Granica płynięcia po 10, 30 i 60 min zaczynów cementowych [C], zaczynów cementowych z mączką z wapienia [LP] oraz z mączką ze skorupki z jaj kurzych [ES1, ES2 i ES3]

Fig. 8. Yield stress after 10, 30 and 60 min for cement pastes [C], cement pastes with limestone powder [LP] and with eggshell powder [ES1, ES2 or ES3]

z wapienia – rys. 1 i 2. Te dane wynikają przede wszystkim, ze znacznego stopnia rozdrobnienia mączki. Takie zjawisko było obserwowane również, we wcześniejszej pracy przez autorów (21).

Dodatek mączki ze skorupki jaj kurzych do cementu, powoduje również większy wzrost właściwości reologicznych – granicy płynięcia i lepkości plastycznej, w porównaniu do zaczynu, bez dodatku mączki – rys. 8 i 9. Ponadto można stwierdzić, że właściwości reologiczne zaczynów, z dodatkiem mączki z jaj kurzych [ES2 i ES3] osiągają większe wielkości, niż te wyniki, w przypadku zaczynów z dodatkiem



Rys. 9. Lepkość plastyczna po 10, 30 i 60 min zaczynów cementowych [C], zaczynów cementowych z mączką z wapienia [LP] oraz z mączką ze skorupki z jaj kurzych [ES1, ES2 lub ES3]

Fig. 9. Plastic viscosity after 10, 30 and 60 min for cement pastes [C], cement pastes with limestone powder [LP] and with eggshell powder [ES1, ES2 or ES3]

viscosity, compared to the paste without powder additive – Figs. 8 and 9. Furthermore, it can be concluded that the rheological parameters of pastes with eggshell powder ES2 and ES3 reach higher values than in the case of pastes with limestone powder [LP]. The exception is the plastic viscosity of pastes with ES1 powder. Furthermore, clear differences in rheological parameters of cement pastes with the addition of eggshell powder: ES1, ES2, ES3 are observed.

Cement pastes made of cement with the addition of additionally ground eggshell powder ES2 and ES3 powder with an increased content of the membrane, have higher yield stress and plastic viscosity values compared to the values of these parameters for pastes with the addition of eggshell powder ES1. The plastic viscosity of the cement pastes with ES2 and ES3 after 10 minutes is higher by more than 50% compared to the cement paste ES1. This phenomenon is observed throughout the measuring time, i.e. within one hour.

The highest values of the rheological parameters are achieved by cement pastes with ES3 powder containing ES1 eggshell powder with an additional content of membrane. This indicates the influence of the chicken egg membrane on the increase of the rheological parameters of the cement pastes. Furthermore, it can be observed that the increase in fineness of ES1 eggshell powder also leads to the increase of rheological parameters in cement pastes with its addition, but to a lesser extent than in the case of ES3 with the highest amount of membrane. Higher rheological parameters caused by an increase in powder fineness [ES2] may also result, to some extent, from the presence of the membrane in chicken eggshells.

As demonstrated by the authors in research conducted in the paper (20), the chicken egg membrane chemically belongs to scleroproteins. They are solid collagen and keratin proteins that

Tablica 3 / Table 3

GRANICA PŁYNIĘCIA I LEPKOŚĆ PLASTYCZNA η , ZACZYNÓW CEMENTOWYCH

YIELD STRESS AND PLASTIC VISCOSITY η CEMENT PASTE

Czas / time	C		C+LP		C+ES1		C+ES2		C+ES3	
	Pa	η Pa·s	Pa	η Pa·s	Pa	η Pa·s	Pa	η Pa·s	Pa	η Pa·s
10	44.6	0.21	45.9	0.27	41.9	0.23	59.6	0.36	78.2	0.36
30	52.2	0.23	63.5	0.36	74.4	0.33	82.2	0.43	98.3	0.47
60	65.2	0.29	92.4	0.54	96.8	0.45	115.4	0.45	96.4	0.47

