

Hochschule Merseburg
Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften
Chemie- und Umweltingenieurwesen
Masterarbeit

**Verwendung von holzbasierten Vergaserkoks als
zementähnlichen Zusatzstoff (Supplementary
cementitious material)**

Autor: **Mohammad Yousefihigh**
Matrikelnummer: 28085
Gutachter: Prof. Dr. Mathias Seitz
Zweitgutachter: M.Eng. Putra Rafiandy
Abgabetermin: 06.12.2023

Inhaltsverzeichnis

1. Hintergrund	1
2. Aufgabenstellung	2
3. Stand von wissenschaftlichen Technik	2
3.1 Zement	2
3.2 Zementähnlichen Zusatzstoff (SCM)	5
3.3 Charakterisierung von SCMs	5
3.4 Biomasse als SCM	8
3.4.1 Biomasseasche	8
3.4.2 Biokohle	9
3.4.3 Vergaserkoks	9
3.4.4 Vergasungsprozess	11
4. Materialien und Methode	14
4.1 Experimente	14
4.2 Probenahme und Vorbereitung	14
4.3 Kriterien für die Probenauswahl	16
4.3.1 Geringer Gehalt an negativ wirkenden Elementen	16
4.3.2 Hoher Gehalt an positiv wirkenden Elementen	17
4.4 Zementvorbereitung	17
4.4.1 Messung von gebundenem Wasser (Bound water Measurement Method)	17
4.4.2 Messung von Druckfestigkeit von Biobeton	19
5. Analyse	21
5.1 Biokohle Analyse	21
5.2 Strukturanalyse von Biokoks	21
5.3 Zementleimanalyse	21
6. Ergebnisse und Diskussion	24
6.1 Experiment 1	24
6.1.1 Auswahl der Proben	24
6.1.2 Messung von gebundenem Wasser von Zementleim	25
6.1.3 STA-Analyse	26
6.1.4 Druckfestigkeitstest von Biobeton	30
6.2 Experiment 2	31
6.2.1 BET (Brunauer-Emmett-Teller)	31
7. Prozess-Modellierung und Optimierung	31
7.1 Prozessmodellierung	31
7.1.1 Lineares Modell	31

7.1.2 2FL Modell	38
7.1.3 Quartartikes Modell	42
7.2 Zusammenfassung und Vergleich aller drei Modelle	46
7.3 Prozess Optimierung	47
8. Schlussforderung und Ausblicke	48
9. Ressourcen	49

Abbildungsverzeichnis

Abb 1 : Hydratation von Tricalciumsilikat [11]	5
Abb 2: Korrelation der relativen Mörtelfestigkeit (20 °C) mit gebundenem Wasser nach 1 Tag Hydratation bei 40 °C für Systeme mit Kalkstein	7
Abb 3: Die Zementleim in einen luftdichten Zentrifugen-Kunststoffbehälter.....	18
Abb 4: Zementleim von ausgewählten Proben (Proben von 6.1.1) in Petrischale vor der Trocknung im Ofen	18
Abb 5: Zementleim von ausgewählten Proben (Proben von 6.1.1) in Petrischale Nach der Trocknung für 24 Stunden in Ofen	19
Abb 6: Zementleim von ausgewählten Proben (Proben von 6.1.1) nach dem Zermahlen bis einer Partikelgröße auf 2mm, bereit zur Messung von gebundenem Wasser.....	19
Abb 7:Die hergestellte Zementleim mit 1% Vergaserkoks von ausgewählten Proben (Proben von 6.1.1)	20
Abb 8:Härteprüfer zur Messung der Druckfestigkeit (a)	23
Abb 9: Härteprüfer zur Messung der Druckfestigkeit (b)	23
Abb 10: Härteprüfer zur Messung der Druckfestigkeit (c)	24
Abb 11: Härteprüfer zur Messung der Druckfestigkeit (d).....	24
Abb 12: STA-Diagramm zur Bestimmung des Vorhandenseins von organischem Kohlenstoff in der Gasphase	27
Abb 13: Ergebnisse von STA für Probe 1 mit Aschegehalt 19,40% zur Bestimmung des Vorhandenseins von organischem Kohlenstoff in der Gasphase bei verschiedenen Temperaturen.....	28
Abb 14: Ergebnisse von STA für Probe 2 mit Aschegehalt 51,20% zur Bestimmung des Vorhandenseins von organischem Kohlenstoff in der Gasphase bei verschiedenen Temperaturen.....	28
Abb 15: Ergebnisse von STA für Probe 3 mit Aschegehalt 99,70% zur Bestimmung des Vorhandenseins von organischem Kohlenstoff in der Gasphase bei verschiedenen Temperaturen.....	29
Abb 16: Die Ergebnisse von Druckfestigkeitstest für alle drei hergestellten Beton von ausgewählten Proben ...	30
Abb 17: Darstellung der Genauigkeit des linearen Modells im vorhergesagten vs. tatsächlichen Diagramm (Paritätsdiagramm)	36
Abb 18: Cook's Distance Diagramm für das Lineare Modell	38
Abb 19: Darstellung der Genauigkeit des 2FL-Modells im vorhergesagten vs. tatsächlichen Diagramm (Paritätsdiagramm)	40
Abb 20: Cook's Distance Diagramm für das 2FI Modell	42
Abb 21 : Darstellung der Genauigkeit des quadratiken Modells im vorhergesagten vs. tatsächlichen Diagramm (Paritätsdiagramm)	44
Abb 22: Cook's Distance Diagramm für das quadratike Modell	46

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzung von Zement und deren Anteile [14]	3
Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung einiger Asche aus Holzbodenasche (WBA) , Siedlungsabfall Asche (MSW) , Bambusblatt Asche (BL) , Altpapierschlamm Asche (WP) , Reisspelze Asche (RHA) , Palmöl Asche (PFA) , Kohleboden Asche (CBA) , Kohleflugasche (CFA) [29]	9
Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung von einigen Biokohle unter unterschiedlichen Herstellungsbedingungen	11
Tabelle 4: Experimente in dieser Arbeit	14
Tabelle 5: Die von unterschiedlichen Firmen hergestellten Vergasekoks und ihre Herstellungsbedingungen	15
Tabelle 6: Beispiel für das Mischungsverhältnis eines Zementleims [55].....	17
Tabelle 7: Die ausgewählten Proben zur Durchführung der Experimente und ihre Herstellungsbedingungen	25
Tabelle 8: Die Ergebnisse von gebundenem Wasser von Zementleim für die ausgewählten Proben	26
Tabelle 9: Aschegehalt von Proben zur Durchführung der STA-Analyse.....	26
Tabelle 10: Die Ergebnisse von Druckfestigkeitstest in Newton (N) für alle drei hergestellten Beton von ausgewählten Proben	30
Tabelle 11: Ergebnisse von BET-Test für vier Proben	31
Tabelle 12: Von der Software vorgeschlagenes Modell (lineares Modell) und seine Eigenschaften	34
Tabelle 13: R^2 , vorhergesagte R^2 (Predicted R^2) und angepasste R^2 (Adjusted R^2) von Linearem Modell	35
Tabelle 14: Informationen über die Significance des Modells und der unterschiedlichen Parameter im linearen Modell	37
Tabelle 15: vorhergesagte R^2 (Predicted R^2) und angepasste R^2 (Adjusted R^2) vom 2FL-Modell	38
Tabelle 16: Informationen über die Significance des Modells und der unterschiedlichen Parameter im 2FI-Modell	41
Tabelle 17: vorhergesagte R^2 (Predicted R^2) und angepasste R^2 (Adjusted R^2) von quadratischem Modell.....	42
Tabelle 18: Informationen über die Significance des Modells und der unterschiedlichen Parameter im Quadratischem Modell.....	45
Tabelle 19: Zusammenfassung der Ergebnisse aller drei Modelle	46
Tabelle 20: Die von Software vorgeschlagene Eigenschaften für Vergaserkoks für die beste Qualität von beton	47

Abkürzungsverzeichnis

A

Altpapierschlamm Asche	
WP.....	9
Aluminium	
Al	2
Angepasste R-Quadrat	
Adjusted R ²	34

B

Bambusblatt Asche	
BL.....	9
Brunauer-Emmett-Teller	
BET	7

C

Calciumsilikathydraten	
CSH.....	4
Chlor	
Cl.....	2

D

Dicalciumsilicat	
C ₂ S	3

E

Eisen	
Fe	2

F

Fehler Mittlerer Quadratsumme	
FMQS.....	32
Fehlerquadratsumme	
FQS	32
Freiheitsgrad für Fehler	
df _E	32
Freiheitsgrade	
df	32
Freihetsgrad jeder Gruppe	
df _G	32

G

Gesamte Freiheitsgrade	
------------------------	--

df _T	32
-----------------------	----

H

Holzbodenasche	
WBA	9
Holzhackschnitzel	
HHS.....	14

I

Internationale Energieagentur	
IEA.....	2

K

Kalium	
K	2
Kalzium	
Ca.....	8
Kohleboden Asche	
CBA	9
Kohleflugasche	
CFA.....	9
Kohlenstoff	
C	8

L

Landschaftpflegematerial	
LP.....	14

M

Magnesium	
Mg.....	8
Mangan	
Mn.....	8
Messung des gebundenen Wassers	
BWM.....	21
Metakaolin	
MK.....	1
Mittlere Quadratsumme	
MQS.....	32

N

Natrium	
Na.....	8
Niedrigtemperatur-Zirkulationswirbelbett	
LT-CFB.....	9

P

Palmöl Asche	
--------------	--

PFA	9
Partial oder keine Kristallstrukturen	
PONKCS	7
Phosphor	
P	16
polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe	
PAK.....	10
Portland-Zement	
PC.....	5

R

Reisspelze Asche	
RHA	9
R-Quadrat	
R ²	33

S

Sauerstoff	
O	8
Schwefel	
S	2
Siedlungsabfall Asche	
MSW	9
Silicium	
Si	2
Simultane thermische Analyse	
STA	26
Stickstoff	
N	8

T

Tetracalciumaluminoferrit	
C ₄ AF.....	3
Titan	
Ti	8
Treibhausgasemissionen	
THGE.....	10
Tricalciumaluminat	
C ₃ A.....	3
Tricalciumsilicat	
C ₃ S	3

V

Varianz jeder Gruppe	
Si ²	32
Vorhergesagte R-Quadrat	
Predicted R ²	34

W

Wasserstoff	
-------------	--

H 8

Z

zementähnlichen Zusatzstoff

SCM 1

1. Hintergrund

Beton ist ein wesentliches Element der zivilen Infrastruktur, da kein anderes Material in Bezug auf Widerstandsfähigkeit, Festigkeit und breite Verfügbarkeit mit ihm mithalten kann, und ist daher das am häufigsten produzierte Baumaterial der Welt. Bei der Betonherstellung ist Zement einer der Hauptbestandteile mit einer Jahresproduktion von mehr als 4,13 Milliarden Tonnen, bis 2050 voraussichtlich auf 4,68 Milliarden Tonnen/Jahr steigen [1]. Bei der Zementproduktion entsteht direkt während des Klinkerkalziniierungsprozesses Kohlendioxid (CO₂) und es werden indirekt Treibhausgasemissionen (einschließlich CO₂, Methan (CH₄) und Stickoxide (NO_x)) aufgrund der Verbrennung fossiler Brennstoffe und des enormen Stromverbrauchs freigesetzt [2]. Das deutsche Klimaschutzgesetz fordert Treibhausgasneutralität im Jahr 2045 [3]. Die Zementindustrie steht aufgrund ihrer erheblichen Kohlendioxidemissionen (CO₂), die 5-7 % der gesamten anthropogenen CO₂-Emissionen ausmachen, auf dem Prüfstand [4]. Um diese Emissionen zu senken wird ein Teil von Zement, das bei hohen Temperaturen aus Kalk und Ton hergestellt durch zementähnlichen Zusatzstoffen (SCMs) ersetzt. Typische SCMs sind Flugasche aus der Verbrennung von Biomasse, Silikastaub und Metakaolin (MK), deren chemische Hauptbestandteile Ca, Al, Si, Mg, Fe sind. Im Vergleich zu den anderen oben genannten Nebenproduktpulvern zeichnet sich aus Holz gewonnene Biokohle entsprechend der Zusammensetzung der Ausgangsbiomasse durch einen geringen Schwermetallgehalt aus [5]. Die Verwendung von Biokohle aus der Vergasung von Holz als SCM zur Entwicklung von umweltfreundlichem „grünem“ Beton mit vergleichbaren physikalisch-mechanischen Eigenschaften als andere ähnliche Materialien, die bereits in der Bauindustrie verwendet werden, ist eine der besten Zusatzmaterialien zu normalem Zement.

Durch den teilweisen Ersatz von Portland Zement im Baubereich durch SCMs können die Treibhausgasemissionen erheblich gesenkt, schädliche Umweltauswirkungen minimiert und der Verbrauch natürlicher Ressourcen und Energie gesenkt werden [6].

Unter Biomasse versteht man organisches Material, das aus pflanzlichen oder tierischen Materialien gewonnen wird und als Energiequelle genutzt werden kann. Es ist eine erneuerbare, nachhaltige und kohlenstoffarme Alternative zu fossilen Brennstoffen. Biomasse kann in verschiedene Energieformen umgewandelt werden, darunter Wärme, Strom und Biokraftstoffe. Holzbasierte Biomasse ist ein erneuerbarer Brennstoff, der aus Holz gewonnen wird und häufig als Biomassequelle in Energiesystemen verwendet wird [7]. Darüber hinaus kann man die Biomasse zur Produktion von Syntesegas durch Vergasung und Produktion von chemischen Verbindungen benutzen.

2. Aufgabenstellung

Diese Arbeit konzentriert sich auf den Einfluss von Vergaserkoks – einem festen, porösen, kohlenstoffhaltigen Nebenprodukt, das bei der Biomassevergasung von Holz entsteht – auf die Reaktivitätseigenschaften von Zementleim (Eine Mischung von Kalk, Ca(OH)_2 , Kaliumlösung). Um ihre Wirksamkeit zu untersuchen, werden verschiedene Vergaserkoks ausgewählt, die jeweils in 10er-Schritten den gesamten Bereich der Aschegehalte (10 bis 100%) abdecken. Bei der Auswahl der perfekten Probe in jedem Aschegebiet spielt die chemische Zusammensetzung der Vergaserkoks eine wichtige Rolle, da einige Elemente wie Kalium (K), Schwefel (S), Chlor (Cl) negative Auswirkungen wie Korrosion, Aerosolbindung und Schlackenbindung haben und andere Elemente wie Silicium (Si), Eisen (Fe), Aluminium (Al) positiven Einfluss darauf haben, was Beton als Endprodukt haben kann. Die ausgewählte Proben werden in dieser Arbeit durch unterschiedlichen Analysen wie BET (Bestimmung spezifische Oberfläche Mithilfe Gassorption), STA-Analyse (Bemessung von Kohlenstoffgehalt der Koks), Reaktivität (Gebundenes Wasser) bezüglich auf Vergaserkoks und Zementleim und Druckfestigkeitstest von dem hergestelltem Beton untersucht.

3. Stand von wissenschaftlichen Technik

3.1 Zement

Natürlich vorkommender Kalkstein, der hauptsächlich aus Calcit besteht, wird aufgrund seines Vorkommens und seiner Kosteneffizienz häufig in der Zementproduktion verwendet. Es dient als Kalziumquelle für die Zementklinkerproduktion [8]. Die Internationale Energieagentur (IEA) hat sich zum Ziel gesetzt, die CO_2 -Emissionen aus der Zementproduktion um 24 % zu senken und dabei den Richtlinien des Pariser Abkommens zu folgen. Dieses Ziel unterstützt das umfassendere Ziel, die globale Erwärmung bis 2100 auf 2°C zu begrenzen. Um diese ehrgeizigen Klimaziele zu erreichen, muss die Zementindustrie ihre CO_2 -Reduktionsbemühungen beschleunigen und die historische durchschnittliche Reduktionsrate von 0,4 % pro Jahr von 2005 bis 2018 übertreffen. Die Bewertung der Wirksamkeit aktueller Dekarbonisierungsmaßnahmen ist entscheidend, um die gewünschte Reduzierung der CO_2 -Emissionen bis 2050 zu erreichen und mit den Klimazielen in Einklang zu stehen [9].

Im antiken Rom, während der republikanischen Zeit vom späten 2. Jahrhundert bis zur Mitte des 1. Jahrhunderts vor Christus, wurde hydraulischer Zement als äußerst langlebiges Baumaterial entwickelt, was durch die Langlebigkeit von Betonkonstruktionen in römischen Häfen belegt wurde. Dieser hydraulische Zement wurde aus Kalk und Vulkanasche hergestellt und trug zu seiner bemerkenswerten Haltbarkeit bei. Vulkanasche in römischem Zement hat zwar keine eigenen zementierenden Eigenschaften, könnte aber chemisch mit Wasser und Kalziumhydroxid reagieren und Verbindungen bilden, die die Festigkeit des Materials erhöhen [10].

Der wichtigste zementbestandteile, der in Kombination mit anderen Materialien zur Herstellung verschiedener Betonarten verwendet wird, ist heutzutage Portlandzement. Bei der

Herstellung von Portlandzement wird Kalziumkarbonat, das in Form von zerkleinertem Kalkstein oder Kreide vorliegt, in Kombination mit einer tonhaltigen Substanz wie Ton, Mergel oder Schiefer verwendet. Abhängig von den spezifischen Anforderungen an die Zusammensetzung und dem gewünschten Endprodukt können geringfügige Zusatzstoffe wie Eisenoxid oder Sand eingearbeitet werden [11, 12].

Im Wesentlichen dreht sich der Herstellungsprozess um die Dekarbonisierung von Kalziumkarbonat (wie es in Kreide oder Kalkstein vorkommt) durch Ausstoßen von Kohlendioxid und anschließendes Sintern des resultierenden Kalziumoxids (Kalk) zusammen mit Ton und Eisenoxid an dem Punkt, an dem sie zu verschmelzen beginnen. Durch diesen Prozess entsteht der uns bekannte Portlandzement. Insbesondere die Wahl des Herstellungsansatzes – ob nass, halb Nass, halbtrocken oder trocken – hängt von den verwendeten Rohstoffen und ihrem Feuchtigkeitsgehalt ab [12].

