

Egipski popiół z łusek ryżowych jako materiał zastępujący cement

Egyptian rice husk ash as cement replacement material

1. Wprowadzenie

Ryż jest drugim na świecie co do wielkości upraw zbożem i powstaje z niego największa ilość odpadów poźniwnych (1). Jest on podstawowym pożywieniem dla ponad połowy ludności żyjącej na świecie, a jedna piąta populacji światowej uprawia tę roślinę (2). Produkcja ryżu w Egipcie wynosi 0,63% światowej produkcji. Kraj ten zajmuje 16 miejsce w rankingu światowym oraz jest największym producentem ryżu w Afryce Północnej; roczna produkcja ryżu w 2012 roku wyniosła 6 MT (3).

Ryż, łuski ryżowe i słoma ryżowa są głównymi produktami z uprawy i przetwórstwa ryżu (4). Średni stosunek ziaren ryżu do łusek ryżowych i do słomy ryżowej wynosi 1: 0,25: 1,25 (5). Na 1 tonę ryżu przypada 220 kg łusek ryżowych, o wartości opałowej 3000 kcal/kg oraz 290 kg słomy ryżowej o wartości opałowej 2400 kcal/kg.

Zastosowanie przetworzonych odpadów rolniczych jako materiałów zastępujących cement w celu redukcji zużycia klinkieru jest korzystne dla środowiska oraz ekonomicznie; łuski ryżowe są najważniejszym tego typu odpadem. Ich skład chemiczny może różnić się w zależności od typu uprawy, roku zbiorów, klimatu oraz warunków geograficznych (7). Zawierają one około 80% materii organicznej oraz do ~20% popiołu (8, 9, 10). Zawartość krzemionki w popiele może stanowić do 97% jego masy, jeżeli spalanie przeprowadzono poprawnie (11, 12) i czynić go wartościowym materiałem. Niewielkie ilości glinu, żelaza, metali alkalicznych i magnezu stanowią pozostałości w popiele. Stężenie potasu odgrywa szczególną rolę w zawartości węgla w popiele oraz jego barwie (13).

Znane jest stosowanie odpadów ryżowych w ich pierwotnej formie oraz jako popiół. Dostępność oraz duża zawartość krzemu przemawia za zastosowaniem popiołu z łusek ryżowych jako dodatku mineralnego zastępującego cement. Podczas wzrostu, roślina absorbuje krzem z gleby i gromadzi go w swojej strukturze. Przez spalenie w wysokiej temperaturze, w celu usunięcia celulozy i innych części palnych, ilość krzemu zwiększa się, czyniąc popiół bardziej wartościowym.

1. Introduction

Rice is the world's second largest cereal crop and produces the largest amount of crop residue (1). It is a staple food of over half the world population; one fifth of the world's population is engaged in its cultivation (2). Egypt contributes to 0.63% of the global rice production. It is ranked as the 16th country among the world and is considered to be the largest producer in North Africa with 6 MT/year in 2012 (3).

Rice, rice husk and rice straw are the main products of rice cultivation and processing (4). The average ratio of rice grain to rice husk to rice straw is 1: 0.25: 1.25 (5). 1 ton of rice paddy produces 220 kg rice husk, which calorific value is 3000 kcal/kg and 290 kg rice straw with a calorific value of 2400 kcal/kg

The use of processed agricultural wastes as cement replacement materials to reduce the clinker factor is a present trend of environmental and economic advantages; the rice husk being the most important type of this kind of waste. The chemical composition of the rice husk may differ with the type of paddy, crop year, climate and geographic conditions (7). It consists of around 80% organic matters and up to ~20% ash (8 -10). The silica content of the ash may represents 97% from its mass if properly burned (11, 12) and makes it valuable material. Minor quantities of aluminum, iron, alkali metals and magnesium constitutes the remaining of the ash, the potassium content plays a special role in its carbon content and color (13).

The use of rice residues is known in its raw form or as ashes. The high potential of the husk ash for the production of effective cement replacement material is due to its availability and its high silica content. During growth, the plant absorbs the silica from the soil and accumulates it in its structure. By burning at high temperature to remove the cellulose and other volatiles, the silica concentrates and makes the ash valuable.

This paper presents a study on the preparation of reactive rice husk ash from an Egyptian crop. It includes the determination of

Niniejszy artykuł prezentuje doświadczenia z przygotowania reaktywnego popiołu z łusek ryżowych pochodzących z uprawy egipskiej. Obejmuje on określenie jego właściwości oraz przydatności jako dodatku mineralnego, zastępującego cement.

2. Doświadczenia

Łuski ryżowe dostarczono z gubernatorstwa El Gharbia w Egipcie, w formie drobno zmielonego proszku; ~81% jego ziaren miało średnicę < 200 mikronów, wielkość pozostałych wynosiła pomiędzy 1 - 2 mm. Ich właściwości cieplne wyznaczono za pomocą analizatora termicznego Shimadzu TGA & DTA serii 50, w maksymalnej temperaturze 600°C.

Łuski ryżowe przemyto kilkakrotnie wodą i suszono przez 24 godziny w 100°C. Oznaczono straty prażenia łusek w stanie pierwotnym oraz wypłukanych w przypadku próbek ogrzewanych w zakresie temperatur od 300°C do 700°C przez 30 do 90 minut. Podczas każdego wypalania, porcelanowy tygiel o ustalonej masie, umieszczano w piecu muflowym, wcześniej rozgrzanym do zadanej temperatury. Aby zapewnić dobre napowietrzenie, podczas wygrzewania próbki były mieszane. Barwa popiołu była wskaźnikiem stopnia procesu spalania; pozostałości węgla oszacowano za pomocą analizatora węgla i siarki LECO CS230.

