

Popiół ze słomy ryżowej jako materiał zastępujący cement

Reporting the performance of the rice straw ash as cement replacement material

Słowa kluczowe: popiół ze słomy ryżowej, płukanie słomy, spalanie słomy ryżowej, zastąpienie cementu popiołem ze słomy ryżowej, wpływ na właściwości cementu

Keywords: Rice straw ash, washing the straw, burning of rice straw, cement replacement by rice ash, effect on the cement properties

1. Wprowadzenie

Egipt jest jednym z największych na świecie i największym w Afryce producentem ryżu. W 2013 roku plony ryżu wynosiły 5,9 milionów ton, co stanowi więcej niż 22% produkcji ryżu w Afryce (1). Około 95% ryżu uprawia się w północnej części delty Nilu w Egipcie. Szacuje się, że rocznie około 3,1 milionów ton słomy ryżowej jest spalanych bezpośrednio na polach ryżowych. Powoduje to emisję kilku tysięcy ton dwutlenku węgla oraz powstawanie „czarnych chmur” [nazwa lokalna]. Tylko niewielka część słomy jest wykorzystywana w różnych celach, na przykład do produkcji pulpy papierowej, węgla aktywnego, do stosowania w filtrach wody, nawozów, kompostu oraz do produkcji energii.

Słoma składa się z 32-47% celulozy, 19-27% hemicelulozy, 5-24% ligniny i zawiera pewną ilość białka i witamin (2). Jej głównym składnikiem nieorganicznym jest SiO_2 .

Prażenie słomy w odpowiednich temperaturach usuwa składniki lotne i zwiększa zawartość krzemionki, dzięki czemu popiół jest cennym materiałem.

Artykuł dotyczy przygotowania popiołu ze słomy ryżowej, prażonej w kontrolowanych warunkach, a stosowanej jako dodatek mineralny do cementu.

W pracy omówiono wyniki badań dotyczących warunków prażenia.

2. Metody

Słoma ryżowa o długości 1-2 cm została dostarczona z gubernatorstwa EL-Sharkia położonego w delcie Nilu w Egipcie. Słomę wyplukano wodą, wysuszono w 105°C i wykorzystano do badań wstępnych. Analizę termiczną wyplukanej i wysuszonej słomy

1. Introduction

The Egyptian rice yield is one of the highest in the world and Egypt is the largest producer of rice in Africa. In 2013, Egypt supplied 5.9 million tons of rice which is more than 22% of rice production in Africa (1). Approximately 95% of the rice is grown in the northern part of the Nile delta in Egypt. It is estimated that ~ 3.1 million tons/year of rice straw are disposed by direct burning in open field with the emission of several thousand tons of carbon dioxide and generating what is locally known as ‘Black Cloud’. Only a small part of the straw is utilized in different purposes such as field recycling, production of pulp for paper, active carbon for use in water filters, fertilizers, composting and energy production

The straw is composed of 32-47% cellulose, 19-27% hemicellulose, 5-24% lignin with some proteins and vitamins (2); its major inorganic constituent is SiO_2 . Burning the straw at suitable temperatures removes the volatile ingredient and concentrates the silica rendering the ash a valuable material.

This paper is concerned with the preparation of rice straw ash burned under controlled conditions to be used as replacement additive for cement. The results are discussed within the context of the latest research published on this topic.

2. Experimental

Rice straw with particle diameters of 1-2 cm was provided from EL-Sharkia governorate located at the Nile Delta in Egypt. The straw was washed thoroughly with water, dried at 105°C and used in the investigation. For the thermal analyses of washed and dried straw the Differential Thermal Analyser Shimadzu DTA-50 was used. The analyses were conducted in the N_2 atmosphere, at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

wykonano za pomocą termicznego analizatora różnicowego Shimadzu DTA-50, w atmosferze azotu, z szybkością ogrzewania próbki wynoszącą 10°C /min.

Na podstawie krzywych DTA określono warunki otrzymywania popiołu ze słomy ryżowej, jako dodatku mineralnego zastępującego cement. Próbki słomy prażono w piecu muflowym w temperaturach: 400°C, 500°C, 600°C i 700°C przez 30 min, 60 i 90 minut. W celu zapewnienia dostępu tlenu podczas spalania, próbki mieszano. Otrzymane popioły chłodzono w powietrzu.

Aktywność puzolanową popiołów badano metodą Chapella według francuskiej normy NFP 18-513, Aneks A. Zgodnie z tą metodą miesza się 1 g popiołu z 2 g wapna i 250 ml wody, a następnie oznacza się zawartość nieprzereagowanego wapna. Procentowy wskaźnik aktywności puzolanowej popiołu oznaczono zgodnie z normą ASTM C311/ C311M-13.

Na podstawie wstępnych wyników doświadczalnych stwierdzono, że popiół ze słomy prażonej przez 90 minut w 500°C jest odpowiedni do dalszych badań. Przygotowano więc około 2 kg próbki. Otrzymany popiół mielono przez 3 sekundy w młynie wibracyjnym Herzog HSM. Jego gęstość oznaczono za pomocą piknometru gazowego Ultrapyc1200e, a powierzchnię właściwą BET za pomocą analizatora Quantachrome NOVA Touch. Badania składu ziarnowego wykonano za pomocą analizatora Nicomp 380 DLS. Skład chemiczny określono za pomocą analizatora ARL 9900 Intellipower Series. Analizę XRD wykonano za pomocą aparatu PANalytical XRD, model X'Pert PRO, z monochromatorem i lampą miedzianą.

