



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΤΜΟΚΙΝΗΤΗΡΩΝ & ΛΕΒΗΤΩΝ**

***Διδακτορική Διατριβή***

**ΑΕΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΕ ΡΕΥΣΤΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΚΛΙΝΗ  
ΑΝΑΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑΣ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ  
ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ**

Χρήστος Γ. Χριστοδούλου  
Διπλ. Μηχανολόγος Μηχανικός Πανεπιστημίου Πατρών

Επιβλέπων Καθηγητής: Εμμ. Κακαράς

Αθήνα, 2015











Σε όσους με βοήθησαν να φτάσω στο στόχο μου





*Απόσπασμα από την Απολογία του Γαλιλαίου:*

*«... Πιστεύω ότι μοναδικός σκοπός της Επιστήμης είναι τούτος: ν' αλαφρώσει το μόχθο της ανθρώπινης ύπαρξης. Αν οι επιστήμονες, φοβισμένοι απ' τους εγωιστές και δεσποτικούς άρχοντες, περιοριστούν να σωριάζουν γνώσεις πάνω σε γνώσεις μόνο και μόνο για τη χαρά της γνώσης, η Επιστήμη δεν θα είναι πια παρά μια θλιβερή σακάτισσα. Οι καινούριες σας μηχανές δεν θα χρησιμεύουν παρά για καινούρια μαρτύρια. Με τον καιρό, μπορεί ν' ανακαλύψετε ό,τι υπάρχει για να ανακαλυφθεί, κι ωστόσο η πρόοδός σας θα σας χωρίζει όλο και πιο πολύ απ' την Ανθρωπότητα. Η άβυσσος ανάμεσα σ' εκείνη και σ' εσάς μπορεί μια μέρα να γίνει τόσο βαθιά, που, στη χαρούμενη κραυγή σας για μια καινούρια κατάκτηση, ν' αποκριθεί μια κραυγή φρίκης απ' όλη την Οικουμένη»!*

*(Η Ζωή του Γαλιλαίου, Bertolt Brecht)*







## Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ατμοκινητήρων και Λεβήτων του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ στα πλαίσια της ερευνητικής μου ενασχόλησης από τον Οκτώβριο του 2010 μέχρι το Νοέμβριο του 2014.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή κ. Εμμανουήλ Κακαρά που με εμπιστεύτηκε ώστε να εκπονήσω τη διδακτορική μου διατριβή υπό την επίβλεψή του. Η συνεργασία μου μαζί του είχε ως αποτέλεσμα, μεταξύ άλλων, την επαφή μου με διάφορες ερευνητικές ομάδες τόσο ελληνικές όσο και του εξωτερικού στα πλαίσια της ερευνητικής μου δραστηριότητας.

Συγχρόνως, αισθάνομαι υπόχρεος στο Δρ. Κυριάκο Πανόπουλο για τη συνεχή και συστηματική καθοδήγησή του αλλά και την υποστήριξή του σε οποιαδήποτε δυσκολία αντιμετώπισα. Μεταλαμπάδευσε με τον καλύτερο δυνατό τρόπο τις γνώσεις του τόσο για τις θερμοχημικές διεργασίες όσο και για τις ρευστοποιημένες κλίκες.

Από τις ευχαριστίες δε θα μπορούσε να λείπει ο καθηγητής κ. Wiebren de Jong ο οποίος μαζί με την επιστημονική του ομάδα με βοήθησε να διεξαγάγω δοκιμές στην πειραματική εγκατάσταση ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία στο Πανεπιστήμιο του Ντελφτ.

Οφείλω επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ για την πολυποίκιλη βοήθειά τους στους συναδέλφους και παράλληλα πολύ καλούς φίλους Κωστή Ατσόνιο και Εφηγιάννα Κουτσούμπα, συνοδοιπόρους όλα αυτά τα χρόνια. Ευχαριστώ επίσης το συνάδελφό μου και φίλο Δρ. Αριστείδη Νικολόπουλο που με τις σωστές και καταλυτικές του παρατηρήσεις με βοήθησε τόσο στη συγγραφή του κειμένου όσο και στην υλοποίηση του σχεδιασμού της πειραματικής μονάδας.

Οφείλω επίσης ένα τεράστιο ευχαριστώ σε όλο το επιστημονικό, διοικητικό και τεχνικό προσωπικό του εργαστηρίου Ατμοπαραγωγών και Λεβήτων που με βοήθησαν με κάθε δυνατό τρόπο στο πλαίσιο της ερευνητικής μου πορείας.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω και στον πολύ καλό μου φίλο Δρ. Αλέξανδρο Χαρίτο, ο οποίος με μύησε στην τεχνολογία των ρευστοποιημένων κλινών επιβλέποντας τη διπλωματική μου εργασία στο IFK Stuttgart.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους διπλωματικούς φοιτητές Μιχάλη Χαντζή, Δημήτρη Τομαρά, Κώστα Μαρινάκη, Δημήτρη Γκριμέκη, Γιάννη Αβαγιανό και Χρήστο Τσέκο.

Από τις ευχαριστίες δεν θα μπορούσαν να λείπουν φυσικά οι γονείς μου και η αδερφή μου που στήριζαν ηθικά και οικονομικά για να μπορέσω να φέρω εις πέρας αυτή τη δύσκολη αποστολή.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη σύντροφο μου Εμμανουέλα Κοκορόγιαννη για την αμέριστη συμπαράστασή της στην πολυετή αυτή προσπάθεια και τις καθοριστικές διορθώσεις της στο κείμενο της ελληνικής περίληψης. Το μισό κείμενο της διδακτορικής μου διατριβής της ανήκει.

Χριστοδούλου Χρήστος  
Αθήνα, 20/11/2015



Σύμφωνα με απόφαση της ΓΣΕΣ στις (.../.../2015) της Σχολής Μηχανολόγων Μηχανικών του ΕΜΠ η παρούσα Διατριβή γίνεται αποδεκτή στην Αγγλική γλώσσα. Έχει επιπλέον προστεθεί ελληνική περίληψη με έκταση ίση περίπου με τον ένα τρίτο της έκτασης του αγγλικού κειμένου.





Η έγκριση της Διδακτορική Διατριβής από τη Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα (Ν. 5343/ 1932, Άρθρο 202).



## **Επιβλέπων Καθηγητής**

Δρ. Εμμ. Κακαράς  
Καθηγητής ΕΜΠ

## **Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή**

Δρ. Κ. Πανόπουλος  
Β' Έρευνητής ΕΚΕΤΑ

Δρ. Κ. Ρακόπουλος  
Καθηγητής ΕΜΠ

Δρ. Εμμ. Κακαράς  
Καθηγητής ΕΜΠ

## **Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή**

Δρ. Εμμ. Κακαράς  
Καθηγητής ΕΜΠ

Δρ. Σ. Καρέλλας  
Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ

Δρ. Κ. Πανόπουλος  
Β' Έρευνητής ΕΚΕΤΑ

Δρ. Αγγ. Λεμονίδου  
Καθηγήτρια ΑΠΘ

Δρ. Κ. Ρακόπουλος  
Καθηγητής ΕΜΠ

Δρ. Αθ. Κωνσταντόπουλος  
Καθηγητής ΑΠΘ

Δρ. Π. Γραμμέλης  
Β' Έρευνητής ΕΚΕΤΑ/ΙΔΕΠ



## Περίληψη

Οι σύγχρονες ανάγκες της κοινωνίας για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, καθώς και υγρών καυσίμων εξαρτώνται ως επί το πλείστον από τα ορυκτά καύσιμα. Αυτή η εξάρτηση μπορεί να οδηγήσει σε οικονομικά προβλήματα, πολιτική αστάθεια (βλ. πετρελαϊκή κρίση στη δεκαετία του '70), όπως επίσης και αβεβαιότητα στις προμήθειες της ενεργειακής εφοδιαστικής αλυσίδας. Επιπροσθέτως, η εκτεταμένη χρήση των ορυκτών πόρων θεωρείται από αρκετούς επιστήμονες υπεύθυνη για την αύξηση της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη.

Σήμερα, η βιομάζα είναι η μόνη ανανεώσιμη πηγή από την οποία μπορούν να προκύψουν υγρά, αέρια και στερεά προϊόντα, καθώς και ηλεκτρική ενέργεια. Αυτό έγκειται στο γεγονός ότι η βιομάζα αποτελείται από οργανικές ενώσεις. Συνάμα, η συνεισφορά των παραγώγων της στις εκπομπές CO<sub>2</sub> θεωρείται μηδενική.

Η θερμοχημική επεξεργασία της βιομάζας συνεισφέρει στον περιορισμό της χρήσης ορυκτών καυσίμων, με την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή υγρών προϊόντων για την αξιοποίησή τους ως πρώτη ύλη για άλλες διεργασίες ή άλλα παράγωγα. Μια πολλά υποσχόμενη διεργασία είναι αυτή της αεριοποίησης. Στόχος αυτής της διεργασίας είναι η παραγωγή ενός αερίου (αέριο σύνθεσης) πλούσιο σε CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O ικανό να αξιοποιηθεί για απευθείας χρήση (πχ ηλεκτροπαραγωγή σε MEK ή αεριοστρόβιλο) ή ως πρώτη ύλη για παραγωγή χημικών προϊόντων σε σύγχρονες μονάδες βιοδιυλιστηρίων.

Εν τούτοις, η αεριοποίηση βιομάζας έχει αρκετά στοιχεία τα οποία είναι αρκετά προβληματικά και δεν έχουν επιτρέψει ακόμη την εμπορική αξιοποίηση της διεργασίας της αεριοποίησης. Μερικά θέματα τα οποία ακόμη και σήμερα παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον για την επιστημονική κοινότητα είναι η μείωση τάσης εμφάνισης συσσωματωμάτων και, κατά συνέπεια, της βίαιης απώλειας ρευστοποίησης, καθώς και η μείωση της συγκέντρωσης των πισσών στο παραγόμενο αέριο.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετάται η αξιοποίηση της βιομάζας σε ρευστοποιημένη κλίση ανακυκλοφορίας μέσω αεριοποίησης, χρησιμοποιώντας ως οξειδωτικό μέσο τον αέρα. Σκοπός είναι η μείωση της συγκέντρωσης των πισσών (και συγχρόνως η βελτίωση του αερίου σύνθεσης) στο παραγόμενο αέριο, καθώς και η διερεύνηση τάσης σχηματισμού συσσωματωμάτων διαφόρων ειδών βιομάζας.

Κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας διδακτορικής διατριβής μελετήθηκαν αγροτικά είδη βιομάζας και συγκεκριμένα υπολείμματα ηλίανθου, γιατρόφα, αγριαγκινάρα και ιτιά ως προς την ποιότητα του αερίου σύνθεσης που προέκυψε από κάθε καύσιμο σε διάφορες θερμοκρασίες.

Στα πλαίσια της λειτουργίας ενός προηγμένου βιοδιυλιστηρίου με μηδενικά απορρίματα, του οποίου η μονάδα αεριοποίησης θα αποτελεί βασικό στοιχείο, μελετήθηκαν τα υπολείμματα των καρπών που αναφέρθηκαν παραπάνω μετά την εξαγωγή του ελαίου. Τόσο οι ενεργειακές καλλιέργειες του ηλίανθου και της γιάτροφας όσο και της αγριαγκινάρας ευδοκιμούν – με αρκετά καλή απόδοση – στην περιοχή της Μεσογείου.

Το μόνο καύσιμο στο οποίο παρατηρήθηκε απώλεια ρευστοποίησης ήταν η αγριαγκινάρα όταν η δοκιμή έλαβε χώρα με ολιβίνη ως πληρωτικό μέσο. Η θερμοκρασία κατά την οποία επήλθε βίαιη απορροή ήταν αρκετά χαμηλή. Προσπάθεια επίλυσης του συγκεκριμένου προβλήματος επιχειρήθηκε διεξάγοντας δοκιμές αγριαγκινάρας με καλάμι. Τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών ήταν αρκετά ενθαρρυντικά αφού δεν υπήρξε απώλεια ρευστοποίησης.

Δύο δοκιμές αεριοποίησης αγριαγκινάρας επιχειρήθηκε να διεξαχθούν με δύο διαφορετικά αδρανή υλικά. Την πρώτη φορά με ολιβίνη και τη δεύτερη με μαγνησίτη, και τις δύο φορές παρουσιάστηκε πρόβλημα λόγω απώλειας ρευστοποίησης. Η πειραματική δοκιμή

με αδρανές υλικό το μαγνησίτη έλαβε χώρα στη μονάδα του Πανεπιστημίου του Ντέλφτ. Η συγκεκριμένη πειραματική εγκατάσταση είναι ένας ατμοσφαιρικός αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία. Η δοκιμή πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας οξυγόνο και ατμό ως οξειδωτικό μέσο. Μετά από δύο ώρες πειραματικής διαδικασίας σε θερμοκρασία 750 °C σημειώθηκε απώλεια ρευστοποίησης.

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, το συγκεκριμένο πρόβλημα της απορευστοποίησης αντιμετωπίστηκε διεξάγοντας δοκιμές αεριοποίησης με μείγμα αγριαγκινάρας – καλαμιού. Το καλάμι επιλέχθηκε γιατί είναι ένα είδος βιομάζας με ιδιότητες παρόμοιες με αυτές της αγριαγκινάρας. Η δοκιμή διεξήχθη στην πειραματική μονάδα του ΕΚΕΤΑ χρησιμοποιώντας ολιβίνη ως πληρωτικό μέσο. Η θερμοκρασία λειτουργίας έφτασε μέχρι τους 800 °C, κατά τη διάρκεια όλου του πειράματος δεν παρουσιάστηκε κανένα πρόβλημα συσσωματώματος.

Όλες οι πειραματικές δοκιμές έλαβαν χώρα σε ατμοσφαιρικό αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία. Κατά τη διάρκεια των δοκιμών διερευνήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας και του αδρανούς υλικού στην ποιότητα του αερίου σύνθεσης. Αν και η διεργασία της αεριοποίησης με αέρα είναι αυτόθερμη, η θερμοκρασία του αντιδραστήρα ελεγχόταν με τη βοήθεια εξωτερικών αντιστάσεων οι οποίες παρείχαν την απαιτούμενη θερμότητα. Όλη η πειραματική σειρά πραγματοποιήθηκε με δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, 750 °C και 800 °C. Η ποιότητα του παραγόμενου αερίου για όλα τα καύσιμα είχε μεγάλες ομοιότητες με το αέριο που παρήχθη κατά την αεριοποίηση της ιτιάς. Σημαντική διαφορά σημειώθηκε μόνο στη συγκέντρωση του παραγόμενου υδρογόνου, το οποίο στην περίπτωση των υπολειμμάτων ηλίανθου και γιατρόφας ήταν έως και τρεις φορές περισσότερο από το ποσοστό που παρατηρήθηκε κατά την αεριοποίηση της ιτιάς. Αν και πρώτη φορά διεξήχθησαν δοκιμές αεριοποίησης σε ρευστοποιημένη κλίνη με τα δύο παραπάνω υπολείμματα και την αγριαγκινάρα, τα αποτελέσματα ήταν αρκετά ενθαρρυντικά ώστε αυτά τα είδη να αποτελέσουν καύσιμα για εφαρμογές σε βιομηχανική κλίμακα.

Όλα τα καύσιμα δοκιμάστηκαν με τρία διαφορετικά πληρωτικά μέσα, με σκοπό να διερευνηθεί διεξοδικά η επίδραση τους στη συγκέντρωση των πισσών. Τα πληρωτικά μέσα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν χαλαζιακή άμμος, ολιβίνης και πυρωμένος ολιβίνης (calcined olivine). Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν από τις δοκιμές έδειξαν ότι ο πυρωμένος ολιβίνης έχει αρκετά καλές καταλυτικές ιδιότητες ως προς τη μείωση των πισσών. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε μείωση μέχρι και 80% στη συγκέντρωση των παραγόμενων πισσών σε σύγκριση με τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με χαλαζιακή άμμο για την περίπτωση των υπολειμμάτων ηλίανθου. Μετά το τέλος των δοκιμών συνελέγησαν δείγματα από τρία διαφορετικά σημεία του αντιδραστήρα: το κάτω μέρος του ανοδικού αγωγού, την βαλβίδα L και το κάτω μέρος του δευτέρου κυκλώνα. Εν συνεχεία, διεξήχθησαν μια σειρά αναλύσεων για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων. Όλες οι αναλύσεις βοήθησαν ώστε να βγουν σημαντικά συμπεράσματα για τα πληρωτικά μέσα. Μια αρκετά ενδιαφέρουσα παρατήρηση ήταν ότι οι ρωγμές οι οποίες υφίστανται στο εσωτερικό της δομής των σωματιδίων του ολιβίνης βοηθούν – ενισχύουν την εισχώρηση ανόργανων της τέφρας, και κυρίως του ασβεστίου και του καλίου, εντός των σωματιδίων. Το φαινόμενο αυτό αυξάνεται αισθητά όταν ο ολιβίνης έχει υποστεί θερμική επεξεργασία σε κλίβανο (πύρωση). Κατά την πύρωση αυξάνεται το μέγεθος των ρωγμών με αποτέλεσμα να ενισχύεται περαιτέρω η διείσδυση των ανόργανων. Η εισχώρηση των ανόργανων εντός των σωματιδίων μειώνει σε μεγάλο βαθμό την πιθανότητα απώλειας ρευστοποίησης λόγω τήξης της τέφρας, η ικανότητα αυτή ενισχύεται από το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια των όλων πειραμάτων με ολιβίνη και πυρωμένο ολιβίνη δεν εμφανίστηκε ποτέ απώλεια ρευστοποίησης. Δυστυχώς όμως η αύξηση του μεγέθους των ρωγμών οδηγεί σε μείωση της μηχανικής αντοχής των σωματιδίων του πυρωμένου ολιβίνης. Αυτό διαπιστώθηκε με την διεξαγωγή δοκιμών αντίστασης των σωματιδίων του αδρανούς υλικού κατά της μηχανικής φθοράς.

Εν συνεχεία, μετά το τέλος των πειραματικών σειρών καταστρώθηκε ένα θερμοδυναμικό μοντέλο με τη βοήθεια του εμπορικού προγράμματος ASPENplus για ένα μικρό αποκεντρωμένο σταθμό ηλεκτροπαραγωγής με αεριοποίηση βιομάζας. Το εξεταζόμενο σενάριο αφορά μικρή μονάδα ισχύος 5 MW<sub>th</sub>. Το παραγόμενο αέριο σύνθεσης μετά τον καθαρισμό του εισέρχεται σε μία μηχανή εσωτερικής καύσης. Στο μοντέλο που αναπτύχθηκε, εισήχθησαν διάφορα αποτελέσματα από τις πειραματικές δοκιμές για κάθε καύσιμο, καθώς και το αδρανές υλικό που χρησιμοποιήθηκε ώστε να δείχτει ποια η επίδρασή τους σε διάφορα μεγέθη στην απόδοση της αεριοποίησης ή στην ηλεκτροπαραγωγή.

Τέλος, έγινε εκτενής τεchnο-οικονομική αναλύση ενός σεναρίου ηλεκτροπαραγωγής με αεριοποίηση βιομάζας τροποποιώντας μια υφιστάμενη μονάδα ντίζελ για το νησί της Λέσβου ώστε να δεχτεί ως καύσιμο, αέριο σύνθεσης προερχόμενο από την αεριοποίηση πυρηνόξυλο σε αναβράζουσα ρευστοποιημένη κλίνη. Μελετήθηκαν δύο διαφορετικές χρονικές περίοδοι λειτουργίας της μονάδας, η μια μόνο για τους μήνες όπου υπάρχει έντονη τουριστική δραστηριότητα και η δεύτερη για την περίοδο από τον Οκτώβριο μέχρι τον Απρίλιο.

## Abstract

Current society needs for fuel and chemical commodities are strongly dependent on fossil resources. This dependence can lead to economic instabilities, political problems and insecurity of supplies. Moreover, a dramatic “collateral damage” that endangers the future of the planet is global warming, which is associated with the massive use of fossil resources. Nowadays, biomass is the only renewable source, able to obtain various liquid, gaseous, solid products, and electricity. This is owed to the fact that biomass consists of organic compounds. Furthermore, the contribution of biomass’ products is considered CO<sub>2</sub> neutral and thus generate CO<sub>2</sub> credits.

The thermochemical processing of biomass contributes to the challenge of reduced use of fossil resources by producing electricity or liquids feedstock able to lessen the “fossil dependence”. A promising process is that of biomass gasification. The aim of this thermochemical process is to product a mixture of gases (synthesis gas) rich in CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. This technology can provide both syngas for advanced syntheses but also to run boiler and power producing.

Due to many drawbacks of biomass gasification, this process is not yet commercial. Some issues which seem quite interesting for the scientific community are related to the increase of the ash melting point. The melt of the inorganic constituents of ash leads to agglomerates with bed material particles. As a result of this phenomenon is the defluidization (when the process takes part in fluidized bed reactors). Another important disadvantage is the high concentration of tars in the product gas. The reduction of tars’ levels is a challenge.

In this dissertation, the exploitation of biomass for power production via air gasification in an atmospheric circulating fluidized bed reactor is investigated. The goal is the tar reduction in the syngas, and the research for the tendency of agglomeration formation for different biomass species.

During this PhD thesis several experimental campaigns were conducted for sunflower and jatropha cakes, willow and cardoon. The influence of the operating temperature and the bed material on syngas quality was investigated.

Within the borders of an advanced zero - waste – biorefinery operation, for which the gasification unit constitutes a basic element, the aforementioned seeds residues were studied after the oil was extracted. The sunflower and jatropha energy crops thrive – with very satisfactory efficiency – in the Mediterranean area.

There was defluidization phenomenon only during cardoon gasification using olivine as bed material. The defluidization temperature was low. Attempts for tackling this problem were conducted by means of using a blending of cardoon and giant reed. The results of this trial were encouraging since there was no loss of fluidization.

Two cardoon gasification trials were conducted with two different inert materials. Both the first time with olivine and the second with magnesite, a problem due to defluidization was presented. The experimental trial with magnesite as inert material took place in the Delft University unit. This particular experimental facility is an atmospheric circulating fluidized



bed reactor. The trial was performed using oxygen and steam as oxidizing medium. After two hours of experimental procedure in a temperature of 750°C a loss of fluidity was noted.

As it was mentioned above, this particular defluidization problem was confronted by carrying our gasification trials with a mixture of cardoon – giant reed. Giant reed was chosen because it a biomass species with properties similar to cardoon. The trial was performed in the CERTH experimental unit, with olivine as inert material. The operation temperature reached 800°C and during the entire experiment no agglomeration related problem occurred.

All fuels were tested using three different bed materials. The bed materials were silica sand, olivine (fresh) and calcined olivine. Results derived from experimental tests show that calcined olivine has catalytic properties on tar reduction.

All the experimental trials took place in an atmospheric fluidized circulating bed reactor. During them, the effect of temperature and inert material on the quality of syngas produced was investigated. Despite the fact that air - gasification process is autothermal, the reactor temperature was controlled with help from external resistances that provided the necessary heat. The entire experimental series was carried out in two different temperatures, 750°C and 800°C. The quality of the produced syngas for every fuel had great similarities with the gas that came from willow gasification. An important difference was presented only in the produced hydrogen concentration, which in the case of sunflower and jatropha residues was till three times higher than the corresponding percentage noted during willow gasification. Although it was the first time that gasification trial in a fluidized bed with those two residues and cardoon were performed, the results were quite encouraging. Consequently, these species can be considered as promising fuels for industrial scale applications.

Every fuel was tested with three different bed materials, in order to thoroughly investigate their effect in tar concentration. These materials were silica sand, olivine and calcined olivine. The results derived from the trials showed that calcined olivine has good catalytic properties as far as tar reduction is concerned. In particular, a reduction up to 80% in the produced tars concentration was observed in comparison with the experiments carried out with silica sand in the case of sunflower residues. After the completion of the trials, specimens from three different places of the reactor were collected: the lower part of the riser, the L – valve and the lower part of the second cyclone. Subsequently, a series of analyses was performed for the characterization of these specimens. All these analyses led to the extraction of important conclusions for the bed materials. A quite interesting observation was that the cracks present in the internal structure of olivine, aid – amplify the penetration of the particles from inorganic ash elements, mainly calcium and potassium. This phenomenon is considerably more intense when olivine is thermally processed in a furnace (calcination). During calcination the size of the cracks increases and as a result the penetration of the inorganics is enduced. The presence of inorganics inside the particles reduces greatly the possibility of defluidization due to ash melting. This conjecture is supported by the fact that defluidization never occurred during all of the experiments with olivine or calcined olivine. Unfortunately though, the increase of the crack size reduces the mechanical durability of the calcined olivine particles. This was ascertained by conducting resistance trials on the inert material particles against mechanical wear.

After the end of the experimental campaigns, a thermodynamic model was developed using ASPEN for a small decentralized biomass gasification power plant. The examined scenario concerns a small 5 MW<sub>th</sub> unit. After the purification of the produced gas, it enters an internal combustion engine. Various data collected through experimental tests are used as input for the developed model, depending on the fuel and the inert material used, so that the modelling approaches as much as possible the actual behaviour of the fuels.

Finally, a study on the modification of an existing electricity production unit on Lesbos island in order for it to operate using as fuel the produced syngas from the gasification of olive kernel in a fluidized bed reactor will be carried out. More specifically, the unit under investigation is the CEGIELSKI 16ATV25H with a nominal power output of 2750 kW and year of operation 2002. This unit is proposed because it is the smallest and, as a result, the installation of a large gasification system is not required. At the same time, it is the newest unit of the island and it is thus easier to make modifications



## Preface

My diploma thesis in University of Patras was undertaken in collaboration with IFK (University of Stuttgart, USTUTT) and focused on experimental investigation of fluidized bed. The determination of the effect of operational parameters on the kinetics of carbonation and reactor performance in a small bubbling fluidized bed was investigated.

In 2010, I started working as a research mechanical engineer in Centre for Research and Technology Hellas / Chemical Process and Energy Resources Institute (CERTH / CPERI). Initially, I worked in EU Funded project EUROBIOREF (contract: FP7-ENERGY-241718) that dealt with the entire process of transformation of biomass, from fields to final commercial products. This project will develop different scenarios for multi-level biorefineries. Within EUROBIOREF project I had the opportunity to carry out experiments with novel biomass species.

The novel investigated fuels were cakes residues of sunflower and jatropha derived from seed crops after oil extraction. Contrary to the wood gasification which has been investigated extensively, there is fewer data on gasification application of these residues. Air gasification test of these cakes were conducted in a 100 kW<sub>th</sub>, atmospheric, circulating fluidized bed. The effect of temperature and bed material on the composition of product gas and tar formation was compared to willow. Syngas obtained from residues was similar to willow.

An other energy crop which investigated within EUROBIOREF project was cardoon. Cardoon is a potential energy crop native to Mediterranean region. Up to date, few tests have been performed in order to verify the suitability of cardoon for thermochemical applications. Due to its high ash content defluidization was observed at low temperature. Attempts for tackling agglomeration problems were carried by using blending of cardoon with giant reed. Experiments conducted with blended fuel, no agglomeration phenomena were observed.

After successful completion of long term test with these biomass species, the investigation of tar reduction was attempted. For this reason, gasification tests involved two biomass species and were conducted at two different temperatures with three bed materials. Results derived from gasification experiments which carried out with olivine and precalcined, showing that the latter seems to exhibit an increased activity for tar reduction.

A techno-economical analysis was performed for a small decentralized CHP unit. The type of gasifier which investigated during this Phd was the main component of this power plant. The removing of tar is achieved by using calcined olivine and then for further gas purification a scrubber. The reactor is coupled with a diesel. CHP is considered worldwide as the major alternative to traditional systems in terms of significant energy saving and environmental conservation. At different stages of this work, results were published in journals and conferences. A list of publications, that are relevant with this thesis, is given below:

## Book Chapter

1. K.D. Panopoulos, C. Christodoulou, E.-I. Koytsoumpa, *Biomass gasification: gas production and cleaning for diverse applications- CHP and chemical synthesis*, in: M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Dumeignil (Eds.) *Biorefinery: From biomass to chemicals and fuels*, Walter de Gruyter GmbH, Berlin, Germany, 2012, pp. 297-316.

## Internanional Scientific Journals

1. Christodoulou C, Grimekis D, Panopoulos KD, Vamvuka D, Karellas S, Kakaras E. *Circulating fluidized bed gasification tests of seed cakes residues after oil extraction and comparison with wood. Fuel* 2014;132:71.
2. Christodoulou C, Koytsoumpa E-I, Panopoulos KD, Karellas S, Kakaras E. *Agglomeration problems during cardoon fluidized bed gasification. Thermal Science* 2013;2:1.
3. Christodoulou Ch, Tsekos Ch, Tsalidis G, Fantini M, Panopoulos K.D, de Jong W, Kakaras E. *Attempts on cardoon gasification in two different circulating fluidized beds. Case Studies in Thermal Engeering* 2014: 24- 38.
4. Christodoulou C, Grimekis D, Panopoulos KD, Pachatouridou EP, Iliopoulou EF, Kakaras E. *Comparing calcined and un-treated olivine as bed materials for tar reduction in fluidized bed gasification. Fuel Processing Technology* 2014;124:275.

## Conferences and workshops

1. Christodoulou Ch, Koytsoumpa Ef, Panopoulos KD, Karellas S, Kakaras E. *Assessing the applicability of circulating fluidized bed gasification of five promising biomasses for energy production within a biorefinary: focus on agglomeration issues*. 20<sup>th</sup> European Biomass C. Milan, Italy; 2011.
2. Christodoulou Ch, Koytsoumpa Ef, Panopoulos KD, Christou M, Alexopoulou E. *Biomass feedstocks for energy markets. The case for giant reed, switchgrass and cardoon*. IEA Vienna, Austria 2012.
3. Christodoulou Ch, Christou M, Alexopoulou A, Koytsoumpa Ef, Panopoulos K.D, Kakaras E. *Biomass feedstocks characterization for energy and biorefinery options. The case for giant reed, switchgrass and cardoon*. Bio4SuD: Biofuels for Sustainable Development of Southern Europe, Thessaloniki, Greece, 19-20 November, 2012
4. Christodoulou C, Grimekis D, Tsiotas K, Papamichail I, Panopoulos KD, Vamvuka D, et al. *Circulating Fluidized Bed Gasification of 1st and 2nd Generation Biofuel Seed Cakes after Oil Extraction*. 21st European Biomass C. Copenhagen, Denmark; 2013.
5. Christodoulou Ch, Tsekos Ch, Tsalidis G, Fantini M, Panopoulos K.D, de Jong W, Kakaras E. *Attempts on cardoon gasification in two different circulating fluidized beds*. 22<sup>nd</sup> European Biomass C. Hamburg, Germany; 2014.

# Table of contents

Περίληψη.....	i
Abstract.....	iv
Preface.....	viii
Nomenclature.....	10
<b>1. Introduction.....</b>	<b>15</b>
1.1. The scope of this PhD.....	15
1.2. Biomass as a feedstock for thermochemical processes .....	15
1.3. Biomass Gasification.....	17
1.3.1. Basics of biomass gasification .....	18
1.3.2. Types of gasifiers .....	19
1.3.3. Thermodynamics of biomass gasification.....	22
1.4. Syngas quality for CHP systems.....	24
1.5. Novelties addressed in this work .....	25
<b>2. Challenges arising from the gasification of biomass in fluidized beds.....</b>	<b>27</b>
2.1 Agglomeration Phenomena .....	27
2.1.1. Main findings regarding the formation of agglomerates derived from trials.....	29
2.1.2. Experimental investigation of the tendency towards agglomerate formation in circulating fluidized beds.....	30
2.1.3. Trials regarding the tendency towards agglomerates emergence with biomass as fuel.....	32
2.1.4. Prediction of the tendency towards agglomerate formation .....	34
2.1.5. Countermeasures against melt and agglomerate formation .....	35
2.2 State – of – the – art – in biomass gasification.....	36
2.2.1 Secondary methods .....	37
2.2.2 Primary methods .....	37
2.3 Subject of the present doctoral dissertation.....	41
<b>3. Circulating Fluidized Bed Gasification Tests of Seed Cakes Residues after Oil Extraction and Comparison with Wood .....</b>	<b>43</b>
3.1. Introduction .....	43
3.2. Experimental Procedure .....	46
3.2.1. Fuels.....	46
3.2.1.1. Proximate and Ultimate analyses.....	46
3.2.1.2. Ash analysis/classification .....	47
3.2.1.3. Ash Fusion Temperature (AFT).....	47

3.2.2. Bed material .....	49
3.3. Description of experimental setup and procedure .....	49
3.3.1. Gasifier.....	49
3.3.2. Tar measurement.....	50
3.4. Defining process conditions .....	51
3.5. Results and Discussion .....	54
3.5.1. Effect of temperature and bed material in gas composition .....	54
3.5.2. Effect on CCE %, CGE %, and heating values of product gas.....	57
3.5.3. Effect on tar formation/reduction.....	58
3.5.4. Fate of inorganics constituents from cakes gasification .....	59
3.6. Concluding remarks.....	63
<b>4. Attempts to resolve cardoon biomass utilization problems in circulating fluidized bed gasifiers because of agglomerations.....</b>	<b>65</b>
4.1. Introduction .....	65
4.2. Feedstock for thermochemical processes .....	66
4.3. Experimental Procedure .....	67
4.3.1. Methodology of experimental campaign .....	67
4.3.2. Fuels investigated.....	68
4.3.3. Description of test facility of TU Delft.....	68
4.3.4. Bed materials .....	70
4.4. Results and Discussion .....	70
4.4.1. Air gasification of cardoon in CERTH's gasifier .....	71
4.4.2. Comparison of O <sub>2</sub> /steam (TUD) and air gasification tests (CERTH).....	75
4.5. Concluding remarks.....	81
<b>5. Comparing calcined and fresh olivine as bed materials for tar reduction in Fluidized Bed gasification.....</b>	<b>83</b>
5.1. Introduction .....	83
5.2. Experimental Procedure .....	84
5.2.1. Fuels.....	84
5.2.2. Preparation of calcined olivine .....	85
5.2.3. Characterization of bed materials .....	86
5.2.4. Description of the pilot plant .....	87
5.3. Results and Discussion .....	89
5.3.1. Biomass gasification tests results.....	89
5.3.2. Bed materials characterization.....	93
5.4. Concluding remarks.....	102



<b>6. Modelling of an integrated gasification decentralized power plant .....</b>	<b>105</b>
6.1. Introduction .....	105
6.2. Methodology.....	105
6.3. Modeling results .....	110
6.3.1. Impact of the fuel on the composition of product gas .....	110
6.3.2. Impact of carbon conversion on the composition of the produced gas.....	110
6.3.3. Impact of carbon conversion on the gasifier efficiency .....	110
6.3.4. Impact of carbon conversion on the produced syngas quantity and water consumption.....	113
6.3.5. Impact of the fuel on the electricity production.....	113
6.3.6. Impact of carbon conversion on the electricity production .....	114
6.3.7. Impact of carbon variation on the flow of syngas combustion air.....	114
6.3.8. Impact of carbon variation on the quality of the flue gases of the ICE .....	115
6.3.9. Calculation of the air preheater surface .....	116
6.4. Conclusions .....	116
<b>7. Study on the electricity production via biomass gasification by modifying an existing Diesel engine unit located on Lesbos Island .....</b>	<b>119</b>
7.1. Introduction .....	119
7.2. General information about Lesbos island.....	122
7.3. Biomass potential .....	122
7.4. Proposed system of electricity production.....	123
7.5. Mass & energy balance.....	124
7.5.1. Gasification island .....	124
7.6. Equipment Cost estimation.....	137
7.7. Estimation of the Fixed Capital Investment Cost.....	139
7.7.1. Description of working steps .....	140
7.7.2. Equipment cost of the unit .....	140
7.7.3. Purchase and installation cost of the examined unit .....	147
7.8. Conclusions .....	150
<b>8. Conclusions and Further work .....</b>	<b>153</b>
8.1. Conclusions .....	153
8.2. Further Work .....	157

## Annex

Experimental setup and procedure .....	159
Description of the set up.....	160
Fuel feeding system .....	160
Riser.....	161
Cyclone.....	161
Downcomer and L-Valve.....	162
Electrical resistors.....	164
Measurement devices and gas analysis system .....	165
Air supply and flow measurement .....	165
Heat exchanger and flare .....	166
Description of tar sampling and analyzing .....	167
Experimental procedure.....	168
Experimental design.....	168
Particle size distribution of bed material .....	169
Screw feeder calibration .....	170
Preparation of the experimental facility.....	174

## Ελληνική Περίληψη

<b>1. Εισαγωγή .....</b>	<b>177</b>
2. Τεχνικά προβλήματα από την αεριοποίηση βιομάζας σε ρευστοποιημένες κλίνες.....	181
2.1 Συσσωματώματα.....	181
2.1.2. Πειραματική διερεύνηση τάσης σχηματισμού συσσωματωμάτων σε ρευστοποιημένες κλίνες ανακυκλοφορίας.....	185
2.1.2. Δοκιμές για την εύρεση τάσης συσσωματωμάτων με καύσιμη ύλη βιομάζα .....	188
2.1.3. Πρόβλεψη της τάσης σχηματισμού συσσωματωμάτων .....	190
2.1.4. Μέτρα για την αποφυγή σχηματισμού τήγματος και συσσωματωμάτων.....	191
2.2. Πίτσες.....	193
2.2.1. Δευτερεύουσες μέθοδοι (secondary methods).....	193
2.2.2. Πρωταρχικές μέθοδοι (primary methods).....	194
2.3. Αντικείμενο μελέτης της παρούσας διδακτορικής διατριβής.....	198
<b>3. Πειράματα Αεριοποίησης Αγροτικών Υπολειμμάτων σε Ρευστοποιημένη Κλίνη με Ανακυκλοφορία .....</b>	<b>201</b>
3.1. Εισαγωγή .....	201
3.2. Μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την επίτευξη των πειραμάτων .....	201
3.2.1. Αναλύσεις ποιότητας καυσίμων .....	201
3.2.2. Αναλύσεις ποιότητας τέφρας .....	201

3.2.3. Πληρωτικά μέσα .....	204
3.3. Αποτελέσματα .....	204
3.3.1. Επίδραση της θερμοκρασίας και του αδρανούς υλικού στη σύνθεση του παραγόμενου αερίου .....	204
3.3.2. Ποσοστό μετατροπής του άνθρακα (Carbon Conversion Efficiency, <i>CCE</i> %), απόδοση ψυχρού αερίου (Cold Gas Efficiency, <i>CGE</i> ) και η κατώτερη θερμογόνο δύναμη (Low Heating Value, <i>LHV</i> ) του παραγόμενου αερίου.....	207
3.3.3. Παράμετροι συνθηκών αεριοποίησης για το σχηματισμό/ μείωση των πισσών.....	208
3.3.4. Ανόργανα συστατικά (τέφρα ή πληρωτικό μέσο).....	209
3.4. Συμπεράσματα.....	212
<b>4. Επίλυση προβλημάτων που εμφανίζονται με τη χρήση της αγριαγκινάρας σε αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης λόγω συσσωματωμάτων .....</b>	<b>213</b>
4.1. Εισαγωγή .....	213
4.2. Μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την επίτευξη των πειραμάτων .....	214
4.2.1. Μεθοδολογία των πειραματικών σειρών .....	214
4.2.2. Καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν .....	215
4.2.3. Περιγραφή της πειραματικής διάταξης του TU Delft.....	215
4.2.4. Αδρανή υλικά.....	215
4.3. Αποτελέσματα .....	216
4.3.1. Αεριοποίηση αγριαγκινάρας με αέρα .....	216
4.3.2. Σύγκριση πειραμάτων με ατμό/O <sub>2</sub> - αγριαγκινάρα και αέρα – μείγμα αγριαγκινάρας 50% κ.β/καλαμιού 50% κ.β.....	219
4.4. Συμπεράσματα.....	223
<b>5. Σύγκριση επεξεργασμένου και φυσικού ολιβίνη ως αδρανές υλικό σε ρευστοποιημένες κλίνες για μείωση πισσών .....</b>	<b>224</b>
5.1. Εισαγωγή .....	224
5.2. Μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την επίτευξη των πειραμάτων .....	225
5.2.1. Καύσιμα .....	225
5.2.2. Προετοιμασία πυρωμένου ολιβίνη.....	226
5.2.3. Αναλύσεις για τον χαρακτηρισμό των αδρανών υλικών .....	226
5.3. Αποτελέσματα .....	227
5.3.1. Πειράματα αεριοποίησης με δύο είδη βιομάζας.....	227
5.3.2. Αποτελέσματα από τις αναλύσεις για το χαρακτηρισμό των αδρανών υλικών.....	229
5.4. Συμπεράσματα.....	237
<b>6. Μοντελοποίηση συστήματος αεριοποίησης βιομάζας για ηλεκτροπαραγωγή .....</b>	<b>238</b>

6.1. Εισαγωγή .....	238
6.2. Μεθοδολογία .....	238
6.3. Αποτελέσματα μοντελοποίησης .....	243
6.3.1. Επίδραση του καυσίμου στη σύσταση του παραγόμενου αερίου.....	243
6.3.2. Επίδραση μετατροπής εξανθρακώματος στην σύσταση του παραγόμενου αερίου.....	243
6.3.3. Επίδραση της μετατροπής εξανθρακώματος στην απόδοση του αεριοποιητή.....	246
6.3.4. Επίδραση μετατροπής εξανθρακώματος στην παραγόμενη ποσότητα αερίου και στις καταναλώσεις νερού.....	247
6.3.5. Επίδραση του καυσίμου στην ηλεκτροπαραγωγή .....	247
6.3.6. Επίδραση της μετατροπής εξανθρακώματος στην ηλεκτροπαραγωγή.....	248
6.3.7. Επίδραση της μεταβολής εξανθρακώματος στον αέρα καύσης του αερίου σύνθεσης.....	248
6.3.8. Επίδραση της μεταβολής άνθρακος στην ποιότητα των απαερίων της MEK.....	249
6.3.9. Υπολογισμός επιφάνειας εναλλάκτη προθέρμανσης αέρα.....	250
6.4. Συμπεράσματα.....	250
<b>7. Μελέτη ηλεκτροπαραγωγής με αεριοποίηση βιομάζας τροποποιώντας υφιστάμενη μονάδα Diesel στο νησί της Λέσβου.....</b>	<b>252</b>
7.1. Εισαγωγή .....	252
7.2. Γενικές πληροφορίες για το νησί της Λέσβου.....	254
7.3. Δυναμικό βιομάζας.....	254
7.4. Προτεινόμενο σύστημα ηλεκτροπαραγωγής.....	254
7.5. Ισοζύγια μάζας & ενέργειας .....	256
7.5.1. Τμήμα αεριοποίησης.....	256
7.6. Εκτίμηση Κόστους Πάγιας Επένδυσης .....	270
7.6.1. Περιγραφή βημάτων εργασίας.....	270
7.6.2. Κοστολόγηση του εξοπλισμού της μονάδας.....	271
7.6.3. Κόστος αγοράς και εγκατάστασης της εξεταζόμενης μονάδας.....	278
7.7. Συμπεράσματα.....	281
<b>References .....</b>	<b>283</b>

## Table of Figures

Figure 1.1. Ternary diagram C-H-O for different fuels and components [4].....	16
Figure 1.2. Options derived from the thermochemical process of gasification [8].....	18
Figure 1.3. Fixed-bed gasifiers: Updraft and downdraft [16] .....	20
Figure 1.4. Principle of bubbling and circulating fluidized bed [13].....	21
Figure 1.5. Carbon solidus line in a C-H-O for biomass [15].....	23
Figure 1.6. Dry and N <sub>2</sub> -free product gas composition (% v/v) prediction for air gasification vs. air, based on thermodynamics with an assumption of 15 % carbon in the char, 5 %v/v CH <sub>4</sub> , and 5 gr/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> of tars [4].....	24
Figure 2.1. Agglomerate formation mechanisms [46] .....	28
Figure 2.2. Controlled defluidization trials for various fuels. Data from [44, 48, 54, 62, 63, 75-82].....	33
Figure 2.3. Tar reduction secondary methods basic principle.....	37
Figure 2.4. Tar reduction primary methods basic principle .....	38
Figure 3.1. The Classification of ashes in each fuel.....	47
Figure 3.2. A schematic of the CFB gasifier installation .....	50
Figure 3.3. Pressure fluctuation before and after fuel feeding .....	54
Figure 3.4. Carbon Conversion Efficiency [%].....	57
Figure 3.5. Cold Gas Efficiency [%].....	58
Figure 3.6. Tar concentration in product gas obtained from Sunflower, Jatropha and Willow tests.....	59
Figure 3.7. The composition of olivine and quartz .....	60
Figure 3.8. The mitigation of K and Ca inside the olivine's particles .....	61
Figure 3.9. Agglomerate of quartz joined particles with sunflower ash. ....	61
Figure 3.10 A SEM photograph of quartz particles after 14h gasification with jatropha.....	62
Figure 3.11 A SEM photograph and EDS analysis of an olivine particle after 15 h gasification test with sunflower .....	62
Figure 4.1. A scematic of the TUD's CFB gasifier.....	69
Figure 4.2. The pressure drop profile across the CFB riser: the solid line represents the normal operation whereas the dashed line when defluidization occurs .....	71
Figure 4.3. Typical fluidized bed pressure loss during an externally induced defluidization test (rising of temperature).....	72
Figure 4.4. The volume fraction of the major product gas species until the onset of defluidization (followed by purging with N <sub>2</sub> ). .....	72
Figure 4.5. Photograph of an indicative agglomerate of olivine joined particles with cardoon ash.....	73
Figure 4.6. SEM and EDS spot analyses of two agglomerates (a) (b) collected after the defluidization during the gasification of Cardoon in olivine bed.....	73
Figure 4.7. SEM/EDS elemental mapping of a agglomerate cross section (Si, Mg and Ca)...	74

Figure 4.8. (a) SEM of Calcium based ash particles remnant of a pellet and (b) SEM of a cross section of such a formation. ....	75
Figure 4.9. Typical fluidized bed pressure loss during an externally induced defluidization test (rising of temperature).....	78
Figure 4.10. Photograph of an indicative agglomerate of magnesite joined particles with cardoon ash.....	78
Figure 4.11. (a), (b) SEM/EDS of agglomerates collected after the end of the experiment ....	79
Figure 4.12. Tar components from the test conducted in test with O <sub>2</sub> /steam and magnesite as bed material.....	80
Figure 5.1. A schematic of the CFB pilot plant .....	88
Figure 5.2. The tar levels at the exit of the reactor during gasification at 750 °C and 800 °C versus the bed material.....	90
Figure 5.3. H <sub>2</sub> and CH <sub>4</sub> contain in the syngas and H <sub>2</sub> percentage in tars from gasification with: (a) sunflower, (b) willow.....	92
Figure 5.4. Experimental reaction rate constant to WGS equilibrium ( $K/K_{eq}$ ) for sunflower gasification test with olivine, calcined olvine and quartz .....	93
Figure 5.5. The Particle size distribution of fresh and calcined olivine before and after attrition test .....	93
Figure 5.6. XRD patterns of fresh and calcined olivine samples before gasification. ....	94
Figure 5.7. TPR analysis profiles for calcined olivine sample: (a) calcined olivine at 1200°C, (b) calcined olivine after gasification reaction (used sample) and (c) used calcined olivine sample with treatment. ....	96
Figure 5.8. TPR analysis profiles for fresh olivine sample: (a) fresh olivine as received, (b) fresh olivine after gasification reaction (used sample) and (c) used fresh olivine sample with treatment.....	97
Figure 5.9. TPR results of (a) used olivine and (b) used calcined olivine at 1200°C (biomass gasification feedstock: sunflower). ....	97
Figure 5.10. TPR results of (a) used olivine and (b) used calcined olivine at 1200°C (biomass gasification feedstock: willow). ....	98
Figure 5.11. The composition of fresh bed inventories.....	99
Figure 5.12. SEM of fresh bed inventories in which are observed crack inside their structure. ....	100
Figure 5.13. The mitigation of inorganic constituents from sunflower ash inside and around the bed material particles.....	101
Figure 5.14. The mitigation of inorganic constituents inside and around the bed material particles .....	102
Figure 6.1. Flowchart of the modeled process .....	107
Figure 6.2. Cold Gas Efficiency as a function of the char conversion percentage .....	111
Figure 6.3. Chemical heat duty of the syngas as a function of the char conversion percentage .....	111
Figure 6.4. Variation of the electricity production as a function of the carbon conversion percentage.....	114
Figure 7.1. The map of Lesvos and the power distribution network of the island [102].....	122
Figure 7.2. Block diagram of the olive kernel utilization power plant .....	123

Figure 7.3. The oil kernel unit with an ICE .....	124
Figure 7.4. (a) BEM, (b) BEU, (c) BES heat exchangers [246].....	133
Figure 7.5. Main cyclone dimensions .....	136
Figure 7.6. Gasifier purchase cost .....	141
Figure 7.7. Gasifier installation cost .....	142
Figure 7.8. Purchase cost of Heat Exchanger diagram .....	142
Figure 7.9. Installation cost of Heat Exchanger diagram .....	143
Figure 7.10. Purchase cost of Air Fan diagram.....	143
Figure 7.11. Installation cost of Air Fan diagram .....	144
Figure 7.12. Purchase cost of Cyclone diagram.....	144
Figure 7.13. Installation cost of Cyclone diagram .....	145
Figure 7.14. Purchase cost of Scrubber diagram.....	145
Figure 7.15. Installation cost of Scrubber diagram .....	146
<b>Figure 7.16:</b> Modification cost of ICE .....	146
Figure 7.17. Purchase and installation cost of the proposed unit.....	148
Figure 7.18. Fixed capital investment cost distribution .....	149

#### ANNEX Figures

Figure A. 1. The schemstic of the experimental set up .....	159
Figure A. 2. Silos pattern and the direction of fuel to the reactor .....	160
Figure A. 3. 3D drawing of the distributor.....	161
Figure A. 4. 3D drawing of the cyclone .....	162
Figure A. 5. Downcomer and L-Valve.....	163
Figure A. 6. 3D drawing of an electrical resistor placed on the riser.....	164
Figure A. 7. Probes for thermocouples and pressure transmitters .....	165
Figure A. 8. A 3D section of the heat exchanger .....	166
Figure A. 9. Interaction of experimental parameters for the gasification test.....	169
Figure A. 10. Screw feeder calibration for Jatropha's pellets.....	171
Figure A. 11. Fuel feeding rate versus the setting of dimmer for the 1st screw feeder .....	172

## Nomenclature

Symbols	Explanation	Unit
$Air_{\text{gasification}}$	required air for gasification	$l_N/\text{min}$
$Air_{\text{stoich}}$	the required amount of air to achieve stoichiometric combustion	$l_N/\text{min}$
$A_i$	cross section area of component i	$m^2$
$C_{\text{ar}}$	the percentage of carbon in biomass (as received)	
$C_{\text{candle filter}}$	cost of candle filter	€
$C_{\text{CH}_4}$	carbon content in the produced methane	$\text{mol/s}$
$C_{\text{CO}_2}$	carbon content in the produced carbon dioxide	$\text{mol/s}$
$C_{\text{CO}}$	carbon content in the produced carbon monoxide	$\text{mol/s}$
$C_D$	drag coefficient	-
$C_{\text{diesel eng.}}$	cost of the diesel engine	€
$C_{\text{gasif.}}$	cost of the gasifier	€
$C_{\text{heat exchanger}}$	cost of the heat exchanger	€
$C_{\text{in}}$	carbon content in the added fuel	$\text{mol/s}$
$C_{\text{sec. cyclone}}$	cost of the second cyclone	€
$C_{\text{tar}}$	carbon content in the produced tars	$\text{mol/s}$
$D_i$	diameter of component i	m
$\bar{d}_p$	median particle size	m
ER	equivalence ratio	-
g	Gravitational acceleration	$\text{m/s}^2$
Gr	Greek	
$H_{\text{ar}}$	the percentage of hydrogen in biomass (as received)	%
Ha	Hectare	
$h_g$	latent heat of steam	$\text{kJ/kg}$
It	Italian	
M	the percentage of moisture in biomass (as received)	%
$\dot{m}_{\text{fuel}}$	fuel feeding rate	$\text{kg/h}$
$\dot{m}_{\text{syngas}}$	syngas rate	$\text{kg/h}$
$N_{\text{ar}}$	the percentage of nitrogen in biomass (as received)	%
$\dot{n}_{\text{air}}$	molar rate of inlet air gasification	$\text{mol/s}$
$\dot{n}_{\text{N}_2, \text{in}}$	molar rate of nitrogen in air gasification	$\text{mol/s}$
$\dot{n}_{\text{syngas}}$	molar rate of syngas	$\text{mol/s}$
$O_{\text{ar}}$	the percentage of oxygen in biomass (as received)	%
$P_{\text{gas}}$	operational pressure during gasification process	$^\circ\text{C}$
$Q_{\text{in}}$	thermal input	$\text{kW}_{\text{th}}$
$S_{\text{ar}}$	the percentage of sulphur in biomass (as received)	%
Sp	Spanish	
$T_{\text{gas}}$	the temperature in the gasifier	$^\circ\text{C}$
$T_{\text{norm}}$	the temperature of inlet volumetric rate of the air gasification	$^\circ\text{C}$
$u_{\text{mf}}$	minimum fluidization velocity	$\text{m/s}$
$u_t$	terminal velocity	$\text{m/s}$
$u_s$	superficial velocity	$\text{m/s}$
$\dot{V}_{\text{gasifier}}$	volumetric rate of the air in the gasifier (during process)	$l_N/\text{min}$
$\dot{V}_{\text{norm}}$	volumetric rate of the air in normal conditions	$l_N/\text{min}$
$X_{\text{CH}_4}$	methane content in the syngas	$\text{mol}_{\text{CH}_4}/\text{mol}_{\text{syngas}}$
$X_{\text{CO}_2}$	carbon dioxide content in the syngas	$\text{mol}_{\text{CO}_2}/\text{mol}_{\text{syngas}}$
$X_{\text{CO}}$	carbon monoxide content in the syngas	$\text{mol}_{\text{CO}}/\text{mol}_{\text{syngas}}$



$X_{H_2}$	Hydrogen content in the syngas	$\text{mol}_{H_2}/\text{mol}_{\text{syngas}}$
$X_{N_2,\text{out}}$	nitrogen content in the syngas	$\text{Mol}_{N_2}/\text{mol}_{\text{syngas}}$

Greek symbols	Explanation	Unit
$\varepsilon_{mf}$	voidage at minimum fluidization conditions	-
$\lambda$	Equivalence ratio	-
$\mu$	gas viscosity	Pas
$\rho_g$	gas density	$\text{kg}/\text{m}^3$
$\rho_s$	solid density	$\text{kg}/\text{m}^3$
$\varphi_s$	particle sphericity	-

Acronyms	Explanation
AFT	Ash fusion temperature
AQ	Anthraquinone
CCE	Carbon conversion efficiency
CERTH	Centre of research and technology Hellas
CFB	Circulating fluidized bed
CGE	Cold gas efficiency
CHP	Combined Heat and Power
DPC	Direct plant cost
EDS	Energy Dispersive X-ray spectroscopy
ESP	Electrostatic precipitator
EU	European union
FT	Fischer Tropsch
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
GC	Gas chromatography
GT	Gas turbine
HHV	Higher heating value
ICE	Internal combustion engine
ID	Internal
IGCC	Integrated gasification combined cycle
IPC	Installed plant cost
LHV	Lower Heating Value
LUVO	Luftvorwärmer
MCFC	Molten carbonate fuel cell
Mtoe	Tonne of oil equivalent
NDIR	Nondispersive infrared detector
NTUA	National technical university
PAFC	Phosphoric acid fuel cell
PID	Process instrument diagram
SBR	Steam to biomass ratio
SEM	Scanning electron microscope
SIC	Specific investment cost
SNG	Synthetic natural gas
SOFC	Solid oxide fuel cell
TGA	Thermogravimetric analysis
TPC	Total plant cost
TPR	Temperature programmed reduction
TUD	Delft university of technology
WGS	Water gas shift
XRD	X-ray diffraction
XRF	Xray fluorescence

Subscripts	Explanation
af	superficial velocity after biomass feeding
bef	superficial velocity before biomass feeding
e	electrical
eq	equilibrium of a reaction
th	thermal





# 1. Introduction

## 1.1. The scope of this PhD

Modern society needs regarding electricity and liquid fuels production mainly depends on fossil fuels. This dependence can lead to problems, political instability, as well as uncertainty in the procurement of the energy supply chain. Additionally, the extended use of fossil resources is inseparable with the planet's average temperature increase.

Today, biomass is the only renewable source from which liquid, gaseous and solid products along with electrical energy can be derived. The thermochemical processing of biomass contributes to the limitation of fossil fuels use. One very promising process is gasification.

In the present doctoral dissertation the utilization of biomass in a circulating fluidized bed through gasification is studied, using air as an oxidizing agent. The purpose of this PhD is the gasification of new and alternative herbal fuels which have not been used before and at the same time the improvement of the produced gas quality.

## 1.2. Biomass as a feedstock for thermochemical processes

The main feature of biomass as fuel is its high moisture content that can reach up to 95% w/w when fresh. Furthermore, its high oxygen concentrations make it more reactive than solid fossil fuels. The calorific value (kJ/kg) of biomass is generally weaker than coal. Another important feature of biomass is the heterogeneity of the available types of materials; for example, pellets from wood, sawdust, agricultural residues, and energy plants that may differ greatly in particle size distribution and moisture content. All thermochemical processes for biomass utilization require complex feeding and handling systems. Finally, biomass tends to have high volatiles and ash contents, which create additional constraints: high volatiles create stability problems in thermochemical processes while high ash contents, especially of alkalis, create corrosive aggregates and deposits. The typical composition of biomass is expressed by the general formula  $\text{CH}_{1.4}\text{O}_{0.6}$  (atomic ratio). Generally, the materials classified as solid biomass are woody, fibrous, or of animal origin. Biomass fibers consist mainly of cellulose ( $\text{CH}_{1.6}\text{O}_{0.8}$ ) while woody biomass contains significant amounts of lignin ( $\text{CH}_{1.2}\text{O}_{0.4}$ ). Protein or oily fuels typically have reduced contents of elemental carbon and an increased content of nitrogen and sulfur. Figure 1.1 shows different fuels based on their relative proportion of carbon, hydrogen, and oxygen in a ternary C-H-O diagram. During combustion or gasification, the individual compounds are shifted to the right due to the addition of oxygen or hydrogen [1]. Thermochemical processes are greatly affected by the composition and properties of the biomass ash. The inorganic constituents of the plant biomass can be found either in the form of discrete particles or in chemicals bound to the structure of the plant material [2, 3].

Silicon (Si) is the most common mineral found in nature and is a dominant component of biomass ash because the plants absorb it from the soil in the form of oxide. Aluminum (Al) is found in lower concentrations, especially when the plant has grown in soils rich in aluminosilicate components. Alkali metals (K, Na) are considered to cause problems for the thermochemical conversion of biomass, such as the melting of ash and agglomeration between particles in fluidized bed processes.

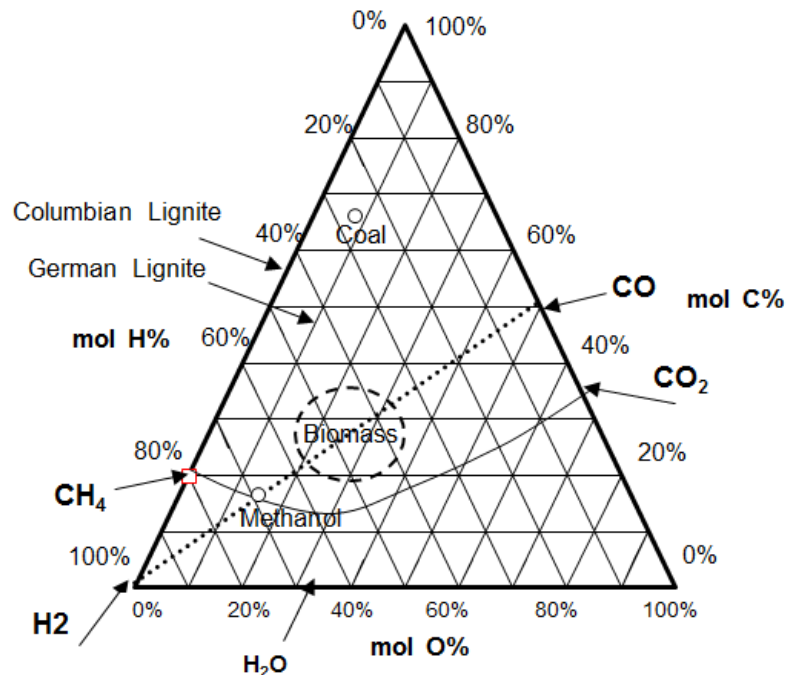


Figure 1.1. Ternary diagram C-H-O for different fuels and components [4]

Potassium (K) is an element that concentrates in the plants that grow fast – it takes part in the metabolism process. It is situated in the form of ions bound in the organic lattice-to-oxygen-containing groups (carboxyl, carbonyl) [5] and thus in particularly volatile parts of the plant at elevated temperatures. Thus, solid biofuels with high potassium are mainly annual agricultural products or annual energy crops. Sodium (Na) does not play a significant role in plant growth, and even at high concentrations is toxic. Calcium (Ca) is a key component of cell walls of the plant and contributes to its structure. Magnesium (Mg) is found at very low concentrations and is inert toward the significance of the vital functions of the plant. Nitrogen (N) is a nutrient for plants and is introduced by nitrates and ammonium salts, which are transformed into ammonia and thus amino acids. Nitrogen compounds in the biomass are much more volatile than in coal. Chlorine (Cl) is found in low concentration and is required for plant growth. Sulphur (S) enters the plant through atmospheric absorption, or a salt-absorbing sulfur dioxide, and the structure of the plant is found as elemental sulfur or sulfate.

Phosphorus (P) is mainly found in fruit kernels and not in all plants. Iron (Fe) plays an important role in the mass transport phenomena taking place in the plant, while the highest percentage is found in green parts and is an important action during photosynthesis. Besides this, the origin of ash in biomass is due to exogenous factors during cultivation, harvesting, processing, and the storage of biomass [5].

### 1.3. Biomass Gasification

Gasification is a process that converts carbonaceous materials, such as coal, petroleum, biofuels, or biomass, into mainly carbon monoxide and hydrogen by processing the raw material at high temperatures with a controlled amount of oxygen and/or steam. The resulting gas mixture is called synthesis gas, or syngas, and is itself a fuel (Figure 1.2).

Biomass, as a renewable energy source, refers to living and recently dead biological material that can be used as fuel or for industrial production. In this context, biomass refers to plant matter specifically grown for energy purposes or residues such as dead trees and branches, yard clippings, and wood chips biofuel, and it also includes plant or animal matter used for production of fibers, chemicals, or heat. Biomass may also include biodegradable wastes that can be combusted. It excludes organic material that has been transformed by geological processes into substances such as coal or petroleum. Today's growing interest for the exploitation of renewable energy alternatives to fossil fuels has led research efforts to revamp the gasification technique that was known since the early 1800s – its first commercial application being to produce gas for lighting and to supply local industries (town gas). During the World War II biomass gained ground against coal in for motivation fuels production, such as for cars and ships. Technically, the widespread use of gasification of biomass has to overcome two obstacles: (1) the integration of available technologies for cleaning the gas from impurities (particles of ash and char, corrosive gases such as  $H_2S$ ,  $HCl$ ) in economically and technically acceptable solutions so that gas can be used in advanced power generation systems, and (2) the uninterrupted availability of facilities able to handle more than one type of fuel without any problems of loss of fluidization. The present dissertation aims to contribute towards the solving of this important issue.

The advantage of gasification is that using syngas is potentially more efficient than direct combustion of the original fuel, because it can be combusted and expanded at higher temperatures or used in fuel cells so that the thermodynamic upper limit to the efficiency defined by Carnot's rule is higher. Apart from syngas being a fuel for internal combustion engines and gas turbines, it can be used to produce methanol and hydrogen or can be converted via the Fischer-Tropsch process into synthetic fuel. Gasification can also begin with materials that are not otherwise useful fuels, such as biomass or organic waste. In those cases, the high-temperature process refines out corrosive ash elements such as chloride and potassium, allowing clean gas production from otherwise problematic fuels.

Small-scale efficient combined heat and power (CHP) plants based on biomass gasification coupled with emerging technologies for power production, such as micro gas turbines with electrical efficiencies from 20% to 30% of the biomass fuel LHV (lower heating value), have lately gained increasing attention. Internal combustion engines offer higher electrical efficiency with reduced co-generation possibilities and also exhibit higher pollutant levels. Smaller-scale gasification systems with internal combustion engines have now demonstrated, during several thousands of hours, that they give reasonable electrical efficiencies and limited emissions. For even larger power plants (i.e. >20 MW<sub>e</sub>) IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) technology is considered the most favorable with electrical efficiencies up to 40% [6]

Biomass represents about 4% and about 26% of the primary energy consumption in developed countries and developing countries, respectively. Very high targets are set at the EU level: bioelectricity should contribute about 55 Mtoe together with 19 Mtoe of biofuels introduction [7]. Biomass gasification offers significantly increased efficiencies in electricity production compared to combustion-based systems (which are limited to around 20%), and the possibility to produce biofuels, therefore, is expected to play a significant role in the future of bioenergy schemes in Europe.

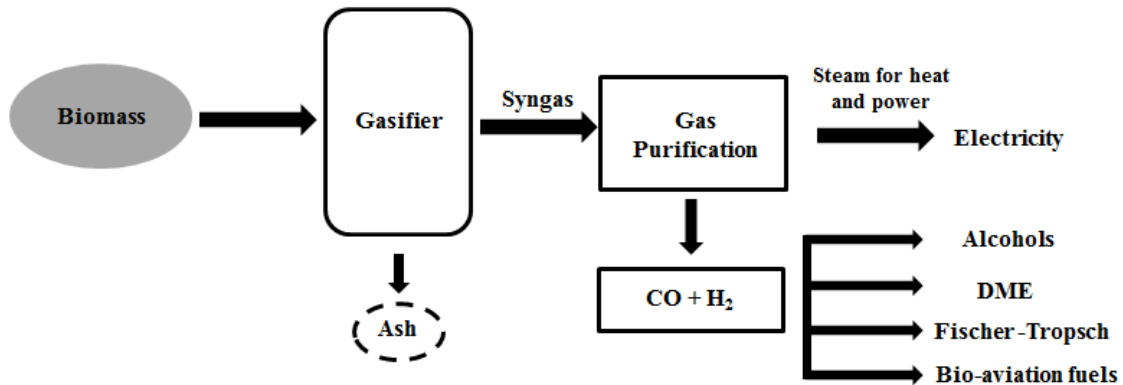


Figure 1.2. Options derived from the thermochemical process of gasification [8]

### 1.3.1. Basics of biomass gasification

Gasification is a thermal process that converts solid fuels into a gaseous fuel mixture of low or medium calorific value using air or oxygen as oxidant or water vapor (H<sub>2</sub>O). The difference between air-driven gasification and combustion is the air ratio, which in the first case is substoichiometric ( $\lambda < 1$ ) while in the second case is superstoichiometric ( $\lambda > 1$ ) in relation to the required oxygen for complete combustion. The gasification of biomass can be performed in fixed, moving, entrained flow, rotary kiln or fluidized bed reactors at temperatures above 700 °C. Many of the reactions occurring during gasification are endothermic, and the required thermal energy can be provided by partial oxidation of reactive components (if the gasification agent is oxygen/air or it can be provided indirectly by transferring heat from an external source in the case of steam-driven gasification). In the first case the process is called autothermal while in the second case it is called allothermal. Overall, the solid fuel is converted mainly to fixed gases (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, and CH<sub>4</sub>) and other inorganic compounds with concentrations in the range of ppmv (H<sub>2</sub>S, COS, HCl, NH<sub>3</sub>, HCN, etc.), as well some small quantity of heavy hydrocarbons (tars), while some small fraction of the original biomass remains in the solid phase as char together with the ash (mainly metallic minerals).

One of the major drawbacks of biomass gasification is the product of tars. The issue of tar reduction will be examined experimentally during this PhD thesis. Tar is a complex mixture of hydrocarbons, including, among others, oxygen-containing, 1- to 5-ring aromatic, and



complex polyaromatic hydrocarbons [9]. Neeft et al [10] defined tar as “all organic contaminants with a molecular weight larger than 78, which is the molecular weight of benzene”. The International Energy Agency (IEA) Bioenergy Agreement, the U.S. Department of Energy (DOE), and the DGXVII of the European Commission agreed to identify all components of product gas having a molecular weight higher than as tar [11].

A common perception about tar is that it is a product of gasification and pyrolysis that potentially condense in colder downstream sections of the unit. While this is a fairly description, a more specific and scientific definition may be needed for technical, scientific and legal work. Presently, there is no universally accepted definition of tar. As many as thirty definitions are available in the literature [11]. The definition of the IEA’s gasification task force appears most appropriate [12]: *The organics, produced under thermal or partial – oxidation regimes (gasification) of any organic material, are called “tar” and are generally assumed to be largely aromatic.*

### 1.3.2. Types of gasifiers

The product gas varies in composition and calorific capacity depending on the gasification system used and the gas reagent with which the process occurs (oxygen, air, or steam). Bridgwater [13] gave average data for product gas compositions, shown in Table 1.1. The product gas has to be further cleaned of particles, heavy hydrocarbons, and inorganic traces in specified levels of purity to allow its use in gas boilers, internal combustion engines, and gas turbines and chemical syntheses [14]. Small-scale gasification systems are limited to the type of reactor. Small scale can be defined by capacities of less than 1 MW<sub>th</sub>. These reactors are often characterized by the direction of the gas flow through the reactor (upward, downward, or horizontal) or by the respective directions of the solid flow and gas stream (co-current, counter-current, or cross-current). In all cases the biomass (in most cases wood or agricultural residues or charcoal produced by slow pyrolysis) is fed on the top and moves downward by gravity, as can be seen in Figure 1.3. Air is supplied by the suction of a blower or an engine. The updraft gasifiers produce a hot (300–600 °C) gas that contains large amounts of pyrolysis tars as well as ash and soot. Steam is sometimes used to provide higher hydrogen content in the product gas [15]. The hot gas is suitable for combustion in a gas burner but for engine applications it needs to be cooled and cleaned of tars, usually by condensation. Because the tars represent a considerable part of the heating value of the original fuel, removing them gives this process low energy efficiency [16].

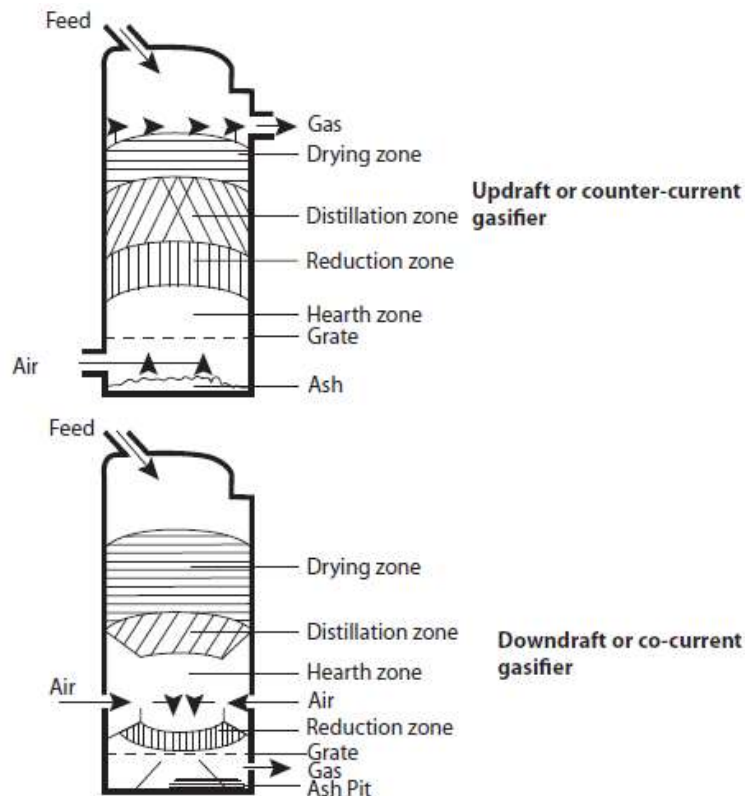


Figure 1.3. Fixed-bed gasifiers: Updraft and downdraft [16]

Downdraft gasifiers produce a hot (700–750 °C) tar-free gas. The descending bed is supported across a constriction known as a throat, where most of the gasification reactions occur. The reaction products are mixed in the turbulent high-temperature region around the throat, which aids tar cracking. Some tar cracking also occurs below the throat on a residual charcoal bed, where the gasification process is completed [15]. After cooling and cleaning the gas is suitable for use in internal combustion engines.