Otrzymane popioły zmielono w laboratoryjnym młynie rolkowym i oznaczono ich skład chemiczny. Rozkład ziarnowy wyznaczono w analizatorze wielkości cząstek Malvern Mastersizer 2000, a gęstość rzeczywistą za pomocą piknometru. Zbadano również powierzchnię właściwą.

Popiół z łusek ryżowych przemytych wodą i prażonych w 650°C stanowił dodatek mineralny zastępujący cement. Jako spoiwo porównawcze wykorzystano przemysłowy cement CEM I 42,5 N. 10%, 15% i 20% cementu zastąpiono popiołem. Mieszanki cement/popiół uśredniono w laboratoryjnym mieszadle Turbula mixer T2F przez 2 godziny, a stopień rozdrobnienia wyznaczono metodą Blaine'a. Wyznaczono również rozkład wielkości cząstek zatrzymanych na sicie 90 i 45 μm. Oznaczono następujące właściwości: zawartość wolnego wapna (6), straty prażenia, części nierozpuszczalne zgodnie z EN 196-2, czas wiązania i wodozadržność zgodnie z EN 196-3 oraz wytrzymałość na ściskanie zgodnie z normą EN 196-1 (przy stosunku w/c równym 0,5).

3. Wyniki

3.1. Przygotowanie i właściwości popiołu z łusek ryżowych

Krzywa termicznej analizy różnicowej łusek ryżowych w stanie pierwotnym przedstawiona na rysunku 1, obrazuje dwa efekty egzotermiczne w 323 i 407°C, związane z rozkładem i spalaniem substancji organicznej. Krzywa termogravimetryczna [rysunek 2], wskazuje na nieznaczny ubytek masy w 110°C oraz gwałtowny spadek masy w zakresie ~ 160°C do 500°C. Do temperatury 600°C nie zaobserwowano dalszych zmian masy.

its characteristics and the suitability of its use as a cement replacement material.

2. Experimental

Rice husk was provided from El Gharbia Governorate in Egypt in the form of finely ground powder; ~81% of its particles were < 200 microns, the size of the remaining was between 1 - 2 mm. Its thermal behavior was carried out on Shimadzu TGA and DTA 50 series Thermogravimetric and Differential Thermal Analyzer for a maximum temperature of 600°C.

The husk was washed several times and dried 24 hours at 100°C. The weight loss of the as received and washed husk was determined for samples heated in the temperature range of 300 to 700°C for 30 to 90 minutes. In each burning, a porcelain dish with the determined weight was placed in a muffle furnace pre-adjusted at the desired temperature. The sample was thoroughly stirred during heating to insure good aeration. The color of the ash was an indication for the degree of combustion; its carbon residue was estimated by means of LECO CS230 Carbon Sulfur Analyzer.

The ashes obtained were ground in a laboratory disc mill and their oxide composition was analyzed by means of ARL X-ray Fluorescence Simultaneous XRF 9900 series. The particle size distribution was measured on a Particle Size Analyzer, Malvern Mastersizer 2000 and the specific gravity by means of a pycnometer.

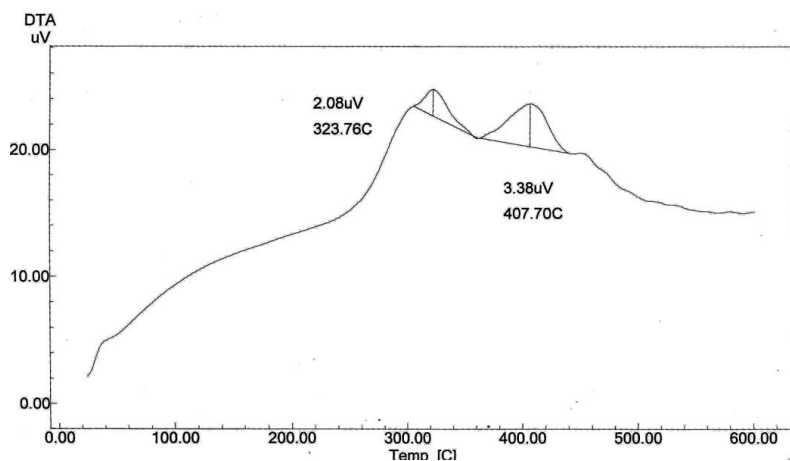
The performance of the ash as cement replacement material was studied on the ash obtained from the washed husk burned at 650°C for 90 minutes. CEM I 42.5 N provided from the local market was taken as reference. 10, 15 and 20% of the cement was replaced by the ash. The cement/ash mixes were stirred in a laboratory Turbula mixer T2F for 2 hours and the fineness was determined. The residues of the cements retained on sieves 90 and 45μ and their particle size distribution were estimated. The following parameters were further recorded: the free lime content (6), loss on ignition, insoluble residue according to EN 196-2, the setting times, water of consistency according to EN 196-3 and finally the compressive strength according to EN 196-1 using a w/c of 0.5.

3. Results

3.1. Preparation and characterization of the rice husk ash

The differential thermal analysis curve of the as received rice husk presented in Fig. 1 shows two exothermic peaks at 323 and 407°C due to the decomposition and firing of the organic constituents. The thermogravimetric analysis of Fig. 2 indicates a slight loss of weight at 110°C followed by a sharp decrease in the region ~ 160 to 500°C. No further loss is observed at temperatures up to 600°C.