Cement CEM I 42,5 N został dostarczony przez Tourah Cement Company, Grupa Suez z Kairu w Egipcie. Jego skład chemiczny i ziarnowy wyznaczono takimi samymi metodami jak dla popiołów. Skład fazowy obliczono wykorzystując równania Bogue'a. Powierzchnię właściwą wyznaczono za pomocą aparatu Blaine'a.

Wpływ popiołu na konsystencję i czas wiązania zaczynów cementowych z 5-20% dodatkiem popiołu oznaczono zgodnie z normami ASTM C0187 i ASTM C0191. Wpływ popiołu na konsystencję zapraw oznaczono metodą stolika rozplywu zgodnie z normą ASTM C1437. Wytrzymałość na ścislenie zapraw zawierających 5%, 10% i 15% popiołu zastępującego cement CEM I oznaczano na kostkach o wymiarach 5 cm x 5 cm x 5 cm, stałym stosunku woda/spoiwo równym 0,5. Formy były przykryte przez 24 godziny folią polipropylenową. Następnie próbki rozformowano i przechowywano w wodzie w temperaturze pokojowej. Wytrzymałość zapraw na ścislenie oznaczono po 3, 7, 28, 56 i 90 dniach zgodnie z normą ASTM C109. Porowatość dziewięćdziesięciu dniowych próbek zmierzono zgodnie z normą ASTM C20. Absorpcję wody wyznaczono przez wysuszenie próbek do stałej masy, a po zanurzeniu ich w wodzie oznaczono przyrost masy. Zmianę masy próbek zapraw zanurzonych w 5% roztworze siarczanu sodu przez 56 i 90 dni oznaczono zgodnie z normą ASTM C490-96.

Based on the results of the DTA curves the best conditions to prepare the straw ash to be used as the cement replacement additive, straw samples, were burned in a muffle furnace at 400°C, 500°C, 600°C and 700°C for 30 min, 60 and 90 minutes. The samples were stirred during burning to insure good aeration. The ashes obtained were left to cool in the air.

The pozzolanic reactivity of the ashes was examined with the Chapelle test cited in the French standard NFP 18-513, Annexe A. In this test, 1 g of ash is mixed with 2 g of lime in 250 ml of water; the non-reacted lime is then measured. The strength reactivity index was evaluated according to ASTM C311/ C311M-13.

The investigation lead to the conclusion that burning a greater amount of the straw 90 minutes at 500°C is suitable to use in the experiments. A total of 2 kg ash was then prepared at this temperature. The ash obtained was ground 3 seconds in Herzog HSM vibration grinding mill. Its density was measured using Ultrapyc1200e gas pycnometer and BET surface area was recorded by means of Quantachrome NOVA Touch surface area analyzer. For the particle size distribution determination the Nicomp 380 DLS particle size analyser was used and chemical composition was analysed with ARL 9900 Intellipower Series X-ray Analyzer and XRD patterns were obtained using a PANalytical XRD, model X'Pert PRO with monochromator and CuK_α radiation.

CEM I 42.5N was supplied from Tourah Cement Company, Suez Group, Cairo, Egypt. Its chemical composition and the particle size distribution were determined as in the case of the ashes. The phase composition was calculated using Bogue's equations. Its fineness was estimated with Blaine's apparatus.

The effect of the ash on the water consistency and the setting time of cement was determined for cement pastes with 5-20% ash according to ASTM Designation C0187 and ASTM C0191 respectively. Its effect on the flowability was measured with the flow table for mortars specimens according to ASTM C1437. The compressive strength of mortar containing 5, 10 and 15% ash replacing CEM I was performed on 5x5x5 cm³ cubes using a constant water/binder ratio of 0.5. The molds were covered 24 hours with polyethylene sheet, then the samples were demolded and cured in water at room temperature. The compressive strength, of the mortars was determined after 3, 7, 28, 56 and 90 days according to ASTM C109. The porosity of the 90-day cubes was measured according to ASTM C20; the water absorption was estimated by drying the specimen to constant mass, immersing it in water and measuring the increase of mass. The change in mass of mortar cubes immersed 56 and 90 days in 5% sodium sulphate solution was recorded according to ASTM C490-96.

3. Results

3.1. The rice straw ash

The thermal curve of the rice straw [Fig. 1] is showing its three stages of mass loss which accord with previous works (3-6). The

3. Wyniki

3.1. Popiół ze słomy ryżowej

Na krzywej termicznej słomy ryżowej [rysunek 1] są widoczne trzy etapy ubytku masy. Jest to zgodne z wcześniejszymi pracami (3-6). Pierwszy etap jest wywołany usuwaniem wilgoci higroskopijnej i bardzo lekkich substancji lotnych w temperaturze <180°C. Ubytek masy podczas tego etapu wynosi ~7%. Główny ubytek masy wynoszący 52,5%, jest związany z rozkładem termicznym hemicelulozy i celulozy, a występuje w zakresie temperatur od 180°C do ~360°C. Etap trzeci to powolny spadek masy wynoszący ~11 % występujący powyżej 360°C. Jest on spowodowany pirolizą ligniny, która jest najgorzej spalającym i utleniającym się składnikiem słomy ryżowej. Całkowity ubytek masy wynosił ~71%.