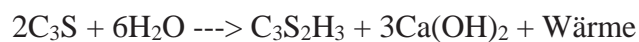
Die Zementherstellungsprozess beginnt mit der Gewinnung von Rohstoffen wie Kalkstein und Ton. Diese Materialien werden stufenweise zerkleinert und so auf kleinere Größen reduziert. Die zerkleinerte Mischung wird dann zusammen mit Zusatzstoffen wie Eisenerz oder Flugasche in einen Zementofen geleitet, wo sie in großen zylindrischen, mit Schamottsteinen ausgekleideten Stahldrehöfen auf extrem hohe Temperaturen (1400–1600 °C) erhitzt wird. Das aus dem Ofen entstehende Material, der sogenannte Klinker, wird abgekühlt und in einer Rohr- oder Kugelmühle fein gemahlen. Beim Mahlen wird Gips hinzugefügt, um die Abbindeigenschaften des Zements zu steuern. Nach dem Mahlen wird der Zement verpackt und zur Verwendung in der Betonproduktion transportiert. Während der Mischphase können manchmal zusätzliche Materialien hinzugefügt werden [11, 13]. Der allgemeine Prozentsatz der Zusammensetzung von Zement ist unten angegeben [14]:

Tabelle 1: Zusammensetzung von Zement und deren Anteile [14]

Komponente	Prozentsatz
Kalk	60 - 65
Siliziumdioxid (SiO ₂)	17 - 25
Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃)	3 - 8
Magnesiumoxid (MgO)	1 - 3
Eisenoxid (Fe ₂ O ₃)	0,5 - 6
Calciumsulfat (CaSO ₄)	0,1 - 0,5
Schwefeltrioxid (SO ₃)	1 - 3
Alkalien	0 - 1

Die Analyse der chemischen Zusammensetzung oben genannter Rohstoffe gibt Aufschluss über die chemischen Eigenschaften von Zement. Insbesondere Portlandzement besteht aus vier primären chemischen Verbindungen, deren Anteile in der Mischung erheblichen Einfluss auf den resultierenden Zement haben. Die Hauptverbindungen sind Tricalciumsilicat (C₃S) , Dicalciumsilicat (C₂S) , Tricalciumaluminat (C₃A) und Tetracalciumaluminoferrit (C₄AF) [11, 13, 14].

Tricalciumsilicat (C_3S) geht mit Wasser eine schnelle exotherme Reaktion ein, die zur Erzeugung einer erheblichen Wärmemenge und zur Bildung von Calciumsilicathydraten führt. Diese Verbindung verfügt über außergewöhnliche Festigkeitseigenschaften und spielt eine wichtige Rolle bei der frühen Festigkeitsentwicklung von Zementhydraten. C_3S ist für den schnellen Hydratationsprozess sowie die Aushärtung des Zements verantwortlich und trägt wesentlich zur anfänglichen Festigkeitssteigerung und anfänglichen Abbindung des Zements bei. Wasser reagiert langsamer mit C_2S unter Bildung von Calciumsilikathydraten. Aufgrund der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit wird die entstehende Wärme abgeführt, bevor ein ausreichender Temperaturanstieg auftritt. Im Gegensatz zu Tricalciumsilikat, das zu einem frühen Festigkeitsaufbau beiträgt, unterstützt Dicalciumsilikat in Zement den Festigkeitsaufbau nach einer Woche. Tricalciumaluminat (C_3A) reagiert schnell mit Wasser, was zu einer erheblichen Wärmeentwicklung und einem schnellen Abbinden des Zements führt. Niedrigere C_3A -Werte verbessern die Sulfatresistenz. Gips reduziert auch die Hydratation von C_3A und kontrolliert so die frühzeitige Wärmeabgabe. Insbesondere trägt C_3A nur minimal zur Zementfestigkeit bei. Tetracalciumaluminoferrit (C_4AF) reagiert schnell mit Wasser, erzeugt jedoch nicht viel Wärme und trägt nicht wesentlich zur Zementfestigkeit bei. Die primären exothermen Reaktionen zur Wärmefreisetzung umfassen C_3S und C_2S . C_4AF senkt außerdem die Schmelztemperatur des Rohmaterials im Ofen von 3.000 °F auf 2.600 °F. Obwohl es schnell hydratisiert, bleibt sein Einfluss auf die Zementfestigkeit begrenzt [11, 14]. Die Zugabe von Wasser zu Portlandzement löst eine Reihe chemischer Reaktionen aus, die zur Aushärtung des Betons führen, ein Prozess, der als Zementhydratation bezeichnet wird. Wasser interagiert hauptsächlich mit Tricalciumsilicat und Dicalciumsilicat, den reaktivsten Verbindungen, und bildet ein starkes, pastenartiges Gel. Dieses Gel besteht aus Calciumsilikathydraten (C-S-H), die eine wesentliche Rolle bei der Erhöhung der Betonfestigkeit spielen. Die Reaktionen sind wie folgt [11]:



Wenn Tricalciumsilikat mit Wasser reagiert, durchläuft es eine Reihe von Hydratationsstufen. Zunächst kommt es innerhalb der ersten 15 Minuten (Stufe 1) zu einer schnellen Wärmeabgabe. Darauf folgt eine relativ inaktive Periode von 2 bis 4 Stunden (Stufe 2), die als Induktions- oder Ruhephase bezeichnet wird und den Portlandzementbeton mehrere Stunden lang in einem biegsamen Zustand hält. Anschließend hydratisiert Tricalciumsilikat schnell weiter und erreicht seine höchste Wärmefreisetzungsrates nach 4 bis 8 Stunden (Stufe 3). Nach 8 Stunden setzt die frühe Aushärtung ein und in Stufe 4 verlangsamt sich die Reaktionsgeschwindigkeit noch einmal. Schließlich stabilisiert sie sich innerhalb von 18 bis 36 Stunden (Stufe 5). Während der Hydratation reagiert Tricalciumaluminat mit Sulfationen im Gips und erzeugt Calciumsulfoaluminathydrat, allgemein bekannt als Ettringit. Wenn das gesamte Sulfat aufgebraucht ist, bevor Tricalciumaluminat seine Hydratation abgeschlossen hat, wandelt sich Ettringit in eine andere Verbindung namens Tetracalciumaluminatmonosulfat-12-hydrat oder Monosulfoaluminat um, die weniger Sulfat enthält [11].

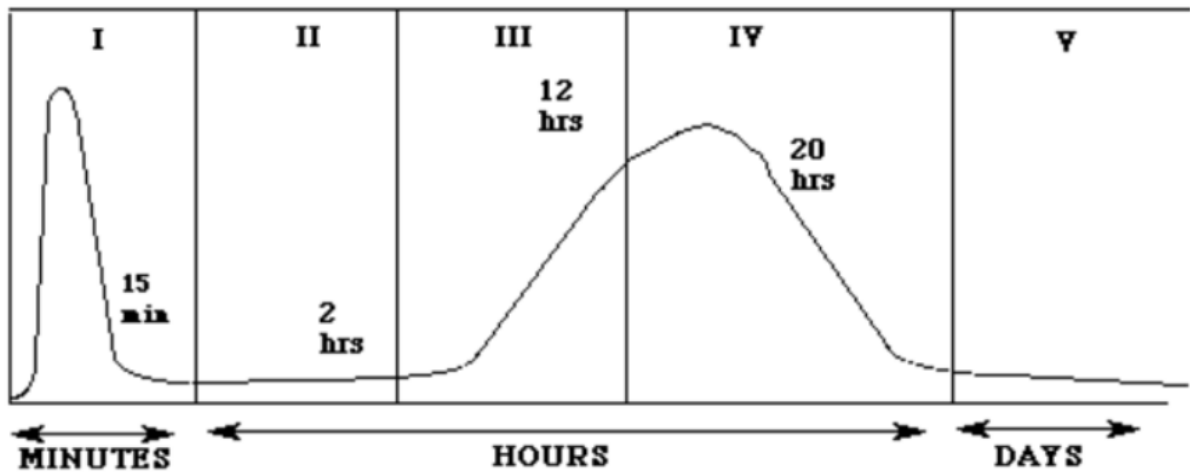


Abb 1 : Hydratation von Tricalciumsilikat [11]

3.2 Zementähnlichen Zusatzstoff (SCM)

SCMs sind Materialien, die Portland-Zement (PC) in Beton teilweise ersetzen können und so CO₂-Emissionen, Energieverbrauch und Kosten reduzieren. Dieser Ersatz kann zwischen 25 % und 50 % des PCs betragen, mit erheblichen Reduzierungen der CO₂-Emissionen und den damit verbundenen Vorteilen [15]. SCMs können in Abhängigkeit von ihrer chemischen und Phasenzusammensetzung und der daraus resultierenden Reaktivität im hydratisierenden Zementssystem in zwei Hauptgruppen eingeteilt werden. Dabei handelt es sich um puzzolanische Materialien und hydraulische Materialien [16]. Ein hydraulisches Bindemittel ist ein Material, das unter Wasser aushärten kann, indem es in einer Hydratationsreaktion zementartige Produkte bildet. Ein Puzzolan ist gemäß ASTM C618 als ein Material definiert, das hauptsächlich aus Silizium oder Silizium und Aluminium besteht. Für sich genommen weist es keine nennenswerten zementären Eigenschaften auf. Wenn es jedoch fein verteilt und Feuchtigkeit ausgesetzt wird, reagiert es bei normalen Temperaturen chemisch mit Calciumhydroxid (Kalk) und bildet Verbindungen, die tatsächlich zementähnliche Eigenschaften besitzen. Wichtig ist, dass sich diese Definition nicht auf die Quelle oder den Ursprung des Materials bezieht, sondern sich ausschließlich auf seine Fähigkeit konzentriert, mit Kalk und Wasser zu reagieren. Der Grad dieser Reaktivität wird mit dem Begriff „puzzolanische Aktivität“ quantifiziert. Die puzzolanische Aktivität wird üblicherweise als Maß für das Ausmaß definiert, in dem ein Puzzolan im Laufe der Zeit mit CaO+ oder Ca(OH)₂ in Gegenwart von Wasser reagiert. Diese Messung hilft dabei, die Reaktivität des Puzzolans und seine Fähigkeit, zu den zementären Eigenschaften in einer bestimmten Zement- oder Betonmischung beizutragen, zu beurteilen [17].

3.3 Charakterisierung von SCMs

Es gibt verschiedene Methoden, um die Aktivität von SCMs zu untersuchen. Methoden wie isotherme Kalorimetrie, Messung von gebundenem Wasser, Druckfestigkeit und Biegefestigkeit.

Isotherme Kalorimetrie

Die isotherme Kalorimetrie ist eine weit verbreitete Methode zur Untersuchung der Zementhydratation und ermöglicht die Quantifizierung verschiedener Phasen des Hydratationsprozesses, von den sehr frühen Reaktionen innerhalb der ersten Stunden bis zum Haupthydratationspeak. Die Wärmefreisetzung während der Zementhydratation ist eng mit der Entwicklung der meisten zementbasierten Materialeigenschaften verbunden. Beispielsweise ist die Festigkeitsentwicklung von Standardmörtel in etwa proportional zur freigesetzten Wärme. Kalorimetriedaten werden auch in Modellen zur Untersuchung der Hydratationskinetik verwendet, da die gemessene Wärmeleistung kontinuierliche Informationen liefert, die eng mit den Hydratationsreaktionen verknüpft sind. Der Hydratationsgrad kann als Verhältnis der freigesetzten Wärme zur Gesamtwärme bei 100 % Hydratation ausgedrückt werden [18, 19].

Messung von gebundenem Wasser

Eine aktuelle Studie hat einen schnellen, relevanten und zuverlässigen Test zur Bewertung der chemischen Reaktivität potenzieller ergänzender zementhaltiger Materialien (SCMs) innerhalb eines vereinfachten Systems eingeführt. ASTM C1897 bietet zwei alternative Testmethoden an, die als Methode A und Methode B bezeichnet werden. Diese Methoden dienen zur Bewertung der chemischen Reaktivität eines SCM in einer hydratisierten Paste, bestehend aus SCM, Calciumhydroxid, Calciumcarbonat, Kaliumsulfat und Kaliumhydroxid. Die Paste wird einer Aushärtung bei 40 °C für die Dauer von 7 Tagen unterzogen [20, 21]. In Abbildung 2 ist ersichtlich, dass lineare Korrelationen zwischen relativer Stärke und gebundenem Wasser bestehen. Diese Korrelationen ähneln stark denen, die bei der nach einem Tag freigesetzten Wärme beobachtet wurden. Der gebundene Wasserindikator erweist sich daher als wertvolle Methode zur Vorhersage der Festigkeitsentwicklung von Blendsystemen [21].

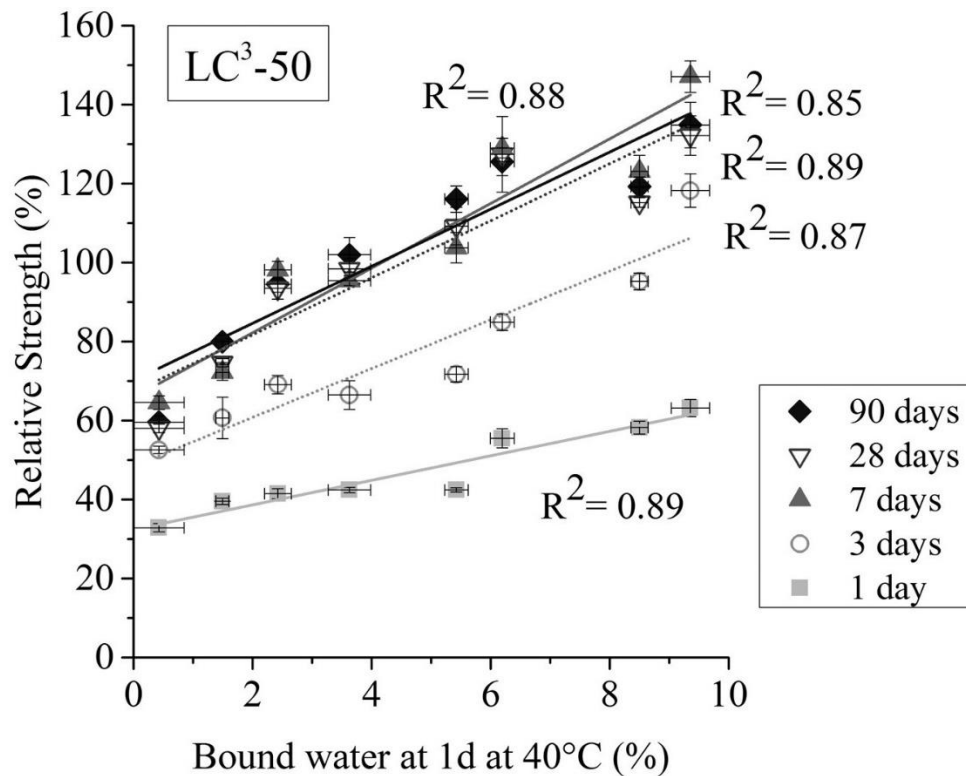


Abb 2: Korrelation der relativen Mörtelfestigkeit (20 °C) mit gebundenem Wasser nach 1 Tag Hydratation bei 40 °C für Systeme mit Kalkstein [21]

Druckfestigkeitstest

Die Druckfestigkeit von Betonkonstruktionen ist ein entscheidender Qualitätsparameter, der ihre Leistung während der gesamten Lebensdauer bestimmt [22]. In mehreren Studien wurden verschiedene Methoden zur Abschätzung der Druckfestigkeit von Beton untersucht. Methoden wie Gradient Boosting Regression Tree (GBRT) [23], Ensemble- und Nicht-Ensemble-überwachter ML-Ansatz [24], Genetische Expressionsprogrammierung (GEP) und Künstliche neuronale Vernetzung (ANN) [25].

Physikalische Eigenschaften von Biokohle

Physikalische Eigenschaften wie BET (Oberfläche Eigenschaften) beeinflusst die Hydratation der Zements. Die BET-Methode (Brunauer-Emmett-Teller) wird üblicherweise zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche fester Materialien, insbesondere solcher mit offener Porosität, verwendet. Es berechnet die Oberfläche, indem es die Menge an Adsorbat misst, die erforderlich ist, um eine hypothetische monomolekulare Schicht auf der Oberfläche des Materials zu bilden [26]. Die Verwendung amorphes SCMs in Zement wird aufgrund ihrer ökologischen und technischen Vorteile immer häufiger eingesetzt. Zur Quantifizierung dieser amorphen SCMs in einer Probe ist häufig die POKCS-Methode erforderlich. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass diese Methode ein Phasenmodell zur Beschreibung eines amorphen Beitrags erstellt und dieses Modell dann mithilfe einer Probe kalibriert, die eine bekannte Menge einer solchen Phase enthält [27].

3.4 Biomasse als SCM

3.4.1 Biomasseasche

Es stellt sich heraus, dass Biomasseasche eine komplexe Mischung aus anorganischen, organischen und flüssigen Bestandteilen ist, in der über 200 verschiedene Phasen oder Mineralien identifiziert wurden. Der Ursprung dieser Bestandteile variiert, einige sind natürlich, andere entstehen durch die Verbrennung von Biomasse. Die Haupt- und Nebenelemente in der Biomasse sind in absteigender Reihenfolge ihrer Häufigkeit üblicherweise Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O), Wasserstoff (H), Stickstoff (N), Kalzium (Ca), Kalium (K), Silizium (Si), Magnesium (Mg), Aluminium (Al), Schwefel (S), Eisen (Fe), Phosphor (P), Chlor (Cl) und Natrium (Na) sowie Mangan (Mn), Titan (Ti) und andere Spurenelemente. Im Vergleich zu Kohle ist natürliche Biomasse normalerweise: (1) stark angereichert an $Mn > K > P > Cl > Ca > (Mg, Na) > O > \text{Feuchtigkeit} > \text{flüchtige Stoffe}$; (2) leicht angereichert mit H; und (3) abgereichert an Asche, Al, C, Fe, N, S, Si und Ti [28]. Der Aschegehalt in Holz und holziger Biomasse ist im Allgemeinen niedriger als in krautiger und landwirtschaftlicher Biomasse. Innerhalb der Kategorie Holz und Holzbiomasse nimmt der Ascheertrag typischerweise in der folgenden Reihenfolge ab: Blätter, Blätter oder Nadeln mit dem höchsten Aschegehalt, gefolgt von Rinde, Ästen oder Zweigen und schließlich Holzstämme oder -stümpfe mit dem niedrigsten Aschegehalt. Zu den weiteren Erkenntnissen zum Aschegehalt in Holz und Holzbiomasse gehören:

- Hölzer aus gemäßigten Klimazonen produzieren tendenziell weniger Asche als solche aus tropischen und subtropischen Regionen.
- Hartholzarten haben im Vergleich zu Weichholz einen höheren Aschegehalt.
- Der Aschegehalt von Holz nimmt tendenziell mit zunehmendem Alter ab.
- Diese Beobachtungen verdeutlichen die Variabilität des Aschegehalts in Holz und Holzbiomasse, die durch Faktoren wie Klima, Holzart und Alter beeinflusst werden kann.