Three heating curves of the as received husk in relation of temperature and time are observed in Fig. 3. In this figure the husk

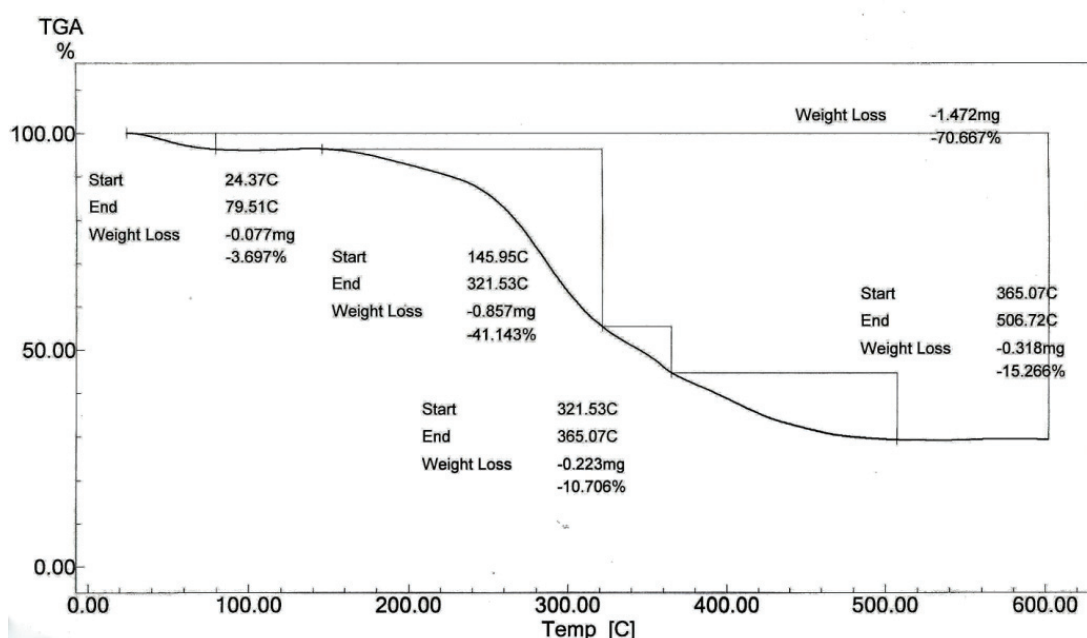


Rys. 1. Krzywa termicznej analizy różnicowej łusek ryżowych w stanie pierwotnym

Fig. 1. The differential thermal analysis curve of the as received rice husk

is seen to lose mass increasingly with increasing burning temperatures from 300°C to 600°C and through extending the holding times from 30, 60 to 90 minutes. A maximum loss of 80% is reached upon burning at 600°C for 90 minutes and is maintained up to 700°C. Burning the washed husk at 550°C to 700°C for 30 to 90 minutes produced constant loss of ~83%; the ash obtained was grey in color with a carbon content of 0.35%.

Table 1 illustrates the oxide composition of the ashes prepared from burning the as received- and the washed husk at 650°C for 90 minutes and shows an increased silica concentration from ~83% to 91% and a clear depression of the potassium oxide content from 5% to 1.5% as a result of washing. Under these conditions, the concentrations of sodium oxide and chloride decrease, and the values of aluminum-, iron- and calcium oxides rise slightly.



Rys. 2. Krzywa termogravimetryczna łusek ryżowych w stanie dostawy

Fig. 2. The thermogravimetric curve of the as received rice husk

Rysunek 3 przedstawia trzy krzywe ogrzewania łusek ryżowych w stanie dostawy w zależności od czasu i temperatury. Łuski wykazują rosnący ubytek masy wraz z rosnącą temperaturą od 300°C do 600°C oraz ze wzrastającym czasem wygrzewania próbek w zakresie 30, 60 i 90 minut. Maksymalny ubytek masy wynoszący 80% wykazały łuski prażone w 600°C przez 90 minut; nie ulega on zmianie do 700°C. Prażenie płukanych łusek w temperaturze od 550°C do 700°C przez 30 do 90 minut powoduje stałą utratę masy ~83%; otrzymany popiół miał szarą barwę, a zawartość węgla wynosiła 0,35%.

W tabelicy 1 podano skład chemiczny popiołów z prażonych łusek ryżowych w stanie dostawy oraz płukanych łusek ryżowych w 650°C przez 90 minut. Uzyskane wyniki pokazują, że płukanie spowodowało wzrost zawartości krzemionki z ~83% do 91% oraz wyraźny spadek zawartości tlenu potasu z 5% do 1,5%. Płukanie

Fig. 4 illustrates the effect of washing on the particle size distribution of the ashes obtained from burning the husk at 650°C for 90 min. The results show a narrower distribution in the particle size of the ash produced from the washed husk; the curve exhibits a maximum at ~30 μm. The as received husk has a broader distribution curve with a maximum at ~50 μm. Surface areas and the specific gravities of both ashes were 78 - 73 m²/g and 2.01-2.03 g/cm³ respectively.

The X-ray diffraction patterns of the ash obtained from the washed husk is illustrated in Fig. 5 and proves an amorphous constitution with a clear halo in the 2θ range of 18° to 30°.

powoduje również zmniejszenie zawartości sodu i chloru oraz niewielki wzrost glinu, żelaza i wapnia.