Zmiany masy popiołu pozostałego po prażeniu słomy przez 30, 60 i 90 minut w temperaturach od 400°C do 700°C przedstawiono na rysunku 2 a. Wyniki wskazują na spadek masy popiołu z 26% do 15% ze wzrostem temperatury i wydłużeniem czasu spalania. Pozostałość masy próbki prażonej przez 90 minut w 500°C wynosi 15% i jest stała do temperatury 700°C. Aktywność pucolanowa tych popiołów wzrasta ze wzrostem czasu prażenia z 30 min do 90 minut [rysunek 2b]. Ubytek masy próbek prażonych w 500°C przez 90 minut jest nieznacznie większy niż ubytek masy próbek słomy prażonych w 600°C i 700°C. Po analizie otrzymanych wyników, w celu uzyskania materiału do dalszych badań, prażono większą próbkę słomy przez 90 minut w temperaturze 500°C.

Popiół otrzymany w tych warunkach miał jasnoszary kolor z niewielką ilością czarnych cząstek [rysunek 3]. Gęstość drobno zmielonego popiołu wynosiła 2,16 g/cm³, a jego powierzchnia właściwa BET była równa 48 m²/g. Rozkład wielkości ziaren przedstawiony na rysunku 4, ma maksimum w 300 nm. Na krzywej rentgenograficznej tego popiołu widoczny jest wyraźny efekt typowy dla fazy amorficznej w zakresie 2θ od 20° do 40° [rysunek 5] oraz pik o największej intensywności pochodzący od kalcytu oraz wiele słabszych pików od sylwiny i kwarcu. Wskaźnik aktywności pucolanowej popiołu ze słomy ryżowej wynosił 82% [rysunek 6].

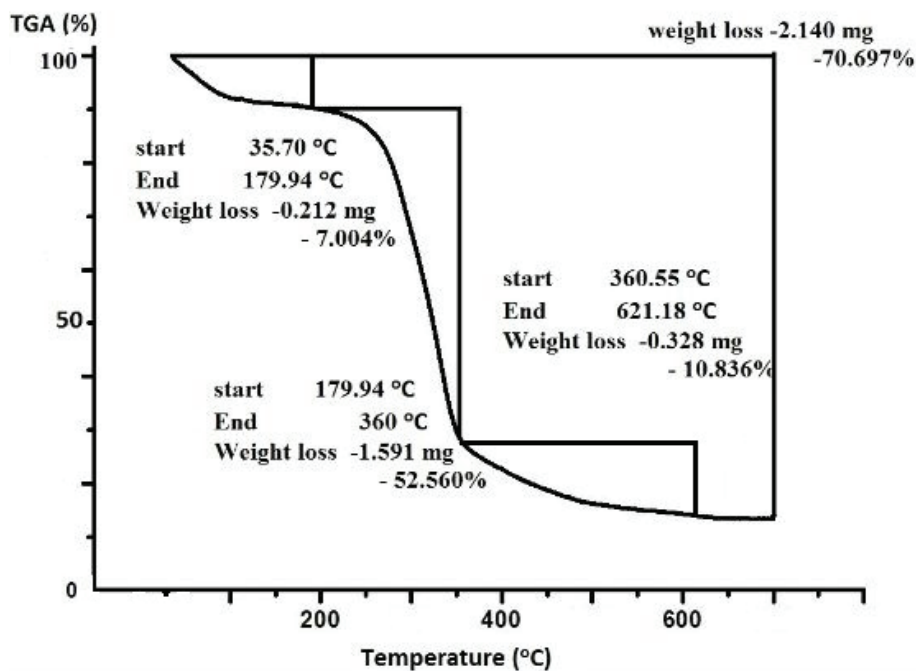
Skład chemiczny popiołu przedstawiony w tabelicy 1 wskazuje na 72% zawartość krzemionki, 5,5% zawartość tlenu wapnia, 1,23%

Tabela 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY POPIOŁU ZE SŁOMY RYŻOWEJ PRAŻONEJ PRZEZ 90 MINUT W 500°C

THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE ASH OBTAINED FROM BURNING THE RICE STRAW 90 MINUTES AT 500°C

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	LOI
Popiół ze słomy Straw ash	72.02	2.7	2.6	5.5	3.5	0.4	1.23	1.04	0.09	9.41



Rys. 1. Krzywa termogravimetryczna słomy ryżowej

Fig 1. Thermogravimetric curve of the rice straw

first stage is caused by the removal of hygroscopic moisture and very light volatiles at temperatures <180°C. At this stage ~7% of the straw mass is lost. A major loss of 52.5% attributed to the thermal degradation of hemicellulose and cellulose occurs in a second stage within 180°C to ~360°C. The third stage is a slow loss of mass ~11 % taking place at temperature higher than 360°C. This mass loss is due to the pyrolysis of lignin which is the most difficultly burned and the oxidation of components. A total loss of ~71% is recorded.

The mass of ash remaining from burning the straw for 30, 60 and 90 minutes at 400°C to 700°C is shown in Fig. 2 a. The result indicates a decrease in the ash mass from 26% to 15% with increasing temperature and extending the burning duration. A 15% of mass remains of the sample burned 90 minutes at 500°C and is constant up to 700°C. The pozzolanic reactivity of these ashes is increasing with extending the burning time from 30 to 90 minutes [Fig. 2b]. The mass remained of the sample burned at 500°C for 90 minutes is slightly higher than those recorded at 600°C and 700°C. Burning a greater sample of straw for 90 minutes at 500°C was therefore adopted to produce the ash for further investigation.

The ash obtained under these conditions was light grey in colour with traces of black particles [Fig. 3]. The density of the finely

zawartość tlenku potasu, niską zawartość tlenku siarki – 0,4% oraz chloru – 0,09%.

3.2. Popiół ze słomy ryżowej jako dodatek zastępujący cement

W tablicach 2 a i b przedstawiono skład chemiczny i fazowy cementu CEM I 42,5 N. Jego powierzchnia właściwa Blaine'a wynosiła 370 m²/kg. Rozkład wielkości ziaren miał maksimum w 500 nm, a pik był nieco szerszy niż pik dla popiołu.