Tabelle 2 zeigt erhebliche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung zwischen WBA und den anderen betrachteten Aschen als SCMs [29]. Diese Unterschiede sind vor allem auf die unterschiedlichen Herkunftsquellen zurückzuführen, die zu unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen führen. Allerdings weisen alle Aschen gemeinsame Grundbestandteile auf, die typisch für puzzolanische Materialien sind, darunter Eisen, Kieselsäure, Aluminium und andere Elemente. Im Allgemeinen weisen die anderen ergänzenden zementären Materialien (SCMs) tendenziell höhere Gehalte an $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ auf, mit Ausnahme von Hausmüll und Altpapierschlamm Asche (WP). Holzbodenasche (WBA) enthält einen kombinierten Puzzolanoxidgehalt ($SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$) von 60,61, während MSW bei 9 und WP bei 6,36 liegt. Dieser Gehalt liegt jedoch für andere Asche im Bereich von 69,05 bis 98. Die Erfüllung der Mindestanforderung an die puzzolanische Aktivität von 70 % ist ein allgemeiner Standard, doch WBA, Siedlungsabfall Asche (MSW), Bambusblatt Asche (BL) und WP erfüllen dieses Kriterium nicht. Dies deutet darauf hin, dass WBA, MSW und WP, die sich durch ihren geringeren Puzzolanoxidgehalt auszeichnen, eine ausgeprägtere hydraulische Aktivität als puzzolanische Aktivität aufweisen [29]. Beton, der mit einem hohen SO_3 -Gehalt hergestellt wird, ist anfällig für Korrosion der Stahlbewehrung, was letztendlich die Haltbarkeit des Materials beeinträchtigt [29, 30]. Es wurde berichtet, dass das Vorhandensein dieses hohen und freien Gehalts an

Kalziumoxid (Menge an Calciumoxid, die nicht in der Hochtemperatur-Klinkermineralien gebunden) für das Quellen und Reißen der Asche bei Kontakt mit Wasser verantwortlich ist [30]. Die Morphologie und Form poröser WBA-Partikel weisen zusammen mit CaO und MgO auf einen möglichen negativen Einfluss auf die Verarbeitbarkeit von Beton hin [30].

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung einiger Asche aus Holzbodenasche (WBA), Siedlungsabfall Asche (MSW), Bambusblatt Asche (BL), Altpapierschlamm Asche (WP), Reisspelze Asche (RHA), Palmöl Asche (PFA), Kohleboden Asche (CBA), Kohleflugasche (CFA) [29]

Parameters	WBA	Bagasse	RHA	PFA	CFA	CBA	MSW	BL	WP
% SiO ₂	45,57	66,12	86,29	66,91	51,77	56	5,3	68,74	3,48
% Al ₂ O ₃	10,32	15,00	0,57	16,44	22,96	26,70	2,8	0,15	2,36
% Fe ₂ O ₃	4,7	7,16	0,57	5,72	7,36	5,80	0,90	0,16	0,52
% K ₂ O	7,56	3,52	2,30	5,2	2,2	2,6	5,2	0,54	-
% CaO	18,08	2,57	1,13	5,56	6,01	0,80	42,30	11,92	58,21
% MgO	3,18	1,19	0,62	3,13	2,45	0,60	1,7	5,83	0,64
% SO ₃	3,24	0,26	0,27	0,33	0,73	-	5,4	-	0,18
% Na ₂ O	0,92	0,54	0,12	0,19	0,79	0,20	3,9	0,74	0,09
% LOI	-	9,00	7,35	2,3	2,3	4,6	22,60	0,42	-

3.4.2 Biokohle

Biokohle ist ein kohlenstoffreiches Material, das bei der Pyrolyse oder Vergasung organischer Substanzen unter sauerstoffarmen Bedingungen entsteht. Seine Hauptanwendungen liegen in der Boden-sanierung und als Mittel zur Reduzierung der Treibhausgasemissionen im Boden. Pflanzenkohle, Aktivkohle und Holzkohle haben Ähnlichkeiten, unterscheiden sich jedoch in ihren beabsichtigten Verwendungszwecken. Sie alle stammen aus thermochemischen Biomasseprozessen, wobei der entscheidende Unterschied in ihrer Endverwendung liegt. Pflanzenkohle dient der Bodenverbesserung und -aufnahme, während Holzkohle als Brennstoff dient. Durch verschiedene Produktionsmethoden wie Pyrolyse und Karbonisierung kann Pflanzenkohle gewonnen werden. Aktivkohle hingegen dient als Sorptionsmittel zur Entfernung von Verunreinigungen aus Flüssigkeiten und Gasen, wobei weniger Wert auf die Nachhaltigkeit der Produktion und die Kohlenstoffqualität nach der Verwendung gelegt wird [31, 32].

3.4.3 Vergaserkoks

Einige Länder wie Dänemark sind führend bei der Entwicklung von Vergasungsplattformen, die auf bestimmte Biomassearten zugeschnitten sind: das Low Temperature Circulated Fluidized Bed (LT-CFB) für aschereiche Biomassen wie Stroh und den TwoStage-Vergaser für Holzbiomasse. Diese Technologien nähern sich der kommerziellen Realisierbarkeit. Durch die Vergasung entstehen Pflanzenkohlerückstände, die nachhaltige Vorteile in der Landwirtschaft bieten, indem sie die Bodenqualität verbessern und die Kohlenstoffbindung unterstützen, die für die Produktion von Nahrungsmitteln und Energiepflanzen unerlässlich ist.

Es ist jedoch wichtig, Bedenken hinsichtlich des möglichen Vorhandenseins polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) in vergasenden Biokohlen auszuräumen, insbesondere solchen, die bei Holzvergasungsprozessen hergestellt werden [33].

Die chemische Zusammensetzung der Biokohlen aus Vergasung schwankte erheblich, wobei der C-, H-, N- und O-Gehalt zwischen 51,88 % und 75,80 %, 2,40–3,85 %, 0,79–1,29 % bzw. 20,78 %–44,47 % lag. Biokohlen mit höherem C :N- und niedrigere H:C-Verhältnisse deuteten auf eine umfassendere thermische Veränderung hin, was auf einen höheren Grad der Karbonisierung schließen lässt. Die Verringerung des Gehalts an elementarem Kohlenstoff in Biokohle zeigte das Vorhandensein anorganischer Mineralien in der Aschefraktion des Materials an. Das O/C-Verhältnis zeigte die hydrophile Natur der Biokohleoberfläche an, wobei die Werte das Vorhandensein polarer Gruppen aus Biomassekohlenhydraten widerspiegelten [34].

Vergaserkoks enthält Poren unterschiedlicher Größe, die die Durchlässigkeit und innere Schäden im Beton verringern können. [35].

Einige Studien haben ergeben, dass die Zugabe geringer Anteile an Biokohle (1–2 %) die Druckfestigkeit, Wasserretention und Frühdruckfestigkeit von Beton und Mörtel verbessern kann. Andere haben von Verbesserungen der Zugfestigkeit, des Moduls, der Bruchenergie und der Zähigkeit berichtet, wenn Pflanzenkohle als SCM verwendet wird [36].

Die optimale Zugabe von Pflanzenkohle liegt in der Regel bei 1 bis 2 Gew.-% des Zements, da höhere Dosierungen aufgrund des verringerten Zementgehalts die mechanische Festigkeit negativ beeinflussen können. Die Verwendung von Pflanzenkohlepartikeln in Mikrogröße kann die Bruchzähigkeit von Zementmatrizen verbessern. Diese Verbesserung der Brucheigenschaften wird als wichtig für die Leistung und Haltbarkeit des Betons angesehen [37].

Die Einbindung von Biokohle in Baumaterialien hat das Potenzial, die Treibhausgasemissionen (THGE) um bis zu 25 % zu reduzieren, was sie zu einer vielversprechenden Option für umweltfreundliche Baupraktiken macht. Die geringe Wärmeleitfähigkeit, die hohe thermische Stabilität von Biokohle machen sie zu einer günstigen Ergänzung zu Baustoffen für den Feuerwiderstand [38]. Aufgrund ihrer porösen Beschaffenheit kann Pflanzenkohle Wasser absorbieren und zurückhalten, wodurch eine innere Aushärtung im Zementmörtel ermöglicht wird, indem bei Bedarf vorab absorbiertes Wasser freigesetzt wird. Diese innere Aushärtung verbessert die Hydratation, Festigkeit und Undurchlässigkeit und verringert gleichzeitig die Durchlässigkeit, selbst bei schlechter äußerer Aushärtung [39].

Feine Biokohlepartikel reduzieren die Porosität und Dichte der zementären Matrix und machen sie widerstandsfähiger gegen das Eindringen von Chlorid und Sulfat. Holzkohle beschleunigt bei einer Dosierung von 1 % die Hydratationsrate im Frühstadium. Dies wird auf ihre große Oberfläche, die feinere Partikelgröße im Vergleich zu Zement und die Keimbildung von Zementhydraten auf der Pflanzenkohleoberfläche zurückgeführt [40].

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Biokohle sowie die Bedingungen ihrer Herstellung spielen eine entscheidende Rolle bei der Beeinflussung der Eigenschaften von Biobeton [36]. chemische Zusammensetzung von einigen Biokohle unter unterschiedlichen Herstellungsbedingungen sind in der Tabelle 3 dargestellt:

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung von einigen Biokohle unter unterschiedlichen Herstellungsbedingungen

Ausgangsbiomasse	Art der Biomasse	Reisspelze	Pelletiertes Holz	Reisspelze	Holzspäne	Rückstände des Zuckerrohrs	Maiskohle und Flugasche
Bedingungen der Biokohle-Herstellung	Prozess	Pyrolyse	Vergasung	Pyrolyse	Pyrolyse	Pyrolyse	Pyrolyse
	Temperatur	450 - 550 °C	800-850°C	550 °C	500 °C	700°C	550°C
Zusammensetzung (%) von Kohle	CaO	0,12	0,25	0,12	60,49	1,716	5,42
	SiO ₂	16,5	96	16,5	4,15	13,123	5,25
	CO ₂	82,1		82,1			
	MgO	0,08	0,25	0,08	6,16	0,233	1,48
	Al ₂ O ₃	0,01	0,2	0,1		N	0,967
	P ₂ O ₅	0,09	0	0,09	4,17	0,689	0,375
	SO ₃	0,23	0	0,23	0,98		
	Na ₂ O	0,16	0,08		0,42		0,19
	K ₂ O	0,65	0,5	0,65	19,25	2.704	4,57
	MnO	0,02	0,25		2,38	0.064	1,48
	Fe ₂ O ₃	0,02	0,05	0,02	0,55	0.762	0,672
Na ₂ O					0.233		
Quellen		[41]	[42]	[41]	[5]	[43]	[44]

Ein hoher Siliciumdioxidgehalt kann mit dem bei der Hydratation des Zements gebildeten Portlandit reagieren und zusätzliches Kalziumsilikathydrat (C-S-H) erzeugen, was zu einer Verbesserung der Festigkeit führt [45].

3.4.4 Vergasungsprozess

Vergasungsverfahren zielen darauf ab, feste Ausgangsstoffe in nutzbare Gase umzuwandeln, indem sie einem Vergasungsmittel ausgesetzt werden, was zu einer thermischen Zersetzung führt. Bei Temperaturen um 800–1400 °C entstehen durch Reaktionen zwischen dem Wirkstoff

und Biomasse Kohlenoxide oder Kohlenwasserstoffe, die das Hauptprodukt oder Produktgas bilden [46]. Die Vergasung beginnt mit der Entgasung von Biomassepartikeln, wodurch Dämpfe und Kohle entstehen. Anschließend werden die flüchtigen Stoffe gecrackt und reformiert, während die Kohle vergast wird. Das Vorhandensein einer Dampfatosphäre verstärkt diese Reformierungsreaktionen und Vergasungsprozesse, was zur Produktion leichterer Gase wie Wasserstoff (H_2), Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO_2) führt [47]. Bei der Forschung zur Biomassevergasung wurden verschiedene Betriebsparameter untersucht, die die Zusammensetzung des Produktgases beeinflussen [47, 48], darunter:

- Vergasertypen, die Festbett-, Wirbelschicht- und Flugstromsysteme umfassen.
- Vergasungsmittel, von Luft, Sauerstoff, Dampf, CO_2 bis hin zu Kombinationen dieser Komponenten .
- Betriebsbedingungen wie Temperatur, Druck, Katalysatornutzung und andere Faktoren, die die Ausbeute an Endprodukten und die Zusammensetzung des Gases beeinflussen.

Biomasse mit ihrer komplexen Lignozellulosestruktur stellt aufgrund mineralischer Verunreinigungen und des Vorhandenseins von Schwefel- und Stickstoffverbindungen Herausforderungen bei der Vergasung dar. Brennstoffeigenschaften wie Energiegehalt, Feuchtigkeitsgehalt, Aschegehalt und Reaktivität spielen eine entscheidende Rolle bei der Auswahl eines passenden Vergasers für eine bestimmte Brennstoffart [49].

Festbettvergaser

In einem Festbettvergaser liegt das Ausgangsmaterial auf einem Rost, durch den Verbrennungsgase wie Dampf, Luft oder Sauerstoff strömen. Die entstehenden heißen Produktgase treten oben aus dem Reaktor aus. Die Wärmezufuhr kann entweder intern oder von einer externen Quelle erfolgen. Bestimmte kohlenstoffreiche Rohstoffe wie Backkohle erfordern jedoch möglicherweise Modifikationen, um in einem unveränderten Festbettreaktor verwendet zu werden. Diese Art von Vergaser wird manchmal als Reaktor mit absteigendem Bett und auch als Reaktor mit beweglichem Bett oder gelegentlich als Reaktor mit absteigendem Gegenstrombett bezeichnet. In diesem Vergaser werden Ausgangsmaterialpartikel oben in einem Behälter platziert, während Reaktandengase unten eingeleitet werden und durch die Lücken zwischen den kokspartikeln nach oben strömen eine relativ geringe Geschwindigkeit. Während sich das Ausgangsmaterial nach unten bewegt, durchläuft es eine Reihe von Reaktionen: zunächst die Entgasung aufgrund der Wärme des aufsteigenden Gases, gefolgt von der Hydrierung mit dem Wasserstoff im Reaktionsgas und schließlich der Verbrennung zu Asche. Diese Reaktionen laufen im Vergaser im Gegenstrom ab [48, 50].

Wirbelschichtvergaser

In einem Wirbelschichtvergaser strömt ein Gas mit ausreichendem Impuls durch ein Partikelbett und erzeugt einen Zustand, in dem jedes Partikel von seinen Nachbarn getrennt ist und einer siedenden Flüssigkeit ähnelt. Dieses Wirbelbett verhält sich eher wie eine Flüssigkeit als Fest- oder Fließbettsysteme, was zu einer hervorragenden Vermischung der reagierenden Gase und Feststoffe führt und eine gleichmäßige Temperatur- und Reaktionsverteilung gewährleistet. Das Bettmaterial besteht typischerweise aus teilweise reagiertem Festbrennstoff und inerten Medien wie Sand, mit der Option, andere Feststoffe zur In-situ-Entfernung

unerwünschter gasförmiger Spezies hinzuzufügen. Allerdings kann jede Thermoplastizität des Ausgangsmaterials, die eine Partikelagglomeration verursacht, betriebliche Herausforderungen mit sich bringen. Diese Vergaser arbeiten bei relativ niedrigen Temperaturen (800–900 °C), um trockene Aschebedingungen aufrechtzuerhalten, und verfügen nicht über eine Hochtemperatur-Verbrennungszone. Sie können bei atmosphärischem oder erhöhtem Druck betrieben werden. Aufgrund der hohen Gasgeschwindigkeiten sind im Produktgas feine Partikel vorhanden, die mithilfe von Geräten wie Zyklonen entfernt werden müssen. Um die Kohlenstoffumwandlung zu verbessern, werden diese feinen Partikel häufig in das Bett zurückgeführt. Wirbelschichten sind aufgrund ihrer Flexibilität bei der Handhabung verschiedener Biomassearten attraktiv für die Biomassevergasung. Es ist wichtig, die Eigenschaften der Ascheverschlackung und mögliche Veränderungen aufgrund der gleichzeitig zugeführten Materialien zu verstehen [51, 52].

Flugstromvergaser

In einem Flugstromsystem werden fein dimensionierte Ausgangsmaterialpartikel in einen Gasstrom injiziert, bevor sie in den Reaktor gelangen, wo die Verbrennung stattfindet, wobei die Partikel in der Gasphase suspendiert sind.

In diesem Flugstromvergaser wird entweder trockener pulverisierter Feststoff, zerstäubter flüssiger Brennstoff oder eine Brennstoffaufschlämmung mit Sauerstoff (oder gelegentlich Luft) im Gleichstrom vergast. Vergasungsreaktionen finden innerhalb einer dichten Wolke aus sehr feinen Partikeln statt, was zu hohen Temperaturen und Drücken führt, die einen höheren Durchsatz ermöglichen. Allerdings ist der thermische Wirkungsgrad etwas geringer, da das Gas vor der Reinigung gekühlt werden muss. Dieser Prozess eliminiert Teer und Methan aus dem Produktgas, erfordert jedoch im Vergleich zu anderen Vergasern eine höhere Sauerstoffzufuhr [50, 51].

Um den Einsatzstoff pneumatisch durch die Reaktandengase zu fördern, benötigen Flugstromreaktoren kleinere Partikelgrößen als Wirbelschichtvergaser. Die Mischungsgeschwindigkeit muss je nach Feinheit des Ausgangsmaterials typischerweise mehr als 20 Fuß/s (6,1 m/s) betragen. Im Gegensatz zu Wirbelschichtvergasern kommt es zu einer minimalen Vermischung von Feststoffen und Gasen, außer beim anfänglichen Zusammentreffen. Die Flugstromvergasung erfolgt üblicherweise bei erhöhten Drücken, sogar bis zu 40–50 bar, was ein ausgeklügeltes Reaktordesign und Konstruktionsmaterialien erfordert [51, 53]. Diese Reaktoren haben kurze Verweilzeiten in der Reaktionszone und erfordern hohe Temperaturen für eine effiziente Kohlenstoffumwandlung. Daher verwenden die meisten Flugstromvergaser Sauerstoff und arbeiten oberhalb der Ascheschmelztemperatur der mineralischen Stoffe des Ausgangsmaterials. Sie sind darauf ausgelegt, den Großteil der Asche als Schlacke zu entfernen, da die Betriebstemperatur über der Ascheschmelztemperatur liegt. Ein kleinerer Anteil der Asche entsteht als feine trockene Flugasche oder als schwarz gefärbte Flugascheaufschlämmung. Bei einigen Brennstoffen, wie etwa bestimmten Arten von Biomasse, die korrosive Schlacke bilden können, verwenden Vergaser möglicherweise eine wasser- oder dampfgekühlte Innenwand, die mit erstarrter Schlacke bedeckt ist. Um die Ascheschmelztemperatur zu senken, kann dem Brennstoff Kalkstein beigemischt werden. Typischerweise muss der Brennstoff pulverisiert sein und kleinere Partikel aufweisen als die, die in anderen Vergasertypen verwendet werden [47, 51].

4. Materialien und Methode

Diese Masterarbeit wurde im Rahmen des Projekts BioBeton am DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH erstellt.

Die Materialien für diese Masterarbeit sind industrielle, holzbasierte Vergaserkoks von unterschiedlichen Firmen in Deutschland.

4.1 Experimente

Die Experimente in dieser Arbeit sind in folgender Tabelle dargestellt:

Tabelle 4: Experimente in dieser Arbeit

Experiment 1	Elementale Analyse von Koks, Messung von gebundenem Wasser an hergestellte Zementleim für ausgewählte Koks, Druckfestigkeitstest von Biobeton, STA-Analyse an Vergaserkoks
Experiment 2	BET Aalyse an Vergaserkoks

4.2 Probenahme und Vorbereitung

In folgender Tabelle sind die Vergaserkoks dargestellt, die im Rahmen eines Forschungsprojektes von verschiedenen Firmen erhalten wurden. Die Vergaserkoks sind die Nebenprodukte von Vergasungsprozessen, die normalerweise entsorgen werden müssen. Diese Vergasungsprozesse werden tatsächlich zur Produktion von Syntesegas von den Firmen durchgeführt. Jede Firma verwendet unterschiedliche Arten von Biomassebrennstoffen wie Holzhackschnitzel (HHS), Pellets, Landschaftspflegematerial (LP) und GS als Brennstoff. Einige Firmen wie Spanner oder Burkhardt verwenden verschiedene Arten von Brennstoffen als Brennstoffe. Zur Produktion von Synthesegas wird üblicherweise ein Festbettvergaser vom Reaktortyp verwendet.