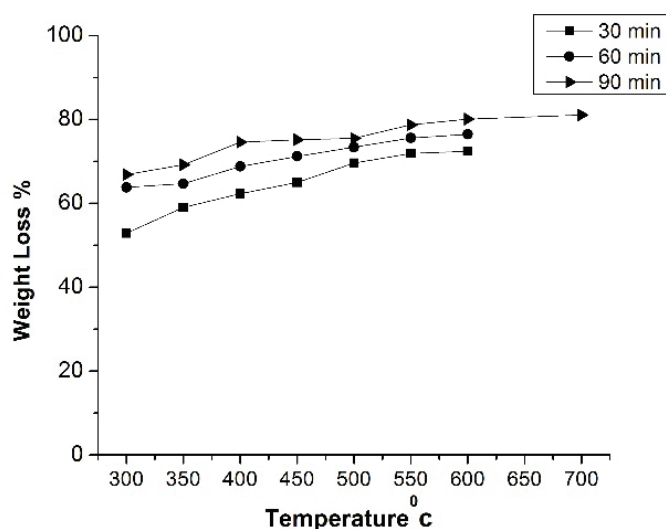
Na rysunku 4 pokazano wpływ płukania na krzywą ziarnową popiołu z prażenia łusek w 650°C przez 90 minut. Wyniki pokazują węższy rozkład wielkości cząstek popiołu z płukanych łusek; maksimum krzywej przypada na ~30 μm. Popiół z niepłukanych łusek ryżowych ma większy rozrzut wyników od średniej z maksimum w ~ 50 μm. Powierzchnia właściwa i gęstość rzeczywista obu popiołów wyniosły odpowiednio 78 - 73 m²/g i 2,01- 2,03 g/cm³.

Na rysunku 5 pokazano dyfraktogram popiołu z płukanych łusek ryżowych, świadczący o amorficznej budowie, co obrazuje podniesione tło w zakresie 2θ od 18 do 30°.

3.2. Charakterystyka popiołu otrzymanego z wyplukanych łusek ryżu jako materiału zastępującego cement

Na rysunku 6 przedstawiono zmianę kilku wybranych właściwości chemicznych cementu odniesienia CEM I 42,5 N oraz po zastąpieniu jego części popiołem z łusek ryżowych. Wyniki wskazują na spadek zawartości wolnego wapnia oraz strat prażenia (odpowiednio do 8,7 oraz 37,5%) przy zastąpieniu cementu 20% ilością popiołu; ilość części nierozpuszczalnych wzrasta do ~4,5%. Wszystkie uzyskane wartości mieszczą się w wymaganiach normy EN 196-2

Powierzchnia właściwa CEM I, mierzona metodą Blaine'a, wzrosła z 31,75 do 37, 42,5 i 45 m²/g wraz z 10%, 15% i 20% podstawieniem popiołu; pozostałości na sitach 90 i 45 μm spadły odpowiednio z 1,1% do 0,9% oraz z 11,5% do 9,3 % [rysunek 7]. Rysunek 8 pokazuje zmiany w rozkładzie wielkości ziaren cementu z rosnącą zawartością popiołu oraz przesunięcie maksimum w kierunku drobniejszych cząstek.



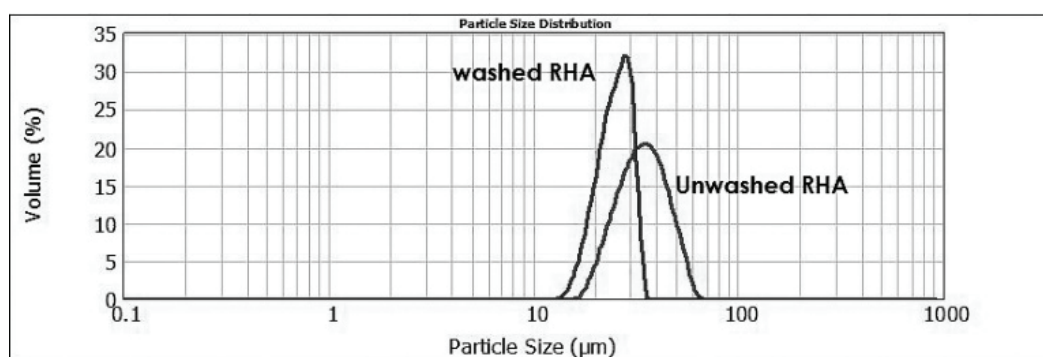
Rys. 3. Ubytek masy łusek ryżowych w stanie dostawy w zależności od temperatury i czasu przetrzymania

Fig. 3. Weight loss of as received husk burned at variable temperatures and times

3.2. Performance of the ash obtained from the washed husk as cement replacement material

Fig. 6 shows the change in some chemical characteristics of the reference cement CEM I 42.5 N with ash replacement. The results indicate a decrease in the free lime content and the loss on ignition, up to about 37% and 9% respectively, upon 20% ash replacement; the insoluble residue increases up to about 4.5%. All values lay, however, within the limits of standard specifications EN196-2.

The specific surface area of CEM I 42,5 increased from about 320 to 370 and 450 m²/g with 10%, 15% and 20% of ash addition;



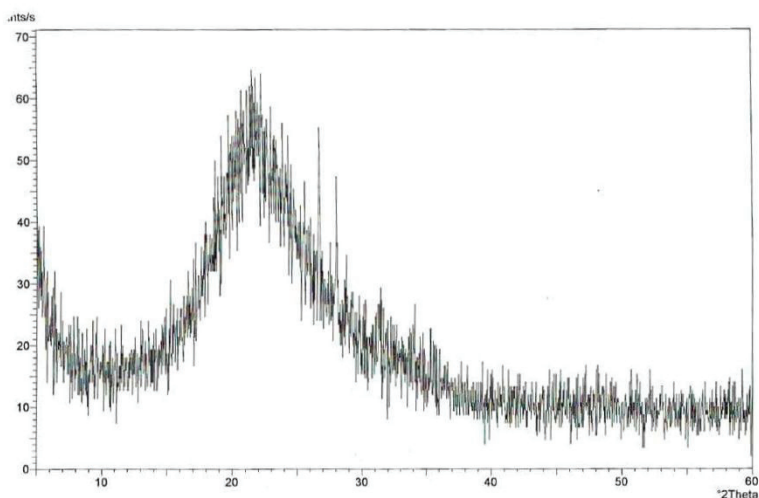
Rys. 4. Rozkład ziarnowy popiołów otrzymanych przez prażenie łusek w stanie dostawy oraz płukanych w 650°C przez 90 minut