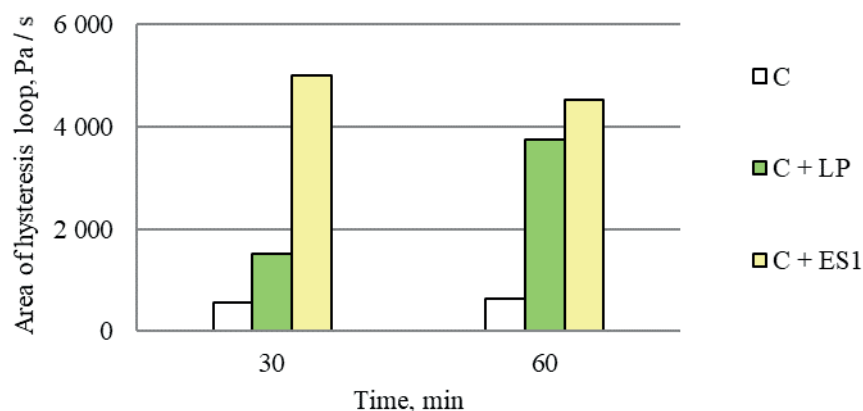
mączki z wapienia [LP]. Wyjątkiem jest lepkość plastyczna zaczynów, z mączką ES1. Ponadto stwierdzono wyraźne różnice właściwości reologicznych zaczynów cementowych, z dodatkiem mączki ze skorupki jaj kurzych: ES1, ES2, ES3.

Zaczyny z cementu, z dodatkiem mączki ze skorupki jaj kurzych ES2 – domielonych i ES3 – ze zwiększoną zawartością błonki, mają większą granicę płynięcia i lepkość plastyczną, w porównaniu do tych właściwości, dla zaczynów z dodatkiem mączki wyjściowej ES1. Lepkość plastyczna zaczynów z ES2 i ES3, po 10 minutach, jest większa o ponad 50%, w porównaniu z zaczynem z ES1. Zjawisko to występuje w czasie jednej godziny, od rozpoczęcia pomiaru.

Największe właściwości reologiczne, osiągają zaczyny cementowe z mączką ES3, zawierającą mączkę wyjściową ES1, z dodatkową ilością błonki z jaj. Wskazuje to na wpływ błonki z jaja kurzego, na wzrost właściwości reologicznych, zaczynów cementowych. Ponadto można stwierdzić, że zwiększenie stopnia rozdrobnienia mączki wyjściowej ES1, z jaj kurzych, prowadzi także do wzrostu właściwości reologicznych, w zaczynach cementowych, z jej dodatkiem. Jednak w mniejszym stopniu, niż w przypadku mączki ES3, ze zwiększoną zawartością błonki. Wzrost właściwości reologicznych, spowodowany zwiększeniem stopnia rozdrobnienia mączki [ES2], może w pewnym stopniu wynikać również z zawartości błonki, w skorupkach z jaj kurzych.

Jak wykazały badania przeprowadzone we wcześniejszej pracy przez autorów (20), błonka jaja kurzego pod względem budowy chemicznej, należy do skleroprotein. Są to stałe białka kolagenowo-keratynowe, nierozpuszczalne w wodzie. Natomiast w środowisku wodnym, a więc również w zaczynie cementowym, chłoną wodę, lecz nie wiążą jej chemicznie i pęcznią, zwiększając swoją objętość. Jednocześnie zmniejsza się ilość wolnej wody. Zjawisko to jest powodem wzrostu właściwości reologicznych zaczynów cementowych, z dodatkiem mączki, ze skorupki z jaj kurzych. Z biegiem czasu białka mogą uwalniać wodę, która może być związana, w procesie hydratacji.

Na podstawie wyznaczonych krzywych płynięcia, badanych zaczynów po 30 i 60 minutach, obliczono pole pętli histerezy. Uzyskane



Rys. 10. Pole powierzchni pętli histerezy, krzywych płynięcia po 30 i 60 min.

Fig. 10. Area of hysteresis loop after 30 and 60 min for cement pastes

are not water-soluble. However, in an aqueous environment and therefore also in cement paste, they absorb – but not chemically bound, water and swell, increasing their volume. Simultaneously it decreases the amount of free water. Within a time, proteins could lose this water and could be subsequently used for cement particle hydration. This phenomenon is a reason for the increase in rheological parameters, at the early stage of hydration of cement containing eggshell powder.

Based on flow curves of pastes determined after 30 and 60 minutes, the area of a hysteresis loops was calculated. The values obtained are presented in Fig. 10. After 30 and 60 minutes, the reference paste without powder added showed the smallest hysteresis loop. However, the cement pastes containing LP and ES1 showed significantly larger areas of the hysteresis loop.

Furthermore, analysis of the thixotropic properties of cement pastes with limestone powder and eggshell powder – Fig. 10, has shown that these properties were much more visible in the pastes made of cements containing eggshell powder. On the contrary, this phenomenon occurs to a lower extent in pastes with limestone powder. The above indicates that the increase of thixotropy in cement pastes with the addition of eggshell powder is caused by the membrane present in the eggshells that swells in the cement paste.