Wie Sie der Tabelle entnehmen können, entsteht der Koks unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen wie Temperatur und Reaktortyp. Unterschiedliche Bedingungen beeinflussen die Eigenschaften von Koks.

Tabella 5: Die von unterschiedlichen Firmen hergestellten Vergasekoks und ihre Herstellungsbedingungen

Hersteller	Vergasungsverfahren	Brennstoff (HHS, Pellets, GS, LP)	Temp. im Vergaser	Anzahl der Proben
Spanner	Festbettvergaser (Gleichstrom absteigend)	HHS	1200	6
	Festbettvergaser (Gleichstrom absteigend)	LP	1200	1
	Festbettvergaser (Gleichstrom absteigend)	HHS/GS	1200	2
	Festbettvergaser (Gleichstrom absteigend)	GS	1200	1
Urbas	Festbettvergaser (Gleichstrom, absteigend)	HHS	k.A.	1
Rosenheim	Gestuftes Bewegtbett	HHS	1100	3
Burkhardt	Schwebefestbettvergaser (Gleichstrom aufsteigend)	Holzpellets	850	1
	Schwebefestbettvergaser (Gleichstrom absteigend)	Holzpellets	850	1
	Schwebefestbettvergaser (Gleichstrom absteigend)	HHS	850	1
	Schwebefestbettvergaser (Gleichstrom aufsteigend)	Holzpellets		1
Wegscheid	Festbettvergaser (Gleichstrom, absteigend)	HHS	k.A.	3
Xylowatt	Festbettvergaser (Gleichstrom, absteigend)	HHS	1200	2
Regawatt	Festbettvergaser (Gegenstrom, aufsteigend)	HHS	1000	2
Lipro	Bewegtbettvergasung	HHS	1000	2

Entrenco	Festbettvergaser (Gleichstrom, absteigend)	Holzpellets	1200	1
Glock	Festbettvergaser (Gleichstrom, absteigend)	HHS	1100- 1200	1
AHT	Festbett Doppelfeuer (absteigend)	HHS		1
Sondermaschinenbau Brückner	Teilbewegtbett Gleichstrom absteigend	HHS	1200	1
Hargassner	Festbettvergaser (Gleichstrom, absteigend)	HHS	1200	1
vee	Festbettvergaser (Gleichstrom, absteigend)	HHS	1200	1
Syncraft	Bewegtbettvergasung	HHS	850	1
Söhl	Festbettvergaser (Gleichstrom, absteigend)	HHS	930-950	1

Zur Durchführung der Experimente müssen alle Proben die gleiche Partikelgröße aufweisen. Aus diesem Grund werden die ausgewählten Proben durch Mahlen und Sieben letztendlich eine Partikelgröße von 0,5 mm haben.

4.3 Kriterien für die Probenauswahl

Durch eine Vollanalyse im DBFZ werden die chemische Zusammensetzung aller Proben in Tabelle 5 bestimmt. Diese Zusammensetzung und Eigenschaften von Proben wird als Kriterium zur Auswahl der Proben zum Experiment 1 betrachtet.

4.3.1 Geringer Gehalt an negativ wirkenden Elementen

Hohe Gehalt von Phosphor (P) und Chlor (Cl) in Biomasse kann zur Korrosion und Ablagerungen Wärmetauscherflächen bei der Umwandlung von Biomassen und auch Korrosion der Stahlbewehrung im Beton führen [54]. Vorhandensein von Schwefel (S) in Koks reagiert mit Calciumhydroxid im Beton, als Ergebnis wird Calcium Sulfate gebildet, die zur Zerstörung der Betonmatrix kommen kann. Das Element Kalium (K) in Koks kann eine

Ausdehnung und Rissbildung des Betons resultieren. Kalium ist auch ein Indikator für Aerolosenbindung.

4.3.2 Hoher Gehalt an positiv wirkenden Elementen

Die Summe von Silizium (Si), Eisen (Fe) und Aluminium (Al) in Biomasse wird als puzzolanische Aktivität bezeichnet, die die Verbesserung der Festigkeit und Haltbarkeit des Betons verursachen kann. Al und Fe füllen die Hohlräume zwischen den Zementpartikeln im Zementleim, deswegen wird die Betonmatrix dichter, als Ergebnis verbessert die mechanischen Eigenschaften des Betons.

4.4 Zementvorbereitung

Zur Herstellung des Zementleims werden folgende Materialien benötigt, die in einem bestimmten Verhältnis miteinander gemischt werden müssen:

1. Calciumhydroxid
2. Kaliumchlorid
3. Kaliumhydroxid
4. Calciumcarbonat
5. Reagenzwasser

4.4.1 Messung von gebundenem Wasser (Bound water Measurement Method)

Je nach Standard C1897-20 [55] werden die Zementleime mit folgendem Mischungsverhältnis der oben genannten Chemikalien hergestellt.

- Das Massenverhältnis von Vergasekoks zu Calciumhydroxid beträgt 1 zu 3
- Das Massenverhältnis von Vergasekoks zu Calciumcarbonat beträgt 2 zu 1.
- Eine Lösung aus 4 g Kaliumhydroxid und 20 g Kaliumsulfat mit 1 Liter Reagenzwasser wurde hergestellt.

Tabelle 6: Beispiel für das Mischungsverhältnis eines Zementleims [55]

Koks (Gramm)	Ca(OH) ₂ (Gramm)	CaCO ₃ (Gramm)	Lösung (Gramm)
10	30	5	54
5	15	2,5	27
2,5	7,5	1,25	13,5

Vorgehensweise beim Zementmischung:

Je nach Tabelle 6 wird 2,5 Gramm Vergasekoks, 7,5 Gramm Calciumhydroxid und 1,25 Gramm Calciumcarbonat gemischt, dann wird 13,5 Gramm einer Lösung aus Kaliumhydroxid und Kaliumsulfat zur Trockenmischung gegeben und mit Hilfe eines rotierenden Mixers mit einer Geschwindigkeit von 11.000 U/min 1 Minute lang gemischt.

Vorgehensweise zur Aushärtung von Vergaserkoks-Zementleim:

Die Zementleim wurden in einen luftdichten Zentrifugen-Kunststoffbehälter von 50 ml überführt. Anschließend wurden diese Behälter 7 Tage lang im Ofen bei einer Temperatur von 40 °C aufbewahrt (Abb 3) , damit die Hydratationsprozess vollständig wird [11]. Da das Zementleim nach 7 Tagen immer noch nicht richtig getrocknet waren, wurden sie aus diesen Behältern in eine Petrischale mit einer Höhe von nicht mehr als 10 mm überführt und erneut für 24 Stunden bei 40 °C in den Ofen gestellt (Abb 4 und Abb 5) [20, 21]. Dann wurden die Leim mit Mörser und Stößel auf eine Partikelgröße von weniger als 2 mm zu Pulver zermahlen. Die Pasten wurden erneut für 24 Stunden bei 40 °C in den Ofen gestellt (Abb 6) , Damit die für die Messung von gebundenem Wasser bereit werden [55].

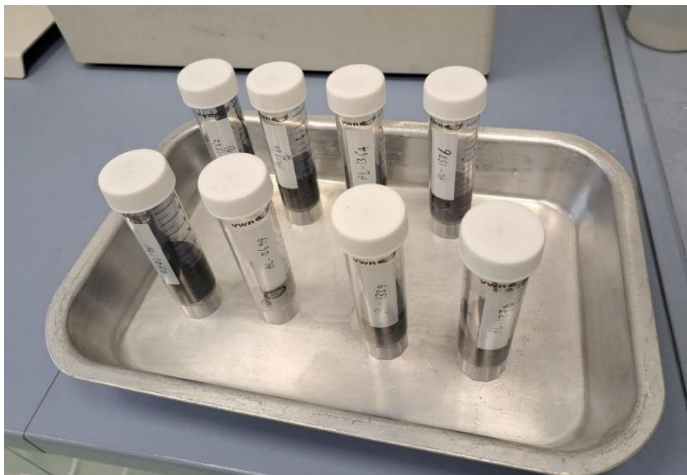


Abb 3: Die Zementleim in einen luftdichten Zentrifugen-Kunststoffbehälter



Abb 4: Zementleim von ausgewählten Proben (Proben von 6.1.1) in Petrischale vor der Trocknung im Ofen



Abb 5: Zementleim von ausgewählten Proben (Proben von 6.1.1) in Petrischale Nach der Trocknung für 24 Stunden in Ofen

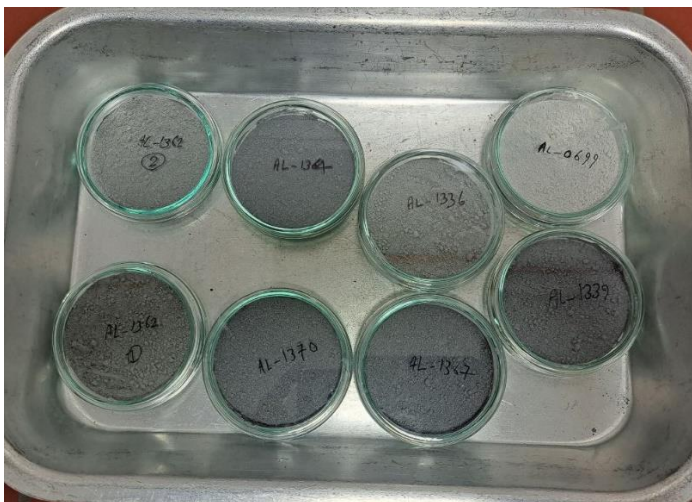


Abb 6: Zementleim von ausgewählten Proben (Proben von 6.1.1) nach dem Zermahlen bis einer Partikelgröße auf 2mm, bereit zur Messung von gebundenem Wasser

4.4.2 Messung von Druckfestigkeit von Biobeton

Zur Herstellung des Zementleims werden die gleichen Chemikalien wie unter 4.4.1 verwendet. Da nach bisherigen Studien der optimale holzbasierte Biokohleanteil im Zement bei 1 oder 2 % liegt [35, 39, 40, 56, 57], liegt das Mischungsverhältnis von Vergasungskoks zu Zement bei 1% .

Vorgehensweise beim Zementmischung:

Basierend of oben gennantes Mischungsverhältniss werden 0,5 Gramm Vergasekoks, 19 Gramm Calciumhydroxid und 3,17 Gramm Calciumcarbonat gemischt. 27,2 Gramm einer Lösung aus Kaliumhydroxid und Kaliumsulfat werden zur den obigen Trockenmischung gegeben und mit Hilfe eines rotierenden Mischers mit einer Geschwindigkeit von 11.000 U/min 1 Minute lang gemischt.

Für eine Probe wird keine Vergaserkoks verwendet, damit wir einen besseren Vergelich haben.

Vorgehensweise zur Aushärtung von Vergasekoks-Zementleim:

Die Zementleim wurden in einen luftdichten Zentrifugen-Kunststoffbehälter überführt. Anschließend wurden diese Behälter 7 Tage lang im Ofen bei einer Temperatur von 40 °C aufbewahrt (Abb7) , damit die Hydratationsprozess vollständig wird [11, 55].

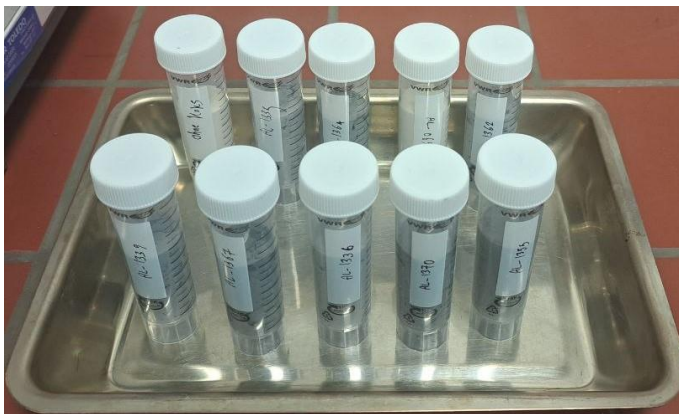


Abb 7:Die hergestellte Zementleim mit 1% Vergaserkoks von ausgewälten Proben (Proben von 6.1.1)

Da die Zementleim nach 7 Tagen immer noch nicht richtig getrocknet waren, wurden sie in neuen Behältern in Massen von 6mm Durchmesser and 1 cm Höhe überführt erneut für zwei Tage bei zwei unterschiedlichen Temperaturen (40 °C in den Ofen und Raumtemperatur) aufbewahrt.

Von jeder Probe wurde dreimal Zementleim hergestellt, an Ende wird den Mittelwert betrachtet.

5. Analyse

5.1 Biokohle Analyse

Biokohle Zusammensetzung

Die in den Vergasekoks enthaltenen elemente wurden nach DIN EN ISO 16967;2015-07, DIN EN ISO 1 analysiert mittels ICP-OES.

5.2 Strukturanalyse von Biokoks

BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Die spezifische Oberfläche spielt eine wichtige Rolle im Zementhydratationsprozess. Je größer die spezifische Oberfläche, desto schneller erfolgt die Hydratation. Die spezifische Oberfläche nach Brunauer-Emmett-Teller (BET) wurde durch Gassorptionsanalyse bestimmt.

Das Instrument (Quantachrome Instruments, autosorbiQ2TRX) ist in zwei Teile gegliedert: Entgasung und Hauptgassorptionsmessung. Die Proben wurden in eine Glasküvette mit 9 mm Durchmesser gegeben. Die Proben wurden etwa 12 Stunden lang bei 150 °C entgast. Sobald die Entgasung abgeschlossen ist, wird die Glasküvette mit der Probe in die Messleitung überführt. Dort wurde die Probe in eine Stickstoffumgebung gebracht, um sie abzukühlen und eine konstante Temperatur aufrechtzuerhalten. Das Stickstoffgas wurde mit unterschiedlichen relativen Drücken (p/p_0) in die Probenzelle eingeleitet.

STA-Analyse

Das Ziel von STA-Analyse ist zur Bemessung von Kohlenstoffgehalt der Koks und Ermittlung des Einflusses verschiedener Kohlenstoffe auf die Reaktivität des Zements.

5.3 Zementleimanalyse

Reaktivität (Bound-Wasser-Methode)

Die Messung des gebundenen Wassers (BWM) muss sowohl für Vergasungskoks allein als auch für Vergasungskokszementpaste gemäß ASTM-Standard C1897 durchgeführt werden [55].

- Versuchsverfahren für die Vergasungskoks:
 1. 10 Gramm von Proben mit einer partikelgröße von 0,5 mm werden in die Petrischalen gegeben und für 24 h in den Ofen bei 40 Grad gestellt
 2. Leere Tiegel 1 stunde lang in den Ofen bei 350 grad stellen
 3. Eine Stunde werden die Tiegel in die Exsikkator zur Abkühlung gestellt
 4. Das Gewicht der getrockneten Tiegel werden mit einer Genauigkeit von 0,001 g notiert

5. 5g getrocknete Koks werden die getrockneten Tiegel geben (1 Probe im Tiegel) 2 Stunden in einen Ofen bei 350 grad gestellt

• Versuchsverfahren für die Zementleim:

1. Leere Tiegel 1 Stunde lang in einen Ofen bei 350 grad stellen
2. Nach 1 Stunde die Tiegel zum Abkühlen in den Exsikator stellen
3. Das Gewicht der getrockneten Tiegel werden mit einer Genauigkeit von 0,001 g notiert
4. Eine Probe pro Tiegel für 2 h in Ofen bei 350 stellen
5. Nach den 2 stunden werden die Tiegel in den Exsikator Zur Abkühlung gestellt
6. Tiegel mit den Proben werden mit einer Genauigkeit von 0,001 g notiert

Der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser für das Zementleim pro 100 g Kleister wird wie folgt berechnet:

$$H_2O_{\text{gebundes Koks}} = \frac{W_0 - W_h}{W_0 - W_c} * 100$$

W_0 : Die Gesamtmasse des getrockneten Zementleims und Tiegels(Gramm)

W_c : Die Masse des gekühlten leeren Tiegels(Gramm)

W_h : Die Gesamtmasse des erhitzten Zementleims und Tiegels (Gramm)

Der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser für Koks pro 100 g Paste wird wie folgt berechnet:

$$H_2O_{\text{Koks}} = \frac{W_{01} - W_{h1}}{W_{01} - W_{c1}} * 100$$

W_{01} : Die Gesamtmasse aus getrocknetem Koks und Tiegel(Gramm)

W_{c1} : Die Masse aus gekühltem und leerem Tiegel(Gramm)

W_{h1} : Die Gesamtmasse des erhitzten Koks und Tiegels(Gramm)

Da mit SCM auch eine gewisse Wassermenge verbunden ist, Muss der korrigierte Gehalt an gebundenem Wasser wie folgt berechnet werden:

$$H_2O_{\text{korrigiert}} = H_2O_{\text{gebundes Koks}} - (0,101 * H_2O_{\text{Koks}})$$

$H_2O_{\text{gebundes Koks}}$: Der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser in g pro 100 g Zementleim, getrocknet bei 40 °C

H_2O_{Koks} : Massenverlust an Koks in Gramm pro 100 Gramm Koks, getrocknet bei 40 °C

0,101 : Massenanteil des SCM in der Paste

Druckfestigkeitstest von Biobeton

Die Druckfestigkeitstest wird für das hergestellte Beton mithilfe einer Maschine Namens Härteprüfer Kahl-K3175B002 in DBFZ durchgeführt (Amandus Kahl GmbH & Co. KG) , damit wir herausfinden, welches Beton, das von unterschiedlicher Probe beinhaltet ist, die höchste Druckfestigkeit hat (Abb8).

- Versuchsverfahren:
 1. Schutzscheibe hochschieben und Beton auf die Aufnahme legen (Abb 9, 10)
 2. Schutzscheibe absenken
 3. Die Maschine wird automatisch handeln (Abb11)
 4. Das Prüfergebnis wird im Hauptbild in Newton [N] und Kahlhärte [KH] angezeigt (Abb11)



Abb 8: Härteprüfer zur Messung der Druckfestigkeit (a)



Abb 9: Härteprüfer zur Messung der Druckfestigkeit (b)



Abb 10: Härteprüfer zur Messung der Druckfestigkeit (c)



Abb 11: Härteprüfer zur Messung der Druckfestigkeit (d)

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1 Experiment 1

Zweck von Experiment 1 ist es, die am besten geeignete Vergasungs-Koks für die weitere Untersuchungen in Experiment 2 zu identifizieren.

6.1.1 Auswahl der Proben

In 10er-Schritten den gesamten Bereich der Aschegehalte werden 9 Proben (bei 550 Grad) Je nach in 4.3 erwähnten Kriterien ausgewählt.