Fig. 4. Particle size distribution of the ashes obtained from burning the as received and the washed husks at 650°C for 90 minutes

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY POPIOŁU Z ŁUSEK RYŻOWYCH W STANIE DOSTAWY ORAZ ŁUSEK PŁUKANYCH, PRAŻONYCH W 650°C PRZEZ 90 MINUT
CHEMICAL COMPOSITION OF THE ASHES OBTAINED FROM THE AS RECEIVED AND WASHED HUSK BURNED AT 650°C FOR 90 MINUTES

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl
as received husk	82.55	0.87	2.05	0.25	3.15	0.14	5.28	0.87	0.07
Washed husk	90.89	1.20	2.42	0.73	1.54	0.11	1.52	0.35	0.01



Rys. 5. Dyfraktogram popiołu otrzymanego z płukanych łusek ryżowych

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the ash obtained from burning the washed husk

Zastąpienie CEM I przez popiół z łusek ryżowych zwiększa wodochłonność [rysunek 9a]. Czas wiązania cementu wzrasta w przypadku 10% jego zastąpienia popiołem i nieznacznie spada przy dodatku 15 i 20% popiołu [rysunek 9b].

Badanie wytrzymałości na ściskanie zapraw otrzymanych z CEM I z popiołem z łusek ryżowych wykonano zgodnie z EN196-1. Wytrzymałość próbek z 10% zawartością popiołu po 2 i 28 dniach jest większa niż próbki odniesienia o około 10%, a wytrzymałość zapraw w których 15% i 20% cementu zastąpiono popiołem uległa nieznacznemu zmniejszeniu [rysunek 10].

4. Omówienie wyników

Popiół z łusek ryżowych można zaliczyć do materiałów pucolanowych zgodnie z normą ASTM C168 1997, według której materiał zawierający, krzemionkę oraz tlenki glinu i żelaza w ilości przekraczającej 70%, może być uznany jako pucolana (14). Ich właściwości zależą od zawartości reaktywnej amorficznej krzemionki, która zależy od temperatury spalania, czasu oraz składu atmosfery gazowej w trakcie prażenia. Optymalna temperatura spalania łusek ryżowych nie powinna przekraczać 700°C (15). Zmiana temperatury powoduje zmiany składu popiołu przede wszystkim zawartości krzemionki (16). Temperatury wyższe mogą powodować powstawanie trydymitu i krystobalitu (17), co wiąże się ze spadkiem reaktywności.

Łuski wykazują stałą utratę masy w zakresie temperatur 600-700°C podczas ogrzewania przez 90 minut. Popiół otrzymany z płukanych łusek miał szarą barwę oraz małą zawartość węgla 0,35%, co wskazywało na dobre warunki spalania. Zawartość tlenu potasu w popiele wynosiła 1,52%; wartość ta została obniżona z 5,2% przez płukanie. Zapobiegano wysokiej zawartości tlenu potasu, ponieważ zgodnie z literaturą (13), może powodować powierzchniowe stąpienie materiału w piecu, co może być przy-

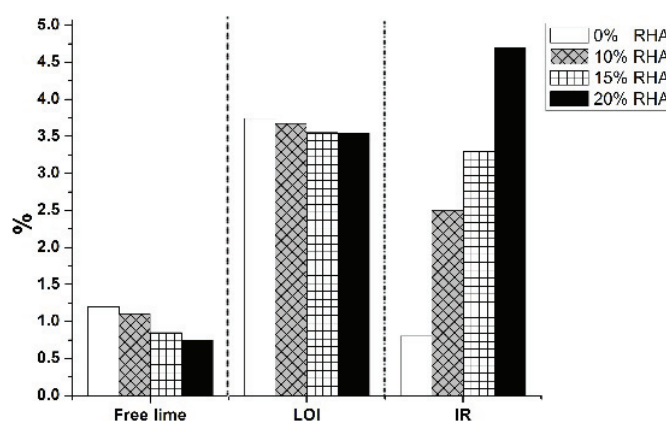
and the residue retained on the 90 μ m and 45 μ m sieves decreased from 1.1% to 0.9% and from 11.5% to 9.3 % respectively [Fig. 7]. Figure 8 shows the change in the particle size distribution of the cement with increasing ash content and indicates shifts of maxima towards finer particles.

Replacement of CEM I by rice husk ash acquires higher water demand [Fig. 9a]. The setting times increase with 10% replacement then decline slightly in presence of 15 and 20% of ash [Fig. 9b].

The compressive strength of the mortar prisms of CEM I and its blends with the ash complies with the cement specifications EN 196-1: the 2- and 28 day values of the samples with 10% of ash exceeds the reference by about 10% and insignificant lowering takes place at higher replacement levels of 15% and 20% [Fig. 10].

4. Discussion

The rice husk ash may be classified as pozzolanic material as it complies with ASTM C168 1997 which states that a material with iron oxide, silica and alumina concentration higher than 70%, may be declared as pozzolanic (14). Its effectiveness depends on the content of reactive amorphous silica which varies with burning temperature, heating time and the condition of aeration. The optimum burning temperature of the husk in rotary kiln must not exceed 700°C (15). Change in temperature varies the composition of the ash and changes its silica content. Temperatures higher than the optimum lead to the formation of tridymite and cristoballite (16) with a substantial drop in the reactivity.