Zastąpienie cementu CEM I przez 5% do 20% popiołu ze słomy ryżowej powoduje wzrost wodożądności i wydłuża czas wiązania w porównaniu do zaczynu referencyjnego [rysunek 7]. Rozplływ zaprawy zmniejsza się z rosnącą zawartością popiołu. Zastąpienie 20% cementu popiołem powoduje zmniejszenie rozplwy zaprawy o 44% w stosunku do zaprawy referencyjnej [rysunek 8].

Zastąpienie cementu w zaprawie przez 5%, 10% i 15% popiołu ze słomy ryżowej zmniejsza jej wytrzymałość po 7 i 28 dniach w porównaniu z zaprawą referencyjną [rysunek 9]. Po 56 i 90 dniach, wytrzymałość na ściskanie zaprawy z 10% dodatkiem popiołu ze słomy ryżowej przekracza wytrzymałość zaprawy referencyjnej. Wytrzymałości na ściskanie kostek zapraw zanurzonych przez 56 dni i 90 dni w 5% roztworze siarczanu sodu [rysunek 10] stanowi dodatkowe potwierdzenie korzystnych zmian właściwości cementu po dodatku popiołu ze słomy ryżowej. Zaprawa, w której 10% cementu zastąpiono popiołem ma większą wytrzymałość niż próbka referencyjna o 9% i 15%. Porowatość i absorpcja wody zapraw po 90-dniach hydratacji zmniejszają się wraz ze wzrostem zawartości popiołu [rysunek 11].

4. Dyskusja

Opierając się na wynikach prac (7, 8), słoma ryżowa użyta do badań została wypłukana w celu pozbycia się potasu, ułatwienia procesu prażenia oraz poprawy procesu rozkładu lotnych składników organicznych. W temperaturze < 700°C, wpływ potasu powoduje powstawanie czarnych cząstek węgla, a zapobiega procesowi jego spalania (9). Takie warunki sprzyjają przekształceniu się bezpo-

Tablica 2a / Table 2a

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU CEM I 42.5 N

THE CHEMICAL COMPOSITION OF THE CEM I 42.5 N

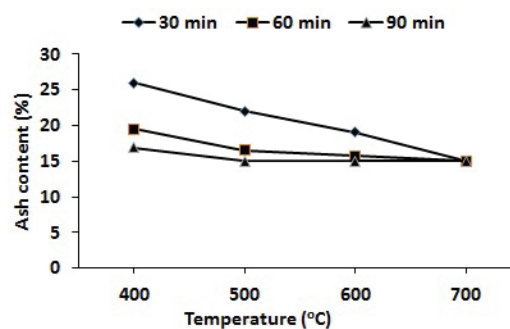
Składnik / Components	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	LOI
Zawartość / Content %	18.4	4.69	3.65	61.5	1.32	3.24	0.24	0.34	0.12	3.8

Tablica 2b / Table 2b

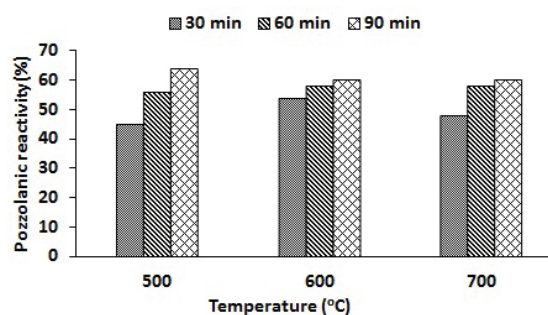
SKŁAD FAZOWY CEMENTU CEM I 42.5 N

THE PHASE COMPOSITION OF THE CEM I 42.5 N

Składniki / Components	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Zawartość / Content, %	65	4	6	11



a)



b)

Rys. 2: a) Masa popiołu pozostała po spalaniu, b) aktywność pucolanowa słomy ryżowej dla różnych temperatur i czasu spalania

Fig. 2: a) The ash mass remained after burning, b) the pozzolanic reactivity of the rice straw burned at different temperatures and for different times

ground ash was 2.16 g/cm³, its BET surface area increased to 48 m²/g and the particle size distribution shown in Fig. 4 has a maximum peak at 300 nm. The XRD pattern of this ash exhibits a clear hump of amorphous constituent in the 2θ range of 20° to 40° [Fig.5], with the main calcite peak and much weaker peaks of sylvine and quartz. Strength reactivity index of straw ash was 82 % [Fig.6].

The chemical composition of the ash presented in Table 1 shows a silica content of 72%, a calcium oxide of 5.5%, 1.23% of potassium oxide and low content of sulphate oxide equal 0.4% and of chlorine – 0.09% respectively.

3.2. Performance of the rice straw ash as cement replacement additive

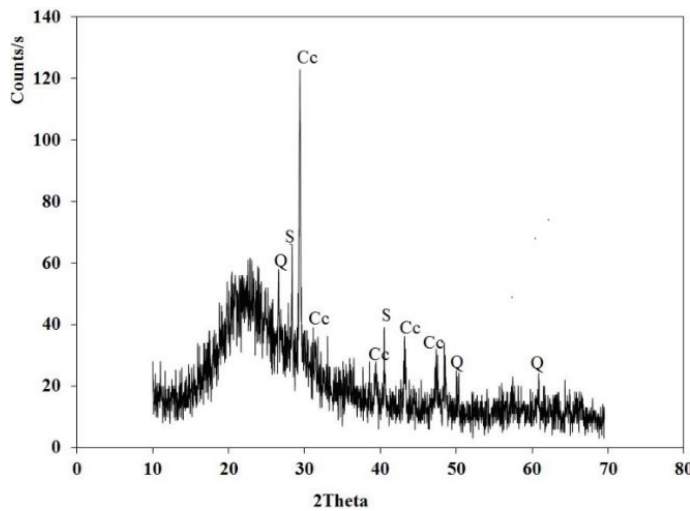
In the Tables 2 a, b the chemical and phase composition of CEM I 42.5 N is shown. Its Blaine's surface area was 370 m²/kg, the particle size distribution had a maximum at 500 nm and was slightly broader peak than that of the ash.