Taking into account the differences in the rheological properties of cement pastes containing limestone and eggshell powder, the

wyniki, przedstawiono na rysunku 10. Po 30 i 60 minutach, najmniejsze pola pętli histerezy, miał zaczyn referencyjny, bez dodatku mączki. Natomiast zaczyny cementowe, zawierające mączkę LP i ES1, osiągnęły znacznie większe pola, pętli histerezy.

Analiza właściwości tiksotropowych zaczynów cementowych, z dodatkiem mączki z wapienia i ze skorupki z jaj kurzych – rys. 10, wykazała, że właściwości te występują w znacznie większym stopniu, w zaczynach z cementów zawierających mączkę ze skorupki jaj kurzych. Natomiast w zaczynach, z dodatkiem mączki z wapienia, zjawisko to występuje, w mniejszym stopniu. Wykazuje to, że wzrost tiksotropii w zaczynach cementowych, z dodatkiem mączki ze skorupki jaj kurzych, spowodowany jest zawartością pęczniącej w zaczynie cementowym błonki, ze skorupki z kurzych jaj.

Biorąc pod uwagę różnice we właściwościach reologicznych zaczynów cementowych, zawierających mączkę z wapienia i mączkę ze skorupki jaj kurzych, należy spodziewać się różnic we właściwościach betonów, wykonanych z cementu, z tymi dodatkami. Obecnie nie ma badań w tym zakresie.

5. Wnioski

Zaczyny cementowe, z cementów z dodatkiem mączki ze skorupki jaj kurzych mają większą granicę płynięcia i lepkość plastyczną w porównaniu z zaczynami cementowymi z dodatkiem mączki z wapienia, pomimo mniejszego rozdrobnienia mączki ze skorupki z jaj kurzych. Wskazuje to na wpływ błonki z jaja kurzego, na wzrost właściwości reologicznych, zaczynów cementowych. Jest to wynikiem adsorpcji wody przez błonkę w zaczynie cementowym i wzrostem jej objętości, na skutek pęcznienia.

Zwiększenie stopnia rozdrobnienia mączki ze skorupki z jaj kurzych oraz zwiększenie ilości błonki, także z jaj kurzych w mączce, powoduje zwiększenie granicy płynięcia i lepkości plastycznej, zaczynów cementowych.

Analiza właściwości tiksotropowych zaczynów cementowych, z cementu portlandzkiego CEM I, pozwoliła stwierdzić, że właściwości tiksotropowe w zaczynach, ujawniają się w znikomym stopniu. Natomiast zjawisko tiksotropii, występuje w większym stopniu, w zaczynach z dodatkiem mączki z wapienia i mączki, ze skorupki z jaj kurzych. Wykazuje to, że pęczniące w środowisku zaczynu cementowego skleroproteiny, z których zbudowana jest błonka z jaj kurzych, są przyczyną wzrostu tiksotropii.

Literatura / References

1. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Livestock Primary - Eggs primary: egg production 2000 to 2020. <https://ourworldindata.org/grapher/egg-production-thousand-tonnes/>, 2023 [accessed 18 January 2023].
2. N. Sathiparan, Utilization Prospects of Eggshell Powder in Sustainable Construction Material – A Review. *Constr. Build. Mater.* **293**, 123465 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123465>.

differences in the properties of cement-based concretes with additions of eggshell powder should be expected. Currently, there is no study in this field.

5. Conclusions

Higher values of the yield stress and plastic viscosity of cement pastes made of cements with eggshell powder compared to cement pastes with limestone powder, despite the lower fineness of the eggshell powder. It indicates the influence of the eggshell membrane on the increase in the rheological parameters of cement pastes. This is a result of water absorption by the membrane in the cement paste and the increase in its volume as a result of its swelling.

The increased of the fineness of the eggshell powder and a larger amount of the eggshell membrane in the powder results in the increase of rheological parameters – yield stress, and plastic viscosity of cement pastes.

The analysis of the thixotropic properties of pastes made of Portland cement CEM I has led to the conclusion that the thixotropic properties in pure pastes are revealed to a minor extent. On the other hand, the thixotropy phenomenon occurs to a much higher extent in pastes with addition of limestone powder and eggshell powder. This indicates that scleroproteins, which make up the egg membrane, swell in the cement paste environment and are the reason for the increased thixotropy of cement pastes.