These small-scale gasifiers can produce power with the help of an internal combustion engine (Spark Ignition or Otto engines, or compression ignition or diesel engines). Otto engines can be solely fed with produced gas whereas diesel engines must be fed with mixtures of diesel and product gases, something that is under research at the moment.

Fluidized-bed reactors are the only gasifiers with near isothermal operation. The fluidizing material is usually silica sand, although alumina and other refractory oxides have been used to avoid sintering, and catalysts have also been used to reduce tars and modify product gas composition. A typical operating temperature for biomass gasification is 800–850 °C. Some pyrolysis products are swept out of the fluidized bed by gasification products and have to be further converted by thermal cracking in the freeboard region or downstream reactors. Loss of fluidization due to bed sintering is one of the commonly encountered problems depending on the thermal characteristics of the biomass ash. Alkali metal compounds from the biomass ash form low-melting eutectics with the silica of the bed inventory.

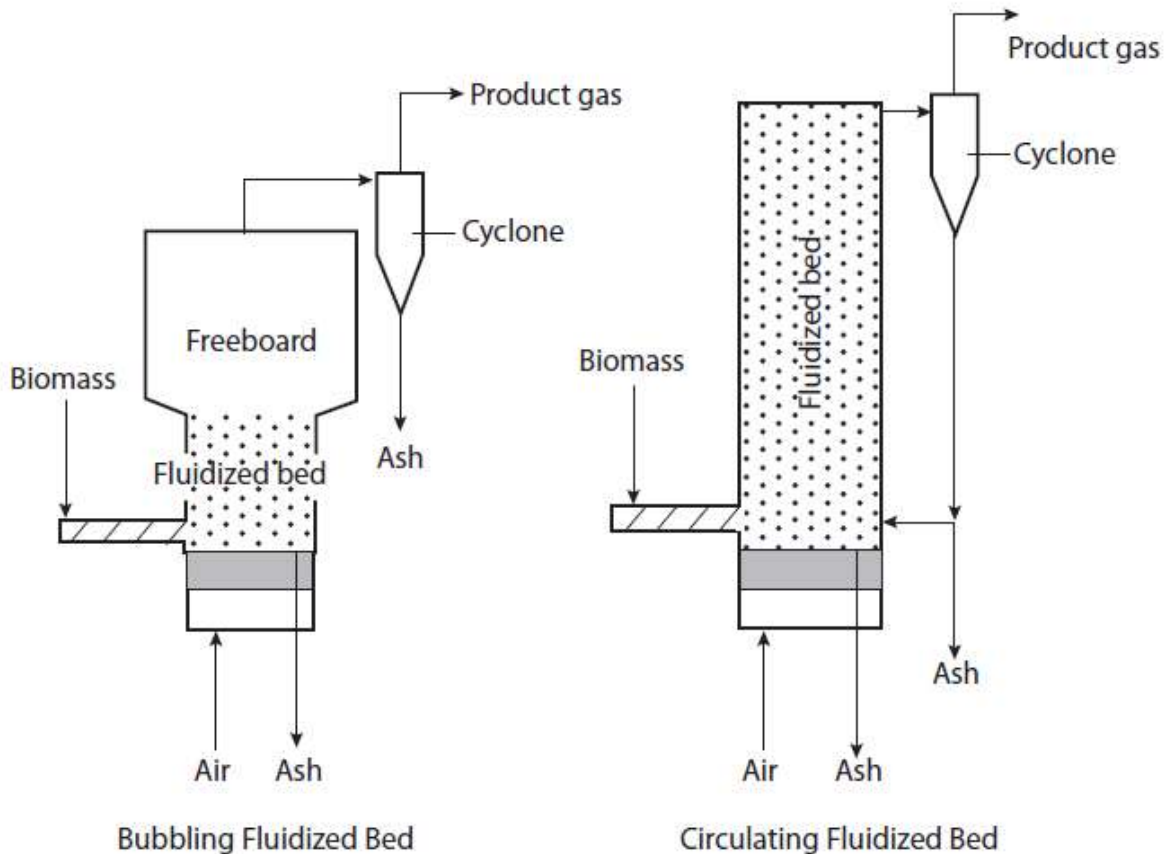


Figure 1.4. Principle of bubbling and circulating fluidized bed [13]

This results in agglomeration and bed sintering with eventual loss of fluidization and proper operation of the reactor. Fluidized bed gasifiers have the advantage that they can readily be scaled up with considerable confidence in comparison to fixed-bed reactors. Fluidized beds provide many other features not available in the fixed-bed types, including high rates of heat and mass transfer and good mixing of the solid phase [17]. In circulating fluid-bed gasifiers the fluidizing velocity in the circulating fluid bed is high enough to entrain large amounts of solids with the product gas (Figure 1.4). These systems were developed so that the entrained material is recycled back to the fluid bed to improve the carbon conversion efficiency compared with the single fluid-bed design.

Although minerals (Ca, S, Cl, K, Na) positively catalyze reactions of combustion and gasification [18, 19], agricultural residues and energy plants tend to cause serious erosion and depositions of ashes at higher temperatures [20-22] associated with high levels of chlorine and alkalis. The alkalis are generally volatile, and at elevated temperatures react toward chlorides [23], which cause corrosion on heat-transfer surfaces. Erosion can be caused by molten salts [24], alkali chloride, or so-called active corrosion by chlorine (chlorine-induced active corrosion) [25-27]. The mechanical erosion of the pipes can be caused either directly by the impact of the particles on their walls either either by the depositions of various chemical compounds (e.g. molten ash). The depositions lead to the deterioration of the pipes material properties. For example they reduce the hardness of the pipes.

In the temperature range of fluidized-bed gasification reactors, the ash-derived alkali metals create operational problems due to the formation of molten salts and oxides (rust), namely (1) their reaction toward alkali silicates that melt at temperatures even below 700 °C, depending on their composition [2], and (2) the reaction Ca/K and S to sulphates and sulphides. Increased proportions of melt cause agglomeration of particles and finally loss of fluidization.

**Table 1.1.** Composition of the produced gas for gasification at different type reactors [8]

Process	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	HHV (MJ/m <sup>3</sup> )	Gas Quality	
							Tars	Particles
Fluid bed/air	9	14	20	7	50	5.4	Average	Poor
Updraft/air	11	24	9	3	53	5.5	Poor	Good
Downdraft/air	17	21	13	1	48	5.7	Good	Average
Downdraft/oxygen	32	48	15	2	3	10.4	Good	Good
Twin bed	31	48	0	21	0	17.4	Average	Poor
Pyrolysis	40	20	18	21	1	13.4	Poor	Good

### 1.3.3. Thermodynamics of biomass gasification

To better understand the process of biomass gasification, simulation processes are commonly used; those are based on the principles of chemical thermodynamics. The thermodynamic models are straightforward applied since they can be used to predict the composition of product gas regardless of the gasifier design under study, but they diverge from reality due to the assumption that the system reaches chemical equilibrium, which in fact is generally not the case. Examples of thermodynamic models are described in the works of Schuster et al. [28], Li et al [29], and Mathieu and Dubuisson [30].

The overall process of gasification can be divided into three stages performed sequentially [31]: the first is the direct drying that occurs up to 280 °C, followed by the second step, pyrolysis between 280–500 °C where the thermal degradation of biomass results in volatiles, tars, and char. This pyrolysis step proceeds rapidly at high temperatures and increased heat-transfer rates of a fluidized bed. In the third stage, the pyrolysis gas and tars react according to the main reactions of gasification with the char in the so-called heterogeneous reactions (Table. 1.2).

**Table 1.2.** Gasification reactions

<b>Exothermal reactions</b>			
$C_{(s)} + O_2 \leftrightarrow CO_2$	$\Delta H_R = -393 \text{ kJ/mol}$		Eq.1-1
$C_{(s)} + 1/2O_2 \leftrightarrow CO$	$\Delta H_R = -110 \text{ kJ/mol}$		Eq.1-2
$H_2 + 1/2O_2 \leftrightarrow H_2O$	$\Delta H_R = -242 \text{ kJ/mol}$	Oxidation	Eq.1-3
$CO + 1/2O_2 \leftrightarrow CO_2$	$\Delta H_R = -283 \text{ kJ/mol}$		Eq.1-4
$C_{(s)} + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	$\Delta H_R = -75 \text{ kJ/mol}$	Methane formation	Eq.1-5
$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$	$\Delta H_R = -42 \text{ kJ/mol}$	Water Gas Shift	Eq.1-6
<b>Endothermal reactions</b>			
$C_{(s)} + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	$\Delta H_R = +173 \text{ kJ/mol}$	Boudouard	Eq.1-7
$C_{(s)} + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	$\Delta H_R = +132 \text{ kJ/mol}$	Steam char reaction	Eq.1-8
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	$\Delta H_R = +206 \text{ kJ/mol}$	Methane reforming	Eq.1-9

It is common to consider char as graphite ( $C_{(s)}$ ), which has clearly defined thermo-physical properties [32]. Given enough oxidant, gasification would result in the complete conversion of the pyrolysis products (tar) in gases. The conversion rate, however, depends on the type of reactor and chemical limitations of the reactions, and the final product also contains products of the pyrolysis step. In oxygen or air gasification the required heat for carrying out the endothermal reactions is provided by the exothermal reactions and the system is autothermal. This is not the case with steam gasification in which only endothermal reactions occur and heat has to be provided externally, usually in the form of hot-bed material from combustion fluidized bed.

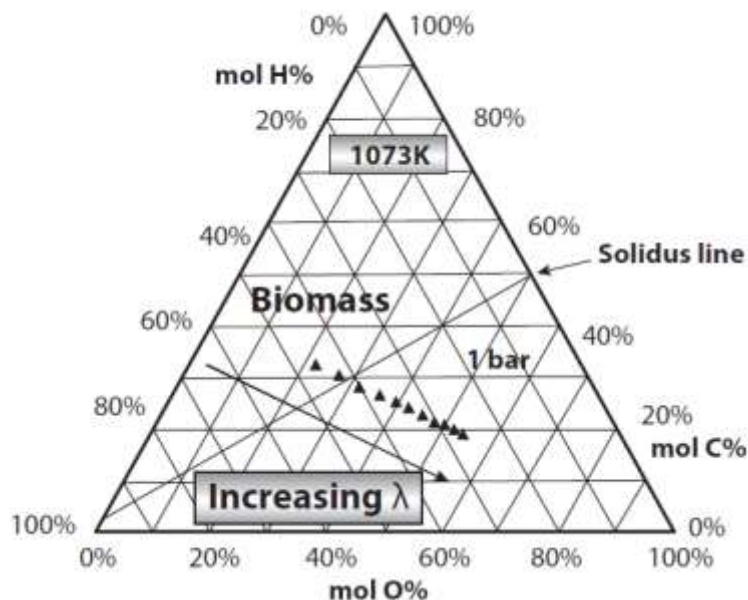


Figure 1.5. Carbon solidus line in a C-H-O for biomass [15]

The condition of chemical equilibrium for a given stoichiometry, temperature, and pressure is solved easily by applying the principle of minimization of Gibbs free energy for the mix of potential gases in the product; for example, using Lagrange multipliers and considering the Gibbs function of the reactants and products as a function of moles, with restrictions based on the atom balance.

Figure 1.5 shows the limit of carbon in a triangular phase diagram C-H-O, which was calculated on the operating parameters temperature gasification  $T_{gas} = 800$  °C and gasification pressure  $P_{gas} = 1$  bar. Above the line of solid carbon limit, the solid carbon is thermodynamically stable; that is, incomplete gasification is expected.

The composition of the syngas actually contains some unreacted char, methane from the pyrolysis step, and other hydrocarbons. So, to take into account this fact, the thermodynamic model needs to be corrected based on experimental findings. In the gas phase results presented in Figure 1.6, it is assumed that 15% of the biomass carbon is found in the remaining char, the  $CH_4$  content in the dry gas product is 5% v/v, while 5 gr/m $_N^3$  of tars escape with the product gas [33]. Tars in this study are represented only by the naphthalene, which is an essential ingredient of their composition [34, 35].

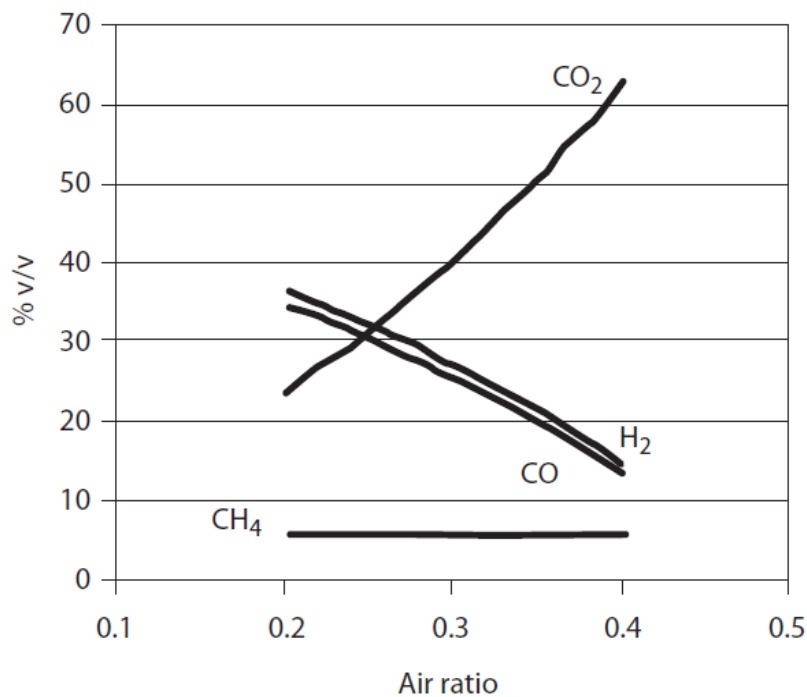


Figure 1.6. Dry and N<sub>2</sub>-free product gas composition (% v/v) prediction for air gasification vs. air, based on thermodynamics with an assumption of 15 % carbon in the char, 5 % v/v CH<sub>4</sub>, and 5 gr/m $_N^3$  of tars [4].

#### 1.4. Syngas quality for CHP systems

For larger power plant biomass (i.e. >20 MW<sub>e</sub>), the technology of IGCC can yield electricity efficiencies of up to 50% [6, 13, 36]. In this case the gas turbine fuel specifications have to be met. In smaller systems, gasification can be combined with any power generation technology using gaseous fuel: internal combustion engines, gas micro-turbines, and high-temperature

fuel cells. In those cases electrical efficiencies are lower (20%–30% based on the lower heating capacity of biomass gasified). Again, fuel specification of these prime engine movers has to be met according [37].

The major contaminants of the produced gas are tars, which are condensable heavy hydrocarbons of oxygenated organic nature produced mainly during the pyrolysis of biomass. According to a generally accepted definition, they are the set of organic molecules with molecular weights greater than that of benzene [38]. The formation of tars is complex and depends directly on the conditions in which gasification takes place, especially temperature, residence time, and the stoichiometry applied as well as the properties of the fuel that is used. Tar-related problems occur when syngas condensed into cold surfaces, resulting in deposits and clogging of pipes, surfaces, and equipment. Condensed tars form persistent aerosols are very difficult to break. Removal of tar from the gas before its use can be achieved by scrubbers, electrostatic separators, and by chemical or catalytic decomposition of tar to form other gases, inside the reactor gasification as well as downstream [33]. Table 1.3 presents estimates for the concentration of tar in the gasification gas by type of end applications, which are indicative limits of safety for normal function [39].

**Table 1.3.** Concentration limits for safe operation of tar per application [39]

<b>Application</b>	<b>Maximum Tar Levels</b>
Internal combustion engines	<100 mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup>
Gas turbines	<0.5 mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup>
Compressors	50–500 mg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup>
	<0.2% v/v (olefins C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> )
Molten carbonate fuel cells (MCFC)	<0.5% v/v (aromatics)
	<0.5% v/v (polycyclic)
Solid oxide fuel cells (SOFC)	Equivalent to MCFC for higher HCs
Phosphoric acid fuel cells (PAFC)	<0.5% v/v (olefins C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> )

## 1.5. Novelties addressed in this work

The present study will investigate biomass gasification in circulating fluidized beds. In particular, it will focus on subjects regarding: 1) gasification of new species of herbal biomass, 2) the solving of problems that arise from the formation of agglomerates and 3) the reduction of the produced tars with catalysts inside the fluidized bed.

Initially, in order to perform a correct and successful research, a pilot circulating fluidized bed was designed and constructed. This particular experimental facility operates at atmospheric pressure and the oxidizing medium was air.

Taking as a fact that a gasification unit can be a basic element of an advanced biorefinery, herbal residues were tested, along with new species of energy crops. Every fuel to be tested was chosen mainly because they thrive in the Mediterranean area. Sunflower and jatropha seeds residues after the extraction of their oil and two energy plants, cardoon and willow were tested. Both the two residues and cardoon's gasification in a fluidized bed is

attempted for the first time. This alone can be considered an innovation for the present dissertation.

The only fuel, with which several difficulties were encountered, in order to successfully gasify it, was cardoon. For this particular fuel, gasification trials with air as oxidizing medium and olivine as inert material were initially attempted. Unfortunately, this was not possible, because at 750°C a fluidization loss was caused. Subsequently, a new trial in the experimental facilities of Delft University was performed. This unit has many similarities with facility developed during the present Phd dissertation. The trial was carried out with oxygen/steam as oxidizing medium and magnesite as inert material. Nevertheless, the agglomeration problem and the consequences of defluidization were not solved. In a 760°C temperature defluidization was observed again. Quite remarkably, tar concentration during this trial was very high. This is attributed at a great extent to the low temperatures in which the trial was performed. In 700°C the produced tars concentration was 134g/m<sub>N</sub><sup>3</sup>, which is ten times higher than the concentration measured in the trial performed with air. However, by studying the literature, the following conclusion can be derived: tar concentration levels are much higher in O<sub>2</sub>/steam gasification compared to when air is used. Siedlecki [40] carried out trials in the experimental facility in Delft with miscanthus and O<sub>2</sub>/steam as oxidizing medium and tar concentration levels were approximately 20g/m<sub>N</sub><sup>3</sup>. A similar experimental series was conducted by Meng [41], who measured the produced tar concentration at approximately 12 g/m<sub>N</sub><sup>3</sup>.

Because cardoon is an energy crop which is abundant in Greece, the solving of this problem was considered as a challenge. Initially, leaching of the fuel with water was considered. However the large cost of such a procedure in an industrial and not lab scale was an obstacle. For this reason a new fuel mixture of cardoon with giant reed was created. Giant reed is an energy crop which also thrives in Mediterranean countries and has similar properties to cardoon. The trial was conducted with air as an oxidizing medium and olivine as inert material. During the experiment which lasted five hours, no agglomeration problem was observed until the temperature of 800°C. As it was mentioned above cardoon gasification trial by itself is an innovation as well as the solving of the agglomerates formation problem.

A serious issue, not only for the present dissertation, was the reduction of tar concentration. Having as a reference Devi's study [42], who performed small lab scale experiments with calcined olivine in order to investigate the catalytic properties regarding tar reduction, a similar experimental series was carried out in pilot scale. At the same time the affect of calcination time along with the process temperature was investigated. For the first time, the impact of calcination in the mechanical properties of olivine particles was studied. The results were very encouraging. In the trials which took place with calcined olivine, tar concentrations up to 80% less than those for sand or olivine were measured. The calcined olivine trials in pilot scale are yet another innovation for the present work.



## **2. Challenges arising from the gasification of biomass in fluidized beds**

### **2.1 Agglomeration Phenomena**

In this chapter the problems that occur because of the emergence of agglomerates during the thermochemical conversion of biomass gasification in fluidized bed reactors are going to be presented. As well finally, the experimental procedure employed during the present dissertation will be presented, along with the process through which the resolve of potential problems was attempted.

The causes behind agglomerate formation are even today largely unknown. Alkali compounds, mainly potassium oxides ( $K_2O$ ) and sodium oxides ( $NaO$ ), as well as sulfur (S) compounds (although it exists in lower proportion in biomass compared to coal) form fusible compounds with  $CaO$  and  $SiO_2$ . The fluidity loss mechanisms are still under scientific research, which aims to achieve good operation of a fluidized bed facility utilizing biomass. From the studies carried out so far, is derived the conclusion, that the most reliable method for evaluating the behavior of a fuel in a fluidized bed is its use at a similar lab facility. Between small experimental and industrial scale many differences exist (mainly in the field of hydrodynamics). Nevertheless, the fluidity loss temperature can be determined with satisfactory precision.

The two main mechanisms responsible for agglomerates emergence in fluidized beds that process solid fuels are, according to Skrifvars et al [43]: (a) the partial ash melting which leads to viscous flow sintering (melt) and (b) the chemical reaction between the particles.

The partial ash melting with viscous flow sintering is the mechanism that appears in silicate salts, where viscous liquid phase is formed when silica ash or even silica sand particles adsorb the alkalis that are in the air phase and create alkaline silica salt with low melting point [43-45]. The viscosity of the melt can be of such tense, that when the temperature is decreased at the theoretical solidification temperature levels, the phase of the melt remains glassy. The viscosity of the glassy phase is a function of the chemical composition, the temperature and the time and it has been proved that it controls the “neck” mechanism between the particles.

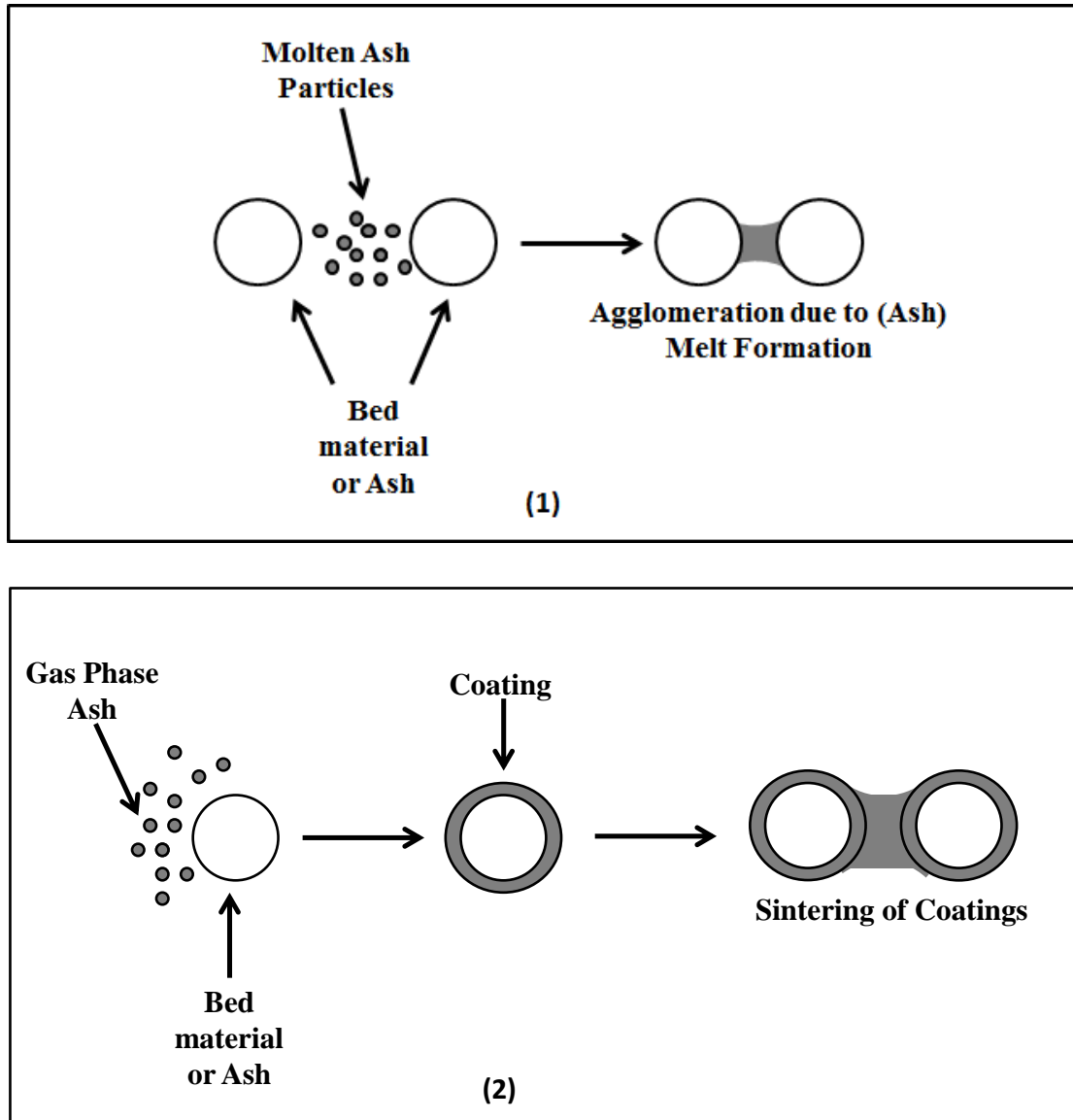


Figure 2.1. Agglomerate formation mechanisms [46]

The agglomerate formation through chemical reaction mechanism takes place when the particles react chemically with the ash in order to form a compound which can possibly create a “neck” between the granules, without the existence of a melted phase. This mechanism explains the agglomerate formation during coal combustion with high sulfur content in a limestone particles or dolomite bed, where calcium oxide (CaO) originated from calcium carbonate reacts with sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) which is contained in exhaust gases (desulfurization process).

Visser et al [46] suggested two agglomeration mechanisms: (1) agglomeration due to melt and (2) agglomeration due to coating. These two mechanisms agree with the generalized mechanism suggested by Skrifvars [43] as previously described. In both cases agglomeration is accomplished through the creation of a “neck”, as depicted in Figure 2.1. In case (1) the “neck” is formed by molten ash which falls onto a granule and acts as glue, while in case (2) the surface of the granules is covered by melt and the agglomeration is a result of the minimization of the surface tension between the granules that come into contact, under

specific critical conditions (temperature and coating thickness). Generally, the existence of granules melts and agglomerates, disrupts the uniform mixture of the bed and consequently creates high temperature areas. In these temperatures, melt formation is accelerated and agglomeration can continue with both mechanisms. The thickness of the coating depends on its addition rate and its brittleness degree [47].

### **2.1.1. Main findings regarding the formation of agglomerates derived from trials**

Until 2007 many experimental works were carried out regarding the study of the formation of agglomerates, as well as the violent loss of fluidization during gasification (or combustion) processing of biomass and coal in both lab and pilot scale. Specifically, Ergundenler, Ghaly, et al [44, 48, 49] investigated the tendency towards agglomerate formation during the combustion of straw in a fluidized bed for various fuel supplies, as well as different ash content in silica and alumina sand.

Dawson et al [50] mentions that molten calcium oxides and aluminosilicates were conglutinated in the surface of particles of the inert material resulting to defluidization. This was observed during the combustion of bituminous coal in a lab scale fluidized bed reactor. Manzoori et al [51] verified during his experimental series with low rank, high sodium and high sulphur bituminous coals which led to the formation of a coating rich in sodium chloride (NaCl), calcium and sulphur oxides in the surface of the bed material particles. Lin et al [52] conducted experiments of straw combustion in a small fluidized bed reactor (height: 1m, internal diameter: 60mm), using silica sand as inert material aiming to the formation of agglomerates.

Öhman et al [53] thoroughly investigated the agglomerate formation mechanism by carrying out controlled defluidization trials in a small scale fluidized bed. Process temperature was controlled by external electrical resistances. The same scientific team (Öhman et al) [47] tested the combustion and gasification of different biomass materials in a fluidized bed reactor and came to the conclusion that the agglomerates formed in both processes were exactly the same.

Brus et al [54] found out that the main mechanism behind agglomeration is the development of viscous melt. This particular conclusion was confirmed by Öhman et al [55], who observed that the addition of kaolin increases the agglomerate emergence temperature, due to the appearance of less fusible compounds.

The two doctoral dissertations [56, 57] carried out in the laboratory of Steam Boilers and Thermal Plants included experimental gasification trials in a small scale bubbling fluidized bed. Three different kinds of biomass from the Mediterranean region were examined regarding their tendency towards agglomerates formation. In particular olive kernel residues, straw and sorghum were studied. The trials were carried out for every fuel with two different bed materials, silica sand and olivine. The fuel with the lowest temperature of fluidity loss was straw with silica sand as bed material. On the contrary, olive kernel residues presented the highest defluidization temperature when olivine was used.

After the completion of the experimental trials, samples were collected and sent for electronic microscope analyses (SEM). These analyses showed that straw and sorghum ashes have high ash content.

Kuo et al [58] conducted experiments with agricultural residues in a silica sand bed, in order to investigate the way that agglomerate formation affects hydrogen production. After the completion of the experimental series it was concluded that the increase of the agglomerate size leads to loss of fluidization and subsequently to a sharp increase of the temperature, given the fact that the bed is now fixed. This change encourages the production of hydrogen.

The effect of the inert material particles size was also studied by Lin [59] in a silica sand bed with the presence of Ca and Na additives. It was found out that by increasing the concentration of sodium, the time needed in order to achieve defluidization is decreased (independently of the average particle diameter). It was also observed that when the fluidization speed is high ( $u=2u_f$ ) or the operating temperature is high enough, the effect of the inert material particle size is negligible.

Liu et al [60] studied the effect of heavy metals emissions during the combustion of urban wastes in small scale fluidized beds regarding agglomerates formation. The conclusion derived was that during defluidization these particular emissions were raised. Ma et al [61] conducted experiments studying the agglomerate emergence mechanisms during the effluent combustion in a bubbling fluidized bed. Thy et al [62] looked into the composition of the agglomerates created by agricultural biomass combustion in a mullite (porcelain) bed. In the surface of the bed material particles a coating of cement was noted, which later led to greater agglomerate formations and finally to loss of fluidization.

The role of ash particles size regarded to the formation of agglomerates was studied by Liu et al [63] in a small scale bubbling fluidized bed. They concluded that big particles ( $>10\ \mu\text{m}$ ) can behave as a neck for the formation of agglomerates, while small particles mostly contribute to the appearance of a coating on the surface of the particles.

### **2.1.2. Experimental investigation of the tendency towards agglomerate formation in circulating fluidized beds**

Inside circulating fluidized beds higher speeds are developed compared to those in bubbling fluidized beds. This results to more intense mechanical deterioration of bed materials particles in this fluidization area [64]. Nevertheless, at the same time, high speed causes very high shear stresses on the surface of the particles which results to a big delay of the violent loss of fluidization phenomenon in comparison with bubbling fluidized beds [65]. Friction forces developed between the particles and the reactor's wall differ greatly between these two regions [64]. In Table 2.1, the main differences between the two fluidization areas are presented. These differences between the two reactor types led the scientists to the conduction of trials in order to investigate the mechanisms behind agglomerate formation in circulating fluidized beds.

Most of the trials carried out until today are regarded with the process of combustion. This is completely excused as in the last decades circulating fluidized bed technology has been largely utilized in the field of electricity production. Departments of major industries (e.g. ALSTOM or FOSTER WHEELER) focus on the design of fluidized beds and the optimization of their operation. The scientific community attempts to address issues like

agglomerate emergence, aiming to increase the efficiency of these units and at the same time to lower the maintenance costs from possible defluidizations.

**Table 2.1.** Differences Between bubbling and circulating fluidized beds

	<b>Bubbling Fluidization</b>	<b>Circulating Fluidization</b>
Particle history	Particles spend substantial time (minutes or hours) in main reactor vessel	Particles pass repeatedly through the recirculating system
Superficial gas velocity [m/s]	0.5 – 1.5	3 – 8
Net circulation flux of solids [kg/m <sup>2</sup> s]	0.1 -5	10 – 100
Voidage $\epsilon$	0.5 – 0.6	0.8 - 0.9
Gas mixing	Substantial axial; complex two phase behavior	Some gas downflow near walls typically results in intermediate gas mixing

In the paragraphs below follows a series of examples of experimental studies – most of which focus on the combustion process – in circulating fluidized beds.

The vanadium in the fuels ash along with the calcium contained in the bed material can create fusible formations, which can cause defluidization in the riser or block the loop - seal. These conclusions were extracted by Conn [66] who conducted combustion experiments with coke derived from petroleum in a fluidized bed reactor of 100 MW<sub>th</sub> power.

The temperature of the process along with the quality of the fuel directly affect the emergence of agglomerates as Manzoori et al [67] ascertained, by carrying out bituminous coal combustion trials with controlled defluidization in a small circulating lab reactor.

The tendency towards agglomerate emergence, along with the mechanisms that condition this kind of phenomena during the combustion of materials rich in sulfur in circulating fluidized bed boilers, were particularly studied by Anthony and Jia [68]. Two different inert materials, prone to form fusible compounds (along with the ash of the fuel), were used.

The restrictions on agglomerate formation was investigated by Davidsson et al [69] during the combustion of wood pellets and straw in a circulating fluidized bed. In a silica sand (or olivine) bed sulfur, ammonium sulfate and kaolin were added separately. It was noted that the greatest tendency towards agglomerate emergence appeared in both beds with the addition of ammonium sulfate. In the contrary, kaolin considerably increased the fluidization loss temperature.

Combustion experiments with a controlled loss of fluidization with various kinds of biomass and urban waste fuels, in a circulating reactor of 12 MW<sub>th</sub> power were done by Elled et al [70], using silica sand particles. The experimental results were compared to thermodynamic models.

Two different bed materials were utilized in a pilot scale circulating unit for the combustion of cotton by Liu et al [71]. It was noted that when alumina particles were used, no agglomerates emerged after 72 h of trials. In the contrary, when the experiments were carried out with silica sand, agglomeration was presented within the early hours. Similar biomass gasification trials were performed by Siedlecki et al [40] in a circulating reactor, using also two different bed materials: olivine and silica sand. In order to investigate the tendency towards agglomerates formation kaolin was added. It was noted that for both inert materials the agglomerates significantly reduced.

The role of ash derived from pulverized bituminous coal against the formation of agglomerates during the combustion of agricultural biomass was investigated by Barisic et al [72]. Trials in a circulating FB reactor of 1 MW power plant were carried out. It was observed that ash as bed material presented greater resistance against the formation of agglomerates in comparison with silica sand. Zabetta et al [73] investigated the tendency towards agglomeration during the mixed combustion of agricultural residues in an industrial scale circulating fluidized bed.

As it was mentioned above, all these trials (either small lab scale or pilot scale) of controlled defluidization, aim to the optimization of the operation of these units and at the same time to the minimization of the maintenance cost due to the violent loss of fluidity, also of plant availability. Bartel along with other scientists from TU Delft [74] tried to solve this problem by validly forecasting agglomeration.. The fast detection of the agglomerates was based on high frequency pressure switches (200 Hz). The state of a fluidized bed in a specific time interval can be determined by projecting the variables which compose the system, grouping them in n-dimension vectors. Then, the aggregated intervals can be regarded as points in a single - dimension space and be depicted by a reconstruction. The validity of this method was verified by detecting the size change of the particles 30 minutes before a loss of fluidization occurred in a pilot circulating fluidized bed unit. The gradual change of the particles was observed mainly in the horizontal part of the L – valve and right on top of the distributor in the riser.

Siedlecki et al [40] performed biomass gasification trials in a circulating reactor, employing two different inert materials, olivine and silica sand. Attempting to investigate the tendency towards agglomerate formation kaolin was added. The result was that for both inert materials the amount of agglomerates was considerably decreased.

### **2.1.3. Trials regarding the tendency towards agglomerates emergence with biomass as fuel**

Biomass is a very promising alternative fuel that can be used as raw material for thermochemical processes in fluidized beds. The main disadvantage of biomass is its ashes high alkali content, which as it was mentioned before form fusible compounds when they contact the bed material particles. For this reason many scientists have looked into the tendency towards agglomerate formation when biomass as raw material is used, by performing controlled defluidization trials. The Figure 2.2 includes trials that were carried out up to this date for various kinds of biomass.

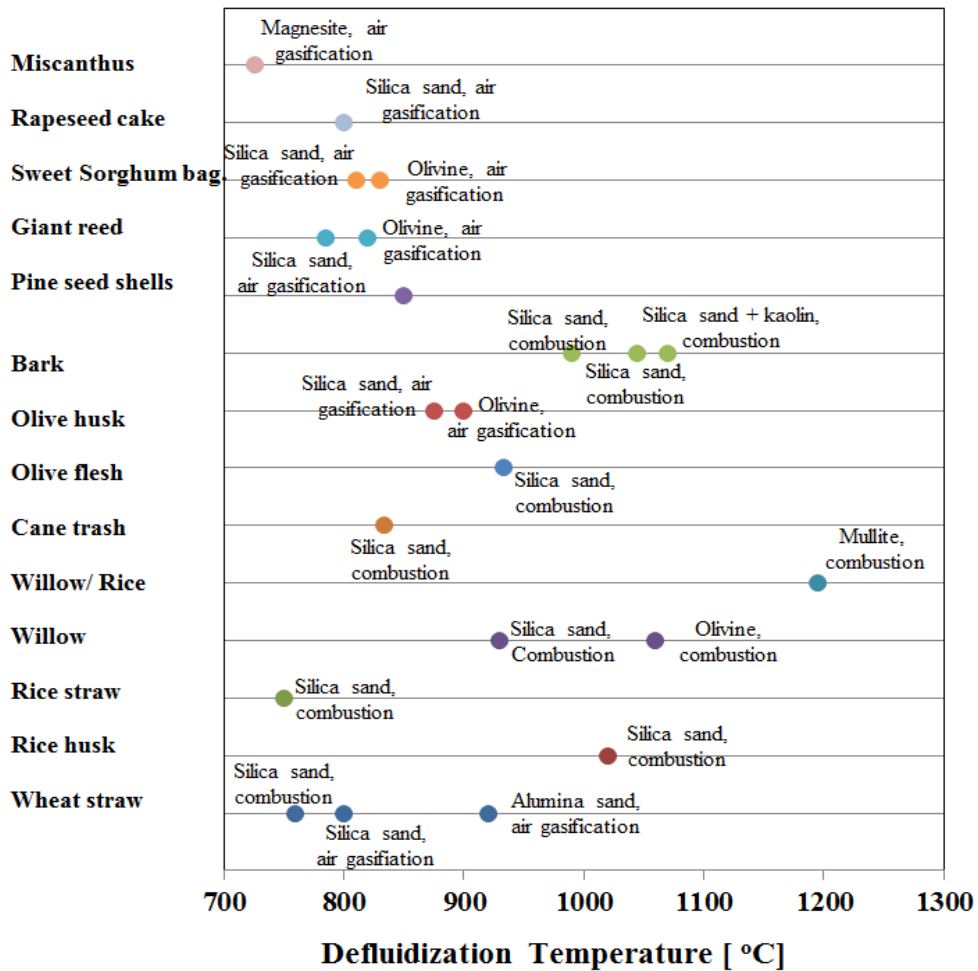


Figure 2.2. Controlled defluidization trials for various fuels. Data from [44, 48, 54, 62, 63, 75-82]

By studying the diagram which includes defluidization temperatures for the various fuels, many questions about what influences agglomerates emergence and through which mechanisms are answered. Silica sand was used as bed material for every combustion trial performed with willow bark. However, it appears that differences in defluidization temperatures exist. When during the trials, along with silica sand, kaolin was introduced [55] defluidization temperature considerably increased. This behavior is attributed to the high percentage of aluminum in kaolin's composition, which results to the creation of less fusible compounds with ashes inorganic elements. The other two defluidization temperatures came from trials during with identical conditions. The difference lies only in fuels moisture. It can be seen that for the trial which took place with the rich in moisture fuel [75], defluidizations temperature was lower compared to the case of the fuel with low moisture percentages in its composition [76], probably because the radiation heat transfer is increased.

At the same time, the way in which the bed material affects agglomeration emergence is depicted. It can be observed that trials for the same fuel and experimental conditions, present different defluidization temperatures, with the bed material being the only variable [78]. In the trials performed with olivine for various fuels, defluidization occurred in higher temperatures compared to the cases where silica sand was used [78]. This temperature

difference can be explained by the differences on the composition of the two bed materials. Silica sand is a material consisted mainly by silica dioxide ( $\text{SiO}_2$ ), while olivine contains silica in its composition in a much smaller amount. Silica can create fusible substances when it comes into contact with other inorganic compounds (mainly  $\text{CaO}$  and  $\text{K}_2\text{O}$ ), resulting to defluidization much easier than in the case of olivine.

#### 2.1.4. Prediction of the tendency towards agglomerate formation

The methods employed for studying of the tendency towards ash melting are the following [83, 84]: (1) elemental analyses of the inorganic ingredients of the fuels: (i) calculation of alkali or agglomeration indices, i.e. calculation of the alkaline earth oxides to alkaline oxides ratio, (ii) chemical fractionation [2] (2) direct determination of ash melting temperatures: (i) standardized ash melting analysis according to ASTM, (ii) phase balance (e.g.  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{K}_2\text{O}$  diagram), (iii) differential thermal analysis / thermogravimetric analysis. Nevertheless, reliable conclusions can be derived only by real gasification or combustion trials in a fluidized bed. Skrifvars et al [84] found out that controlled defluidization trials with a gradual temperature raise attributed the most reliable results, as the industrial process was better approached.

By using indices, i.e. quantitative ratio between alkaline earth oxides (calcium and magnesium) and alkaline metal oxides (potassium and sodium) [85] (alkali agglomeration index), a rough estimation of ash behavior towards agglomerate formation is given. This is because the oxides are not taken into account separately but as a group [83, 84]. Other ratios that quantify ash behavior are the alkaline metals to chlorine ratio and that of alkaline metals to chlorine and sulfur, elements that aid to the removal and release of alkali from the fuel. Chemical fractionation of fuels, as described in studies [11, 86, 87], aims to the investigation of how the inorganic components of the fuel are linked, information that is not available from the regular chemical analyses. The changes that occur during its reaction are relevant with the way that its elements are connected. The process of chemical fractionation employs solvents with increasing acidity (decreasing pH) for the washing of the same sample in three successive steps. Through this process four samples are received, which are later analyzed with ICP/AES or XRF for the determination of their inorganic ash elements content. The elements dissolved in the two lesser acidic solvents (water and acetic ammonium) are more possible to pass to gas phase during thermochemical conversion. The elements that dissolve in hydrochloric acid are usually carbonates and sulfides. Chemical fractionation helps to discriminate alkali compounds to siliceous and carbonate, or if they are free, in metallic form (e.g. volatiles). This method offers a way to interpret the bonds of biomasses inorganic components, e.g. siliceous salt, oxides, sulfuric salt, etc. Nevertheless it has not yet been standardized and remains a qualitative method. The difference between the less and more soluble alkali compounds produces data about ash behavior during devolatilization that takes place in a gasification or combustion process.

Standardized lab ash analysis methods (e.g. determination of melting temperature according to ASTM) are not precise indicators for estimating the tendency towards agglomerate formation [84]. The main drawback of these methods is that lab produced ash is different from the ash produced in real processes and especially the ash melt (slag). Also,



agglomeration is affected by other factors e.g. heterogeneous reactions between produced gases and ash, alkali condensation in flying ash particles and bed granules, homogeneous reactions during the gas phase and granule collision. This stands in particular for biomass based systems in gasification / combustion fluidized beds that use silica sand, which can take part in reactions with ash if the temperature in some places (hot spots) surpasses sand melting temperature. However, standardized methods are successfully employed for deposit and corrosion predictions in systems where the formation of viscous melt isn't usually the case. For example, during coal combustion in a dolomite bed, the appearance of viscous melt is unlikely, while any agglomerate will emerge because of chemical reactions between fuels sulfur and bed material. An extensive description of these standardized trials is presented in L. A. Hansen's dissertation [88].

The estimation of the chemical phase balance is employed in order to determine the chemical interaction between the ash and the bed material in fluidized bed units, as an approximate estimation of the tendency towards ash melting. The interactions of the bed material with fuels ash determine whether the fuels will form agglomerates or deposits on the gas pipes after their cooling. In most of the works mentioned before, ash behavior was assessed by thermodynamic multicomponent multiphase equilibrium analyses as a supplement to the experimental investigation of gasification and combustion. In previous studies [89, 90] predictions about the behavior of ash melting in a fluidized bed gasification for different kinds of biomass fuels are presented. The most important restriction regarding the modeling in this case is the residence time interval, because the assumption of chemical balance is based on infinite residence time intervals for all systems components.

In this PhD dissertation Bartels M [91] presents a method that leads to valid predictions regarding agglomerate emergence. The detection of the agglomerates is based on pressure variation, caused by the gradual increase of the number of particles within the bed. This technique demands high frequency pressure switches.

Trial conduction along with thermodynamic analysis of the system in combination with the use of electronic microscopy with chemical microanalysis (SEM/EDS) of the agglomerates, gives the whole image of the phenomena that occur in fluidized bed facilities that utilize biomass fuels.

### **2.1.5. Countermeasures against melt and agglomerate formation**

The main method for avoiding agglomerate formation is adding a third bed material which interacts with fuels ash. As a result, features like melting point, cohesion and surface tension of the melt are changed. In particular, the various bed additives can have the following results: (i) Natural melt adsorption in the porous of the material, (ii) Chemical alkali metal adsorption into stable compounds with high melting points and (iii) Pulverization, which makes the coating of the bed material with melt more difficult.

In Table 2 some fluidized bed additives are presented. Kaolin binds alkalis in neutral compounds. Magnesium oxides probably change the viscosity of the melt. Gibbsite breaks down to very thin and porous particles of  $Al_2O_3$ , which bound the alkalis. For dolomite, which is known for its ability to break down heavy hydrocarbons (tars) and reduce ammonia ( $NH_3$ ),

it has been proven that it reduces agglomerates formation from the bed materials granules during the combustion of straw. Additionally, it is a very cheap material

**Table 2.2.** List of possible additives which prevent agglomerate formation

Effect	Additive	Composition
Natural adsorption	Limestone	CaCO <sub>3</sub>
	Dolomite	CaO.MgO
	Magnesite	MgO
	Gibbsite	Al(OH) <sub>3</sub>
Chemical adsorption	Coal ash	Al <sub>x</sub> Si <sub>y</sub> O <sub>z</sub>
	Aluminum silicate	SiO <sub>2</sub> 7.0 – 10.0%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 81.5-88%
	Bauxite	SiO <sub>2</sub> 92%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5%
	Silica rich soil	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .(SiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
Pulverization	Flying ash	Al <sub>x</sub> Si <sub>y</sub> O <sub>z</sub> , CaO/MgO, κλπ
		CaCO <sub>3</sub>
		CaO
		MO
		CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
		CaO.MgO

Except from the addition of materials in the fluidized bed, some other measures are also suggested for avoiding agglomeration [92]:

- Careful harvesting, reduction of pesticides that contain chlorine use.
- Pretreatment of the fuel (homogenization, washing).
- Mixing of fuels that contain high alkaline metals proportions in their ash with coal. The reason behind this approach is that biomass alkalis are bound by aluminum silicates contained in coals ash. In the contrary, the combination of high alkaline metal content fuels with high chlorine content fuels is destructive, due to chlorines ability to activate alkalis in general. The same applies for the combination of high alkaline metal content fuels with fuels rich in sulfur, because of the possibility of deposit formation. The mechanism seems to be KCl condensation which reacts with SO<sub>2</sub> in order to form KSO<sub>x</sub>.
- Control of the fluid dynamic characteristics (good mixture of the particles, stable and uniform temperature field mainly during load variations).
- Removal of bed material during the operation with simultaneous addition of new material.
- Reduction of the residence time of very small particles. These particles have a wide specific surface, fact which generally favors relevant phenomena, e.g. attractive forces that overpower gravity and inertia forces. Additionally, volatile alkalis tend to concentrate in smaller particles surface through condensation and adsorption.

## 2.2 State – of – the – art – in biomass gasification

Several attempts to reduce tar production have been mentioned occasionally in the bibliography. Every investigation, current or past, aims to the development of an effective method to reduce tar levels with low costs and high efficiency. This method should not have a negative effect to the quality of the produced gas. Two categories of methods exist, depending on where the reduction of tar concentration occurs. When tar treatment takes place inside the

gasifier, the method is called primary and when the process is carried out outside the reactor, secondary. Subsequently, the two methods are described, with particular emphasis on the primary methods.

### 2.2.1 Secondary methods

Secondary methods are used for product gas processing in both high and low temperatures. Their general principle is presented in Figure 2.3. These methods can include either chemical or natural processes, like the following:

- Thermal or catalytic tar cracking
- Mechanical methods as the use of a cyclone, ceramic filters, or electrostatic filter, etc.

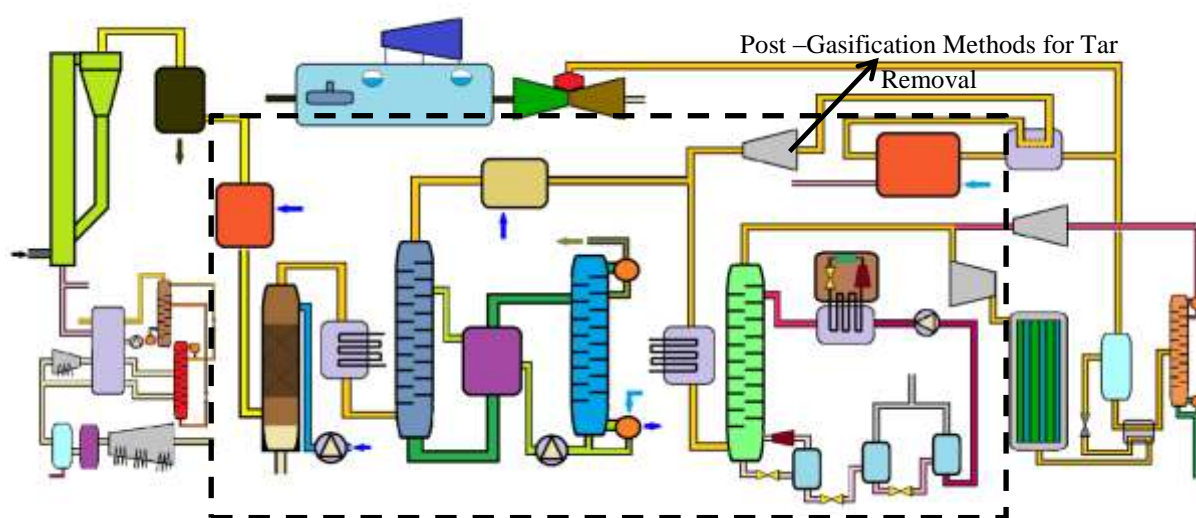


Figure 2.3. Tar reduction secondary methods basic principle

Although those methods are efficient enough, in some cases their cost is not viable. It is reported in many cases that those particular methods have higher efficiency in ammonia cleaning [93, 94]. Syngas production with low tar levels demands a complex combination of processes. Narvaez et al [95] reports that a three – step process could produce syngas with very low tar concentration. In the works of Milne et al [12] and Neeft et al [10] every existing and under investigation secondary method is mentioned.

### 2.2.2 Primary methods

Primary methods are the processes that are carried out inside the gasifier, in order to avoid tar production (or conversion). In Figure 2.4 their basic principle is presented. Usually, these methods aim to reduce secondary techniques. In this chapter will be reported the catalysts developed or investigated for tar reduction inside the gasifier.

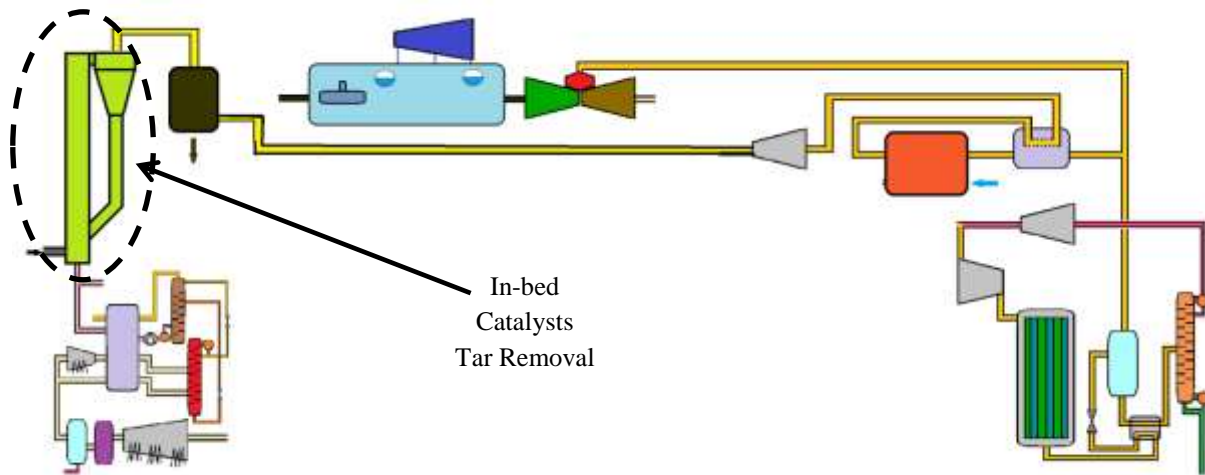


Figure 2.4. Tar reduction primary methods basic principle

In this category belong bed materials with catalytic properties (dolomite, olivine, etc) for the reduction of the tar levels or catalysts that were developed and subsequently investigated regarding their behavior as bed materials of a fluidized bed.

The tar reducing ability of five different materials was investigated by Simell et al [94]. In particular, trials were performed in a small lab scale fluidized bed with dolomite, siliceous alumina, dolomite immersed in iron, iron particles and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst as bed materials. It was noted that maximum tar cracking occurred when Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was used as bed material. Dolomite has pretty good catalytic properties, but needs to be calcined first.

Rapagna et al [11] investigated the effect of two catalysts based on nickel, as well as the catalytic properties of thermally treated dolomite. The experimental trials showed that the two catalysts can limit tar rates satisfactorily. Nevertheless, the problems that arise by the carbon coating created on the surface of the catalysts, renders their industrial utilization impossible.

Dolomite is perhaps the mostly studied about its catalytic properties material. Karlsson et al [96] reports the successful operation of an advanced combined cycle system with gasification (Integrated Gasification Combined Cycle) with the introduction of dolomite as bed material. Tar concentration was measured in pretty low levels, 2 g/m<sub>N</sub><sup>3</sup> for light tars and 200 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup> for aromatic compounds with molecular weight higher than that of naphthalenium. The use of dolomite as bed material inside the gasifier can reduce the amount of tars into the 1/3 of the initial concentration (without dolomite), as it was reported by Corella et al [97]. This scientific team from the Complutense University of Madrid has performed several trials with dolomite. Narvaez and Corella [98] recommend the use of calcined dolomite, in a proportion of 1 – 5 % wt of the incoming biomass, for the improvement of the produced gas quality. From the experiments the conclusion was derived that tar reduction can be achieved to a percentage of 40% (compared to the case that no dolomite was used) for 3% of calcined dolomite in terms of fuel feed.

Every work during which calcined olivine was used led to the conclusion that this particular material is very effective as far as tar reduction is concerned. However, at the same time, several disadvantages arising from its use were observed. The fact that it's a very soft material creates problems due to the mechanical wear of the particles. An alternative solution

is the use of olivine particles instead of dolomite. Olivine is a natural mineral rich in magnesium, iron and silica content. Its main advantage is its good mechanical properties, which result to less particle wear in comparison with dolomite or silica sand. Rapagna et al [99] investigated the catalytic activity of olivine and observed that this particular material is suitable for tar reduction and its properties are comparable to dolomites. In the same work [99] it is reported that the percentage of tar reduction reached 90% ( $4 \text{ g/m}_N^3$  from  $43 \text{ g/m}_N^3$ ) compared to the proportion of produced tars when silica sand was used as bed material. Rosen et al [100] through the trial they carried out noted the suitability of olivine as a bed material for gasification under high pressure (10 bar).

Mudge et al [101] investigated the catalytic properties of carbonate alkali and nickel based materials that were developed in the lab, as bed materials in steam biomass gasification. Catalysts with nickel were proven to be very effective, by significantly increasing the efficiency of syngas production. Baker et al [102] studied a great number of catalysts ( $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCuMo/SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) for sugarcane and wood gasification with high pressure steam. Every trial took place in a small lab scale reactor aiming to syngas production with methanol and ammonia as final products. The behavior of every catalyst was satisfactory as the quality of the produced gas was high and the tar and char levels were reduced.

A large number of catalysts based on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and metal oxides such as  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MoO}_3$ , were studied by Yoshinori et al [103]. They were used as bed materials in small bubbling fluidized bed for wood gasification with steam. The product gas would be used for methanol synthesis. By using all these catalysts it was observed that the amount of produced gas was increased but its quality differed significantly, depending on the type of oxide used. The catalysts with  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CoO}$  and  $\text{V}_2\text{O}_5$  oxides produced large amounts of  $\text{CO}_2$ , while  $\text{CO}_2$  levels were decreased when catalysts with  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oxides were used. After the completion of the experiments it was ascertained that  $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$  catalyst is the most suitable for this particular process, as syngas with hydrogen to carbon monoxide ratio ( $\text{H}_2/\text{CO}$ ) equal to two (2) was produced.

Douglas et al [104] utilized potassium carbonate as bed material in wood gasification with steam. This process took place in a small scale bubbling fluidized bed and the trials temperature was  $750^\circ\text{C}$ . Tar reduction was significant (around 90%). It was also noted that potassium accelerates cellulose cracking during the thermal degradation of biomass.

Corella et al [97] carried out gasification trials with sawdust, introducing steam as gasification medium. The bed material used was a catalyst for catalytic hydrocarbon cracking in fluidized beds (Fluid Catalytic cracking). The catalyst was zeolite in an aluminosilicate cast. In low temperatures ( $750^\circ\text{C}$ ) a tar reduction of 20% was observed and accordingly 60% in high temperatures ( $850^\circ\text{C}$ ).

Hoffman et al [105] experimented on a bubbling fluidized bed gasifier with various kinds of agricultural biomass. During the experiments two different bed materials were used, olivine and silica sand. It was observed that with olivine tar levels in the syngas were significantly reduced in comparison with the experiment where silica sand was used.

As mentioned before, the behavior of all the catalysts in regards to tar reduction, ranged from good to exceptional according to the experimental trials. The main disadvantage of the catalysts based on various metallic oxides is their high cost.

Devi [42] in her PhD dissertation investigated the catalytic properties of natural and calcined olivine in a small scale bubbling fluidized bed. Olivine is a low cost mineral. Inside the bed individual aromatic hydrocarbon (naphthalene, toluene, and benzol) were entered. At the exit of the reactor a gas chromatographer was placed, in order to determine hydrocarbon concentration. When the trials were performed with calcined olivine, it was observed that aromatic hydrocarbon cracking reached 97%, compared to natural olivine. Before and after the end of the trials a large enough number of analyses were carried out in order to characterize the bed materials particles. In particular analyses with electronic microscope (SEM/EDS) and a Mössbauer spectroscopy were carried out. It was noted after their completion that olivine (fresh and calcined) is a non – porous material. The catalytic ability of calcined olivine is probably attributed to the presence of iron (Fe III) in the surface of the particles, something that doesn't appear in fresh olivine. Nevertheless, the trials didn't produce any answers regarding the mechanisms responsible for the catalytic abilities of calcined olivine.

Devi's trials were the basis for the calcined olivine experiments conducted during the present doctoral dissertation. The essential difference lies to the fact that these trials took place under real gasification conditions.

Koppatz et al [106] investigated the behavior of silica sand and olivine in a conjugate fluidized bed pilot unit for gasification of biomass with steam. It was noted that olivine drastically reduces the concentration of tars in the produced gas. Kirnbauer et al [107] studied the positive influence of the formed, rich in calcium, coating in the surface of olivine in the reduction of aromatic hydrocarbons. This calcium coating has catalytic effect in tar cracking and simultaneously favors the production of water gas shift reactions products. As a result, at the exit an increased hydrogen and carbon dioxide percentage was observed.

Virginie et al [108] looked into the catalytic properties of immersed in iron olivine for tar reducing in a small fluidized bed reactor for steam gasification. It was found out that not only tar percentage was reduced but also the quality of product gas was improved.

Swierczynski et al [109] tried using olivine impregnated in nickel for tar reduction in the product gas. The results were satisfactory, but the main disadvantage of this particular catalyst was its high production cost.

Berrueco et al [110] investigated the effect of the temperature and the bed material on the quality of syngas and the concentration of produced tars for two different kinds of biomass. The fuels were initially processed in a mild pyrolysis reactor at 270°C. The trials were performed in a pressurized fluidized bed (5 bar). It was observed that dolomite displays good catalytic properties for tar reduction.

Koppatz et al [106] investigated the behavior of silica sand and olivine in a conjugate fluidized bed pilot unit for gasification of biomass with steam. It was noted that olivine drastically reduces the concentration of tars in the produced gas. Kirnbauer et al [107] studied the positive influence of the formed, rich in calcium, coating in the surface of olivine in the reduction of aromatic hydrocarbons. This calcium coating has catalytic effect in tar cracking and simultaneously favors the production of water gas shift reactions products. As a result, at the exit an increased hydrogen and carbon dioxide percentage was observed.

### **2.3 Subject of the present doctoral dissertation**

Gasification of biomass is a promising process. When carried out in a fluidized bed reactor very good efficiency of gas production can be achieved. The need for further increasing the efficiency of the process, led the scientific community and the industry to seek the solution in circulating fluidized beds. This particular reactor type has the ability to operate for higher fuel supply in comparison with bubbling fluidized beds which have smaller footprint.

During this dissertation various kinds of agricultural biomass will be studied, in particular sunflower and jatropha residues, cardoon and willow. Data about the fluidized bed gasification of jatropha, cardoon and sunflower residues are either limited or non – existent (jatropha and cardoon).

The experimental trials will be performed in an atmospheric circulating fluidized bed and the gasification medium will be air. Though these experiments the behavior of the fuels for a range of supplies and temperatures will be studied, regarding the quality of the produced gas, as well as the tendency towards agglomeration. The last will be investigated in depth by lab scale trials in order to determine the ash melting temperature, which will be performed in the initial stages of the work. Then, the experiments which will take place in the pilot unit will be carried out with three different bed materials. The reason behind this approach is to determine which one presents the highest tendency towards agglomeration.

Another issue for this dissertation is going to be the reduction of the concentration of tars in the product gas. The three bed materials will also be studied in regards with their aromatic hydrocarbon reducing abilities. These materials are silica sand, natural olivine and calcined olivine. The calcination of olivine will be carried out in a high temperature lab furnace. After the completion of these trials, samples from the bed, the downcomer and the lower part of the second cyclone will be collected in order to perform SEM/EDS, XRF and TGA analyses.





## **3. Circulating Fluidized Bed Gasification Tests of Seed Cakes Residues after Oil Extraction and Comparison with Wood**

### **3.1. Introduction**

As it was mentioned in Chapter 2, the determination of defluidization temperature is very important for every fuel that is going to be used in a fluidized bed reactor. The determination of this temperature and the quality of the produced gas show whether a fuel can be used as feedstock for large scale industrial applications.

Biomass is a renewable energy source which has been traditionally used to produce heat by combustion. Lately, it has gained further interest due to the limitation of fossil fuel supplies and the demand for lower CO<sub>2</sub> emissions. Apart from direct combustion for power generation, biomass may be used for biofuel production through biological and thermochemical processing[41]. Liquid biofuels derived from oil crops via extraction techniques are considered as first generation biofuels, while bio-liquids produced from residues (such as seed cakes) after further pressing or thermochemical processing (pyrolysis or gasification) and Fischer – Tropsch are second generation biofuels. [111]. In this thesis three oil crops (sunflower, jatropha, cardoon) derived after oil extraction were gasified in a circulating fluidized bed and the results were compared with wood (willow) gasification. Despite the fact that the experimental campaign conducted with cardoon is presented in the next chapter, some of the properties of this plant are presented here, for completeness. In the following paragraph the properties of investigated biomass are presented:

**Sunflower:** Sunflower (*Helianthus annuus* L.) is an annual coarse, erect plant with a large flower head which belongs to the Asteraceae family [112]. Originated in North America, sunflower was introduced to Europe through Spain and nowadays, a large share of its worldwide production is in Russia [113, 114]. In addition, it is cultivated in Asia and Africa [112, 113]. It is tolerant to temperatures as low as -5 °C at cotyledon stage while freezing temperatures can destroy the plant at other stages. Although it is not drought-tolerant, it performs better at lower levels of irrigation compared to other crops and it grows in a wide range of soil types from sands to clays [112, 114]. Sunflower fears salty soil and its growth requires the use of fertilizers containing nitrogen, phosphorus and potassium. The plant can grow up to 1-3 m and its life cycle lasts about 120 days [115]. The sowing period starts at March or April and harvesting occurs at September or October, producing an approximate seed yield of about 3 ton/ha [114, 116]. Oil content of sunflower seeds is 40-50 % per dry mass [114, 117, 118]. The average plantation density is 40000 plants/ha [118]. Sunflower is a crop from which first generation biofuels can be produced, as it's a famous, edible-oil producer. The average productivity of oil extraction plants of sunflower seeds is 6300 Mt of worldwide oil per month and 5500 Mt of seed cake per month [119-121]. A power plant of 25 MWth capacity could operate by using these solid residues [119-121]. Current research focuses on energy and bio-fuels production from sunflower seed cake after oil extraction,

which is also used as livestock feed [118]. Seeds of non-oil varieties can be used for human consumption, while the plant itself can be used for fodder, silage and as a green manure crop. In addition to being an excellent food source, sunflower oil is also used in soap, lubrication and pesticide industry [114].

**Jatropha:** *Jatropha (jatropha curcas L.-JCL)* is a large shrub or small tree which belongs to the Euphorbiaceae family. It is native to Mexico and Central America, however it is also found in Africa and Asia after its distribution by Portuguese seafarers in the 16<sup>th</sup> century [122]. *Jatropha*'s adaptivity to a wide rainfall range, varying from 250-3000 mm per annum, is of great importance as it can be cultivated even at non-irrigated fields [120]. Furthermore, JCL is tolerant to high temperatures and has low nutritional requirements, apart from the restriction of it being cultivated in a soil pH below 9 [123-126]. The plant grows fast and its final height can be up to 8 m with favorable conditions or commonly up to 3 m [127, 128], while its life expectancy can be up to 50 years [125]. The seed yield ranges from 0.5 to 12 ton/ha per year and contain 30-35 % oil per dry mass, which is not edible due to the toxicity of JCL seeds [122]. Therefore, it can generally be described as a second generation crop. Planting density has been estimated from 2x2 to 5x2 m<sup>2</sup> per plant, the latter in order to ensure cultivation under mechanized practices [129].

*Jatropha curcas* tree is used for medical purposes such as skin diseases, rheumatic and muscular pains [130], or for its antibiotic activity [131]. Also, it opposes soil erosion, improves soil quality and acts as a live fence to protect gardens and crop fields from livestock or as a fire barrier [132]. Seed cake after oil extraction can be used as fertilizer, fuel and feedstock for biogas production [131]. Seed oil and oil extracts can be used as cooking and lighting fuel, bio-pesticide, biodiesel through transesterification, as well as in soap industry [132].

**Cardoon:** The possibility of using Cardoon for paper pulp production has been investigated in the past [133, 134]. The most important properties of any papermaking lignocellulosic raw material are the content in cellulose and the length of fibers [135]. The amount of cellulose determines the pulp yield. On the other hand the length of fibers is an important parameter for the quality of the pulp; it is directly related to the strength which dictates the final use. The length is proportional to lignin [135-138]. Cardoon fibers compared to trees such as *Eucalyptus*' have a similarity in cellulose amount which means an ease of pulping and low cost production. However, the length of *eucalyptus*' fiber is longer because it contains more lignin than cardoon's fibers. Therefore, a proposed pulp recipe would be to blend cheap cardoon fibers with plants which are used for years in pulp paper industry [135].

One of the first industrial uses of this crop was the oil extraction from its seeds, which represent a significant percentage of the total harvested dry biomass (13.2% of the seed), i.e. about 0.26 ton/ha [139]. Cardoon oil can be easily extracted by cold pressing (~20 °C). Comparing cardoon with rapeseed and sunflower, the seed of cardoon has a 25% of oil content; sunflower and rapeseed have 44% and 36%, respectively. The cardoon seed oil content is lower than that of the other two crops; nevertheless they all exhibit a similar fatty profile [140, 141]. A low cost biodiesel can be produced by esterification of these oils, provided cardoon growing has a low cost [142-144]. Because of its high cetane number,

cardoon oil can be as well used in either indirect injection diesel motors or in normal diesel motors as a mixture of diesel oil [133, 134, 137, 145].

**Willow:** Willow (genus *Salix*, Salicaceae family) is a perennial woody crop which is mainly distributed in temperate and arctic zones, basically in the Northern Hemisphere, but some species are also found in the tropical and subtropical zone [146]. Height of different willow species varies from a few centimeters for shrubs to 25 m for trees or even higher, up to 40 m [146, 147]. Willow is planted in rows in March-April and it is harvested every 4 years, between December and April [148]. Many types of soil are suitable for *Salix* cultivation, ranging from sandy to silt or clay loam with a pH range from 5.5 to 8.5, along with all the required nutrients to ensure optimal growth [149], estimated in [148] to be 3.5 kg N, 3.5 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and 3.5 kg K<sub>2</sub>O per tonne for two years after establishment and for the first two years after each harvest. High plantation density and rapid growth are the major advantages of cultivating willow. According to literature, an average yield of 10-12 ton/ha per year and a planting density of 10000-20000 trees/ha can be estimated [146-150]. Production cycle for willow species is 20-25 years [148]. Second generation biofuels can be produced by willow crops. Apart from biomass production, willow crops are widely used for reclamation of degraded areas, rhizofiltration, phytoextraction, phytostabilization, erosion control (wind and water erosion) and applications such as windbreaks, water breaks and snow fences [146, 151]. Until today, the cultivation of most energy plants aimed to their use either for heat or electricity generation through combustion, either for biofuels production through chemical or biochemical processes.

Although biomass combustion is mature technology that can be used for heat and power applications, this study focuses on the gasification technology because of the following advantages: it is more economic for power plants below 10 MW<sub>el</sub> therefore small decentralized systems or the product gas can be used to further synthesis additional second generation biofuels. In general, biomass gasification is a thermochemical process which converts biomass to a hot fuel gas or syngas, basically containing carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen and methane [113, 152]. The process takes place in a reducing atmosphere in the presence of air, oxygen and/or steam and can be either autothermal or allothermal, depending on the gasification medium [152-155]. Apart from the permanent gases referred, higher-molecular-weight organic compounds (tars) are produced, as well as a solid residue of ash and char [113, 152]. For air-blown biomass gasification, a higher heating value (HHV) of 4-7 MJ/m<sub>N</sub><sup>3</sup> is reported for the product gas, while for oxygen-steam as a medium, HHV usually varies from 10 to 18 MJ/m<sub>N</sub><sup>3</sup> [8, 113, 153, 154]. Syngas can be used for direct combustion in gas engines, methanol and hydrogen production or it can be converted to liquid hydrocarbons via the Fischer-Tropsch process [156].

In any case, regardless of the type of final product derived from the syngas, it has first to be cleaned from remaining particles, tars and subsequently the required H<sub>2</sub>/CO ratio has to be formed. Finally, after going through those stages, the gas enters the reactor where the final product with the much higher added value is produced.

Many technologies for biomass gasification have been developed so far. One of these is the fluidized-bed reactor in which, contrary to a fixed-bed reactor, a bed of solid material behaves like a liquid to enhance mixing and heat transfer phenomena, while preventing the

creation of hot or cold spots [157]. In order to achieve high solids conversion, it is necessary to extend residence time of particles inside the reactor. Circulating fluidized-bed (CFB) gasifiers do make that possible by capturing and recycling particles back to the riser, using a cyclone, a downcomer and a pneumatic valve. CFB reactors usually operate in the fast fluidization regime.

As circulating fluidized-bed technology is promising for scale-up, it is necessary to investigate the influence of different biomass feedstocks on syngas composition, gasification efficiency and tar yield. This work provides experimental data for two seed cakes, jatropha and sunflower, compared to woody biomass and particularly willow. Willow and jatropha are second generation biofuel crops, while sunflower can be described as a first generation biofuel crop. Experiments were conducted in a 100 kW<sub>th</sub> air-blown CFB gasifier.

## 3.2. Experimental Procedure

### 3.2.1. Fuels

Sunflower and jatropha seed cakes were obtained from Greece (CRES) and Madagascar (SOABE) respectively, while the reference fuel (willow) was produced in Poland (University of Warmia and Mazury in Olsztyn, Department of Plant Breeding and Seed Production). All fuels were sent to the experimental facilities after being pelletized.