Rys. 3. Popiół ze słomy ryżowej prażonej przez 90 minut w 500°C

Fig. 3. The rice straw ash burned 90 minutes at 500°C

stacicznej krzemionki w cristobalit (10). W temperaturze > 700°C potas przechodzi prawie całkowicie do fazy gazowej (10-12).

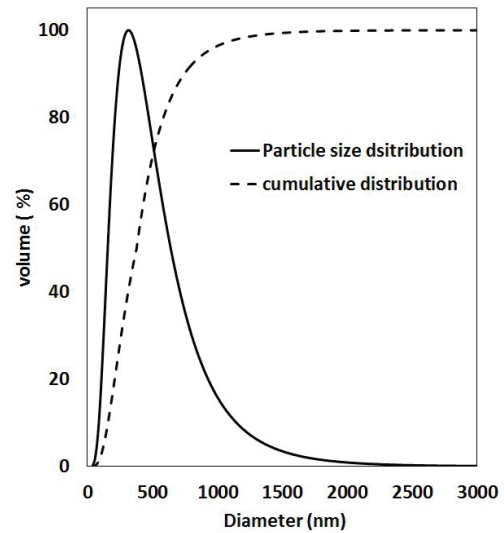


Rys. 5. Dyfraktogram popiołu ze słomy prażonej przez 90 minut w 500°C; Q-kwarc S-sylwin, Cc –kalcyt

Fig. 5. The X-ray diffraction patterns of the straw ash burned 90 minutes at 500°C; Q-quartz, S-sylvine, Cc –calcite

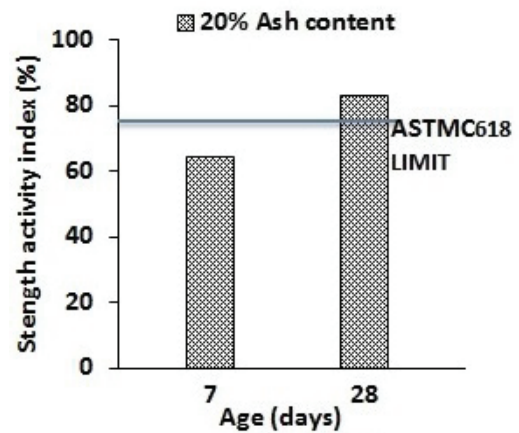
Płukanie słomy przed jej prażeniem poprawia jakość otrzymanego z niej popiołu w temperaturach $\leq 700^\circ\text{C}$, sprzyja obecności amorficznej krzemionki i poprawia aktywność pucolanową. Popiół otrzymany w doświadczeniach miał jasnoszarą barwę ze śladami czarnych cząstek. Wyniki badań rentgenowskich potwierdziły dużą zawartość fazy amorficznej oraz kalcytu, a także niewielką zawartość kwarcu i sylwinu. Zawartość krzemionki w otrzymanym popiele wynosiła 72%, a potasu 1,2%. Jego zdolność reakcji z wapnem była duża, a wskaźnik aktywności pucolanowej mieścił się w wymaganych przez normę granicach $\geq 75\%$ (13).

Inni autorzy przygotowywali popiół ze słomy ryżowej jako materiał zastępujący cement (14, 15), stosowany w betonie do nawierzchni drogowych (16), jako surowiec ceramiczny (10) lub jako materiał biologiczny (17). W pracach tych, otrzymany popiół pochodził z prażenia niepłukanej słomy ryżowej. Nie kontrolowano warunków procesu spalania (14, 16), otrzymano popioły w temperaturze 600°C (15, 17) lub temperaturach nie przekraczających 1000°C (10). Barwa popiołu była zależna od zawartości potasu (7, 10, 18), a występowanie czarnych cząstek stwierdzono w popiołach zawie-



Rys. 4. Krzywa uziarnienia dla drobno zmielonego popiołu ze słomy

Fig. 4. The particle size distribution of the finely ground straw ash

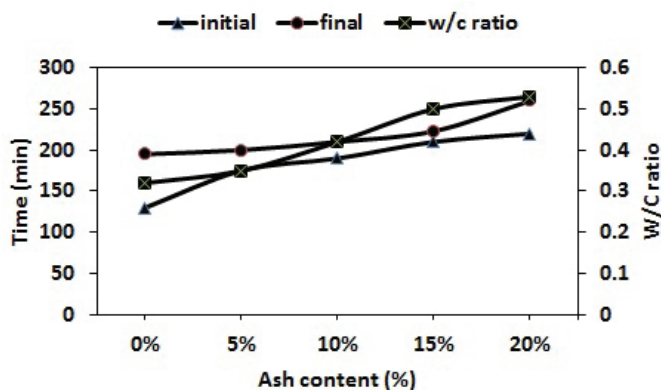


Rys. 6. Aktywność pucolanowa popiołu ze słomy prażonej przez 90 minut w 500°C

Fig. 6. The strength reactivity index of the straw ash burned 90 minutes at 500°C