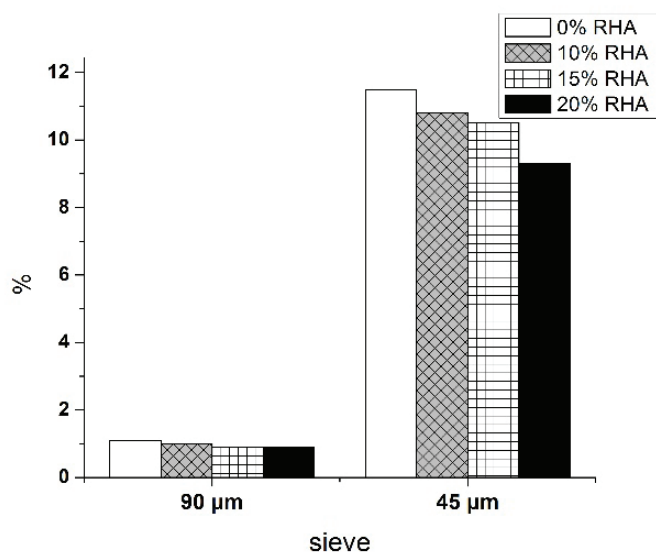


Rys. 6. Wpływ popiołu z łusek ryżowych zastępujących cement CEM I 42,5N na zawartość wolnego wapna, wartość strat prażenia oraz części nierozpuszczalnych

Fig. 6. The effect of rice husk ash on the free lime content, loss on ignition and insoluble residues of CEM I 42.5 N

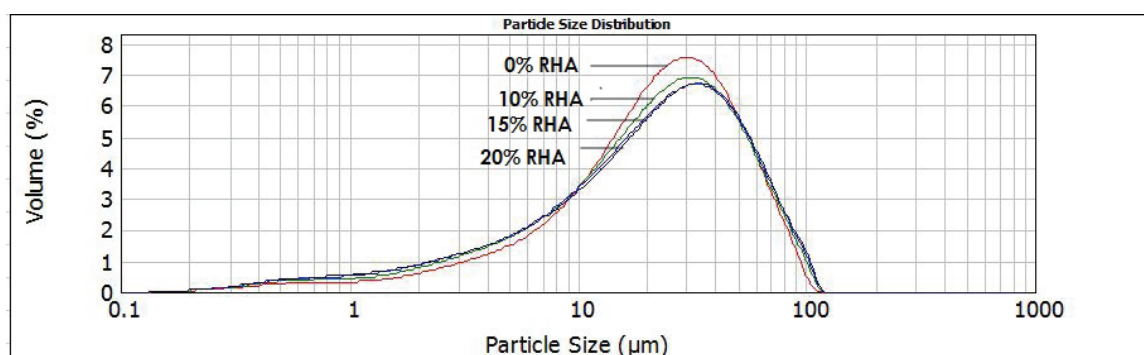
czyną pogarszania spalania węgla organicznego i przyspieszać przemianę bezpostaciowej krzemionki w krystobalit (18). Wolne ogrzewanie ułatwia utlenianie węgla (18). Trzeba podkreślić, że piece obrotowe nie są dobrą technologią do spalania organicznego węgla, ponieważ mieszanie materiału w piecach tego rodzaju jest bardzo ograniczone. Jak wiadomo dekarbonizatory wstępne oraz cyklonowe wymienniki ciepła są najlepszymi urządzeniami do spalania różnych paliw odpadowych. Natomiast do spalania węgla organicznego z łusek ryżowych najlepszym rozwiązaniem byłyby piece fluidalne.

Powierzchnia właściwa popiołu sięga nawet 78 m²/g. Takie rozdrobnienie uzyskano mieląc popiół w młynku laboratoryjnym. Popioły opisane w literaturze albo zostały wykorzystane w takim stanie w jakim je otrzymano (19) albo zmielono je w młynku Los Angeles, aby zwiększyć ich rozdrobnienie do ~112 m²/g (20). Kilka prac opisuje lepsze właściwości popiołu w zaprawach i w betonach ze wzrostem ich stopnia rozdrobnienia (21, 22) i ze spadającym średnim rozmiarem cząstek (23). Przeprowadzone badania wykazały poprawę stopnia rozdrobnienia popiołu przygotowanego z płukanych łusek ryżowych. Duże mianości popiołu pozwoliły na uzyskanie wzrostu wytrzymałości zaprawy ze spoiwa, w którym 10% cementu zastąpiono popiołem, a także do otrzymania normowych wytrzymałości w przypadku zastąpienia 20% cementu popiołem.



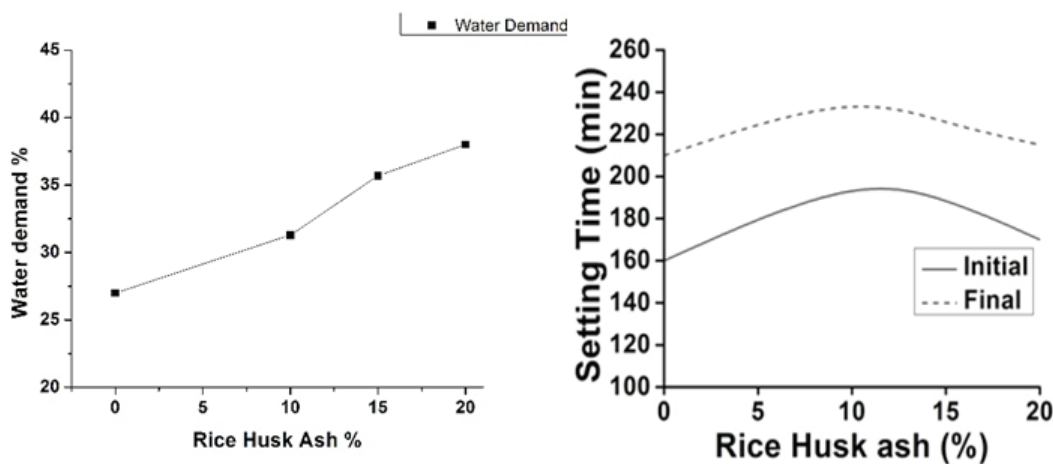
Rys. 7. Wpływ popiołu z łusek ryżowych zastępującego CEM I 42,5N na pozostałość na sitach 90μm i 45μm CEM I 42,5 N