#### 3.2.1.1. Proximate and Ultimate analyses

Proximate and ultimate analyses (Table 3.1) were performed. Based on these analyses, the required air flow for gasification could be calculated (this calculation is explained in the following paragraphs).

**Table 3.1.** Proximate and ultimate analyses

Fuel	Sunflower	Jatropha	Willow
<b>Moisture (wt.% a.r.)</b>	8.1	6.1	8.2
<b>Proximate Analysis (wt.%, d.b.)</b>			
<b>Volatile matters</b>	78.95	78.95	83.31
<b>Fixed carbon</b>	11.42	12.26	14.3
<b>Ash content</b>	9.63	8.79	2.39
<b>Ultimate Analysis (wt.%, d.b.)</b>			
<b>C</b>	46	47.4	48.6
<b>H</b>	6	7.08	6.63
<b>O</b>	37.31	30.74	39.32
<b>N</b>	0.87	5.68	3
<b>S</b>	0	0.11	0
<b>Cl</b>	0.19	0.2	0.06
<b>LHV (MJ/kg)</b>	17	18.19	18.88

### 3.2.1.2. Ash analysis/classification

Various characterization techniques such as X-ray Fluorescence (XRF), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Ash Fusion Temperature (AFT) were performed to determine the physicochemical properties of each fuel ash in detail. For these tests, ash from the feedstocks was produced at a high temperature oven at 550 °C. Each sample of raw material (fuel) remained in the oven for 3 h. Table 3.2 gives the composition of the main inorganics of each fuel. Accordingly, the biomasses were classified based on the chemical classification system [158, 159] (Figure 3.1). Four ash types of ashes can be identified: S, C, CK and K. Problematic ashes are responsible for enhanced leaching behavior, low-temperature transformations, partitioning behavior and emission of many volatile elements and hazardous components, corrosion, agglomeration, deposits formation, slagging, fouling, bed fluidization and composition of residues during biomass combustion/gasification [158, 159].

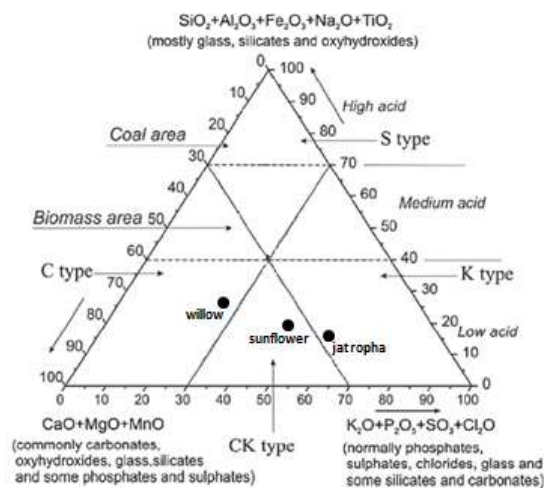


Figure 3.1. The Classification of ashes in each fuel

### 3.2.1.3. Ash Fusion Temperature (AFT)

Before the fuel being tested enters the reactor, it is very important for all its properties to be known. The ash and its quality have a great role in the setting of the permitted operation levels of a thermochemical process. For this reason, except from the determination of ash inorganics, their melting point was also studied.

An ash Fusion Temperature (AFT) test was carried out. This method offers quantitative information of the melting point of each sample [160]. During this procedure a controlled melting of the ash is achieved by importing an oxidizing medium.

The determination of ash melting behaviour by characteristic temperatures method is taking place in a heating microscope with automatic image analysis (Hesse Instruments). The method of measurement is based on thermo-optical analysis. Automatic contour recognition and evaluation of the silhouettes of a test object are used to identify its characteristic temperatures, calculated using fixed algorithms. The method is based on quantitative analysis










of the test object height and width (optical dilatometry). Precise and reproducible results are obtained independently of the person who performed the measurements.

**Table 3.2.** Elements of ash in dry biomass

	Elemental Ash Analysis (%wt, d.b.)		
	Sunflower	Jatropha	Willow
Al	0.16	0.21	0.07
Ca	0.74	0.49	0.39
Fe	0.01	0.02	0.01
P	0.35	0.34	0.02
K	0.53	1.11	0.08
Mg	0.89	1.02	0.06
Na	0.03	0.03	0
Si	0.25	0.38	0.25
S	0.18	0.17	0.02

A cylindrical test piece (made of ash) is prepared with a mould (D=3mm, L=3mm) and it is placed in a tube furnace with a thermocouple that measures its temperature continuously. The furnace temperature is raised to 400 °C at a quick rate (60 °C/min) and then to 1350 °C, at a rate of 10 °C/min. A camera permanently captures snapshots of the tested piece. From its contour data, its characteristic features (height, width, corner angle, etc) are found/calculated and stored. Deformation, sphere, hemisphere and flow temperatures are also determined, if detected, for the conditions mentioned above. Table 3 gives the results of AFT procedure for each sample. Ash fusion was observed only in the case of willow. As shown, the deformation started at 1244 °C.

**Table 3.3.** Ash Fusion Temperature in each fuel

Fuel	Deformation temp. [°C]	Hemisphere temp. [°C]	Flow temp. [°C]
Willow	 1244	 1266	 1290
Sunflower	 *	 *	 *
Jatropha	 *	 *	 *

\* Not detected until 1400 °C

### **3.2.2. Bed material**

When the thermochemical processes take place in fluidized beds, the determination of bed material properties is equally important to the ash inorganics determination. As we will see below, if the properties of the bed material particles are unknown, some values like the minimum fluidization velocity or the marginal particle velocity cannot be calculated.

Olivine and quartz sand were used as bed materials. Olivine is a silicate mineral containing hexagonally packed oxygen atoms [161]. Magnesium (Mg) and iron (Fe) cations are embedded in the silicate tetrahedral [161, 162] and these end-members of the olivine series are named forsterite and fayalite respectively [161]. Its chemical formula is  $(Mg_x, Fe_{1-x})_2SiO_4$ ,  $0 \leq x \leq 1$  [109]. Olivine's surface area is low and it is also known for its hardness, which is important in fluidized-bed applications [163].

Quartz sand belongs to the family of silicates, too. It is composed from natural mineral particles, among which quartz ( $SiO_2$ ) is the predominant constituent [164]. Quartz is the stable form of silicon dioxide at atmospheric temperature and pressure and its structure consists of corner-sharing  $SiO_4$  tetrahedral in which each oxygen atom is bonded to two silicon (Si) atoms, while each silicon atom is surrounded by four oxygen atoms [164]. Due to its availability, it is a cheap raw material. Silica is also used in building, glass, electronics and clock industry [164]. In order to obtain the desired particle size for both bed materials, lying between 350 and 500  $\mu m$ , a sieving process was implemented. Initial bed material mass in each experiment was approximately 7 kg. This range was chosen in order to reduce the possibility of inert material loss from the first cyclone.

### **3.3. Description of experimental setup and procedure**

The experimental facility in which the trials within this dissertation were carried out, is consisted of the circulating fluidized bed reactor, the second cyclone, the heat exchanger used for the produced gas cooling and the analysis equipment used for the quantitative and qualitative measurement of the produced gas.

#### **3.3.1. Gasifier**

The circulating fluidized-bed reactor is an atmospheric pressure, air-blown gasifier with a thermal input of 100 kW<sub>th</sub> (Figure 3.2). Its riser is a cylindrical tube made of stainless steel 316 L, with an inner diameter (ID) of 78 mm and a height of 6 m. The main air flow is introduced at the bottom of the riser via a 6-tube distributor with bubble caps at the end. Two hoppers are used for storage and a volumetric silo with a screw feeder to adjust the feeding rate. The last silo serves to feed the fuel inside the gasifier using a second screw feeder which rotates faster than the first one and it is located 265 mm above the distributor. The screw feeders are powered by electric motors. Water jackets and a minor air flow at the top of last silo were applied to avoid biomass pyrolysis prior to the reactor, as well as particles and gas backflow. Char and bed material are separated from syngas by means of a 260 mm ID cyclone and a height of 800 mm and return to the riser through a 68 mm ID downcomer tube.

A nitrogen flow is used to assist recirculation and prevent char accumulation at the bottom of downcomer. In order to remove unburnt char and fly ash which are entrained by syngas after the first separation, a second smaller cyclone (70 mm ID) is used. Afterwards, syngas is cooled by passing through a condenser. A slip-stream of syngas is continuously adsorbed and after being cooled by passing through a cooler, it is driven to the analyser. A ceramic filter prior to the refrigerator and a Teflon filter prior to the analyser are used to purify syngas from any remaining particulates.

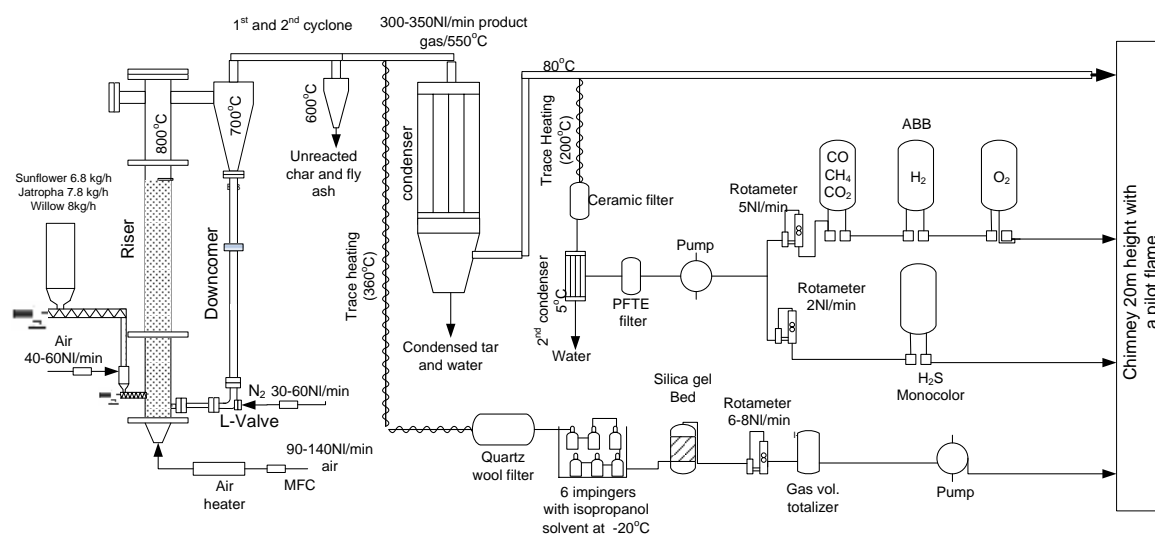


Figure 3.2. A schematic of the CFB gasifier installation

The gas was analysed by means of a multi-component gas detector (ABB AO2000). Carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and methane (CH<sub>4</sub>) were calculated using infrared radiation, with a detecting range of 0-25 %v/v, 0-25 %v/v and 0-15 %v/v respectively,. Hydrogen (H<sub>2</sub>) measurement involves a thermal conductivity detector with a range of 0-15 %v/v. Oxygen (O<sub>2</sub>) is estimated by a paramagnetic sensor with a range of 0-25 %v/v. In addition, the measurement equipment consists of three (3) mass flow controllers, eleven (11) K-type thermocouples, nine (9) absolute pressure transmitters and weighing devices. Temperature, pressure, mass flow and gas composition data, are continuously logged into a computer.

### 3.3.2. Tar measurement

Tar measurements have been done using the Tar Protocol CEN BT/TF 143 method [165]. This procedure requires gas preconditioning, particle filtering, tar collection and volume metering. Gas preconditioning involves a sampling temperature of 300-350 °C, so electrical heating of the sampling line is necessary. The main purpose of this step is to prevent condensation of water and other condensables. Particle filtering was carried out by means of a quartz filter followed by a small cyclone. Six (6) impringer bottles were used for tar collection and isopropanol as tar solvent. To achieve sufficient cooling, last three bottles were immersed in a bath containing ice and salt with a 3:1 ratio. A VOC sampler was also used to



capture residual solvents which have penetrated the impringer train. In addition, a volume flow meter indicated the volume of gas adsorbed by the pump during tar sampling.

Finally, tar content was determined gravimetrically and a rotary evaporator was used to evaporate isopropanol and some lighter hydrocarbons in a flask containing 50 ml of each sample. A temperature of 32 °C was applied for 4 hours.

### 3.4. Defining process conditions

The most important value in order to validate that there is fluidization is the minimum fluidization velocity ( $u_{mf}$ ). The main particle diameter is 389  $\mu\text{m}$  for olivine and 320  $\mu\text{m}$  for quartz with a particle density 3200  $\text{kg/m}^3$  for olivine and 2600  $\text{kg/m}^3$  for silica sand respectively, the corresponding voidage  $\varepsilon_{mf}$  for minimum fluidization for both inventories is 0.5 and  $u_{mf}$  is calculated at 25 °C. The arising  $u_{mf}$  is 0.2 m/s and 0.17 m/s and it is given by the following equation (Eq 3.1):

$$\frac{1.75}{\varepsilon_{mf}^3} \left( \frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150 (1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^2} \left( \frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \quad [166] \quad (\text{Eq 3.1})$$

The terminal velocity ( $u_t$ ) of a single particle was estimated as it determines the fluidization regime (Eq 3.2). In circulating fluidization, higher velocities than  $u_t$  are required. Using similar assumptions as above, it was calculated at 1.079 m/s.

$$u_t = \sqrt{\frac{4 d_p (\rho_s - \rho_g) g}{3 \rho_g C_D}} \quad [166] \quad (\text{Eq 3.2})$$

The required amount of air in order to achieve stoichiometric combustion, which means that all carbon is converted to  $\text{CO}_2$  and all hydrogen to  $\text{H}_2\text{O}$ , can be calculated by the following equation (Eq 3.3).

$$\text{Air}_{\text{stoich}} = \left( \frac{C}{12} + \frac{H}{4} + \frac{N}{28} + \frac{S}{32} - \frac{O}{32} \right) m_{\text{fuel}} \quad [167] \quad (\text{Eq 3.3})$$

All gasification trials were carried out with an equivalence ratio ( $ER$ ) or lamda ( $\lambda$ ) equal to 0.3. When  $ER$  is multiplied by the amount of stoichiometric air, the required mass of air for gasification is resulted (Eq 3.4).

$$\text{Air}_{\text{gasification}} = \text{Air}_{\text{stoich}} ER \quad [167] \quad (\text{Eq 3.4})$$

Air-to-fuel ratio was constant for all experiments; Table 4 shows the air flow which is fed into the riser and in the second silo as well as the nitrogen flow which enters in L-valve. To set the desired gasification temperature, the effect of which is investigated, radiative electrical resistances were used for external heating. Measurements were taken for two steady states, at 750 °C and 800 °C, as higher temperatures could lead to agglomeration problems.

Knowing the flow rate of air and assuming that its nitrogen percentage is 79%, the total nitrogen input can be calculated. The concentration of nitrogen at the exit can be estimated assuming that the product gas contains only fractions of CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>. The following equations (Eq 3.5 and 3.6) illustrate these calculations

$$\dot{n}_{N_2,in} = 0.79 \dot{n}_{air} \quad (\text{Eq 3.5})$$

$$X_{N_2,out} \approx 100 - (X_{CO} + X_{H_2} + X_{CO_2} + X_{CH_4}) \quad (\text{Eq 3.6})$$

Therefore, syngas mole flow rate can be determined by (Eq 3.7)

$$\dot{n}_{syngas} = \frac{\dot{n}_{N_2,in}}{X_{N_2,out}} \quad (\text{Eq 3.7})$$

The superficial velocity (*u<sub>s</sub>*) is then determined by the ideal gas equation. After fuel feeding, there is an increase in *u<sub>s</sub>*, while there is a decrease in pressure fluctuation. This is due to the transport of the fluidization mode from the slugging regime (only the bed material) to the circulating regime (bed material + fuel). During the gasification process many gases are produced. This results to the increase of the superficial velocity of the fluidization medium compared to the one before the trial initiation. By calculating the moles of the produced gas, the superficial velocity of the gas can be very easily calculated through the statutory equation.

The Higher Heating value (*HHV*) of biomass is defined as the amount of heat released by the unit mass or volume of fuel (initially at 25 °C) once it is combusted and its products have returned to the initial temperature (at 25 °C). To estimate *HHV*, Channiwala and Parikh equation can be used (Eq 3.8).

$$HHV = 349.1C + 1178.3H + 100.5S - 103.4O - 15.1N - 21.1ASH \quad \text{MJ/kg} \quad [8] \quad (\text{Eq 3.8})$$

The Low Heating value (*LHV*) of fuel is defined as the amount of heat released by fully combusting a specified quantity less the heat of vaporization of water in the combustion product (Eq 3.9).

$$LHV = HHV - h_g \left( \frac{9H_{ar}}{100} + \frac{M}{100} \right) \quad \text{MJ/kg} \quad [8] \quad (\text{Eq 3.9})$$

Where  $H$  and  $M$  are the hydrogen and moisture percentage on an as received basis and  $h_g$  is the latent heat of steam in the same units as  $HHV$ . To calculate the thermal input ( $Q_{in}$ ) in the gasifier, the  $LHV$  of biomass should be multiplied by its mass flow rate (Eq 3.10)

$$Q_{in} = LHV \cdot m_{fuel} \quad [8] \quad (\text{Eq 3.10})$$

$LHV_s$  (Eq 3.11) is the lower heating value of syngas produced. The contribution of each constituent in  $LHV_s$  is the product of its  $LHV$  multiplied by its mass fraction in syngas.

$$LHV_s = LHV_{CH_4} X_{CH_4} + LHV_{CO} X_{CO} + LHV_{H_2} X_{H_2} \quad [8] \quad (\text{Eq 3.11})$$

Carbon Conversion Efficiency ( $CCE \%$ ) is defined as the ratio of the carbon converted into gaseous carbon components to the carbon in the added fuel (Eq 3.12).

$$CCE = \frac{C_{CO_2} + C_{CO} + C_{CH_4} + C_{tars}}{C_{in}} 100\% \quad [8] \quad (\text{Eq 3.12})$$

The Cold Gas Efficiency ( $CGE \%$ ) is the energy input over the potential energy output. It is defined by the following ratio (Eq 3.13), where  $LHV_s$  is the  $LHV$  of product gas,  $M_g$  is the mass of product gas and  $Q_{in}$  is the thermal input as defined in equation 10.

$$CGE = \frac{LHV_s}{Q_{in}} \quad [8] \quad (\text{Eq 3.13})$$

**Table 3.4.** Air and  $N_2$  flows enter in gasifier

Flow ( $I_N/\text{min}$ )	Sunflower	Jatropha	Willow
Air flow in Riser ( $V_{riser}$ )	90	130	137
Air flow in silo ( $V_{feeder}$ )	40	60	50
$N_2$ in L-Valve ( $V_{L-VALVE}$ )	50	40	45

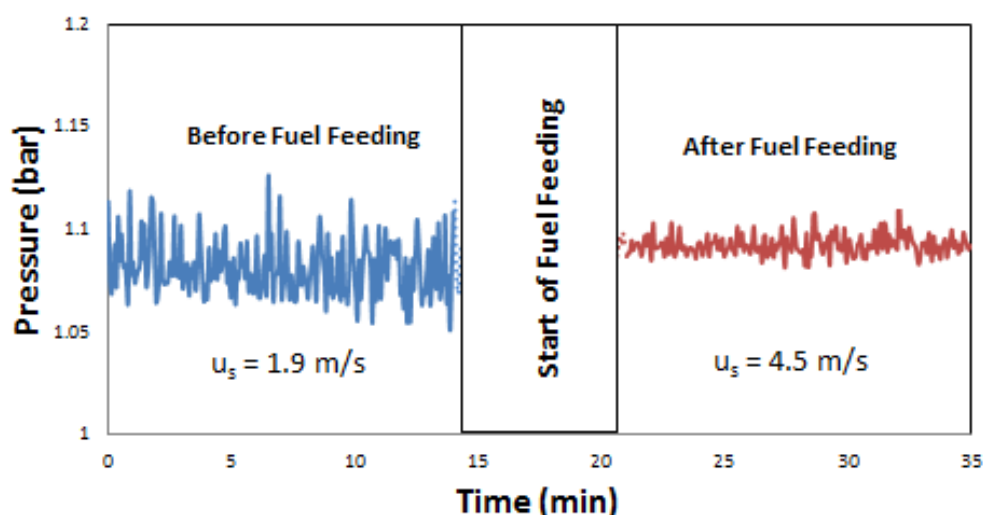


Figure 3.3. Pressure fluctuation before and after fuel feeding

### 3.5. Results and Discussion

In the present section the results derived from the experimental campaign will be discussed. In particular, the effect of temperature in the produced gas synthesis, in cold gas efficiency, in carbon conversion efficiency and tar formation will be thoroughly analyzed. In Table 3.5 the results are presented in detail.

After the completion of the trials, specimens from the riser, the L – valve and the second cyclone were collected. For their characterization, these specimens were analyzed with the aid of an electronic microscope (SEM/EDS).

#### 3.5.1. Effect of temperature and bed material in gas composition

In order to present comparable data, gas composition was calculated in a nitrogen free basis. There are some variations among the product gas obtained from sunflower, jatropha and willow. As it is shown in Table 3.5, the mean hydrogen production is higher at 800 °C than 750 °C in all cases, while the highest production occurs when sunflower is used as fuel with olivine as bed material. In this case, hydrogen in the product gas is 28.6 %, while the H<sub>2</sub> percentage is 26.5 % for jatropha, both higher than willow (25.5 %), under the same conditions concerning bed material and mean gasification temperature. When quartz is used, lower H<sub>2</sub> concentrations are measured. Particularly, hydrogen concentration for sunflower and jatropha at 800 °C is 28.4 % and 25.2 % respectively. The high H<sub>2</sub> content in product gas obtained with olivine is due to its catalytic activity on decomposition of tars which is also reported elsewhere [9, 108, 109, 161-163, 168-173]. Rauch et al [174] conducted large scale steam gasification tests at the CHP plant in Güssing where they compared different types of olivine to silica sand. That research has proven olivine's catalytic activity for tar reduction and on the other hand its attrition resistance.

Devi et al [42] proved in a series of lab – scale experiments the differentiation of tar reduction performance between calcined and non-treated olivine. During gasification, moisture ( $H_2O$ ) is produced. The outlet flow of moisture is equal to 3-6 times the hydrogen inlet flow contained as organic matter in biomass plus that in fuel's moisture. Increasing the temperature results in a decrease in  $H_2O$  production. The  $H_2$  to  $CO$  ratio is used to illustrate the correlation between the two main gases in the product gas. At  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , the average ratio for sunflower, jatropha and willow is 0.91, 0.80 and 0.74 respectively, while at  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , it decreases to 0.83, 0.73 and 0.71.  $CO$  production with jatropha was remarkable, as carbon monoxide concentration at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  with olivine was 34.2 % and with quartz, 36.9 %. At a specific temperature operation for each fuel,  $H_2/CO$  ratio is higher when olivine is the bed material. Concerning methane ( $CH_4$ ) and carbon dioxide ( $CO_2$ ) production, they both tend to decrease when higher temperatures are applied. As observed, at low temperatures, the production of  $CO_2$  is enhanced in comparison to high temperatures.

This is due to the fact that a large proportion of carbon is not converted to the gas phase. Also, the low solid conversion leads to higher availability of oxygen in the gas phase and thus, to an increase of  $CO_2$  concentration in the product gas. In the gasification unit employed, it is not possible to recirculate the unreacted char which was collected by the second cyclone and consequently, an amount of char is transported out of the fluidized bed. In Table 5, the percentage of the unconverted char which was entrained out the reactor as fly ash is presented. Gasification experiments indicate that lowest carbon dioxide emissions with olivine as bed material were achieved during sunflower gasification at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (29.9 %), quite similar to jatropha (30.2 %), under the same conditions.  $CO_2$  emissions with quartz and jatropha are also the lowest among all fuels, both at  $750\text{ }^\circ\text{C}$  and  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , with a percentage of 31.3 % and 28.7 % respectively. This change of the gas composition between olivine and quartz experiments is related mainly to the Water-Gas Shift reaction. From the literature, iron species are proposed to be active for this reaction [162, 163, 172]. Different behavior of gaseous species at lower temperatures can be attributed to the variation in the reactivity of char, whereas at higher temperatures, due to the cracking of heavier molecular compounds [175].

**Table.3.5.** Experimental data for all gasification tests

Test	A		B		C		D		E		F	
Condition	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Fuel	sunflower		sunflower		jatropa		jatropa		willow		willow	
Bed material	Olivine		Quartz		Olivine		Quartz		Olivine		Quartz	
Feeding rate [kg/h]	6.8		6.8		7.8		7.8		8.0		8.0	
Incoming ash [kg/h]	0.63		0.63		0.65		0.65		0.19		0.19	
steady state [h]	8	7	4	7	6	6	7	7	7	7	6	8
Gasifier temperature [°C]	750	800	750	800	750	800	750	800	750	800	750	800
Gasification medium	air		air		air		air		air		air	
Air flow [m <sub>N</sub> <sup>3</sup> /h]	7.8	7.8	7.8	7.8	11.4	11.4	11.4	11.4	11.22	11.22	11.22	11.22
<i>u</i> <sub>s</sub> before fuel feeding	1.1	1.5	1.1	1.5	1.6	2.1	1.6	2.1	1.64	2.15	1.64	2.15
<i>u</i> <sub>s</sub> after fuel feeding	3.2	3.5	3	3.2	3.6	4.3	3.7	4.0	4.0	4.6	3.8	4.3
Equivalence ratio [λ or ER]	0.3		0.3		0.3		0.3		0.3		0.3	
<b>Gas composition[vol.%<sub>d,b</sub>]</b>	<b>Nitrogen Free</b>											
H <sub>2</sub>	26.8	28.6	27.1	28.4	22.8	26.5	22.6	25.2	23.6	25.5	21.8	22.4
CO <sub>2</sub>	35.1	29.9	34.2	29.8	32.1	30.2	31.3	28.7	34.8	30.3	37.7	35.2
CO	29.4	33.1	29.3	36	25.2	34.2	32.2	36.9	29.5	35.1	31.7	33.7
CH <sub>4</sub>	8.6	8.2	9.4	8.4	8.1	6.8	8.0	8.4	8.5	7.8	9.4	8.7
<b>Tar content [g/m<sub>N</sub><sup>3</sup>]</b>	<b>9.5</b>	<b>2.6</b>	<b>10.8</b>	<b>4.8</b>	<b>4.5</b>	<b>3.5</b>	<b>7.6</b>	<b>4.8</b>	<b>5.3</b>	<b>2.2</b>	<b>6.8</b>	<b>3</b>
Water content[kg/h]	1.7	1.4	2.1	1.8	3.4	3.2	3.3	3	1.6	1.5	2.2	1.6
H in moisture of fuel [kg/h]	0.07	0.07	0.07	0.07	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.07	0.07	0.07
H in fuel (d.b) [kg/h]	0.32	0.32	0.32	0.32	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.36	0.36	0.36
H in tar/Incoming H <sub>2</sub> [%]	2.7	0.6	2.9	1.3	1.05	0.9	1.7	1.4	1.6	0.75	1.7	0.85
C in tar/ Incoming C [%]	4.8	1.1	5.1	2.2	1.9	1.7	3.1	2.5	2.4	1.08	2.53	1.3
C in fly ash/Incoming C [%]	14.7	10.3	15	8.7	17.8	11.6	14.2	8.8	14.3	8.5	3.3	2.5
Fly ash from 2 <sup>nd</sup> cyclone[ kg]	1.65		2.53		3.2		3.45		1.35		1.82	
<b>CCE [%]</b>	<b>80.1</b>	<b>88.5</b>	<b>67.2</b>	<b>72.3</b>	<b>75</b>	<b>78.1</b>	<b>75</b>	<b>77.5</b>	<b>78</b>	<b>83</b>	<b>78</b>	<b>84</b>
LHV [MJ/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	3.65	4.2	3.4	3.5	2.6	3.0	2.46	2.6	3.3	3.7	3.2	3.7
CGE [%]	70	86	50	60	65	74	63	72	74.6	86.5	62	69
Product gas [m <sub>N</sub> <sup>3</sup> /h]	14.87	15.61	13.86	14.34	16.83	18.31	17.49	18.04	18.57	19.28	16.59	16.74

### 3.5.2. Effect on CCE %, CGE %, and heating values of product gas

The operational conditions also largely influence CCE %, CGE % and LHV of the product gas. Generally, higher temperature led to a higher gas yield. The effects of operational parameters on CCE %, CGE % and heating values obtained from sunflower, jatropha and willow testing are given in Table 3.5. The CCE % and CGE % derived from all gasification runs are illustrated in Figure 3.4 and Figure 3.5. From Table 3.5 it can be observed that an increase in temperature led to an improvement in CCE %, CGE % and LHV of the product gas. These results are in agreement with those reported by other researchers [38, 154, 176, 177]. From Table 3.5, it can also be seen that CCE %, CGE %, and heating values of the product gas obtained from sunflower were the highest. For instance, under similar conditions ( $\lambda=0.3$ ,  $T_{\text{gas}} = 800$  oC, bed material = olivine), the LHV produced from sunflower, jatropha and willow was 4.2, 3.0 and 3.7 MJ/mN3, respectively. For different bed materials, it seemed that olivine was better than quartz on the enhancement of the product gas distribution, basically due to its catalytic properties which also have an impact on tar reduction, as referred in the next section. Of course, different superficial velocities during gasification play an important role on carbon conversion and as a result on cold gas efficiency. Therefore, lower us for jatropha and willow experiments could lead to much fewer variations among all fuels. As observed form Table 3.5, a low ratio between us before and after biomass feeding ( $u_{\text{saf}}/u_{\text{sbef}}$ ), leads to a low product yield. The us depends on fuel throughput. It was concluded by preliminary gasification tests that the feeding range for higher carbon conversion efficiency is 7 – 9 kg/h. In all gasification tests, the screw feeder was adjusted to the lower possible rotations per minute in which a stable feeding rate could be ensured.

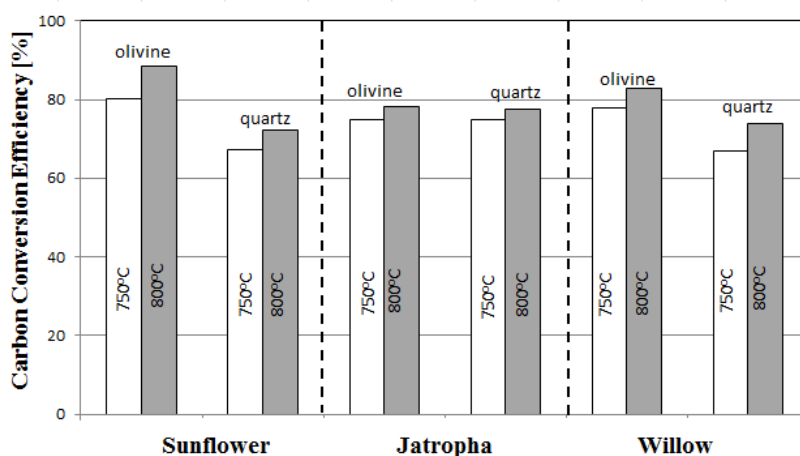


Figure 3.4. Carbon Conversion Efficiency [%]

### 3.5.3. Effect on tar formation/reduction

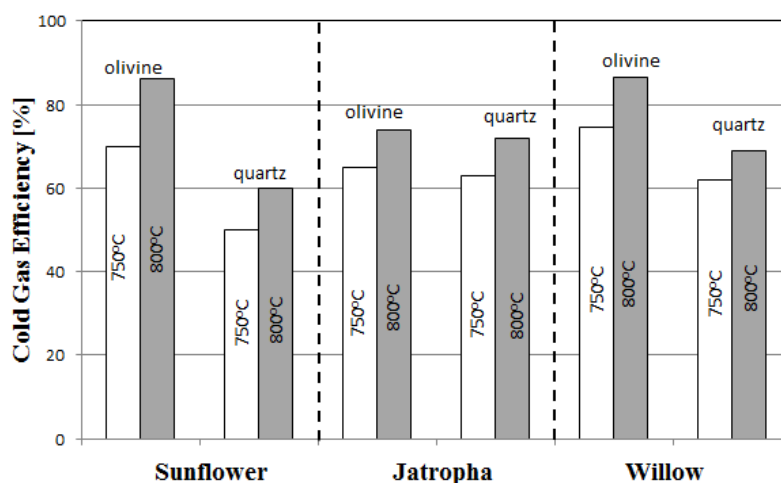


Figure 3.5. Cold Gas Efficiency [%]

The samplings of tar were conducted by tar protocol (CEN BT/TF 143) every 2 hours, on condition that there was a steady state operation for temperature and gas production. The tar concentration in product gas which obtained from sunflower, jatropa and willow is given in Figure 3.6. It can be seen that the total tar content produced in all cases decreased with increasing temperature from 750 to 800 °C. Due to different fuel properties (e.g. ash content), the total tar content produced from willow was lower compared to the two seed cakes. The lowest and highest tar content produced from willow were 2.2 and 6.8 g/m<sup>3</sup>, measured at a temperature of 800 °C with olivine as bed material and at 750 °C with quartz as bed material, respectively. The highest tar concentration in product gas was obtained from sunflower using quartz as bed inventory.

Following an assumption that the formula of aromatic hydrocarbons is C<sub>v</sub>H<sub>v</sub>, the percentages of hydrogen and carbon inlets which mitigate to tar is illustrated in Table 3.5. From all gasification tests, it could be concluded that olivine was more efficient concerning tar reduction.

Based on many works, Fe is reported as the main component which is catalytically active and furthermore, research is also focusing on enhancing olivine's properties by calcination and impregnation [108, 161, 169, 171].



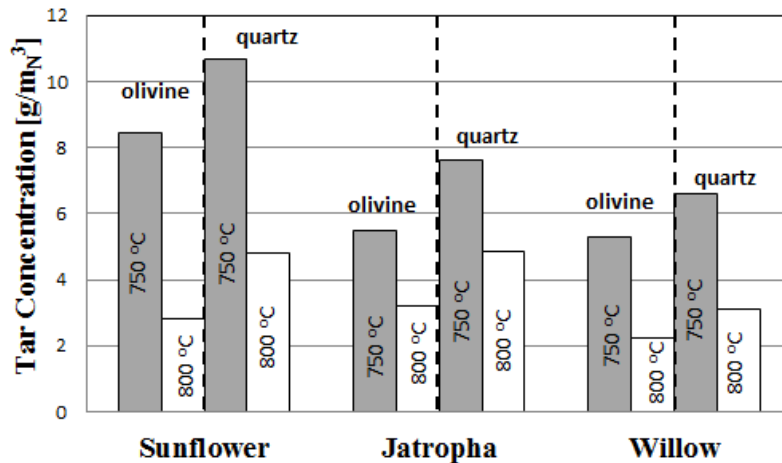


Figure 3.6. Tar concentration in product gas obtained from Sunflower, Jatropha and Willow tests.

### 3.5.4. Fate of inorganics constituents from cakes gasification

Inorganic constituents (ash) enter the gasifier together with organic content. Although they don't participate in syngas production during gasification reactions, ash actually plays an important role in the overall process and it orientates the operating temperature range in order to avoid agglomeration problems and eventually, defluidization.

After the end of gasification runs, biomass feeding seized and the airflow was switched to a nitrogen flow, so as to cool the system without allowing any further reactions. The bed material was collected from the bottom of the riser. Changes in bed original bed material microstructure were examined by means of Scanning Electron Microscopy (SEM, 6300 JEOL). The chemical composition of selected areas of bed particles was determined via Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS), using an automated analysis system installed in the SEM instrument. Some of the most representative and explanatory SEMs are discussed in the following paragraphs. SEM/EDS analyses were also carried out on the fresh bed material in order to determine their composition in inorganic elements. In Figure 3.7 the composition of fresh quartz and olivine is illustrated. SEM/EDS analyses concluded that the composition at the middle of quartz particles remained unchanged after 15 h of tests. On the other hand, it was observed that the composition of olivine changed. Potassium mitigated inside the olivine particles. Evidence of cracks on the olivine particles potentially contributed to this mitigation. SEM analyses also indicate the formation of small agglomerates between quartz particles and calcium contained in ash.

As it is shown, a calcium layer around quartz particles was formed. Formation of calcium layers was far more clear in the case of sunflower, which can be attributed to the higher calcium content in the fuel. Small agglomerates were also favored due to high concentrations of silicon, potassium and calcium in the ash, because generally, high alkali and silicate ash can melt at elevated temperatures and glue together smaller bed material particles [78]. To avoid extensive agglomeration problems at higher temperatures, the use of additives is recommended [40]. EDS of bed materials which show the mitigation of potassium and calcium inside the olivine's particles are illustrated in Figure 3.8. In Figure 3.9, agglomerates during sunflower gasification in quartz are shown. The fact that quartz as bed material is more prone to agglomeration agreed well with other researchers [44]. Fryda et al [78] reported that there were agglomerates at low temperatures during Giant Reed and Sorghum bagasse gasification in an atmospheric bubbling fluidized bed, at 790 °C and 810 °C respectively. Ergudenler et al. [44] reported that a fluidized bed of quartz sand agglomerated at 800 °C in the presence of wheat straw ash.

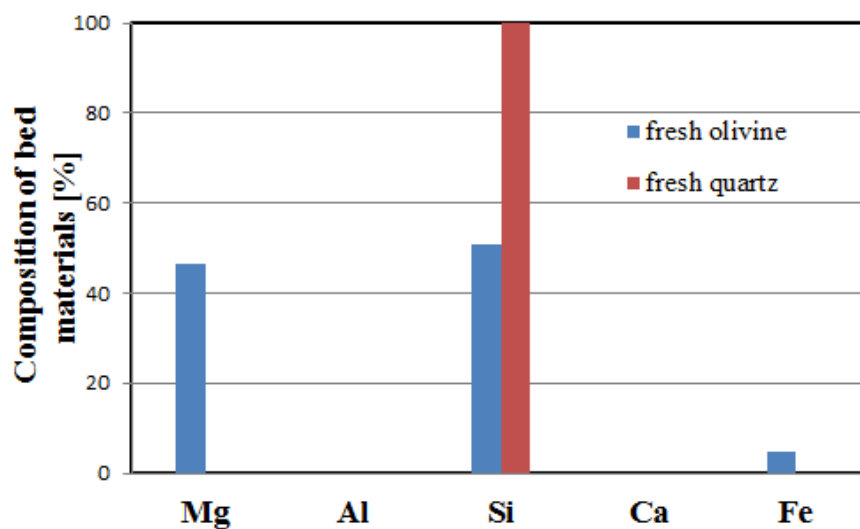


Figure 3.7. The composition of olivine and quartz

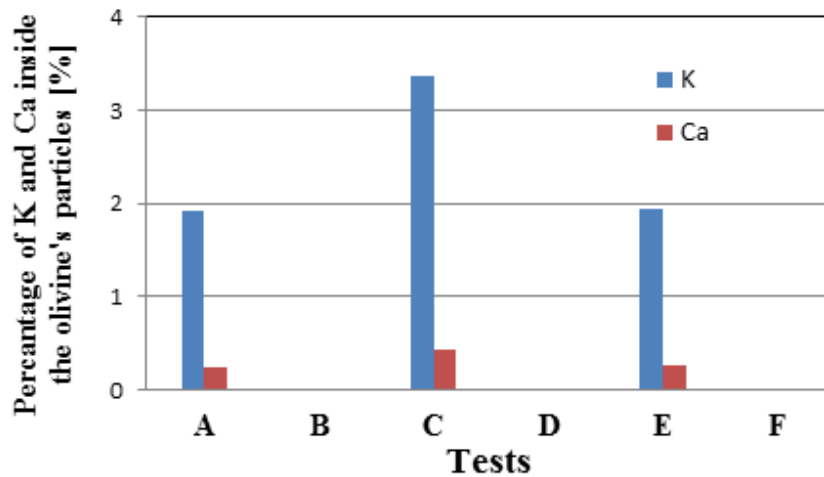


Figure 3.8. The mitigation of K and Ca inside the olivine's particles

After all gasification tests using quartz as bed material, the formation of a layer rich in calcium was observed. In Figure 3.10, a SEM photograph of quartz particles after 12h gasification with jatropha is presented. It illustrates that a layer rich in calcium was formatted at the external surface of particles. Figure 3.11 shows a SEM of olivine particles after 16 h gasification with sunflower. EDS spot analysis at the marked points is given in the attached bar graphs, where the mitigation of K inside the olivine's particles is presented. As shown in Figure 3.8, this phenomenon repeated in all olivine experiments.

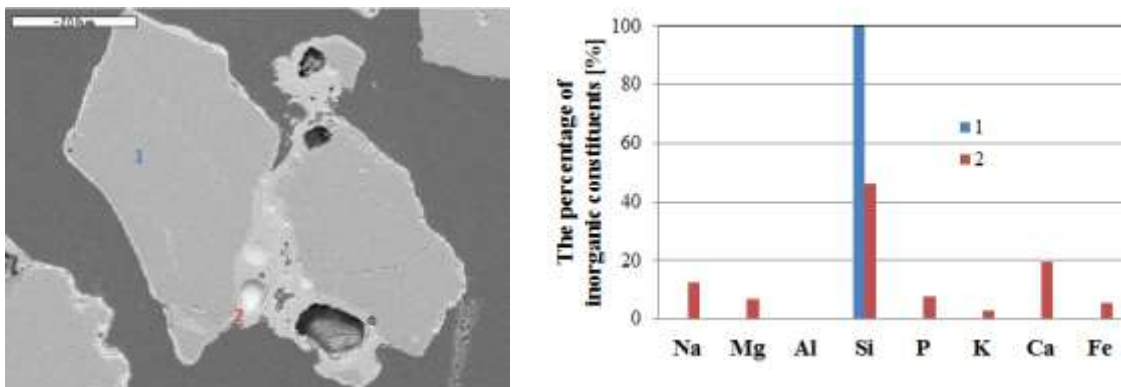


Figure 3.9. Agglomerate of quartz joined particles with sunflower ash.

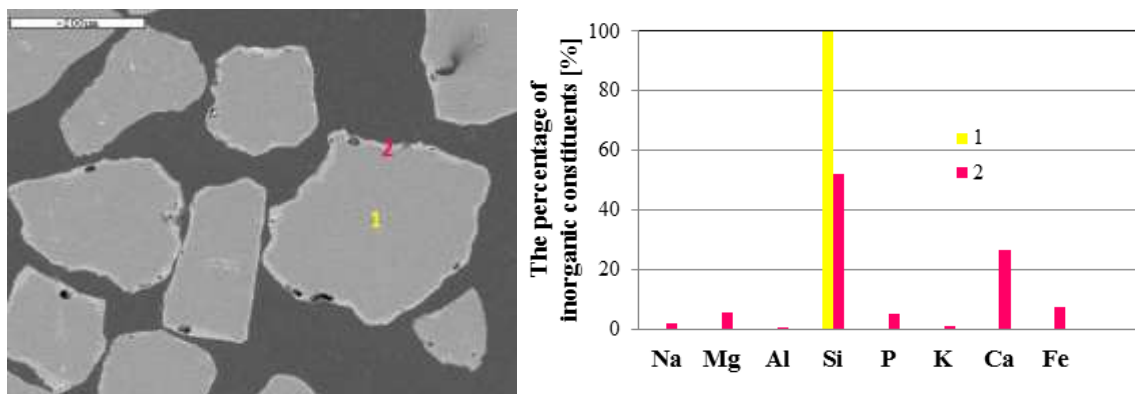


Figure 3.10 A SEM photograph of quartz particles after 14h gasification with jatropha

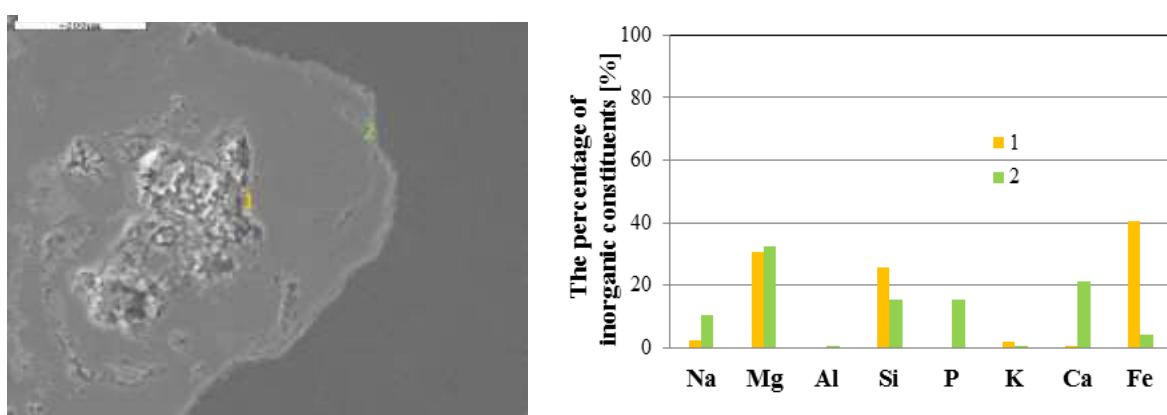


Figure 3.11 A SEM photograph and EDS analysis of an olivine particle after 15 h gasification test with sunflower

**Table 3.6.** Concentration of elements in fly ash

Test	A	B	C	D	E	F
<b>Fuel</b>	Sunflower	Sunflower	Jatropha	Jatropha	Willow	Willow
<b>Bed material</b>	Olivine	Quartz	Olivine	Quartz	Olivine	Quartz
<b>% of element in fly ash</b>						
<b>Al</b>	1.2	2.14	1.27	1.36	1.05	1.3
<b>Ca</b>	10.1	11.67	7.83	6.31	13.4	14.62
<b>Fe</b>	2.06	0.63	2.51	0.62	1.95	0.52
<b>P</b>	3.59	4.57	6.35	5.84	0.03	0.04
<b>K</b>	6.61	7.85	13.3	14.88	3.2	4.6
<b>Mg</b>	16.03	12.76	16.93	12.83	16.42	12.34
<b>Na</b>	0.18	0.35	0.17	0.18	0.06	0.08
<b>Si</b>	7.85	5.69	5.43	7.58	7.21	6.35
<b>S</b>	2.02	2.98	1.56	1.71	0.03	0.05

During the gasification tests, samples of fly ash from the second cyclone (Figure 3.2) were collected and weighted. These samples were analyzed with TGA and XRF in order to determine the total percentage of inorganic ash and its speciation respectively. For all

experiments, the collection of samples was carried out after similar duration of experiments. Table 3.6 shows the concentration of inorganic elements in fly ash, while Table 3.7 presents the % ratio of each element's mass in fly ash to its overall mass input.

Table 3.7 illustrates that a major percentage of incoming K, Ca, P, Al, Na and S seems to mitigate inside the reactor, as an accumulation of initial bed inventory. SEM/EDS validate that a fraction of K and Ca were captured from bed material. Al and S percentage in fly ash compared to their total inlet is generally higher than K, Ca, P and Na. The average percentage for the last four elements is 25.9 %, 33.4 %, 46.3 % and 30.6 % respectively. Some results above 100% of Fe, Mg and Si in the fly ash compared to the content in the incoming fuel ash are attributed to the elutriation and entrainment of original bed material. Olivine is formatted by Fe, Mg and Si, whereas Si is almost the only constituent contained in silica sand except for some other traces.

**Table 3.7.** Balance of inorganic constituents

Test	A	B	C	D	E	F
<b>Fuel</b>	Sunflower	Sunflower	Jatropha	Jatropha	Willow	Willow
<b>Bed material</b>	Olivine	Quartz	Olivine	Quartz	Olivine	Quartz
% of element fate in fly ash						
<b>Al</b>	41.4	57.1	46.4	32.1	51.1	50.0
<b>Ca</b>	18.3	33.3	37.1	25.2	53.1	33.2
<b>Fe<sup>i</sup></b>	123.5	11.3	226.7	33.3	105.1	33.5
<b>P</b>	15.6	24.8	82.8	62.1	0.0	0.0
<b>K</b>	28.5	30.3	30.1	27.1	21.1	18.1
<b>Na</b>	22.2	42.9	28.6	28.9	0.0	0.0
<b>Si<sup>ii</sup></b>	130.0	170.0	162.5	183.3	102.7	118.5
<b>S</b>	48.4	78.3	68.2	47.8	42.0	37.5

<sup>i</sup> due to Fe content in olivine

<sup>ii</sup> due to Si content in both quartz and olivine

### 3.6. Concluding remarks

Agricultural residues have satisfactory heating value. Their utilization through the thermochemical process of gasification can be considered as an attractive solution either for small decentralized systems either for advanced biorefineries. The produced gas can be used as a fuel for electricity heat or various chemicals production.

During the present doctoral dissertation, a length experimental campaign with two agricultural residues was carried out. The fuels to be tested were sunflower and jatropha seeds residues after the oil has been extracted. For the validity of the comparison between the results, trials with willow were performed. Willow is a fuel that has been tested many times and at the same time, the quality of the produced gas is satisfactory.

The entire experimental campaign was performed in a circulating fluidized bed reactor operating under atmospheric pressure. Every fuel was gasified twice, one time with olivine as inert material and the second time with silica sand. The two inert materials were

used in order to investigate their effect in the produced gas quality and the way they influence agglomerate formation. Six trials were carried out totally (two for every fuel) in two temperatures (750°C and 800°C).

For all the fuels a series of analyses was performed in order to fully determine their composition (proximate and ultimate analysis). Subsequently, XRF analysis was performed in their ashes so to find the inorganic elements that constitute them. The two agricultural residues had a higher ash proportion than willow. Sunflower residues ash was rich in calcium and potassium. Willow ash had high potassium content; however the total ash content of this particular fuel was only 2.35% (dry basis). After the ashes quality characteristics analyses, others followed in order to determine the ashes melting point for each fuel. The purpose of this analysis was to address the issue of possible agglomerates formation during the trials. Only in willow ashes full melting was observed (flow temperature point).

The results derived from this experimental campaign are very positive for both agricultural residues. The product gas syntheses had many similarities with the one from willow gasification. The produced hydrogen percentage for both residues was higher compared to the case of willow. Additionally, the H<sub>2</sub>/CO ratio for all experiments was higher for both sunflower and jatropha residues compared to willow. The only troubling result regards tar production levels for the two residues which were higher in all the trials compared to those measured in willow experiments. Nevertheless, tar concentration was greatly reduced when gasification was performed with olivine. For both the residues the produced tar reduction reached up to 50% compared to the trials where silica sand was used as inert material.

After the completion of the trials specimens were collected for further analysis. Electronic microscope analyses (SEM/EDS) were carried out for specimens from the riser, the L – valve along with thermogravimetric analyses (TGA) for the flying ash collected in the lower part of the second cyclone. It was noted that ash inorganics were transported towards the interior of the olivine particles and simultaneously a rich in calcium coating was formed in their outer part. During the trials with willow neither the ash inorganic elements transport phenomenon towards the interior of olivine particles nor the outside coating were observed. Nevertheless, regarding the case of coating formation, there are reports in the literature where such a phenomenon was observed [178]. However, the experiments conducted in this experimental campaign were industrial scale ones and consequently the inbound ash (even in the case of willow) was much more compared to the experiments which took place during the present PhD dissertation.

## **4. Attempts to resolve cardoon biomass utilization problems in circulating fluidized bed gasifiers because of agglomerations**

### **4.1.Introduction**

As it was mentioned in the previous chapter, during the present PhD dissertation, two energy plants residues (sunflower and jatropha), cardoon and willow were tested regarding their gasification in a circulating fluidized bed reactor potential. The only fuel for which defluidization occurred during the trials was cardoon. In this chapter, the problems that arised in these trials and the attempts to solve them are presented.

Biomass fuels such as agricultural or agro-industrial residues together with energy crops are considered promising renewable energy source [6]. To reduce CO<sub>2</sub> emissions, part of the power production can be substituted by using biomass in thermochemical technologies. In a gasification process, solid fuel is converted into a product gas, allowing its use more efficiently in combined power cycles. Gasification of biomass is a first step of converting biomass into biosyngas which in return can be converted into 2<sup>nd</sup> generation biofuels [156]. Nevertheless, biomass gasification of many promising biomass plants suffers agglomeration technical problems prohibiting the economical and trouble-free operation of such systems. *Cynara cardunculus*, commonly known as cardoon, is a thistle like plant in the aster family Astaraceae, and is considered by few works as a promising fuel for thermochemical possessing (combustion, gasification) [156]. This has led into a recent rush of changing plantations to this plant for the production of biomass in Mediterranean regions. Nevertheless, there is very little positive evidence from applications of this fuel that it is trouble free.

Cardoon is a perennial herbaceous species native to the Mediterranean region climate which is characterized by dry and hot summer conditions. The factors that influence the properties of cardoon are the chemical soil characteristics, the fertilizers, the harvesting method and the different climatic condition and rain distribution. One of the major advantages of cardoon crops is the reduced irrigation demands, thus its cultivation costs are lower, compared to other crops [179-183]. The plant has an annual development cycle, native to the Mediterranean region, mainly localized in Spain, Italy and Greece (typical conditions are mild winters, hot dry summers and low irregularly distributed annual rainfalls). Cardoon can survive the summer drought by growing a very deep rooting (up to 7 meters) and drying the aboveground plant part during the summer [180, 184-187].

The height of plant can reach up to 2 m depending on climate and soil conditions. The reproductive cycle is completed during the summer so the harvest period can start in August when the aboveground part is dried. As a result, the crop leads to a high yield of dried solid biomass [133, 134, 139, 188, 189].

Because of all the above qualities, cardoon can also have a very negative effect in a local agricultural system, especially when farmers decide to change the cultivated crop. Cardoon has long been recognized as a horrific pest plant can also become a serious invasive species [190]. This is mainly because of its perennial tap-root, capable of vigorously

regenerating unless the entire root system is destroyed. This task is very difficult or impossible even if plowing, chaining, scraping and bulldozing are employed [191].

Farmers should take into account the above mentioned character of cardoon before deciding to engage its cultivation due to benefits of its high dry mass yields. It should be used only into non-irrigated and certainly marginal quality land and without any irrigation if the reported low costs are to be achieved [190, 192]. The following section, reports the potential uses of this energy crop followed by the main findings of severe agglomeration problems in the fluidized bed facilities of CERTH and Delft University of Technology (TUD). Finally in this chapter, the solution against defluidization is presented. The mixture had a cardoon 50 w/w – giant reed 50 w/w/ composition. Giant reed was chosen because it is a plant which also thrives in the Mediterranean countries and at the same time has similar to cardoon properties.

#### 4.2. Feedstock for thermochemical processes

Thermochemical processes are employed to convert biomass into heat, power and fuels. Up to date, few tests and analysis have been carried out in order to verify the suitability of cardoon in pyrolysis, gasification and combustion [193-207].

**Table 4.1.** Ash composition expressed as oxides of the major elements % wt. for different reported cardoon biomasses, [205] [199], [207]

Part of plant	Origin	Si	Ca	Al	Na	K	P
Stems	GR	66.6	8.79	2.20	0.38	18.4	3.53
Stems	GR	71.0	3.33	2.28	0.38	19.3	3.69
Leaves	GR	52.8	7.98	2.82	0.19	33.7	2.50
Leaves	GR	47.9	8.51	2.62	0.18	36.7	3.99
All chopped	GR	9.95	46.7	2.54	14.8	24.6	2.63
All chopped	SP	5.94	27.0	0.82	14.4	48.3	3.33
Milled	SP	8.11	24.9	0.80	1.21	61.3	3.52
Baled	SP	1.05	26.3	0.21	15.5	54.2	2.52
Pelletised	SP	27.2	24.4	5.71	13.1	27.7	1.81
All chopped	IT	6.61	31.1	0.96	29.1	28.2	3.07
<b>Cardoon pellets used</b>	<b>GR</b>	<b>6.33</b>	<b>45.04</b>	<b>2.42</b>	<b>14.45</b>	<b>30.64</b>	<b>2.04</b>
<b>Blending pellets used</b>	<b>GR</b>	<b>19.7</b>	<b>49.4</b>	<b>7.80</b>	<b>0.51</b>	<b>19.2</b>	<b>2.47</b>

GR=Greek, SP=Spanish, IT=Italian

One of the most important aspects of cardoon is its high ash content as well as the high alkali and chlorine contents. Table 4.1 shows the main elemental composition of the ash from different European samples and in different forms (chopped, milled, baled and pelletized) as well from different parts of the plant [141, 195, 205-207]. It also presents the ash composition of the cardoon pellets used for the gasification experiments presented in this work. In most cases cardoon is chopped, milled, baled and pelletized using the entire plant. Table 4.1 reveals the high ash content and especially the high amounts of Na and Ca. The high ash contents are attributed to soil being collected together with the plant harvesting. The high concentration of potassium could be caused by fertilization [206].



Several works have assessed the cardoon pyrolysis rates, using thermogravimetric analyzers (TGA) in order to determine its thermal decomposition behavior [194, 196, 201-207]. Pyrolysis is the initial step in all thermochemical conversion processes of biomass materials, but also a process to produce bio-oil, gas and char. Minerals apparent in cardoon such as potassium, do not greatly affect the reactivity of cardoon, but influence the sensitivity of the reaction, causing the pyrolysis degradation to be able to start at lower temperatures. Furthermore the pyrolysis of cardoon yields more char compared to other energy crops because of its higher ash content [196].

Up to date, combustion is the dominant process for using solid cardoon sources. Cardoon-fired test runs in lab-scale and pilot-scale have been performed in the past [193, 204, 206]. Molten ash and slag were observed in these works which created severe problems to the continuous combustion process, simultaneously reducing the achievable boiler load and availability. These problems were attributed to the high concentration of ash, especially that of Si, K, Ca [196, 197, 204].

Although, there is a high research interest in the possibilities and advantages of cardoon co-fired with coal, cardoon combustion appears to have a great potential [197]. Co-firing with high sulfur lignite [197] has several advantages due to replacing the sulfur burden of lignite with biomass as well as reducing CO<sub>2</sub> emissions and saving on credit costs. The research performed so far on the use of cardoon in the field of gasification is limited to lab-scale test runs. The produced gas in steam gasification tests has been investigated in [195]. A theoretical model was also run in [193]. There are no gasification attempts in larger scales. The chapter presented here addresses this issue by conducting air and O<sub>2</sub>/steam gasification experiments in two different pilot scale circulating fluidized bed gasifiers in order to assess the quality of cardoon at a near industrial application scale and report practical problems from its utilization. Air gasification runs with were carried out in CERTH whereas tests with O<sub>2</sub>/steam as gasification medium were performed on TUD.

### **4.3. Experimental Procedure**

#### **4.3.1. Methodology of experimental campaign**

Four promising biomass fuels (seed cakes of sunflower and jatropha, cardoon and willow) were tests for their agglomeration tendency in CERTH's circulating fluidized bed gasifier using quartz and olivine as bed materials. Long – term runs were conducted without defluidization problems, except for cardoon. Due to its high ash content (rich in potassium) defluidization was observed at low temperatures (780 °C) during the first 30 minutes after the fuel feeding begun. For further research, two gasification tests were carried out in two different gasifiers to tackle agglomeration problems, one in TU Delft and one in CERTH, using as fuel cardoon and cardoon blended with giant reed respectively. Defluidization phenomena observed when conducting the experiment with cardoon, in contrast with using the cardoon – giant reed blend. After the end of the experiments, samples of agglomerates were collected in order to be investigated with SEM/EDS in an effort to determine the gling mechanism.

### 4.3.2. Fuels investigated

Two different blends were investigated in the experiments. The first biomass was cardoon which was supplied from an agricultural company in the region of central Greece Greece that cultivated and brought the crop into pelletized form. The second was a blend with cardoon and giant reed (50% w.w. cardoon/ 50% w.w. giant reed). Table.4.2 presents the fuels analyses of two different pellets: proximate (ASTM E871, D1 102-84) and ultimate analysis (ASTM D3176-93, D3177-33). The ash analysis of the major ash species is given in Table.4.1. The cardoon used for the tests had significantly high calcium ash content, as well as sulfur and chlorine content. Also it should be noted, that when alumina-rich compounds are present, the solid-solid reactions may result in formation of alkali-aluminum silicates ( $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ ), which have a much higher melting temperature [40]. That's a reason why blending's ash has higher melting point.

**Table 4.2.** Analyses of the fuels used

<b>Proximate analysis (wt. %)</b>		
	<b>Cardoon</b>	<b>Cardoon 50% w/w / Giant reed 50% w/w</b>
Moisture	13.2	8.96
Volatiles	65.07	70.32
Fixed Carbon	5.46	24.45
Ash	15.38	5.23
<b>Ultimate analysis (wt.%, dry basis)</b>		
C	42.69	46.6
H	5.30	5.97
N	2.23	0.85
S	0.45	0
O <sup>a</sup>	0.45	46.5
Cl	0.29	0.2
Ash	17.72	5.8
<b>HHV d.b (MJ/kg)<sup>b</sup></b>	<b>17.30</b>	<b>16.95</b>

<sup>a</sup> By subtraction

<sup>b</sup> Higher Heating Value (HHV) of dry solids (d.b.)

### 4.3.3. Description of test facility of TU Delft

The CETH's set up was described in detail in Annex section , as a consequence only TUD's test is presented here. The circulating fluidized bed (CFB) reactor (Figure 4.1) is an atmospheric pressure, steam – oxygen gasifier with a thermal input of 100 kWth. Its riser is a cylindrical tube made of stainless steel 310 L, with an inner diameter (ID) of 83 mm and a height of 5.5 m. The main flow of the gasification medium is introduced at the bottom of the riser via a perforated plate. Unconverted char and bed inventory are separated from product gas by means of a 102 mm ID cyclone and a height 630 mm and return to the riser through a 54 mm ID downcomer tube. Afterwards, syngas is further purified by two high temperature

*Chapter 4: Attempts to resolve cardoon biomass utilization problems in circulating fluidized bed gasifiers because of agglomerations*

ceramic candle filters (BWF and Pall filter) connected in parallel downstream of the cyclone which can be switched during operation.

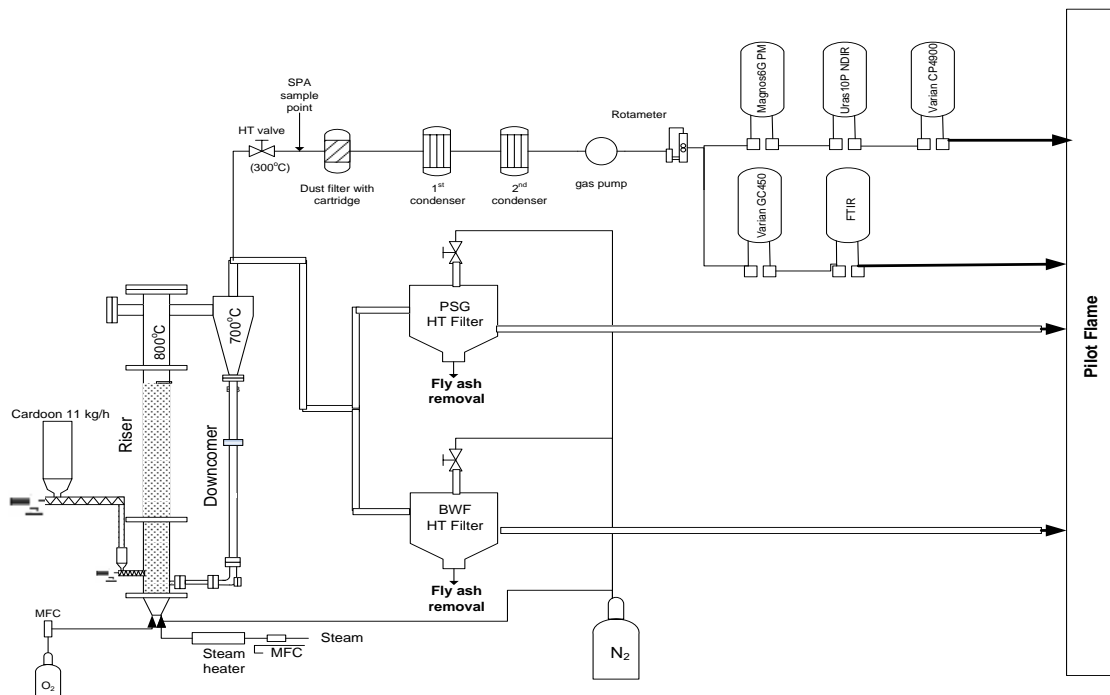


Figure 4.1. A schematic of the TUD's CFB gasifier

The feeding system can supply fuel at a maximum rate of 20 kg/h. The measurement equipment consists of flow meters (Endress and Hauser AT70 thermal flow meters for all primary flows, except for steam, where an Endress and Hauser Prowirl 72 vortex flow meter is used), nine (9) thermocouples (K types), ten (10) differential pressure meters and weighing devices. Syngas was measured by means of different analytical instruments which include HartmannBraun Uras10P NDIR (online CO<sub>2</sub>, CO), HartmannBraun Magnos 6G PM (online O<sub>2</sub>), Varian CP4900  $\mu$ -GC (semi-online CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, benzene, toluene and xylenes (BTX)), Varian GC 450 (semi-online CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, BTX, H<sub>2</sub>S, COS and methyl mercaptan) and Fourier transform (FTIR) spectrophotometer from ThermoElectron Nicolet 5700 ( semi-online CO<sub>2</sub>, CO, COS, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O). The schematic drawing of the CFB gasifier installation is illustrated in Figure 4.1. To avoid the coarsest particles from penetrating the sampling line, the gas analysis probe point is located into the direction of the main gas flow.

During the experiment, a sample flow of the product gas is continuously extracted downstream of the gas outlet of the cyclone. Then, the sample gas is led through a primary condenser in order to remove the condensable with the highest boiling point, predominately heavy tar and some water, before leading the gas via a pump to the gas analysis system. Afterwards, passing through a second condenser which is surrounded by ice and then followed by two flasks filled with silica gel, the dried gas is estimated by several analytical methods (Figure 4.1). Additional, the particle filter vessel is heated by using a heating jacket (Tyco IJ-GL glass silk heating jacket). The temperature of both is maintained at 300 oC using

temperature controllers. Tar measurements have been done using the Solid Phase Adsorption (SPA) method developed by KTH (40) and the sampling point is located immediately downstream of the filter outlet.

#### 4.3.4. Bed materials

Experiments were conducted using olivine (CERTH) and magnesite (TUD) as bed inventories. Both inert materials were chosen because they are cheap and have high mechanical strength resistance against attrition phenomena. In fluidized bed gasification process, olivine and magnesite have been proven to own tar cracking capabilities. The chemical composition of the bed materials are given in Table 4.3. The initial mass of the bed inventories was ~7000 g sieved to a narrow particle size range ( $d = 350 - 500 \mu\text{m}$ ).

**Table 4.3.** Chemical composition and density of the bed materials

Compound	Fraction (wt. %)	
	Olivine	Magnesite
SiO <sub>2</sub>	42.97	1.00
FeO	8.71	5.50
MgO	41.19	45.00
CaO	4.21	48.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.84	0.00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + NiO	0.08	0.00
<b>Density (kg/m<sub>N</sub><sup>3</sup>)</b>	3200	2980

#### 4.4. Results and Discussion

In this section a series of experiments conducted in two different installations are presented. Firstly an experiment conducted in CERTH with blend cardoon 100% w/w and then two experiments, one in TU Delft using cardoon and one in CERTH using cardoon blended with giant reed as a fuel are presented. When the trial with cardoon was conducted, agglomerates formation and consequently defluidization occurred, while when the gasification trial took place with the cardoon – giant reed mixture this phenomenon was not observed. After the end of the trials during which defluidization occurred, specimens for further analysis were collected. These findings of agglomeration problems when conducting the experiment with cardoon, in contrast with the one using the cardoon-giant reed blend are reported.

#### 4.4.1. Air gasification of cardoon in CERTH's gasifier

The feeding rate of cardoon biomass was 11 kg/h. The amount of ash in cardoon is high (15.38 % in a.r.). This means that for 11 kg/h feeding rate the ash input (if all amount remained in the bed), would represent 24.16 % of the original bed inventory. The amount of air used for the gasification is expressed by the air ratio ( $\lambda$ ) i.e. the oxidizing agent quantity compared to that required to fully oxidize/ combust the biomass carbon and hydrogen. Based on similar works the air ratio ( $\lambda$ ) was chosen 0.3 [40, 78, 154].

Six pressure transmitters (WIKA, S-10) were used for monitoring of pressures at different riser heights (every 1m). These measured the pressure with a range 0-0.16 MPa and an accuracy of 10 kPa their signal was logged at a frequency of 10 Hz. and was averaged in post signal processing at 1 Hz. In a normal operation of gasifier the pressure drop profile across the riser is show in Figure 4.2 (solid line). Several experimental works examine agglomeration during fluidized bed combustion/gasification of biomass and/or coal are available on lab or pilot scale fluidized systems [33, 75, 80, 208]. These works provided the methodology of determining the defluidization as soon as the pressure drop across the riser, and especially between bottom and top of the gasifier (points 1-2 in Figure 4.2) significantly dropped because of the creation of openings and channels in the bed after this event (Figure 4.2– dashed line). This allows the defluidization temperature determination at the onset of  $\Delta P$  (pressure drop) with an accuracy of  $\pm 5$  °C.

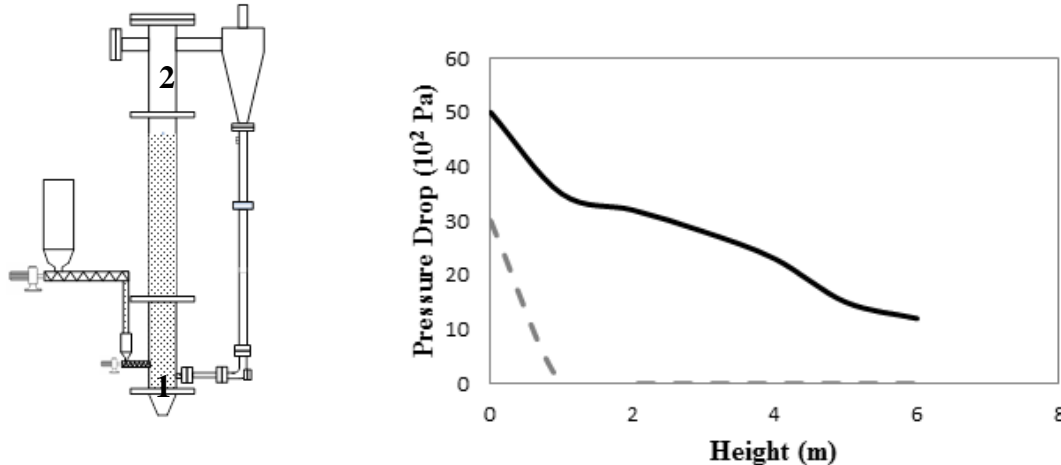


Figure 4.2. The pressure drop profile across the CFB riser: the solid line represents the normal operation whereas the dashed line when defluidization occurs

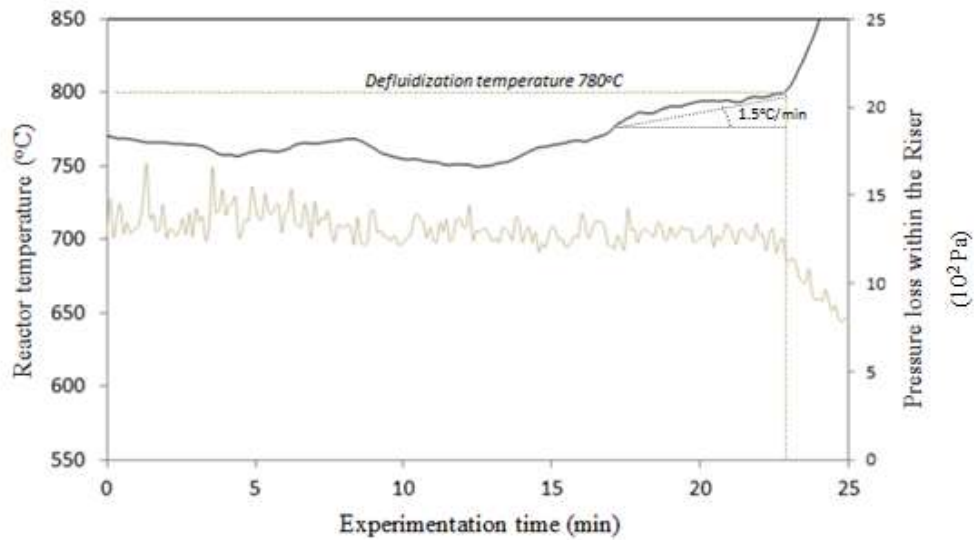


Figure 4.3. Typical fluidized bed pressure loss during an externally induced defluidization test (rising of temperature).