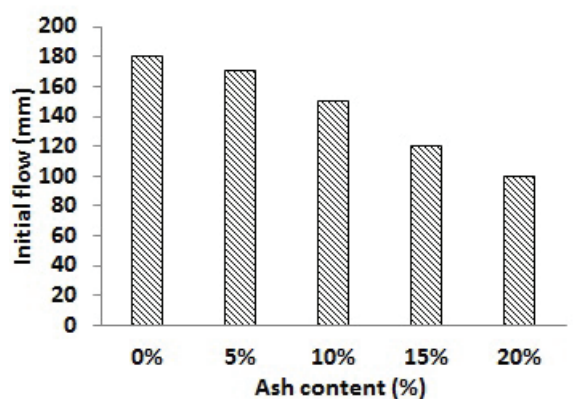
Replacement of CEM I by 5% to 20% of the rice straw ash increases the water demand of the reference paste and prolongs the setting time [Fig.7]. The flowability of the mortar decreases with increasing the ash content and, at 20% replacement, the flowability is 44% lower than that of the reference [Fig.8].

Replacement of the cement by 5, 10 and 15% ash in mortar specimens lowers the 7- and 28-day strength in comparison with the reference mortar [Fig. 9]. After 56 and 90 days, the compressive strength of the mortar with 10% ash addition was exceeding that of the reference by ~10%. The better performance of this ash replacement is further confirmed by the compressive strength of the mortar cubes immersed 56 days and 90 days in 5% sodium sulphate solution [Fig.10]. The mortar with 10% of ash has higher strength than the reference sample by 9% and 15%. The porosity and the water absorption of the 90-days mortars decrease with increasing ash content in the mortars [Fig.11].



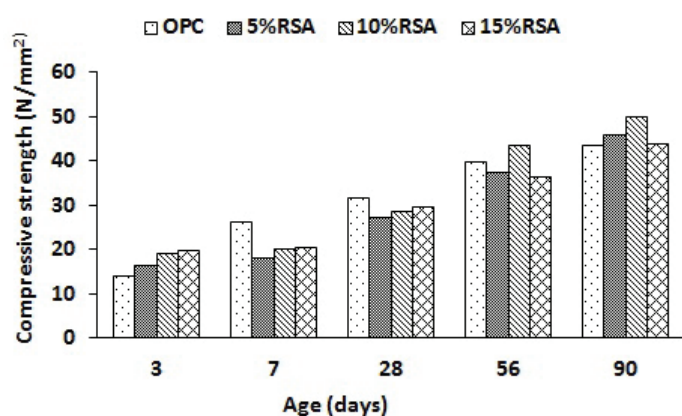
Rys. 7. Wpływ dodatku popiołu ze słomy ryżowej na wodożądność i czas wiązania zaczynu cementowego

Fig. 7. Effect of rice straw ash on the water consistency and the setting time of the cement paste



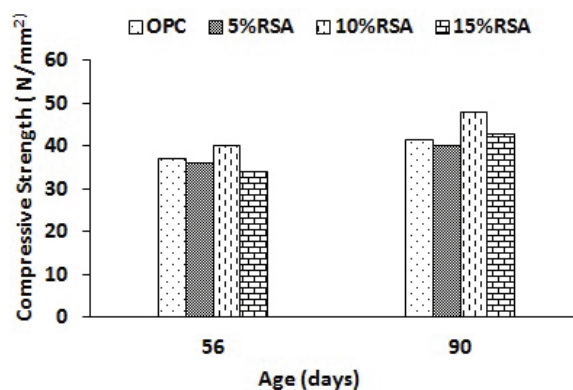
Rys. 8. Wpływ dodatku popiołu ze słomy ryżowej na zdolność rozplywu zaprawy

Fig. 8. Effect of rice straw ash on the flowability of the mortar



Rys. 9. Wpływ popiołu ze słomy ryżowej na wytrzymałość na ściskanie zapraw

Fig. 9. The effect of rice straw ash addition on the compressive strength of mortar

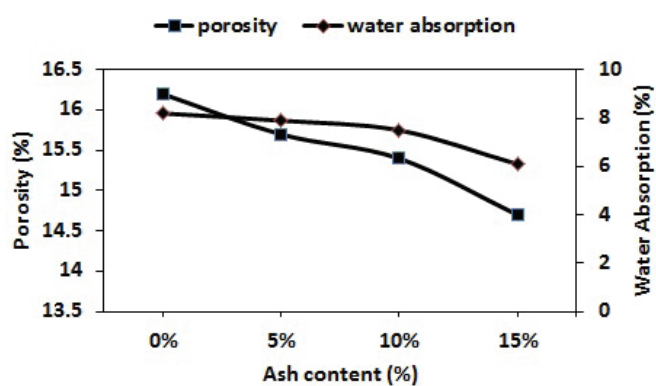


Rys. 10. Wpływ popiołu ze słomy ryżowej na wytrzymałość na ściskanie zapraw zanurzonych w 5% roztworze siarczanie sodu

Fig. 10. The effect of rice straw ash addition on the compressive strength of the mortar immersed in 5% sodium sulphate solution

rających od ~10% do 14% K_2O . Sylwin i tlenek potasu pojawiły się w popiołach bogatych w potas (10, 14). Czasami towarzyszył im arkanit i nieznaczna zawartość fazy amorficznej (17). Gamosun i Riif (16) znaleźli amorficzną cyklosiarkę [heksasiarkę – S_6]. Kwarc i kalcyt występują często w popiołach. Wyniki te są dowodem, że skład chemiczny i fazowy popiołu są zależne od rodzaju słomy i warunków jej prażenia.