Fig. 7. The effect of rice husk ash on sieve residues of CEM I 42.5 N



Rys. 8. Wpływ popiołu z łusek ryżowych zastępującego CEM I 42,5 N na rozkład wielkości cząstek

Fig. 8. The effect of rice husk ash on the particle size distribution of CEM I 42.5 N



Rys. 9. Wpływ popiołu z łusek ryżowych na wodochłonność i czas wiązania CEM I 42,5 N

Fig. 9. The effect of rice husk ash on the water demand and setting time of CEM I 42.5 N

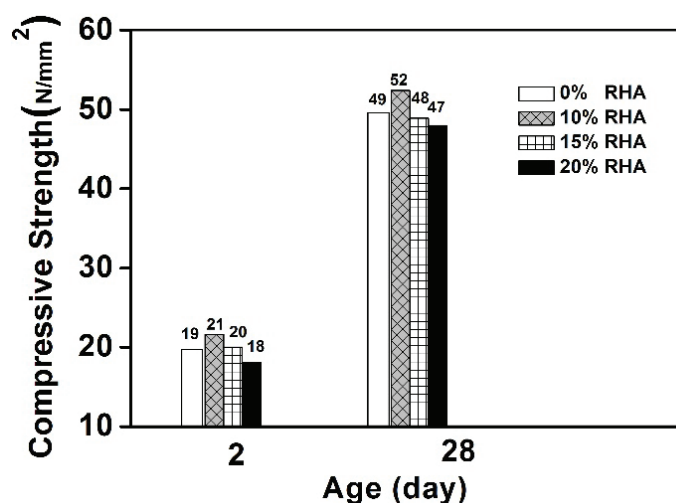
Jak wynika z literatury, wytrzymałość może różnić się znacznie w wyniku różnych właściwości popiołów. Rozdrobnienie i zawartość krzemionki zmienia się z wraz temperaturą spalania, czasem prażenia i dostępnością tlenu. W jednej z prac, wytrzymałość 28-dniowych zapraw zmniejszyła się o około 8% przy 20% zamianie cementu portlandzkiego popiołem z łusek ryżowych. Wytrzymałość ta poprawiła się jednak po 90 dniach. W tej pracy użyto popiołów o powierzchni właściwej 112 m²/g, zawierających 87% krzemionki i 3,3% tlenu potasu (20). Inni badacze wykazali gwałtowny spadek wytrzymałości zapraw, jeżeli stopień zastąpienia cementu popiołem przekracza 10% (24). Zastosowali oni popiół z łusek ryżowych otrzymanych z młyna, bez dalszego przetwarzania. Ilość cząstek popiołu pozostałych na sicie o rozmiarze oczek równym 45 mikronów była wyższa niż 27%, a zawartość krzemionki wynosiła 83%. Ponadto, zaobserwowano gwałtowny spadek wytrzymałości zapraw cementowych z dodatkiem popiołu gorszej jakości, zawierającego 68% krzemionki i 21% tlenu potasu (25). Równocześnie dużo prac potwierdza zwiększoną wodożądność spoiwa, w którym cement zastąpiono popiołem z łusek ryżowych.

5. Podsumowanie

1. Odpowiednio przygotowane popioły z egipskich łusek ryżowych nadają się do wykorzystania jako dodatek zastępujący cement portlandzki.
2. Płukanie łusek przed procesem prażenia zmniejsza zawartość potasu i zapewnia uzyskanie małej zawartości węgla w popiele.
3. Zastąpienie 20% cementu CEM I 42,5 N popiołem pozwala na uzyskanie normowej wytrzymałości po 28 dniach twardnienia.

Literatura / References

1. P.J. Van Soest, Rice straw, the role of silica and treatments to improve quality, *Anim Feed Sci Tech*, 130, 3-4, 137-171 (2006)
2. S. Reidy, Global Rice Science Partnership seeks to increase productivity, improve efficiency of world staple crop (2011)
3. FAQ: Rice market monitor (2011)
4. P. Binod, R. Sindhu, R.R. Singhanian, S. Vikram, L. Devi, S. Nagalakshmi, N. Kurien, R.K. Sukumaran, A. Pandey, Bioethanol production from rice straw: An overview, *Bioresour Technol*, **101**, 13, 4767-4774 (2010)
5. S.M., Hafele, Y. Konboon, W. Wongboon, S. Amarante, A.A. Maarifat, E.M. Pfeiffer, Effects and fate of biochar from rice residues in rice-based systems, *Field Crops Res.* **121**, 3, 430-440 (2011)
6. M.P. Javellana, I. Jawed, Extraction of the free lime in Portland Cement and Clinker by Ethylene Glycol, *Cem Concr Res*, **12**, 309-403 (1982)
7. S. Chandraskhar, K.G. Satyanarayana, P.N. Pramada, P. Raghavan, Properties and applications of reactive silica from rice husk; An overview., *J. Mater. Science*, **38**, 3159-3168 (2003)
8. N. K. Sharma, W. S. Williams, A. Zangvil, Formation and structure of silicon carbide whiskers from rice hulls. *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 11, 715-20 (1984)
9. Md.I.N. Morsy, The properties of rice straw cementitious composite Ph.D. Technical University Darmstadt, Germany (2011)