After a 15 minute operation without heat addition from the external electric system at around 740 °C, a temperature increase rate of approximately 1.5 °C /min was established. This led to severe agglomeration few minutes later, when the gasification temperature reached 780 °C (Figure 4.3). In Figure 4.4 the volume fraction of the major product gas species until the onset of defluidization is presented. Once defluidization started, poor bed mixing caused an inhomogeneous bed temperature profile apart from the significant pressure drop.

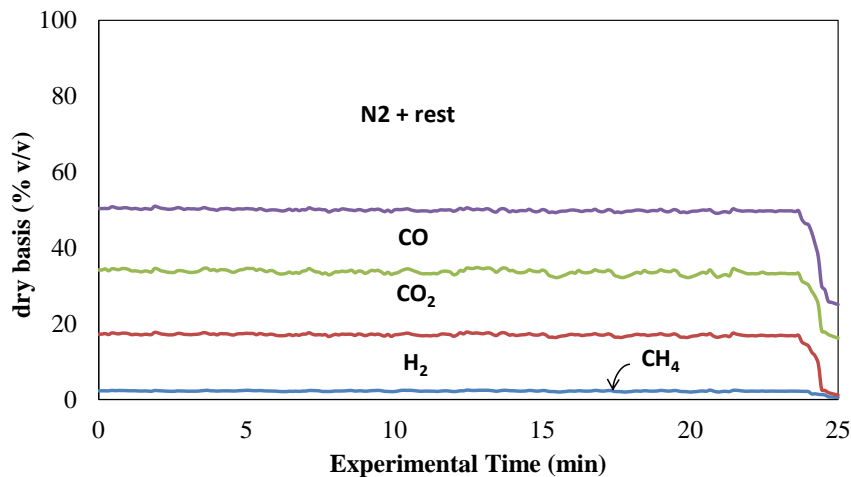


Figure 4.4. The volume fraction of the major product gas species until the onset of defluidization (followed by purging with N<sub>2</sub>).



Figure 4.5. Photograph of an indicative agglomerate of olivine joined particles with cardoon ash.

After defluidization fuel was not fed anymore to the gasifier and the air flow was switched to nitrogen, so as to cool the system without any further reactions. The bed material was collected and sieved to determine any changes in the particle size distribution. Figure 4.5 shows a real photograph of an agglomerated bed material piece; indicate how severe the effect was. Numerous SEM/EDS (Scan Electron Microscopy / Energy Dispersive Spectrometry) analyses were performed on agglomerates and their cross-sections. Some of the most representative and explanatory SEMs are discussed in the following paragraphs.

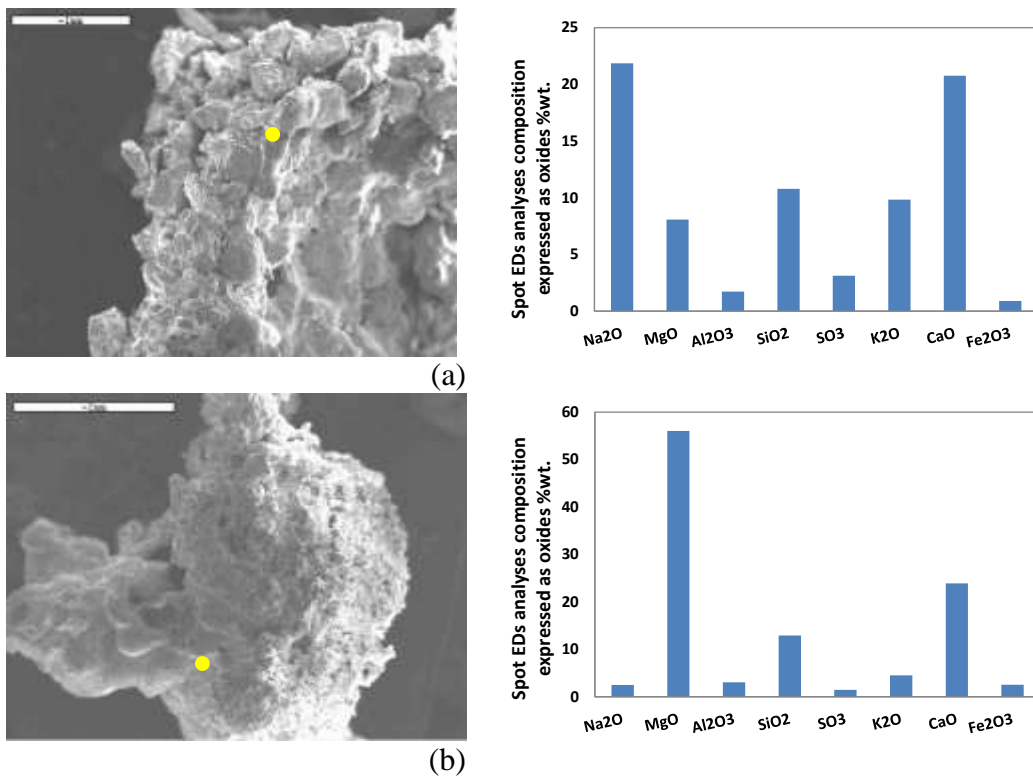


Figure 4.6. SEM and EDS spot analyses of two agglomerates (a) (b) collected after the defluidization during the gasification of Cardoon in olivine bed.

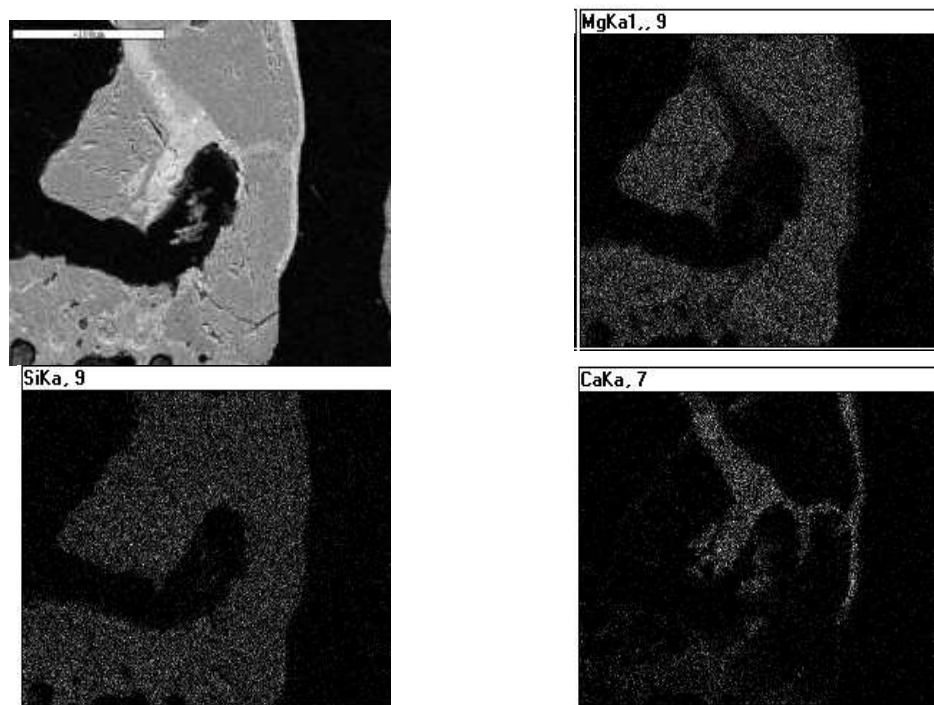


Figure 4.7. SEM/EDS elemental mapping of an agglomerate cross section (Si, Mg and Ca).

A typical SEM of a cluster-like formed during cardoon gasification in olivine is shown in picture (Figure 4.6), revealing the mechanism of its formation: Cardoon has a very high alkali and silicate ash content that easily melted at elevated temperatures of a reacting char particle. This makes the char very adhesive and prone to capture bed material particles. EDS spot analyses is given in the accompanying bar graphs at the marked points. The gluing melt are found rich in sodium, potassium, calcium, magnesium, and silicon. Calcium based melt is apparent in Figure 4.7 which is a SEM elemental mapping cross section of agglomerate from the controlled defluidization tests of cardoon

Several numbers of hollow Calcium based large particles were also observed during gasification tests (Figure 4.8). The char high temperatures melt its ash as a result a layer similar with the shape of char was created. Char was gasified but a hollow large particle remained. Alkali – silicates ( $K_2O - SiO_2$ ) have a eutectic point of about  $780\text{ }^\circ\text{C}$ , while the eutectic point of is even lower [40]. This is a reason why agglomerates rich in calcium were observed. Cardoon is a fuel with a high ash content. Pellets were devolatilized very rapidly leaving behind the remaining ash in structures similar to the one shown in Figure 4.8.



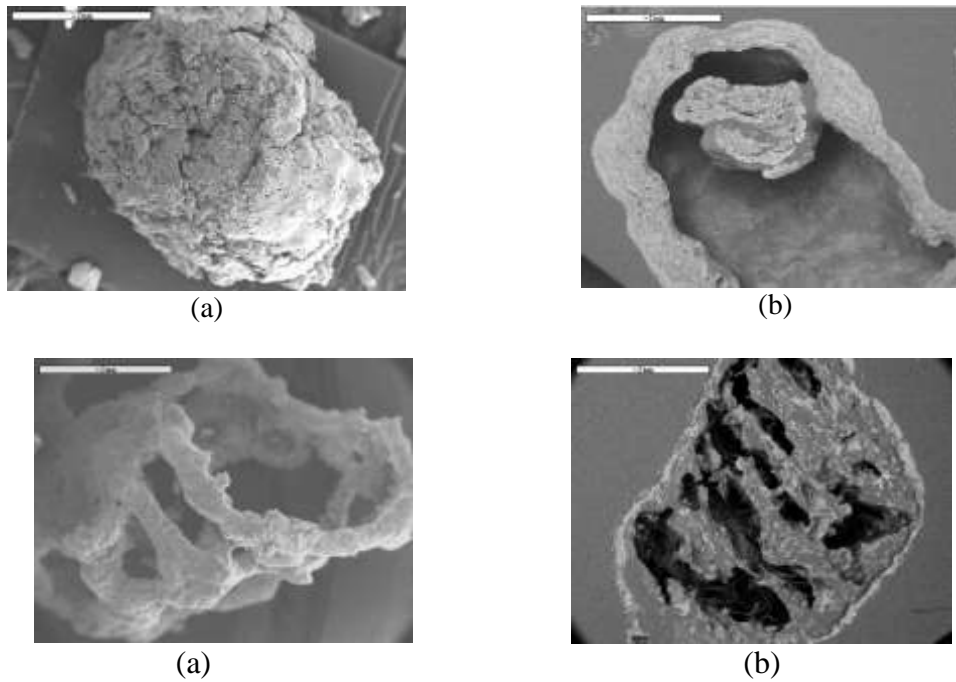


Figure 4.8. (a) SEM of Calcium based ash particles remnant of a pellet and (b) SEM of a cross section of such a formation.

#### 4.4.2. Comparison of O<sub>2</sub>/steam (TUD) and air gasification tests (CERTH)

Table 4.4 presents the gasification conditions and the composition of the product gas and tar concentration acquired from the tests conducted in TUD and CERTH.

As displayed in Table 4.4., the mean hydrogen production is higher at 750 °C than 700 °C, when net cardoon is used as a fuel with O<sub>2</sub>/steam, corresponding to a raising in H<sub>2</sub> gas content from 34.56% to 36.56%. The opposite behavior was observed in the case of cardoon blend where hydrogen production was reduced from 22.3% to 22.1%. Carbon monoxide (CO) is another significant product of gasification, along with H<sub>2</sub>, especially when biofuel production is intended. H<sub>2</sub> to CO ratio is used to present the correlation between these gases in the syngas. At 700 °C, the average ratio is 5.1, while at 750 °C a decreased value that of 4.3 for the experiment conducted in TUD was adopted. We can see that when air was used as gasification medium, in the experiment conducted in CERTH, the average H<sub>2</sub>/CO ratio was significantly lower (0.76 at 750 °C and 0.64 at 800 °C).



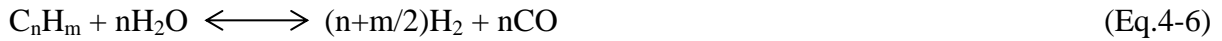
#### 4.4.2.1. Effect of Temperature on gas composition

When steam is used as a gasification medium the slightly exothermic reaction of water gas shift (WGS) (Eq.4-5) is enhanced. As a result the content of carbon dioxide is too high in the syngas. Another reason for such phenomenon is the low operating temperature where a large proportion of carbon is not converted to the gas phase. Increasing the temperature of the reactor, the CO<sub>2</sub> decreases. The increase of temperature slightly affects the production of methane in both experiments; at 700 °C it is 4.1% while at 750 °C is 4.54% for cardoon fuel and at 750 °C is 9.9% while at 800 °C is 9.3% for the cardoon blend fuel.

**Table 4.4.** Experimental data for cardoon and cardoon/giant reed gasification tests

Condition	TUD			CERTH	
	1	2	3	1	2
Fuel	Cardoon			Cardoon blended 50% w/w/ giant reed 50% w/w	
Feeding rate [kg/h]	10.7			7.8	
steady state [min]	60	45		60	70
Bed material	magnesite			Olivine	
Gasifier temperature [°C]	700	750		750	800
Gasification medium	O <sub>2</sub> -steam			Air	
Flow of gasification medium [m <sub>N</sub> <sup>3</sup> /h]	7.8	7.8		6	6
<i>u<sub>s</sub></i> before fuel feeding	3.1	3.25		1.4	1.8
<i>u<sub>s</sub></i> before fuel feeding	3.4	3.7		3.5	3.7
SBR	1.2	1.2			
Equivalence ratio [λ or ER]	0.3	0.3		0.3	0.3
<b>Gas Composition [%]</b>	<b>Nitrogen free</b>			<b>Nitrogen free</b>	
H <sub>2</sub>	34.56	36.56	<b>Defluidization</b>	22.3	22.1
CO <sub>2</sub>	55.44	50.42		38.5	34.1
CO	6.78	8.5		29.3	34.6
CH <sub>4</sub>	4.1	4.54		9.9	9.3
H <sub>2</sub> /CO	5.1	4.3		0.76	0.64
<b>Tar content [g/m<sub>N</sub><sup>3</sup>]</b>	<b>134.1</b>	<b>122.3</b>		4.21	2.85
Water content[kg/h]	4.1	5.9		2.79	2.7
H <sub>2</sub> in moisture of fuel [kg/h]	0.15	0.15		0.072	0.072
H <sub>2</sub> in fuel (d.b) [kg/h]	0.57	0.57		0.47	0.47
H <sub>2</sub> in tar/Incoming H <sub>2</sub> [%]	1.9	0.6		1.6	0.55
C in tar/ Incoming C [%]	5.3	1.3	3.1	1.2	
C in fly ash/Incoming C[%]	18.7	14.7	15.3	11.9	
Fly ash from 2 <sup>nd</sup> cyclone [kg]	1.1			0.8	
<b>CCE [%]</b>	<b>64.1</b>	<b>69</b>		<b>75.5</b>	<b>78</b>
LHV [MJ/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	5.3	5.5		3.44	3.69
CGE [%]	67	72.2		59.3	62.3
Product gas [kg/h]	17.2	18		16.24	17.35

As it is observed there is a big difference between the two experiments in the percentage of H<sub>2</sub> in gas composition. The concentration in the case of the experiment conducted in TUD is almost 1.5 times higher than the percentage calculated in CERTH. This is due to the different gasification mediums used in the two experiments, as the O<sub>2</sub>/steam flow used in TUD, enhances the reforming of hydrocarbons (Eq.4-6), resulting in the production of more H<sub>2</sub>.



Furthermore, the operational conditions highly influence the CCE %, CGE % and LHV of the product gas. Generally, higher temperature led to a higher gas yield. The effects of operational parameters on CCE %, CGE % and heating values obtained from the two fuels gasification are given in Table 4.4. These results are in agreement with those reported by other researchers [40, 154, 209, 210].

As presented in Table 4.4, the carbon conversion efficiency (CCE) is higher for the experiment conducted in CERTH. This is owed to the smaller fuel feeding rate on that experiment, which leads to a better carbon conversion, since the amount of carbon entering the CERTH gasifier is lower and the two reactors have the same thermal capacity.

On the other hand the LHV of the outlet gas was higher for the experiment conducted in TUD. The LHV of the product gas is the sum of the LHV of each constituent multiplied by its mass fraction in syngas (Eq.4-7).

$$\text{LHV} = \text{LHV}_{H_2}X_{H_2} + \text{LHV}_{CO}X_{CO} + \text{LHV}_{CH_4}X_{CH_4} \quad (\text{Eq.4-7})$$

#### 4.4.2.2. Effect of Temperature on CCE %, CGE % and heating values of product gas

At 750 °C the hydrogen percentage in the outlet gas composition (nitrogen included) is 30.6% for the TUD experiment, while for the CERTH experiment it is almost three times lower (7.9%). So, with the percentages of CO and CH<sub>4</sub> being 7.1%, 3.8% and 10.5%, 3.5% for the experiments in TUD and CERTH respectively, it is understandable that the LHV of the outlet gas produced in TUD will be higher compared with that from CERTH.

The gas production was also higher when cardoon was used, reaching a rate of 18 kg/h at 750 °C, compared with a rate of 17.35 kg/h at 800 °C for the cardoon blend. This difference is also being attributed to the different feeding rate adopted in the two experiments, resulting in an increased product yield for the experiment in TUD, where the feeding rate is higher.

#### 4.4.2.3. Agglomeration problems.

In the test carried out with O<sub>2</sub>/steam using magnesite as bed material, after 2 h of operation at circa 750 °C, a temperature increase rate of approximately 0.8 °C / min was induced. This fact led to severe agglomeration few minutes later, when the gasification temperature reached at 760 °C (Figure 4.9). Once defluidization started, poor bed mixing caused an inhomogeneous bed temperature profile apart from the significant pressure drop loss. After that point, fuel was not fed to the gasifier anymore and the oxygen – steam flow was switched to nitrogen, in order to cool the system without any further reactions.

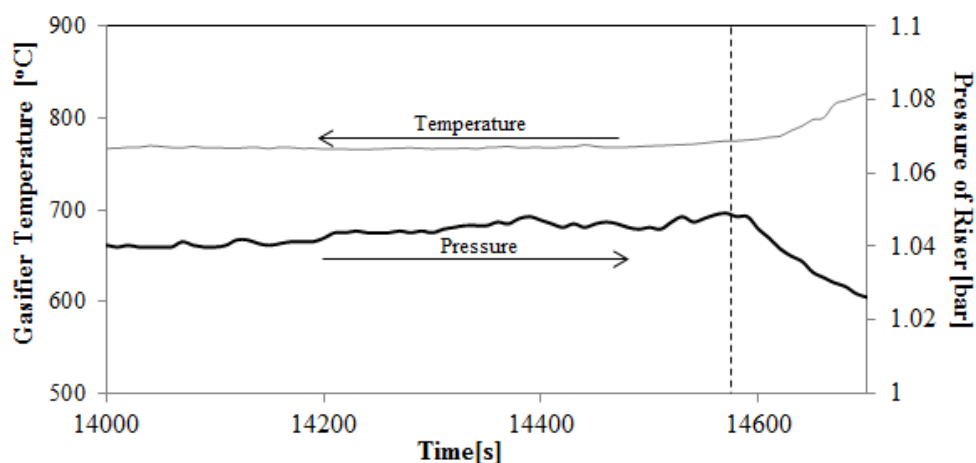


Figure 4.9. Typical fluidized bed pressure loss during an externally induced defluidization test (rising of temperature).

Figure 4.10 illustrates a real photograph of an agglomerated bed material piece which indicates how severe the effect was. Numerous SEM/EDS (Scan Electron Microscopy / Energy Dispersive Spectrometry) analyses were performed on these collected agglomerates and cross-sections made by embedding into resin. Some of the most representative and explanatory SEMs are discussed in the following paragraphs.

A typical SEM of a cluster-like formed during cardoon gasification in magnesite is presented in Figure 4.11. Cardoon has a very high alkali and silicate ash content that is easily melted at elevated temperatures of a reacting char particle. This makes the char very adhesive and prone to capture bed material particles. EDS spot analysis is presented in the accompanying bar graphs at the marked points. The gluing melt is rich in magnesium, calcium and silicon. Magnesium as element has high melting point, while  $MgO - CaO - SiO_2$  is a eutectic structure. This phenomenon was also reported elsewhere [158].



Figure 4.10. Photograph of an indicative agglomerate of magnesite joined particles with cardoon ash.

This particular cardoon sample used for the  $O_2$ /steam gasification tests had significantly high calcium ash content (Table 4.1), as well as high sulfur and chlorine content. Consequently calcium derived from cardoon's ash together with the magnesium of the bed

material, create a fusible structure. On the contrary the ash of giant reed contains a significant amount of aluminum. When alumina-rich compounds are present, the solid-solid reactions may result in the formation of alkali-aluminum silicates ( $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ ), which have a much higher melting temperature [211]. That's a reason why the blend's ash had higher melting points compared to cardoon's.

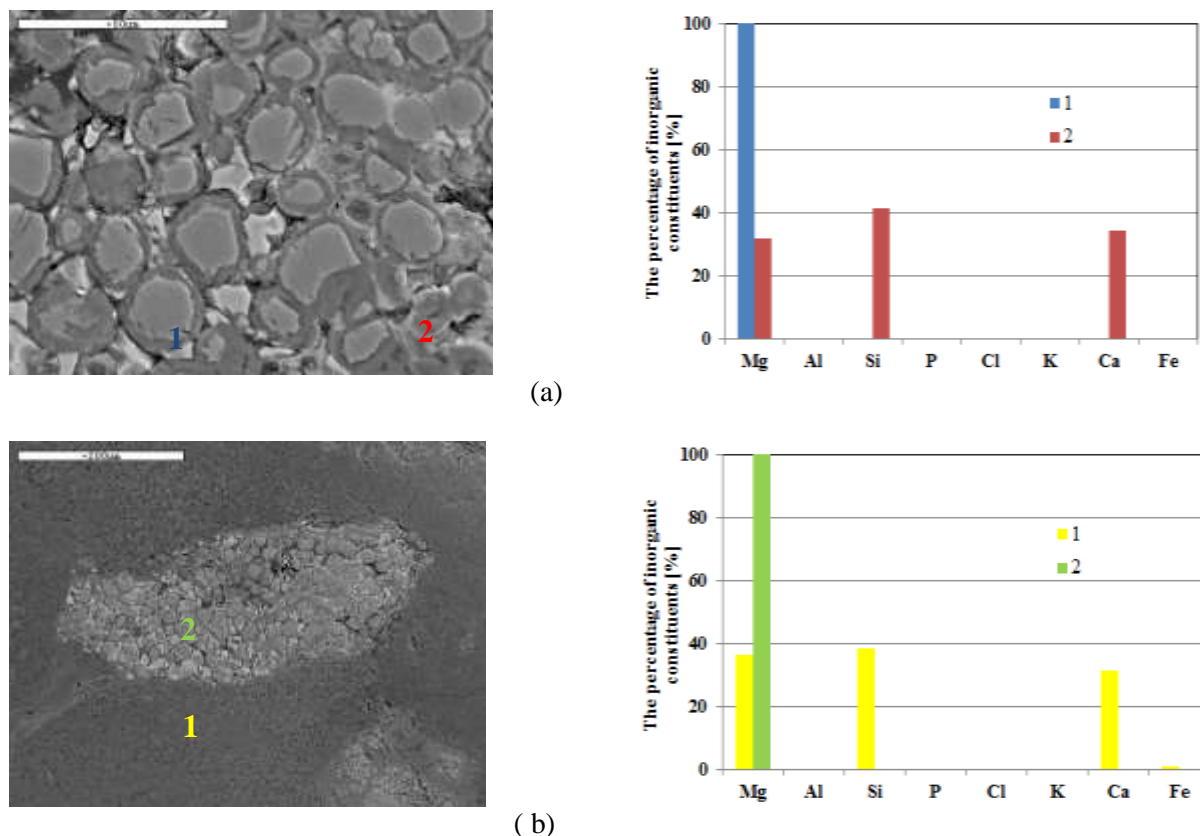


Figure 4.11. (a), (b) SEM/EDS of agglomerates collected after the end of the experiment

#### 4.4.2.4. Effect of Temperature on tar formation/reduction

The measurement of tar was conducted with two different offline methods. The CEN TF 143 system was used in CERTH, whereas the tests in TUD were carried out using Solid Phase Adsorption (SPA) techniques, which are faster and potentially more flexible as devices. The tar measurements performed at the  $O_2$ /steam experiment, were quantitatively analyzed on tar components and the results are presented in Figure 4.12. In this test, cardoon and  $O_2$ /steam were used as feedstock and gasification medium respectively. As observed from Figure 4.12, at both low and high temperature the two major tar species are phenol and naphthalene. This observation agreed well with the results reported by other researchers. Meng et al [154] conducted experiments in an atmospheric circulating fluidized bed gasifier with  $O_2$ /steam. The concentration of phenol and naphthalene in the produced gas at 730 °C was 1.5  $g/m_N^3$  and 2.7  $g/m_N^3$  respectively with a total tar concentration of ~ 8  $g/m_N^3$ . Siedlecki [40] performed a similar to Meng's experimental campaign with miscanthus as fuel at 750 °C. The tar levels for the same temperature were higher (~20  $g/m_N^3$  dry nitrogen free). Phenol and naphthalene

content in product gas was  $2.5 \text{ g/m}_N^3$  and  $12 \text{ g/m}_N^3$  respectively. The increase of the gasification temperature enhances the formation of non-oxygenated aromatic at the expense of phenols. On the contrary, the total amount of tar in the product gas decreases by increasing the operational temperature. The quality of syngas in the case of  $\text{O}_2$ /steam gasification is much better than in the tests performed with air as agent (Table 4.4). Generally, using an  $\text{O}_2$ /steam as gasification medium; yields product gas from which liquid fuels can be synthesized.

The main reason is the high concentration of  $\text{H}_2$ , in comparison with the usage of air as medium. Consequently, the syngas derived from air gasification is preferred for heat generation and electricity production, due to its low heating value [8]. Also the ratio between  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}$  is higher when  $\text{O}_2$ /steam is used, so the conditions for synthesizing liquid biofuels are better [156]. On the other hand the major drawback of  $\text{O}_2$ /steam gasification is the high level of tar. It can be seen that for the same operational temperature at  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  the tar concentration acquired from the  $\text{O}_2$ /steam test was  $134.1 \text{ g/m}_N^3$  whereas the experiment carried out with air produced  $5.9 \text{ g/m}_N^3$ .

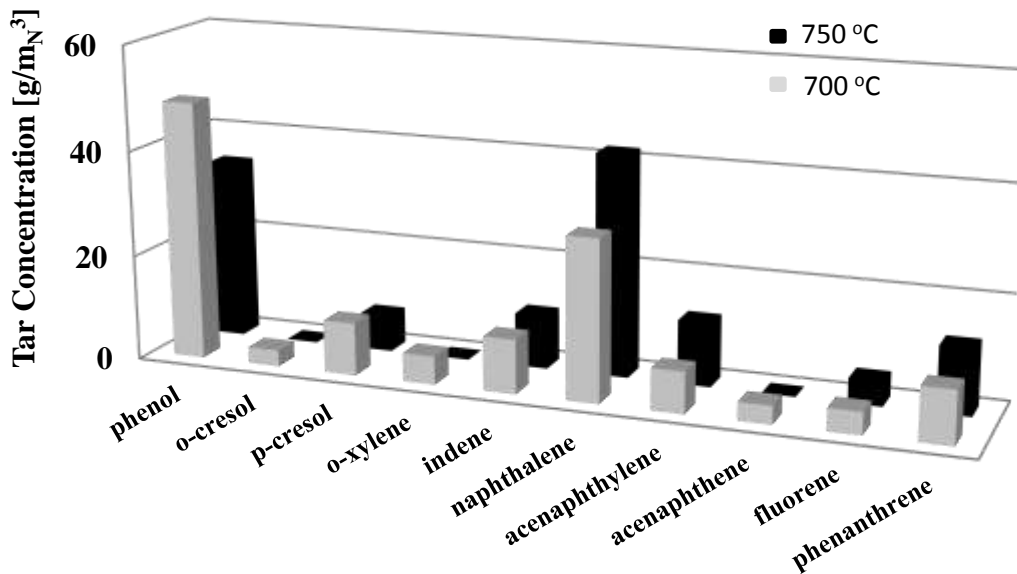


Figure 4.12. Tar components from the test conducted in test with  $\text{O}_2$ /steam and magnesite as bed material

Table 4.5. Tar concentration in both syngas

Temperature [ $^\circ\text{C}$ ]	Tar concentration [ $\text{g/m}_N^3$ ]	
	TUD	CERTH
700	134.1	5.9
750	122.3	-
800	-	2.8

#### **4.5. Concluding remarks**

Cardoon constitutes an ideal energy crop for mediterranean climates, as it can bring in high product plant yields and at the same time is a cheap cultivation since it does not need high water quantities for irrigation and the fertilizer cost is almost zero. Until now every scientific work about cardoon that took place was focusem mainly in agronomics for its cultivation and only a few regarded its utilization through thermochemical processes. In the present work the gasification of cardoon in a fluidized bed reactor was attempted.

Initially, it was attempted for this fuel to be tested in the reactor which the experimental campaign presented in Chapter 3 took place. The trial was performed using olivine as inert material and the oxidizing medium was air. Unfortunately, after half an hour of experimental procedure and while the process temperature was 780°C los of fluidity was observed. When the reactor reached an ambient temperature, several agglomerates specimens were collected, mainly from the riser in which this particular phenomenon was observed. The SEM/EDS analyses showed that inert material particles were welded with molten inorganic elements of the fuels ash.

This fuel due to its ashes high content and quality is considered to be prone to agglomerates emergence. For this reason another trial in odred to address this problem was attempted. The new experiment was conducted in the experimental unit of Delft University, which is also a circulating fluidized bed and has many similarities with the bed developed within this dissertation. The inert material used was magnesite and the oxidizing medium was O<sub>2</sub>/steam. Nevertheless, the loss of fluidity was not prevented, since at 760°C and after two hours of uninterrupted operation the trial was stopped because of this phenonmenon. The product gas quality until this moment was very satisfactory, with remarkably high hydrogen percentage. Another negative aspect, except the fluidity loss were the high produced tar levels. After the cooling of the reactor specimens were collected again in order to perform SEM/EDS analyses. The images derived from them showed agglomerates rich in K<sub>2</sub>O – MgO – SiO<sub>2</sub>, a compound formation which is particularely fusible.

In order to solve the agglomerates emergence problem a third trial was conducted. This one took place in the reactor were the first experiment took place. The main difference with the other two experiments was the fact that a mixture of cardoon 50% w/w – giant reed 50% w/w was gasified. The giant reed was chosen because it is a plant that thrives in the mediterranean countries and at the same time it has a similar to cardoon composition. The only main difference lies on the fact that its ash is rich in aluminum. The oxidizing medium was air and the inert material was olivine. The trial lasted five hours and no defluidization problem was observed until a temperature of 800°C, were the experiment was concluded.

The conclusions that can be derived from this work is that cardoon can be a satisfactory energy crop for countries with a mediterranean climate, but it cannot be utilized through thermochemical processes in fluidized bed reactors. For the smooth gasification in such reactors a mixture of cardoon with another fuel with similar properties is foremost nessecary.

*Chapter 4: Attempts to resolve cardoon biomass utilization problems in circulating fluidized bed gasifiers because of agglomerations*

The trials with this particular fuel along with the solving of the defluidization problem during gasification constitute an innovation for the present work. Subsequently, the experimental campaign during which the catalytic properties of calcined olivine are investigated is presented.



## **5. Comparing calcined and fresh olivine as bed materials for tar reduction in Fluidized Bed gasification**

### **5.1.Introduction**

The thermochemical processing of biomass through gasification is considered an interesting technology for the sustainable energy production, which can decrease our current dependence from fossil fuels and reduce carbon emissions [212]. In high temperature (>700 °C) biomass gasification, solid biomass is converted into a combustible mixture of gases using several gasifying agents such as air, pure O<sub>2</sub> (autothermal operation) and steam (allothermal operation). Gasification can be integrated in a flexible way with the end use of the produced gas, either as synthesis gas (syngas) that may be combusted directly for heat or power generation, while it can also be used to produce 2<sup>nd</sup> generation biofuels or chemicals (e.g alcohols) [156].

There are several designs of small and large scale gasifiers (fixed bed, fluidized bed, entrained flow) compatible with diverse biomass feedstocks. Those based on fluidized bed reactor systems offer several advantages, e.g. near isothermal operation, with upper operating temperatures for biomass gasification of 850 °C – 900 °C, in order to avoid ash sintering and thus bed particles agglomeration that defluidizes the system [78]. Fluidized bed gasifiers can be scaled up and handle diverse composition and textures of inputs with considerable confidence in comparison to all other gasification techniques. Hot or cold reacting spots are avoided as fluidized beds provide high rates of heat and mass transfer and a good mixing of the solid phase inventory of the reactor [213]. Moreover, circulating fluidized bed gasifiers (CFBG) operate with even higher superficial velocities that allow smaller footprints, while the entrained material (inventory and unreacted char) is recycled back to the fluidized bed to further proceed with its carbon conversion [214].

Gasification produces not only useful fuel gases but also some unwanted by-products among which tars are recognized as the most problematic [215]. Tars are a complex range of oxygenated organic constituents that are produced by the partial reaction of the biomass. Such materials reside in the hot gas stream as vaporized material or as persistent aerosols, but typically condense at cooler temperatures. Tars include a variety of oxygenated aromatics, formed in the pyrolysis step of the gasification process. Tars condense on cool components downstream from the gasifier, resulting in plugging and fouling of pipes, tubes, and other equipment. In temperature regions above about 400 °C, the tars can undergo subsequent dehydration reactions to form solid char and coke that further plugs systems. In case the product gas needs to be compressed to be fed to the operating pressures of industrial gas turbines it has to be cooled first. This means that the product gas needs to be cleaned from tar aerosols, because these would cause failure of the compressor. Until today the only fully operational Biomass fuelled Integrated Gasification Combined Cycle is that in Värnamo, Sweden which operated at elevated pressures [216]. The condensation of tar compounds in the product gas can also cause problems to the rest of the gas cleaning. For example particulate removal problems might arise from the existence of liquid tars that clog gas

filtration systems. Fluidised bed gasifiers exhibit tar concentrations in the range of 1 - 15 gNm<sup>-3</sup>[13]. Tars are larger organic compounds that derive from the pyrolysis step of biomass as well as secondary products from the organic pyrolysis products. These compounds are persistent to follow their breakdown into smaller molecules.

Several approaches for reducing tars in an economical fashion have been under study. These include various bed materials, active for tar reduction within the fluidized bed gasification processes (such as dolomite, olivine, char, etc)[168]. Olivine and dolomite were used as bed inventories by Corella et al [170]who performed experiments in two different fluidized beds gasifiers showing that dolomite was more active in tar reduction than olivine. Nevertheless, dolomite is a material prone to attrition, and also generates more NH<sub>3</sub>. Rauch et al [174, 217] conducted large scale steam gasification tests at the CHP plant Güssing, where they compared different types of olivine to silica sand, and proving olivine's catalytic activity for tar reduction and on the other hand its attrition resistance. The increased tar reduction properties of iron impregnated olivine have been investigated by Virginie et al [108, 173] in a lab – scale allothermal, fluidized bed gasifier showing that apart from promoting the reforming of tars, it also acted as an oxygen carrier between combustion and gasification regions of the system.

Ni doped olivine catalysts for improved steam driven tar reforming were examined in fixed bed tests by Świerczyński et al[109].However, the production of Ni impregnated materials is still of high cost [9], so cheaper potential methods of preparation of enhanced materials, such as the calcination of olivine, have been proposed: Devi et al[42]proved in a series of lab – scale experiments the differentiation of tar reduction performance between calcined and non-treated olivine. Starting from that point, in this work larger scale air gasification tests of more than 10 h steady state operation were conducted in a pilot scale 100 kW thermal atmospheric circulating fluidized bed (CFB) within a range of temperatures 750°C- 850°C using un-treated olivine, calcined olivine and quartz, in order to investigate the effect of olivine calcination in syngas productivity and tar reduction. In addition, several analyses including TPR were conducted in order to correlate olivine's changes after calcination.

## **5.2. Experimental Procedure**

### **5.2.1. Fuels**

Sunflower hulls from the biodiesel production activities of the Greek company PAVLOS N. PETTAS S.A. and willow from the pilot scale plantation activities of the Department of Plant Breeding and Seed Production of University of Warmia and Mazury in Olsztyn, Poland, were used as the feedstock (biomass) of the gasification experiments. These two materials represent either the use of a waste residue of a biorefinery and a cleaner lignocellulosic material. Both fuels had to be pelletized to achieve their trouble free feeding into the reactor.

Proximate (ASTM E871, D1 102-84) and ultimate (ASTM D3176-93, D3177-33) analyses of the two biomasses were performed and are presented in Table 5.1. The ash composition of each fuel was determined via X-ray Fluorescence and is presented in Table 5.2. For this purpose, ash biomass from each feedstock was produced at a high temperature oven at 500 °C, where each sample remained for 3 h.

**Table 5.1.** Proximate and Ultimate analysis

<b>Fuel</b>	<b>Sunflower</b>	<b>Willow</b>
<b>Moisture (wt.% a.r.)</b>	8.1	8.2
<b>Proximate Analysis (wt.%, d.b.)</b>		
<b>Volatile matters</b>	78.95	83.31
<b>Fixed carbon</b>	11.42	14.3
<b>Ash content</b>	9.63	2.39
<b>Ultimate Analysis (wt.%, d.b.)</b>		
<b>C</b>	46.0	48.6
<b>H</b>	6.00	6.63
<b>O</b>	37.3	39.3
<b>N</b>	0.87	3.00
<b>S</b>	0.00	0.00
<b>Cl</b>	0.19	0.06
<b>LHV (MJ/kg)</b>	17.00	18.9

**Table 5.2.** Elements of ash in dry biomass

<b>Analysis of inorganics (%wt. d.b.)</b>		
	<b>Sunflower</b>	<b>Willow</b>
Al	0.16	0.07
Ca	0.74	0.39
Fe	0.01	0.01
P	0.35	0.02
K	0.53	0.02
Mg	0.89	0.06
Na	0.03	0.00
Si	0.25	0.25
S	0.18	0.02

### 5.2.2. Preparation of calcined olivine

The olivine used in this work came from Turkey ( Eryas Mining GmbH). The extent of calcination was examined versus the duration of heat treatment: 100 g of fresh olivine was placed in a high temperature lab-furnace for 3 h at 1200 oC. The sample was then extracted from the oven, cooled and weighed. This procedure was repeated for 6 and 9 h duration. Table 5.3 presents the increasing weight loss (probably in the form of CO<sub>2</sub>). A 6 h calcination

was chosen for the pretreatment of the bed material: 7.9 kg of the olivine were calcined so that at least 7 kg remained.

**Table 5.3.** Weight loss during olivine calcination

Calculation duration [h]	weight loss[%]
3	10.5
6	11.1
9	11.3

### 5.2.3. Characterization of bed materials

#### 5.2.3.1. Attrition test

Olivine's mechanical resistance is reported to be improved by calcination at 1200 °C [173]. In this work, attrition resistance tests were carried out in a Deval attrition test equipment. This equipment is used for testing the abrasion resistance of aggregates. It consists of a rotating frame to support two steel cylinders equipped with covers and locking device. These cylinders are mounted on a shaft at an angle of 360 degrees with the axis of rotations of shaft. The shaft rotates at 30 – 33 rpm through a reduction gear operated by a motor. 100 g of each of the fresh olivine and the calcined material were subjected to particle size distribution analysis before and after a 30 min attrition test.

#### 5.2.3.2.XRD analysis

X-ray diffraction was conducted to obtain structural information about the crystallinity of both fresh and calcined olivine. The analysis was carried out in a Bruker D8 Advance diffractometer equipped with a Braun position sensitive detector (88). XRD patterns were obtained between 20 and 90° 2- $\theta$  using Cu K $\alpha$ 1 radiation (1.5406 nm) at 40 kV and 50 mA. The scanning range was 3 – 120° with a step size of 0.0161°.

#### 5.2.3.3.TPR analysis

Temperature programmed reduction (TPR) was conducted on a sample loading of 200 mg in a quartz fixed bed reactor coupled with MS apparatus. During reduction, a gas stream of 5% hydrogen in helium run through their sample with a flow of 35 cc/min. The temperature was programmed to start from ambient temperature and ramp to 900 °C at a rate of 10 °C/min, then remained steady for 30 minutes. The influent and effluent gases were analyzed using MS. TPR was also conducted for used samples (untreated and calcined olivine after their utilization gasification experiments), but in this case the samples were subjected to an initial

pretreatment with a 50 cc/min flow of 5 % oxygen in helium. This treatment included preheat up to 600 °C (with a rate of 5 °C/min), then held for 1 h at this temperature. This way any unreacted char contained within the used bed material was oxidized and was not present during the TPR step, allowing the observation of the interaction of H<sub>2</sub> with the inorganic bed inventory.

#### 5.2.3.4.SEM/EDS analysis

Changes in bed material microstructure were examined by means of Scanning Electron Microscopy (SEM, 6300 JEOL). The chemical composition of selected areas of particles of bed materials was determined via Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, using an automated analysis system installed in the SEM instrument.

### 5.2.4. Description of the pilot plant

The experimental facility in which the tests took place is consisted of the circulating fluidized bed reactor, the heat exchanger for the cooling of the produced gas and the analysis equipment for gas sampling. Bellow follows a concise description of the pilot unit.

The circulating fluidized bed gasifier is an atmospheric pressure, air-blown reactor with a thermal input of 100 kWth. Technical details of this facility are available in previous publications [209]. The schematic diagram of the pilot plant is illustrated in Figure 5.1 and its main characteristics are: the length of the riser is 6.2 m, its inner diameter is 78 mm and the inner diameter of the downcomer is 70 mm. The feeding system is able to supply fuel at a maximum rate of 20 kg/h. Gasification temperature is controlled by radiative electrical resistors which provide external heating. Table 5 shows the biomass feeding rate and the air flow, which enters the riser and the second silo. A type-L valve induces nitrogen to facilitate recirculation of solid material (Figure 5.1). A multi-component gas detector (ABB AO2000) is used for analyzing the product gas. Carbon monoxide (CO), methane (CH<sub>4</sub>) and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) were evaluated using IR spectroscopy, at ranges of 0-25 %v/v, 0-15 %v/v and 0-25 %v/v respectively. Hydrogen (H<sub>2</sub>) measurement involves a thermal conductivity detector with a range of 0-15 %v/v. Oxygen (O<sub>2</sub>) is estimated by a paramagnetic sensor with a range of 0-25 %v/v. In addition, the measurement equipment consists of three (3) mass flow controllers, eleven (11) K-type thermocouples, nine (9) absolute pressure transducers and weighing devices. Temperature, pressure, mass flow and gas composition data, are continuously logged into a computer.

In this experimental campaign the tar sampling set – up was equally important and for this reason its operation principal along with the components that consist it are presented. Subsequently, the varimetric analysis which takes place after tar sampling is described. Its goal is the measurement of tar concentration. An off-line method for tar sampling and analysis based on the European Tar Protocol [209] was used. This method has been developed within the EU project ENK5 CT 2002-80648 [218]. The whole procedure requires gas preconditioning, particle filtering, tar collection and volume metering. Gas preconditioning involves a sampling temperature of 300-350 °C, so electrical heating of the

sampling line is necessary. The main purpose of this step is to prevent condensation of water vapor and other condensable gases (Figure 5.1).

Particle filtering was carried out by means of a filter made of quartz wool followed by a small cyclone. Six (6) impinger bottles were used for tar collection and isopropanol as tar solvent. To achieve sufficient cooling, the last three bottles were immersed in a bath containing ice and salt with a 3:1 ratio. A VOC sampler was also used to capture residual solvents, which penetrate the impinger train. In addition, a volume flow meter indicated the volume of gas adsorbed by the pump during tar sampling. Finally, the tar content was determined gravimetrically and a rotary evaporator was used to evaporate isopropanol and some lighter hydrocarbons in a flask containing 50 ml of each sample. A temperature of 32 °C was applied for 4 hours.

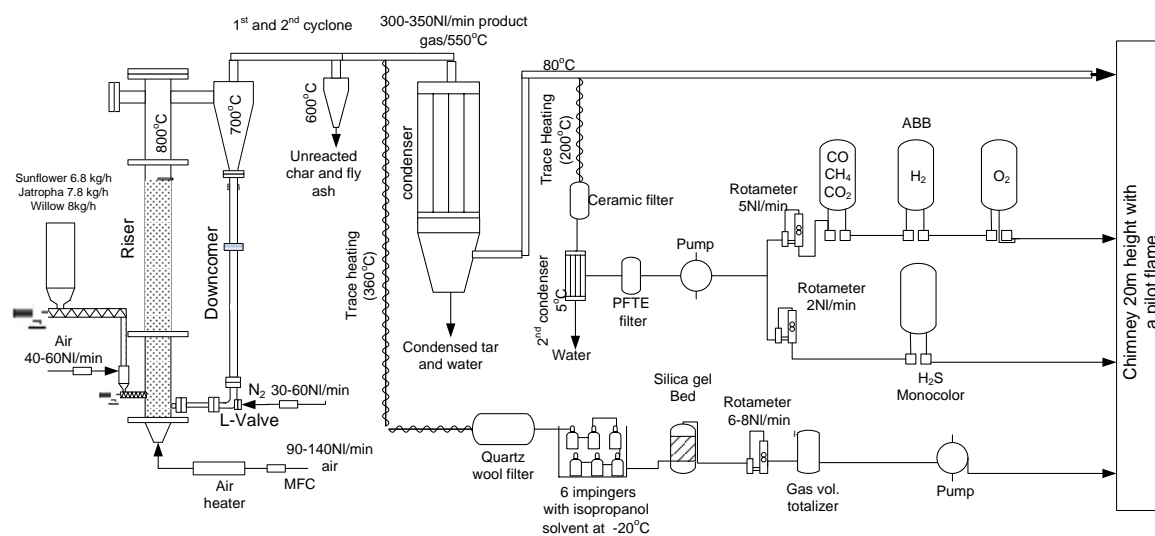


Figure 5.1. A schematic of the CFB pilot plant

The method of gravimetric analysis was used to measure the tars collected during sampling at different conditions. It relies on trusted and proven methods for the gravimetric determination of organic compounds. The equipment includes a Soxhlet device, a rotary evaporator with a pressure indicator and a dryer, as well as a weighing device with an accuracy of 0.1 mg. A soxhlet fume hood is a device designed to extract compounds of low solubility from the solvent. In this case, the solvent evaporates and is separated from tar compounds. A flask made of glass contains the sample and is supported by the rotary evaporator. Heating is conducted by resistors and the temperature is set to 32 °C. This temperature is adequate to evaporate the solvent, while the rotational movement of the flask helps the solvent to escape from it. The solvent is then condensed due to heat transfer with a condenser and is collected to a flask through a system of tubes. As a result, isopropanol evaporates completely and only organic compounds with a boiling point higher than 60 °C remain inside the sample flask. Finally, the amount of tars in the sample is determined by comparing the final weight of the flask after evaporation to its initial one.

### 5.3. Results and Discussion

#### 5.3.1. Biomass gasification tests results

Several gasification trials have been conducted in the pilot plant gasifier to analyze the effect of the operating temperature (750 °C and 800 °C) while using different bed materials. Calcined olivine was used as bed material in this campaign and its activity was compared to that of untreated olivine. Reference tests with quartz sand were also performed for comparison reasons. Table.5.4 presents a summary of the main experimental conditions and results obtained.

As observed from Table 5.4, after biomass feeding, there is an increase in superficial velocity ( $u_s$ ). This is due to the transport of fluidization mode from bubbling regime to that of the fast fluidization. Also in this table there is the carbon and hydrogen content in tar. These were estimated by an assumption that the formula of aromatic hydrocarbons is  $C_vH_v$ , the percentages of hydrogen and carbon inlets which mitigate to tar

The installation operated for 15 - 17 h in each test for the two fuels used (sunflower, willow). Solid samples were collected from the gasifier after the end of the tests in order to evaluate changes in properties of the bed materials along the continuous operation. These samples were characterized by SEM/EDS and compared to the compared to the original bed inventory.

Temperature is an important variable regarding gasification. In this study, several experiments were carried out at two different temperatures (750 °C and 800 °C) using olivine, calcined olivine and quartz as bed materials. The bed inventory affects both the gas composition and tar yield. In order to present comparable data, composition was calculated in a nitrogen free basis. As shown in Table.5.4, mean hydrogen production is higher at 800 °C than 750 °C in all cases, while the highest production occurs when sunflower is used as fuel and calcined olivine as bed material. In this case, hydrogen in the product gas is 29.2%, compared with 27.1 %  $H_2$  percentage when using willow, under the same conditions concerning bed material and mean gasification temperature.

When untreated olivine and quartz are used lower  $H_2$  concentrations are measured. Particularly, hydrogen concentration for sunflower and willow with untreated olivine at 800 °C is 28.6% and 25.5% respectively whereas with quartz is 27.1 % and 22.4 % at the same temperature. The high  $H_2$  content in syngas obtained with calcined olivine is attributed to its catalytic activity on decomposition of tar [108, 109, 161, 168, 173, 174, 217].

The most important effect of the bed inventory is related to the tar content. For a given bed material, the increase of gasification temperature leads to decreased concentration of tars. It is observed that the use of olivine produces a significant mitigation in the amount of the tar compared to quartz, as a consequence of its catalytic activity.

This phenomenon is in symphony with other published works [108, 109, 161, 162, 168, 169, 171, 173, 219]. Nevertheless, tar reduction was most notable in the presence of calcined olivine, as compared to just olivine. It can be seen that the tar reduction for sunflower using calcined olivine at 750 °C is 40% in comparison with the case of untreated olivine and 48% as compared to the quartz use respectively.

The variation of tar for willow gasification using calcined olivine at 750 °C is 39% in comparison with olivine and 53% compared to quartz. In addition, the increase in gasification temperature from 750 °C to 800 °C contributes to the enhancement of the tars removal using calcined olivine. Figure 5.2 shows tar content is the product gas.

Together with H<sub>2</sub>, Carbon monoxide (CO) is another significant product of gasification, especially when biofuel production is intended. H<sub>2</sub> to CO ratio is used to present the correlation between these gases in the product gas. At 750 °C, the average ratio for sunflower is 0.9 (olivine), 0.95 (calcined olivine), 0.79 (quartz), while for willow is 0.77 (olivine), 0.78 (calcined olivine) and 0.68 (quartz). At 800 °C, H<sub>2</sub>/CO decreases for sunflower to 0.86 (olivine), 0.88 (calcined olivine), 0.79 (quartz), and similarly for willow to 0.72 (olivine), 0.8 (calcined olivine) and 0.6 (quartz). These results are in agreement with those reported by other researchers [41, 210]. Both types of olivines tend to decrease CH<sub>4</sub> contents with respect to the use of quartz.

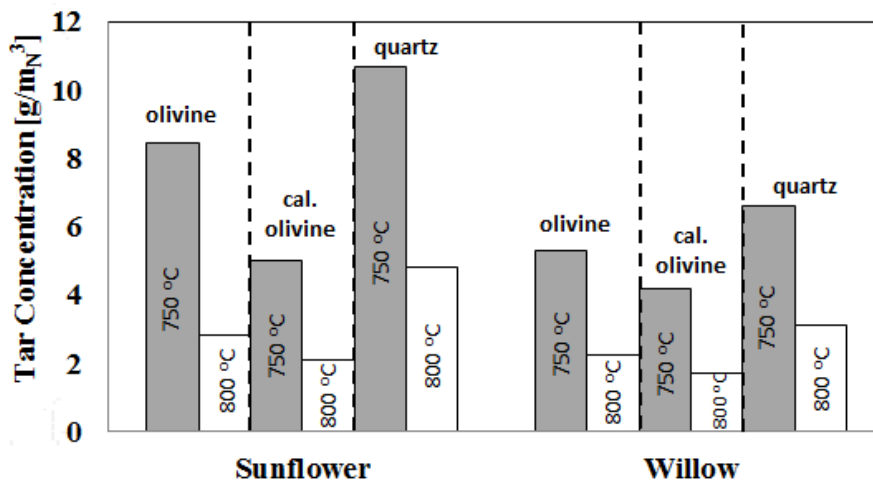


Figure 5.2. The tar levels at the exit of the reactor during gasification at 750 °C and 800 °C versus the bed material

It is obvious from Table 5.4 that there is a different in superficial velocity during gasification process. The variation of this value plays an important role on carbon conversion. At high velocities, an increase of the product gas is achieved and subsequently a rising of the char carryover to the exit of the reactor. Consequently the methane is a combination of the amount of the syngas and the bed material. Olivine has a dual role, on the one hand at 300 – 350 °C promotes the de-polymerization of lignocellulosic structures [220] while on the other hand it enhances the reforming of tar. Methane is mainly produced by pyrolysis step and in the case of willow's methane obviates to react with olivine. This is the reason why willow gasification trials product more methane compared to sunflower's. Figure 5.3 presents hydrogen and methane content in the syngas and the H<sub>2</sub> percentage in tars derived from both feedstocks gasification.



**Table 5.4.** Experimental data for all gasification tests

Test	A		B		C		D		E		F	
Condition	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Fuel	Sunflower		Sunflower		Sunflower		Willow		Willow		Willow	
Bed material	Olivine		Cal.olivine		Quartz		Olivine		Cal.olivine		Quartz	
Feeding rate [kg/h]	6.8		6.8		6.8		8.0		8.0		8.0	
Incoming ash [kg/h]	0.63		0.63		0.63		0.19		0.19		0.19	
steady state [h]	8	7	6	6	6	6	7	7	7	7	6	8
Gasifier temperature [°C]	750	800	750	800	750	800	750	800	750	800	750	800
Gasification medium	air		air		air		air		air		air	
Air flow [m <sub>N</sub> <sup>3</sup> /h]	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	11.22	11.22	11.22	11.22	11.22	11.22
<i>u</i> <sub>s</sub> before fuel feeding	1.1	1.5	1.1	1.5	1.1	1.5	1.64	2.15	1.64	2.15	1.64	2.15
<i>u</i> <sub>s</sub> after fuel feeding	3.2	3.5	3.3	3.8	3.6	4.3	4.0	4.6	3.7	4.4	3.8	4.3
Equivalence ratio [λ or ER]	0.3		0.3		0.3		0.3		0.3		0.3	
<b>Gas composition[vol.%<sub>d,b</sub>]</b>	<b>Nitrogen Free</b>											
H <sub>2</sub>	26.8	28.6	28.2	29.2	25.0	27.1	23.6	25.5	23.7	27.1	21.8	23.4
CO <sub>2</sub>	35.1	29.9	35.9	31.5	34.2	29.8	34.8	30.3	36.6	31.4	36.0	35.2
CO	29.4	33.1	29.8	33.2	31.4	34.0	29.5	35.1	30.4	33.7	31.7	33.7
CH <sub>4</sub>	8.6	8.2	6.2	6.2	9.4	8.4	8.5	7.8	8.7	7.7	7.8	7.7
<b>Tar content [g/m<sub>N</sub><sup>3</sup>]</b>	<b>9.5</b>	<b>2.6</b>	<b>5.7</b>	<b>1.9</b>	<b>10.8</b>	<b>4.7</b>	<b>5.3</b>	<b>2.2</b>	<b>3.3</b>	<b>1.75</b>	<b>6.8</b>	<b>3</b>
H <sub>2</sub> in moisture of fuel [kg/h]	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
H <sub>2</sub> in fuel (d.b) [kg/h]	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
H <sub>2</sub> in tar/Incoming H <sub>2</sub> [%]	2.7	0.6	1.6	0.39	2.9	1.3	1.6	0.75	0.93	0.59	1.7	0.85
C in tar/ Incoming C [%]	4.8	1.1	2.9	0.7	5.1	2.2	2.4	1.08	1.3	0.79	2.53	1.3
C in fly ash/Incoming C [%]	14.7	10.3	10.1	8.3	15	8.7	14.3	8.5	12.3	6.9	3.3	2.5
Fly ash from 2 <sup>nd</sup> cyclone[ kg]	1.65		1.45		2.53		1.35		0.92		1.82	
<b>CCE [%]</b>	<b>80.1</b>	<b>88.5</b>	<b>81.5</b>	<b>88.2</b>	<b>67.2</b>	<b>72.3</b>	<b>78</b>	<b>83</b>	<b>79</b>	<b>86</b>	<b>78</b>	<b>84</b>
LHV [MJ/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	3.65	4.2	3.8	4.3	3.4	3.5	3.3	3.7	3.4	3.9	3.2	3.7
CGE [%]	70	86	76.5	87.1	50	60	74.6	86.5	75.2	87.3	62	69
Product gas [m <sub>N</sub> <sup>3</sup> /h]	14.87	15.61	15.98	14.34	13.86	14.34	18.57	19.28	18.72	19.6	16.59	16.74

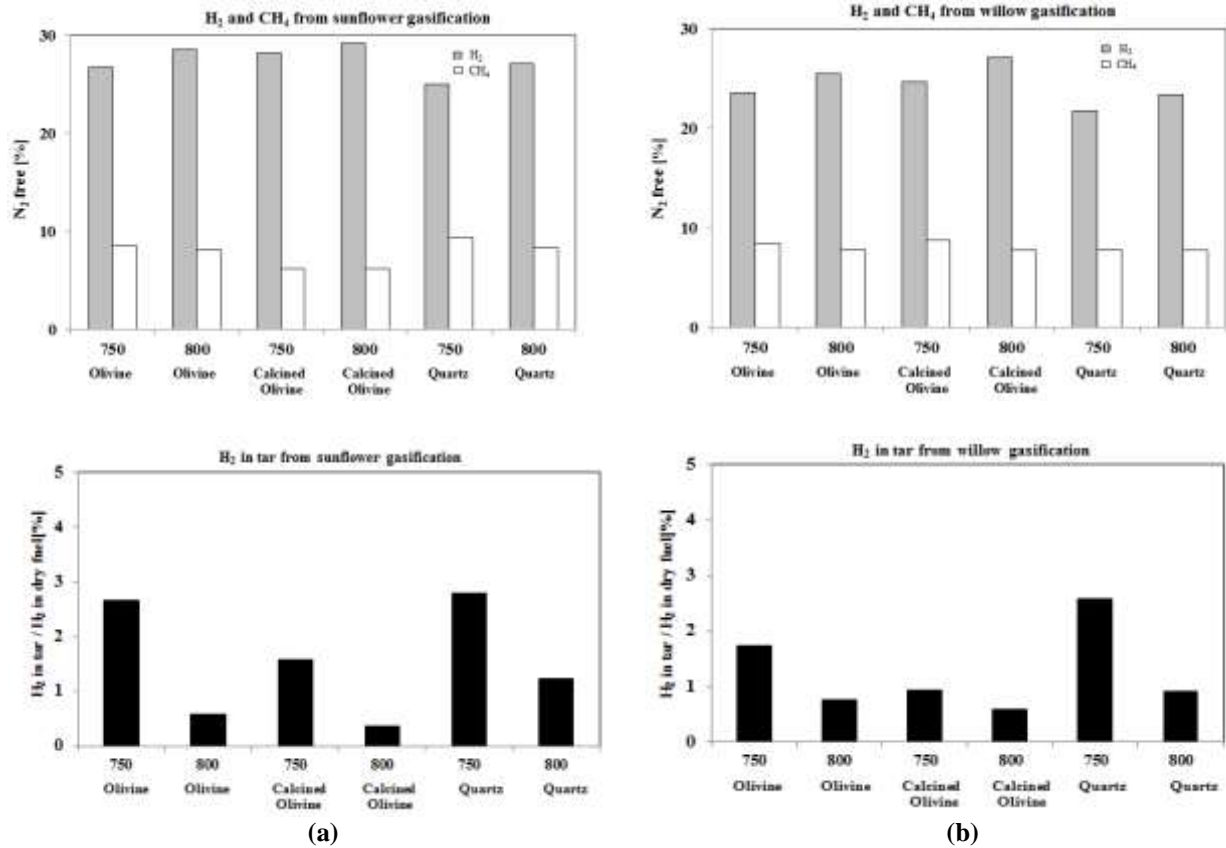


Figure 5.3. H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> contain in the syngas and H<sub>2</sub> percentage in tars from gasification with: (a) sunflower, (b) willow

As observed from Table.5.4 the production of CO<sub>2</sub> is enhanced with olivines, especially in the case of calcined olivine sample. This is due to the fact that iron species are proposed to be active for the slightly exothermic reaction of Water Gas Shift (Eq.5.1). Figure 5.4 presents the experimental reaction rate constant to WGS equilibrium for sunflower gasification tests. As shown in this diagram olivine and calcined olivine enhance the Water Gas Shift reaction.



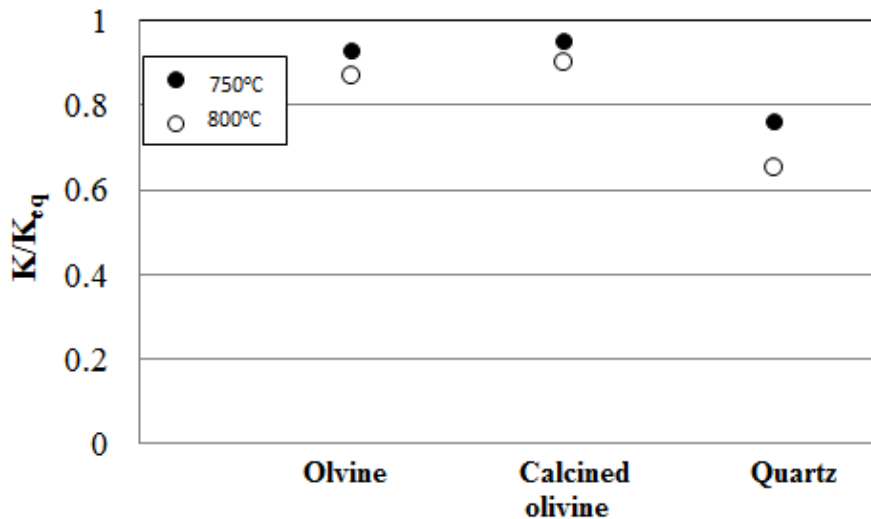


Figure 5.4. Experimental reaction rate constant to WGS equilibrium ( $K/K_{eq}$ ) for sunflower gasification test with olivine, calcined olivine and quartz

### 5.3.2. Bed materials characterization

#### 5.3.2.1. Attrition test

Figure 5.5 illustrates the result of the attrition test. A decrease in the mechanical strength of olivine after the process of calcinations was observed. This phenomenon agrees with Brown's [221] observations, who investigated the attrition behaviour of oxygen – carriers under inert and reacting conditions. Lab-scale experiments with particles of hematite and magnetite were conducted. Both of them are iron oxide phases, also found in olivine. He concluded that these two materials tend to increase their porosity under oxidizing conditions, resulting in a more fragile material. In addition, an increase in the number of cracks was observed.

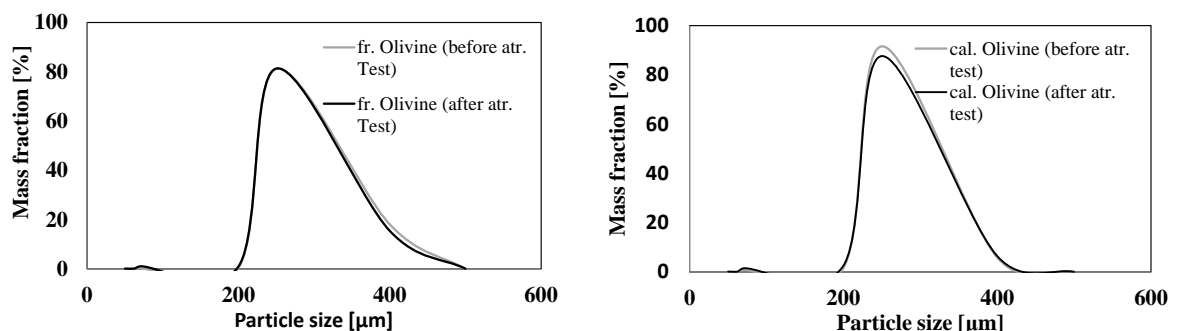


Figure 5.5. The Particle size distribution of fresh and calcined olivine before and after attrition test

### 5.3.2.2. XRD analysis

XRD of non calcined olivine (Figure 5.6. XRD patterns of fresh and calcined olivine samples before gasification.) shows that the main crystalline phase is that of forsterite ( $\text{MgSiO}_3$ ). Additionally, other crystalline phases observed are the magnesioferrite ( $\text{Mg}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ ) at  $30^\circ$ , the iron oxide ( $\text{FeO}$ ) at  $42^\circ$  and the maghemite  $35.5^\circ$ . For treated olivine the main phase (forsterite) is similar to that of non calcined material. The essential difference between the two bed inventories is the composition of the secondary phase. After calcination at  $1200^\circ\text{C}$  enstatite appears in place of forsterite (diffraction lines at the same positions but with different relative intensity).

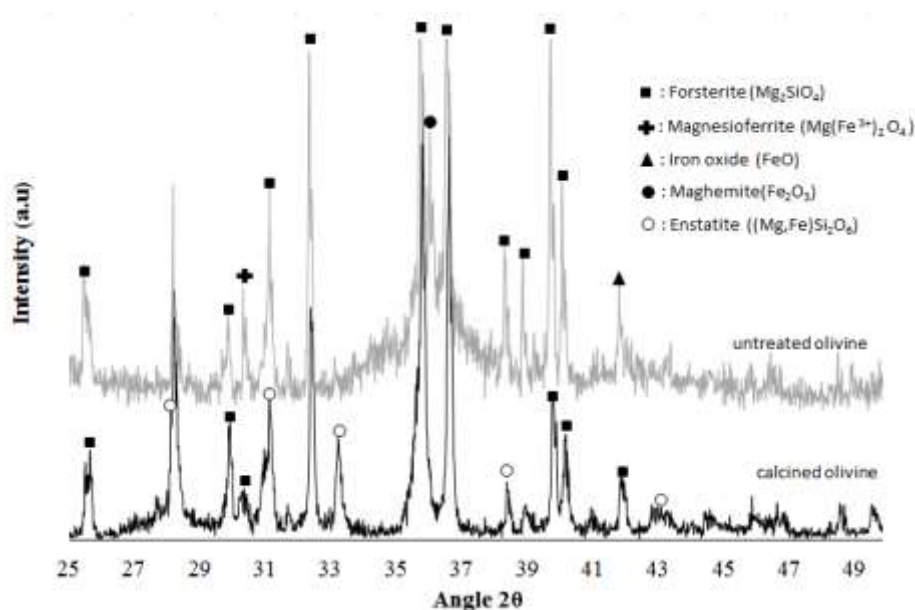


Figure 5.6. XRD patterns of fresh and calcined olivine samples before gasification.

### 5.3.2.3. TPR analysis

#### 5.3.2.3.1. The effect of olivine calcination

The results from TPR analyses are presented in Figures 5.7– 5.10 and are in agreement with the literature [222]. In the case of the bed material from Turkey, the calcined olivine sample (Figure 5.7(a)) presents a broad peak at  $\sim 400 - 800^\circ\text{C}$ , which is attributed to the reduction of the surface iron oxides  $\alpha$  and  $\gamma$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$  phase known as hematite and  $\gamma$  phase known as maghemite) in two stages:  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{Fe}$ . In contrast to the calcined olivine, the fresh olivine sample (Figure 5.7(a)) exhibits a double peak with maximum temperatures at  $660$  and  $695^\circ\text{C}$ , which is more narrow than the calcined sample [223]. In this case iron oxides seem to be no longer present on the surface of olivine, but inside the grain, within the structure of the olivine  $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$  [217]. The high consumption of  $\text{H}_2$  in the case of calcined olivine is noteworthy ( $1.23 \text{ mmol H}_2 / \text{g catalyst}$ ) and probably related with

the presence of surface iron oxides. On the other hand, the H<sub>2</sub> consumption for fresh olivine was significantly lower as shown in Table 5.6.

Thereafter, additional TPR analyses were performed for used bed materials (after 15 h gasification tests) without a treatment of the studied samples. As obvious in Figure 5.8 (b) the peak observed for the untreated olivine shifted towards lower temperatures (600°C), while a remarkable positive peak (hydrogen desorption) is noticed at higher temperatures. In addition CO<sub>2</sub>, CO and H<sub>2</sub>O detection indicates the oxidation of deposited char on the catalyst during gasification. In the case of reacted calcined olivine (Figure 5.7(b)) a similar shift of the peak but to higher temperatures (from 550 to 660°C), accompanied again by CO<sub>2</sub>, CO and H<sub>2</sub>O emissions. At the same time, for both used olivine samples (calcined and fresh) a decrease at H<sub>2</sub> consumption (Table 5.5) was observed during reduction process, tentatively attributed to coke formed during the gasification process. Thus, it was decided to repeat the TPR analysis after submitting the studied samples to a treatment before the reduction procedure (see experimental section) of iron oxides from surface species to species in the bulk phase. The appearance of a shoulder at much higher temperatures (~850 °C) is worth mentioning, tentatively related to the creation of a new phase, probably a mixed oxide or spinel, due to the treatment process (preheat up to 600°C) of the used, calcined olivine sample.

**Table 5.5.** Amount of H<sub>2</sub> consumed mmol / g of catalyst for the samples that were analysed with TPR-H<sub>2</sub> (without pretreatment of samples studied)

Sample	mmol of H <sub>2</sub> consumed/ g catalyst
Fresh olivine	0.91
<b>Fresh used olivine</b>	<b>0.89</b>
Calcined olivine	1.23
<b>Calcined used olivine</b>	<b>0.44</b>

As shown in Figure 5.7 (c), in the case of the used calcined sample, the process of treatment leads as previously to a displacement of the reduction peak at higher temperature (from 550 to 660°C) in comparison with the calcined olivine not submitted to the pretreatment procedure (Figure 5.7 (a)). This shift might be due to the change in iron phase and presence of different iron species at the outer surface. The appearance of a shoulder at much higher temperatures (~850 °C) is worth mentioning, and is tentatively related to the creation of a new phase, probably a mixed oxide or spinel, due to the pretreatment process (preheat up to 600 °C) of the used, calcined olivine sample.

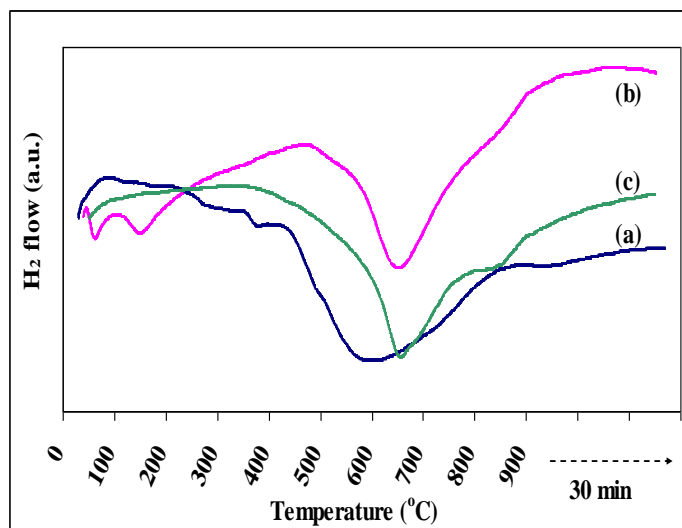


Figure 5.7. TPR analysis profiles for calcined olivine sample: (a) calcined olivine at 1200°C, (b) calcined olivine after gasification reaction (used sample) and (c) used calcined olivine sample with treatment.

This phenomenon is not observed in the case of the used as received olivine sample (Figure 5.8(c)), when submitting this sample to the treatment process before the TPR analysis. Only a displacement of the reduction peak from 600 °C (Figure 5.8b)) to 670 °C is observed, due to movement of iron oxides in the bulk phase.

According to biomass gasification tests results previously described, the bed material which exhibits the optimum results for tar reduction and gas production ( $H_2$ , CO,  $CO_2$ ) was the calcined olivine. Both calcination and treatment processes, seem to lead to the creation of a mixed oxide or spinel at high temperatures, a fact that was not observed for the fresh olivine sample. Increased tar reduction in the presence of calcined olivine is probably related with the formation of this spinel phase. Additionally, the lower reduction temperatures observed suggests that more surface iron oxides are present in the former sample.