Pomimo różnic w warunkach przygotowania popiołów uzyskanych z nieplukanej słomy prażonej w warunkach niekontrolowanych (14) lub kontrolowanych (15) oraz metodzie przygotowania popiołu w pracy, 28-dniowe wytrzymałości na ściskanie zapraw z cementu zastąpionego popiołem 15% są zbliżone i mieszczą się w zakresie 25-35 N/mm^2 . Według tych trzech prac zaprawy z cementu zastąpionego popiołem w 10% mają lepsze właściwości. W niniejszej pracy maksymalna wielkość mielonych ziaren popiołu wynosiła 300 nm. Rozdrobnienie to nie spowodowało znacznych różnic w otrzymanych wynikach w porównaniu do dwóch innych popiołów o mikrometrycznym rozmiarze cząstek (14, 15). Stosunek woda/cement wynosił 0,48 – 0,5. Zawartość krzemionki w popiele



Rys. 11. Wpływ popiołu ze słomy ryżowej na porowatość i absorpcję wody po 90 dniach

Fig. 11. The effect of rice straw ash addition on the porosity and water absorption capacity of the 90-days mortar

otrzymanym drogą niekontrolowanego spalania była równa 62%, a w popiołach otrzymanych drogą prażenia w 500°C i 600°C wynosiła odpowiednio 72% i 76%.

Niniejsze wyniki są dowodem, że kontrola procesu spalania oraz zawartość węgla w popiołach nie ma dużego wpływu na 28-dniową wytrzymałość na ściskanie zapraw w przypadku zawartości popiołu zastępującego cement, nie przekraczającej 15%. W niniejszej pracy, aktywność pucolanowa popiołów ze słomy ryżowej wpłynęła głównie na wytrzymałość zapraw po długim okresie twardnienia oraz poprawiła odporność zapraw na siarczany, w porównaniu do zapraw bez popiołu. Wzrost wodożądności, dłuższy czas wiązania zaczynu, zmniejszenie rozplywu zaprawy i porowatości, a także przepuszczalności, ze wzrastającym dodatkiem popiołu zastępującego cement portlandzki zgadzały się z wynikami wcześniejszych prac.

5. Wnioski

- Płukanie słomy ryżowej usuwa z niej większość potasu.
- Jasnoszary popiół jest otrzymywany przez prażenie wypłukanej słomy ryżowej przez 90 minut w 500°C. Składa się on głównie z fazy amorficznej, małej ilości kalcytu oraz śladowych zawartości kwarcu i sylwinu, jako składników krystalicznych. Wykazuje on dobrą aktywność pucolanową, a wskaźnik aktywności pucolanowej jest zgodny z normą.
- Zastąpienie cementu CEM I przez popiół ze słomy ryżowej powoduje wzrost wodożądności i wydłuża jego czas wiązania. Powoduje również spadek płynności, porowatości i absorpcji wody przez zaprawę.
- Wytrzymałość na ściskanie zaprawy, w której 10% cementu CEM I zastępuje popiół ze słomy ryżowej ulega zwiększeniu.
- Jest prawdopodobne, że obecność czarnych cząstek węgla w drobno zmielonym popiele nie ma wykrywalnego wpływu na fizyczne właściwości cementu i na 28-dniową wytrzymałość zaprawy. W związku z tym, zastąpienie cementu portlandzkiego mielonymi popiołami otrzymanymi przez prażenie w temperaturze < 700°C z płukanej i niepłukanej słomy ryżowej prowadzi do otrzymania porównywalnych wyników.

References / Literatura

1. FAO Rice Market Monitor – November 2013.
2. K. Karimi, G. Emitiazi, J. Mohammad, J. Taherzadeh, "Production of ethanol and mycelial biomass from rice straw hemicellulose hydrolyzate by *Mucor indicus* Process", *Biochem.*, **41**, 653-658, 2006.
3. M. M. Elwan, M. S. Attriss, A. A. Mahmoud, A. S. Salem, "Characterization of rice straw/ash and using in clay bricks", *Proc. 1st Sci. Environmental Conf.* 2006
4. G. Chen, J. Andries, H. Spliethoff, D. Y. C. Leung, "Experimental Investigation of Biomass Waste (Rice Straw, Cotton Stalk, and Pine Sawdust) Pyrolysis Characteristics", *Energy Sources* **25**, 331-337, 2003.

4. Discussion

Based on the published papers (7, 8), the rice straw of the present work was washed to get rid of potassium, to facilitate the burning process and to improve the combustion of the volatile organic constituents. At temperatures $\leq 700^\circ\text{C}$, potassium combines with carbon and form black particles of fixed carbon preventing the combustion process (9). Under these conditions, the transformation of the amorphous silica to cristobalite is favoured (10). At temperature $>700^\circ\text{C}$ potassium is almost entirely released (10-12).

Washing the straw therefore improves the quality of the ash produced by the burning process at $\leq 700^\circ\text{C}$, supports the presence of amorphous silica and enhances its pozzolanic reactivity. The ash obtained in the present work was light grey in colour with traces of black particles. Its XRD pattern showed high content of amorphous phase with calcite and minor contents of quartz and sylvine crystals. Its silica content was 72% and potassium 1.2%. Its tendency to react with lime was high and its strength reactivity index satisfied the required value of the specification [$\geq 75\%$] (13).