Die ausgewählten Proben sind in Abhängigkeit vom Aschegehalt in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle 7: Die ausgewählten Proben zur Durchführung der Experimente und ihre Herstellungsbedingungen

Aschebereich	Aschegehalt von ausgewählter Probe	Hersteller von Koks	Vergasungsverfahren	Brennstoff (HHS, Pellets, Altholz, GS)	Temp. im Vergaser
10--20%	19,40 %	Spanner	Festbettvergaser (Gleichstrom, absteigend)	HHS	1200
20--30%	26,20 %	Spanner	Festbettvergaser (Gleichstrom absteigend)	LP	1200
30 -- 40%	30,60%	Spanner	Festbettvergaser (Gleichstrom absteigend)	HHS	1200
40 -- 50%	47%	Sondermaschinenbau Brückner	Teilbewegtbett Gleichstrom absteigend	HHS	1200
50 -- 60 %	51,20%	Spanner	Festbettvergaser (Gleichstrom absteigend)	HHS/GS	1200
60 -- 70 %	68,20%	Spanner	Festbettvergaser (Gleichstrom absteigend)	HHS	1200
70 -- 80%	76,70%	Hargassner	Festbettvergaser (Gleichstrom, absteigend)	HHS	1200
80 -- 90 %	82,4%	Spanner	Festbettvergaser (Gleichstrom absteigend)	HHS	1200
90 -- 100%	99,70%	Regawatt	Festbettvergaser (Gegenstrom, aufsteigend)	HHS	1000

6.1.2 Messung von gebundenem Wasser von Zementleim

Die Ergebnisse von gebundenem Wasser von Zementleim für die ausgewählten Proben sind in folgender Tabelle dargestellt. Von jeder Probe wurde zweimal Zementleim gemacht.

Tabelle 8: Die Ergebnisse von gebundenem Wasser von Zementleim für die ausgewählten Proben

Aschegehalt	Gebundenes Wasser Zement(%)	Gebundenes Wasser Biokohle(%)	Gebundenes Wasser korrigiert
19,40 %	5,099708216	65,91233553	-1,557437672
19,40 %	5,06383616	59,29358045	-0,924815465
26,20 %	3,306705209	72,67095419	-4,033061164
26,20 %	3,01673803	67,52756255	-3,803545788
30,60%	5,829036097	62,22439406	-0,455627703
30,60%	3,038727739	58,83247543	-2,903352279
47%	1,245060047	53,16123689	-4,124224879
47%	0,011699555	52,36329321	-5,276993059
51,20%	0,287936066	47,93438999	-4,553437322
51,20%	0,033035367	40,76220895	-4,083947736
68,20%	0,055332952	28,10209325	-2,782978467
68,20%	0,132445319	28,87345156	-2,783773289
76,70%	0,007581789	25,03519972	-2,520973383
76,70%	0,147903421	24,86312274	-2,363271976
82,4%	0,023134314	18,11516315	-1,806497164
82,4%	1,292705448	18,35328818	-0,560976659
99,70%	2,67671131	2,184021146	2,456125174
99,70%	2,926974665	2,316580012	2,693000084

Wie Man von der Tabelle sehen kann:

- Die Bound water Werte für Zement sind normal aber für Biokohle sind zu hoch
- Deswegen die Corrected-Bound-Water haben negative Werte
- Vermutlich werden bei 350 Grad, außer Wasser auch Organische Bestandteile freigesetzt

Aus diesem Grund muss die STA-Analyse für die Vergasungskoks zur Bestimmung des Vorhandenseins von organischem Kohlenstoff in der Gasphase durchgeführt werden.

6.1.3 STA-Analyse

Für drei Proben in unterschiedlichen Aschegehalt wurde Simultane thermische Analyse (STA) gemacht. Die simultane thermische Analyse misst die thermische Stabilität von Materialien und liefert Informationen über deren Reaktivität oder Zusammensetzung.

Tabelle 9: Aschegehalt von Proben zur Durchführung der STA-Analyse

Aschebereich	Aschegehalt von Probe
10—20%	19,40%
50—60%	51,20%
> 90%	99,70%

STA-Methode :

1. Temperaturprogramm (Abb 12) : Genau wie das Temperaturprogramm der gebundenen Wassermessung: 35-105 °C (10 K/min) , 105 °C (15 min) , 105-350 °C (10 K/min) , 350 °C (60 min)

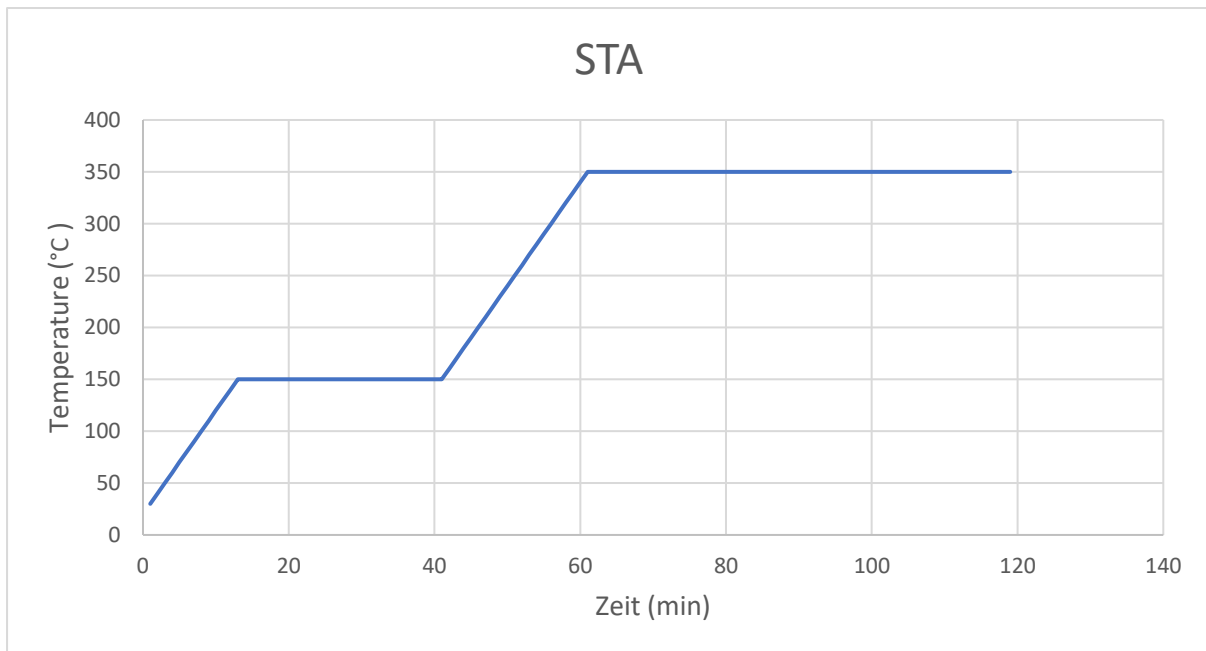


Abb 12: STA-Diagramm zur Bestimmung des Vorhandenseins von organischem Kohlenstoff in der Gasphase

2. TG-Daten (blaue Farbe) geben uns Aufschluss über den Massenverlust einer Probe während des thermischen Prozesses.
3. ION-Daten (schwarze und orange Farbe) geben uns Auskunft über den Nachweis der Gase H_2O ($mz = 18$) und CO_2 ($mz = 44$) während des thermischen Prozesses. Der Peak zeigt die Erkennung der Gase an.
4. Für jede Probe erhalten wir drei Messungen mit den TG- und ION-Daten; Der Mittelwert wird betrachtet .

Ergebnisse von STA für drei Proben:

1. Probe 1 (Aschegehalt : 19,40%)

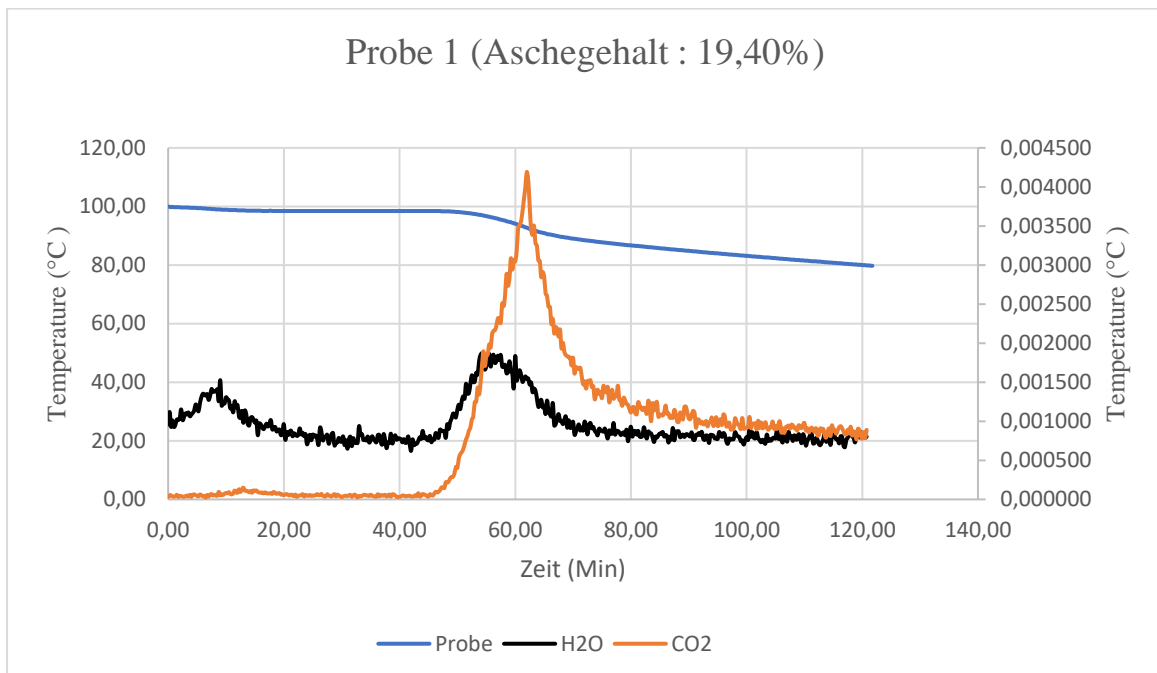


Abb 13: Ergebnisse von STA für Probe 1 mit Aschegehalt 19,40% zur Bestimmung des Vorhandenseins von organischem Kohlenstoff in der Gasphase bei verschiedenen Temperaturen

2. Probe 2 (Aschegehalt : 51,20%)

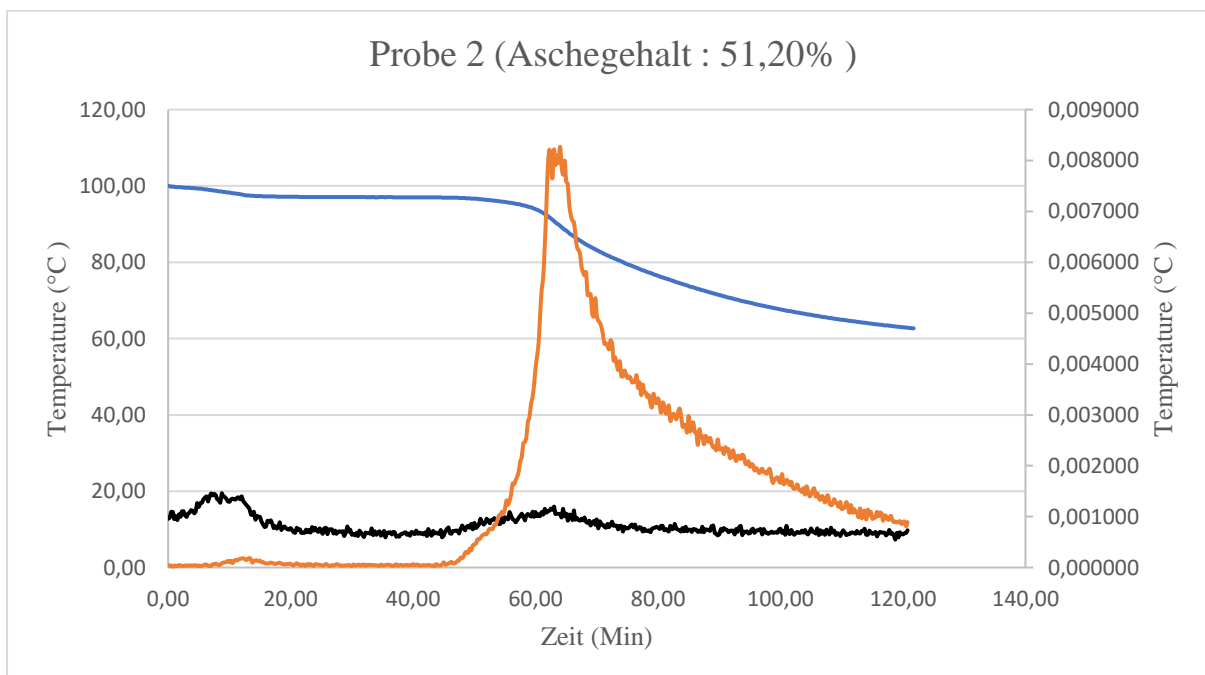


Abb 14: Ergebnisse von STA für Probe 2 mit Aschegehalt 51,20% zur Bestimmung des Vorhandenseins von organischem Kohlenstoff in der Gasphase bei verschiedenen Temperaturen

3. Probe 3 (Aschegehalt: 99,70%)

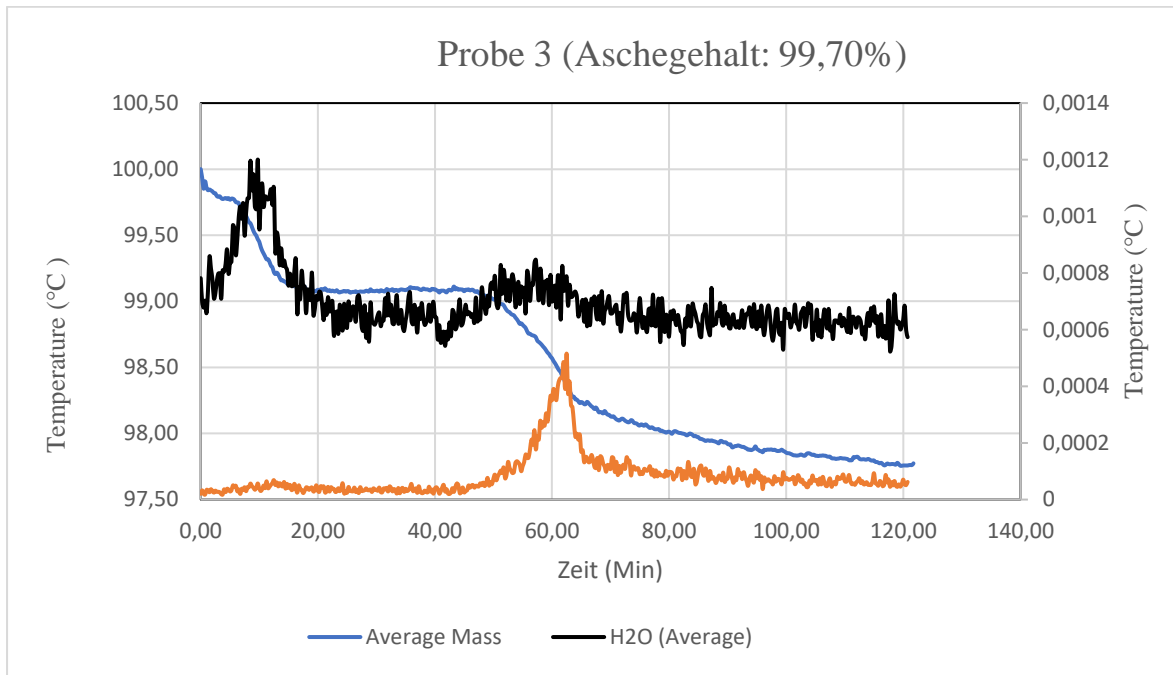


Abb 15: Ergebnisse von STA für Probe 3 mit Aschegehalt 99,70% zur Bestimmung des Vorhandenseins von organischem Kohlenstoff in der Gasphase bei verschiedenen Temperaturen

Vergleich der Ergebnisse von Proben (Abb 13, 14, 15) mit STA-Diagramm (Abb 12):

- Genau ab 350 Grad werden bei allen Proben die Org. Kohlenstoff freigesetzt (Nach 60 Minuten).
- Für zwei von drei Proben findet die Freisetzung von Wasser bis 310 Grad statt (Nach 60 Minuten).
- Für eine Probe wird die Freisetzung von Wasser auch bei 350 Grad stattgefunden (Nach 60 Minuten).
- Wenn bei 350 Grad in allen Proben nur organischer Kohlenstoff freigesetzt würde, könnte die Messung des gebundenen Wassers bei einer niedrigeren Temperatur (bis zu 310 Grad) durchgeführt werden.
- Da bei 350 Grad nicht nur organischer Kohlenstoff, sondern auch Wasser in einer Probe von drei Proben freigesetzt wird, kann das genaue gebundene Wasser der Proben nicht berechnet werden.

6.1.4 Druckfestigkeitstest von Biobeton

Die Ergebnisse von Druckfestigkeitstest für alle drei hergestellten Beton von ausgewählten Proben sind in Tabelle 10 und Abbildung 16 dargestellt.

Tabelle 10: Die Ergebnisse von Druckfestigkeitstest in Newton (N) für alle drei hergestellten Beton von ausgewählten Proben

Proben je nach Aschegehalt (%) bei 550 Grad	Druckfestigkeit Test 1 (N)	Druckfestigkeit Test 2 (N)	Druckfestigkeit Test3 (N)	Mittelwert von Test 1,2 und 3 (N)
Ohne Koks	31	32	33	32
19,40 %	30	33	30	31
26,20 %	43	33	34	36,666667
30,60%	41	35	33	36,333333
47%	38	36	32	35,333333
51,20%	44	39	30	37,666667
68,20%	26	22	18	22
76,70%	24	28	24	25,333333
82,4%	25	24	25	24,666667
99,70%	22	18	23	21

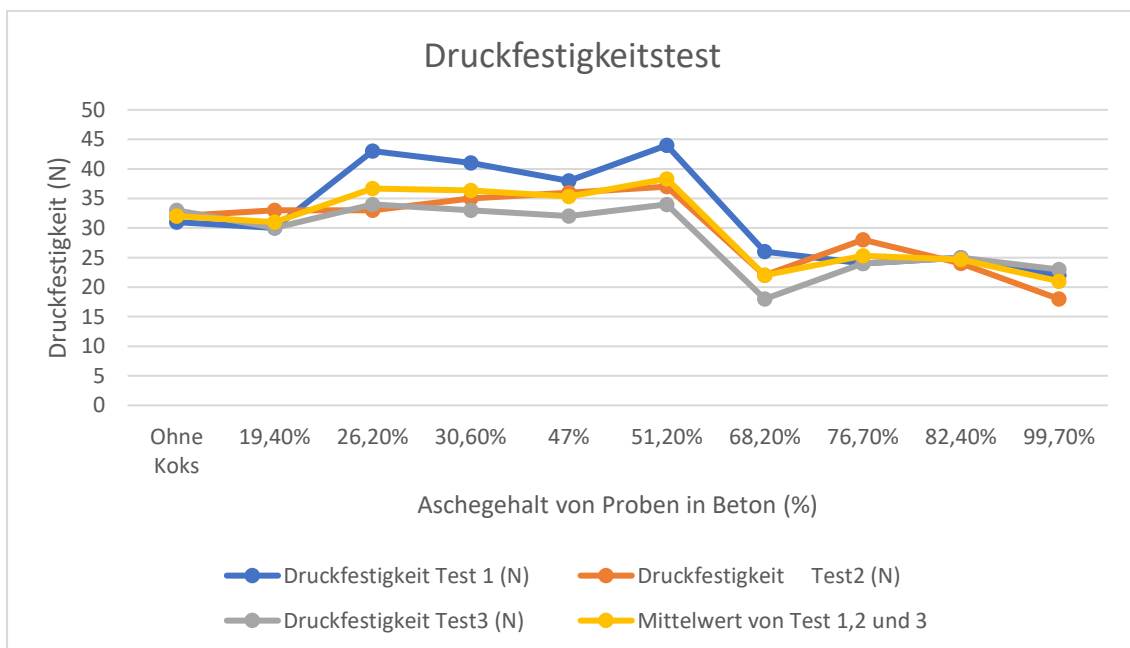


Abb 16: Die Ergebnisse von Druckfestigkeitstest für alle drei hergestellten Beton von ausgewählten Proben

6.2 Experiment 2

In Experiment 2 wird BET Analyse an einige Proben durchführen, aus denen wir den Beton hergestellt haben, um den Grund für die Ergebnisse unserer Druckfestigkeitstests herauszufinden.