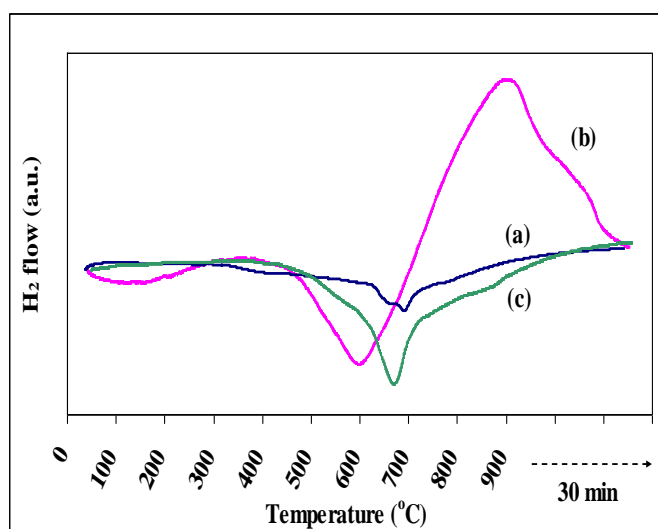


Figure 5.8. TPR analysis profiles for fresh olivine sample: (a) fresh olivine as received, (b) fresh olivine after gasification reaction (used sample) and (c) used fresh olivine sample with treatment.

### 5.3.2.3.2 Effect of biomass gasification feedstock

As a second step, TPR analyses were performed in two types of used olivine samples, which were derived from different biomass gasification feedstock: sunflower and willow. In all cases a treatment step was carried out before initiating the TPR test.

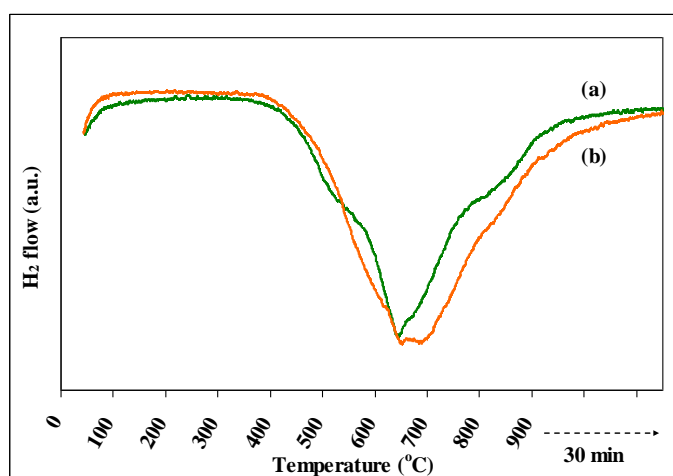


Figure 5.9. TPR results of (a) used olivine and (b) used calcined olivine at 1200°C (biomass gasification feedstock: sunflower).

Starting with the case of sunflower gasification the reduction profile observed for both olivines (used samples of fresh and calcined olivine) are presented in Figure 5.9. Specifically, the used sunflower (Figure 5.9(a)) exhibited a narrow and symmetrical shape,

presenting a reduction temperature around 640°C. Two shoulders were additionally observed at 500°C and 800°C, assigned as follows: The reduction at low temperature may relate to the reduction of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  followed by the reduction step of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  to  $\text{FeO}$  and  $\text{Fe}^0$ , around 640°C [222]. On the other hand, the shoulder at high temperature (800°C) could be attributed to the reduction of iron phases not easily reducible, even at gasification conditions [42, 222]; a fact probably related to the formation of a mixed oxide or spinel. As for the calcined olivine after the gasification of sunflower feedstock (Figure 5.9(b)), the sample presents a wide, double curve with peaks at 650 – 720 °C, tentatively attributed to the presence of iron oxides in the structure of olivine [224].

Moreover, concerning the samples derived from willowgasification, the used calcined olivine (Figure 5.10 b) presented comparable results with the so far calcined olivines, i.e. a wide curve with two peaks with maximum temperatures between 550 and 700 °C, due to the reduction of iron oxides in olivine's structure [161]. On the other hand, the used willow (Figure 5.10 a) shows a wide reduction curve with peaks at three temperatures (565, 630 and 680 °C) and a shoulder at 800 °C. This un-treated olivine presents a non-standard curve probably due to biomass feedstock, which seems to affect the phases that are formed in olivine surface.

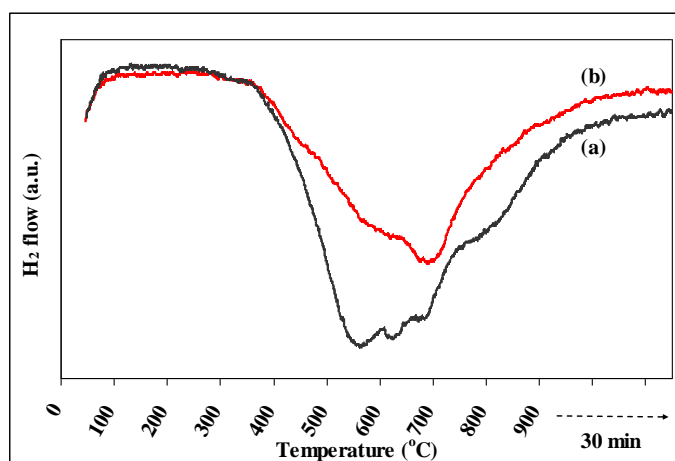


Figure 5.10. TPR results of (a) used olivine and (b) used calcined olivine at 1200°C (biomass gasification feedstock: willow).

Probably both biomass feedstocks (sunflower and willow) affect the phases of iron oxide that is formed in fresh olivine's surface. In addition, formation of mixed oxide/spinel is observed at high temperatures for these samples. This was not the case for the calcined olivine, where no significant effect of biomass feedstocks was observed during TPR analysis, suggesting a more stable material. This probably explains why calcined olivine gives better results for tar reduction (Figure 5.7) and gas production.



#### 5.3.2.4. SEM/EDS analysis

EDS analyses were firstly conducted on non-used bed materials in order to determine their original composition (Figure 5.11). SEM/EDS analyses in cross-sections of the quartz particles proved that in this material there is no ash elements mitigating inside the original particles after the 15 h tests of biomass gasification tests. On the other hand, it was observed that the composition of olivine cross-sections changed during the gasification process, especially in the case of the calcined sample. Potassium mitigated from the surface of the particle towards the center of olivine particles (both untreated and calcined). Potentially cracks on the particles surface further assisted this mitigation.

These structures can be seen in the SEM pictures of Figure 5.12. SEM examination also indicated the formation of small agglomerates between quartz particles and calcium contained in ash. Meanwhile, a calcium layer was formed around the quartz bed inventory. This formation of calcium layers was far more evident in the case of gasifying sunflower, which can be attributed to the higher calcium content in the sunflower fuel ash [225]. The observed formation of small agglomerates was also favoured with this fuel due to its higher concentrations of silicon, potassium and calcium, and the fact that high alkali and silicate ash can melt at elevated temperatures and capture bed material grains [78].

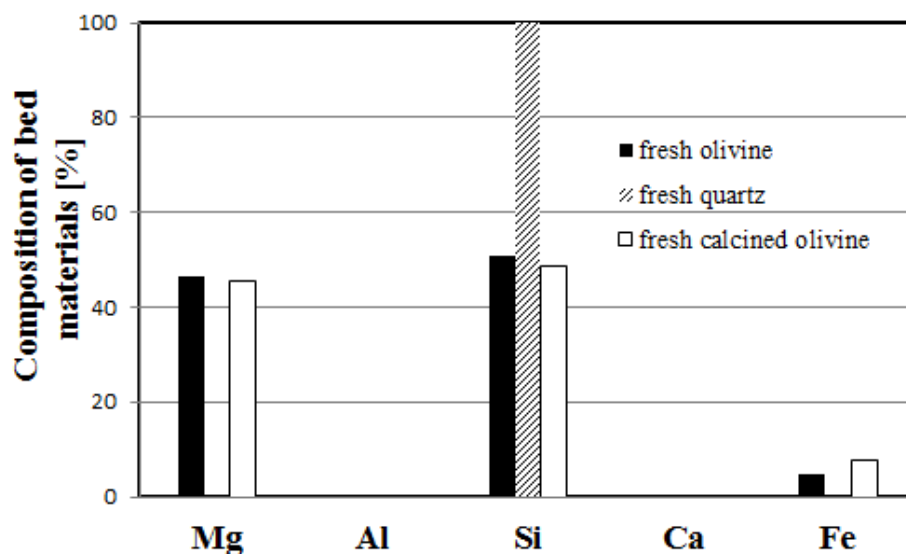


Figure 5.11. The composition of fresh bed inventories

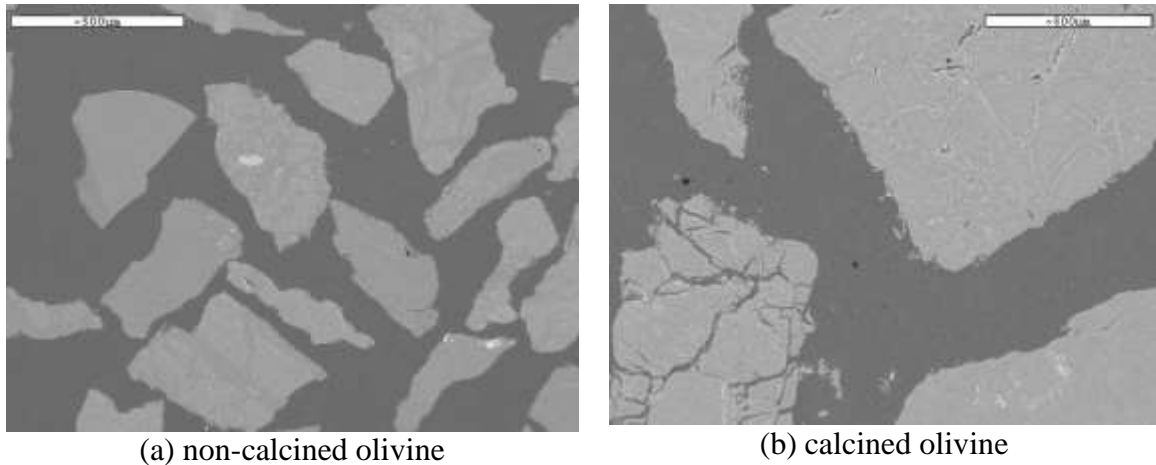
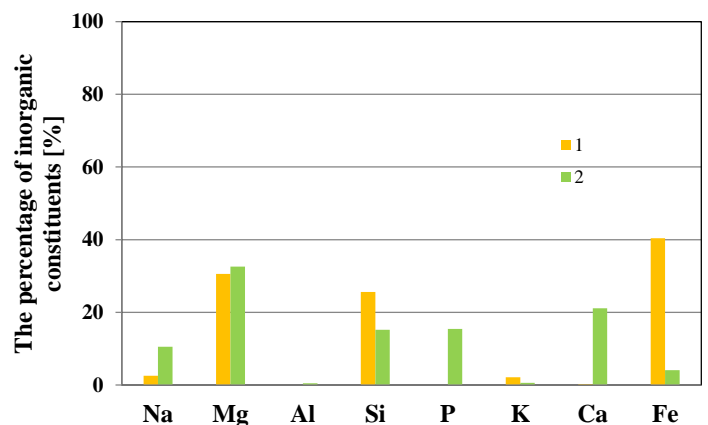
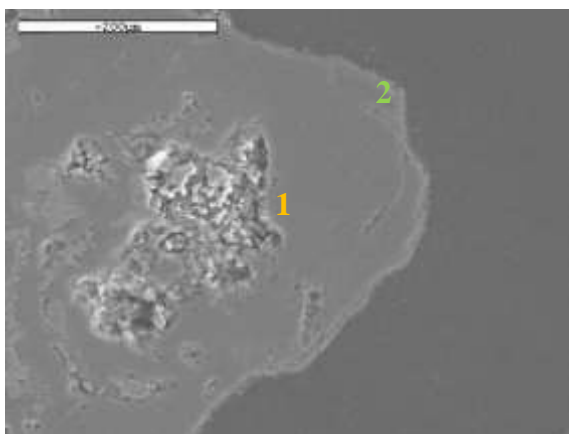
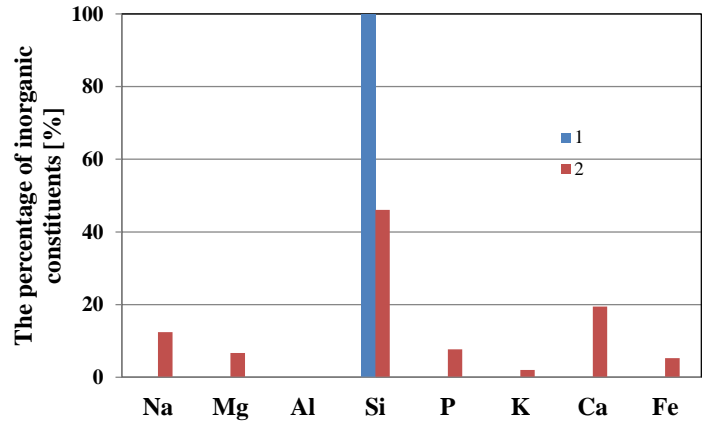
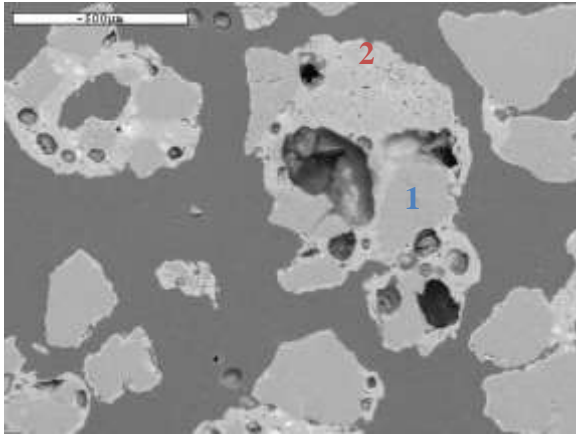


Figure 5.12. SEM of fresh bed inventories in which are observed crack inside their structure.

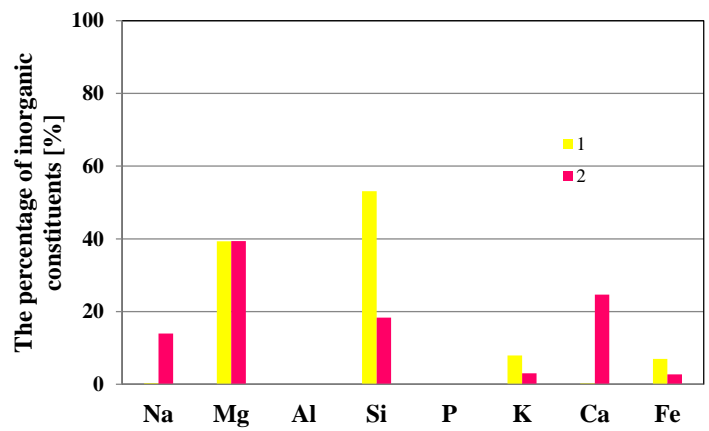
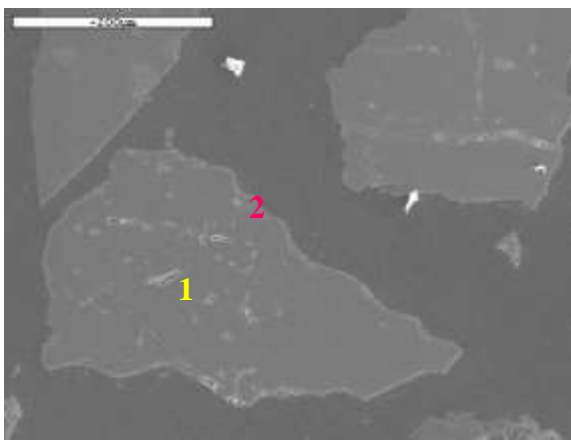
Figure 5.13 and 14 show SEM/EDS analyses of particles from the sunflower and willow gasification experiments respectively. It can be deduced that the olivine composition changed during the experiment, especially that of the pre-calcined material. Potassium mitigated inside the olivine (untreated and calcined) particles (Figure 5.13a). The effect is not so strong in the case of willow ash (Figure 5.14a). Cracks on particles contributed to this mitigation. The quartz SEM/EDS analyses indicate the formation of small agglomerates between quartz particles and calcium contained in ash (Figure 5.13b). These small agglomerates were favored due to high concentrations of silicon, potassium and calcium in sunflower ash [40]. This was not apparent in the case of willow (Figure 5.14b). In larger particles a calcium layer was formed around their external surface. Formation of calcium layers was far more clear in the case of sunflower, which can be attributed to the higher calcium content in the fuel [209] (Figure 5.13c compared to Figure 5.14c.).



(a) sunflower - untreated olivine

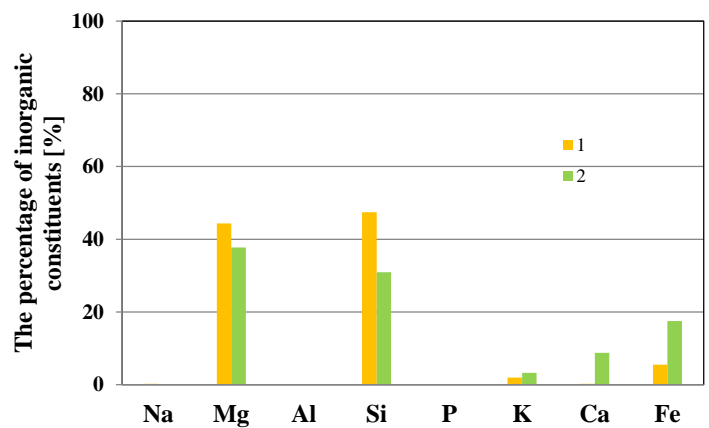
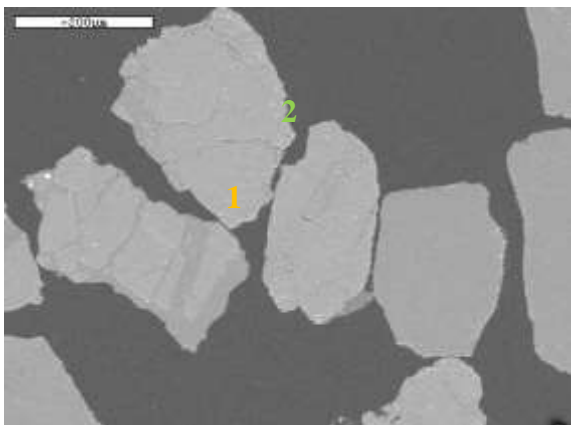


(b) sunflower - quartz sand

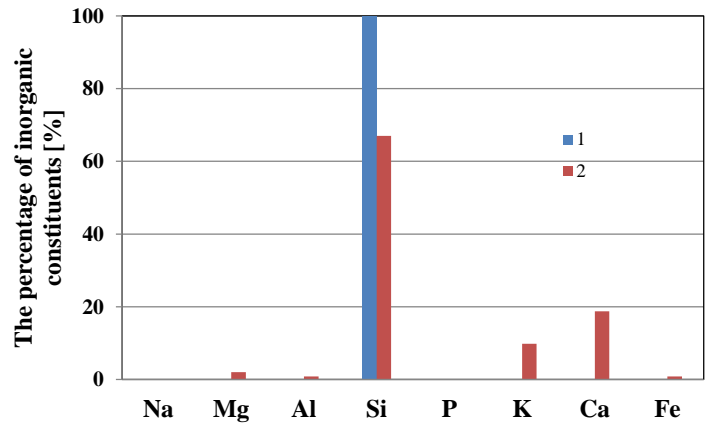
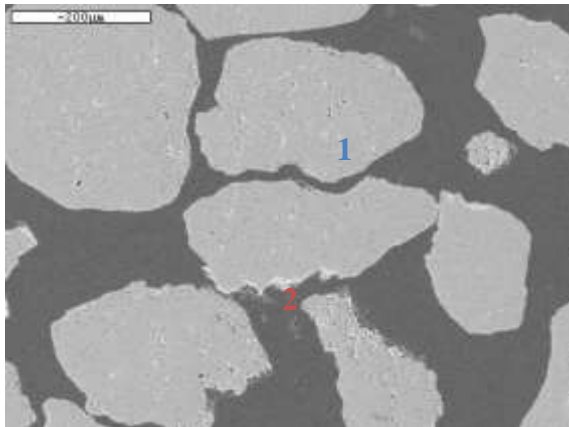


(c) sunflower - calcined olivine

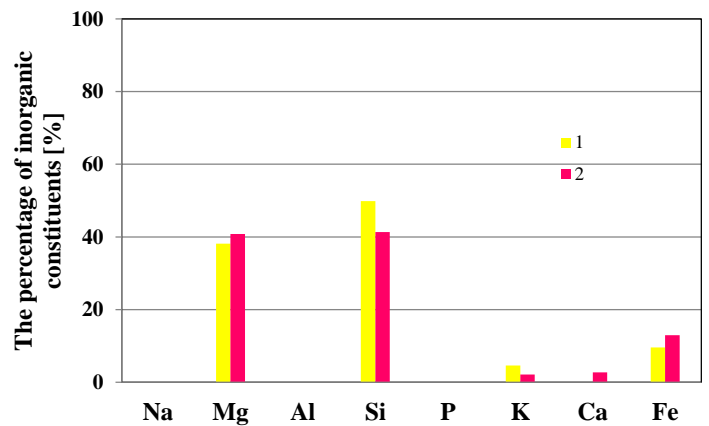
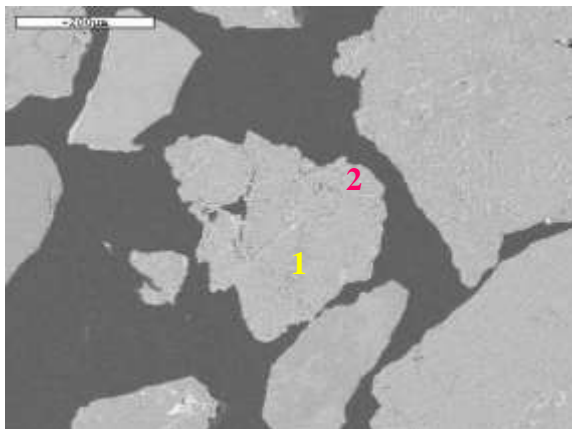
Figure 5.13. The mitigation of inorganic constituents from sunflower ash inside and around the bed material particles



(a) willow - untreated olivine



(b)willow – quartz sand



(c)willow – calcined olivine

Figure 5.14. The mitigation of inorganic constituents inside and around the bed material particles

#### 5.4. Concluding remarks

The utilization of biomass through the thermochemical process of gasification is considered a very promising application. Nevertheless the main drawback of biomass gasification is the high tar concentration levels. Because of this problem biomass gasification has not yet been widely commercialized like biomass combustion.

During this experimental campaign trials with two different fuels previously used in other campaigns were conducted. Willow was chosen as a fuel which does not produce high tar concentrations during its gasification, along with sunflower residues as the fuel with the highest tar concentration in its produced gas when a trial with silica sand as inert material was conducted. The present experimental work is constituted by six ten – hour trials respectively. Every fuel was gasified with three different inert materials: silica sand, olivine and calcined olivine. The oxidizing medium for all of them was the same, air.

Every gasification experiment took place in the circulating fluidized bed reactor developed during the present PhD dissertation.

Devi's doctoral dissertation [42] was an inspiration for the investigation of olivines catalytic properties regarding tar reduction. This scientist conducted experiments in a small scale bubbling fluidized bed. The bed material was calcined olivine. Inside the bed, aromatic hydrocarbons (naphthalene, toluene, benzene) entered, which when they came into contact with the calcined olivine were disintegrated in smaller carbon chains. Something similar, but in real gasification trials in a pilot scale reactor, was attempted during this experimental campaign.

Calcined olivine was created by the natural mineral called olivine, which was put into a high temperature furnace. During the creation procedure of calcined olivine, the affect of the temperature and calcination time was investigated, along with the consequences in its particles mechanical properties. For this reason a fatigue test was performed for both the calcined olivine particles and natural olivine in order to ascertain how the resistance of this material particles regarding mechanical wear is altered. These trials showed that calcined olivine resistance is only slightly reduced compared to the initial material.

Defluidization was not observed in any trial. The results that came out were very positive regarding the catalytic properties of calcined olivine. The higher tar percentages for both fuels were presented when silica sand was used as an inert material. The smaller concentration was presenter for calcined olivine. In the case of sunflower residues with calcined olivine the reduction of the tar levels reached up to 90% compared to the levels measured when this particular fuel was gasified with silica sand as inert material.

After the completion of the experimental trials specimens from the riser, the L – valve and the lower part of the second cyclone were collected. For these specimens a series of various analyses was performed for their characterization. In particular, TPR and SEM/EDS analyses were performed. The photographs collected from the SEM/EDS analyses, showed that the transport phenomenon of ash inorganic elements is considerably increased compared to the transport observed in natural olivine during the experimental campaign of Chapter 3. This is attributed to the fact that the cracks inside the particles after the thermal process of calcination are highly multiplied. The TPR analyses showed that for the catalytic behavior of calcined olivine the fact that after calcination iron oxydes are highly multiplied is responsible.

For the fullness of the study, XRD analyses for the calcined and natural olivine were performed before they were used as inert materials. The results derived from them showed a great change in the crystal field after the calcination process. The experimental conclusions from this campaign are very promising, since tar reduction came in a pilot scale unit and calcined olivine can be produced in very financially efficient ways.



## 6. Modelling of an integrated gasification decentralized power plant

### 6.1. Introduction

In the previous chapters of the present dissertation, several gasification tests of various biomass types were carried out in a pilot-scale circulating fluidized bed reactor. The results of these experiments indicated that the quality of the syngas from the gasification of agricultural residues had many similarities to the gas produced from the gasification of woody biomass (willow). Therefore, these biomass feedstocks could be potentially used as alternative fuels in small decentralized power generation systems. Olive kernel could possibly be such a fuel, since the greek countryside is rich in these type of agrosidue due to the vast olive tree crops. Greece as a Mediterranean country has significant tradition in the production of olive oil, however the by-products after oil extraction are not fully exploited.

Decentralized power production with integrated gasification technologies Such decentralized systems could be small gasification power plants. This technology is could be considered as an alternative proposal that could replace old conventional systems for the replacement of old, conventional systems [226]. Nevertheless, one of the most important problems concerning the gasification of biomass is the high tar concentration in the syngas produced. This is one of the reasons that the process has not been widely commercially accepted yet. In this dissertation, this issue has been extensively studied by investigating the catalytic properties of three different bed materials in terms of tar elimination.

In the present chapter, a thermodynamic model of a small decentralized gasification power plant that was developed through the ASPENplus commercial software is presented. The examined scenario concerns a 5 MW<sub>th</sub> unit. After its cleaning, the produced syngas enters an internal combustion engine for electricity production.

Various data collected through experimental tests (tar concentration, char conversion ratio and methane) are used as input for the developed model, depending on the fuel and the inert material used, so that the modeling approaches as much as possible the actual efficiency of the conversion process.

### 6.2. Methodology

The development of thermochemical process models is a valuable tool for designing such plants. The simulation takes into account the various mechanisms and their driving principles. The main assumption on which thermochemical models are based on is the establishment of chemical equilibrium corrected with “pseudo-kinetics”.

At the first step of gasification, the fuel moisture is released (drying). While the residence time of the biomass inside the reactor increases, its devolatilization takes place. Subsequently, the volatile compounds react with the gasification agent and, as a result, the temperature inside the reactor increases and the final gas product is produced. The remaining char (in the case of modeling it is considered as pure solid carbon- C<sub>(s)</sub>) continues to react with the gasification medium, producing gaseous syngas compounds [8, 167].

The modeling must take into account the process heat balance.. For this reason, the heat losses that could be possibly occurring through the walls of the reactor must be taken into account. A literature survey indicates that most gasification process models are based on the chemical equilibrium of the product gas [227]. More advanced scientific works combine chemical equilibrium calculations with reaction kinetics [228].

In fluidized bed reactors, the gasification process can be adequately approached by chemical equilibrium [8, 167]. The main assumptions made in this work are:

- Steady state conditions
- Non-dimensional approach for the process
- The gasifier heat losses represent 3 % of the lower heating value (LHV) of the input fuel
- There are no NO<sub>x</sub> compounds in the product gas (the only nitrogen derivative is ammonia)

The required quantity of oxidizing medium is such that the air-fuel equivalence ratio  $\lambda$  is always 0.3. The  $\lambda$  value is independent of the temperature and the heat duty of the process whether the reactor is autothermal or allothermal. Its definition is given by equation 6.1.

$$\lambda = \frac{\text{oxygen flow in the oxidizing agent } \left(\frac{\text{kmol}}{\text{s}}\right)}{\text{stoichiometric amount of oxygen} - \text{oxygen in the fuel } \left(\frac{\text{kmol}}{\text{s}}\right)}$$

Eq.(6.1)

The Peng-Robinson equation of state is applied for thermodynamic calculations. This equation is the most accurate one for mixtures in high temperatures [229]. The calculation of enthalpy and density for biofuels and ash is carried out with the HCOALGEN and DCOALIGT models, respectively [230]. The flowchart of the model is presented in Figure 6.1. In the present chapter, the research is focused on the thermochemical process of gasification. The main elements studied are the following:

- The effect of three different biomass species on the quality of syngas, the required water quantity for cleaning the gas in the scrubber as well as the power production for each case..
- The effect of carbon conversion and of the bed material on the quality of the product gas and power production.

The decomposition of biomass is modeled with an RYIELD reactor (DEVOLAT in the flow chart). In the model, biomass is considered as a non-conventional fuel type. The contribution of this reactor is to separate all the elements of the fuel and convert them to compounds that the simulation software can handle in reaction and thermodynamic calculations.. This is done with the help of a FORTRAN code that takes into account the Proximate and Ultimate analyses of the fuel.



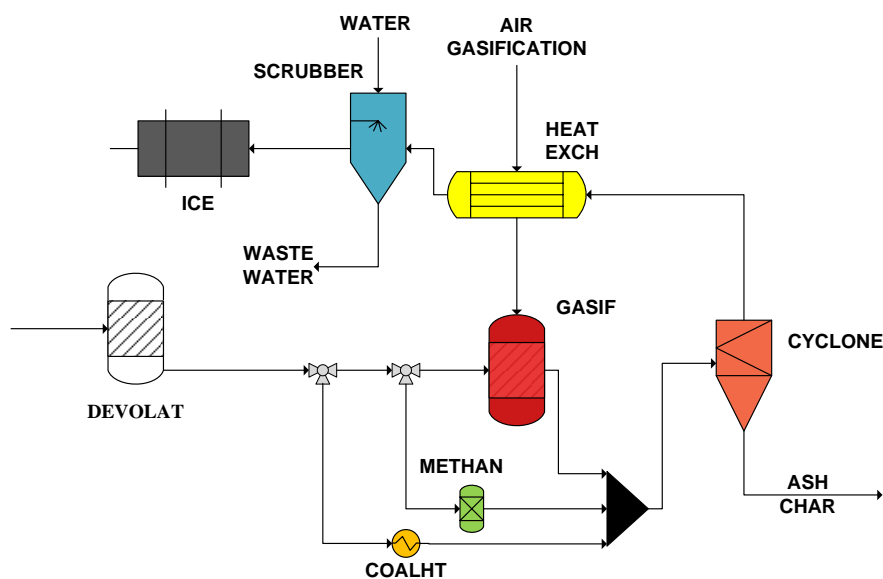


Figure 6.1. Flowchart of the modeled process

For the modeling of the gasification reactions, an RGIBBS reactor is employed. The operation principle of this reactor is based on the minimization of the Gibbs free energy for the final products. The methodology for the minimization of the Gibbs free energy for a fuel consisting of C-H-O atoms when it reacts with an oxidizing medium for predicting the main components of the produced gas through thermodynamic equilibrium is followed. The abovementioned methodology has the capability of also predicting the amount of char. However, the RGIBBS reactor seems to underestimate its amount since parameters such as residence time can greatly affect the carbon conversion to gaseous products (reference). Therefore, in the model proposed, the amount of char produced is set to be the one derived from the experimental tests [94].

Furthermore, the methodology cannot predict the methane quantity that originates from the pyrolysis stage. Also, by applying chemical equilibrium, it is impossible to effectively predict the tar concentration in the syngas when the gasification process occurs under atmospheric pressure. In general, in models of this type, non-equilibrium calculations are incorporated so that the estimated product composition is in accordance with the experimental results. In the present model, values obtained during gasification trials in the pilot-scale circulating fluidized bed facility are used for correcting the concentration of methane and tar compounds. Naphthalene was selected for representing the tar compounds which are present in syngas within the model.

The syngas stream which is calculated from the chemical equilibrium is mixed with char, ash, methane streams, as well as with the tar streams at the outlet of the reactor, before the separation of the solid and gas phases in the cyclone. After exiting the cyclone, the syngas enters a shell-tube heat exchanger in which it is cooled (hot stream) while air (cold stream) is preheated (for all scenarios the air is preheated at 350 °C) before it enters the gasifier.

Afterwards, the gas enters a Venturi scrubber and it is cleaned from tars and particles that have escaped from the cyclone. Finally, syngas enters an internal combustion engine for

the production of electricity. All the blocks that constitute the process model are described in Table 6.1. The efficiency of the thermochemical conversion is described with the "cold gas efficiency", while the sensible heat of the gas and char produced are considered negligible [8, 167]:

$$CGE\% = \frac{\dot{m}_{gas} \cdot LHV_{gas}}{\dot{m}_{fuel} \cdot LHV_{fuel}} 100\% \quad [8, 167] \quad \text{Eq. (6.2)}$$

**Table 6.1.** Description of the blocks of the process model

<i>Block</i>	<i>Aspen component</i>	<i>Brief description</i>
DELOVAT	RYIELD	The fuel is decomposed into its constituting components (C,H,O,N,S,Cl)
SEPAR	SEPARATOR	The amount of carbon that is not considered to react is separated from the fuel stream
METHAN	RSTOIC	Formation of CH <sub>4</sub> and tars that cannot be predicted by equilibrium calculations according to values derived from the experimental set up
GASIF	RGIBBS	The main part of the gasification process, where the product prediction is based on the minimization of Gibbs free energy.
COALHT	HEATER	In order to comply with the energy balance in the gasifier, the heating of un-reacted char at the equilibrium temperature should be taken into account
CYCLONE	SEPARATOR	The solids (ash, un-reacted carbon) are separated from the gaseous products
HEAT EXCH	HEATX	A multi-stream heat exchanger where the produced syngas is cooled. Heating of the air used as gasification agent is also performed.
SCRUB	FLASH	Purification of raw syngas from tars by a water spray
ICE	RSTOIC	The purified syngas is introduced in an ICE for power production. The equivalence ratio and the exhaust gases are specified by the user. The ICE's efficiency is set to <b>42%</b>

The investigated fuels are sunflower residues after oil extraction, willow and olive kernel. The composition of these three fuels is presented in Table 6.2. These biomass species differ in terms of ash content, which in the case of sunflower and olive kernel is four times higher compared to willow. Experimental tests showed no great deviation in syngas, with the exception of tar concentration. In the case of sunflower gasification with sand or olivine, the tar concentration was twice as much as in the case of willow. The concentration of both tars and methane in the produced gas were retrieved from the experimental data of the pilot unit, since it is not possible to estimate them by chemical equilibrium in atmospheric pressure, as noted previously [94].

Two different cases were studied for the three fuels. In the first case, the bed material was sand and olivine for the second one. It was assumed that the carbon conversion percentage into the gaseous phase in industrial scale units of this type is up to 98% [8]. Tar concentration and methane data for olive kernel gasification were retrieved from the existing literature [231]. All cases studied in the framework of this investigation are presented in Table 6.3.

**Table 6.2.** Composition of fuels

Fuel	Sunflower	Willow	Olive Kernel
Moisture (wt.%a.r.)	8.1	8.2	7.85
<b>Proximate Analysis (wt.%, d.b.)</b>			
Volatile matters	78.95	83.31	80.49
Fixed carbon	11.42	14.3	7.90
Ash content	9.63	2.39	11.61
<b>Ultimate Analysis (wt.%, d.b.)</b>			
C	46.0	48.6	49.48
H	6.00	6.63	6.20
O	37.3	39.3	37.3
N	0.87	3.00	1.71
S	0.00	0.00	0.16
Cl	0.19	0.06	0.30
LHV (MJ/kg)	17.00	18.88	19.12

**Table 6.3.** Initial conditions for the case studies

Parameters	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6	Case 7
Fuel	Sunflower	Sunflower	Sunflower	Willow	Willow	Willow	Ol. Ker.
Fuel rate [kg/h]	1059	1059	1059	953	953	953	928
Bed material	Olivine	Sand	Olivine	Olivine	Sand	Olivine	Olivine
Gasification temperature [°C]	800	800	800	800	800	800	800
Equivalence ratio	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Carbon conversion [%]	90	88	98	91.5	87.5	98	94.5
Tar concentration [g/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	2.6	4.8	2.6	2.2	3	2.2	5.5
Methane in dry syngas [%v/v]	3	2.8	3	3.1	2.8	3.1	3.7

### 6.3. Modeling results

#### 6.3.1. Impact of the fuel on the composition of product gas

The composition of syngas for all cases has essential similarities. The main difference concerns the levels of tars. In the case of the two agroresidues, tar levels are higher than those observed in the case of willow.

#### 6.3.2. Impact of carbon conversion on the composition of the produced gas

The composition of the syngas stream at the reactor outlet, the "clean" gas stream at the scrubber outlet and the water stream exiting at the bottom of the scrubber are presented Table 6.4.

As shown in Table 6.4, when the percentage of the char that is converted into the gaseous phase increases, the carbon monoxide concentration in the produced gas increases as well, while the carbon dioxide concentration decreases. This result is in agreement with existing literature data [232] and with the experimental tests that were carried out during this doctoral study [94, 233]. The increase of the produced carbon monoxide is due to the fact that char conversion occurs via the heterogeneous Boudouard reaction (Eq. 6-1)



The extent of char conversion influences the production of other gases as well. As can be seen in Table 6.4 with an increase in char conversion to gaseous compounds, the carbon dioxide and hydrogen contents decrease. Instead, an increase in methane and nitrogen content is observed.

It is interesting to note that the raw syngas is cleaned at a percentage of 98 % from tars in the scrubber for the investigated conditions. The drawback of this cleaning method is of course the increase of its moisture content. In all cases, the moisture content in syngas at the scrubber outlet reaches values of 30 %.

The Venturi scrubber technology is proposed for such applications due to its low equipment and installation cost. Its main disadvantage is the high water consumption and the fact that a small quantity of useful gaseous compounds is retained by the water apart from heavier tars.

#### 6.3.3. Impact of carbon conversion on the gasifier efficiency

As already known, the reactor efficiency is directly related to the conversion of biomass combustible gaseous phase compounds. The maximum "cold gas efficiency" (CGE) is achieved in Case 3 and has a value of 85.5 % with a chemical and heat energy content heat of 4.27 MW. Accordingly, the lowest "cold gas efficiency" is observed in Case 2 and has a value of 62.9 %, corresponding to a value of 3.14 MW. The efficiency of the gasifier for each case is presented in Figure 6.2, while the sensible heat of the produced gas due to the conversion of carbon into the gaseous phase is presented in Figure 6.3.

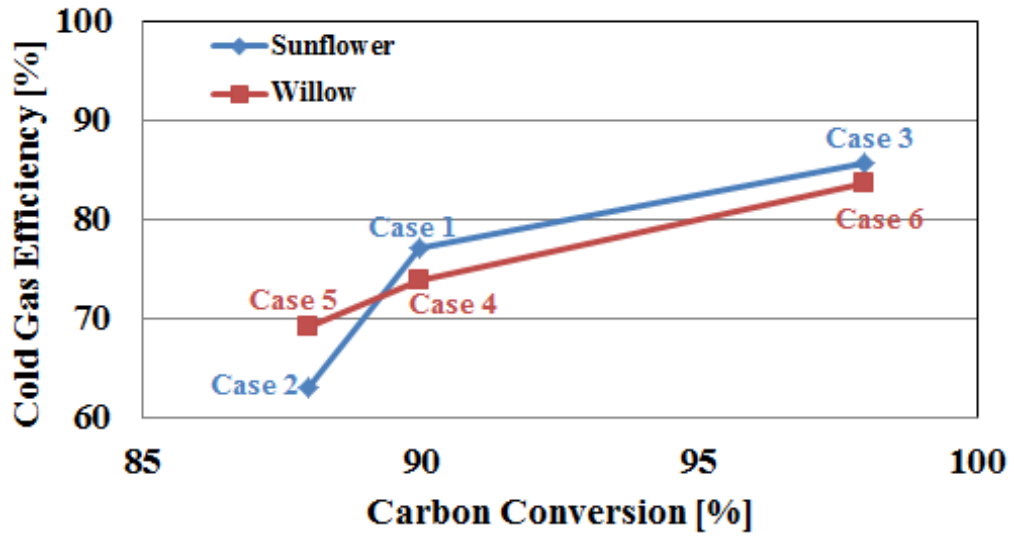


Figure 6.2. Cold Gas Efficiency as a function of the char conversion percentage

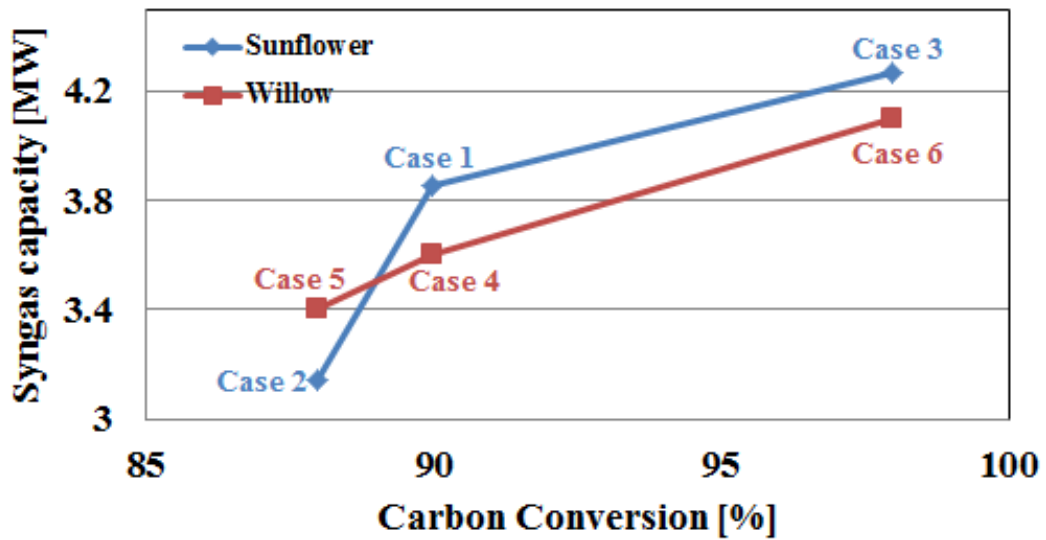


Figure 6.3. Chemical heat duty of the syngas as a function of the char conversion percentage

**Table 6.4.** Composition of the three streams

Composition	Case 1			Case 2			Case 3					
<i>Mol fraction</i> [%]	Raw syn.	Clean syn.	Waste water	Raw syn.	Clean syn.	Waste water	Raw syn.	Clean syn.	Waste water			
$CO_2$	9	6.7	0.043	10.5	8.1	0.051	8.3	6.1	0.038			
$CO$	22	16.5	0.013	17.6	13.9	0.01	23.65	17.4	0.014			
$H_2$	21	16	0.0011	22.3	22.4	0.0012	20.5	15.1	0.001			
$N_2$	36.5	27.5	0.02	34	33.9	0.02	37.3	27.5	0.02			
$CH_4$	2.7	2	0.003	2.4	2.4	0.0035	2.8	2.1	0.0035			
$H_2O$	8.1	30.4	99	12.5	31.4	99	6.8	31	99			
<b>Tars [kg/ h]</b>	<b>9.8</b>	<b>0.05</b>	<b>9.79</b>	<b>18.2</b>	<b>0.08</b>	<b>18.12</b>	<b>9.8</b>	<b>0.05</b>	<b>9.78</b>			
<i>Composition</i>	Case 4			Case 5			Case 6			Case 7		
<i>Mol fraction</i> [%]	Raw syn.	Clean syn.	Waste water	Raw syn.	Clean syn.	Waste water	Raw syn.	Clean syn.	Waste water	Raw syn.	Clean syn.	Waste water
$CO_2$	9.3	7.3	0.069	9.2	7	0.044	8	5.9	0.037	9.4	7.8	0.031
$CO$	20.5	15.5	0.012	19.5	14.9	0.0115	23.2	17.2	0.013	20.8	18.2	0.014
$H_2$	21.5	16.2	0.001	22.5	17.2	0.0012	20.7	15.3	0.001	22.2	19.8	0.001
$N_2$	35.8	27	0.019	35.7	27.3	0.02	37.8	27.9	0.02	36.4	27.9	0.02
$CH_4$	2.7	0.02	0.0034	2.4	1.8	0.0031	2.9	2.1	0.0036	2.9	2.1	0.003
$H_2O$	7.7	31.5	99.8	10	31.3	99	6.7	31	99	8.1	32.1	99
<b>Tars [kg/ h]</b>	<b>4.5</b>	<b>0.03</b>	<b>4.51</b>	<b>6.3</b>	<b>0.04</b>	<b>6.3</b>	<b>4.5</b>	<b>0.03</b>	<b>4.46</b>	<b>5.5</b>	<b>0.04</b>	<b>5.5</b>

### 6.3.4. Impact of carbon conversion on the produced syngas quantity and water consumption

In Table 6.5 the mass flow rates of air for the gasification process, raw and clean syngas, water required for cleaning the raw syngas, as well as the flowrate of the waste water at the scrubber outlet are presented.

**Table 6.5.** Mass flow rate of air, produced syngas and water at the scrubber inlet and outlet

	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6	Case 7
Required air [kg/h]	1308.3	1308.3	1308.3	1282	1282	1282	1257.3
Raw syn. [kg/h]	2236.5	1904.1	2375.1	2127.7	2152.6	2302.9	2375.6
Clean syn. [kg/h]	2799.6	2296.7	3019.8	2664.3	2720.4	2931.8	2942.7
Water [kg/h]	2868.3	4391.1	2799.1	3343.2	3600	2764.1	2632.4
Waste water [kg/h]	2273.2	3998.3	2154.3	2806.6	2431.1	2135.1	2973.2

The water quantity required for all cases examined is high. This means that if a stream of fresh water constantly flows into the scrubber, the operation cost will be significantly high. For this reason, a wastewater pump is used to transfer the water to a treatment facility so that the condensed tars are removed. Then, the water is pumped back into the scrubber with a circulating pump. The energy consumption of the pump is not investigated in the present chapter.

The high water demand can be indicated for the case of sunflower residue with sand as an inert material, in which it is equal to 4391.1 kg/h, while in the case of willow with the same inert material it is equal to 2720.4 kg/h. For Cases 3 and 6 the same phenomenon is observed, since the required water consumption for the removal of tars in the scrubber is 2799.1 kg/h for Case 3 and 2764.1 kg/h for Case 6. In Table 6.5, the increase of syngas flow rate at the scrubber outlet can be seen. The highest increase (644 kg/h) is observed for agricultural residues with olivine and of 98 % (Case 3) by For willow, the change is observed in Case 6, by 629 kg/h. This change, as noted previously, is due to moisture entrained with the gas stream in the scrubber.

### 6.3.5. Impact of the fuel on the electricity production

By comparing Cases 3 and 6, in which the initial conditions and the char conversion into the gaseous phase are the same, it is observed that power production in the case of agricultural residues is higher than that of willow. Specifically, the electricity production is higher by 50 kW.

### 6.3.6. Impact of carbon conversion on the electricity production

As presented in Figure 6.4, increasing char conversion results in an increase, in power production.. For the case of agricultural residues, the lowest values is for Case 2 (inert material sand and CCE: 88 %), at 1.32 MW<sub>el</sub>, and the highest for Case 3 at 1.79 MW<sub>el</sub>. Accordingly, for willow, the lowest power generation is estimated for Case 5 at 1.45 MW<sub>el</sub> and the highest for Case 6 at 1.74 MW<sub>el</sub>. The percentage of carbon conversion plays an important role in the production of electricity, since for the case of sunflower residues, the difference between Cases 2 and 3 is equal to 320 kW<sub>el</sub>, while for the case of willow, the difference between Cases 5 and 6 is 290 kW<sub>el</sub>.

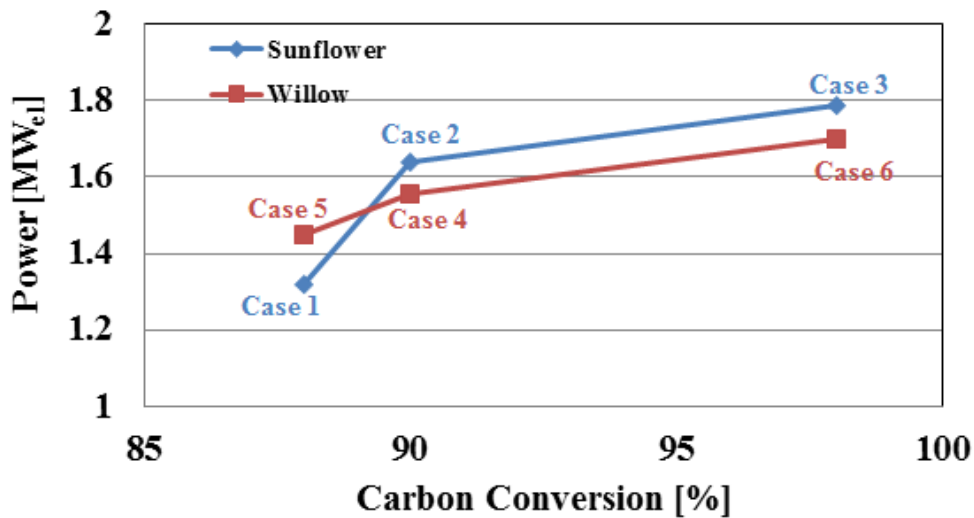


Figure 6.4. Variation of the electricity production as a function of the carbon conversion percentage

### 6.3.7. Impact of carbon variation on the flow of syngas combustion air

In Table 6.6, the air required flow rate of the for syngas combustion air into the ICE, as well as the quantity of the flue gases at the ICE outlet are presented. By increasing the char conversion, the syngas production rate is increased, as reported in Section 6.3.3. The air-fuel equivalence ratio  $\lambda$  of the combustion of the produced gas has been given was set a value equal to at 1.2 with the help incorporation of a calculator in the ASPEN flowsheet. Consequently, when changing the flow rate of the syngas entering the ICE, the flow rate of the required oxidizing medium combustion air will change. For the combustion of the gas syngas produced from the gasification of agricultural residues, the lowest required flow rate of the oxidizing medium is observed for in Case 2 (4572 kg/h) and the highest for in Case 3 (5156 kg/h). Accordingly, the lowest required flow of combustion air flow rate for the willow-derived syngas is observed for in Case 5 (4486 kg/h) and the highest for in Case 6 (5051 kg/h).



**Table 6.6.** Flow rate of oxidizing medium and flue gases (ICE)

	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6	Case 7
<b>Air combustion</b> [kg/h]	4821	4572	5156	4761	4486	5051	5047
<b>Exhaust gases</b> [kg/h]	7654	7324	8176	7529	7206	7982	7974

### 6.3.8. Impact of carbon variation on the quality of the flue gases of the ICE

As has been previously reported in Table 6.1, the efficiency of the ICE considered in the modeling of the present system has been assumed equal to 42 %. For all the examined cases, the efficiency of the ICE is considered constant so that the results are as much comparable as possible. Meanwhile, the lambda value for the combustion is kept constant for all cases. The composition of the flue gases composition that is produced from the combustion of the syngas is presented in Table 6.7.

By observing Table 6.7, there is no particular variation in the composition of the flue gases at the ICE outlet. However, the impact of the char conversion percentage into the gaseous phase on the composition of the flue gases is observable as well. More specifically, the moisture content in the case of agricultural residues is 25.12 % for Case 2 and 24.49 % for Case 3. When the char conversion percentage increases, then CO<sub>2</sub> content of the flue gases decreases. On the other hand, the opposite effect is observed for N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>, since the concentration of these compounds increases as the char conversion percentage increases. The variation of the HCl content has a similar behavior to the CO<sub>2</sub> content, since when as the char conversion percentage increases the concentration of HCl decreases from 195 ppm for in Case 2 to 17ppm for Case 3. A similar behavior of the flue gas composition is also observed for in the case of willow

**Table 6.7.** Composition of the flue gases from the combustion of syngas in the ICE

Exhaust Gas w/w [%]	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6	Case 7
<i>H<sub>2</sub>O</i>	25	25.12	24.49	25	25.5	24.45	25.26
<i>CO<sub>2</sub></i>	12	12	12.12	11	11.16	11.18	12.3
<i>O<sub>2</sub></i>	2.8	2.8	2.89	2.9	2.83	2.90	2.84
<i>N<sub>2</sub></i>	59	59	59.78	59	59.2	60	59.7
<i>HCl (ppm)</i>	185	195	175	53	57	49	210

The only notable difference between the flue gases of the three fuels concerns the concentration of HCl. The HCl levels that are estimated for the gasification of agricultural residues are three times as much as the ones estimated when willow is used as fuel.

### 6.3.9. Calculation of the air preheater surface

In this thermodynamic model, it was attempted to calculate the required surface of the heat exchanger which preheats the oxidizing medium (air) to 350 °C before it enters the fluidized bed reactor. The differences observed among the 6 cases are relatively small. The impact of the percentage of char conversion into the gaseous phase is again apparent. As noted in the previous sections, as the percentage of carbon that is converted into the gaseous phase increases, the mass flow rate of syngas increases as well. The flow rate of the product gas is of equal significance on the design of the heat exchanger, since the air preheating is achieved by cooling the syngas.

By observing Table 6.8, it is easily concluded that the increase of the produced syngas leads to the increase of the required heat exchanger surface. Therefore, as expected, the maximum heat exchanger surface is estimated for Case 3 and is equal to 0.287 m<sup>2</sup>, while the minimum heat exchanger surface is estimated for Case 5 and is equal to 0.256 m<sup>2</sup>.

**Table 6.8.** Required heat exchanger surface for each case

Heat Exchanger	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6	Case 7
Surface area [m <sup>2</sup> ]	0.265	0.261	0.287	0.258	0.256	0.279	0.276

## 6.4. Conclusions

In this chapter, a thermodynamic model for the study of a small decentralized gasification power plant is presented. Two agricultural residues and a woody biomass species were examined as potential fuels. A total of 7 cases were studied. Experimental data from Chapter 5 were used as input for the model in order to make it as accurate as possible regarding the behavior of the fuels during conversion. Specifically, the experimental data used concern the methane and tar content in syngas as well as the percentage of char conversion into the gaseous phase. It is impossible to estimate the concentration of the abovementioned products by considering the chemical equilibrium, so empirical or experimental values should be assigned to them.

The product gas composition has many similarities for both fuels. The most important parameter that determines the composition of syngas, its mass flow rate and the power generation is the percentage of char conversion into the gaseous phase. As the percentage of the char that is converted into gases increases, the flow rate of the syngas and also the electricity production increase. The impact of the char on the gas composition is crucial, since as it is increased by increasing the carbon variation, the carbon monoxide increases while at the same time a decrease of hydrogen and carbon monoxide is observed.

The "cold gas efficiency" (CGE) as well as the energy content of the product gas behave in the same way as the composition of the gas. The maximum CGE is observed for the gasification of agricultural residues with olivine and with a percentage of char conversion of 98 % and it is equal to 85.54 %, with the corresponding energy content of 4.27 MW. On the contrary, the minimum CGE is observed for Case 2 and is equal to 62.9 %, with an energy content of 3.12 MW. The electricity production exhibits a similar behavior with the above variables.

Tar removal is achieved with a Venturi scrubber. This technology is widespread for the retention of tars but its most important disadvantage is the high water consumption. For this reason, a pump to circulate the wastewater solution from the scrubber outlet to a water treatment facility for cleaning it and recirculating back to the scrubber is proposed. The calculation of the energy consumption of this pump has not been studied in this chapter.



## 7. Study on the electricity production via biomass gasification by modifying an existing Diesel engine unit located on Lesvos Island

### 7.1. Introduction

- *A short literature survey of reciprocating internal combustion engines fuelled with syngas*

Several scientific works have been carried out for small biomass gasification applications, such as decentralized power plants [234]. Reciprocating internal combustion engines (RICEs) have been used with gasifiers and significant research has been conducted on studying and improving the operation of RICEs fueled by syngas. The quality of syngas fuel is considerably poorer compared to diesel oil and natural gas. Hence, engines require certain design modifications to be carried out in order to be able to run on this fuel. The operation of real engines has been investigated using syngas obtained from biomass gasifiers and the results have been described in numerous studies, which are included in the works of Wang et al. [235], Sridhar et al. [236], Ramadhas et al. [237], Bhattacharya et al. [238], Uma et al. [239], and Dhole [240]. The abovementioned publications present data obtained from experimental investigations on the engine's brake power, torque, efficiency, power derating curve, emissions, exhaust temperature and knock tendency, taking into account the influence of the air-fuel equivalence ratio and the compression ratios. Apart from the experimental research, extensive theoretical investigations have also been performed using various modelling tools for the operation of RICEs fueled with syngas. Lapuerta et al. [241] implemented a chemical equilibrium model which took into consideration 28 chemical species to calculate the producer gas composition as a function of the biomass fuel-to-air ratio and its thermochemical parameters, such as the adiabatic flame temperature and the autoignition period. A quasi-two-dimensional combustion zone model was employed to describe the operation process of a spark ignition engine taking into account the influence of the most important combustion parameters. In conclusion, the authors in [241] proposed recommendations on engine design modifications, including an increase in the compression ratio. Rakopoulos et al. [242] used a zero-dimensional, multi-zone thermodynamic combustion model for the analysis of the effect of the spark ignition timing on the engine's performance. The model was calibrated using experimental data and was applied for calculations of a multi-cylinder, four-stroke, natural gas engine running on synthetic gas fuel. The above engine was equipped with a turbocharger with an after-cooling system. Tinaut et al. [243] used a two zone combustion model for the description of the operation of an engine and concluded that the main parameter defining the engine performance is the calorific value of the stoichiometric air/product gas mixture. The model can be used to predict the mass of the combusted fuel, the variation of the pressure and temperature throughout the operation cycle and values for the engine's efficiency and its mean pressure. Using a parameter named as Engine Fuel Quality (EFQ) the authors estimated the

*7. Study on the electricity production via biomass gasification by modifying an existing Diesel engine unit located on Lesbos Island*

magnitude of power de-rating in an engine fueled by producer gas. A techno-economic assessment has been conducted by Bridgwater [15] who developed models that are combined to provide cost and performance data for small decentralized biomass power plants. The models calculate system overall efficiency, capital costs and power production costs. The study estimated an electricity production cost of 0.29 €/kWh for a 1MW<sub>e</sub> power plant consisting of a biomass gasifier coupled with a reciprocating diesel engine.

Of course, beyond technical challenges regarding operating ICEs with syngas, a major concern is the economic competitiveness of this concept. The economic potential of using producer gas with ICEs should therefore be evaluated to highlight the benefits (if any) of integrating the gasification process into these power generation schemes.

In the following section, a techno-economic analysis of several scenarios involving modifying existing ICEs in order to supply them with syngas is presented. Firstly, the current situation in Greece regarding electricity generation from oil-powered units on the islands is discussed. An overview of the island of Lesbos, in which there is a considerable biomass potential follows and the proposed system of electricity production via the integration of gasification into the ICEs is presented. In the subsequent parts of this section, a detailed techno-economic analysis of several cases is carried out by estimating all the cost components for different scenarios of operation.

- ***Current situation in Greece***

In Greece the electricity generation system is divided in: (i) units connected to the national power grid (usually lignite units) in the mainland and (ii) units not connected to the grid on the islands that use imported oil as fuel. The production of electricity on the Greek islands in these off-grid units poses until today a major problem for economic as well as for environmental reasons.

The total installed power capacity of oil-powered units on the Greek islands is 1805.9 MW in 35 autonomous plants [96]. These plants represent 66.1 % of the total installed power capacity of oil-powered units in Greece [96]. The specific cost of producing electricity on the islands is directly connected to the international prices of diesel oil and mazut [96].

The total amount of the greenhouse gas emissions from the 19 power plants that are not connected to the grid exceeds by far the limits imposed by E.U. policy [244]. These 19 autonomous off-grid plants provide 98.7 % of the produced power on the islands [245].

The most important differences between the off-grid autonomous power plants and those that are located in mainland Greece are [97]:

- There is no capability of distributing the load in case of increased requirements.
- The electricity generation of the islands mainly depends on a single power plant. Consequently, any problems that occur during the operation of the power plant are transferred to the distribution network.
- Usually the load factor is significantly low, given the capacity of the unit. This is because the electricity demand is high for only a small amount of time. On the contrary, for most of the time of the year the electric power demand is low.

7. Study on the electricity production via biomass gasification by modifying an existing Diesel engine unit located on Lesvos Island

Many islands, especially the larger ones, have a rich biomass potential. The energy content of this biomass can be utilized for producing either heat or electricity. In the latter case, the quantity of biomass should be sufficient in order to cover the electricity demand, while it is important to secure its constant supply to the power plant. In the present chapter the scenario of producing electricity via biomass gasification by modifying an existing plant located on the island on Lesvos will be studied. A map of the island with its electricity distribution network is presented in

Figure 7.1 Lesvos is an autonomous off-grid island with a local power plant. The power plant includes 11 electricity production units (10 using mazut and one using diesel-oil as fuel), with a total installed capacity of 78.5 MW. The annual electricity consumption for the year 2010 was 356.5 GWh with a peak load of 65.77 MW. On the island there are also 2 wind turbine farms with a capacity of 11.5 MW. In Table 7.1 the 11 electricity production units of the island are summarized. The power distribution network of the island consists of 13 power lines, 12 of which are of medium voltage (20 kV) and 1 of which is of high voltage (66 kV). The medium voltage lines consist of 5 lines for the distribution from the power plant to the city of Mytilene, which has the highest electricity demand. Moreover, from this power plant 2 other lines are directed towards the villages of the island. The rest of the villages are powered by 5 lines which are connected to the Kalloni substation [102].

**Table 7.1.** the 11 electricity production units of Lesvos island [104]

	Unit	Year of erection	Fuel	Capacity (kW)
1	GMT A420.12	1983	Mazut	5850
2	GMT A420.12	1984	Mazut	5850
3	GMT A420.12	1984	Mazut	5850
4	FINCAN-SULZER	1998	Mazut	10720
5	FIAT C4212ESS	1975	Mazut	4000
6	FIAT C4212ESS	1975	Mazut	4000
7	FIAT C4212ESS	1975	Mazut	4000
8	CEGIELSKI 9RTAF58	1988	Mazut	11000
9	WARTSILA 12V46B	2000	Mazut	10360
10	ABB STAL GT35C	1994	Diesel	15500
11	CEGIELSKI 16ATV25H	2002	Mazut	2750
<b>Total</b>				<b>78530</b>



Figure 7.1. The map of Lesvos and the power distribution network of the island [102]

## 7.2. General information about Lesvos island

Lesvos island is located in the north-eastern Aegean Sea having a total area of 1630 km<sup>2</sup> and a population of 109000. The island is the capital of the District of North Aegean, which includes the counties of Chios, Samos and Lesvos [99]. Lesvos is one of the biggest olive oil producers in Greece, with an annual production of 17000 tons of olive oil [100]. The olive oil production process leaves substantial amounts of olive kernel as by-products, which can be utilized as fuel.

## 7.3. Biomass potential

The types of biomass that are located on Lesvos island according to the database of the Center of Renewable Energy Sources (CRES) [103] are summarized in Table 7.2

**Table 7.2.** Available biomass potential of Lesvos for 2013 [103]

<b>Bio-Fuel</b>	<b>Available (ton)</b>	<b>Energy (GJ)</b>
<i>Olive kernel</i>	17000	293250
<i>Agro-residues</i>	1348	12184
<i>Trees pruning</i>	87353	937500
<i>Municipal Solid Wastes</i>	35680	

By observing the Table above, it can be easily seen that Lesvos Island has large amounts of biomass which could be potentially utilized as fuel for the production of electricity. However, there are several difficulties to use this biomass for large-scale electricity generation. Specifically, although there is an important amount of municipal solid wastes, their low heating value, high moisture content as well as the prejudice of the community against their use as fuel inhibits their utilization on a large scale. Although there is a vast amount of agricultural residues and tree prunings that are left unutilized, the lack of knowledge of their chemical composition from the existing literature poses obstacles to planning a scenario for their thermo-chemical utilization.



## 7. Study on the electricity production via biomass gasification by modifying an existing Diesel engine unit located on Lesvos Island

Without information on their composition, it is not possible to carry out energy balance calculations and therefore size their main elements. Furthermore, there are various issues regarding their transportation from different sites to the power plant.

Taking into account all the above, the production of electricity via the thermo-chemical process of gasification of olive kernel is proposed. Olive kernel is a biofuel with a high heating value and can be gathered relatively easily in the location of the power plant with tanker trucks, since its energy density is sufficiently high.

### 7.4. Proposed system of electricity production

In the present chapter, a study on the modification of an existing electricity production unit on Lesvos Island in order for it to operate using as fuel the produced syngas from the gasification of olive kernel in a fluidized bed reactor will be carried out. More specifically, the unit under investigation is the CEGIELSKI 16ATV25H with a nominal power output of 2750 kW and year of operation 2002. This unit is proposed because it is the smallest and, as a result, the installation of a large gasification system is not required. At the same time, it is the newest unit of the island and it is thus easier to make modifications. A diagram of the proposed installation is depicted in Figure 7.2.

In the present chapter two scenarios will be investigated. The first one will involve the electricity production through the thermo-chemical process of gasification of olive kernel for the months during which there is a high energy demand (May-September) due to the increased touristic activity. The second scenario will concern the months with relatively low levels of power requirements (October-April). Essentially, the only difference between the two scenarios is the duration of the operation of the unit and consequently the cost of the mazut fuel to be provided to the internal combustion engine (ICE).

Firstly, the overall energy balance of the power plant will be implemented in order to size it. Subsequently, the costing of the unit will be presented according to two different methodologies.

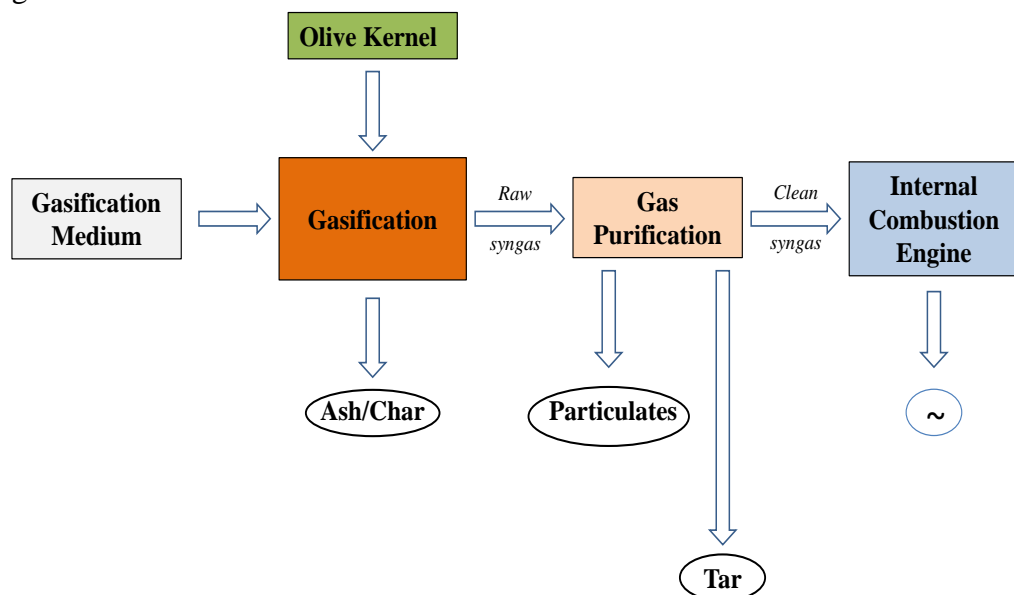


Figure 7.2. Block diagram of the olive kernel utilization power plant

### 7.5. Mass & energy balance

Taking into account the nominal power output of the ICE (2.75 MW) and considering an overall efficiency of 25%, which is typical of similar systems combining the thermo-chemical process of gasification coupled with an ICE, the gasifier must have a thermal capacity of 11 MW. The unit is depicted in Figure 7.3. At the bottom of the flow chart of the unit there is a Table with the data for the two proposed scenarios.

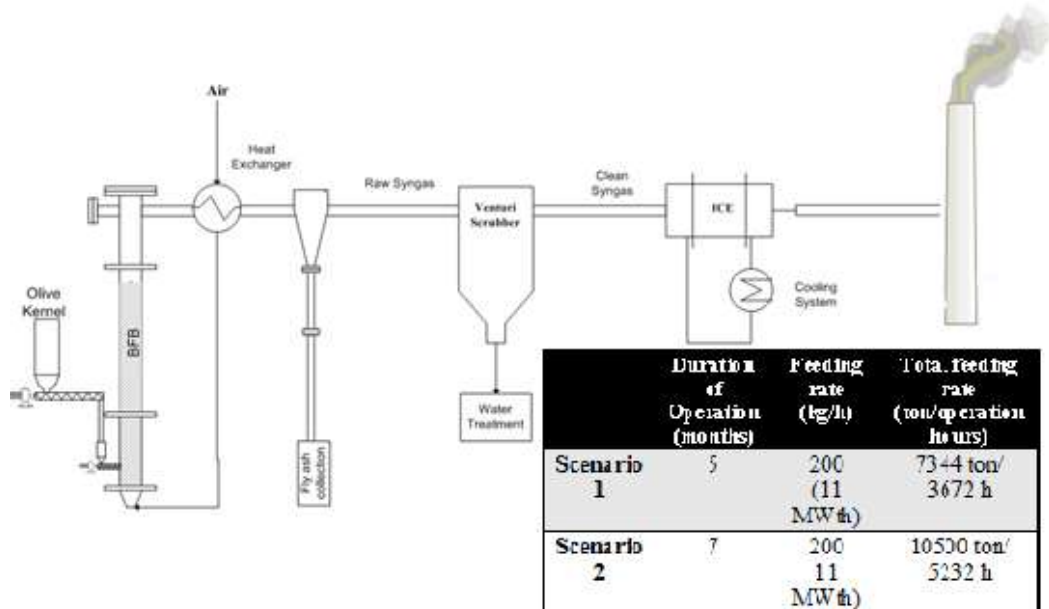


Figure 7.3. The oil kernel unit with an ICE

#### 7.5.1. Gasification island

A bubbling fluidized bed reactor is selected, since the circulating fluidized bed reactors are appropriate for units with capacities above 20 MW<sub>th</sub>. Circulating fluidized bed reactors exhibit an increased efficiency, however their complexity is higher and as a result the cost of the gasifier is very high [91, 105].

The reactor includes the area of the bubbling fluidized bed and the freeboard area. In the main part of the reactor, the gasification takes place in a state of bubbling fluidization, in which there is a suspension of fuel, inert material (olivine) and inorganic compounds (ash). The freeboard area is located at the upper part of the bed, which has a larger diameter that leads to the reduction of the surface speed. This diameter increase is necessary in order to lead the inorganic compounds outside of the reactor before capturing them in the cyclone. Unfortunately, small diameter particles of the inert material and char also escape from the bed. The gasifier operates at a temperature of 800 °C, under a pressure of 1 bar and the residence time of the particles is 4 s.

Under the distributor through which the air enters the reactor, there is a rotary screw to remove the ash. Air flows in the opposite direction of the screw thread in order to return the particles of the inert material back to the bed. The produced gas comes out of the upper part of the gasifier and it passes through a heat exchanger and subsequently through the cyclone.

7. *Study on the electricity production via biomass gasification by modifying an existing Diesel engine unit located on Lesvos Island*

The purpose of the gasifier is to convert the solid raw material (olive kernel) to syngas. The fluidizing medium is air which has been preheated in a heat exchanger.

The gas product is composed of:

- Combustible components CO, H<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>
- Inert components N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O
- And at a lesser extent various by-products tars, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, HCN, HCl, alkali metals in gaseous phase

The concentration of N<sub>2</sub> in the gas is higher than that of the other components (about 45% of the gas) because of the use of atmospheric air as a fluidizing medium. After leaving the cyclone, the unprocessed syngas contains a significantly high amount of solid particles.