Rys. 10. Wytrzymałość na ściskanie zapraw otrzymanych z CEM I 42,5 N, w którym zastąpiono 10%, 15% i 20% cementu popiołem z łusek ryżowych

Fig. 10. The compressive strength of the cement mortar made of CEM I 42.5 N, and 10%, 15% and 20% rice husk ash replacement

The thermal behavior of the present husk shows a constant mass loss at the temperature range 600°C-700°C upon burning 90 minutes long. The ash obtained from the washed husk had low carbon content of 0.35% and indicates good incineration conditions. The content of potassium oxide in the ash was 1.52% which value was lowered from 5.2% through washing. High potassium concentration was avoided as, according to the literature (13), it contributes to the surface melting of the ashes, prevents the complete combustion of organic carbon and accelerates the transformation of amorphous silica into cristobalite; slow heating, however, helps the oxidation of carbon (17). It should be noted that rotary kilns are not a good technology for the combustion of organic carbon, because the mixing process is rather limited. Fluidized-bed furnace is a better technology and calciners or cyclones preheater could be good solutions.

The specific surface area of the ash used amounts to 78 m²/g. This fineness was obtained by milling in a laboratory disc mill. Ashes reported in the literature were either used as received (18) or ground in Los Angeles machine to increase its fineness up to ~112 m²/g (19). Several works are showing the better performance of the ash in mortar and concrete with increased fineness (20, 21) and decreasing average particle size (22). The present work shows improvement in the particle size distribution of the ash prepared with washed husk and the reduction of the residues retained on the 45 microns sieve of the cement blends. Narrower particle size distribution and higher surface area are monitored with increasing ash replacement in the cement. The observed improvement results with higher strength values for 10% ash replacement of cement and to values fulfilling the standard requirements at the levels of 20% replacement.

The variation of strength in cement mortars and concrete found in the literature are very different due to the changes of the ash

10. M. Anwar, T. Miyagawa, M. Gaweesh, Using rice husk ash as a cement replacement material in concrete, Proceedings of the First International Ecological Building Structure Conference, 671- 684 (2001)
11. S. Chandra, Waste materials used in concrete manufacturing. Noyes Publication, ISBN 0-8155-1393-3, 184-231 (1997)
12. K. Kartini. Rice husk ash - pozzolanic material for sustainability, International Journal of Applied Science and Technology. **1**, 6. 169 (2011)
13. R.V. Krishnarao, J. Subrahmanyam, T. Jagadish Kumar, Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash, J. Eur. Ceram. Soc., **21**, 99-104 (2001)
14. Standard specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in Portland cement concrete, ASTM C 618-94a (1997)
15. P.K., Mehta, The chemistry and technology of cement made from rice husk ash, UNIDO/ESCAPE CTT. Proceeding of workshop on rice husk ash cement (1979)
16. J. D., Jones, New refractory from vegetable source, Canad Metals, **16**, 22-24 (1953)
17. Nakata, M. Suzuki, T. Okutani, M. Kikuchi and T. Akiyama, J. Ceram. Soc. Jp., **97**, 842-849 (1989)
18. M. B. Mhatre, H.S. Chore, P.A. Dode, Studies on utilization of fly ash and rice husk ash in concrete. International Journal of Engineering and Technical Research (IJETR), **2**, 11 (2014)
19. J. J. H. Alwash, Use of rice husk ash in cement mortar, Journal of Bable University **2**, 582-590 (2013)
20. G. C., Cordeiro, R. D. T., Filho, E. M. R. Fairbairn, Use of ultrafine rice husk ash with high-carbon content as pozzolan in high performance concrete. Mater Struct, **42**, 7, 983-992 (2009).
21. V. M. Malhotra, P. K. Mehta, Pozzolanic and cementitious materials. Taylor & Francis (2004)
22. G. A. Habeeb, M. M. Fayyadh, Saw dust ash concrete: the Effect of SDA. average particle size on mechanical properties and drying shrinkage. Australian J Basic and Applied Sciences, **3**, 3, 1616-1622 (2009)
23. J. Rajput, R.K. Yadav, R. Chandak, The effect of rice husk ash used as supplementary cementing material on strength of mortar, IJERA, **3**, 3, 133-136 (2013)
24. M.U. Dabai, C. Muhammad, B.U. Bagudo, A. Musa, Studies on the effect of rice husk ash as cement admixture, Nigerian Journal of Basic and Applied Science, **17**, 2 252-256 (2009)

properties used; fineness and silica content differ with burning temperature, heating time, access of air and grinding techniques. In one of the works (19), the 28-day strength of mortars decreased by about 8% with 20% replacement of OPC with RHA; the strength, however, increased after 90 days. In this work the ash used had silica and potassium contents of 87 and 3.3% respectively, with a high specific surface of 112 m²/g (19). Other researchers found drastic decrease in the strength of mortar at replacement levels higher than 10% (23). The rice husk ash as received from a commercial mill without further processing was used. The content of particles retained on sieve 45 microns were as high as 27% and had a silica content of 83% (24). Furthermore, drastic depression in the strength of cement mortars was observed with the use of lower quality ash of silica and potassium oxide contents equal to 68 and 21% (24). The ash was burned at high temperature of 1100°C which definitely had a negative influence on its pozzolanic properties. Most of the results, however, agree on the increased water demand of the cement with ash replacement.

5. Conclusions

1. The Egyptian rice husk ash is suitable to use as a binder when properly prepared, and can partially replace cement.
2. Washing the husk before use reduces the potassium content and the respective fixation of carbon in the ash.
3. Up to 20% ash replacement for CEM I 42.5 N leads to acceptable 28 days compressive strength of the mortar.