6.2.1 BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Für 4 von 9 Vergaserkoks wurde das BET-Test gemacht. Die Ergebnisse sind wie Folgend:

Tabelle 11: Ergebnisse von BET-Test für vier Proben

Probe (Aschegehalt)	Temperature (°C)	BET (m ² /g)
51,20 %	150	261,362
99,70 %	150	1,685
26,20 %	150	374,312
68,2 %	150	149,928

Den Ergebnissen zufolge hat der Vergaserkoks mit dem niedrigsten Aschegehalt die höchste spezifische Oberfläche und die Probe mit dem höchsten Aschegehalt hat den niedrigsten BET.

7. Prozess-Modellierung und Optimierung

Mithilfe der Design-Expert-Software kann der Prozess modelliert und optimiert werden, sodass wir das am besten geeignete Modell sowie die optimale Zusammensetzung und den optimalen Aschegehalt finden können, um Beton von besserer Qualität herzustellen. Aus diesem Grund haben wir drei verschiedene Modelle ausprobiert und die Ergebnisse verglichen, um das für den Prozess am besten geeignete Modell zu finden.

7.1 Prozessmodellierung

Bevor wir uns mit verschiedenen Modellen befassen, müssen wir uns mit verschiedenen Begriffen und Formeln in einem Modell vertraut machen und verstehen, wie sie zustande kommen.

Quadratsumme (QS)

Sum of Squares (Quadratsumme) ist ein Maß für die Gesamtvariation, wie es im Standardabweichungszähler verwendet wird. Bei der Berechnung von Quadratsummen wird der Mittelwert subtrahiert, die Differenzen quadriert und anschließend die Ergebnisse über alle Beobachtungen hinweg addiert, um ein Maß für die Gesamtvariabilität zu erzeugen. Je kleiner die Quadratsumme ist, desto besser ist das Modell. Quadratsumme wird wie folgend berechnet:

$$\text{Gesamte Quadratsumme (GQS)} = \sum_{i=1}^k (y_i - \bar{y})^2$$

y_i = Messwert i in Gruppe i

\bar{y} = Der Mittelwert aller Messwerte

k = Anzahl der Gruppen (Runs)

Freiheitsgrad (df)

df ist der Freiheitsgrad und beschreibt, wie viele Informationen zur Bestimmung des Modells oder Parameters erforderlich sind.

Das Modell verfügt über einen Freiheitsgrad der Anzahl der Parameter (df_M = Anzahl der Parameter), da zur Beschreibung des Modells alle Parameter unabhängig von anderen Parametern bekannt sein müssen.

Jeder Parameter hat einen Freiheitsgrad von 1 ($df_G=1$).

Gesamte Freiheitsgrade (df_T) = (Anzahl der gesamten Messwerte) – 1

Freiheitsgrad für Fehler (df_E) = $df_T - df_G$

Mittlere Quadratsumme (MQS)

Die mittlere Quadratsumme wird unter Verwendung der Freiheitsgrade df und der Quadratsumme wie folgt berechnet:

$$\text{Mittlere Quadratsumme (MQS)} = \frac{\text{Quadratsumme}}{\text{Freiheitsgrade}}$$

Fehlerquadratsumme (FQS)

Die Quadratsumme (FQS) ist die Summe der Quadrate der Differenzen zwischen den einzelnen Gruppenmessungen und den jeweiligen Gruppenmodellwerten. Die Berechnung wird wie Folgend ermittelt:

$$\text{Fehlerquadratsumme (FQS)} = \sum_{i=1}^k (y_i - \hat{y}_i)^2$$

$$\text{Quadratsumme des Modells (QS}_{\text{Modell}}) = \text{GQS} - \text{FQS}$$

\hat{y}_i = Modellwert i

y_i = Messwert i in Gruppe i

Fehler Mittlerer Quadratsumme (FMQS)

Da df und FQS bereits berechnet sind, ist die Berechnung von $FMQS$ einfach. Wie die Mittlere Quadratsumme (MQS) für die Gruppen ist die Fehler Mittlerer Quadratsumme ($FMQS$) das Verhältnis der entsprechenden Quadratsumme zu den Freiheitsgraden:

$$\text{Fehler Mittlerer Quadratsumme (FMQS)} = \frac{\text{Fehlerquadratsumme}}{\text{Freiheitsgrade}} = \frac{FQS}{df}$$

F-Wert (F-Value)

Der F-Wert (F-value) kann als das Verhältnis der Mittlere Quadratsumme zur Fehler Mittlerer Quadratsumme der Daten beschrieben werden. Je höher der F-Wert ist, desto besser ist das Modell.

$$F = \frac{\text{Mittlere Quadratsumme}}{\text{Fehler mittlere Quadratsumme}} = \frac{MQS}{FMQS}$$

P-Wert (P-Value)

Das P in P-Wert (P-value) steht für Wahrscheinlichkeit und misst, wie wahrscheinlich es ist, dass beobachtete Unterschiede zwischen Gruppen auf Zufall zurückzuführen sind. Ein großer P-Wert (P-Value) bedeutet, dass die Ergebnisse mit hoher Wahrscheinlichkeit völlig zufällig sind und nicht auf irgendetwas im Experiment zurückzuführen sind. Je kleiner der P-Wert, desto wichtiger (signifikanter) sind die Ergebnisse [58].

Wenn wir die Freiheitsgrade und den F-Wert kennen, können wir die F-Verteilung verwenden, um mit einem P-Wert-Rechner einen P-Wert zu berechnen [59].

Um den P-Wert zu berechnen, müssen wir noch ein Signifikanzniveau auswählen. Im Allgemeinen wird das Signifikanzniveau auf 0,05 festgelegt.

R-Quadrat (R^2)

Das R-Quadrat (R^2) gibt an, wie gut das Modell zu den Daten passt. Je näher R^2 bei 1 liegt, desto besser ist das Modell. Zur Berechnung von R^2 wird folgende Formel verwendet:

$$R^2 = 1 - \frac{\text{Fehlerquadratsumme}}{\text{Gesamte Quadratsumme}} = 1 - (FQS/QS_{\text{Gesamt}})$$

Angepasste R-Quadrat (Adjusted R²)

Die Formel für die Berechnungen von Angepasstem R² ist folgend dargestellt:

$$\text{Angepasste R-Quadrat (Adjusted R}^2\text{)} = R^2 - \frac{p \cdot (1 - R^2)}{n - p - 1}$$

n= Anzahl der gesamten Beobachtungen (Messwerte)

p=Anzahl der parameter

Vorhergesagte R-Quadrat (Predicted R²)

Während das angepasste R-Quadrat (Adjusted R²) ein genaues Modell liefern kann, das zu den aktuellen Daten passt, bestimmt das vorhergesagte R-Quadrat (Predicted R²) , wie wahrscheinlich es ist, dass dieses Modell für zukünftige Daten genau ist.

Zur Berechnung Vorhergesagte R-Quadrat muss man erstmal vorhergesagte Quadratsumme (PQS) berechnet.

$$\text{Vorhergesagte Quadratsumme (PQS)} = \sum_{i=1}^k (y_i - \hat{y}_i, -i)^2$$

y_i = Beobachtungen (Messwerte) i in jeder Gruppe

$\hat{y}_i, -i$ = Modellwerte in Gruppe i ohne Berücksichtigung Messwert i

$$\text{Vorhergesagte R-Quadrat (Predicted R}^2\text{)} = \left[1 - \frac{\text{vorhergesagte Quadratsummen (PGS)}}{\text{Gesamte Quadratsumme (GQS)}} \right] * 100$$

7.1.1 Lineares Modell

Nach Eingeben die Zusammensetzung, Aschegehalt und die Ergebnisse von Druckfestigkeitstest in der Software schlägt sie ein Lineares Modell als best geeignetes Modell (Tabelle 12).

Tabelle 12: Von der Software vorgeschlagenes Modell (lineares Modell) und seine Eigenschaften

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Linear	936,46	9	104,05	12,53	< 0.0001	Suggested

Wie man in Tabelle 13 sehen kann, der vorhergesagte R² (Predicted R²) von 0,6688 stimmt angemessen mit dem angepassten R² (Adjusted R²) von 0,7996 überein; Dies zeigt uns, dass das lineare Modell auch zu den Daten außerhalb unserer Daten (zukünftige Daten) passen würde.

Tabelle 13: R^2 , vorhergesagte R^2 (Predicted R^2) und angepasste R^2 (Adjusted R^2) von Linearem Modell

R^2	0,8690
Adjusted R^2	0,7996
Predicted R^2	0,6688

Das R^2 dieses Modells beträgt 0,86, das bedeutet, dass 86 Prozent der beobachteten Variation durch die Eingaben des Modells erklärt werden kann.

Modellgleichung

Die Gleichung kann verwendet werden, um Vorhersagen über die Reaktion für gegebene Stufen jedes Faktors zu treffen. Die Gleichung ist nützlich, um die relative Auswirkung der Faktoren durch Vergleich der Faktorkoeffizienten zu ermitteln. Das Folgende ist die Gleichung für das lineare Modell:

Druckfestigkeit= $27,2011 - 2,71732 * \text{Aschegehalt} - 0,00222159 * \text{Si} + 0,0259086 * \text{Al} - 0,00550702 * \text{Fe} - 59,9526 * \text{S} - 0,000911157 * \text{P} + 0,00043154 * \text{K} + 536,786 * \text{Cl} + 5,01627 * \text{Masse Betons}$

Wo:

Druckfestigkeit von Beton [Newton]

Aschegehalt [% Trockensubstanz (TS) von Vergaserkoks]

Silizium (Si) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

Aluminium (Al) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

Eisen (Fe) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

Schwefel (S) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

Phosphor (P) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

Kalium (K) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

Chlor (Cl) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

Masse Betons [Gramm]

Paritätsdiagramm

Abbildung 17 zeigt die Genauigkeit des Modells in einem vorhergesagten vs. tatsächlichen Diagramm (Paritätsdiagramm). Je näher die Punkte an der Linie liegen, desto genauer ist das Modell. Je nach Diagramm ist die Genauigkeit akzeptabel.

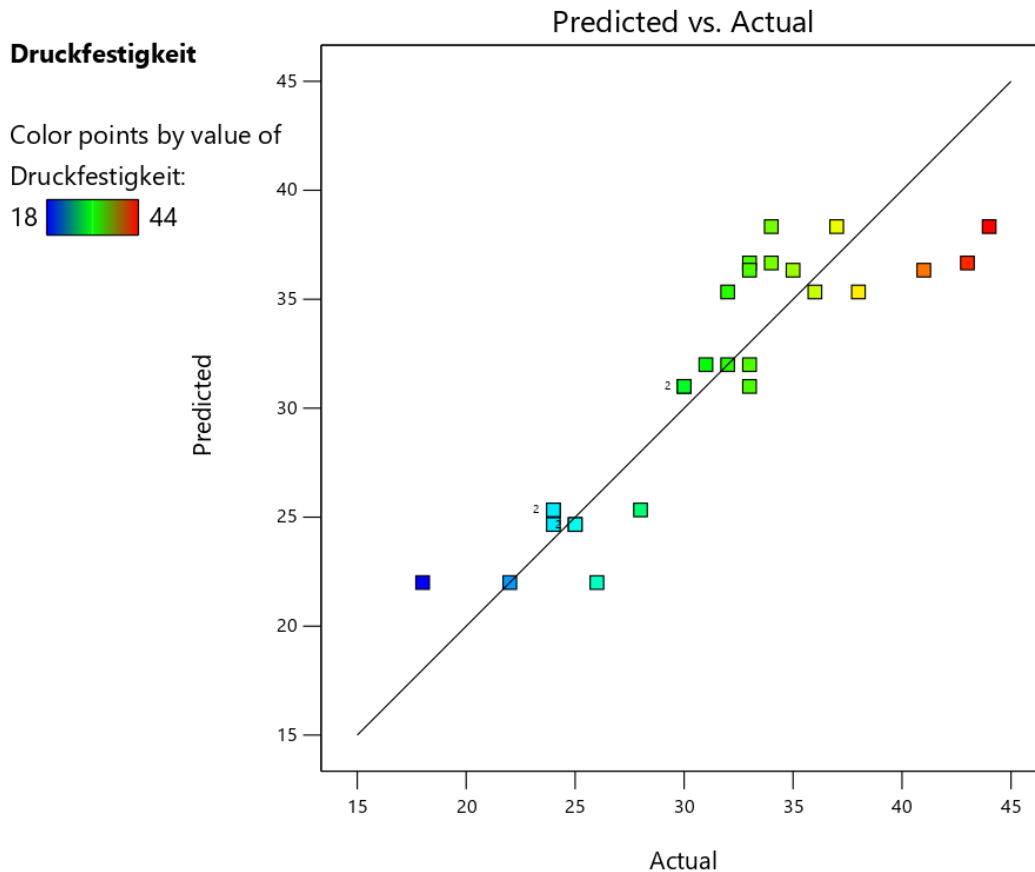


Abb 17: Darstellung der Genauigkeit des linearen Modells im vorhergesagten vs. tatsächlichen Diagramm (Paritätsdiagramm)

Significance des Modells und der Parameter

Die Software gibt uns auch Informationen über die Significance unterschiedlicher Parameter im Modell (Tabelle 14).

Der Modell-F-Wert von 12,53 impliziert, dass das Modell signifikant ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein so großer zufällig F-Wert auftritt, beträgt nur 0,01 % .

Je nach Software weisen P-Werte unter 0,0500 darauf hin, dass Modellterme signifikant sind.

In diesem Fall (lineares Modell) sind A (Aschegehalt) , B (Si) , C (Al) , D (Fe) , E (S) , H (Cl) signifikante Modellparameter. Werte über 0,1000 weisen darauf hin, dass die Modellterme nicht signifikant sind (P und K).

Tabelle 14: Informationen über die Significance des Modells und der unterschiedlichen Parameter im linearen Modell

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	936,46	9	104,05	12,53	< 0,0001	significant
A-Aschegehalt	79,34	1	79,34	9,56	0,0066	
B-Si	99,00	1	99,00	11,92	0,0030	
C-Al	95,07	1	95,07	11,45	0,0035	
D-Fe	121,12	1	121,12	14,59	0,0014	
E-S	198,02	1	198,02	23,85	0,0001	
F-P	11,48	1	11,48	1,38	0,2559	
G-K	18,32	1	18,32	2,21	0,1557	
H-Cl	112,30	1	112,30	13,52	0,0019	
J-Masse Betons	76,83	1	76,83	9,25	0,0074	

Cook-Distanz-Diagramm

Cook-Distanz-Diagramm wird berechnet, indem der i-Datenpunkt aus dem Modell entfernt und die Regression neu berechnet wird. Es fasst zusammen, um wie viel sich alle Werte im Regressionsmodell ändern, wenn die i-Datenpunkt entfernt wird.

Die Cook-Distanz ist eine Schätzung des Einflusses eines Datenpunkts. Datenpunkte mit einer Cook-Distanz größer als 1 (oberhalb der roten Linie) gelten als zu einflussreich. Dies bedeutet, dass sie möglicherweise die Ergebnisse der Analyse verfälschen können. Datenpunkte mit einer Cook-Distanz zwischen 0,5 und 1 (unter der roten Linie) gelten als mäßig einflussreich. Die Formel für die Cook-Distanz lautet:

$$D_i = \frac{\sum_{j=1}^K (\hat{y}_j - \hat{y}_{j,-i})^2}{P * MFQS}$$

P= Anzahl der Parameter

\hat{y}_j = Der Modellwert in Gruppe j

$\hat{y}_{j,-i}$ = Der Modellwert in jeder Gruppe ohne Berücksichtigung Messwert i

MFQS = Mittlere Fehlerquadratsumme

K= Anzahl der Gruppen (Runs)

In linearem Modell liegen alle Punkte unter der roten Linie, aus diesem Grund sind alle Daten einflussreich (Abb 18).

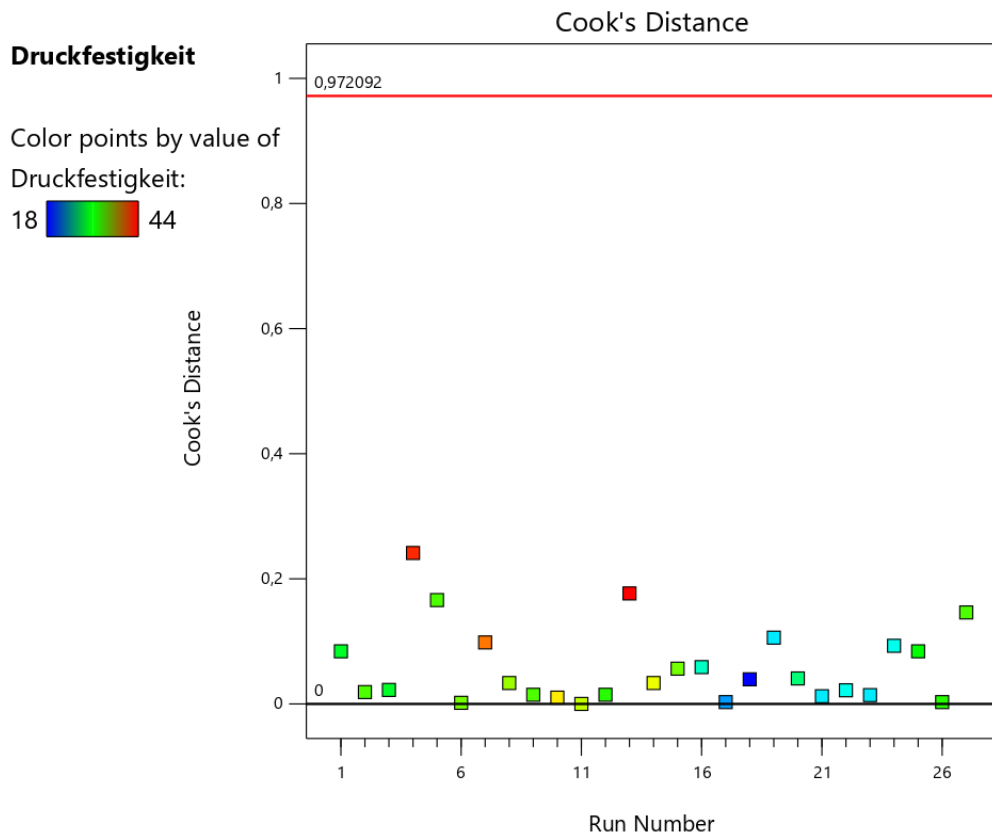


Abb 18: Cook's Distance Diagramm für das Lineare Modell

7.1.2 2FL Modell

Zum Vergleich und zur Untersuchung der Signifikanz der Parameter haben wir mit der Software auch das 2FL-Modell (2-Faktor-Interaktion) erstellt. R^2 und Adjusted R^2 für das 2FI-Modell sind akzeptable (nah an Nummer 1) aber ein negativer vorhergesagter R^2 bedeutet, dass das 2FI-Modell im Gegensatz zu dem linearen Modell nicht zu den Daten außerhalb unserer Daten (zukünftige Daten) passen würde (Tabelle 15).