7.5.1.1. Fuel (olive kernel)

In the following Table the composition of the fuel is given. The characterization of the composition of the fuel was carried out in the laboratory of CERTH in Ptolemais.

**Table 7.3.** Olive kernel composition

<b>Fuel</b>	<b>Olive kernel</b>
Moisture	7.85
(wt.% a.r.)	
<b>Proximate Analysis (% wt. d.b)</b>	
Volatile matters	80.49
Fixed carbon	7.90
Ash content	11.61
<b>Ultimate Analysis( % wt. d.b)</b>	
C	49.48
H	6.20
O	37.3
N	1.71
S	0.16
Cl	0.30

7. Study on the electricity production via biomass gasification by modifying an existing Diesel engine unit located on Lesvos Island

The thermal power of the fuel is calculated from equation 1. The results are presented in Table 7.4.

$$Q_{fuel} = \frac{m_{fuel} LHV_{fuel}}{3600} \quad (\text{Eq.1})$$

**Table 7.4.** Results of calculations for the olive kernel input in the gasifier.

Variable	Symbol	Quantity	Unit
Fuel rate	$m_{fuel}$	2000	kg/h
High Heating Value	$HHV_{fuel}$	20.98	KJ/kg
Low Heating Value	$LHV_{fuel}$	19.13	KJ/kg
Thermal Input	$Q_{fuel}$	10.9	MW
Fuel density	$d_{fuel}$	850	kg/m <sup>3</sup>
Fuel volumetric rate	$V_{fuel}$	2.35	m <sup>3</sup> /h

7.5.1.2. Fluidizing medium-preheated air

The air enters the gasifier with the help of a compressor to overcome the pressure drop inside the supply system, the heat exchanger and along the whole gasification unit. The oxidizing medium is preheated by the produced gas with the help of a heat exchanger. The properties of the air at the gasifier inlet after its exit from the heat exchanger are presented in Table 7.5. The density of the air at the heat exchanger outlet is calculated by the following equation:

$$d_{air} = 3 \cdot 10^{-12} \cdot T_{out,air,I}^4 - 8 \cdot 10^{-9} \cdot T_{out,air,I}^3 + 8 \cdot 10^{-6} \cdot T_{out,air,I}^2 - 0.0039 \cdot T_{out,air,I} + 1.2615 \quad (\text{Eq.2})$$

**Table 7.5.** Properties of the air at the gasifier inlet

Fluidization medium	Symbol	Quantity	Unit
N <sub>2</sub>	$X_{N2, air}$	76.9	%
O <sub>2</sub>	$X_{O2, air}$	23	%
H <sub>2</sub> O	$X_{H2O, air}$	0.1	%
Ambient Temperature	$T_o$	25	°C
Pressure operation	$P$	1.15	bar
Inlet Temperature	$T_{in,air}$	264	°C
Density of inlet air	$d_{air}$	0.66	kg/m <sup>3</sup>

7. Study on the electricity production via biomass gasification by modifying an existing Diesel engine unit located on Lesvos Island

The stoichiometric air-fuel ratio (3), the actual air mass flow rate per kg of fuel and its total mass flowrate (6) are calculated for  $\lambda=0.3$  with the following equations:

$$AF_{st} = \frac{2.67 \cdot C + 8 \cdot H_2 + S - O_{2,fuel}}{O_{2,air}} \quad (\text{Eq.3})$$

$$Air_{stoich} = \left[ \frac{C}{12} + \frac{H}{4} + \frac{N}{2 \cdot 14} + \frac{S}{32} - \frac{O}{32} \right] \cdot \frac{100}{21} \cdot m_{fuel} \cdot 22.4 \quad [\text{Nm}^3/\text{h}] \quad (\text{Eq.4})$$

$$AF = \lambda \cdot AF_{st} \quad [\text{Nm}^3/\text{h}] \quad (\text{Eq.5})$$

$$m_{air,gasification} = AF_{fuel} \cdot m_{fuel} \quad [\text{kg/h}] \quad (\text{Eq.6})$$

**Table 7.6.** Results of calculations for the air at the gasifier inlet

Variable	Symbol	Quantity	Unit
Lambda	$\lambda$	0.3	
Density of Air (normal conditions)	$d_{o,air}$	1.17	$\text{Kg}/\text{m}_N^3$
Equivalence ratio	$AF_{st}$	6.28	$\text{kg}_{air,st}/\text{kg}_{fuel}$
Real quantity of air for gasification	$AF$	1.89	$\text{kg}_{air}/\text{kg}_{fuel}$
Mass of required air for gasific.	$M_{air,gasificati}$	3780	$\text{kg/h}$
Required volumetric rate of air	$Air_{gasificatio}$	3230	$\text{m}_N^3/\text{h}$

### 7.5.1.3. Syngas

The composition and the properties of the produced syngas at the gasifier outlet were calculated with the help of ASPENplus software (chapter 6). In the following Table, the concentrations of its main gas components are summarized.

**Table 7.7.** Syngas composition and heating value of its components

Composition of Syngas	$Y_i$ (% v/v)	$LHV_i$ ( $\text{MJ}/\text{m}_N^3$ )
CO	20.8	2.27
CO <sub>2</sub>	9.40	-
CH <sub>4</sub>	2.90	2.65
H <sub>2</sub>	22.2	2.6
N <sub>2</sub>	36.4	-
H <sub>2</sub> O	8.10	-

7. Study on the electricity production via biomass gasification by modifying an existing Diesel engine unit located on Lesbos Island

The heating value of the syngas in MJ/m<sub>N</sub><sup>3</sup> is calculated with the following formula:

$$LHV_{syngas} = Y_{CO} \cdot LHV_{CO} + Y_{H_2} \cdot LHV_{H_2} + Y_{CH_4} \cdot LHV_{CH_4} \quad [MJ/N_m^3] \quad (\text{Eq.7})$$

The production rate of syngas is calculated with the following equations and is presented in Table 6.8.

$$n_{N_2,in} = \frac{N_{2,fuel} + AF \cdot N_{2,air}}{Mr_{N_2}} \quad [kmol_N/kg_{fuel}] \quad (\text{Eq.8})$$

$$n_{gas(N)} = \frac{n_{N_2,in}}{Y_{N_2}} \quad [kmol_{gas}/kg_{fuel}] \quad (\text{Eq.9})$$

**Table 7.8.** N<sub>2</sub> balance

<i>Nitrogen Balance</i>	<i>Symbol</i>	<i>Value</i>	<i>Unit</i>
Inflow N <sub>2</sub>	$n_{N_2,in}$	0.03	kmol <sub>N</sub> /kg <sub>fuel</sub>
Outflow N <sub>2</sub>	$Y_{N_2}$	0.451	kmol <sub>N</sub> /kmol <sub>gas</sub>
Syngas Production rate (N <sub>2</sub> balance)	$N_{gas,(N)}$	0.06	kmol <sub>gas</sub> /kg <sub>fuel</sub>

The lower heating value of the syngas in MJ/kg<sub>fuel</sub> as well as its thermal capacity are estimated from these two following equations:

$$LHV_{syngas} = \sum HV_i = \sum (Y_i \cdot LHV_i \cdot n_{gas,(N)}) \quad [MJ/kg_{fuel}] \quad (\text{Eq.10})$$

$$\dot{Q}_{syngas} = \frac{m_{fuel} \cdot LHV_{gas}}{3600} \quad [MW] \quad (\text{Eq.11})$$

The mass flowrate of the syngas is derived from the mass balance in the gasifier for a given mass flowrate of ash, which remains inside the fluidized bed at a value of 139.5 kg/h (60% of the ash content of the olive kernel).

$$m_{gas} = m_{fuel} + m_{air} - m_{bedash} \quad [kg/h] \quad (\text{Eq.12})$$

The total heat capacity of the produced syngas was estimated at 800 °C by calculating the specific heat capacity of each component by using the specific heat coefficients of ideal gases [101].

$$c_{p,i} = a_i + b_i \cdot T + c_i \cdot T^2 + d_i \cdot T^3 \quad [kJ/kmolK] \quad (\text{Eq.13})$$

7. Study on the electricity production via biomass gasification by modifying an existing Diesel engine unit located on Lesbos Island

$$c_{p, gas} = \sum \left( \frac{c_{p,i} \cdot X_i}{MB_i} \right) \quad [\text{kJ/kg}_{\text{gas}}\text{K}] \quad (\text{Eq.14})$$

$X_i$ : or v/v is the composition of each gas

**Table 7.9.** Estimation of syngas specific heat capacity at 800 °C

	$C_p$ (kJ/kmol K)	$C_p \cdot X_i / MB_i$ (kJ/kg <sub>gas</sub> K)
CO	33.6	0.21
CO <sub>2</sub>	55.8	0.15
CH <sub>4</sub>	220.6	1.02
H <sub>2</sub>	30.7	3.68
N <sub>2</sub>	33.2	0.3
H <sub>2</sub> O	42.9	0.115
<b>Syngas</b>		<b>4.45</b>

**Table 7.10.** Properties of the produced gas

<i>Syngas</i>	<i>Symbol</i>	<i>Quantity</i>	<i>Unit</i>
Gasif.Temperature	$T_{gas}$	800	°C
Low Heating Value	$LHV_{syngas}$	7.6	MJ/m <sub>N</sub> <sup>3</sup>
Low Heating Value	$LHV_{syngas}'$	10.3	MJ/kg <sub>fuel</sub>
Mass rate of Syngas	$m_{gas}$	5600	kg/h
Syngas power	$Q_{syngas}$	8.2	MW
Syngas density	$d_{o,syngas}$	0.5	Kg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup>
Syngas vol. rate	$V_{o,syngas}$	11200	m <sub>N</sub> <sup>3</sup> /h
Heat capacity	$C_{r,syngas}$	4.45	kJ/kgK

#### 7.5.1.4. Organic load losses

The inert material of the bed (olivine) must be constantly renewed through the automated supply system (45 liters/hour). The olivine is rejected from the gasifier with the help of a screw conveyor and is stored inside an airtight vessel in order to be further utilized.

The mass flowrate of the ash that remains inside the bed, the fly ash and the concentration of the tars and the char in the produced syngas were calculated by taking into account the ash content of the fuel and the tar and char content of the produced gas.

7. Study on the electricity production via biomass gasification by modifying an existing Diesel engine unit located on Lesvos Island

**Table 7.11.** Calculations of the production of ash, tars and char

<i>Carbon Losses</i>	<i>Symbol</i>	<i>Value</i>	<i>Unit</i>
Fly ash production	$m_{flyash} = \frac{0.4 \cdot X_{ash, fuel} \cdot m_{fuel}}{100}$	93	kg <sub>flyash</sub> /h
Ash accumulation in bed	$m_{bedash} = \frac{0.6 \cdot X_{ash, fuel} \cdot m_{fuel}}{100}$	139.5	Kg <sub>bedash</sub> /h
Tar concentration	$d_{tar}$	5.5	g <sub>tar</sub> /m <sup>3</sup> <sub>N</sub>
Tar production rate	$m_{bedash} = \frac{d_{tar}}{1000} \cdot V_{o, syngas}$	61.5	kg <sub>tar</sub> /h
Tar Heating Value	$HV_{tar}$	22	MJ/kg <sub>tar</sub>
Char concentration	$d_{char}$	3.2	g <sub>char</sub> /m <sup>3</sup> <sub>N</sub>
Char production rate	$m_{char} = \frac{d_{char}}{1000} \cdot V_{o, syngas}$	35.8	kg <sub>char</sub> /h
Char Heating Value	$HV_{char}$	28	MJ/kg <sub>char</sub>

7.5.1.5. Estimation of the cold gas efficiency of the gasification process

The most common expression of the gasification efficiency of solid fuels by correlating the reactants and the products is the cold chemical gas efficiency [8, 167]:

$$n_{cg} = \frac{Q_{syngas}}{Q_{fuel}} = 0.75 \quad (\text{Eq.15})$$

The drawback of this equation is that it does not take into account the sensible heat that is included in the char of the produced gas. This heat cannot be directly utilized for the production of power. Based on this definition, the chemical efficiency of the gas that originates from allothermal gasification could reach values higher than one because the externally provided heat is not considered [8, 167].



7. Study on the electricity production via biomass gasification by modifying an existing Diesel engine unit located on Lesbos Island

7.5.1.6. Carbon conversion in the gaseous phase

By considering the composition of the fuel (Table 7.7) and of the produced syngas, the coal conversion (CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>) of the gaseous phase is estimated.

**Table 7.12.** Carbon conversion in the gaseous phase

<i>Carbon Balance</i>	<i>Symbol</i>	<i>Value</i>	<i>Unit</i>
mole C in CO	$n_{C,CO} = \frac{CO}{MB_{CO}}$	0.0065	kmole <sub>C,CO</sub> /kg <sub>gas</sub>
mole C in CO <sub>2</sub>	$n_{C,CO_2}$	0.0027	kmole <sub>C,CO2</sub> /kg <sub>gas</sub>
mole C in CH <sub>4</sub>	$n_{C,CH_4}$	0.0046	kmole <sub>C,CH4</sub> /kg <sub>gas</sub>
<b>Total C</b>	$n_{C,total}$	<b>0.013</b>	kmole <sub>C,total</sub> /kg <sub>gas</sub>
Carbon mass in syngas	$m_{C,gas} = n_{C,total} \cdot MB_C$	0.121	kg <sub>C</sub> /kg <sub>gas</sub>
Carbon rate in syngas	$\dot{m}_{C,gas} = m_{C,gas} \cdot m_{syngas}$	873.5	kg <sub>C,gas</sub> /h
Carbon rate in fuel	$\dot{m}_{C,fuel} = m_{C,fuel} \cdot m_{fuel}$	989.6	kg <sub>C,fuel</sub> /h
Carbon Conversion Efficiency	$CCE\% = \frac{\dot{m}_{C,gas}}{\dot{m}_{C,fuel}}$	88.3	%

By observing the Table above, it is concluded that 88.3 % of the coal input is converted in three stable gas components (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) while the remaining 11.7 % is contained inside the char that has not been converted in gases, inside the light hydrocarbons and inside the tars.

### 7.5.1.7. Heat exchanger

The shell and tube heat exchanger type (Figure 7.4) is the most common. Its construction is simple and economic. The internal surface of the tubes can be cleaned mechanically or chemically, while their external surface needs chemical cleaning. In many occasions, an expansion disk is used in order to absorb the extreme tensions that are caused by the thermal expansion [246].

The single tube U-type heat exchanger has the capability to absorb the tensions that are due to the thermal expansion. Nevertheless, the cleaning of the inside surface of the tubes is difficult. The cost for this type of heat exchangers is similar with that of the fixed tube heat exchangers for low operating pressures. However, when the pressure is increased there are significant savings. Their main disadvantage is that it is not possible to achieve complete counter-current flow in the tubes, unless an F-type shell is used, since this shell consists of two passes with a linear reflector [246].

The floating head heat exchanger is a more compact heat exchanger that can operate in high temperatures and pressures. Its name is due to the fact that the one end of the tube bundle is not attached to the shell and it can be thus moved in order to regulate the tensions caused by the thermal expansion. Because of the complexity of its construction, it is 25 % more expensive than the fixed tube heat exchanger, for the same surface [246].

In the unit there will be one heat exchanger that will cool down the produced syngas from 800 °C before it enters the cyclone and at the same time it will preheat the air before it enters the reactor. For given heat exchanger inlet and outlet temperatures of the gas, it is possible to calculate its heat duty.

$$\dot{Q}_{syngas} = \frac{\frac{m_{syngas}}{3600} \cdot (T_{gas,outheatex} - T_{gas,inheatex}) \cdot C_{p,syngas}}{1000} \quad [246] \quad [MW] \quad (Eq.16)$$

The heat exchanger outlet temperature of the air (inlet temperature at the gasifier inlet) is calculated through a trial-and-error method.

$$T_{air,outheatex} = T_0 + \frac{\dot{Q}_{syngas} \cdot 1000}{\frac{\dot{m}_{air}}{3600} \cdot C_{p,air@T_{outair}}} \quad [246] \quad [K] \quad (Eq.17)$$

7. Study on the electricity production via biomass gasification by modifying an existing Diesel engine unit located on Lesvos Island

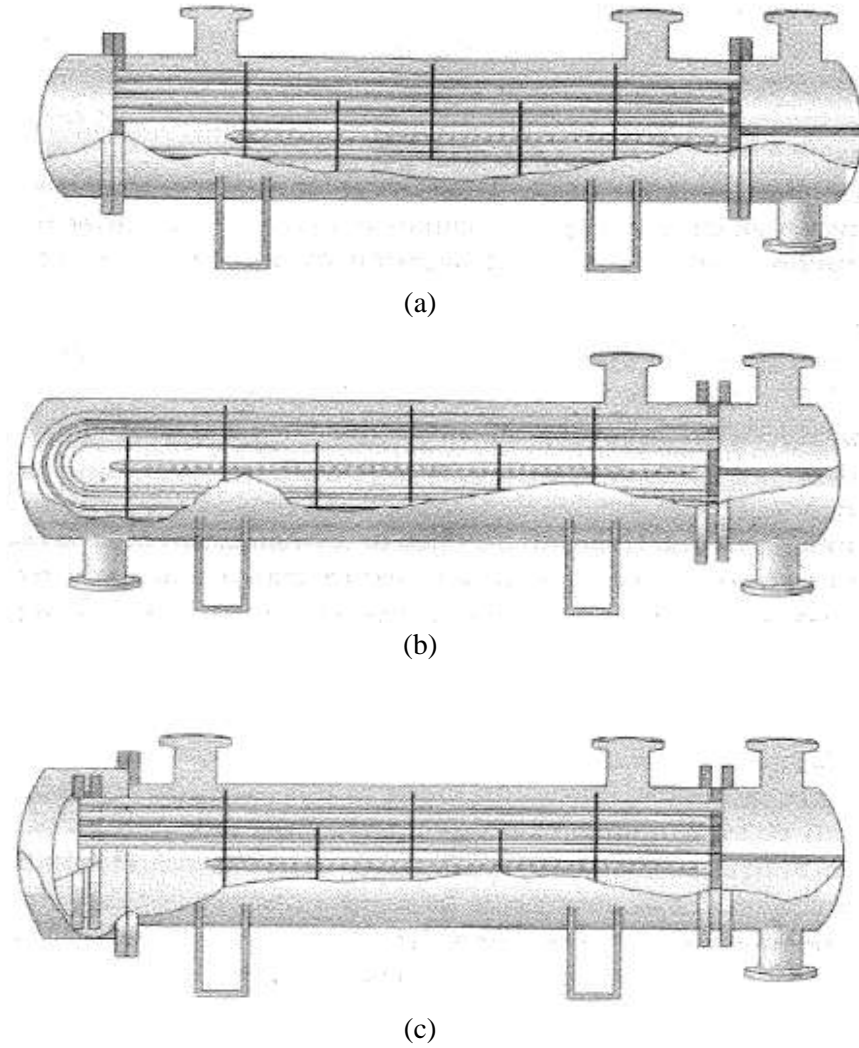


Figure 7.4. (a) BEM, (b) BEU, (c) BES heat exchangers [246]

where  $c_{p, syngas}$  is the heat capacity of the syngas

and

$$c_{p, air@T_{outair}} = 2 \cdot 10^{-13} \cdot T_{air, outheatex}^4 - 7 \cdot 10^{-10} \cdot T_{air, outheatex}^3 + 7 \cdot 10^{-7} \cdot T_{air, outheatex}^2 - 1 \cdot 10^{-5} \cdot T_{air, outheatex} + 1.0068 \quad (\text{Eq.18})$$

Lastly, the thermal power of the air at the heat exchanger exit is calculated:

$$\dot{Q}_{air} = \frac{m_{air} \cdot (T_{air, outheatex} - T_0) \cdot c_{p, air@T_{outair}}}{3600 \cdot 1000} \quad [\text{MW}] \quad (\text{Eq.19})$$

Therefore, the heat exchange surface for an air cooled counter-current heat exchanger can be estimated as follows:

$$A = \frac{\dot{Q}_{syngas}}{U \cdot \Delta T_m} \quad [\text{m}^2] \quad (\text{Eq.20})$$

7. Study on the electricity production via biomass gasification by modifying an existing Diesel engine unit located on Lesvos Island

$$\Delta T_m = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}} \quad [\text{K}] \quad (\text{Eq.21})$$

where

$\Delta T_m$  the average overall temperature difference between the two fluids

$\Delta T_1$  the maximum temperature difference that is observed at the heat exchanger ends

$\Delta T_1 = T_{h,in} - T_{c,out}$

$\Delta T_2$  the respective minimum temperature difference  $\Delta T_2 = T_{h,out} - T_{c,in}$

U the overall heat transfer coefficient  $35 \text{ W/m}^2\text{K}$  [246]

**Table 7.13.** Operation data for the heat exchanger

	<i>Symbol</i>	<i>Value</i>	<i>Unit</i>
Syngas thermal power	$\dot{Q}_{syngas}$	0.67	MW
Air thermal power	$\dot{Q}_{air}$	0.28	MW
T Syngas in	$T_{gas,inheatex}$	800	°C
T Syngas exit	$T_{gas,outheatex}$	650	°C
T Air exit	$T_{air,outheatex}$	264	°C
Heat capacity	$C_{r,air@Toutair}$	1.036	kJ/kgK
Heat Exchanger surface	A	30	m <sup>2</sup>

#### 7.5.1.8. Cyclone

The main reasons for the common use of cyclones is their low purchase cost, their lack of moving parts and their durability. Their operation principle is based on the fact that the particle load enters the cyclone tangentially from their upper part. Because of the geometry of the cyclone, the gas flow is forced to follow a spiral orbit towards the lower part [64].

The exerted centrifugal force as well as the inertia of the particles makes them end up at the lower part of the cyclone. The syngas stream that has been cleaned from the particles exits from the upper part of the cyclone.

The cyclones by themselves cannot secure the sufficient cleaning of the gas. However, their low capital investment cost and the fact that they do not require maintenance make them ideal if they are compared with much more expensive gas final control devices such as filter bags and electrostatic precipitators. Their supply cost depends on the desired collection efficiency, the mass flow rate of the gas, the pressure drop inside the cyclone and the construction materials.

7. Study on the electricity production via biomass gasification by modifying an existing Diesel engine unit located on Lesvos Island

A common efficiency value for cyclones is 90 % for particles larger than 10  $\mu\text{m}$ , while others can achieve an efficiency of 99 % for particles larger than 5  $\mu\text{m}$  [64].

In the cyclone of the present unit, 92 % of the fly ash will be removed and the syngas will be subject to a temperature drop of 70 K [247]. Consequently, it is very easy to calculate the mass flowrate of the removed ash and of the gas after the cyclone.

$$\dot{m}_{flyash,cycl} = n_{cycl} \cdot m_{flyash} \quad (\text{Eq.22})$$

$$\dot{m}_{gas,2} = \dot{m}_{gas} - \dot{m}_{flyash,cycl} \quad (\text{Eq.23})$$

**Table 7.14.** Operation data of the cyclone

	<i>Symbol</i>	<i>Value</i>	<i>Unit</i>
Inlet syngas T	$T_{in, syngas}$	650	$^{\circ}\text{C}$
Outlet syngas T	$T_{out, syngas}$	600	$^{\circ}\text{C}$
Cyclone efficiency	$n_{cycl}$	0.92	
Mass rate of captured flyash	$\dot{m}_{flyash,cycl}$	92.8	$\text{kg}_{flyash}/\text{h}$
Mass of syngas without fly ash	$\dot{m}_{gas,2}$	3687	$\text{Kg}_{gas,2}/\text{h}$

By knowing the residence time of the particles inside the reactor (4 s) and the volume flow rate of the air for the gasification process (3230  $\text{m}_N^3/\text{h}$ ) it is possible to estimate the dimensions of the cyclone. Firstly, the volume of the gasifier is calculated with the following equation:

$$\tau_{residence} = \frac{V_{gasifier}}{Air_{gasification}} \quad [248] \quad (\text{Eq.24})$$

From the existing literature for gasification processes with circulating fluidized beds [247] the height of a reactor with the heat duty that is required for the specific unit is about 6-9 m. A height of 6 m is selected for the fluidized bed. Therefore for a circular reactor the diameter is equal to 0.9 m. The surface speed of the air is about 0.6 m/s [249]. By taking into account all the above data and with the help of the theory of cyclones [247] the dimensions of the cyclone that will be used for the proposed installation are presented in Table 7.15. The sketch of the cyclone with its main dimensions is depicted in Figure 7.5.

7. Study on the electricity production via biomass gasification by modifying an existing Diesel engine unit located on Lesvos Island

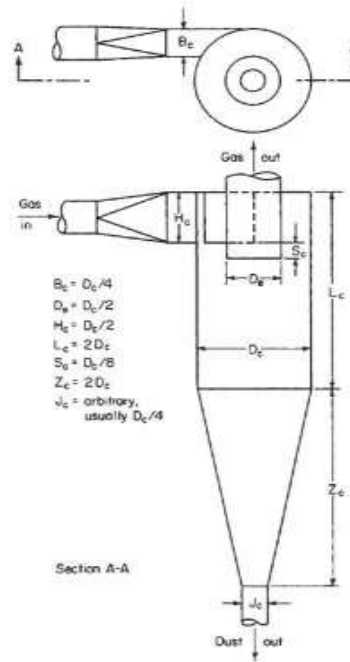


Figure 7.5. Main cyclone dimensions

**Table 7.15.** Cyclone dimensions

<i>Cyclone Dimensions</i>	<i>Symbol</i>	<i>Value</i>	<i>Unit</i>
Diameter of cyclone	$D_c$	0.42	m
Vortex finder diameter	$D_e$	0.139	m
Inlet channel width	$B_c$	0.056	m
Inlet channel height	$H_c$	0.242	m
Length of barrel	$L_c$	0.36	m
Length of cone	$Z_c$	0.54	m
Total length of cyclone	$H$	0.902	m
Total length vortex finder	$S$	0.208	m
Diameter of cyclone outlet B	$J_c$	0.104	m
<b><i>Basic Operational</i></b>			
Pressure drop in vortex finder		1800	Pa
Inlet velocity in cyclone		28	m/s

7.5.1.9. Scrubber (Scrubber venturi)

The cleaning of the syngas before its entry to the ICE is achieved with a venturi scrubber. This type of scrubber has the advantages of simple construction and low supply and operation cost. High collection efficiency values-98 %-for particles larger than  $0.5 \mu\text{m}$  can be achieved [8].

The operation principle is based on the inertial collision of the flying particles with the water droplets that are formed by their dispersal within the gas [250]. It is necessary to provide sufficiently high amounts of water for the complete contact between gas and droplets and that the speed of the gas at the point of the initial contact between gas and water is high enough so that a complete dispersion is achieved [250].

7. Study on the electricity production via biomass gasification by modifying an existing Diesel engine unit located on Lesvos Island

The main operational costs of the scrubbers include the power consumption of the fans and of the circulating pump, their maintenance, the waste disposal, the labor cost and the water treatment cost. Some operational data of the scrubber are presented in Table 7.16.

**Table 7.16.** Water and gas flow in the scrubber

	<i>Symbol</i>	<i>Value</i>	<i>Unit</i>
Mass rate of syngas	$m_{gas,2}$	3687	kg <sub>gas</sub> /h
Inlet T of Syngas	$T_{in,scrubber}$	670	°C
Outlet T of Syngas	$T_{out,scrubber}$	40	°C
Scrubber efficiency	$E_{scrubber}$	98	%
Tar captured	$m_{tar,captured}$	60.3	kg <sub>tar</sub> /h
Water consumption	$Con_{water}$	22500	kg/h
Water inlet T	$T_{in,water}$	30	°C
Water outlet T	$T_{out,water}$	50	°C

#### 7.5.1.10. Internal Combustion Engine

An existing ICE will be modified for use with syngas. The syngas will be supplied into the ICE along with 15 % w/w mazut fuel in order to prevent its operation from stopping due to possible decreased syngas production which can occur in the gasifier [30]. Furthermore, when syngas is used as a fuel, certain mechanical modifications on the ICE are necessary.

This ICE operates at 1500 rpm and is directly coupled with a generator. In the case of compression ignition motors, only the air is compressed. Afterwards, the fuel is injected at high pressure inside the cylinder and the mixture is ignited because of the high air temperature. The compression ratio for Diesel engines is around 20:1. However, in order to ensure that the supply of the syngas to the ICE is without problems, the compression ratio must be reduced to values between 9:1 to 12:1. Moreover, changes should be made to the cylinder heads. Specifically, their initial size must be increased by 5-20 % [251].

## 7.6. Equipment Cost estimation

The Total Capital Investment (TCI) estimation is performed according to the methodology of Woods [252] and Guthrie [253] and is based on a series of intermediate cost types, the first of which is the Total Purchased Equipment cost (TPEC) for each case. The equipment cost of each component is estimated based on the cost of similar equipment as is retrieved the literature according to the following equation:

7. Study on the electricity production via biomass gasification by modifying an existing Diesel engine unit located on Lesbos Island

$$C_i = C_0 \cdot \left( \frac{S_i}{S_o} \right)^f \quad (\text{Eq. 25})$$

**Table 7.17.** Equipment cost estimation according to Woods

Equipment List	Scaling parameter	Reference erected cost, $C_o$ (M€)	Reference size $S_o$	Scale factor $f$	installation factor $n$	Ref year
Gasifier	Volume of reactor (m <sup>3</sup> )	8.2	12	0.67	2.1	2000
Cyclone	Gas rate (m <sup>3</sup> /s)	0.38	10	0.59	1.49	2001
Heat Exchanger	Surface area (m <sup>2</sup> )	1.2	100	0.71	1.52	2005
Air Fun	air rate (m <sup>3</sup> /s)	0.3	10	0.93	1.72	2002
Venturi Scrubber	Gas rate (m <sub>3</sub> /s)	1.8	10	0.88	1.49	2000

**Table 7.18.** Equipment cost estimation according to Guthrie

Equipment List	Scaling parameter	Reference erected cost, $C_o$ (M€)	Reference size $S_o$	Scale factor $f$	installation factor $n$	Ref year
Gasifier	Capacity (kW)	4.8	10,300	0.77	2.0	1996
Cyclone	Height (m)	0.16	4.5	0.9	1.6	1995
Heat Exchanger	Surface area (m <sup>2</sup> )	0.55	4	0.82	1.45	1996
Air Fun	air rate (m <sup>3</sup> /s)	0.2	11.5	0.6	1.65	1996
Venturi Scrubber	Gas rate (m <sub>3</sub> /s)	1.2	9.2	0.59	1.5	1995

After estimating the Total Purchased Equipment Cost (TPEC), the Total Installed Cost (TIC) is calculated. This is accomplished by multiplying each equipment cost with an installation factor  $n$ , specified for each component (see Table 7.18). The Operation and Maintenance (O&M) related cost components, (i.e insurance, equipment maintenance etc.) are estimated as a percentage of the Fixed Capital Investment (FCI). The general assumptions that are made for the economic evaluation of the plant are summarized in Table 7.19.

**Table 7.19.** Economic assumptions

exchange rate	0.755 €/€
discount rate	9%
recovery period	25 years
Capital Recovery Factor	0.11
year basis	2011

Finally, the equipment cost of each component has been updated until the year 2011, using the value of Chemical Engineering Plant Cost Index. The following table shows the cost indices during the years 1995 – 2011 [254].



**Table 7.20.** Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI) [254]

Year	CEPCI
1995	381.1
1996	381.7
1997	386.5
1998	389.5
1999	390.6
2000	394.1
2001	394.3
2002	395.6
2003	402.0
2004	444.2
2005	468.2
2006	499.6
2007	525.4
2008	575.4
2009	521.9
2010	550.8
2011	585.7

### 7.7. Estimation of the Fixed Capital Investment Cost

It is very difficult to make accurate estimations regarding the investment cost of the energy utilization units through gasification because the production of electricity from biomass in small scale units is a relatively new field. A major obstacle is the fact that there is no market analysis on the specific scenario that is under study in this chapter. Furthermore, a proper assessment is not easy even for commercially available units, since the relevant market sector has not been sufficiently developed.

Consequently, the available literature data are often contradicting and are based on different size parameters, while it is not always clear which methodology is followed for the calculation of the costs. In the present chapter two different methods are used in order to estimate the cost of the fixed capital investment of the unit.

The costing of all the equipment for the electricity production system under study for the following operating conditions of the gasifier is presented:

- $P = 1_{\text{atm}}$
- $Q = 11\text{MW}_{\text{th}} (n_{\text{gasif}} = 0.75)$

### 7.7.1. Description of working steps

Although the main focus is the purchase cost of the equipment, the cost of a fully installed and operational unit is usually required. In this study, two methods of coefficients [252, 253] are applied for the equipment cost. The following costs are thus estimated:

- Cost of fuel purchase for the two different periods of the operation of the unit.
- Equipment purchase cost (f.o.b cost) at the reference conditions.
- Installed cost, which includes all materials and labor needed for the installation, the piping and the electrical components for each element of the equipment.
- Direct and indirect cost (bare module cost), which includes the delivery, the instrumentation, the construction expenses and the engineering fees for each element of the equipment .
- The total module cost, which includes the contingencies and the contractor's fee for the whole unit.
- The grass roots cost or fixed capital investment, which includes the improvements of the yard , the buildings and the service facilities for the whole unit.
- The fixed capital investment cost, which includes the start-up cost and the working capital for the whole unit.

### 7.7.2. Equipment cost of the unit

#### 7.7.2.1. Fuel Cost

Regarding the fuel consumption, it must be taken into account that the syngas is supplied to the ICE along with 15 % w/w mazut fuel. In Table 7.19 the cost of olive kernel wood as well as the cost of mazut which is supplied to the ICE along with the syngas for the continuous operation of the ICE are presented. The olive kernel wood purchase cost had been estimated to be equal to 100 € /ton for the year 2014 [255, 256].

**Table 7.21.** Fuel purchase cost

	<i>Olive Kernel Cost</i>	<i>Mazut Cost</i>	<i>Total Fuel Cost</i>
Scenario 1	734400 €	255300€	989,700€
Scenario 2	1050000 €	364000€	1,413,900€

#### 7.7.2.2. Gasifier Cost

According to the Guthrie methodology [253], as far as the cost of the bubbling fluidized bed gasifier is concerned, the thermal power (11 MW<sub>th</sub>) as well as the construction material of the reactor (consisting of stainless steel on the outside and cement on the inside) were considered.

On the other hand, the Woods methodology takes into account the volume of the fluidized bed in order to estimate the purchase and the unit cost for the exact same reactor. The volume was derived from the mass-energy balance at about 3.6 m<sup>3</sup>.

The two following diagrams, adjusted for the year 2011, show the purchase and the installation costs deriving respectively from the two methods.

As can be seen from the diagram in Figure 7.7, the installation cost according to Woods methodology is much higher compared to the Guthrie methodology. This is due to the fact that the coefficient of the method does not apply solely to the estimation of the installed cost of the gasifier, but to the total direct and indirect cost.

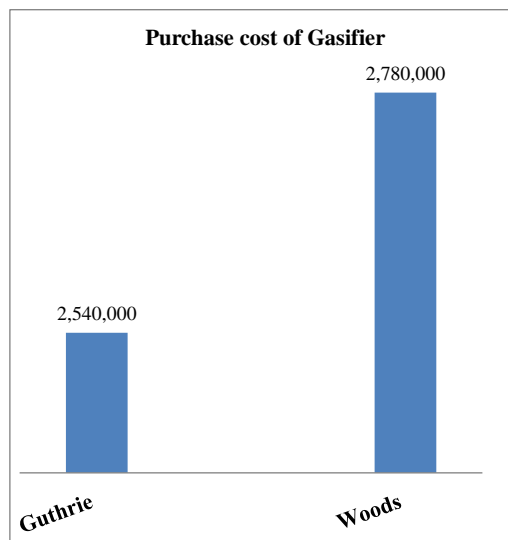


Figure 7.6. Gasifier purchase cost

7. Study on the electricity production via biomass gasification by modifying an existing Diesel engine unit located on Lesvos Island

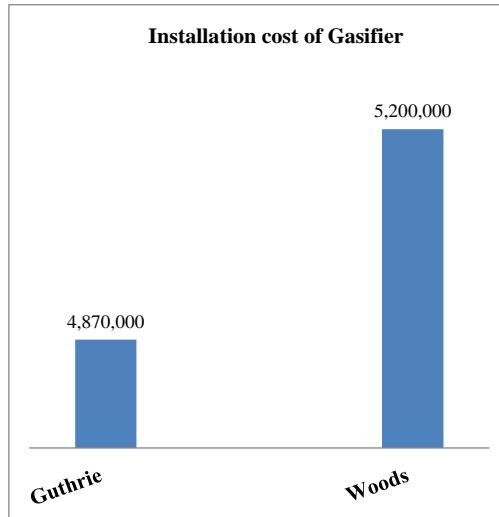


Figure 7.7. Gasifier installation cost

7.7.2.3. Heat Exchanger Cost

The heat exchanger has a double purpose; it cools the produced syngas from 850 °C to 750 °C before it enters the cyclone and at the same time it preheats the air before its entrance to the gasifier. The required heat exchanger surface must be -according to the mass and energy balance calculations- 30 m<sup>2</sup>. The costs of the heat exchanger are carried out by selecting the stainless steel 316SS as the construction material for both the shell and the tubes, while in the second case the shell material is carbon steel and the tube material remains the same. The heat exchanger is of the U type. Figure 7. 8 and Figure 7.9 below show the diagrams of the heat exchanger purchase and installation costs respectively

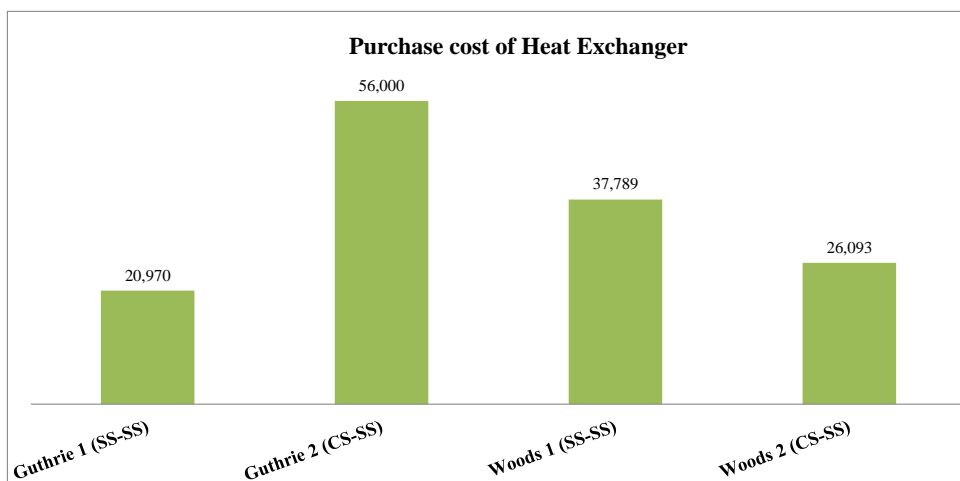


Figure 7. 8. Purchase cost of Heat Exchanger diagram

7. Study on the electricity production via biomass gasification by modifying an existing Diesel engine unit located on Lesvos Island

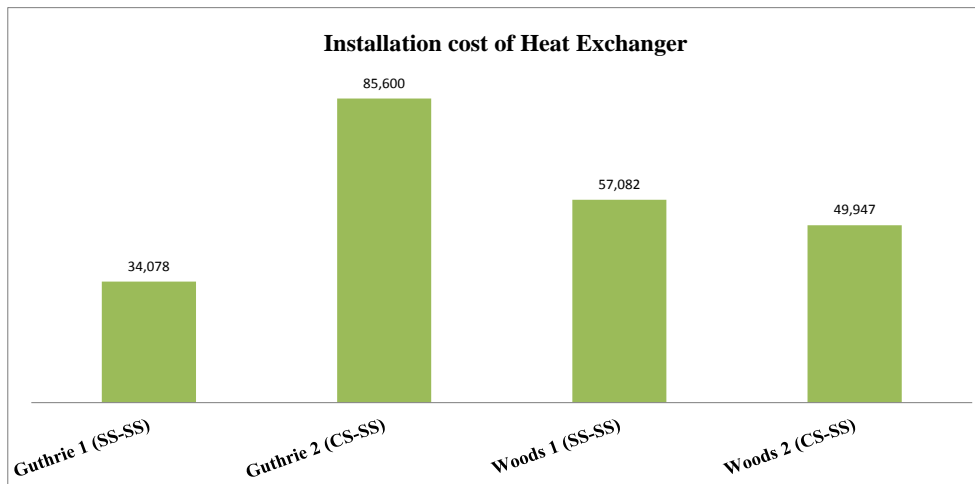


Figure 7.9. Installation cost of Heat Exchanger diagram

7.7.2.4. Fan Cost

The fan cost in both methodologies is carried out by selecting a radial centrifugal fan which is located before the heat exchanger. The pressure drop is 0.02 bar and the volume flow rate of the air can be up to  $m_N^3/s$ . Figure 7.10 and Figure 7.11 show the purchase and installation costs of the fan respectively.

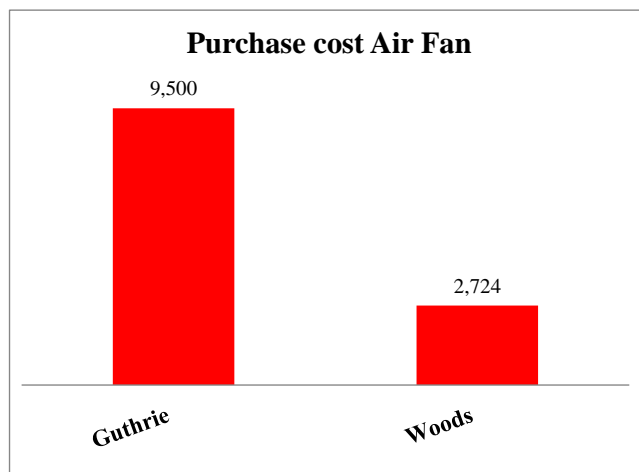


Figure 7.10. Purchase cost of Air Fan diagram

7. Study on the electricity production via biomass gasification by modifying an existing Diesel engine unit located on Lesvos Island

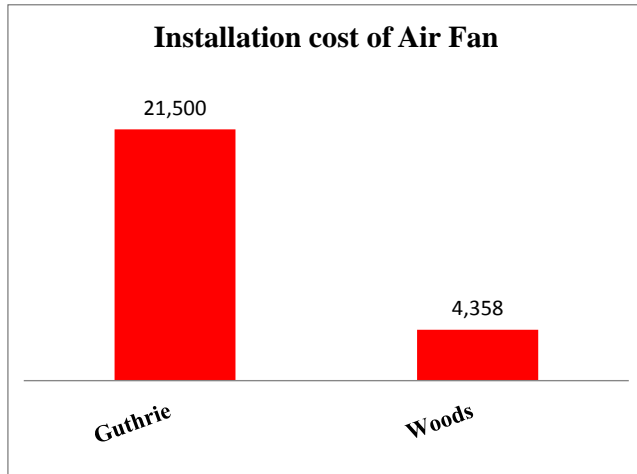


Figure 7.11. Installation cost of Air Fan diagram

7.7.2.5. Cyclone Cost

According to the Guthrie methodology, in order for the cyclone to be costed, this was considered as a vertical pressure vessel of 1 bar with a height of 1 m and a diameter of 0.4 m. On the contrary, the cost of the cyclone according to the Woods methodology had been estimated based on the ash content of the fuel and by subsequently taking into account the fly ash flowrate. The cost was incurred for a fly ash mass flowrate of 100.2 mg/h. Figure 7.12 and

7.7.2.6. Scrubber Cost

Figure 7.13 show the cyclone purchase and installation cost diagrams respectively. In both methodologies, the construction material of the cyclone is a stainless steel. The Woods methodology is more recent compared to the Guthrie methodology and it takes into account all the auxiliary equipment for the estimation of the cost.

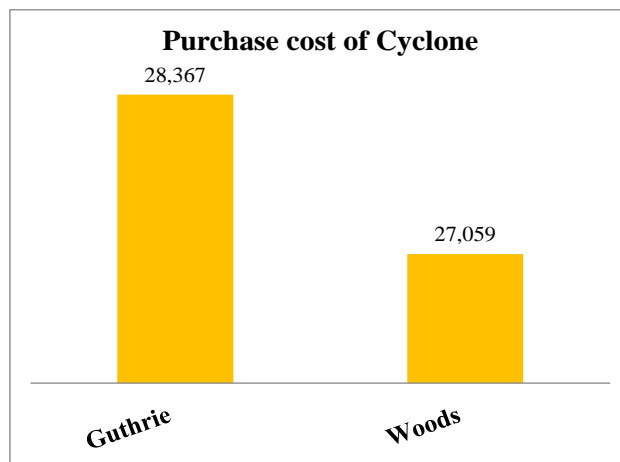


Figure 7.12. Purchase cost of Cyclone diagram

7. Study on the electricity production via biomass gasification by modifying an existing Diesel engine unit located on Lesvos Island

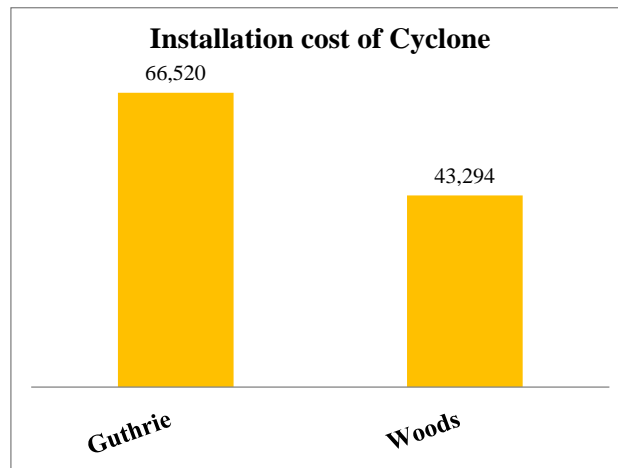


Figure 7.13. Installation cost of Cyclone diagram

7.7.2.6. Scrubber Cost

The scrubber cost has been calculated only by the Woods methodology. The Guthrie methodology has not been used because the scrubber would have to be considered as a vessel which dimensions have not been specified. The volume flow rate of the syngas entering the scrubber is  $1.56 \text{ m}_N^3/\text{s}$ . Costing was carried out for four different types of scrubbers:

1. Centrifugal scrubber, stainless steel
2. Impingement baffle scrubber
3. Packed column scrubber with polyester.
4. Venturi scrubber of high efficiency, stainless steel.

Figure 7.14 depicts the purchase cost of the scrubber and Figure 7. 15 shows its installation cost.

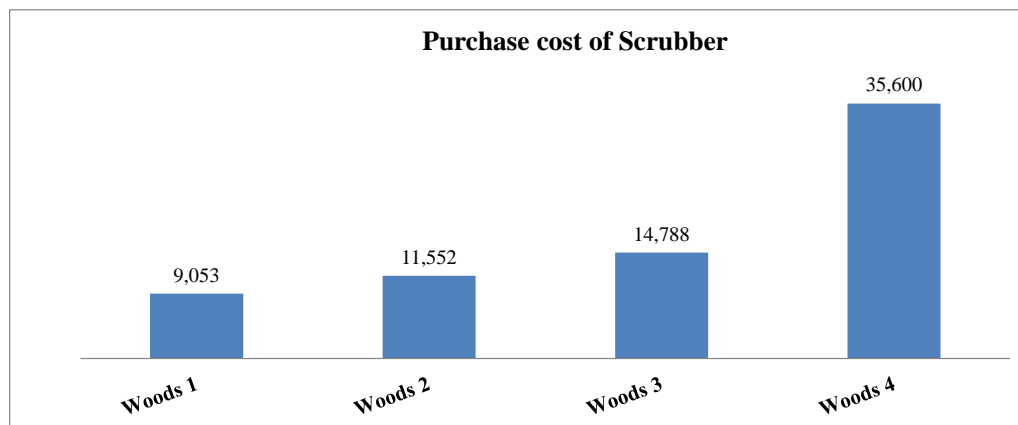


Figure 7.14. Purchase cost of Scrubber diagram

7. Study on the electricity production via biomass gasification by modifying an existing Diesel engine unit located on Lesvos Island

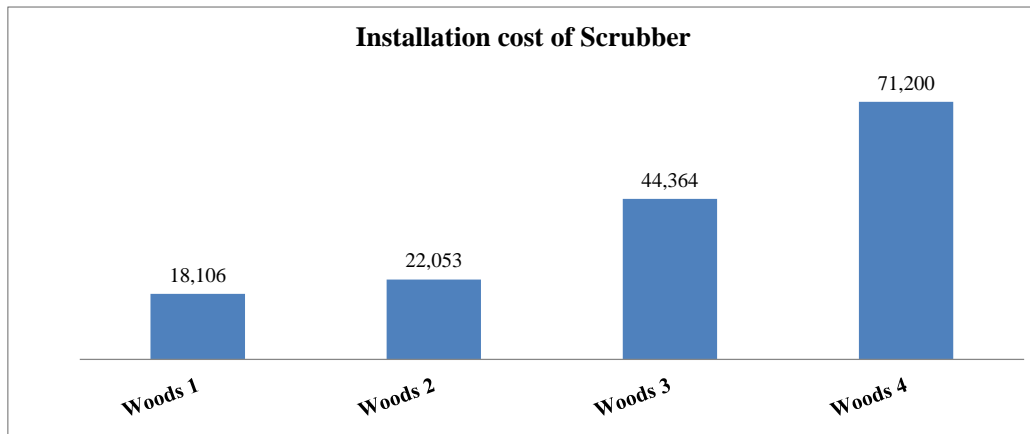


Figure 7. 15. Installation cost of Scrubber diagram

7.7.2.7. ICE Modification Cost

The ICE modification cost is equal to 10 - 15% [251] of the initial purchase cost of the ICE. As the initial purchase cost is not known, both methodologies will assist in its calculation. The cost according to the Guthrie methodology was carried out by taking into account the power output of the ICE (2750 kW). According to the Woods methodology, the fuel cost was considered. The estimated modification cost, following the calculation of the initial purchase cost by the abovementioned two methods, is depicted in **Figure 7.16**.

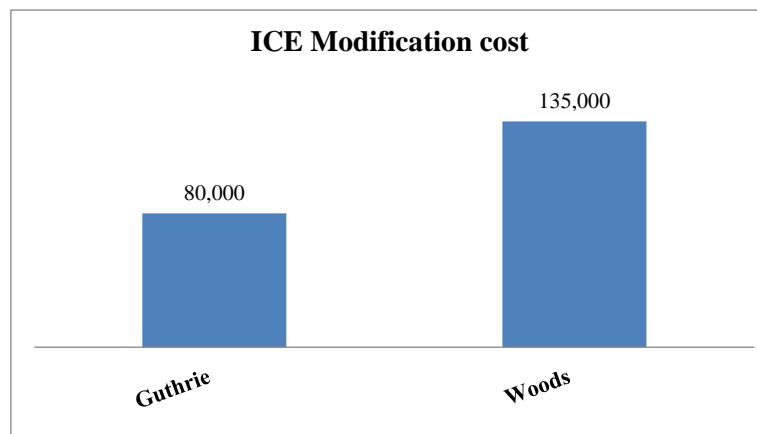


Figure 7.16: Modification cost of ICE



7. Study on the electricity production via biomass gasification by modifying an existing Diesel engine unit located on Lesvos Island

7.7.2.8. Oil Savings

In this section, the oil savings, which correspond to the avoided oil consumption cost, will be calculated, depending on the duration of the operation of the ICE with dual fuel. Considering an average cost of mazut currently in Greece at 500 €/ton [257] and a heating value of 42.686 MJ/kg [258], the oil savings are presented in the following Table.

**Table 7.22.** Oil savings for the two scenarios

Scenario	Duration (h)	Total Diesel Consumption (ton)	Cost (€)
1 (Touristic period)	3672	2900	1,500,000
2 (Non – touristic period)	5232	4851.6	2,668,600

By observing the above table, it can be easily concluded that the oil cost is as high (if not higher) as the purchase cost of a gasification unit including the syngas cleaning system and the necessary modification of an ICE.

**7.7.3. Purchase and installation cost of the examined unit**

Following the analysis of the previous paragraph, a summary of the purchase and the installation costs of the unit is presented in this section. As noted in the diagram of **Figure 7.17** above, the installed costs of the gasifier, the heat exchanger, the cyclone and the scrubber are much higher than their respective purchase costs. This is justified by the high cost of the materials used (stainless steel) in order to ensure the protection of the equipment from wear and corrosion.

Following the calculation of the purchase and the installation cost of the examined unit, the delivery cost of the equipment is calculated, estimated as being equal to 10 % of the purchase cost. With the use of appropriate coefficients the cost of the instrumentation, the engineering and supervision fees as well as the construction expenses [259] of the unit are estimated as being a percentage of the delivered equipment cost. In this way the estimation of the direct and the indirect cost is achieved.

The contingency cost and the contractor’s fee are subsequently added, given the total module cost. The fixed capital investment cost is calculated after the costs of yard improvements, buildings and service facilities are added.

7. Study on the electricity production via biomass gasification by modifying an existing Diesel engine unit located on Lesvos Island

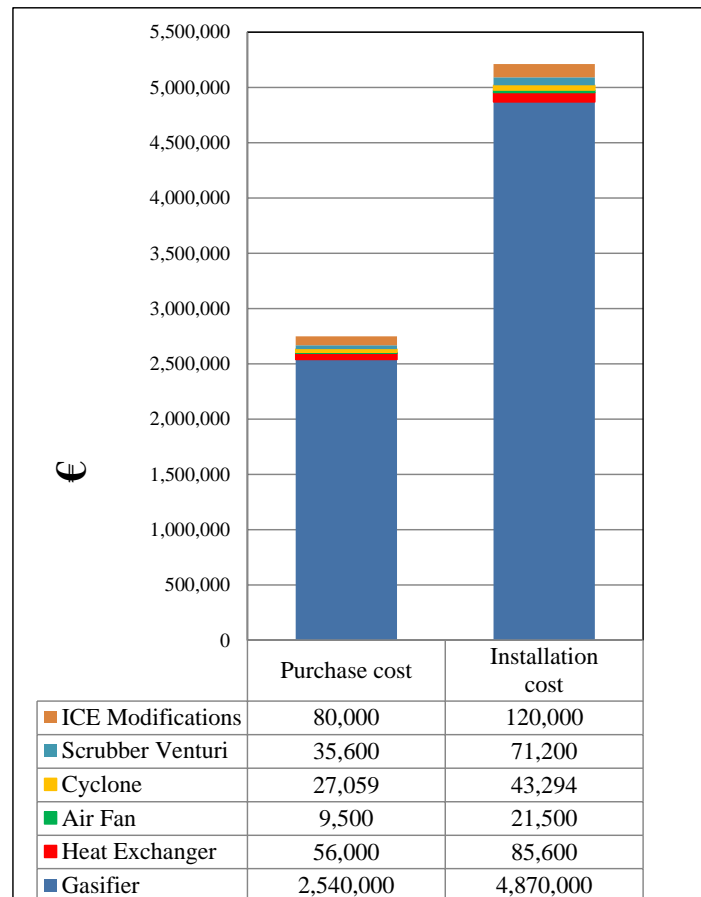


Figure 7.17. Purchase and installation cost of the proposed unit

The working capital is estimated being equal to 15 % of the fixed capital investment cost. The total capital investment cost is calculated with the addition of this cost. Table 7.23 shows the cost distribution of the test scenario [260].

**Table 7.23.** Cost distribution [260]

<i>Category cost</i>	<i>Fraction of delivered equipment</i>	<b>Cost (€)</b>
Purchased equipment		2,750,000
Installation equipment		5,210,000
Delivery	10%	275,000
Instrumentation and controls	26%	785,000
Engineering and supervision	32%	967,300
Construction expenses	34%	1,020,000
<b><i>Direct and indirect cost</i></b>		<b>6,260,000</b>
Contingency	37%	1,110,000
Contractor's fee	19%	580,000
<b>Total cost</b>		<b>7,950,000</b>
Yard improvements	5%	300,000
Buildings	7%	210,000
Service facilities	40%	1,200,000
<b><i>Fixed capital cost</i></b>		<b>8,700,000</b>
Working capital Investment	15% FCI	2,300,000
<b>Total capital Investment</b>		<b>10,000,000</b>

7. Study on the electricity production via biomass gasification by modifying an existing Diesel engine unit located on Lesvos Island

The total cost is calculated by adding both the total capital investment cost and the fuel cost. According to the scenario that the unit operates only during the touristic months, the total capital is equal to **11,000,000 €**, while for the second scenario the cost is **11,500,000 €**. It can be easily concluded that the main cost component of the proposed unit is the gasifier. Table 7.24 shows the distribution of the specific cost.

**Table 7.24.** Specific cost distribution

<i>Specific cost (€/kW<sub>el</sub>)</i>	
Purchased	1700
Installation	3600
Direct and Indirect cost	8600
Fixed capital Investment	15200
Total capital Investment	19800

About 20 % of the fixed capital investment cost corresponds to the purchased equipment cost, 20.4 % corresponds to the instrumentation-engineering services and construction expenses, while the remaining 60 % is made up of the delivery, installation, contingency costs, the contractor's fee as well the yard's improvement, buildings and service facilities' cost.

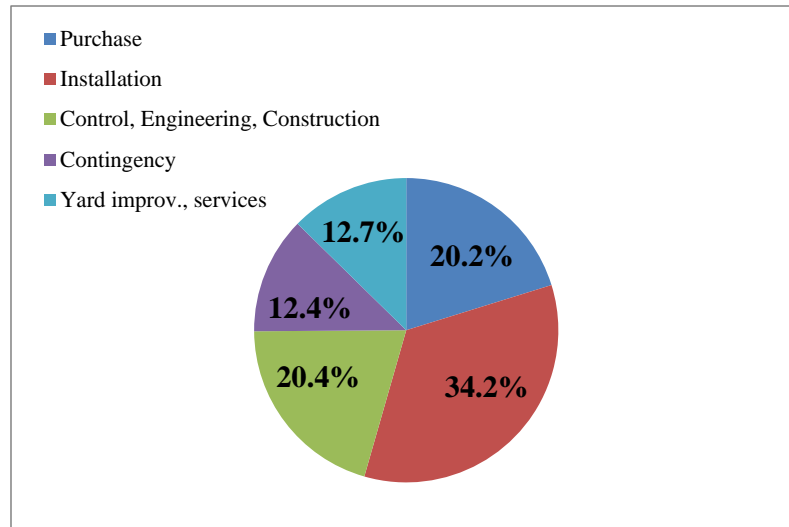


Figure 7.18. Fixed capital investment cost distribution

In order to validate the reliability of the fixed capital and the total capital investment cost within a case study (**±30%**), the revised Lang coefficients (Table 7.25) are applied. The coefficients for solid-liquid process are selected and the following results coincide to a large extent with the previous ones.

**Table 7.25.** Revised Lang Coefficients

Process	Lang coefficients	
	Fixed Capital Investment	Total Capital Investment
Solids	4	4.7
Solid- Fluid	4.5	5.2
Fluids	5	6

It can be noted that the fixed capital investment cost for the examined scenario calculated with the Lang coefficients is reduced by 22 % and the total capital investment cost is lower by 17 %.

**Table 7.26.** Estimation of the fixed and the total capital investment cost with the Lang coefficients

<b>Fixed Capital Investment (€)</b>	6,800,000
<b>Total Capital Investment (€)</b>	8,300,000

Lastly, the cost of the produced kWh is estimated with the assumption that the investment is marginal (corresponding to zero net present value). The project life is equal to 20 years and the interest rate is equal to 8 %. The operational expenses primarily consist of the labor cost (2 technicians and 2 engineers per 3 shifts), while the purchase cost of the kernel wood is estimated being 100 €/ton.

## 7.8. Conclusions

In the present chapter the cost of modifying an existing ICE fueled by mazut on Lesvos Island, so that it is fueled by syngas produced through the gasification of kernel wood in a bubbling fluidized bed, has been examined. Two different time periods of unit operation have been considered; one for the months of high touristic activity and another one for the period between October and April.

With respect to the calculation of costs for the proposed unit, it was necessary to calculate both the mass and the energy balance. It has been found that for the supply of an ICE with a power output of 2750 kW, 2000 kg/h are required. The gasification process can take place at 800 °C with an air fuel ratio of 0.3, the cold gas efficiency of the thermochemical process is estimated being equal to 75% and the conversion of coal to the gaseous phase is estimated being 88.3 %.

Moreover, the small scale production of electricity from biomass is a relatively new field; therefore an accurate estimation of its cost is not an easy task, even for commercially available units, since this market sector has not been fully developed yet. Following a review of the purchase cost estimation methodologies -which are the basis for the calculation of all the other costs- it seems that the available data are usually contradictory, since they are based on different size parameters. In this respect, the costing methodologies have great deviations between them for most of the equipment components.

7. *Study on the electricity production via biomass gasification by modifying an existing Diesel engine unit located on Lesvos Island*

Therefore, the following conclusions can be made for the costing sources that are used:

- The Guthrie methodology is the older one (1969, revised in 1989) and includes only nine equipment categories. This sometimes leads to limitations when the sorting of the equipment to each one of these categories is attempted and therefore the costing data can be inaccurate. After implementing this methodology in the present chapter, it follows that it offers a low cost for the greatest part of the equipment (gasifier, heat exchanger). On the contrary, regarding the components necessarily considered as process vessels (cyclone), the application of this methodology results to a high cost, as these do not belong to one of the available equipment categories. This is justified by the fact that the size parameter applied is the height parameter instead of the volume flow rate of the air one.

- The Woods methodology is one of the most recent costing sources (2008). It includes a wide list of 500 dedicated equipment components approaching with great accuracy the equipment of the actual unit. After implementing this methodology, it follows that it results to cost values corresponding to intermediate values compared to those deriving from all the other sources.

- The bibliography by Peters, M, Timmerhaus, K., West, R.H is relatively recent (2002) and it provides Tables which include the purchase and the installed cost of various equipment categories.

Considering the above, it follows that neither source gives an accurate equipment purchase and installation cost, thus it is necessary to select the most appropriate costing source for each component. During the investigation that was carried out for the energy utilization of kernel wood, it was found that the production of electricity is much more expensive compared to mazut and specifically 0.25 €/kWh (kernel wood), while for the existing unit the production cost is 0.18 €/kWh.

For the unit under examination, the specific installed cost is 15200 €/kW<sub>el</sub> while the respective fixed capital investment cost is 19800 €/kW<sub>el</sub>.

The present techno-economic analysis showed that the suggested modification is not economically feasible. It is certain that if a case involving the cogeneration of both heat and power had been considered, the results would have been more promising. In fact, this position has also been indicated by existing technological studies [174, 226, 261-264].



## 8. Conclusions and Further work

### 8.1. Conclusions

The conclusions drawn in this thesis are highlighted in this chapter. Some of the problems and issues that occurred during the research are outlined here along with possible ways to overcome these problems. Further, some recommendations for work are given here.

Gasification is the only process which converts biomass into a syngas and this has numerous opportunities for end user applications such as for power, producing alcohols, DME, hydrocarbons, hydrogen and synthetic natural gas [8, 156]. Gasification is defined as substoichiometric oxidation of carbonaceous feedstocks at elevated temperature to produce an energy carrier [156]. Biomass gasification produces a gas containing CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> when the gasification medium is air. Also, there are trace amounts of hydrocarbons such as ethane and ethene. The major problems associated with biomass gasification is the production of tar. This tar related problem was an issue that had to be investigated in this PhD dissertation.

During this dissertation the process of various agricultural biomass species gasification was thoroughly studied. The thermochemical process of gasification took place in circulating fluidized bed reactor. This particular experimental facility was designed and built within the implementation of this dissertation. The gasifier has a 100 kW<sub>th</sub> thermal power and a height of 6 m.

The biomass species investigated were seeds residues of sunflower and jatropha, after their oil was extracted. Additionally, the energy plant cardoon and willow were tested.

First generation biofuels are considered those fuels derived from edible crops, whereas second generation from non-edible crops. Oil crops which are used to produce biodiesel or for extracting chemicals might be categorized according to being edible or not to either group. The cake residues after the oil extraction from these crops could cover part of heat or power demands of a biorefinery.

Trials carried out during this PhD dissertation investigated the possibility of employing the aforementioned fuels in a thermochemical process through gasification in a circulating fluidized bed reactor. The agglomerates formation tendencies along with the quality of the produced gas were investigated. The only fuel for which defluidization appeared during the trials was cardoon.

The two agricultural residues had a satisfactory behavior, considering the fact that defluidization was not observed during their trials and the synthesis of the produced gas was also satisfactory. The hydrogen levels in the syngas for both fuels were high compared to those observed during willow gasification. The only drawback observed during the trials of the two residues was the high tar concentrations in the syngas.

Contrary to the gasification of woody materials which has been investigated extensively, there is fewer data on gasification applications of residues from newly introduced oil crops after their oil extraction. In chapter 3 cakes of sunflower and jatropha were gasified.

Cardoon is a perennial herbaceous species native to the Mediterranean region climate which is characterized by dry and hot summer conditions. The factors that influence the properties of cardoon are the chemical soil characteristics, the fertilizers, the harvesting method and the different climatic condition and rain distribution. One of the major advantages of cardoon crops is the reduced irrigation demands, thus its cultivation costs are lower, compared to other crops.

During this work, an experimental campaign with cardoon was conducted in order to investigate the possibility of gasification of this fuel in a fluidized bed reactor.

The first trial was carried out with olivine as inert material and air as oxidizing medium. After thirty minutes of operation of the experimental procedure and in a 780°C temperature defluidization was observed. Subsequently, an attempt was made to conduct another experimental trial while solving the defluidization problem. This trial was performed in the experimental facility of Delft University. This particular facility is a circulating fluidized bed reactor and has many similarities with the unit developed in this dissertation. The inert material used during this trial was magnesite and the oxidizing medium was O<sub>2</sub>/steam. Unfortunately though, the solving of defluidization problem was not possible.

After two failed attempts to gasify this plant, the issue of defluidization was addressed by mixing cardoon with another fuel. The selected fuel was giant reed because it also thrives in the Mediteranean region and at the same time has similar properties to cardoon. The trial took place in the gasifier developed within this dissertation. The inert material was olivine and the oxidizing medium was air. The trial was conducted without any agglomerate related problem. The operation temperature reached up to 800°C.

One of the major problems during biomass gasification is tar formation. Tar condenses at low temperatures. As a result tubes and other process equipment, such as internal combustion engines, are blocked and fouled. Several approaches for its reduction have been reported in the literature. A significant part of ongoing research is dealing with the development of efficient methods for tar removal in an economical way. The method should be efficient in terms of tar removal, economically feasible, but it should not affect the formation of useful gaseous products. Over the last few decades, many active bed materials for tar reduction such as dolomite, olivine, char, etc have been used. Some of them are effective, such as Ni-based material or olivine impregnated with Fe. However, they are still expensive. Calcined olivine at 1100 °C is a cheap, active material in order to reduce tar from syngas, while it improves syngas quality of biomass air-blown gasification increasing the hydrogen production by tar reforming.

Gasification experiments concluded that calcined olivine is an active bed material for tar reduction. Its catalytic behavior not only lowers the tar yield in comparison to quartz or untreated olivine, but it also enhances syngas quality and hydrogen production. In addition, as shown in attrition test diagrams, a decrease in the mechanical strength of olivine after the process of calcinations was observed. For industrial scale applications, techno economic analysis of olivine calcination should be carried out to determine its viability.

A thermodynamic model for the study of a small decentralized gasification power plant was developed. Agricultural residues and willow were examined as possible fuels. A total of 7 cases were studied. Experimental data from Chapter 5 were used as input for the model in order to make it as accurate and as realistic as possible regarding the behavior of the fuels.



Specifically, the experimental data used concern the methane and tar content of the syngas as well as the percentage of char conversion into the gaseous phase. It is impossible to estimate the concentration of the above products by considering the chemical equilibrium, so empirical or experimental values should be assigned to them.

The produced syngas composition has many similarities for both fuels. The most important parameter that determines the composition of the syngas, its quantity and the electricity production is the percentage of the char conversion into the gaseous phase. As the percentage of the char that is converted into gases increases, the flow rate of the syngas and also the electricity production increase. The impact of the char on the gas composition is crucial, since as it is increased by increasing the carbon variation, the carbon monoxide increases while at the same time a decrease of hydrogen and carbon monoxide is observed.

In this final chapter the cost of modifying an existing ICE fueled by mazut on Lesbos island so that it is fueled by syngas produced through the gasification of kernel wood in a bubbling fluidized bed is examined. Two different time periods of unit operation were studied, one for the months of high touristic activity and another one for the period between October and April.

For the costing of the proposed unit it was necessary to calculate the mass and energy balance. It was found that for the supply of an ICE with a power output of 2750 kW, 2000 kg/h are required. The gasification process will take place at 800 °C with an air fuel ratio of 0.3. The cold gas efficiency of the thermochemical process was estimated equal to 75% and the conversion of coal to the gaseous phase is 88.3 %.

The small scale production of electricity from biomass is a relatively new field, therefore an accurate estimation of its cost is not easy even for commercially available units, since this market sector has not fully matured. After an investigation of the purchase cost estimation methodologies-based on which all the other costs are calculated-it seems that the available data are usually contradicting, since they are based on different size parameters. As a result, the costing methodologies have great deviations between them for most of the equipment components.

Therefore, the following conclusions are made for the costing sources that are used:

- The Guthrie methodology is the older one (1969, revised in 1989) and it includes only nine equipment categories. This sometimes leads to limitations when the sorting of the equipment to each one of these categories is attempted and therefore the cost data can be inaccurate. By applying this methodology in the present chapter, it is found that it gives a low cost for the most part of the equipment (gasifier, heat exchanger). On the contrary, for the components that are necessarily considered as process vessels (cyclone) because they do not belong to one of the available equipment categories, it leads to a high cost. This is because the size parameter used is their height and not the volume flow rate of the air.
- The Woods methodology is one of the most recent costing sources (2008). It includes a wide list of 500 dedicated equipment components, approaching with great accuracy the equipment of the actual unit. After the implementation of the methodology it is found that it gives cost values which correspond to intermediate values between those derived from all the other sources.

- The bibliography by Peters, M, Timmerhaus, K., West, R.H is relatively recent (2002) and it provides Tables including the purchase and the installed cost of various equipment categories.

Considering the above, it is concluded that neither source gives an accurate equipment purchase and installation cost, so it is necessary to separately select the most appropriate costing source for each component. In the investigation that was carried out for the energy utilization of kernel wood, it was found that the production of electricity is much cheaper compared to mazut and more precisely 0.078 €/kWh (kernel wood), while for the existing unit the production cost is 0.185 €/kWh.

For the examined unit the specific installed cost is 4554 €/kW<sub>el</sub>, while the respective fixed capital investment cost is 8529 €/kW<sub>el</sub>.

## **8.2. Further Work**

In the present PhD dissertation the thermochemical conversion of various agricultural biomass species was experimentally studied through the gasification process. The gasification took place in a pilot circulating fluidized bed. The fuels to be tested were sunflower and jatropha residues, cardoon and willow. The results from the gasification of the residues were very positive. The only fuel for which there were problems during the gasification trials was cardoon. In two trials the serious issue of defluidization was observed. The problem was solved by conducting trials with a cardoon – giant reed mixture. Subsequently, the properties of calcined olivine regarding the reduction of tar levels were investigated.

Taking into consideration everything conducted and investigated during this PhD dissertation, the next work will have to study more and in greater depth various methods regarding the cleaning of the produced gas not only from tars but also from particles. Gas cleaning has to aim to its final use. That means that the possibility of using this gas for biofuel (or other chemical compounds) production or in an internal combustion engine, has to be considered.

The experimental results have to be used and combined for the development of hydrodynamic and thermodynamic models that will aim to the better understanding of the process itself and to what happens inside a fluidized bed reactor.