3. O. Akashi, T. Hanaoka, Y. Matsuoka, M. Kainuma, A projection for global CO₂ emissions from the industrial sector through 2030 based on activity level and technology changes. *Energy*, **36**(4), 1855–1867 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.08.016>.
4. A. Hamidov, K. Helming, D. Balla, Impact of agricultural land use in Central Asia: a review. *Agron. Sustain. Develop.* **36**(6), 1-23 (2016). <https://doi.org/10.1007/s13593-015-0337-7>.
5. M. Baláž, Ball milling of eggshell waste as a green and sustainable approach: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **256**, 256–275 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.04.001>.
6. Y. He, D. Che, X. Ouyang, Y. Niu, Surface properties of eggshell powder and its influence on cement hydration. *Materials*, **15**, 7633 (2022) <https://doi.org/10.3390/ma15217633>.
7. E. Ferraz, J.A. Gamelas, J. Coroado, C. Monteiro, F. Rocha, Eggshell waste to produce building lime: calcium oxide reactivity, industrial, environmental and economic implications. *Mater. Struct.* **51**(5), 1-14 (2018). <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1243-7>.
8. N. Shiferaw, L. Habte, T. Thenepalli, J.W. Ahn, Effect of eggshell powder on the hydration of cement paste. *Materials*, **12**, 2483 (2019) <https://doi.org/10.3390/ma12152483>.
9. Z. Bayasi, J. Zhou, Properties of silica fume concrete and mortar. *ACI Mater. J.* **90**(4), 349–356 (1993). <https://doi.org/10.14359/3892>
10. A. Cleetus, R. Shibu, P. Sreehari, V.K. Paul, B. Jacob, Analysis and study of the effect of GGBFS on concrete structures. *Int. Res. J. Eng. Techn.* **5**, 3033–3037 (2018).
11. E. Ozbay, M. Erdemir, H.I. Durmus, Utilization and efficiency of ground granulated blast furnace slag on concrete properties—a review. *Constr. Build. Mater.* **105**, 423–434 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.153>.
12. M.M. Hason, A.O. Al-Sulttani, I.S. Abbood, A.N. Hanoon, Emissions investigating of carbon dioxide generated by the Iraqi cement industry. *IOP Conf. Series Mater. Sci. Eng.* **928**, 022041 (2020). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/928/2/022041>.
13. N. Mohamad, K. Muthusamy, R. Embong, A. Kusbiantoro, M.H. Hashim, Environmental impact of cement production and solutions: a review. *Mater. Today Proc.* **48**(4), 741-746 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.212>.
14. P. Mamatha, D. Narayana, T.N. Kumar, To evaluate the mechanical & durability properties of nano sugarcane bagasse ash in cement concrete. *Int. J. Sci. Res. Sci. Techn.* **3**(8), 425–430 (2017).
15. D. Shen, K. Liu, C. Wen, Y. Shen, G. Jiang, Early-age cracking resistance of ground granulated blast furnace slag concrete. *Constr. Build. Mater.* **222**, 278–287 (2019) <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.028>.
16. U.C. Mishra, S. Sarsaiya, A. Gupta, A systematic review on the impact of cement industries on the natural environment. *Environ. Sci. Pollution Res.* **29**, 18440–18451 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11356-022-18672-7>.
17. N. Laohavisuti, B. Boonchom, W. Boonmee, K. Chaiseeda, S. Seesamong, Simple recycling of biowaste eggshells to various calcium phosphates for specific industries, *Sci. Rep.* **11**, 15143 (2021).
18. H. Faridi, A. Arabhosseini, Application of eggshell wastes as valuable and utilizable products: A review. *Res. Agricul. Eng.* **64**, 104–114 (2018). <https://doi.org/10.17221/6/2017-RAE>.
19. M.J. Quina, M.A.R. Soares, R. Quinta-Ferreira, Applications of industrial eggshell as a valuable anthropogenic resource, *Resour. Conserv. Recycl.* **123**, 176–186 (2017) <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.09.027>.
20. S. Grzeszczyk, T. Kupka, A. Kałamarz, A. Sudoł, K. Jurowski, N. Makieieva, K. Oleksowicz, R. Wrzalik, Characterization of eggshell as limestone replacement and its influence on properties of modified cement. *Constr. Build. Mater.* **319**, 126006 (2022) <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126006>.
21. S. Grzeszczyk, E. Janowska-Renkas, The Influence of Limestone Fillers on the Properties of Fresh Cement Paste. *Silic. Ind.* **7-8**, 229-234 (2009).