Das R^2 dieses Modells beträgt 0,93, das bedeutet, dass mehr als 90 Prozent der beobachteten Variation durch die Eingaben des Modells erklärt werden kann.

Tabelle 15: vorhergesagte R^2 (Predicted R^2) und angepasste R^2 (Adjusted R^2) vom 2FL-Modell

R^2	0,9313
Adjusted R^2	0,8213
Predicted R^2	-0,6068

Modellgleichung

Das Folgende ist die codierte Gleichung für das 2FI Modell:

$$\begin{aligned} \text{Druckfestigkeit} = & 37,3881 + 119,07 * A + 350,857 * B - 168,568 * C - 114,637 * D - 72,0292 \\ & * E + 81,3664 * F - 366,442 * G + 25,762 * H - 7,94733 * J + 0 * AB + 0 * AC + 0 * AD + 0 \\ & * AE + 0 * AF + 0 * AG + 0 * AH + 140,072 * AJ + 0 * BC + 0 * BD + 0 * BE + 0 * BF + 0 \\ & * BG + 0 * BH + 372,462 * BJ + 0 * CD + 0 * CE + 0 * CF + 0 * CG + 0 * CH - 177,326 * \\ & CJ + 0 * DE + 0 * DF + 0 * DG + 0 * DH - 115,027 * DJ + 0 * EF + 0 * EG + 0 * EH - \\ & 70,0529 * EJ + 0 * FG + 0 * FH + 80,6816 * FJ + 0 * GH - 385,536 * GJ + 0 * HJ \end{aligned}$$

Wo:

Druckfestigkeit von Beton [Newton]

A =Aschegehalt [% Trockensubstanz (TS) von Vergaserkoks]

B= Silizium (Si) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

C= Aluminium (Al) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

D= Eisen (Fe) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

E= Schwefel (S) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

F= Phosphor (P) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

G= Kalium (K) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

H= Chlor (Cl) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

J= Masse Betons [Gramm]

Paritätsdiagramm

In Abbildung 19 sehen wir die Genauigkeit des 2FI-Modells in einem Paritätsdiagramm . Je näher die Punkte an der Linie liegen, desto genauer ist das Modell. Je nach Diagramm ist die Genauigkeit des 2FI-Modells auch akzeptabel.

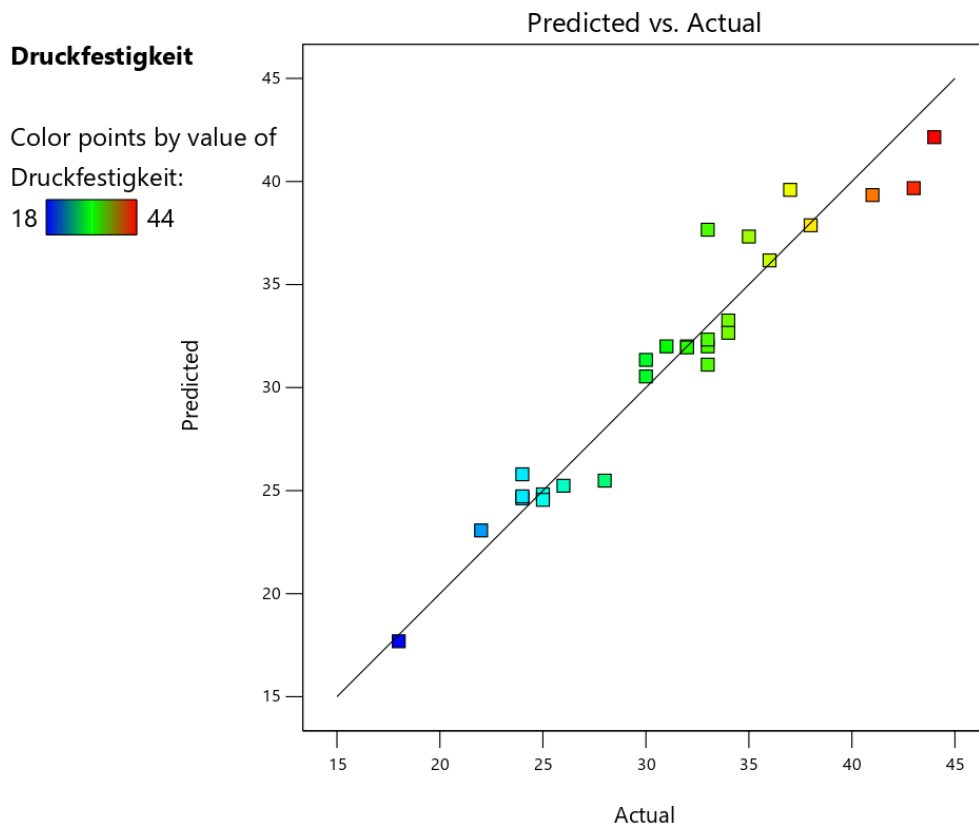


Abb 19: Darstellung der Genauigkeit des 2FL-Modells im vorhergesagten vs. tatsächlichen Diagramm (Paritätsdiagramm)

Significance des Modells und der Parameter

Die Significance des 2FI-Modells und unterschiedlicher Parameter im Modell sieht man in Tabelle 16.

Der Modell-F-Wert von 8,47 bedeutet, dass das Modell signifikant ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein so großer F-Wert zufällig auftritt, beträgt nur 0,08 %

Größe Werten für P-Werte bedeutet, dass die Ergebnisse mit hoher Wahrscheinlichkeit völlig zufällig sind und nicht auf irgendetwas im Experiment zurückzuführen sind. Je kleiner der P-Wert, desto signifikanter sind die Ergebnisse. Je nach Software weisen P-Werte unter 0,0500 darauf hin, dass Modellterme signifikant sind. Aus diesem Grund gibt es im 2FI-Modell keine signifikanten Modellparameter.

Tabelle 16: Informationen über die Significance des Modells und der unterschiedlichen Parameter im 2FI-Modell

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	1003,56	16	62,72	8,47	0,0008	significant
A-Aschegehalt	0,4488	1	0,4488	0,0606	0,8105	
B-Si	6,15	1	6,15	0,8302	0,3836	
C-Al	1,66	1	1,66	0,2238	0,6463	
D-Fe	28,32	1	28,32	3,82	0,0790	
E-S	1,40	1	1,40	0,1884	0,6735	
F-P	9,06	1	9,06	1,22	0,2946	
G-K	5,71	1	5,71	0,7704	0,4007	
H-Cl	0,0395	1	0,0395	0,0053	0,9432	
J-Masse Betons	0,0069	1	0,0069	0,0009	0,9763	
AJ	0,4587	1	0,4587	0,0619	0,8085	
BJ	6,92	1	6,92	0,9348	0,3564	
CJ	1,84	1	1,84	0,2483	0,6290	
DJ	18,12	1	18,12	2,45	0,1489	
EJ	1,26	1	1,26	0,1707	0,6883	
FJ	7,61	1	7,61	1,03	0,3348	
GJ	5,31	1	5,31	0,7171	0,4169	

Cook-Distanz-Diagramm

Wie Man in Abbildung 20 sehen kann, liegen einige Datenpunkte in diesem Diagramm oberhalb der roten Linie, deswegen sind nicht alle Daten im 2FI-Modell mäßig einflussreich, sondern zu einflussreich. Das bedeutet, bei Entfernung einiger Datenpunkte von dem Modell wird das Modell extrem beeinflusst. Aus diesem Grund ist dieses Modell nicht vertraulich.

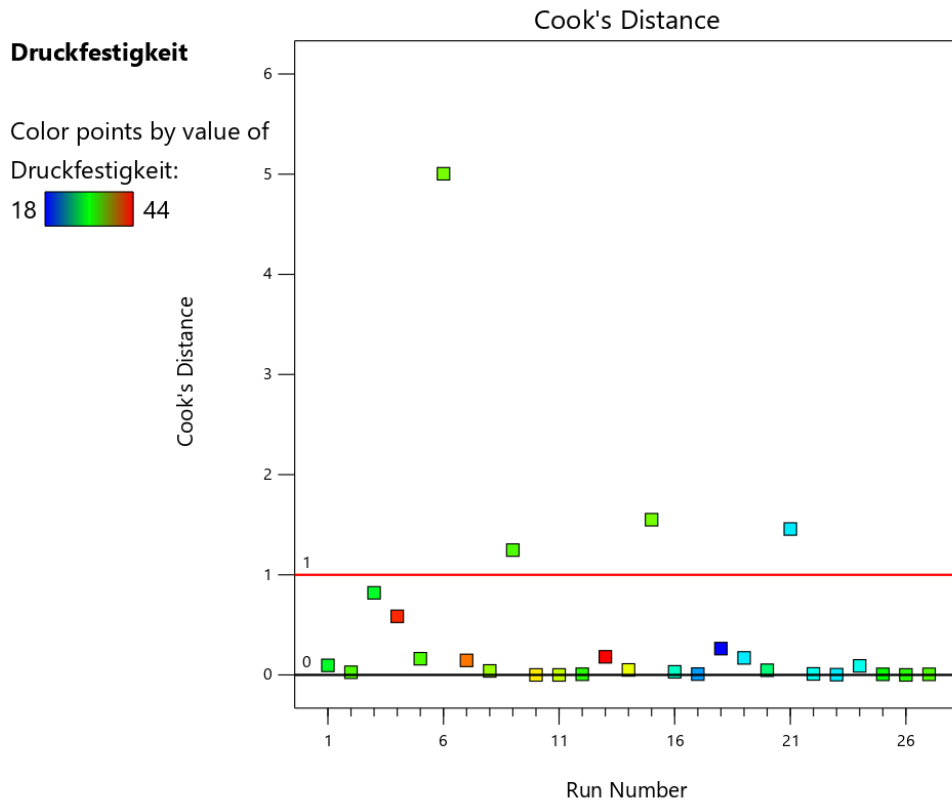


Abb 20: Cook's Distance Diagramm für das 2FI Modell

7.1.3 Quartiktes Modell

Das dritte von uns untersuchte Modell ist ein quadratisches Modell. Dieses Modell ist für unseren Prozess auch nicht geeignet. Die Gründe dafür wird folgend erzählt.

Tabelle 17: vorhergesagte R^2 (Predicted R^2) und angepasste R^2 (Adjusted R^2) von quadratikem Modell

R^2	0,9404
Adjusted R^2	0,8279
Predicted R^2	-0,8104

Basierend auf der Tabelle 17 sind R^2 und adjusted R^2 akzeptable, weil sie in der Nähe von Zahl 1 liegen. Das R-Quadrat (R^2) gibt an, dass das Modell zu den Daten gut passt.

Obwohl das angepasste R-Quadrat (Adjusted R^2) von quadratikem Modell ein genaues Modell liefert, das zu den aktuellen Daten passt, gibt uns das vorhergesagte R-Quadrat (Predicted R^2) an, dass dieses Modell wahrscheinlich für zukünftige Daten nicht genau ist, weil der Wert für das vorhergesagte R-Quadrat negativ ist.

Modellgleichung

Das Folgende ist die codierte Gleichung für das Quadartike Modell:

$$\begin{aligned} \text{Druckfestigkeit} = & 2.395,06 + 49,8568 * A + 284,572 * B - 59,9524 * C - 129,073 * D - \\ & 83,3421 * E + 75,636 * F - 349,859 * G + 294,96 * H + 4.521,28 * J + 0 * AB + 0 * AC + 0 * \\ & AD + 0 * AE + 0 * AF + 0 * AG + 0 * AH + 140,072 * AJ + 0 * BC + 0 * BD + 0 * BE + 0 \\ & * BF + 0 * BG + 0 * BH + 372,462 * BJ + 0 * CD + 0 * CE + 0 * CF + 0 * CG + 0 * CH - \\ & 177,326 * CJ + 0 * DE + 0 * DF + 0 * DG + 0 * DH - 115,027 * DJ + 0 * EF + 0 * EG + 0 * \\ & EH - 70,0529 * EJ + 0 * FG + 0 * FH + 80,6816 * FJ + 0 * GH - 385,536 * GJ + 0 * HJ + 0 * \\ & A^2 + 0 * B^2 + 0 * C^2 + 0 * D^2 + 0 * E^2 + 0 * F^2 + 0 * G^2 + 0 * H^2 + 2.405,43 * \\ & J^2 \end{aligned}$$

Wo:

Druckfestigkeit von Beton[Newton]

A =Aschegehalt [% Trockensubstanz (TS) von Vergaserkoks]

B= Silizium (Si) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

C= Aluminium (Al) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

D= Eisen (Fe) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

E= Schwefel (S) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

F= Phosphor (P) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

G= Kalium (K) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

H= Chlor (Cl) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

J= Masse Betons [Gramm]

Paritätsdiagramm

In Abbildung 21 sehen wir die Genauigkeit des Modells in einem Paritätsdiagramm . Je näher die Punkte an der Linie liegen, desto genauer ist das Modell. Je nach Diagramm ist die Genauigkeit des quadratischen Modells auch akzeptabel.

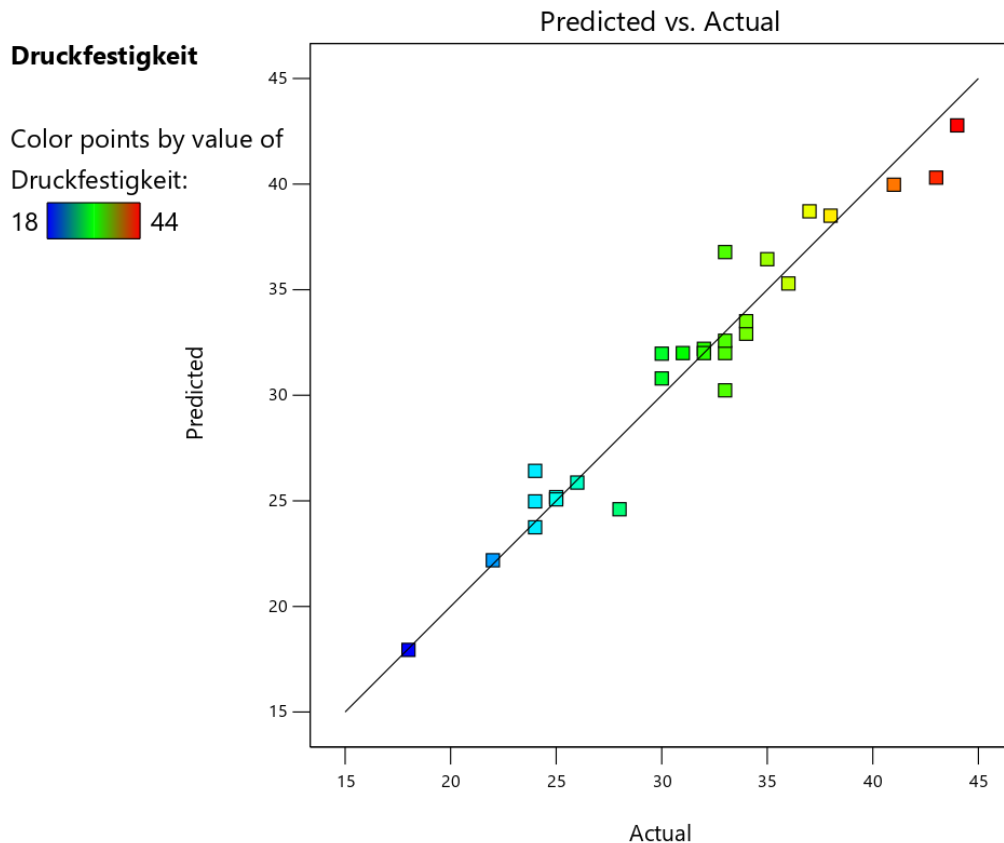


Abb 21 : Darstellung der Genauigkeit des quadratiken Modells im vorhergesagten vs. tatsächlichen Diagramm (Paritätsdiagramm)

Significance des Modells und der Parameter

Die Significance des Quadratiken Modells und seiner unterschiedlichen Parameter im Modell sind in der in Tabelle 18 dargestellt.

Der Modell-F-Wert von 8,36 impliziert, dass das Modell signifikant ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein so großer F-Wert auftritt, beträgt nur 0,14 %.

P-Werte unter 0,0500 weisen darauf hin, dass Modellterme signifikant sind. In diesem Modell gibt es auch keine signifikanten Modellparameter.

Fehlerquadratsumme von diesem Modell ist größer als andere Modelle (linear und Quadratik).

Tabelle 18: Informationen über die Significance des Modells und der unterschiedlichen Parameter im Quadratischem Modell

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	1013,44	17	59,61	8,36	0,0014	significant
A-Aschegehalt	0,0775	1	0,0775	0,0109	0,9193	
B-Si	3,96	1	3,96	0,5549	0,4753	
C-Al	0,1960	1	0,1960	0,0275	0,8720	
D-Fe	34,35	1	34,35	4,82	0,0558	
E-S	1,86	1	1,86	0,2610	0,6217	
F-P	7,79	1	7,79	1,09	0,3231	
G-K	5,20	1	5,20	0,7285	0,4155	
H-Cl	3,60	1	3,60	0,5053	0,4952	
J-Masse Betons	9,80	1	9,80	1,37	0,2711	
AJ	0,4587	1	0,4587	0,0643	0,8055	
BJ	6,92	1	6,92	0,9708	0,3502	
CJ	1,84	1	1,84	0,2579	0,6238	
DJ	18,12	1	18,12	2,54	0,1454	
EJ	1,26	1	1,26	0,1772	0,6836	
FJ	7,61	1	7,61	1,07	0,3287	
GJ	5,31	1	5,31	0,7448	0,4105	
J ²	9,88	1	9,88	1,39	0,2694	

Cook-Distanz-Diagramm

Abbildung 22 zeigt, dass ähnlich wie das 2FI-Modell einige Datenpunkte in quadratischem Modell auch oberhalb der roten Linie liegen, deswegen sind einige Daten in diesem Modell zu einflussreich. Das macht dieses Modell unvertraulich.