**Annex**

## Experimental setup and procedure

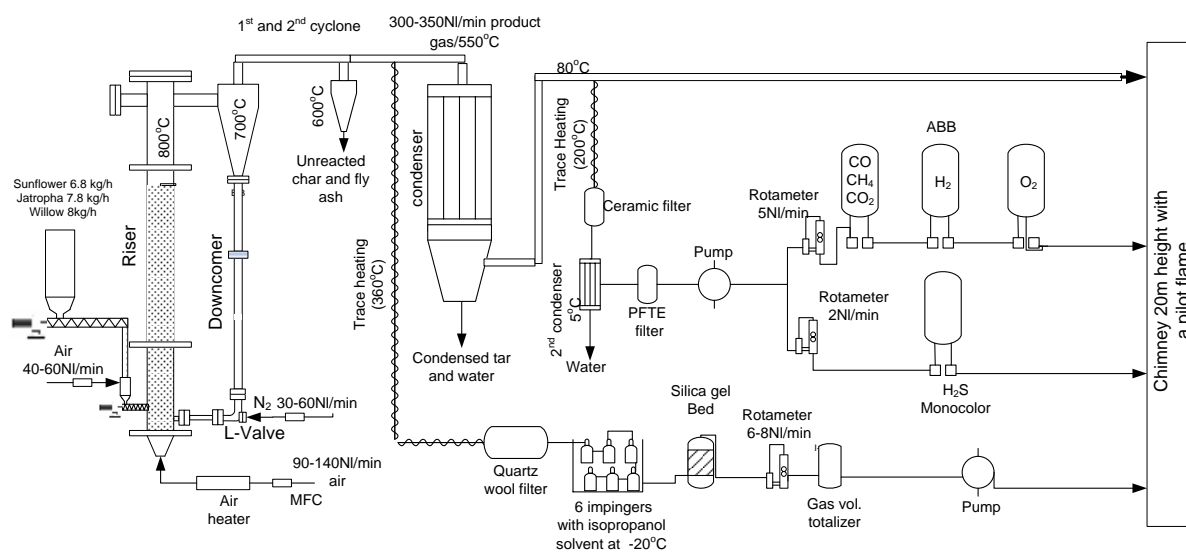


Figure A. 1. The schematic of the experimental set up

The circulating fluidized-bed reactor is an atmospheric pressure, air-blown gasifier with a thermal input of  $100 \text{ kW}_{\text{th}}$ . Its riser is a cylindrical tube made of stainless steel 316 L, with an inner diameter (ID) of 78 mm and a height of 6 m. The main air flow is introduced at the bottom of the riser via a 6-tube distributor with bubble caps at the end. Two hoppers are used for storing and a volumetric silo with a screw feeder to adjust the feeding rate. The last silo serves to feed the fuel inside the gasifier using a second screw feeder which rotates faster than the first one and it is located 265 mm above the distributor. Screw feeders are powered by electric motors. Water jackets and a minor air flow at the top of last silo were applied to avoid pyrolysis prior to the reactor, as well as particles and gas backflow. Char and bed material are separated from syngas by means of a 260 mm ID cyclone and a height of 800 mm and return to the riser through a 68 mm ID downcomer tube. A nitrogen flow is used to assist recirculation and prevent char accumulation at the bottom of downcomer. In order to remove unburnt char and fly ash which are entrained by syngas after the first separation, a second smaller cyclone (70 mm ID) is used. Afterwards, syngas is cooled by passing through a condenser. The following sub-sections describe all parts of installation in detail.

## Description of the set up

### Fuel feeding system

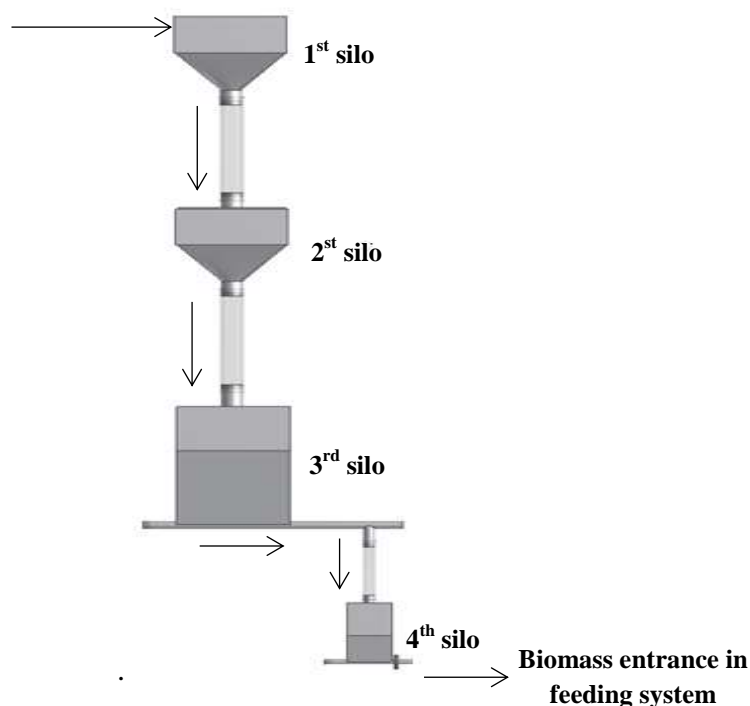


Figure A. 2. Silos pattern and the direction of fuel to the reactor

Pelletized biomass is fed into the reactor by a feeding system which consists of 4 silos (Figure A. 2 ) placed in a vertical arrangement. The first two have a conical bottom which ends up to a manual spherical valve, while the latter ones have a triangular shape at the bottom and screw feeders to manage biomass. Transportation of biomass from one silo to another is achieved by using sheer, flexible, plastic tubes. Systems which involve screw feeders to transport and regulate the flow of biomass are widely used because they are cheap, reliable and their installation is quite simple. The second screw feeder (fourth silo-biomass insertion into the riser) has a lower limit of 50 revs/min and its operation from the start to the end of gasification tests is necessary to prevent bed material particles from entering to the feeding tube, which could cause overheating and blocking of the tube. Actually, this screw feeder only contributes as a buffer which serves to push biomass inside the gasifier. The feeding rate is determined by the screw feeder of the third silo and therefore it is calibrated in order to estimate the relation between its speed and the output fuel rate.

Feeders are powered by two synchronous electric motors, 1 HP each, with an electronically driven system for speed settings. Connection between screw feeder shafts and motors is achieved through vertical axis reduction gears and couplings.

The two upper silos ensure the impermeability of the feeding system. Biomass is fed to the silo at the top and afterwards, valves open successively. As a result, product gas cannot escape to the environment.

### Riser

Riser is the main part of the reactor as fluidization and gasification occur inside it. It consists of a stainless steel tube AISI 316L with a 78 mm internal diameter; its height is 5.85 m and its wall thickness 5.49 mm. An air distributor (Figure A. 3) is fitted at the lower part of the tube and its upper part is closed with a blind flange with a valve, which is used to insert bed material in the gasifier. Measurement equipment is connected to nozzles along the tube. Nozzles are also used to connect the cyclone to the riser at its upper part and for biomass feeding at its lower part. A scaffold supports the upper part of the riser with steel cables. This type of support allowed riser to extend and contract during heating and cooling. On the other hand, fixed support at 2 or more positions could lead to buckling and failure. The riser consists of three different parts connected with 8-hole flanges and their lengths are 850 mm, 2500 mm and 2500 mm. The purpose of this option is to avoid replacing the whole tube in case of material damage or failure. Height to diameter ratio of riser is high due to the fact that the gasifier is designed to operate in a fast fluidization regime. Therefore, a sufficient residence time for organic materials and gases is achieved.



Figure A. 3. 3D drawing of the distributor

### Cyclone

During the operation of a circulating fluidized bed, it is necessary to remove char and bed material particles from syngas, so that they return to the bottom of the riser. To make this happen, a cyclone is placed right after the riser tube (Figure A. 4).

Cyclones are simple mechanical devices with no moving parts, in which gases are forced to flow in a helical pattern, from top to bottom, due to the design of the inlet tube. Particles contained in syngas crash into cyclone's walls due to centrifugal forces applied to them. As clean gas escapes from the top, particles are collected to a funnel. In circulating fluidized bed systems, a downcomer tube is used instead of a funnel, so that they are driven back to the riser. In order to facilitate particle flow and avoid accumulation, cyclone was connected to the riser via a smaller tube with an angle of  $30^\circ$ .



Figure A. 4. 3D drawing of the cyclone

### **Downcomer and L-Valve**

Driving particles back to the riser involves the use of non-mechanical patterns which can provide the required boost in pressure at the circulating loop joint. In this experimental facility, L-valve was chosen instead of Loop-seal. Both are compatible with Geldart B particles, but the first one is more economical.

The overall length of the downcomer tube is 4.3 m and it consists of 4 parts. One of the parts is angular as it defines the horizontal length between riser and L-valve. In addition, it features an expansion joint which allows the downcomer to adapt to variations in height imposed by the riser when heated or cooled. It is a significant part because of the fact that length, diameter and temperature between these tubes are not equal during experiments (Figure A. 5). Proper design leads to the formation of a fixed bed at the horizontal part of L-valve and at the lower vertical part of the downcomer, which balances pressures at the loop connection.



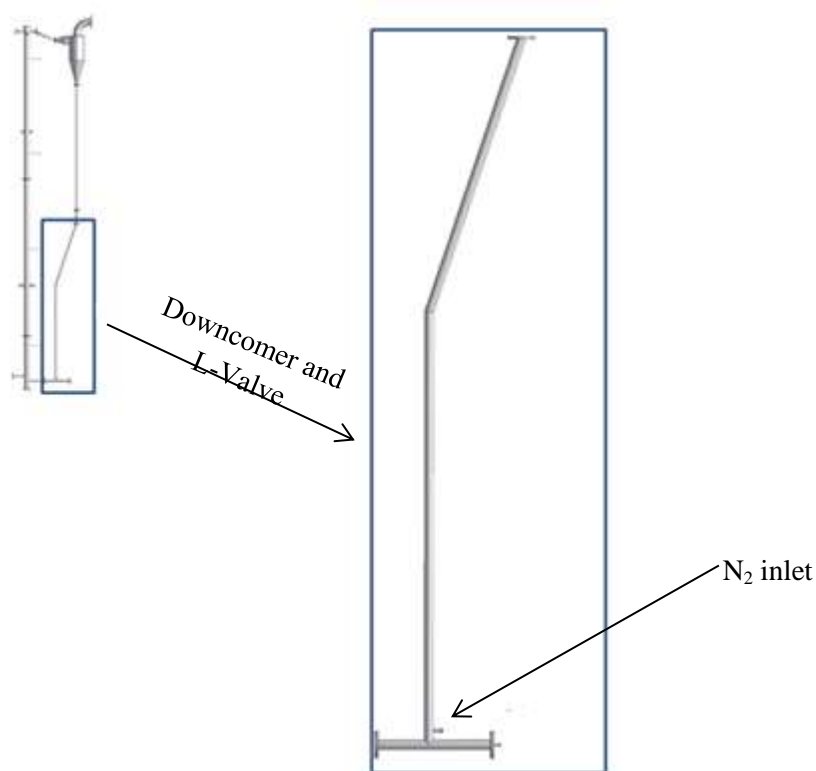


Figure A. 5. Downcomer and L-Valve

The length of the horizontal tube must be equal to  $(2-8D_{L\text{-valve}})$  to facilitate particle recirculation. To enhance particle flow, a special nozzle on L-valve supplies nitrogen to the gasifier at velocities not much higher than  $U_{mf}$  ( $U_{mf} < U < 3U_{mf}$ ). It must be pointed out that this superficial velocity is calculated according to the diameter of L-valve and in any case, it is lower than air velocity in the riser. Depending on the recirculation rate during experiments, the volumetric rate of nitrogen is set to 15-20 l<sub>N</sub>/min. A pressure transducer serves to calculate pressure on L-valve and therefore, to estimate the mass of particles accumulated. Along with pressure measurements at the bottom of the riser, the recirculation rate can be determined. When pressure in L-valve increases and at the same time pressure at the bottom of the riser decreases, it is an indicator that bed material is stuck in the downcomer. To encounter such an issue, an instant rise in the flow of nitrogen is implemented. When the problem is solved, the flow is set to its previous value. It is necessary to track pressure fluctuations constantly, as an interruption in recirculation can cause a great increase in temperature at the lower part of the riser.

## Electrical resistors

Air gasification is autothermal and temperature is determined by the feeding rate and the equivalence ratio. However, in order to investigate the effect of temperature on syngas quality, it must be set independently of other parameters. For this reason, electrical resistors were used along the riser to provide external heating and ensure a steady temperature inside the gasifier (Figure A. 6). The resistors used in the experiments belong to the FIBROTHAL category of the KANTHAL Company and provide heat through radiation. The heat is transferred through metallic elements incorporated in ceramic insulation, which sets the final shape of the resistor. They were chosen because of both high levels of insulation and straightforward installation. The semi cylindrical models which are shown below were used.



Figure A. 6. 3D drawing of an electrical resistor placed on the riser

To provide heat to small or non-cylindrical parts of the riser, heating cables of HORST Company, which transfer heat through conduction, were used. However, they were finally removed for the reasons mentioned in a next section.

Flexible ceramic fiber blankets with a thickness of 10 cm were used for insulation. They are made of fiberfrax refractory ceramical fibers, which can operate at temperatures up to 1250 °C, while their melting temperature is at 1760 °C. Externally, a thinner layer of stone wool was wrapped around them and above it, an aluminum coating for safety reasons.

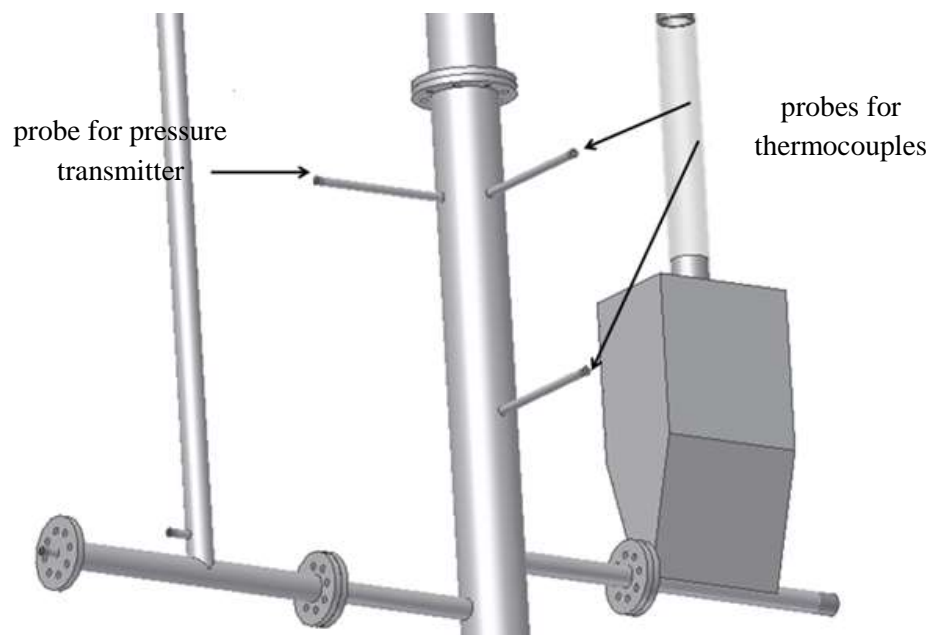


Figure A. 7. Probes for thermocouples and pressure transmitters

### Measurement devices and gas analysis system

Temperature in the system is measured by twelve K-type thermocouples with a range from -200 to 1250 °C and a  $\pm 5$  °C error. The quality of fluidization is tracked by measuring pressure with eight WIKA S10 pressure transducers with a range from 0 to 1600 mbar (Figure A. 7). A slip-stream of syngas is continuously adsorbed and after being cooled by passing through a refrigerator, it is driven to the analyser. A ceramic filter prior to the refrigerator and a Teflon filter prior to the analyser are used to clean syngas. Product gas was analysed by means of a Multi - component gas analyser (ABB AO2000). Carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and methane (CH<sub>4</sub>) were calculated using infrared radiation, with a range of 0-25%v/v, 0-25%v/v and 0-15%v/v respectively,. Hydrogen (H<sub>2</sub>) measurement involves a thermal conductivity detector with a range of 0-15%v/v. Oxygen (O<sub>2</sub>) is calculated by a paramagnetic sensor with a range of 0-25%v/v. In addition, the measurement equipment consists of three (3) mass flow controllers, eleven (11) K-type thermocouples, nine (9) absolute pressure transmitters and weighing devices. All data are continuously logged into a computer.

### Air supply and flow measurement

Gasification air required is supplied by a piston air compressor powered by an electric motor. Compressed air has a pressure of 10 bar and it is stored to a tank with a maximum capacity of 1000 litres. For safety reasons, the whole compression system is placed outside the building, as high pressure can cause accidents. A manual pressure regulator connected in series serves to reduce pressure to 2-3 bar, depending on the required air flow, which is adjusted by two AALBORG flow meters. A third flow meter adjusts the flow of nitrogen. Regardless of variations in air pressure and temperature, flow meters can supply a steady

volumetric flow, due to the fact that their electrical valves are controlled by a control program.

Measured values are sent to a computer by seven ADAM 4019+ analog-to-digital converters which are connected to pressure, temperature, mass flow and gas measurement devices. Two ADAM 4024 digital-to-analog converters are also used to set the flow rate of nitrogen and air. Tracking and saving of all values is carried out by two programs, DASYPAL and ADAM Utilities, the latter of which is the ADAM driver program.

### Heat exchanger and flare

Right after the two cyclones, syngas is driven to a gas-water heat exchanger (shell and tube), in which it passes through 19 pipes with a diameter of 65 mm each, while cooling water flows in their external surface. Its temperature is lower than 90 °C at the exit, causing tar condensation (Figure A. 8). Condensed tars are collected at the conical bottom and they are manually removed via a spherical valve. Removal of high tar yields is necessary because of the following advantages

- Reduction of pollutants which have to be captured by filters prior to gas measurements
- Gas outlet tubes can be blocked due to tar condensation and techniques like tube heating and insulation are costly

The final tube ends up to a chimney. In order to prevent methane and carbon monoxide escape to the atmosphere, syngas is combusted by flaring propane at the chimney's base.



Figure A. 8. A 3D section of the heat exchanger

## **Description of tar sampling and analyzing**

In order to use syngas as a fuel in an engine, it is necessary to remove a large portion of the contained tars. For this reason, the tar yield of different kind of feedstocks under different operating conditions was measured.

For tar collection and measurement, a sampling system prior to the condenser has been installed. In the following paragraphs, all parts of this system and its operation are described according to the Guide of tar and particle sampling and analyzing in biomass gasification reactors.

## **Protocol of tar collection according to the guide**

The basic principle of this protocol involves non-continuous adsorption of a syngas stream which contains particles and heavier organic compounds (tars), under isokinetic conditions. The sampling system includes a heated probe, a heated particle filter and impringer bottles filled with a solvent (isopropanol) to capture tars. Six impringer bottles are used the last three of which are immersed in an ice bath containing ice and salt with a 3:1 ratio. The purpose was to cool syngas from 20 °C to -20 °C. The flow rate is determined by a pump which can support a maximum rate of 0.6 m<sub>N</sub><sup>3</sup>/h.

The whole process can be described as a 4-step procedure, as it requires gas preconditioning, particle collection, tar collection and volume measurement. During gas preconditioning, the temperature of syngas is adjusted by a heated probe to make sure that tars don't condense before passing through the impringer bottles. However, this temperature must not be very high, but preferably between 300 and 350 °C for fluidized bed reactors, as higher temperatures can cause tar cracking. Particle collection is achieved by using a filter operating at the same temperature as the probe.

The third stage is divided in three steps. In the first step, the product gas is cooled at around 20 °C by passing through a condenser and as a result, moisture and some tars are collected. In the next step, tars and VOC's pass through the organic solvent in the impringer bottles at a temperature of -20 °C. In the last optional step, a backup VOC trap captures VOC residues which were not captured during the second step. Actually, this trap is not necessary when there is a sufficient number of impringer bottles, an appropriate solvent and proposed temperatures. Isopropanol was used as a solvent due to its qualities. Volume, temperature, pressure and gas flow rate are measured after the impringer bottles.

The last step is volume measurement and it indicates the volume of syngas which passes through the bottles. A pump is used to adsorb the product gas and its flow can be regulated by the user. The total volume is measured and the product gas is driven to the chimney through a bypass line.

Right after tar collection, the content of the impringer bottles is put into flasks with a maximum capacity of 500 ml. Every surface which came in contact with the product gas is washed with the solvent and the solution is also put in the flask. Finally, the flask is saved, firmly closed, in freezing temperatures (below -5 °C) before its analysis.

## Gravimetric analysis

The method of gravimetric analysis was used to measure the tars collected during sampling at different conditions. It relies on trusted and proven methods for the gravimetric determination of organic compounds. The equipment includes a soxhlet device, a rotary evaporator with a pressure indicator and a dryer, as well as a weighing device with an accuracy of 0.1 mg.

Soxhlet fume hood is a device designed to extract compounds of low solubility from the solvent. In this case, the solvent evaporates and is separated from tar compounds. A flask made of glass contains the sample and it is supported by the rotary evaporator. Heating is conducted by resistors and the temperature is set to 50-60 °C. This temperature is adequate to evaporate the solvent, while the rotational movement of the flask helps the solvent escape from it. The solvent is then condensed due to heat transfer with a condenser and it is collected to a flask through a system of tubes. As a result, isopropanol evaporates completely and only organic compounds with a boiling point higher than 60 °C remain inside the initial flask. In the end, weighing of the flask determines the amount of tars in the sample, by comparing this value with the weight of the empty flask.

## Experimental procedure

### Experimental design

In order to carry through experiments successfully and collect reliable data, it is necessary to preset the parameters which have an impact on the gasification process in a fluidized bed and influence the quality of syngas produced.

Several of these parameters are constant (for example those related to the construction of the gasifier), while others are set to remain constant to facilitate comparison between different experiments (i.e. equivalence ratio). Parameters and their correlations are shown on Figure A. 9. For an equivalence ratio equal to 0.3 and after calculating stoichiometric air, the air flow which enters the gasifier can be determined. Symbols C, H, N, S and O represent the percentage of each element in the fuel according to ultimate analysis. The units of the fuel feeding rate and air flow in the equation are kg/h and  $I_N$  /min respectively.

### Mean diameter of bed material

- Sieving and Particle size distribution of the bed material
- Determination of  $u_{mf}$  and  $u_t$  using the following equations:

$$\frac{1.75}{\epsilon_{mf}^3 \phi_s} \left( \frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150 (1 - \epsilon_{mf})}{\epsilon_{mf}^2 \phi_s^2} \left( \frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \quad (\text{Eq.2-1})$$

$$u_t = \sqrt{\frac{4 d_p (\rho_s - \rho_g) g}{3 \rho_g C_D}} \quad (\text{Eq.2-2})$$

### $u_{mf}$ and $u_t$

Estimation of fluidization regime:

- Bubbling regime:  $u_s = 2 - 3u_{mf} < u_t$
- Circulating regime:  $u_s > 2u_t$

### Superficial velocity [ $u_s$ ]

- Diameter of the Riser
- $\dot{V} = u_s A$

- Riser's temperature
- Using the ideal gas equation. The estimation of flow of the gasification medium in the riser :  $\frac{T_{norm}}{\dot{V}_{norm}} = \frac{T_{gasifier}}{\dot{V}_{gasifier}}$  (Eq.2-3)

### Estimation of the air flow (l<sub>N</sub>/min)

- Proximate and ultimate analysis
- Required stoichiometric air using the following equation:
 
$$\text{Air}_{stoich} = \left[ \frac{C_{a.r}}{12} + \frac{H_{a.r}}{4} + \frac{N_{a.r}}{28} + \frac{S_{a.r}}{32} - \frac{O_{a.r}}{32} \right] * \dot{m}_{fuel} * \frac{100}{21} * 22.4 * \frac{1000}{60} \quad (\text{Eq.2-4})$$
- Equivalence ratio ( $\lambda$ )

Air flow in riser (l/min)

### Fuel feeding rate (kg/h)

- Srew feeder calibration

Figure A. 9. Interaction of experimental parameters for the gasification test

During operation of a fluidized bed, particle size distribution of bed inventory is the parameter that determines the desirable gas velocity inside the riser [265]. Generally, it is required in many technological fields as it indicates both mechanical and chemical qualities of materials. Thus, many methods for its measurement have been developed and standardized. In this work, a sieve analysis was carried out. Certified sieves, each one with a specific size of holes, were used for determining the diameter of bed material grains. Sieves were placed in a column which is supported in an electrical device that causes vibration.

A representative sample of the bed material is weighed and put on the sieve at the top, which has the biggest holes. After sealing up the sieves, two belts are fastened and the device is turned on. Sieving of each sample lasts 10 minutes. Each sieve has smallest holes than the one above it and at the base of the device; a plate is used to collect fine particles. Smaller particles are caught by sieves at the bottom of the column, while larger particles are collected at the top. When vibration stops, the amount of bed material in every sieve is weighed. All particles captured by a sieve have a larger diameter than its holes and at the same time, smaller than that of the previous sieve.

### **Screw feeder calibration**

As mentioned above, biomass is fed into the gasifier by screw feeders. The angular velocity of the first feeder (see Figure A. 2, the 3<sup>rd</sup> silo) determines the quantity of biomass which enters the system. Motor speed is set through an electronic system with a 10-circle dimmer (10 X 360°). All fuels were modified to a pellet form. However, characteristics like pellet length, diameter, hardness, brittleness and moisture differ depending on biomass species. Thus, the same speed of the screw feeder results in different fuel feeding rates. For this reason, the calibration of the screw feeder was before every experiment (even when the feeder has already been calibrated for a specific fuel in the past).

The procedure of calibration is described below:

The distributor is removed so that the lower part of the riser is open, while a weighing device, with a bin on it, is placed under the riser. After starting fuel feeding, biomass is collected to the bin and it is weighed. The weight of the bin is recorded every minute for a 10-minute timespan. The following diagram presents a typical screw feeder calibration.

White markers are those recorded during measurement. Black markers are estimated by deducting every value from the next one and represent the fuel rate per minute. The header of the diagram indicates the type of the fuel (*Jatropha*), as well as the settings of the dimmer (1.2 for the first screw feeder, 6 for the second respectively).



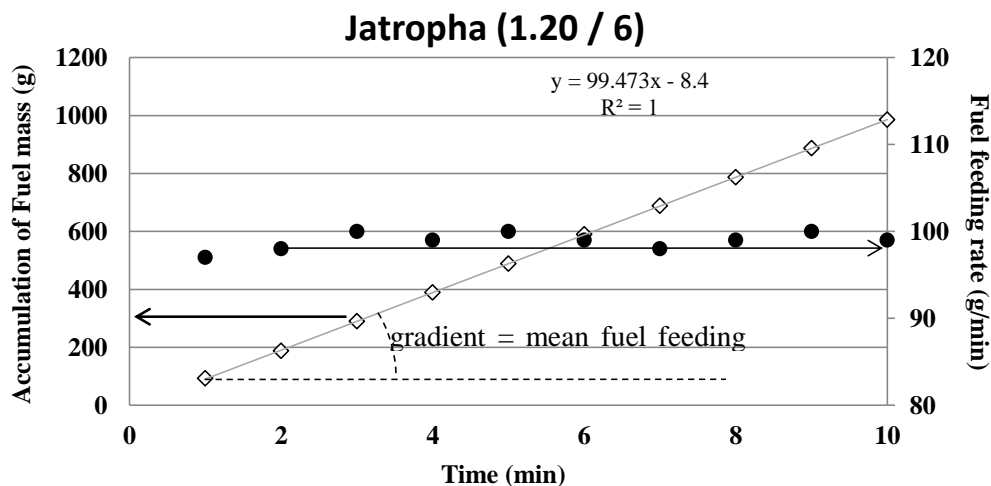


Figure A. 10. Screw feeder calibration for Jatropha's pellets

Validation of measurements requires all black values to be approximately identical ( $\pm 5\%$  from mean) and in this case, the cumulative curve is expected to be a straight line. This means that the operation of the screw feeder is smooth and there are no random errors. Results are shown in Table A.1. The last two columns show the absolute and percentage deviation of each measurement from the mean value. In the last row, the mean value (grey cell), the absolute (0.99) and percentage standard deviation (0.04 %) of the measurements are shown.

There is a significant deviation of the first measurement from the sample mean. This is due to the fact that measuring procedure starts simultaneously with the start of the electric motor. The first pellet ends up to the weighing device after several seconds, as it passes through two screw feeders. Therefore, the first value is not accounted for calculating the feeding rate of biomass. Alternatively, we can start the motors prior to the timekeeper. This abnormality explains the shape of the curve in Figure A. 10. If the first measurement was accurate, the expected equation of the curve would be  $y=ax$ . So, by ignoring  $b$  parameter ( $y=ax+b$ ), the gradient of the straight line indicates the rate of biomass feeding. In order to achieve accurate results, measurement is carried out more than once for the same settings of the dimmers. Afterwards, the motor speed changes to meet the desirable feeding rate as determined by the procedure in a previous paragraph. All trials were plotted in a single chart with dimmer settings as horizontal axis and the mass flow of fuel as vertical axis. The linearity of the curve validates that measurement are correct

**Table A.1.** Screw feeder calibration

<b>Table.2.1.</b> Measures during screw feeder calibration				
<i>Time (min)</i>	<i>g</i>	<i>g/min</i>	<i>Absolute standard deviation</i>	<i>Percentage standard deviation (%)</i>
1	93	93	4.00	4.12
2	188	95	2.00	2.06
3	290	102	5.00	5.15
4	389	99	2.00	2.06
5	489	100	3.00	3.09
6	509	101	4.00	4.12
7	688	95	4.00	4.12
8	787	95	4.00	4.12
9	887	95	4.00	4.12
10	986	95	4.00	4.12
	<b>g/min (average)</b>	<b>97</b>	0.99	0.04

Table A.1 presents all the results collected during screw feeder calibration for willow pellets, which compose chart in

Figure A. 11. In the fifth column, the mass flow has been calculated on a per hour basis while in the eighth column; the required air for gasification  $\lambda = 0.3$  that correspond to the fuel rates have been added. For easier handling of the facility during experiments, air flow is estimated in  $l_N/min$ , the same units as those the flow meters were calibrated.

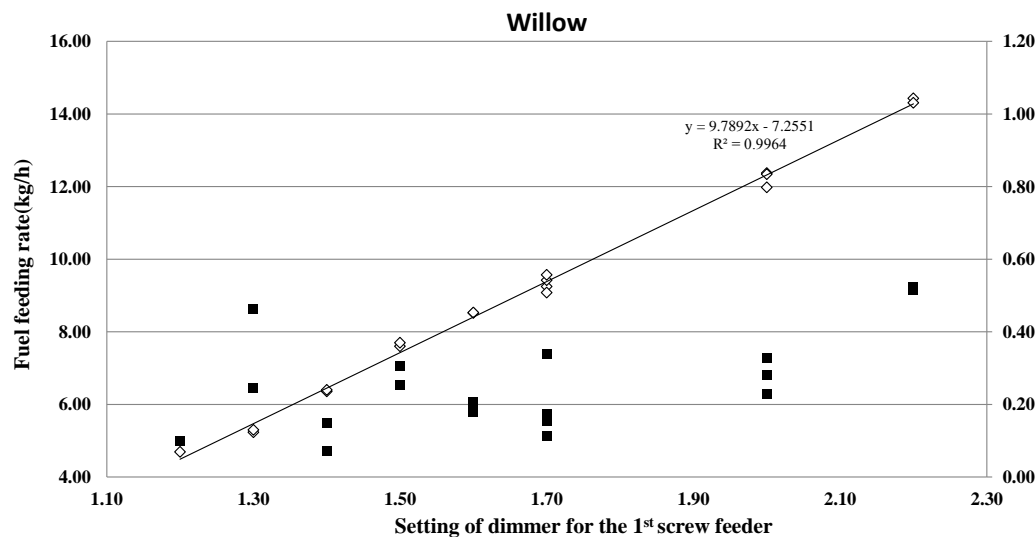


Figure A. 11. Fuel feeding rate versus the setting of dimmer for the 1st screw feeder

Table.A.2. Aggregated result of screw feeder calibration with the fluctuation of $\lambda$							Fluctuation of real value of the $\lambda$				
Feeder		average (g/min)	st.dev (g)	1 hour (kg)	st.dev (kg)	Stoichiometric air (l <sub>N</sub> /min.)	Required air for gasidication with $\lambda=0.3$ (l <sub>N</sub> /min)	airmass stoichiometric (aver. air + st.dev)	$\lambda$ (m+st.dev)	airmass stoichiometric (aver. air - st.dev)	$\lambda$ (m-st.dev)
1st	2 <sup>nd</sup>										
2.20	6.00	240.50	8.71	14.43	0.52	1033.080	309.924	1070.494	0.290	995.666	0.311
2.20	6.00	238.50	8.57	14.31	0.51	1024.489	307.347	1061.302	0.290	987.676	0.311
2.00	6.00	206.20	3.79	12.37	0.23	885.743	265.723	902.023	0.295	869.462	0.306
2.00	6.00	205.67	4.68	12.34	0.28	883.453	265.036	903.556	0.293	863.350	0.307
2.00	6.00	199.67	5.46	11.98	0.33	857.680	257.304	881.133	0.292	834.226	0.308
1.70	6.00	154.17	5.64	9.25	0.34	662.232	198.670	686.459	0.289	638.005	0.311
1.70	6.00	157.00	1.87	9.42	0.11	674.401	202.320	682.434	0.296	666.369	0.304
1.70	6.00	159.50	2.88	9.57	0.17	685.140	205.542	697.512	0.295	672.769	0.306
1.70	6.00	151.33	2.59	9.08	0.16	650.046	195.014	661.171	0.295	638.920	0.305
1.60	6.00	142.00	2.97	8.52	0.18	609.968	182.990	622.726	0.294	597.210	0.306
1.60	6.00	142.17	3.43	8.53	0.21	610.686	183.206	625.419	0.293	595.952	0.307
1.50	6.00	126.67	4.23	7.60	0.25	544.105	163.231	562.275	0.290	525.934	0.310
1.50	6.00	128.33	5.08	7.70	0.30	551.261	165.378	573.082	0.289	529.440	0.312
1.40	6.00	106.00	2.49	6.36	0.15	455.328	136.599	466.024	0.293	444.632	0.307
1.40	6.00	106.67	1.21	6.40	0.07	458.194	137.458	463.391	0.297	452.996	0.303
1.30	6.00	87.17	7.70	5.23	0.46	374.430	112.329	407.506	0.276	341.355	0.329
1.30	6.00	88.33	4.08	5.30	0.24	379.439	113.832	396.965	0.287	361.913	0.315
1.20	6.00	78.20	1.64	4.69	0.10	335.912	100.774	342.957	0.294	328.867	0.306

In addition, biomass feeding rate was calculated in kg/h so that users can estimate the required quantity of fuel input in the first silo (see Figure A. 2). Values which are painted grey correspond to a bubbling fluidized bed and brown cells correspond to a circulating fluidization regime, according to umf and ut velocities calculated using data

Furthermore, the deviation of equivalence ratio due to the deviation of fuel rate had to be calculated. It was supposed a possible rise and fall of mean fuel rate equal to the standard deviation of the sample. Then the required air for stoichiometric combustion of both maximum and minimum fuel supply was estimated. Dividing inlet air by these values gives us a range of the real equivalence ratio achieved during experiments. All results are shown in the last four (4) columns of Table A.2. A deviation from 0.29 to 0.31 can be characterized as reasonable considering the large size of the reactor.

### **Preparation of the experimental facility**

Riser is filled up with the bed material which has been sieved and weighed before. While the screw feeder at the bottom of the riser rotates to prevent particles from flowing back, bed material is put into the gasifier from the top. This step should be completed before heating as high temperatures cause air relief via inlet valve. This phenomenon is undesirable because it affects users' safety and in addition, the quantity of bed material that is removed cannot be calculated.

In the next step, electrical resistors are turned on to 100-150 °C to preheat the reactor. The whole system remains in this condition for about 45 minutes, until insulation gets heated mildly and moisture is gradually removed from all internal metallic surfaces. Intense heating (i.e set point at 700 °C) could cause instant evaporation of moisture while all gaps between metallic walls and electrical resistors would be filled with steam. In high concentrations, steam can act as a bridge between different surfaces and lead to an electrical discharge.

Intense evaporation which can easily be spotted takes place when a new piece of insulation is heated for the first time. After preheating, temperature set points are gradually raised to avoid violent contraction. At the same time, air inlet starts and the incoming flow transfers heat concerning bed material characteristics to the whole reactor after being heated by passing through the riser.



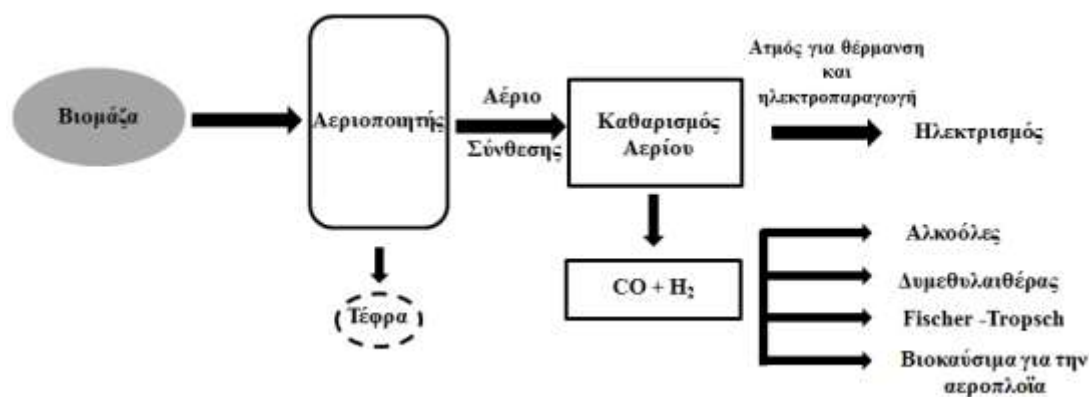
## **Ελληνική Περίληψη**

## 1. Εισαγωγή

Αεριοποίηση ονομάζεται η διεργασία κατά την οποία η οργανική ύλη (πετρέλαιο, βιομάζα, λιθάνθρακας κ.α) μετατρέπεται σε ένα αέριο μείγμα πλούσιο σε μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και υδρογόνο (H<sub>2</sub>). Το συγκεκριμένο φαινόμενο λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες (> 700 °C) με υποστοιχειομετρικές συνθήκες (αέρα, οξυγόνο) ή υπό την παρουσία ατμού. Το παραγόμενο ρευστό συνηθίζεται να αποκαλείται «αέριο σύνθεσης» (syngas) Εικόνα 1. 1.

Η βιομάζα, ως ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, αναφέρεται σε ζωντανούς και πρόσφατα νεκρούς βιολογικά οργανισμούς οι οποίοι έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν είτε ως καύσιμο είτε ως πρώτη ύλη για τη βιομηχανία. Στο πλαίσιο αυτό, η βιομάζα μπορεί να είναι επίσης φυτικής προέλευσης, όπως ενεργειακές καλλιέργειες ή υπολείμματα τους (κλαδιά, φύλλα, πυρηνόξυλο κ.α), στερεά βιοκαύσιμα (πελλέτες), όμως μπορεί να προέρχεται και από ζωικούς οργανισμούς. Τέλος, βιομάζα θεωρείται το βιογενές κλάσμα των αστικών απορριμμάτων. Όλα τα παραπάνω είδη έχουν τη δυνατότητα μετατροπής τους μέσω βιοχημικών (ζύμωση, αναερόβια χώνεψη κ.α) ή θερμοχημικών (πυρόλυση, αεριοποίηση, καύση) διεργασιών σε καύσιμα για θέρμανση, παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας ή διάφορα άλλα χημικά προϊόντα. Στη βιομάζα δεν συμπεριλαμβάνονται τα ορυκτά καύσιμα, όπως το πετρέλαιο, το φυσικό αέριο, ο λιθάνθρακας κ.α.

Το αυξανόμενο ενδιαφέρον σήμερα για την εκμετάλλευση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας ως εναλλακτική λύση έναντι των ορυκτών καυσίμων ώθησε την επιστημονική κοινότητα να επανεξετάσει τη διεργασία της αεριοποίησης, μια τεχνική γνωστή από τις αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα. Η πρώτη της εμπορική εφαρμογή ήταν η αεριοποίηση άνθρακος για τον φωτισμό πόλεων ή για την παραγωγή αερίου καυσίμου για τις τοπικές βιομηχανικές μονάδες. Κατά τη διάρκεια του Β΄ παγκοσμίου πολέμου λόγω του εμπάργκο πετρελαίου, οι Ναζί αναγκάστηκαν να χρησιμοποιήσουν [13] την αεριοποίηση του λιθάνθρακα ως τον κύριο τροφοδότη για την δημιουργία υγρών καυσίμων για τις μηχανές εσωτερικής καύσης (MEK) των οχημάτων τους. Τα βασικά τεχνικά εμπόδια που πρέπει να υπερκεράσει η αεριοποίηση βιομάζας για την ευρύτερη διάδοσή της είναι δύο: (1) η ενσωμάτωση/χρήση ήδη υπαρχόντων αλλά και οικονομικά αποδεκτών τεχνικών για τον καθαρισμό του αερίου από διάφορες προσμίξεις (σωματίδια εξανθρακώματος και τέφρας, διαβρωτικά αέρια όπως H<sub>2</sub>S και HCl) με τελικό σκοπό την εκμετάλλευσή του σε προηγμένα βιο-δυλιστήρια, και (2) η διαθεσιμότητα των εγκαταστάσεων να είναι αδιάλειπτα σε θέση να χειριστεί περισσότερα από ένα είδος καυσίμου, χωρίς προβλήματα τροφοδοσίας ή τερματισμό της διεργασίας.



Εικόνα 1. 1. Διαφορετικές επιλογές που μπορούν να προέλθουν από την αεριοποίηση

Το πλεονέκτημα της αεριοποίησης έγκειται στο γεγονός ότι δυνητικά η χρήση του αερίου σύνθεσης είναι πιο αποτελεσματική εν αντιθέσει με την άμεση κάυση του στερεού καυσίμου. Αυτό οφείλεται στο ότι το συγκεκριμένο παράγωγο μπορεί είτε να οξειδωθεί πλήρως (να καεί) σε υψηλές θερμοκρασίες είτε να διοχετευτεί σε κυβέλες καυσίμου με αποτέλεσμα την θερμοδυναμική του αναβάθμιση με καλύτερη απόδοση σύμφωνα με το πρώτο νόμο του Carnot. Το αέριο σύνθεσης έχει διττό ρόλο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως άμεσο καύσιμο σε MEK και αεριοστροβίλους είτε να αποτελέσει το ενδιάμεσο στάδιο για την παραγωγή μεθανόλης, υδρογόνου ή τη μετατροπή του μέσω Fischer – Tropsch σε υδρογονάνθρακες. Η αεριοποίηση επίσης δύναται να επιτευχθεί με οργανικά υλικά τα οποία υπό κανονικές συνθήκες θα οδηγούνταν σε χώρους ανεξέλεγκτης διάθεσης αποβλήτων (ΧΑΔΑ). Σε αυτές όμως τις περιπτώσεις απαιτείται υψηλή θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της διεργασίας έτσι ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός διαβρωτικών ενώσεων όπως το HCl.

Μικρής κλίμακας συστήματα συμπαραγωγής ηλεκτρισμού και θερμότητας (ΣΗΘ) βασίζόμενα στην αεριοποίηση βιομάζας εναρμονισμένα με νέες τεχνολογίες για ηλεκτροπαραγωγή, όπως μικρο-αεριοστροβίλοι με ηλεκτρική απόδοση περίπου 20 – 30 % της κατώτερης θερμογόνου δύναμης της εισερχόμενης βιομάζας όλο και περισσότερο ελκύνουν το ενδιαφέρον. Οι MEK σε τέτοιου είδους συστήματα προσφέρουν αρκετά υψηλή ηλεκτρική απόδοση, μα συνάμα μειωμένες δυνατότητες συμπαραγωγής και μεγάλα ποσοστά ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Έχει αποδειχθεί, μετά από πολλές ώρες πιλοτικών πειραμάτων ότι συστήματα αεριοποίησης μικρής κλίμακας με MEK έχουν αξιόπιστη ηλεκτρική απόδοση και μικρά επίπεδα ρύπων. Για μεγέθη μεγαλύτερα των 20 MW<sub>e</sub> η τεχνολογία ολοκληρωμένων συστημάτων αεριοποίησης συμπαραγωγής (Integrated Gasification Combined Cycle) θεωρείται η πιο έγκυρη με βαθμό αποδόσης μέχρι και 40 % [6].

Η βιομάζα αντιπροσωπεύει περίπου το 4 % και 26 % ως πρώτη ύλη για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας στις ανεπτυγμένες και αναπτυσσόμενες χώρες αντιστοίχως. Σε επίπεδο Ευρωπαϊκής Ένωσης έχουν τεθεί αρκετά υψηλοί στόχοι: ο ηλεκτρισμός προερχόμενος από βιομάζα πρέπει να ανέλθει μέχρι τους 55 Mtoe, συμπεριλαμβάνοντας τους 19 Mtoe εισαγόμενων βιοκαυσίμων [7]. Η αξιοποίηση της βιομάζας μέσω της θερμοχημικής διεργασίας της αεριοποίησης παρουσιάζει



σημαντικά αυξημένη αποδοτικότητα στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας εν αντιθέσει με αυτή της καύσης (η οποία περιορίζεται στο 20 % της ηλεκτρικής απόδοσης). Επίσης, υπάρχει η δυνατότητα παραγωγής υγρών καυσίμων ή χημικών ουσιών, αντιστοίχων με τα παράγωγα του πετρελαίου. Για τους παραπάνω λόγους η συγκεκριμένη εφαρμογή αναμένεται να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στο μέλλον των βιο – συστημάτων παγκοσμίως [13].



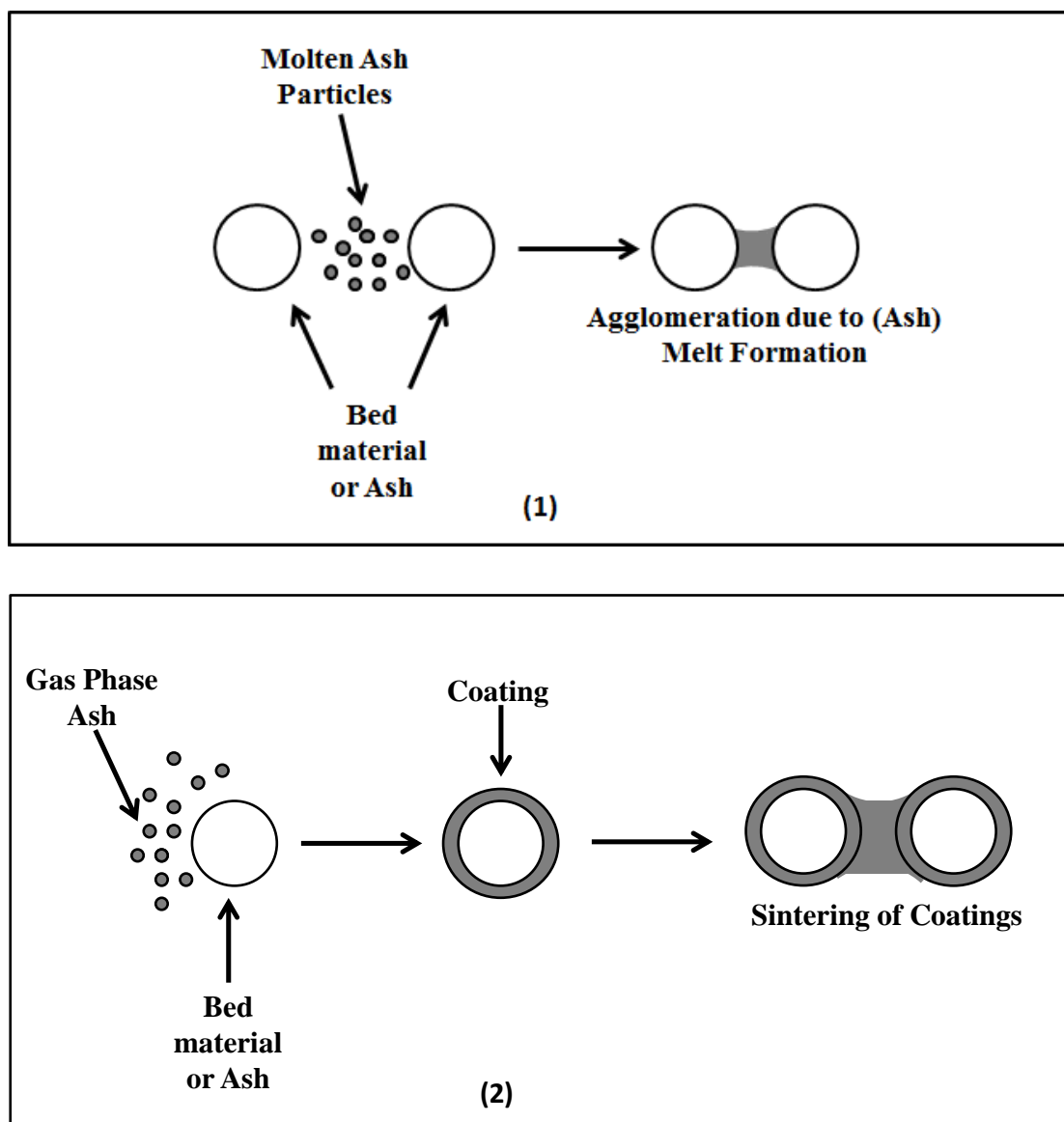
## 2. Τεχνικά προβλήματα από την αεριοποίηση βιομάζας σε ρευστοποιημένες κλίνες

### 2.1 Συσσωματώματα

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται τα προβλήματα που δημιουργούνται με την εμφάνιση των συσσωματωμάτων κατά τη διάρκεια της θερμοχημικής διεργασίας της αεριοποίησης βιομάζας σε αντιδραστήρες ρευστοποιημένων κλινών. Για την πληρότητα της παρούσας διδακτορικής διατριβής θα ληφθεί υπόψη η βιβλιογραφική ανασκόπηση που έγινε από τις δύο προηγούμενες διατριβές του εργαστηρίου Ατμοκινητήρων και Λεβήτων [56, 57]. Συντόμη αναφορά θα γίνει και στις δοκιμές που έλαβαν χώρα κατά τη διάρκεια αυτών των δύο διατριβών [56, 57]. Εν συνεχεία θα παρατεθούν μελέτες που διεξήχθησαν μετά το 2007 σχετικά με τα συσσωματώματα και πως επιδρούν αυτά στις θερμοχημικές διεργασίες (καύση και αεριοποίηση). Τέλος, η πειραματική διαδικασία που διεξήχθη κατά τη διάρκεια της παρούσας διατριβής και η μέθοδος μέσω της οποίας επιχειρήθηκε η επίλυση τυχόν προβλημάτων που εμφανίστηκαν.

Οι ενώσεις των αλκαλίων με κυριότερες το οξείδια του καλίου ( $K_2O$ ) και το οξείδιο του νατρίου ( $NaO$ ), καθώς και οι ενώσεις του θείου ( $S$ ) (το οποίο όμως υφίσταται σε μικρότερα ποσοστά στην βιομάζα από ότι στους γαιάνθρακες) σχηματίζουν εύτηκτες ενώσεις με το  $CaO$  και το  $SiO_2$ . Η μελέτη των μηχανισμών απώλειας ρευστοποίησης είναι ακόμα αντικείμενο επιστημονικής έρευνας, στοχεύοντας στην καλή λειτουργία μιας εγκατάστασης ρευστοποιημένης κλίνης με βιομάζα. Από το σύνολο των εργασιών που έχουν διεξαχθεί, προκύπτει το συμπέρασμα ότι η πιο αξιόπιστη μέθοδος για τη συμπεριφορά ενός καυσίμου σε μια ρευστοποιημένη κλίνη είναι η χρήση του σε αντίστοιχη εργαστηριακή εγκατάσταση. Μεταξύ μικρής και βιομηχανικής κλίμακας υπάρχουν αρκετές διαφορές (κυρίως υδροδυναμικής), όμως μπορεί να προσδιοριστεί με σχετικά καλή ακρίβεια η θερμοκρασία απώλειας ρευστοποίησης.

Οι δύο βασικοί μηχανισμοί που ευθύνονται για την εμφάνιση συσσωματωμάτων σε ρευστοποιημένες κλίνες επεξεργασίας στερεών καυσίμων, σύμφωνα με τον Skrifvars et al [246] είναι: (α) η μερική τήξη τέφρας με σχηματισμό ρευστής ιξώδους φάσης (τήγμα) και (β) η χημική αντίδραση μεταξύ των σωματιδίων.



Εικόνα 2.1. Προτεινόμενοι μηχανισμοί δημιουργίας συσσωματωμάτων [248]

Η μερική τήξη τέφρας με σχηματισμό ρευστής ιξώδους φάσης (viscous flow sintering) είναι ο μηχανισμός που εμφανίζεται στα συστήματα οξειδίων πυριτίου και πυριτικών αλάτων, όπου διαμορφώνεται ιξώδης υγρή φάση όταν τα σωματίδια της πυριτικής τέφρας ή ακόμα και της χαλαζιακής άμμου προσροφούν τα αλκάλια που βρίσκονται στην αέρια φάση και δημιουργούν αλκαλικό πυριτικό άλας χαμηλού σημείου τήξης [44, 246, 247]. Το ιξώδες του τήγματος μπορεί να είναι τέτοιο ώστε όταν η θερμοκρασία μειωθεί στα επίπεδα της θεωρητικής θερμοκρασίας έναρξης στερεοποίησης, η φάση του τήγματος παραμένει υαλώδης. Το ιξώδες της υαλώδους φάσης είναι συνάρτηση της χημικής σύστασης, της θερμοκρασίας και του χρόνου, και έχει αποδειχθεί ότι ελέγχει το μηχανισμό «λαιμών» μεταξύ των σωματιδίων.

Ο μηχανισμός σχηματισμού συσσωματωμάτων μέσω χημικής αντίδρασης λαμβάνει χώρα όταν τα σωματίδια αντιδρούν χημικά με την τέφρα και σχηματίζεται μια ένωση η οποία ενδεχομένως θα διαμορφώσει «λαιμό» μεταξύ των κόκκων, χωρίς

να απαιτείται ύπαρξη τηγμένης φάσης. Αυτός ο μηχανισμός εξηγεί την δημιουργία συσσωματωμάτων κατά την καύση γαιανθράκων με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο σε κλίνη σωματιδίων ασβεστόλιθου ή δολομίτη, όπου το οξείδιο του ασβεστίου (CaO) προερχόμενο από το ανθρακικό ασβέστιο αντιδρά με το διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>) το οποίο περιέχεται στα καυσαέρια (διεργασία αποθειώσης).

Ο Visser et al [248] πρότεινε δύο μηχανισμούς συσσωμάτωσης: (1) συσσωμάτωση λόγω τήγματος και (2) συσσωμάτωση λόγω επίστρωσης, και οι δύο συμφωνούν με τον γενικευμένο μηχανισμό κατά Skrifvars [246] που περιγράφηκε προηγουμένως. Και στις δύο περιπτώσεις η συσσωμάτωση πραγματοποιείται μέσω δημιουργίας «λαιμού» όπως φαίνεται στην Figure 2.2. Στην περίπτωση (1) ο «λαιμός» σχηματίζεται από τηγμένη τέφρα που προσπίπτει σε έναν κόκκο και δρα σαν κόλλα, ενώ στην περίπτωση (2) η επιφάνεια των κόκκων καλύπτεται από τήγμα, και η συσσωμάτωση είναι αποτέλεσμα της ελαχιστοποίησης της επιφανειακής τάσης των κόκκων που έρχονται σε επαφή, υπό ορισμένες κρίσιμες συνθήκες (θερμοκρασία και πάχος επίστρωσης). Γενικά, η ύπαρξη τήγματος και συσσωματωμάτων κόκκων προκαλεί ανομοιόμορφη ανάμειξη της κλίνης και κατά συνέπεια περιοχές υψηλών θερμοκρασιών. Σε αυτές τις θερμοκρασίες, επιταχύνεται ο σχηματισμός τήγματος και η συσσωμάτωση μπορεί να συνεχιστεί και με τους δύο μηχανισμούς. Το πάχος της επικάλυψης εξαρτάται από το ρυθμό προσθήκης του και από το βαθμό ψαθυρότητας [47].

Μέχρι και το 2007 είχαν πραγματοποιηθεί αρκετές πειραματικές εργασίες για τη μελέτη του σχηματισμού συσσωματωμάτων καθώς και τη βίαιη απώλεια ρευστοποίησης κατά τη διάρκεια της διεργασίας της αεριοποίησης (ή της καύσης) της βιομάζας και του άνθρακα τόσο σε μικρή εργαστηριακή κλίμακα όσο και σε πιλοτική. Συγκεκριμένα, ο Ergudenler μαζί με τον Ghaly et al [44, 48, 49] διερεύνησαν την τάση σχηματισμού συσσωματωμάτων κατά την καύση του αχύρου σε ρευστοποιημένη κλίνη για διάφορες παροχές καυσίμου, περιεκτικότητας σε τέφρας ως προς την χαλαζιακή άμμο και την αλουμίνα.

Η τήξη των αλακαλικών ενώσεων της τέφρας μελετήθηκε διεξοδικώς διεξάγοντας δοκιμές είτε με βιομάζα είτε με λιθάνθρακα. Η πλειονότητα των πειραμάτων έλαβε χώρα χρησιμοποιώντας χαλαζιακή άμμο ως πληρωτικό μέσο. Συγκεκριμένα, Ο Dawson et al [50] αναφέρει ότι τηγμένα οξείδια ασβεστίου και πυριτούχο αργίλιο συγκολλήθηκαν στην επιφάνεια των σωματιδίων του αδρανούς υλικού με αποτέλεσμα την απορευστοποίηση. Η παρατήρηση αυτή έλαβε χώρα κατά την καύση λιθάνθρακα σε εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης. Ο Manzoori et al [51] κατά την πειραματική σειρά που πραγματοποίησε με λιθάνθρακες χαμηλής θερμογόνου δύναμης με μεγάλη περιεκτικότητα σε θείο και νάτριο διαπίστωσε στη δημιουργία επίστρωσης πλούσιας σε χλωριούχο νάτριο (NaCl), οξείδια ασβεστίου και θείου στην επιφάνεια των κόκκων του πληρωτικού μέσου. Ο Lin et al [52] διεξήγαγε πείραμα καύσης αχύρου σε ένα μικρό αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης, ύψους 1 m και 60 mm εσωτερικής διαμέτρου, χρησιμοποιώντας ως αδρανές υλικό χαλαζιακή άμμο, στοχεύοντας στην δημιουργία συσσωματωμάτων.

Ο μηχανισμός δημιουργίας συσσωματωμάτων διερευνήθηκε εμπειριστικά με πραγματοποιώντας δοκιμές ελεγχόμενης απορυστοποίησης σε μικρής κλίμακας ρυστοποιημένη κλίνη από την επιστημονική ομάδα του Öhman et al [53]. Η θερμοκρασία της διεργασίας ελεγχόταν από εξωτερικές αντιστάσεις. Εν συνεχεία, η ίδια επιστημονική ομάδα (Öhman et al) [47] πραγματοποίησε δοκιμές καύσης και αεριοποίησης διαφορετικών ειδών βιομάζας σε αντιδραστήρα ρυστοποιημένης κλίνης και εξήγαγε το συμπέρασμα ότι τα συσσωματώματα που σχηματίστηκαν και στις δύο διεργασίες δεν είχαν καμία απολύτως διαφορά μεταξύ τους.

Η δημιουργία ιξώδους τήγματος είναι η γενεσιουργός αιτία εμφάνισης συσσωματωμάτων διαπίστωσε η Brus et al [54]. Η συγκεκριμένη διαπίστωση επιβεβαιώνεται και από τον Öhman et al [55], ο οποίος παρατήρησε ότι η προσθήκη καολίνης αυξάνει τη θερμοκρασία εμφάνισης συσσωματωμάτων λόγω δημιουργίας ενώσεων λιγότερο εύτηκτες.

Οι δύο διδακτορικές διατριβές [56, 57] που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Ατμοκινητήρων και Λεβήτων διεξήγαγαν πειραματικές δοκιμές αεριοποίησης σε μικρή κλίμακα ρυστοποιημένη κλίνη με φυσαλίδες.

Τρία διαφορετικά είδη βιομάζας προερχόμενα από την περιοχή της Μεσογείου εξετάστηκαν ως προς την τάση δημιουργίας συσσωματωμάτων. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν υπολείμματα πυρηνόξυλου, καλάμι και σόργος. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν για κάθε καύσιμο με δύο διαφορετικά πληρωτικά μέσα, την χαλαζιακή άμμο και τον ολιβίνη. Το καύσιμο που παρουσίασε τη μικρότερη θερμοκρασία απώλειας ρυστοποίησης ήταν το καλάμι με αδρανές υλικό την χαλαζιακή άμμο. Αντιθέτως, τα υπολείμματα πυρηνόξυλου εμφάνισαν τη μεγαλύτερη θερμοκρασία απορυστοποίησης, όταν το αδρανές υλικό ήταν ολιβίνης.

Μετά το τέλος των πειραματικών δοκιμών, συνελέγησαν δείγματα τα οποία στάλθηκαν για αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM). Οι αναλύσεις εξήγαγαν το συμπέρασμα ότι οι τέφρας του καλαμιού και του σόργου έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε τέφρα.

Οι δύο προηγούμενες διδακτορικές διατριβές [56, 57] μέσα από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση και την πειραματική διερεύνηση που πραγματοποίησαν, έδωσαν αρκετά σημαντικές απαντήσεις για την εμφάνιση και τους μηχανισμούς των συσσωματωμάτων. Από 2007 μέχρι και σήμερα έχουν διεξαχθεί αρκετές εργασίες που αποσκοπούσαν να δώσουν απαντήσεις γι' αυτό το σοβαρό θέμα των συσσωματωμάτων.

Η επίδραση της δημιουργίας συσσωματωμάτων στην παραγωγή υδρογόνου μελετήθηκε πραγματοποιώντας πείραμα με αγροτικά υπολείμματα σε κλίνη χαλαζιακής άμμου από τον Kuo et al [58] Μετά το τέλος της πειραματικής σειράς εξήχθη το συμπέρασμα ότι η αύξηση του μεγέθους των συσσωματωμάτων οδηγεί σε απώλεια ρυστοποίησης και συνεπώς απότομη αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτή η αλλαγή ενθαρρύνει την παραγωγή υδρογόνου.

Την επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων του αδρανούς υλικού μελέτησε ο Lin [59] σε κλίνη χαλαζιακής άμμου παρουσία προσθέτων (Ca και Na). Διαπίστωσε ότι αυξάνοντας τη συγκέντρωση του νατρίου μειώνεται ο χρόνος επίτευξης απορυστοποίησης (ανεξάρτητα από τη μέση διάμετρο σωματιδίων). Συνάμα

παρατήρησε ότι όταν η ταχύτητα ρευστοποίησης είναι μεγάλη ( $U=2Ut$ ) ή η θερμοκρασία λειτουργίας αρκετά υψηλή τότε η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων του αδρανούς υλικού είναι αμελητέα.

Το επίπεδο των εκπομπών των βαρέων μετάλλων διερευνήθηκε διεξοδικώς ως προς τη δημιουργία συσσωματωμάτων από το Liu et al [60] κατά τη διάρκεια καύσης αστικών αποριμμάτων σε μικρής κλίμακας ρευστοποιημένη κλίνη. Εξήγαγε το συμπέρασμα ότι κατά την απώλεια της ρευστοποίησης οι συγκεκριμένες εκπομπές αυξάνονταν. Ο Ma et al [61] πραγματοποίησε πειράματα μελετώντας του μηχανισμούς εμφάνισης συσσωματωμάτων κατά την καύση λυμάτων σε αναβράζουσα ρευστοποιημένη κλίνη. Ο Thy et al [62] διερεύνησε πειραματικά τη σύσταση των συσσωματωμάτων που δημιουργήθηκαν κατά την καύση αγροτικής βιομάζας σε κλίνη μουλλίτη (πορσελάνη). Παρατήρησε ότι στην επιφάνεια των σωματιδίων του πληρωτικού μέσου εμφανίστηκε επίστρωση τσιμέντου, η οποία εν συνεχεία οδήγησε σε μεγαλύτερους σχηματισμούς συσσωματωμάτων και τέλος σε απώλεια ρευστοποίησης.

Την επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων της τέφρας ως προς τον σχηματισμό συσσωματωμάτων μελέτησε ο Liu et al [63] σε μικρής κλίμακας αναβράζουσα ρευστοποιημένη κλίνη. Διαπίστωσε ότι τα μεγάλα σωματίδια ( $> 10 \mu\text{m}$ ) μπορούν λειτουργήσουν ως λαιμός για τη δημιουργία συσσωματωμάτων, ενώ τα μικρά σωματίδια κυρίως συνεισφέρουν στην εμφάνιση επίστρωσης πάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων.

### **2.1.2. Πειραματική διερεύνηση τάσης σχηματισμού συσσωματωμάτων σε ρευστοποιημένες κλίνες ανακυκλοφορίας**

Εντός των ρευστοποιημένων κλινών με ανακυκλοφορία αναπτύσσονται πολύ μεγαλύτερες ταχύτητες από ότι στις αναβράζουσες ρευστοποιημένες κλίνες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η μηχανική φθορά των σωματιδίων του πληρωτικού μέσου να είναι πιο έντονη σε αυτή την περιοχή ρευστοποίησης [64]. Ταυτόχρονα, όμως η μεγάλη ταχύτητα προκαλεί εξαιρετικά μεγάλες διατμητικές τάσεις στην επιφάνεια των σωματιδίων με αποτέλεσμα το φαινόμενο της βίαιης απορευστοποίησης να εμφανίζεται πολύ αργότερα σε σύγκριση με ρευστοποιημένες κλίνες με φυσαλίδες [249]. Επίσης, οι δυνάμεις τριβής που αναπτύσσονται μεταξύ σωματιδίων και τοιχώματος του αντιδραστήρα διαφέρουν κατά πολύ στις δύο περιοχές [64]. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι σημαντικότερες διαφορές των δύο περιοχών ρευστοποίησης. Αυτές οι διαφορές ανάμεσα στους δύο τύπους αντιδραστήρων οδήγησαν τους επιστήμονες στη διεξαγωγή δοκιμών με σκοπό τη διερεύνηση των μηχανισμών δημιουργίας συσσωματωμάτων σε ρευστοποιημένες κλίνες ανακυκλοφορίας.

Οι περισσότερες δοκιμές που διεξήχθησαν μέχρι σήμερα αφορούν τη διεργασία της καύσης. Αυτό είναι απολύτως φυσιολογικό μιας και τις τελευταίες δεκαετίες η τεχνολογία των ρευστοποιημένων κλινών με ανακυκλοφορία έχει γνωρίσει ιδιαίτερη εφαρμογή στο χώρο της ηλεκτροπαραγωγής. Τμήματα μεγάλων βιομηχανιών (βλ. ALSTOM ή FOSTER WHEELER) επικεντρώνονται στο σχεδιασμό

ρευστοποιημένων κλινών και στην βελτιστοποίηση της λειτουργίας τους. Η επιστημονική κοινότητα προσπαθεί από τη μεριά της να δώσει καίριες απαντήσεις, σε ζητήματα όπως αυτό της εμφάνισης συσσωματωμάτων σε σκοπό την όλο και καλύτερη απόδοση αυτών των μονάδων και παράλληλα τη μείωση του κόστους συντήρησης από τυχόν απώλειες ρευστοποίησης.

Πίνακας 2.1. Διαφορές μεταξύ ρευστοποιημένων κλινών με φυσαλίδες και με ανακυκλοφορία

	<i><b>Bubbling Fluidization</b></i>	<i><b>Circulating Fluidization</b></i>
Particle histories	Particles spend substantial time (minutes or hours) in main reactor vessel	Particles pass repeatedly through the recirculating system
Superficial gas velocity [m/s]	0.5 – 1.5	3 – 8
Net circulation flux of solis [kg/m <sup>2</sup> s]	0.1 – 5	10 – 100
Voidage $\epsilon$	0.5 – 0.6	0.8 - 0.9
Gas mixing	Substantial axial; complex two phase behavior	Some gas downflow near walls typically results in intermediate gas mixing

Παρακάτω παρατίθεται μια σειρά από παραδείγματα πειραματικών ερευνών-στην πλειοψηφία τους αναφερόμενων στη διεργασία της καύσης-σε ρευστοποιημένες κλίνες ανακυκλοφορίας:

Το βανάδιο που περιέχεται στην τέφρα του καυσίμου μαζί με το ασβέστιο του πληρωτικού μέσου μπορούν να δημιουργήσουν εύτηκτους σχηματισμούς, οι οποίοι εν συνεχεία να προκαλέσουν είτε απορευστοποίηση στον αγωγό ανόδου είτε φραγή στον στεγανοποιητή ανακυκλοφορίας (loop – seal). Αυτά τα συμπεράσματα εξήγαγε ο Conn [66] από πειράματα καύσης με κωκ προερχόμενο από πετρέλαιο σε ρευστοποιημένη κλίνη ισχύος 100 MW<sub>th</sub>.

Η θερμοκρασία της διεργασίας, καθώς και η ποιότητα του καυσίμου επηρεάζουν άμεσα την τάση εμφάνισης συσσωματωμάτων, διαπίστωσε ο Manzoori et al [67] πραγματοποιώντας δοκιμές καύσης λιθάνθρακα με ελεγχόμενη απορευστοποίηση σε ένα μικρό εργαστηριακό αντιδραστήρα με ανακυκλοφορία.

Η τάση εμφάνισης συσσωματωμάτων, καθώς και τους μηχανισμούς που διέπουν αυτού του είδους τα φαινόμενα κατά τη διάρκεια καύσης υλικών πλούσιων σε περιεκτικότητα θείου σε λέβητες ρευστοποιημένων κλινών ανακυκλοφορίας διερευνήθηκαν λεπτομερώς από τους Anthony και η Jia [68]. Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά αδρανή υλικά επιρρεπή (μαζί με την τέφρα του καυσίμου) στο σχηματισμό εύκτηκτων ενώσεων.



Τον περιορισμό του σχηματισμού συσσωματωμάτων διερεύνησε ο Davidsson et al [69] κατά την καύση πελλετών ξύλου και αχύρου σε μια ρευστοποιημένη κλίνη ανακυκλοφορίας. Σε κλίνη σωματιδίων χαλαζιακής άμμου (ή ολιβίνη) πρόσθετε είτε θείο, είτε θειικό αμμώνιο, είτε καολίνη. Διαπίστωσε πως η μεγαλύτερη τάση εμφάνισης συσσωματωμάτων παρουσιάζεται και στις δύο κλίνες με την πρόσθεση θειικού αμμωνίου. Αντιθέτως, ο καολίνης αύξανε αισθητά τη θερμοκρασία απώλειας ρευστοποίησης.

Δοκιμές καύσης με ελεγχόμενη απώλεια ρευστοποίησης με διάφορα είδη βιομάζας και αστικά απορίμματα πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα ανακυκλοφορίας δυναμικότητας 12 MW<sub>th</sub> από τον Elled et al [70] χρησιμοποιώντας σωματίδια χαλαζιακής άμμου. Τα πειραματικά αποτελέσματα συγκρίθηκαν με θερμοδυναμικά μοντέλα.

Δύο διαφορετικά πληρωτικά μέσα χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια καύσης βαμβακιού σε μια πιλοτική μονάδα ανακυκλοφορίας από τον Liu et al [71]. Διαπίστωσε ότι όταν χρησιμοποιήθηκαν σωματίδια αλουμινίου, μετά από 72 h δοκιμών δεν εμφανίστηκαν συσσωματώματα. Αντιθέτως όταν τα πειράματα έλαβαν χώρα με χαλαζιακή άμμο, παρουσιάστηκαν συσσωματώματα από τις πρώτες ώρες. Παρόμοιες δοκιμές αεριοποίησης βιομάζας έγιναν και από τον Siedlecki et al [40] σε έναν αντιδραστήρα με ανακυκλοφορία, χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικά αδρανή υλικά, ολιβίνη και χαλαζιακή άμμο. Στα πλαίσια διερεύνησης της τάσης δημιουργίας των συσσωματωμάτων πρόσθεσε καολίνη. Διαπίστωσε ότι και για τα δύο αδρανή υλικά τα συσσωματώματα μειώθηκαν αισθητά.

Ο ρόλος τέφρας προερχόμενης από κονιοποιημένο λιθάνθρακα κατά του σχηματισμού συσσωματωμάτων σε καύση αγροτικής βιομάζας μελετήθηκε από το Barisic et al [72]. Δοκιμές διεξήχθησαν σε έναν αντιδραστήρα με ανακυκλοφορία ισχύος 1MW. Η τέφρα ως πληρωτικό μέσο παρουσίασε μεγαλύτερη αντίσταση στο σχηματισμό συσσωματωμάτων συγκριτικά με την χαλαζιακή άμμο. Ο Zabetta et al [73] διερεύνησε την τάση σχηματισμού συσσωματωμάτων κατά τη διάρκεια μεικτής καύσης αγροτικών υπολειμμάτων σε μεγάλης κλίμακα ρευστοποιημένη κλίνη με ανακυκλοφορία.