Other authors prepared rice straw ashes and used them as cement replacement additive (14, 15) in pavement concrete (16) as raw material for ceramic (10) or as bio-resources (17). In these works, the straw was burned as received without washing. The burning conditions were uncontrolled in mud oven (14, 16) or under controlled temperature of 600°C (15, 17) as well as at different temperature up to 1000°C (10). The colour of the ashes is strongly related to the amount of potassium (7, 10, 18) and clear black particles were observed in ashes containing ~10% to 14% K_2O . Sylvine and potassium oxide appeared in the potassium rich ashes (10, 14) sometimes with arcanite and insignificant amorphous substance (17). Gamosun and Riif (16) found hexathiane in the amorphous substance. Calcite and quartz were frequently found in the ashes. These results indicate that the chemical composition and crystalline phases in the ash is strongly dependent on the physical state of the straw and of the burning conditions.

In spite of the differences in the preparation conditions of the ashes obtained from unwashed straw burned in uncontrolled (14) or controlled conditions (15) and the present work, the 28-days compressive strength of the mortars with up to 15% cement replacement were near to each other and lay within a range of 25-35 N/mm². The three works show a better performance for the 10% ash replacement. In the present work, the maximum particle size of the ground ash was 300 nm. This fineness, however, did not show a great difference in the performance compared to the two other ashes which particle sizes were in the microns and not in the nano-range (14, 15). The water/cement ratio used were 0.48 – 0.5. The silica content of the ash obtained from uncontrolled burning was 62% and those prepared from calcination at 500°C and 600°C was 72% and 76%.

These results show that the regulation of burning process and the presence of fixed carbon in the ash may not have a great influence on the 28-days compressive strength of the mortars with up to

5. L. F. Calvo, M. Otero, B. M. Jenkins, A. Morán, A. I. García, "Heating process characteristics and kinetics of rice straw in different atmospheres", *Fuel Process Technol.* **85**, 279-291, 2004.
6. M. M. Nassar, "Thermal analysis kinetics of bagasse and rice straw", *Energy Sources* **20**, 831-837, 1998.
7. B. M. Jenkins, R. R. Bakker and J. B. Wei: On the properties of washed straw. *Biomass and Bioenergy.* **10**, 4. 177-200, 1996
8. N. Said, M. M. Abdel Daeim, A. Garcia-Maraver, and M. Zamorano. Reduction of ash sintering precursor components in rice straw by water washing. *BioResources* **9(4)**, 6758-6764, 2014.
9. R.V. Krishnarao , J. Subrahmanyam, T. Jagadish Kumar, "Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash" *J. European Ceramic Society* **21**, 99-104, 2001.
10. Á. Guzmán A, S. Delvasto A, E. Sánchez V: Valorization of rice straw waste: an alternative ceramic raw material. *Cerâmica.* **61** 126-136. 2015 <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132015613571888>
11. P. A. Jensen, F. J. Frandsen, K. Dam-Johansen, B. Sander, "Experimental investigation of the transformation and release to gas phase of potassium and chlorine during straw pyrolysis", *Energy Fuels* **14** 1280-1285. 2000.
12. L. Hindiyarti, "Gas phase sulfur, chlorine and potassium chemistry in biomass combustion", Ph.D Thesis, CHEC Res. Centre, Dept. Chem. Eng., Technical University of Denmark, Denmark 2007.
13. ASTM C311 / C311M-13, Standard test methods for sampling and testing fly ash or natural pozzolans for use in Portland cement concrete, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
14. S. Munshi, G. Dey, and R. P. Sharma: Use of Rice Straw Ash as Pozzolanic Material in Cement Mortar. *IACSIT International Journal of Engineering and Technology*, **5 (5)**, 603- 606, 2013
15. S. Munshi and R. P. Sharma: Experimental investigation on strength and water permeability of mortar incorporate with rice straw ash. Hindawi Publishing Corporation. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016, Article ID 9696505, 7 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2016/9696505>
16. B. Gamosun, B. Riif: Analysis of rice straw ash for part replacement of OPC in pavement quality concrete. *Journal of Engineering Technology* **6 (1)**, 1-4, 2016
17. X. Yao, K. Xu, Y. Liang: Comparing the thermos-physical properties of rice husk and rice straw as feedstock for thermochemical conversion and characterization of their waste ashes from combustion. *BioResources* **11 (4)**, 10549-10564, 2016.
18. P. Thy, B. M. Jenkins, S. Grundvig, R. Shiraki, C. E. Leshner, High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes, *Fuel* **85**, 783-795, 2006.

15% of ash replacing cement. In the present work, the pozzolanic reactivity of the rice straw ash had principally the influence on the late strength, and improved the sulphate resistance of the mortars in comparison to the reference. The increase in the water demand, the longer setting time of the binder, the decrease of flowability of the mortar, of the porosity and the permeability with increasing ash replacing Portland cement, were common results in the published papers.

5. Conclusions

- Washing the rice-straw is eliminating the majority of potassium from the straw.
- Light grey ash is obtained by burning the washed straw 90 minutes at 500°C. It is composed principally of the amorphous silica and has a low content of calcite, traces of quartz and sylvine as crystalline components. It shows good pozzolanic reactivity and is fulfilling the strength reactivity index.
- Replacement of CEM I by the straw ash increases the water demand and prolongs the setting time of cement. It decreases the flowability, the porosity and the water absorption of mortar.
- The compressive strength of mortar is improved by replacing 10% of CEM I by rice straw ash.
- It seems that the presence of black particles of fixed carbon in the finely ground ash does not have a detectable effect on the physical properties of cement and on the 28-days strength of the mortar. In other word the ground ashes obtained from burning the washed or unwashed straw at temperatures < 700°C might lead to the comparable results if used to Portland cement replacement.