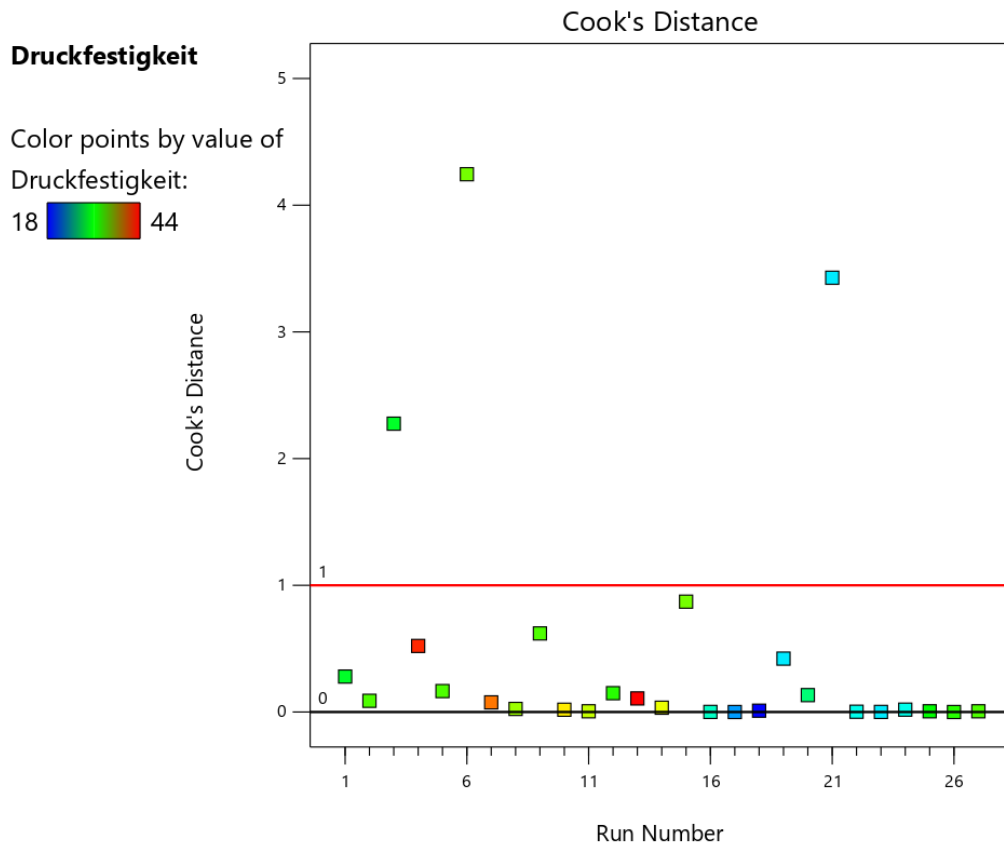


Abb 22: Cook's Distance Diagramm für das quadratike Modell

7.2 Zusammenfassung und Vergleich aller drei Modelle

Die folgende Tabelle listet eine Zusammenfassung der Ergebnisse aller drei Modelle auf.

Tabelle 19: Zusammenfassung der Ergebnisse aller drei Modelle

Modell	Quadratsumme	R ²	Predicted R ²	Anzahl signifikante Parameter
Linear	859,63	0,8690	0,6688	6
2FI	1003,56	0,9313	-0,6068	0
Quadratik	1013,44	0,9404	-0,8104	0

Basierend auf den Ergebnissen weist das lineare Modell die niedrigste Quadratsumme auf, während das 2FI- und das quadratische Modell eine höhere und nahezu ähnliche Quadratsumme aufweisen. Obwohl R² von 2FI- und quadratischen Modellen besser sind (Werte näher an 1), macht negative Werte für das vorhergesagte R² dieser beiden Modelle ein ungeeignetes Modell. Da das lineare Modell 6 signifikante Parameter hat und die 2FI- und quadratischen Modelle keine haben, ist das lineare Modell besser als andere.

Durch hohe Anzahl an Parameter und geringe Messwerte im quadratischen Modell ist der Abweichung zwischen Messwerte und Modellparameter größer als andere zwei Modelle, aus diesem Grund ist die Quadratsumme von quadratischem Modell auch größer.

7.3 Prozess Optimierung

Um die Optimale Zusammensetzung und Aschegehalt herauszufinden, haben wir die Prozessoptimierung auch mithilfe der Software (Design of Experiment) gemacht. Die Software hat Hundert Vorschläge gemacht. In Tabelle 20 sind fünf davon gelistet.

Tabelle 20: Die von Software vorgeschlagene Eigenschaften für Vergaserkoks für die beste Qualität von Beton

Number	Aschegehalt	Si	Al	Fe	S	P	K	Cl	Masse Betons	Druckfestigkeit	Desirability	
1	36,64	99999,17	4454,35	1547,82	0,31	7546,38	107010,35	0,54	2,24	133,76	1,00	Selected
2	42,94	17765,94	6883,92	3691,86	0,14	9618,98	46954,00	0,16	0,69	123,54	1,00	
3	21,24	7402,82	3797,01	1473,39	0,17	2958,89	25888,22	0,18	0,74	144,35	1,00	
4	78,34	50247,94	7850,48	4004,96	0,08	7206,44	98386,67	0,34	1,46	108,41	1,00	
5	63,91	68411,71	11818,5	5730,35	0,08	5346,41	67663,30	0,19	1,24	104,33	1,00	

Wo:

Druckfestigkeit von Beton [Newton]

Aschegehalt [% Trockensubstanz (TS) von Vergaserkoks]

Silizium (Si) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

Aluminium (Al) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

Eisen (Fe) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

Schwefel (S) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

Phosphor (P) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

Kalium (K) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

Chlor (Cl) [mg/kg TS von Vergaserkoks]

Masse Betons [Gramm]

8. Schlussforderung und Ausblicke

- Chemische Zusammensetzung von Vergaserkoks hängt stark von Faktoren wie Herstellungsbedingungen, Vorbehandlung und Behaltung der Biomasse ab.
- Die Bound–Water-Methode ist nicht genau genug zur Beurteilung der Reaktivität von Vergasekoks als SCM, da bei hohen Temperaturen nicht nur Wasser, sondern auch organische Kohlenstoff freigesetzt wird
- Verwendung von holzbasierten Vergaserkoks als SCM statt Entsorgung kann sowohl für die Umwelt als auch finanziell sehr nützlich sein; Dabei muss aber die optimale Anteil von Vergaserkoks in Zementleim untersucht werden.
- Für alle Proben mit Aschegehalt größer als 20% und weniger als 60% verbessert sich die Druckfestigkeit von Beton mit 1% Vergaserkoks als SCM.
- Für alle anderen Proben gibt es keine Verbesserung in Druckfestigkeit sondern Abnahme von 1 % bis 11%.
- Hohe BET-Gehalt hat positiven Einfluss an Hydratationsprozess von Zement und letztendlich auf die Qualität des Betons. Die Ergebnisse von BET hat die Ergebnisse von Druckfestigkeitstest zugestimmt.
- In der Zukunft kann unterschiedliche Vergaserkoks von verschiedenen Herkunft in einer Mischung als SCM auch untersucht werden.
- Obwohl alle drei Modelle über ein akzeptables Paritätsdiagramm verfügen, sind je nach Cook-Distanzdiagramm nicht alle Daten aus 2FI- und quadratischen Modellen vertraulich. Basierend auf dem Cook-Distanzdiagramm ist für unseren Prozess nur das lineare Modell geeignet.
- Basierend auf den Ergebnissen von Design of Expert Software (Quadratsumme, R^2 , Predicted R^2 , Anzahl signifikante Parameter) ist ein lineares Modell ein geeignetes Modell für unsere ausgewählten Proben von Vergasungskoks als Zusatzstoff in Zementleim.
- Andere untersuchte Modelle (2FI und Quadratic) weisen große Abweichungen in der Genauigkeit auf und sind daher nicht vertrauenswürdig.
- Die Prozess-Modellierung und Optimierung gibt uns auch nützliche Informationen über verschiedene Parameter und ihren Einfluss auf die Ergebnisse. Durch Optimierung des Prozesses kann auch die best geeignete Eigenschaften von Vergaserkoks außerhalb unserer Werte herausgefunden werden.
- Die Prozessoptimierung zeigt uns, dass bei unterschiedlichen Aschegehalten von Vergasungskoks zur Verwendung als Zementzusatz unterschiedliche chemische Zusammensetzungen optimal sind und nicht immer ein hoher Gehalt an positiven Elementen und ein niedriger Gehalt an negativen Elementen vorliegen.
- Aufgrund des Ansturms auf Nachhaltigkeit könnten heutzutage viele Länder ein nachhaltiges Entwicklungsprogramm eingeführt, das auf der Verwendung von SCM-Materialien, nämlich natürlichen puzzolanischen Materialien, basiert.

9. Ressourcen

- [1] M. Schneider, “The cement industry on the way to a low-carbon future,” *Cement and Concrete Research*, vol. 124, no. 3, p. 105792, 2019.
- [2] J. S. Gregg, R. J. Andres, and G. Marland, “China: Emissions pattern of the world leader in CO₂ emissions from fossil fuel consumption and cement production,” *Geophys. Res. Lett.*, vol. 35, no. 8, 2008.
- [3] F. Kullmann, J. Linßen, and D. Stolten, “The role of hydrogen for the defossilization of the German chemical industry,” *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023.
- [4] C. Chen *et al.*, “Environmental impact of cement production: detail of the different processes and cement plant variability evaluation,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 18, no. 5, pp. 478–485, 2010.
- [5] A. Sirico *et al.*, “Mechanical characterization of cement-based materials containing biochar from gasification,” *Construction and Building Materials*, vol. 246, p. 118490, 2020.
- [6] Y. Labbaci *et al.*, “The use of the volcanic powders as supplementary cementitious materials for environmental-friendly durable concrete,” *Construction and Building Materials*, vol. 133, pp. 468–481, 2017.
- [7] M. S. Lester, R. Bramstoft, and M. Münster, “Analysis on Electrofuels in Future Energy Systems: A 2050 Case Study,” *Energy*, vol. 199, p. 117408, 2020.
- [8] D. Zhao *et al.*, “Hydration of cement pastes with calcium carbonate polymorphs,” *Cement and Concrete Research*, vol. 173, p. 107270, 2023.
- [9] M. Georgiades *et al.*, “Prospective life cycle assessment of European cement production,” *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 194, p. 106998, 2023.
- [10] Z. Su *et al.*, “Naturally Derived Cements Learned from the Wisdom of Ancestors: A Literature Review Based on the Experiences of Ancient China, India and Rome,” *Materials (Basel, Switzerland)*, vol. 16, no. 2, 2023.
- [11] A. Ahmed, “Chemical Reactions in Pozzolan Concrete,” *MAMS*, vol. 1, no. 4, 2019.
- [12] *Materials for Architects and Builders*, Elsevier, 2006.
- [13] How Cement is Made - Cement Manufacturing Process - Civil Engineering, Available: <https://www.cement.org/cement-concrete/how-cement-is-made>.
- [14] How Cement is Made - Cement Manufacturing Process - Civil Engineering, Available: <https://civiltoday.com/civil-engineering-materials/cement/106-cement-manufacturing-process>.
- [15] A. Mani, S. Muthukumar, and K. S. Sathyanarayanan, “Use of alccofine 1203 as a sustainable supplementary cementitious material for printable concrete,” *Materials Today: Proceedings*, 2023.
- [16] B. Pacewska and I. Wilińska, “Usage of supplementary cementitious materials: advantages and limitations: Part I. C–S–H, C–A–S–H and other products formed in different binding mixtures,” *Journal of thermal analysis and calorimetry*, pp. 1–23, 2020.
- [17] R. Snellings, G. Mertens, and J. Elsen, “Supplementary Cementitious Materials,” *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 74, no. 1, pp. 211–278, 2012.
- [18] O. Linderoth, L. Wadsö, and D. Jansen, “Long-term cement hydration studies with isothermal calorimetry,” *Cement and Concrete Research*, vol. 141, p. 106344, 2021.
- [19] X. Pang *et al.*, “Isothermal calorimetry study of the effect of citric acid on the hydration kinetics of magnesium oxysulfate cement,” *Construction and Building Materials*, vol. 365, p. 130041, 2023.
- [20] S. L. Williams, D. N. Beatty, and W. V. Srubar, “A small-scale thermogravimetric method to measure the chemical reactivity of supplementary cementitious materials,” *CEMENT*, vol. 12, p. 100071, 2023.
- [21] F. Avet *et al.*, “Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays,” *Cement and Concrete Research*, vol. 85, pp. 1–11, 2016.

- [22] Y. Zhong *et al.*, “Research on detection method of concrete compressive strength based on dielectric properties,” *Journal of Building Engineering*, vol. 76, p. 107090, 2023.
- [23] D. Li *et al.*, “Machine Learning-Based Method for Predicting Compressive Strength of Concrete,” *Processes*, vol. 11, no. 2, p. 390, 2023.
- [24] Y. Song *et al.*, “Prediction of Compressive Strength of Fly-Ash-Based Concrete Using Ensemble and Non-Ensemble Supervised Machine-Learning Approaches,” *Applied Sciences*, vol. 12, no. 1, p. 361, 2022.
- [25] M. N. Al-Hashem *et al.*, “Predicting the Compressive Strength of Concrete Containing Fly Ash and Rice Husk Ash Using ANN and GEP Models,” *Materials (Basel, Switzerland)*, vol. 15, no. 21, 2022.
- [26] I. Odler, “The BET-specific surface area of hydrated Portland cement and related materials,” *Cement and Concrete Research*, vol. 33, no. 12, pp. 2049–2056, 2003.
- [27] P. R. de Matos *et al.*, “In-situ laboratory X-ray diffraction applied to assess cement hydration,” *Cement and Concrete Research*, vol. 162, p. 106988, 2022.
- [28] S. V. Vassilev *et al.*, “An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification,” *Fuel*, vol. 105, pp. 40–76, 2013.
- [29] A. B. Ayobami, “Performance of wood bottom ash in cement-based applications and comparison with other selected ashes: Overview,” *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 166, p. 105351, 2021.
- [30] I. Carević *et al.*, “Preliminary screening of wood biomass ashes for partial resources replacements in cementitious materials,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 229, pp. 1045–1064, 2019.
- [31] B. A. Akinyemi and A. Adesina, “Recent advancements in the use of biochar for cementitious applications: A review,” *Journal of Building Engineering*, vol. 32, p. 101705, 2020.
- [32] J. O. Ighalo *et al.*, “Biochar from coconut residues: An overview of production, properties, and applications,” *Industrial Crops and Products*, vol. 204, p. 117300, 2023.
- [33] V. Hansen *et al.*, “Gasification biochar as a valuable by-product for carbon sequestration and soil amendment,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 72, pp. 300–308, 2015.
- [34] N. Boraah, S. Chakma, and P. Kaushal, “Optimum features of wood-based biochars: A characterization study,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 11, no. 3, p. 109976, 2023.
- [35] S. Gupta, H. W. Kua, and S. D. Pang, “Effect of biochar on mechanical and permeability properties of concrete exposed to elevated temperature,” *Construction and Building Materials*, vol. 234, p. 117338, 2020.
- [36] Y. Qin *et al.*, “Evaluation of pervious concrete performance with pulverized biochar as cement replacement,” *Cement and Concrete Composites*, vol. 119, p. 104022, 2021.
- [37] W. Liu, K. Li, and S. Xu, “Utilizing bamboo biochar in cement mortar as a bio-modifier to improve the compressive strength and crack-resistance fracture ability,” *Construction and Building Materials*, vol. 327, p. 126917, 2022.
- [38] S. Navaratnam *et al.*, “Residual stress-strain relationship for the biochar-based mortar after exposure to elevated temperature,” *Case Studies in Construction Materials*, vol. 14, e00540, 2021.
- [39] S. Gupta and H. W. Kua, “Effect of water entrainment by pre-soaked biochar particles on strength and permeability of cement mortar,” *Construction and Building Materials*, vol. 159, pp. 107–125, 2018.
- [40] S. Gupta, S. Muthukrishnan, and H. W. Kua, “Comparing influence of inert biochar and silica rich biochar on cement mortar – Hydration kinetics and durability under chloride and sulfate environment,” *Construction and Building Materials*, vol. 268, p. 121142, 2021.
- [41] X. Yang and X.-Y. Wang, “Hydration-strength-durability-workability of biochar-cement binary blends,” *Journal of Building Engineering*, vol. 42, p. 103064, 2021.

- [42] R. Kalpokaitė-Dičkuvienė *et al.*, “Cement substitution by sludge-biomass gasification residue: Synergy with silica fume,” *Construction and Building Materials*, vol. 326, p. 126902, 2022.
- [43] Z. Asadi Zeidabadi *et al.*, “Synthesis, characterization and evaluation of biochar from agricultural waste biomass for use in building materials,” *Construction and Building Materials*, vol. 181, pp. 301–308, 2018.
- [44] S. Praneeth *et al.*, “Accelerated carbonation of biochar reinforced cement-fly ash composites: Enhancing and sequestering CO₂ in building materials,” *Construction and Building Materials*, vol. 244, p. 118363, 2020.
- [45] M. Haris Javed *et al.*, “Effect of various biochars on physical, mechanical, and microstructural characteristics of cement pastes and mortars,” *Journal of Building Engineering*, vol. 57, p. 104850, 2022.
- [46] A. A. Ahmad *et al.*, “Gasification char residues management: Assessing the characteristics for adsorption application,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 16, no. 9, p. 104993, 2023.
- [47] A. A. Ahmad *et al.*, “Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 53, pp. 1333–1347, 2016.
- [48] *Biomass Combustion Science, Technology and Engineering*, Elsevier, 2013.
- [49] *Gasification for Synthetic Fuel Production*, Elsevier, 2015.
- [50] *Gasification of Unconventional Feedstocks*, Elsevier, 2014.
- [51] *Bioenergy*, Elsevier, 2020.
- [52] *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*, Elsevier, 2018.
- [53] R. Warnecke, “Gasification of biomass: comparison of fixed bed and fluidized bed gasifier,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 18, no. 6, pp. 489–497, 2000.
- [54] H. Beidaghy Dizaji *et al.*, “Generation of High Quality Biogenic Silica by Combustion of Rice Husk and Rice Straw Combined with Pre- and Post-Treatment Strategies—A Review,” *Applied Sciences*, vol. 9, no. 6, p. 1083, 2019.
- [55] *Standard Test Methods for Measuring the Reactivity of Supplementary Cementitious Materials by Isothermal Calorimetry and Bound Water Measurements*, ASTM-C1897-20.
- [56] L. Wang *et al.*, “Biochar as green additives in cement-based composites with carbon dioxide curing,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 258, p. 120678, 2020.
- [57] D. Suarez-Riera, L. Restuccia, and G. A. Ferro, “The use of Biochar to reduce the carbon footprint of cement-based materials,” *Procedia Structural Integrity*, vol. 26, pp. 199–210, 2020.
- [58] T. Dahiru, “P - value, a true test of statistical significance? A cautionary note,” *Annals of Ibadan postgraduate medicine*, vol. 6, no. 1, pp. 21–26, 2008.
- [59] “P-Value from F-Ratio Calculator (ANOVA),”