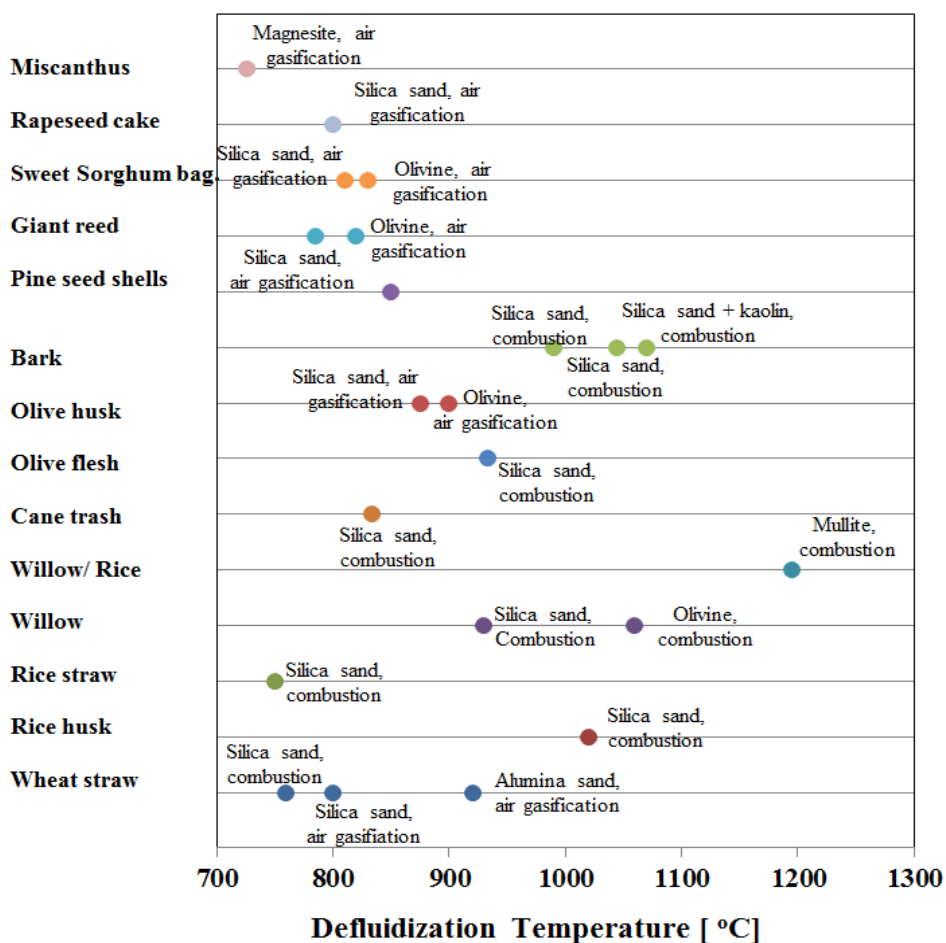
Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, όλες αυτές οι δοκιμές (είτε μικρής εργαστηριακής κλίμακας είτε πιλοτικής) ελεγχόμενης απώλειας ρευστοποίησης αποσκοπούν στη βελτιστοποίηση της λειτουργίας αυτών των μονάδων και συγχρόνως στην ελάττωση του κόστους συντήρησης λόγω βίαιης απώλειας ρευστοποίησης. Ο Bartel μαζί με άλλους επιστήμονες από το Πανεπιστήμιο του Delft [74] προσπάθησε να επιλύσει αυτό το πρόβλημα με την έγκυρη πρόγνωση δημιουργίας συσσωματωμάτων. Η γρήγορη ανίχνευση συσσωματωμάτων ήταν βασισμένη στους υψηλής συχνότητας πιεσοστάτες (200 Hz). Η κατάσταση μιας ρευστοποιημένης κλίνης σε ένα ορισμένο χρονικό διάστημα μπορεί να προσδιοριστεί προβάλλοντας όλες τις μεταβλητές που διέπουν το σύστημα, ομαδοποιώντας τις σε διανύσματα  $n$  διαστάσεων. Εν συνεχεία, τα ομαδοποιημένα διαστήματα μπορούν να θεωρηθούν ως σημεία σε ένα μονοδιάστατο χώρο αποδίδοντας τα με μια ανακατασκευή. Η αξιοπιστία της μεθόδου επαληθεύθηκε με την ανίχνευση της μεταβολής του μεγέθους των σωματιδίων 30 min πρωτού σημειωθεί απώλεια ρευστοποίησης σε μια πιλοτική

μονάδα ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία. Η σταδιακή αλλαγή των σωματιδίων παρουσιάστηκε κυρίως στο οριζόντιο μέρος της βαλβίδας τύπου L (L – Valve) και ακριβώς πάνω από το διασκορπιστή, στον αγωγό ανόδου.

### **2.1.2. Δοκιμές για την εύρεση τάσης συσσωματωμάτων με καύσιμη ύλη βιομάζα**

Η βιομάζα αποτελεί ένα αρκετά ελκυστικό εναλλακτικό καύσιμο ως πρώτη ύλη για θερμοχημικές διεργασίες σε ρευστοποιημένες κλίνες. Το βασικό μειονέκτημα της βιομάζας είναι η μεγάλη περιεκτικότητα της τέφρας της σε αλκάλια, τα οποία όπως αναφέρθηκε και πριν όταν έρθουν σε επαφή με τα σωματίδια του πληρωτικού μέσου δημιουργούν εύτηκτες ενώσεις. Για το λόγο αυτό αρκετοί επιστήμονες έχουν διερευνήσει την τάση εμφάνισης συσσωματωμάτων με πρώτη ύλη αυτή της βιομάζας με δοκιμές ελεγχόμενης απώλειας ρευστοποίησης. Στο παρακάτω διάγραμμα (Εικόνα 2.2) παρουσιάζονται οι δοκιμές που διεξήχθησαν μέχρι και σήμερα σε διάφορα είδη βιομάζας.

Παρατηρώντας το διάγραμμα με τις θερμοκρασίες απώλειας ρευστοποίησης για τα διάφορα καύσιμα προκύπτουν αρκετά συμπεράσματα για το τι και πως επηρεάζει την εμφάνιση συσσωματωμάτων. Όλες οι δοκιμές καύσης που διεξήχθησαν με φλοιό ιτιάς χρησιμοποίησαν χαλαζιακή άμμο ως πληρωτικό μέσο. Παρόλα αυτά, φαίνεται πως υπάρχουν διαφορές στις θερμοκρασίες απώλειας ρευστοποίησης. Όταν κατά την διάρκεια των δοκιμών εισήχθη μαζί με την χαλαζιακή άμμο και καολίνη [55] η θερμοκρασία απορευστοποίησης αυξήθηκε αισθητά. Αυτό το γεγονός οφείλεται στην μεγάλη σε ποσοστό παρουσία αλουμινίου στη σύσταση του καολίνη με συνέπεια τη δημιουργία λιγότερο εύτηκτων ενώσεων με τα ανόργανα της τέφρας. Οι άλλες δύο θερμοκρασίες απώλειας ρευστοποίησης προέκυψαν κατά τη διάρκεια δοκιμών στις οποίες είχαν ληφθεί ίδιες συνθήκες. Η διαφορά έγκειται μονάχα στην υγρασία που περιείχε το καύσιμο. Διαπιστώνεται εύκολα ότι η δοκιμή που έλαβε χώρα με το καύσιμο πλούσιο με υγρασία [75], η απώλεια ρευστοποίησης επήλθε σε χαμηλότερη θερμοκρασία σε αντίθεση με το καύσιμο με χαμηλά ποσοστά υγρασίας στη σύστασή του [76].



Εικόνα 2.2. Δοκιμές ελεγχόμενης απώλειας ρευστοποίησης για διάφορα καύσιμα [44, 48, 54, 62, 63, 75-82]

Παράλληλα φαίνεται πως επιδρά και το πληρωτικό μέσο στη δημιουργία συσσωματωμάτων. Παρατηρείται ότι δοκιμές για το ίδιο καύσιμο και πειραματικές συνθήκες παρόμοιες, με μόνη διαφορά το πληρωτικό μέσο, παρουσιάζουν διαφορετικές θερμοκρασίες απώλειας ρευστοποίησης [78]. Οι δοκιμές που έλαβαν χώρα με ολιβίνη για διάφορα καύσιμα, η απορευστοποίηση παρουσιάστηκε σε υψηλότερες θερμοκρασίες από αυτές όταν χρησιμοποιήθηκε χαλαζιακή άμμος [78]. Αυτή η θερμοκρασιακή διαφορά μπορεί να εξηγηθεί από τη διαφορά σύστασης των δύο πληρωτικών μέσων. Η χαλαζιακή άμμος είναι ένα υλικό το οποίο αποτελείται κυρίως από διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ), ενώ ο ολιβίνης περιέχει πυρίτιο στη σύστασή του σε πολύ μικρότερο ποσοστό. Το πυρίτιο μπορεί να δημιουργήσει όταν έρθει σε επαφή με άλλες ανόργανες ενώσεις (κυρίως  $\text{CaO}$  και  $\text{K}_2\text{O}$ ) εύκτηκτες ουσίες με αποτέλεσμα να προκληθεί απώλεια ρευστοποίησης ευκολότερα απ'ότι στην περίπτωση του ολιβίνης.

### 2.1.3. Πρόβλεψη της τάσης σχηματισμού συσσωματωμάτων

Οι μέθοδοι για τη μελέτη της τάσης προς τήξη της τέφρας είναι οι ακόλουθες [79,80]: (1) στοιχειακές αναλύσεις των ανόργανων συστατικών των καυσίμων (i) υπολογισμοί δεικτών επικαθίσεων ή τήξης (alkali or agglomeration indices) δηλαδή υπολογισμός της σχέσης οξειδίων αλκαλικών γαιών προς αλκαλικά οξείδια, (ii) χημική κλασμάτωση (chemical fractionation) [2] (2) άμεσος προσδιορισμός θερμοκρασιών τήξης τέφρας: (i) προτυποποιημένες αναλύσεις τήξης τέφρας κατά ASTM, (ii) ισορροπία φάσεων (π.χ. διάγραμμα  $\text{SiO}_2\text{-CaO-K}_2\text{O}$ ), (iii) διαφορική θερμική ανάλυση (differential thermal analysis / thermogravimetric analysis). Ωστόσο, αξιόπιστα αποτελέσματα μπορούν να ληφθούν πρακτικά μόνο με πραγματικές δοκιμές ρευστοποιημένης κλίνης, καύσης ή αεριοποίησης. Οι Skrifvars et al. [80] διαπίστωσαν ότι οι ελεγχόμενες δοκιμές απώλειας ρευστοποίησης με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας της διεργασίας έδωσαν τα πλέον αξιόπιστα αποτελέσματα καθώς ήταν πλησιέστερα στην βιομηχανική διεργασία.

Η χρήση δεικτών, δηλαδή ποσοτικών σχέσεων μεταξύ οξειδίων αλκαλικών γαιών (ασβέστιο και μαγνήσιο) και οξειδίων αλκαλικών μετάλλων (κάλιο και νάτριο) [81] (alkali/agglomeration index) δίνει μια χονδρική εκτίμηση της συμπεριφοράς της τέφρας ως προς την τάση σχηματισμού συσσωματωμάτων, δεδομένου ότι δεν λαμβάνει υπόψη τα οξείδια χωριστά, αλλά μια ομάδα οξειδίων [79,80]. Άλλοι λόγοι που ποσοτικοποιούν τη συμπεριφορά της τέφρας είναι ο λόγος των αλκαλικών μετάλλων προς το χλώριο, και των αλκαλικών μετάλλων προς το χλώριο και το θείο [29], [30], οι οποίοι λαμβάνουν υπόψη τους και τη συμπεριφορά του χλωρίου και του θείου, στοιχεία τα οποία βοηθούν τη μετακίνηση και απελευθέρωση των αλκαλίων από το καύσιμο.

Η χημική κλασμάτωση των καυσίμων, που περιγράφεται στις εργασίες [82-84], αποσκοπεί στη διερεύνηση του τρόπου με τον οποίο συνδεόνται τα ανόργανα συστατικά στο καύσιμο, πληροφορία που δε λαμβάνεται κατά τις τυπικές χημικές αναλύσεις των καυσίμων. Ο τρόπος σύνδεσης των στοιχείων στη δομή του καυσίμου καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τους μετασχηματισμούς τους κατά την αντίδρασή του. Η διαδικασία της χημικής κλασμάτωσης χρησιμοποιεί διαλύτες αυξανόμενης οξύτητας (μειούμενου pH) για την έκπλυση του ίδιου δείγματος σε τρία διαδοχικά βήματα, λαμβάνοντας έτσι τέσσερα δείγματα τα οποία αναλύονται με με ICP/AES ή XRF για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας τους σε ανόργανα στοιχεία τέφρας. Τα στοιχεία που διαλύονται στους δυο λιγότερο όξινους διαλύτες (νερό και οξικό αμμώνιο) είναι και πιο πιθανό να περάσουν στην αέρια φάση κατά την θερμοχημική διεργασία. Τα στοιχεία που διαλύονται στο υδροχλωρικό οξύ είναι συνήθως ανθρακικές και θειούχες ενώσεις (carbonates and sulphides). Η χημική κλασμάτωση βοηθά στη διάκριση των ενώσεων των αλκαλίων σε πυριτικές ή ανθρακικές, ή αν είναι ελεύθερες σε μεταλλική μορφή, δηλ. πτητικά. Είναι ένας τρόπος δηλαδή να ερμηνευθούν οι δεσμοί των ανόργανων συστατικών στη βιομάζα, πχ. πυριτικό άλας, οξείδια, θειικό άλας κλπ, ωστόσο δεν έχει ακόμα προτυποποιηθεί και παραμένει ποιοτική μέθοδος για την εξαγωγή συμπερασμάτων. Η διαφορά μεταξύ των ελάχιστα από τις έντονα διαλυτές ενώσεις αλκαλίων αποτελεί πληροφορία σχετικά με τη συμπεριφορά της τέφρας κατά το στάδιο έκλυσης πτητικών κατά την αεριοποίηση ή καύση.

Οι τυποποιημένες εργαστηριακές μεθοδολογίες ανάλυσης τέφρας (π.χ. προσδιορισμός θερμοκρασίας τήξης κατά ASTM) δεν είναι ακριβείς δείκτες για την εκτίμηση της τάσης σχηματισμού συσσωματωμάτων [80] διότι έχουν το μειονέκτημα ότι η εργαστηριακά παραγόμενη τέφρα είναι διαφορετική από την τέφρα που

παράγεται σε πραγματικές διεργασίες και ειδικά το τήγμα της τέφρας (σκωρία – slag) και διότι η συσσωμάτωση επηρεάζεται από παράγοντες όπως π.χ. ετερογενείς αντιδράσεις μεταξύ παραγόμενων αερίων και τέφρας, συμπύκνωση αλκαλίων στα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας και των κόκκων κλίνης, ομογενείς αντιδράσεις στην αέρια φάση και συγκρούσεις κόκκων. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για τα συστήματα αξιοποίησης βιομάζας σε ρευστοποιημένες κλίνες καύσης / αεριοποίησης με χρήση χαλαζιακής άμμου, η οποία μπορεί να λαμβάνει μέρος στις αντιδράσεις με την τέφρα αν η θερμοκρασία κατά τόπους (hot spots) ξεπεράσει τη θερμοκρασία τήξης της άμμου. Οι τυποποιημένες μέθοδοι εντούτοις χρησιμοποιούνται επιτυχώς για την πρόβλεψη επικαθίσεων και διάβρωσης σε συστήματα όπου ο σχηματισμός ιξώδους τήγματος δεν είναι συνήθως η περίπτωση, π.χ. καύση γαιάνθρακα σε κλίνη δολομίτη, όπου είναι απίθανο να εμφανιστεί ιξώδες τήγμα, ενώ τυχόν συσσωματώματα θα προκύψουν λόγω χημικής αντίδρασης μεταξύ του θείου του καυσίμου και του ασβεστίου του υλικού κλίνης. Μια εκτενής περιγραφή των τυποποιημένων αυτών δοκιμών παρουσιάζεται στη διατριβή του L. A. Hansen [85].

Η εκτίμηση της χημικής ισορροπίας φάσεων χρησιμοποιείται για την κατανόηση της χημικής αλληλεπίδρασης μεταξύ τέφρας – υλικού κλίνης στις εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης, ως προσεγγιστική εκτίμηση της τάσης τήξης της τέφρας. Οι αλληλεπιδράσεις του υλικού κλίνης με την τέφρα των καυσίμων καθορίζουν εάν τα καύσιμα θα διαμορφώσουν συσσωματώματα ή επικαθίσεις στους αγωγούς αερίων μετά από την ψύξη τους. Στις περισσότερες από τις εργασίες που αναφέρθηκαν, εκτιμήθηκε η συμπεριφορά της τέφρας με εκτίμηση της χημικής ισορροπίας πολλών φάσεων πολλών συστατικών (thermodynamic multicomponent multiphase equilibrium analyses) σαν συμπλήρωμα στην πειραματική διερεύνηση αεριοποίησης και καύσης. Στις εργασίες [86, 87] παρουσιάζονται προβλέψεις για τη συμπεριφορά της τήξης της τέφρας σε ρευστοποιημένη κλίνη αεριοποίησης διαφορετικών καυσίμων βιομάζας. Ο σημαντικότερος περιορισμός της μοντελοποίησης είναι εν τούτοις ο χρόνος παραμονής, καθώς η υπόθεση της χημικής ισορροπίας στηρίζεται σε άπειρους χρόνους παραμονής για όλα τα συστατικά του συστήματος.

Στη διδακτορική του διατριβή ο Bartels M. [91] παρουσιάζει μια μέθοδος έγκυρης πρόγνωσης εμφάνισης συσσωματωμάτων. Η ανίχνευση των συσσωματωμάτων είναι βασισμένη στη μεταβολή της διακύμανσης της πίεσης, που προκαλείται λόγω της σταδιακής αύξησης των σωματιδίων εντός της κλίνης. Η παρούσα τεχνική απαιτεί υψηλής συχνότητας πιεσοστάτες.

Η διεξαγωγή δοκιμών και η θερμοδυναμική ανάλυση του συστήματος σε συνδυασμό με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας με χημική μικροανάλυση (SEM/EDS) των συσσωματωμάτων δίνει μια ολοκληρωμένη εικόνα των φαινομένων που πραγματοποιούνται σε εγκαταστάσεις ρευστοποιημένης κλίνης αξιοποίησης βιομάζας.

#### **2.1.4. Μέτρα για την αποφυγή σχηματισμού τήγματος και συσσωματωμάτων**

Η κυριότερη μέθοδος για την αποφυγή σχηματισμού συσσωματωμάτων είναι η προσθήκη κάποιου τρίτου υλικού κλίνης το οποίο αλληλεπιδρά με την τέφρα του καυσίμου με αποτέλεσμα να μεταβάλλονται χαρακτηριστικά όπως το σημείο τήξης, η συνεκτικότητα και η επιφανειακή τάση του τήγματος που καλύπτει τους κόκκους. Συγκεκριμένα, τα διάφορα πρόσθετα στην κλίνη μπορεί να έχουν τα εξής αποτελέσματα: (i) Φυσική προσρόφηση τήγματος στο πορώδες του υλικού, (ii) Χημική προσρόφηση αλκαλικών μετάλλων σε σταθερές ενώσεις με υψηλά σημεία

τήξης, και (iii) Κονιοποίηση, που καθιστά πιο δύσκολη την επικάλυψη του υλικού κλίνης με τήγμα.

Πίνακας 2.2. Λίστα πιθανών πρόσθετων που αποτρέπουν το σχηματισμό συσσωματωμάτων

<b>Επίδραση</b>	<b>Πρόσθετο</b>	<b>Βασικές ενώσεις</b>
Φυσική προσρόφηση	Ασβεστόλιθος	CaCO <sub>3</sub>
	Δολομίτης	CaO.MgO
	Μεγνησίτης	MgO
	Γυψίτης (gibbsite)	Al(OH) <sub>3</sub>
Χημική προσρόφηση	Τέφρα γαιάνθρακα	
	Πυριτικά άλατα αλουμινίου	Al <sub>x</sub> Si <sub>y</sub> O <sub>z</sub>
	Βωξίτης	SiO <sub>2</sub> 7.0 – 10.0%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 81.5-88%
	Έδαφος πλούσιο σε πυρίτιο	SiO <sub>2</sub> 92%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5%
	Καολίνης	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·(SiO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
Κονιοποίηση	Ιπτάμενη τέφρα	Al <sub>x</sub> Si <sub>y</sub> O <sub>z</sub> , CaO/MgO, κλπ
		CaCO <sub>3</sub>
		CaO
		MO
		CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
		CaO.MgO

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται μερικά πρόσθετα υλικά ρευστοποιημένων κλινών. Ο καολίνης δεσμεύει τα αλκάλια σε ουδέτερες ενώσεις. Τα οξειδία του μαγνησίου πιθανότατα μεταβάλλουν το ιξώδες του τήγματος. Ο γυψίτης (gibbsite) διασπάται σε πολύ ψιλά και πορώδη σωματίδια Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> τα οποία δεσμεύουν τα αλκάλια. Ο δολομίτης, που είναι γνωστός για την ιδιότητά του να διασπά τους βαρείς υδρογονάνθρακες (πίσσες) και να ανάγει την αμμωνία (NH<sub>3</sub>) έχει αποδειχθεί ότι μειώνει το σχηματισμό συσσωματωμάτων κόκκων υλικού κλίνης κατά την καύση άχυρου και επιπλέον, είναι πολύ φθινό υλικό.

Εκτός από την προσθήκη υλικών στην ρευστοποιημένη κλίνη, στη βιβλιογραφία, [30] προτείνονται κάποια μέτρα για την αποφυγή σχηματισμού συσσωματωμάτων:

1. Προσεκτική συγκομιδή, περιορισμός χλωριούχων φυτοφαρμάκων
2. Προεπεξεργασία καυσίμου (ομογενοποίηση καυσίμου, πλύσιμο)
3. Ανάμιξη καυσίμων με μεγάλα ποσοστά αλκαλικών μετάλλων στην τέφρα, με γαιάνθρακες. Ο λόγος είναι ότι τα αλκάλια της βιομάζας δεσμεύονται από τα πυριτικά άλατα αλουμινίου της τέφρας των γαιανθράκων. Αντίθετα, ιδιαίτερα καταστρεπτικός είναι ο συνδυασμός καυσίμων υψηλής περιεκτικότητας σε αλκαλικά μέταλλα με καύσιμα υψηλής περιεκτικότητας σε χλώριο, λόγω της ιδιότητας του χλωρίου να δραστηριοποιεί εν γένει τα αλκάλια. Το ίδιο ισχύει και για συνδυασμούς καυσίμων υψηλής περιεκτικότητας σε αλκαλικά μέταλλα με καύσιμα πλούσια σε θείο, λόγω μεγάλου κινδύνου σχηματισμού επικαθίσεων. Ο μηχανισμός φαίνεται να είναι συμπύκνωση KCl και αντίδρασή του με SO<sub>2</sub> σχηματίζοντας KSO<sub>x</sub>.

4. Έλεγχος των ρευστοδυναμικών χαρακτηριστικών (καλή ανάμιξη των σωματιδίων, σταθερό και ομοιόμορφο θερμοκρασιακό πεδίο ιδίως κατά τις μεταβολές φορτίου).
5. Απομάκρυνση υλικού κλίνης κατά τη λειτουργία με ταυτόχρονη προσθήκη νέου υλικού.
6. Περιορισμός του χρόνου παραμονής των πολύ μικρών σωματιδίων. Τα πολύ μικρά σωματίδια έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια, γεγονός που γενικά ευνοεί τα σχετικά με αυτήν φαινόμενα, όπως ελκτικές δυνάμεις που υπερισχύουν σχετικά με τις δυνάμεις βαρύτητας και αδράνειας. Επιπλέον, τα πτητικά αλκάλια τείνουν να συγκεντρώνονται στις επιφάνειες των μικρότερων σωματιδίων μέσω συμπύκνωσης και προσρόφησης.

## 2.2. Πίσσες

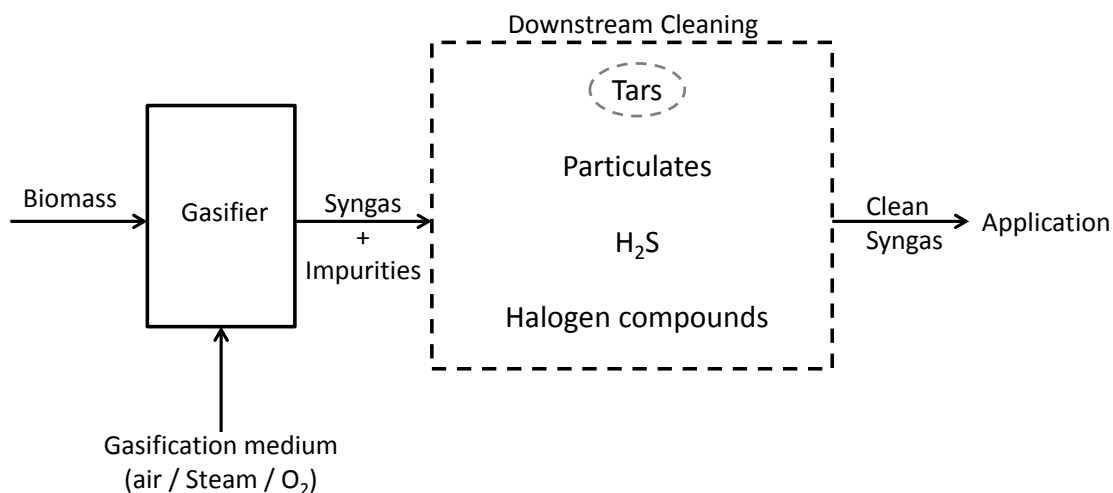
Αρκετές προσπάθειες για τη μείωση των πισσών έχουν κατά καιρούς αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Όλες οι έρευνες είτε του παρελθόντος είτε αυτές που διεξάγονται τώρα αποσκοπύν στην εύρεση μια αποτελεσματικής μεθόδου για τη μείωση των επιπέδων των πισσών με όσο γίνεται τον πιο οικονομικό και βέλτιστο τρόπο. Η προτεινόμενη μέθοδος θα πρέπει να μην επιδρά αρνητικά στην ποιότητα του παραγόμενου αερίου. Οι μέθοδοι θα μπορούσαν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο είδη ανάλογα με το που συντελείται η μείωση της συγκέντρωσης των πισσών. Όταν η επεξεργασία των πισσών λαμβάνει χώρα εντός του αεριοποιητή, τότε η μέθοδος ονομάζεται πρωταρχική (primary method), ενώ για τις περιπτώσεις που συντελείται εκτός του αντιδραστήρα, δευτερεύουσα μέθοδος (secondary method). Οι παρακάτω παράγραφοι περιγράφουν και τις δύο μεθόδους, δίνοντας έμφαση στις πρωταρχικές μεθόδους

### 2.2.1. Δευτερεύουσες μέθοδοι (secondary methods)

Οι δευτερεύουσες μέθοδοι χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία του παραγόμενου αερίου είτε σε υψηλές θερμοκρασίες είτε σε πολύ χαμηλές. Η γενική αρχή της συγκεκριμένης μεθόδου παρουσιάζεται στην Εικόνα 2. 3. Αυτές οι μέθοδοι μπορεί να είναι είτε χημικής είτε φυσικής επεξεργασίας, όπως οι κάτωθι:

- Σπάσιμο των πισσών θερμικά ή καταλυτικά
- Μηχανικές μεθόδους όπως η χρήση κυκλώνα, ή κεραμικού φίλτρου, ή ηλεκτροστατικού φίλτρου κ.α.

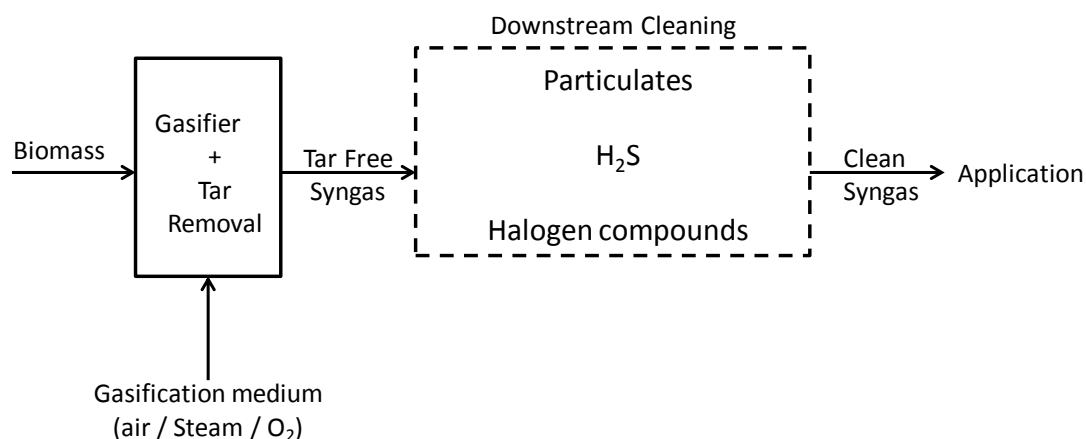
Αν και αυτού του τύπου οι μέθοδοι είναι αρκετά αποδοτικές, σε ορισμένες περιπτώσεις το κόστος τους δεν είναι βιώσιμο. Σε πολλές εργασίες αναφέρεται ότι οι συγκεκριμένες μέθοδοι έχουν μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στον καθαρισμό αμμωνίας [93, 94]. Η παραγωγή ενός αερίου σύνθεσης με χαμηλά επίπεδα πισσών απαιτεί έναν πολύπλοκο συνδυασμό διεργασιών. Ο Narvaez et al [95] αναφέρει ότι μια διεργασία τριών βημάτων θα μπορούσε να παράγει ένα αέριο σύνθεσης με πολύ χαμηλή συγκέντρωση πισσών. Στις εργασίες των Milne et al [12] και Neef et al [10] αναφέρονται εκτενώς όλες οι υπάρχουσες και υπο έρευνα δευτερεύουσες μέθοδοι.



Εικόνα 2. 3. Βασική αρχή δευτερεύουσων μεθόδων μείωσης πρισών

### 2.2.2. Πρωταρχικές μέθοδοι (primary methods)

Πρωταρχικές μέθοδοι μπορούν να οριστούν ως οι διεργασίες αυτές που συντελούνται μέσα στον αεριοποιητή με σκοπό την αποφυγή παραγωγής (ή την μετατροπή) των πρισών. Στην Εικόνα 2. 4 παρουσιάζεται η βασική αρχή των πρωταρχικών μεθόδων μείωσης των πρισών. Συνήθως αυτού του είδους οι μέθοδοι αποσκοπούν στον περιορισμό των δευτερεύουσων τεχνικών. Στο παρόν κεφάλαιο θα αναφερθούν οι καταλύτες που αναπτύχθηκαν ή διερευνήθηκαν για τη μείωση των πρισών εντός του αεριοποιητή.



Εικόνα 2. 4. Βασική αρχή πρωταρχικών μεθόδων μείωσης πρισών



Σε αυτή την κατηγορία μπορεί να ανήκουν πληρωτικά μέσα με καταλυτικές ιδιότητες (δολομίτης, ολιβίνης κ.α) για τη μείωση των επιπέδων των πισσών ή καταλύτες που αναπτύχθηκαν και εν συνεχεία διερευνήθηκε η συμπεριφορά ως πληρωτικά μέσα μιας ρευστοποιημένης κλίνης.

Τη συμπεριφορά πέντε διαφορετικών υλικών ως προς την ικανότητά μείωσης των πισσών διερεύνησε ο Simell et al [94]. Συγκεκριμένα, διεξήχθησαν δοκιμές σε μικρής εργαστηριακής κλίμακα ρευστοποιημένη κλίνη με πληρωτικά μέσα δολομίτη, πυριτούχα αλουμίνα, δολομίτη εμβαπτυσμένο σε σίδηρο, σωματίδια σιδήρου και καταλύτη Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Διαπίστωσε ότι η μέγιστη διάσπαση πισσών πραγματοποιήθηκε όταν χρησιμοποιήθηκε ως πληρωτικό μέσο Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ο Δολομίτης έχει αρκετά καλές καταλυτικές ιδιότητες, πρέπει όμως προτίστως υποστεί θερμική επεξεργασία (calcination).

Η Rapagna et al [11] διερεύνησε τη δράση δύο καταλυτών με βάση το νικέλιο, καθώς και τις καταλυτικές ιδιότητες του θερμικά επεξεργασμένου δολομίτη. Οι πειραματικές δοκιμές έδειξαν ότι οι δύο καταλύτες μπορούν να περιορίσουν αρκετά ικανοποιητικά τα ποσοστά των πισσών. Προβλήματα όμως που προκύπτουν με τη δημιουργία επίστρωσης άνθρακα στην επιφάνεια των καταλυτών, καθιστούν αδύνατη τη χρήση τους σε βιομηχανικές εφαρμογές.

Ο δολομίτης είναι ίσως το υλικό το οποίο έχει μελετηθεί περισσότερο από κάθε άλλο πληρωτικό μέσο για τις καταλυτικές του ιδιότητες. Ο Karlsson et al [96] αναφέρει την επιτυχή λειτουργία ενός προηγμένου συστήματος συνδυασμένου κύκλου με αεριοποίηση (Integrated Gasification Combined Cycle) με την εισαγωγή δολομίτη ως πληρωτικό μέσο. Η συγκέντρωση των πισσών μετρήθηκε σε αρκετά χαμηλά επίπεδα, 2 g/m<sub>N</sub><sup>3</sup> για τις ελαφριές πίσσοις και 200 mg/m<sub>N</sub><sup>3</sup> για τις αρωματικές ενώσεις με μοριακό βάρος μεγαλύτερο του ναφθαλενίου.

Η χρήση του δολομίτη ως πληρωτικό μέσο εντός του αεριοποιητή μπορεί να μειώσει την ποσότητα των πισσών στο 1/3 της αρχικής συγκέντρωσης (χωρίς δολομίτη), αναφέρει σε μια εργασία του ο Corella et al [97]. Ο Corella με την επιστημονική του ομάδα από το πανεπιστήμιο της Μαδρίτης (Complutense University of Madrid) έχουν πραγματοποιήσει αρκετές δοκιμές με δολομίτη ως πληρωτικό μέσο. Οι Narvaez και Corella [98] συνιστούν τη χρήση πυρωμένου (calcined) δολομίτη, σε ποσοστό 1 - 5% κ.β της εισερχόμενης βιομάζας, για τη βελτίωση της ποιότητας του παραγόμενου αερίου. Από τα πειράματα εξήχθη το συμπέρασμα ότι η μείωση των πισσών μπορεί να ανέλθει σε ποσοστό 40% (σε σύγκριση με την περίπτωση που δεν χρησιμοποιείται δολομίτης) για 3% πυρωμένου δολομίτη ως προς την παροχή του καυσίμου.

Όλες οι εργασίες κατά τις οποίες χρησιμοποιήθηκε πυρωμένος δολομίτης κατέληξαν στη διαπίστωση ότι το συγκεκριμένο υλικό έχει αρκετά αποτελεσματική δράση ως προς τη μείωση της ποσότητας των πισσών. Συγχρόνως όμως, παρατήρησαν και αρκετά μειονεκτήματα αυτού του πληρωτικού μέσου. Το γεγονός ότι είναι αρκετά μαλακό υλικό, δημιουργεί μεγάλα προβλήματα μηχανικής φθοράς των σωματιδίων.

Μια εναλλακτική λύση αντί για χρήση δολομίτη μπορεί να είναι σωματίδια ολιβίνη, ο οποίος είναι φυσικό ορυκτό πλούσιο σε περιεκτικότητα μαγνησίου, σιδήρου και πυριτίου. Το βασικό πλεονέκτημα του ολιβίνης είναι οι καλές μηχανικές

ιδιότητες του με συνέπεια τη μειωμένη φθορά σωματιδίων (σε σύγκριση με τον δολομίτη ή τη χαλαζιακή άμμο). Η Rapagna et al διερεύνησε [99] την καταλυτική δραστηριότητα του ολιβίνη και παρατήρησε ότι το συγκεκριμένο πληρωτικό μέσο έχει αρκετά καλή συμπεριφορά σε θέματα μείωσης πισσών και οι ιδιότητές είναι συγκρίσιμες με αυτές του δολομίτη. Στην ίδια εργασία [99] αναφέρεται ότι η το ποσοστό μείωσης πισσών έφτασε το 90% ( $4 \text{ g/m}_N^3$  από  $43 \text{ g/m}_N^3$ ) σε σύγκριση με το ποσοστό παραγόμενων πισσών όταν χρησιμοποιήθηκε χαλαζιακή άμμος ως πληρωτικό μέσο. Ο Rosen et al [100] από τις δοκιμές που διεξήγαγε διαπίστωσε την καταλληλότητα χρήσης του ολιβίνη ως πληρωτικό μέσο για αεριοποίηση υπό υψηλή πίεση (10 bar).

Ο Mudge et al διερεύνησε τις καταλυτικές ιδιότητες ανθρακικών αλκαλίων και υλικών που ανέπτυξε εργαστηριακά με βάση το νικέλιο ως πληρωτικά υλικά σε αεριοποίηση βιομάζας με ατμό. Οι νικελούχοι καταλύτες διαπιστώθηκε ότι είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικοί, αυξάνοντας σημαντικά την απόδοση παραγωγής αερίου σύνθεσης. Ο Baker et al [102] μελέτησε ένα μεγάλο αριθμό καταλυτών ( $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCuMo}/\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) για αεριοποίηση ζαχαροκάλαμου και ξύλου με ατμό υπό υψηλή πίεση. Όλες οι δοκιμές έλαβαν χώρα σε έναν αντιδραστήρα μικρής εργαστηριακής κλίμακας αποσκοπώντας στην παραγωγή αερίου σύνθεσης με τελικά προϊόντα τη μεθανόλη και την αμμονία. Η συμπεριφορά όλων των καταλυτών ήταν ικανοποιητική με αύξηση της ποιότητας του παραγόμενου αερίου και παράλληλα μείωση των επιπέδων των πισσών και του εξανθρακώματος.

Η συμπεριφορά ενός μεγάλου αριθμού καταλυτών με βάση το  $\text{Al}_2\text{O}_3$  και οξειδία μετάλλων όπως  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MoO}_3$ , μελετήθηκε από τον Yoshinori et al [103]. Οι καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν ως πληρωτικά μέσα σε μικρή αναβράζουσα ρευστοποιημένη κλίνη για αεριοποίηση ξύλου με ατμό. Το παραγόμενο αέριο θα αποτελούσε την πρώτη ύλη για την σύνθεση μεθανόλης. Με τη χρήση όλων των καταλυτών παρατηρήθηκε αύξηση της παραγωγής αερίου όμως η ποιότητα διέφερε σημαντικά ανάλογα με τον τύπο οξειδίου που δοκιμαζόταν στην κλίνη. Οι καταλύτες με οξειδία  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{CoO}$  και  $\text{V}_2\text{O}_5$  παρήγαγαν μεγάλες ποσότητες  $\text{CO}_2$ , ενώ αντιθέτως τα επίπεδα  $\text{CO}_2$  ήταν μειωμένα όταν χρησιμοποιήθηκαν ως πληρωτικά μέσα καταλύτες με οξειδία  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  και  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Κατά την ολοκλήρωση των πειραμάτων διαπιστώθηκε ότι ο καταλύτης  $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  είναι ο καταλληλότερος για τη συγκεκριμένη διεργασία, αφού παρήχθη αέριο με λόγο υδρογόνου προς μονοξείδιο του άνθρακα ( $\text{H}_2/\text{CO}$ ) ίσο με δύο (2).

Ο Douglas et al [104] χρησιμοποίησε ως πληρωτικό μέσο ανθρακικό κάλιο σε αεριοποίηση ξύλου με ατμό. Η διεργασία έλαβε χώρα σε μικρής κλίμακας αναβράζουσα ρευστοποιημένη κλίνη και η θερμοκρασία των δοκιμών ήταν  $750^\circ\text{C}$ . Η μείωση των πισσών ήταν αρκετά σημαντική, περίπου 90%. Διαπιστώθηκε ότι το κάλιο επιταχύνει την διάσπαση της κυτταρίνη κατά τη διάρκεια της θερμικής απύνθεσης της βιομάζας.

Ο Corella et al [97] διεξήγαγε δοκιμές αεριοποίησης με πριονίδι εισάγοντας ως μέσο ατμό. Το πληρωτικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε ήταν καταλύτης για διεργασίες καταλυτικής διάσπασης υδρογονανθράκων σε ρευστοποιημένες κλίνες (Fluid Catalytic Cracking). Ο καταλύτης ήταν ζεόλιθος σε μήτρα αργιλοπυριτίου. Σε

χαμηλές θερμοκρασίες (750 °C) παρατηρήθηκε μείωση 20% των πισσών και αντιστοίχως 60% στις υψηλές θερμοκρασίες (850 °C).

Η Hoffman et al [105] πραγματοποίησε δοκιμές σε αεριοποιητή τύπου αναβράζουσα ρευστοποιημένη κλίνη με διάφορα είδη αγροτικής βιομάζας. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά υλικά ως πληρωτικά μέσα, ολιβίνης και χαλαζιακή άμμος. Παρατηρήθηκε ότι με ολιβίνη τα επίπεδα των πισσών στο παραγόμενο αέριο ήταν αρκετά μειωμένα σε σύγκριση με αυτά όταν το πληρωτικό μέσο ήταν χαλαζιακή άμμος.

Η συμπεριφορά όλων των καταλυτών όπως αναφέρθηκε και προγουμένως ως προς τη μείωση των πισσών, διαπιστώθηκε μετά τις πειραματικές δοκιμές, ότι ήταν καλή έως εξαιρετική. Το βασικό μειονέκτημα των καταλυτών οι οποίοι έχουν ως βάση τους διάφορα μεταλλικά οξείδια είναι το κόστος τους.

Η Devi διερεύνησε στην διδακτορική της διατριβή [42] τις καταλυτικές ιδιότητες του φυσικού και πυρωμένου ολιβίνης σε μικρή κλίμακα αναβράζουσα ρευστοποιημένη κλίνη. Ο ολιβίνης είναι ένα αρκετά φτηνό ορυκτό. Εντός της κλίνης εισέρχονταν μεμονωμένοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ναφθαλένιο, τολουόλιο, βενζόλιο). Στην έξοδο του αντιδραστήρα υπήρχε ένας αέριος χρωματογράφος, με τον οποίο ανιχνεύονταν οι συγκέντρωσεις των υδρογονανθράκων. Όταν οι δοκιμές έλαβαν χώρα με πυρωμένο ολιβίνης, παρατηρήθηκε διάσπαση των αρωματικών υδρογονανθράκων μέχρι και 97%, σε σύγκριση με τον φυδικό ολιβίνης. Πριν και μετά το τέλος των δοκιμών πραγματοποίησε αρκετά μεγάλο αριθμό αναλύσεων με σκοπό τον χαρακτηρισμό των σωματιδίων του πληρωτικού μέσου. Συγκεκριμένα, διεξήχθησαν αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM/EDS), καθώς και με φασματοσκόπιο τύπου Mössbauer. Διαπιστώθηκε μετά το τέλος των αναλύσεων ότι ο ολιβίνης (φρέσκος και πυρωμένος) είναι μη πορώδες υλικό. Η καταλυτική ιδιότητα του πυρωμένου ολιβίνης μάλλον οφείλεται στην παρουσία σιδήρου (Fe III) στην επιφάνεια των σωματιδίων, κάτι που δεν εμφανίζεται στα σωματίδια του φρέσκου ολιβίνης. Παρόλα αυτά οι δοκιμές δεν έδωσαν απαντήσεις για τους ακριβείς μηχανισμούς που ευθύνονται για τις καταλυτικές ιδιότητες του πυρωμένου ολιβίνης.

Οι δοκιμές της Devi αποτέλεσαν τη βάση των πειραμάτων με πυρωμένο ολιβίνης που διεξήχθησαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή. Η ουσιώδης διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι οι δοκιμές έλαβαν χώρα σε πραγματικές συνθήκες αεριοποίησης.

Η Virginie et al [108] διερεύνησε τις καταλυτικές ιδιότητες του εμβαπτισμένου σε σίδηρο ολιβίνης ως προς τη μείωση των πισσών σε ένα μικρό αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης για αεριοποίηση με ατμό. Διαπίστωσε ότι όχι μόνο μειώνει το ποσοστό των πισσών αλλά ταυτόχρονα βελτιώνει την και την ποιότητα του αερίου σύνθεσης.

Ο Świerczyński et al [109] μελέτησε τη συμπεριφορά του ολιβίνης σε νικέλιο ως προς τη μείωση των πισσών στο παραγόμενο αέριο. Τα αποτελέσματα ήταν αρκετά ικανοποιητικά, το βασικό μειονέκτημα όμως του συγκεκριμένου καταλύτη είναι το πολύ μεγάλο κόστος παραγωγής.

Ο Berruoco et al [105] διερεύνησε την επίδραση της θερμοκρασίας και του πληρωτικού μέσου στην ποιότητα του αερίου σύνθεσης και στη συγκέντρωση των παραγόμενων πισσών για δύο διαφορετικά είδη βιομάζας. Τα καύσιμα, αρχικά

επεξεργάστηκαν σε αντιδραστήρα ήπιας πυρόλυσης στους 270 °C. Οι δοκιμές έλαβαν χώρα σε ρευστοποιημένη κλίνη υπό πίεση (5 bar). Παρατηρήθηκε ότι ο δολομίτης παρουσιάζει αρκετά καλές καταλυτικές ιδιότητες για τη μείωση των πισσών.

Ο Koppatz et al [106] διερεύνησε τη συμπεριφορά της χαλαζιακής άμμου και του ολιβίνη σε μια πιλοτική μονάδα συζυγούς ρευστοποιημένης κλίνης για αεριοποίηση βιομάζας με ατμό. Παρατηρήθηκε ότι ολιβίνης μειώνει αισθητά τη συγκέντρωση των πισσών στο παραγόμενο αέριο. Ο Kirnbauer et al [107] μελέτησε την θετική επίδραση της σχηματιζόμενης επίστρωσης, πλούσια σε ασβέστιο, στην επιφάνεια του ολιβίνη ως προς τη μείωση των αρωματικών υδρογονανθράκων. Η επίστρωση ασβεστίου δρα καταλυτικά στην διάσπαση των πισσών και συγχρόνως ενισχύει την παραγωγή των προϊόντων της ελαφρώς εξώθερμης αντίδρασης της μετατόπισης του ατμού (Water Gas Shift Reaction), ως συνέπεια αυτού του γεγονότος στην έξοδο παρατηρήθηκε αυξημένο ποσοστό υδρογόνου και διοξειδίου του άνθρακα.

### 2.3. Αντικείμενο μελέτης της παρούσας διδακτορικής διατριβής

Η αεριοποίηση βιομάζας είναι μια πολλά υποσχόμενη διεργασία, η οποία όταν διεξαχθεί σε αντιδραστήρες ρευστοποιημένων κλινών παρέχει τη δυνατότητα να επιτευχθεί αρκετά μεγάλη αποδόση του παραγόμενου αερίου. Η ανάγκη αύξησης του βαθμού απόδοσης της διεργασίας οδήγησε την επιστημονική κοινότητα και τη βιομηχανία να αναζητεί λύσεις σε ρευστοποιημένες κλίνες ανακυκλοφορίας. Ο συγκεκριμένος τύπος αντιδραστήρα έχει την ικανότητα λειτουργίας σε μεγαλύτερες παροχές καυσίμου σε σχέση με τις αναβράζουσες ρευστοποιημένες κλίνες με μικρή διατομή αντιδραστήρα. Για την επίτευξη της ίδιας παροχής σε μια αναβράζουσα κλίνη απαιτείται μια αρκετά μεγαλύτερη διατομή αντιδραστήρα.

Κατά τη διάρκεια αυτής της διδακτορικής διατριβής θα μελετηθούν διάφορα είδη αγροτικής βιομάζας, συγκεκριμένα υπολείμματα ηλίανθου καθώς και γιατρόφας, αγριαγκινάρας και ιτιάς. Τα δεδομένα για τη συμπεριφορά της γιατρόφας, της αγριαγκινάρας, καθώς και των υπολειμμάτων του ηλίανθου σε αεριοποιητή ρευστοποιημένης κλίνης είναι είτε λιγοστά είτε δεν υπάρχουν (γιατρόφα και αγριαγκινάρα).

Οι πειραματικές δοκιμές θα διεξαχθούν σε μια ατμοσφαιρική ρευστοποιημένη κλίνη με ανακυκλοφορία και το οξειδωτικό μέσο θα είναι άερας. Στις δοκιμές θα διερευνηθεί η συμπεριφορά των καυσίμων για ένα εύρος παροχών και θερμοκρασιών ως προς την ποιότητα του παραγόμενου αερίου, καθώς και την τάση δημιουργίας συσσωματωμάτων. Η τάση έμφανισης συσσωματωμάτων πρόκειται να μελετηθεί σε βάθος αφού αρχικά θα πραγματοποιηθούν δοκιμές εργαστηριακής κλίμακας για την εύρεση θερμοκρασίας τήξης της τέφρας. Εν συνεχεία, οι δοκιμές που θα λάβουν χώρα στην πιλοτική μονάδα θα πραγματοποιηθούν με τρία διαφορετικά πληρωτικά μέσα ώστε να ευρεθεί με ποιο από τα τρία εμφανίζεται μεγαλύτερη τάση συσσωματωμάτων.

Ένα ακόμη πρόβλημα στο οποίο καλείται να συνεισφέρει η παρούσα διδακτορική διατριβή είναι η μείωση της συγκέντρωσης των παραγόμενων πισσών στο αέριο σύνθεσης. Τα τρία πληρωτικά μέσα θα μελετηθούν συγχρόνως εκτός από την τάση

εμφάνισης συσσωματωμάτων και ως προς την ικανότητα μείωσης των αρωματικών υδρογονανθράκων. Τα πληρωτικά μέσα είναι χαλαζιακή άμμος, φυσικός ολιβίνης και πυρωμένος (calcined) ολιβίνης. Η πύρωση του ολιβίνης θα πραγματοποιηθεί σε εργαστηριακό κλίβανο υψηλών θερμοκρασιών.

Στο τέλος όλων των δοκιμών θα συλλεχθούν δείγματα από την κλίνη, τον αγωγό καθόδου, καθώς και από το κάτω μέρος του δεύτερου κυκλώνα ώστε να γίνουν αναλύσεις SEM/EDS, XRF, TGA.



### **3. Πειράματα Αεριοποίησης Αγροτικών Υπολειμμάτων σε Ρευστοποιημένη Κλίνη με Ανακυκλοφορία**

#### **3.1. Εισαγωγή**

Κατά τη διάρκεια της παρούσας διδακτορικής διατριβής διεξήχθη μεγάλος αριθμός πειραμάτων με βιομάζα αγροτικής προέλευσης. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν τα υπολείμματα καρπών ηλίανθου και γιατρόβας μετά την εξαγωγή ελαίου, καθώς και ιτιά και αγριαγκινάρα. Η σειρά πειραμάτων με αγριαγκινάρα παρουσιάζεται και περιγράφεται στο επόμενο κεφάλαιο.

Στο παρόν κεφάλαιο αναλύονται τα πειράματα που έλαβαν χώρα με υπολείμματα καρπών ηλίανθου και γιατρόβας, συγκρινόμενα με αυτά που διεξήχθησαν με ιτιά. Για την εύκολη τροφοδοσία της μονάδας προτού ξεκινήσουν τα πειράματα όλα τα καύσιμα μετατράπηκαν σε πελλέτες. Η μελέτη της συμπεριφοράς των δύο υπολειμμάτων στην αεριοποίηση σε ρευστοποιημένη κλίνη πραγματοποιείται πρώτη για φορά.

Τα υπολείμματα ηλίανθου προμηθεύτηκαν από την ελληνική εταιρεία «ΠΑΥΛΟΣ Ν. ΠΕΤΤΑΣ Α.Β.Ε.Ε», αντιστοίχως αυτά της γιατρόβας εισήχθησαν από τη Μαδαγασκάρη μέσω της εταιρείας «SOABE». Τέλος, η ιτιά παρήχθη στην Πολωνία από το πανεπιστήμιο της Βάρμιας (University of Warmia).

#### **3.2. Μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την επίτευξη των πειραμάτων**

##### **3.2.1. Αναλύσεις ποιότητας καυσίμων**

Για τη σωστή διεξαγωγή των πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν αρκετές αναλύσεις, για την εύρεση της σύστασης των καυσίμων. Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται η προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση για τα τρία καύσιμα.

##### **3.2.2. Αναλύσεις ποιότητας τέφρας**

Διεξήχθη πληθώρα αναλύσεων για τον χαρακτηρισμό της σύστασης και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της τέφρας των καυσίμων. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας τήξης της τέφρας (Ash Fusion Temperature), θερμοβαρυμετρικές αναλύσεις και αναλύσεις με ακτίνες X φθορισμού (X-ray Fluorescence). Για την εκτέλεση αυτών των αναλύσεων παρήχθη τέφρα από το κάθε καύσιμο σε πυριαντήριο υψηλών θερμοκρασιών στους 550 °C για τρεις ώρες. Στον Πίνακα 3.2 φαίνονται τα ανόργανα στοιχεία της

Πίνακας 3.1. Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση καυσίμων

Καύσιμο	Ηλίανθος	Γιατρόφα	Ιτιά
Υγρασία (wt.% a.r.)	8.1	6.1	8.2
<b>Προσεγγιστική Ανάλυση (κ.ο. %, επί ξηρού)</b>			
Πτητικές ενώσεις	78.95	78.95	83.31
Μόνιμος άνθρακας	11.42	12.26	14.3
Τέφρα	9.63	8.79	2.39
<b>Στοιχειακή Ανάλυση (wt.%, dry)</b>			
C	46	47.4	48.6
H	6	7.08	6.63
O	37.31	30.74	39.32
N	0.87	5.68	3
S	0	0.11	0
Cl	0.19	0.2	0.06
<b>Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (MJ/kg)</b>	17	18.19	18.88

τέφρας κάθε καυσίμου. Εν συνεχεία, η **Εικόνα 3.1** δείχνει την ταξινόμηση των τεφρών του κάθε καυσίμου λαμβάνοντας υπόψη τη χημική σύσταση τους [158, 159]. Με βάση τη συγκεκριμένη ταξινόμηση, απαντώνται τέσσερα είδη τέφρα: S, C, CK και K. Τα τρία πρώτα είναι αρκετά εύτηκτα με αποτέλεσμα να δημιουργείται πλειάδα προβλημάτων κατά τη διάρκεια θερμοχημικών διεργασιών, όπως αυτά των συσσωματωμάτων, της εναπόθεσης, της διάβρωσης κ.α. [158, 159].

Πίνακας 3.2. Ανόργανα στοιχεία της τέφρας επι της άνυδρης βιομάζας

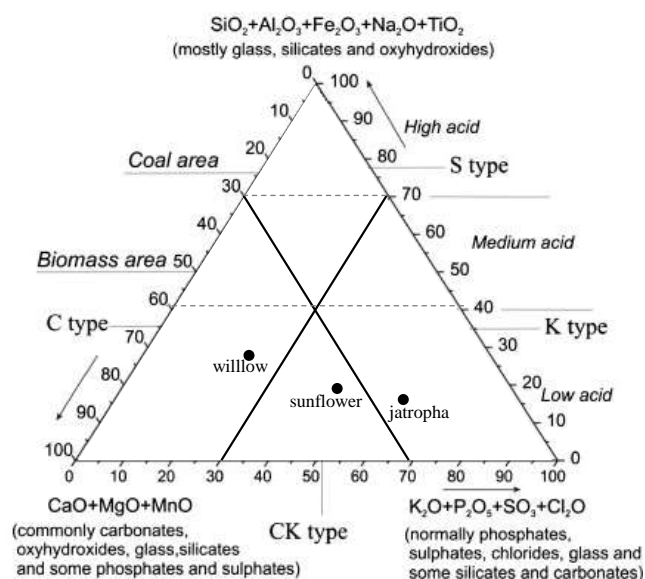
Elemental Ash Analysis (%wt, d.b.)			
	Sunflower	Jatropha	Willow
Al	0.16	0.21	0.07
Ca	0.74	0.49	0.39
Fe	0.01	0.02	0.01
P	0.35	0.34	0.02
K	0.53	1.11	0.08
Mg	0.89	1.02	0.06
Na	0.03	0.03	0
Si	0.25	0.38	0.25
S	0.18	0.17	0.02

Αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν επίσης για το σημείο τήξης των τεφρών, ώστε να υπάρχει μια αρκετά λεπτομερής εικόνα για την ποιότητα τους. Κατά τη διάρκεια της παρούσας δοκιμής επιτυγχάνεται μια ελεγχόμενη τήξη της τέφρας με την εισαγωγή ενός οξειδωτικού μέσου.

Ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας τήξης κάθε τέφρας έλαβε χώρα σε ένα θερμαινόμενο μικροσκόπιο εξοπλισμένο με αυτόματη ανάλυση εικόνας. Η όλη












μεθοδολογία είναι βασισμένη στην θερμο-οπτική ανάλυση. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παρακολουθείται το περίγραμμα του δοκιμίου και χρησιμοποιώντας ενσωματωμένο λογισμικό αξιολογείται το σημείο τήξης της τέφρας. Το αρχικό δοκίμιο που εισάγεται στο πυριαντήριο φέρει κυλινδρικό σχήμα διαμέτρου 3 mm και μήκους 3 mm. Στον Πίνακα 3.3 παρουσιάζονται αποτελέσματα της δοκιμής για τη θερμοκρασία τήξης των τεφρών. Τήξη τέφρας εμφανίστηκε μόνο στην περίπτωση της Ιτιάς, και συγκεκριμένα η παραμόρφωση του σχήματος του δοκιμίου ξεκίνησε στους 1244 °C.



Εικόνα 3.1. Ταξινόμηση των τεφρών των καυσίμων

Πίνακας 3.3. Δοκιμή για θερμοκρασία τήξης της τέφρας των καυσίμων

Fuel	Deformation temp. [°C]	Hemisphere temp. [°C]	Flow temp. [°C]
Willow	 1244	 1266	 1290
Sunflower	 *	 *	 *
Jatropha	 *	 *	 *

\* Δεν παρατηρήθηκε κάποια μεταβολή στο δοκίμιο

### 3.2.3. Πληρωτικά μέσα

Κατά τη διάρκεια της συγκεκριμένης πειραματικής σειράς χρησιμοποιήθηκαν ως πληρωτικά μέσα, ολιβίνης και πυριτική άμμος [9]. Ο ολιβίνης προήλθε από την Τουρκία και για την ακρίβεια προμηθεύτηκε από την εταιρεία Eryas Mining GmbH. Είναι πυριτούχο ορυκτό, περιέχει άτομα οξυγόνου σε εξαγωνική δομή και έχει πυκνότητα  $3200 \text{ kg/m}^3$ . Στη σύστασή του περιέχονται κατιόντα μαγνησίου και σιδήρου ενσωματωμένα σε πυριτούχο τετράεδρο [9, 42, 161, 223]. Η ένωση μαγνησίου με πυρίτιο ονομάζεται φορστερίτης, ενώ αντιστοίχως αυτή με το σίδηρο φαγιαλίτης. Ο χημικός τύπος του ολιβίνης είναι  $(\text{Mg}_x, \text{Fe}_{1-x})_2\text{SiO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Το εμβαδόν επιφανείας του ολιβίνης είναι σχετικά μικρό και η σκληρότητα του αρκετά μεγάλη, κάτι που ως καθιστά κατάλληλο για εφαρμογές σε ρευστοποιημένες κλίνες.

Η πυριτική άμμος ανήκει και αυτή (όπως ο ολιβίνης) στην οικογένεια των πυριτούχων ορυκτών. Στη σύσταση της κυρίαρχη ένωση είναι το διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ), ενώ η πυκνότητά της είναι λίγο μικρότερη από αυτή του ολιβίνης,  $2600 \text{ kg/m}^3$ . Η πυριτική άμμος ή χαλαζίας είναι η σταθερή μορφή διοξειδίου του πυριτίου σε ατμοσφαιρικές συνθήκες και η δομή του αποτελείται από τετραεδρική γωνία καταμερισμού  $\text{SiO}_4$  στην οποία κάθε άτομο οξυγόνου είναι συνδεδεμένο με δύο άτομα πυριτίου και αντιστοίχως κάθε άτομο πυριτίου περιβάλλεται από τέσσερα άτομα οξυγόνου. Λόγω της διαθεσιμότητάς του είναι μια αρκετά φτηνή πρώτη ύλη για την κατασκευή υαλικών ειδών, ηλεκτρικών ειδών κ.α.

Προκειμένου να εισαχθεί στην πειραματική μονάδα το επιθυμητό εύρος κοκκομετρίας των πληρωτικών μέσων, πραγματοποιήθηκε κοσκίνισμα με εργαστηριακό τάρακτρο. Στο τέλος της διαδικασίας και για τα δύο αδρανή υλικά επιλέχθηκε το εύρος  $350 - 500 \mu\text{m}$ . Η αρχική μάζα του αδρανούς υλικού σε κάθε πείραμα ήταν  $7 \text{ kg}$ .

## 3.3. Αποτελέσματα

### 3.3.1. Επίδραση της θερμοκρασίας και του αδρανούς υλικού στη σύνθεση του παραγόμενου αερίου

Στον Πίνακα 3.4 εμφανίζονται τα πειραματικά αποτελέσματα. Για την εφικτή σύγκριση των αποτελεσμάτων, η σύνθεση του αερίου παρουσιάζεται άνευ του ποσοστού αζώτου (nitrogen free basis). Η σύσταση του παραγόμενου αερίου είχε αρκετές διαφοροποιήσεις μεταξύ των τριών καυσίμων. Παρατηρώντας τον συγκεντρωτικό Πίνακα 3.4 η μέση συγκέντρωση υδρογόνου είναι υψηλότερη στους  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  σε σχέση με αυτή στους  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  σε όλες τις περιπτώσεις. Η μέγιστη σύσταση  $\text{H}_2$  παρατηρείται όταν ο ηλίανθος χρησιμοποιείται ως καύσιμο με ολιβίνη ως

Πίνακας 3.4. Αποτελέσματα από τα πειράματα αεριοποίησης

Test	A		B		C		D		E		F	
Condition	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Fuel	sunflower		sunflower		jatropha		jatropha		willow		willow	
Bed material	Olivine		Quartz		Olivine		Quartz		Olivine		Quartz	
Feeding rate [kg/h]	6.8		6.8		7.8		7.8		8.0		8.0	
Incoming ash [kg/h]	0.63		0.63		0.65		0.65		0.19		0.19	
steady state [h]	8	7	4	7	6	6	7	7	7	7	6	8
Gasifier temperature [°C]	750	800	750	800	750	800	750	800	750	800	750	800
Gasification medium	air		air		air		air		air		air	
Air flow [m <sub>N</sub> <sup>3</sup> /h]	7.8	7.8	7.8	7.8	11.4	11.4	11.4	11.4	11.22	11.22	11.22	11.22
<i>u<sub>s</sub></i> before fuel feeding	1.1	1.5	1.1	1.5	1.6	2.1	1.6	2.1	1.64	2.15	1.64	2.15
<i>u<sub>s</sub></i> after fuel feeding	3.2	3.5	3	3.2	3.6	4.3	3.7	4.0	4.0	4.6	3.8	4.3
Equivalence ratio [λ or ER]	0.3		0.3		0.3		0.3		0.3		0.3	
<b>Gas composition [vol. %<sub>d.b</sub>]</b>	<b>Nitrogen Free</b>											
H <sub>2</sub>	26.8	28.6	27.1	28.4	22.8	26.5	22.6	25.2	23.6	25.5	21.8	22.4
CO <sub>2</sub>	35.1	29.9	34.2	29.8	32.1	30.2	31.3	28.7	34.8	30.3	37.7	35.2
CO	29.4	33.1	29.3	36	25.2	34.2	32.2	36.9	29.5	35.1	31.7	33.7
CH <sub>4</sub>	8.6	8.2	9.4	8.4	8.1	6.8	8.0	8.4	8.5	7.8	9.4	8.7
<b>Tar content [g/m<sub>N</sub><sup>3</sup>]</b>	<b>9.5</b>	<b>2.6</b>	<b>10.8</b>	<b>4.8</b>	<b>4.5</b>	<b>3.5</b>	<b>7.6</b>	<b>4.8</b>	<b>5.3</b>	<b>2.2</b>	<b>6.8</b>	<b>3</b>
Water content [kg/h]	1.7	1.4	2.1	1.8	3.4	3.2	3.3	3	1.6	1.5	2.2	1.6
H in moisture of fuel [kg/h]	0.07	0.07	0.07	0.07	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.07	0.07	0.07
H in fuel (d.b) [kg/h]	0.32	0.32	0.32	0.32	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.36	0.36	0.36
H in tar/Incoming H <sub>2</sub> [%]	2.7	0.6	2.9	1.3	1.05	0.9	1.7	1.4	1.6	0.75	1.7	0.85
C in tar/ Incoming C [%]	4.8	1.1	5.1	2.2	1.9	1.7	3.1	2.5	2.4	1.08	2.53	1.3
C in fly ash/Incoming C [%]	14.7	10.3	15	8.7	17.8	11.6	14.2	8.8	14.3	8.5	3.3	2.5
Fly ash from 2 <sup>nd</sup> cyclone [ kg]	1.65		2.53		3.2		3.45		1.35		1.82	
<b>CCE [%]</b>	<b>80.1</b>	<b>88.5</b>	<b>67.2</b>	<b>72.3</b>	<b>75</b>	<b>78.1</b>	<b>75</b>	<b>77.5</b>	<b>78</b>	<b>83</b>	<b>78</b>	<b>84</b>
LHV [MJ/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	3.65	4.2	3.4	3.5	2.6	3.0	2.46	2.6	3.3	3.7	3.2	3.7
CGE [%]	70	86	50	60	65	74	63	72	74.6	86.5	62	69
Product gas [m <sub>N</sub> <sup>3</sup> /h]	14.87	15.61	13.86	14.34	16.83	18.31	17.49	18.04	18.57	19.28	16.59	16.74

πληρωτικό υλικό. Το ποσοστό του υδρογόνου στην περίπτωση αυτή είναι 28.6 %, ενώ για τη γιατρόφα 26.5 %. Και οι δύο τιμές είναι μεγαλύτερες σε σχέση με την αντίστοιχη της ιτιάς (25.5 %) για τις ίδιες συνθήκες (θερμοκρασία και πληρωτικό υλικό).

Στις περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκε χαλαζιακή άμμος ως αδρανές υλικό χαμηλότερες συγκεντρώσεις  $H_2$  ανιχνεύθηκαν. Συγκεκριμένα, το ποσοστό του  $H_2$  για τον ηλιάνθο και τη γιατρόφα στους 800 °C είναι 28.4 % και 25.2 %, αντίστοιχα. Στους 750 °C, η μέγιστη παραγωγή  $H_2$  παρατηρήθηκε από τον ηλιάνθο με χαλαζιακή άμμο σαν πληρωτικό υλικό και η χειρότερη από την ιτιά (21.8 %) για το ίδιο αδρανές υλικό. Το ποσοστό για τη γιατρόφα με ολιβίνη ήταν 22.8 % και με χαλαζιακή άμμο 22.6 %.

Σε όλες τις δοκιμές, υπήρχε παραγωγή νερού ( $H_2O$ ) (όπως και αναμενόταν) σύμφωνα με τη διεργασία αεριοποίησης. Η σύσταση του νερού στην έξοδο ισούται με 3-6 φορές το άθροισμα των παροχών εισόδου του  $H_2$  μέσω του καυσίμου (καθαρή σύσταση σε υδρογόνο και υγρασία) και της υγρασίας του αέρα. Η αύξηση της θερμοκρασίας της διεργασίας από 750 °C σε 800 °C συνετέλεσε στη μείωση της παραγόμενης υγρασίας.

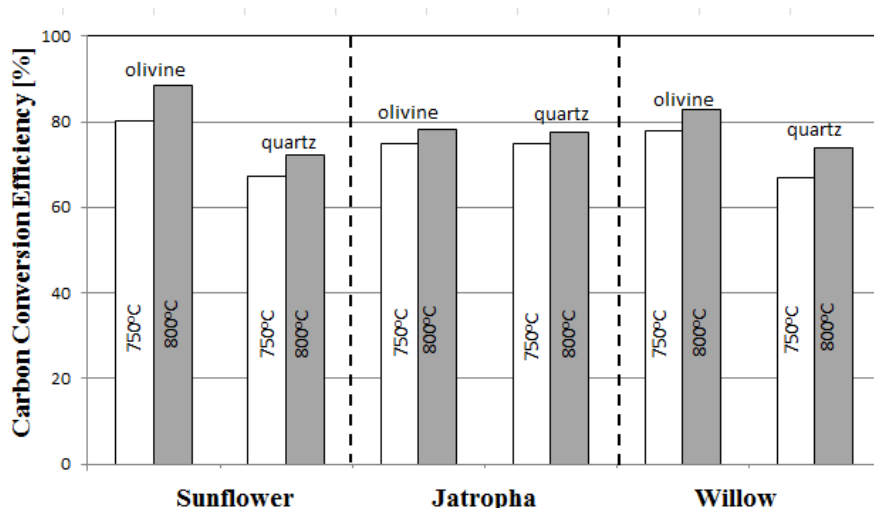
Το μονοξείδιο του άνθρακα ( $CO$ ) είναι ένα ακόμη κύριο προϊόν της αεριοποίησης και συγκεκριμένα όταν η διεργασία ο λόγος  $H_2/CO$  χρησιμοποιείται αρκετά συχνά, ειδικά όταν το αέριο σύνθεσης πρόκειται να αξιοποιηθεί για την παραγωγή βιοκαυσίμων, για να δείξει τη συσχέτιση μεταξύ της περιεκτικότητας των δύο αερίων. Στους 750 °C η μέση τιμή του κλάσματος για τον ηλιάνθο, τη γιατρόφα και την ιτιά είναι 0.91, 0.80 και 0.74 αντίστοιχα, ενώ στους 800 °C μειώνεται σε 0.83, 0.73 και 0.71. Η παραγωγή  $CO$  στην περίπτωση της γιατρόφας ήταν αξιοσημείωτη, αφού η συγκέντρωση στους 800 °C με ολιβίνη ήταν 34.2 % ενώ αντιστοίχως με χαλαζιακή άμμο 36.9 %. Παρατηρήθηκε ότι σε κάθε ένα από τα δύο θερμοκρασιακά επίπεδα, ο λόγος  $H_2/CO$  είναι μεγαλύτερος όταν χρησιμοποιείται ολιβίνης ως αδρανές υλικό. Οι αποδόσεις των καυσίμων θα μπορούσαν να είναι καλύτερες σε αρκετές περιπτώσεις. Το συμπέρασμα αυτό εξάγεται από το γεγονός ότι η ιπτάμενη τέφρα περιείχε υψηλό ποσοστό άνθρακα με αποτέλεσμα το εξανθράκωμα που παρέμενε εντός του αντιδραστήρα να αεριοποιηθεί με λόγο αέρα καύσης στιγμιαία μεγαλύτερο από 0,3. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η αεριοποίηση της γιατρόφας με ολιβίνη.

Οι συγκεντρώσεις του μεθανίου ( $CH_4$ ) και του διοξειδίου του άνθρακα ( $CO_2$ ) τείνουν να μειώνονται με αύξηση της θερμοκρασίας. Όπως παρατηρήθηκε, στις χαμηλές θερμοκρασίες, η παραγωγή  $CO_2$  ευνοείται σε σχέση με τις υψηλότερες. Αυτό οφείλεται κυρίως από το γεγονός ότι η αντίδραση μετατόπισης ατμού (Water Gas Shift) είναι ελαφρώς εξώθερμη, δηλαδή ευνοούνται τα παράγωγα της αντίδρασης ( $H_2$  και  $CO_2$ ). Ένας άλλος λόγος είναι ο παρασυρμός του εξανθρακώματος έξω από τη ρευστοποιημένη κλίση, με συνέπεια (όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως) να αυξάνεται στιγμιαία το  $\lambda$  της διεργασίας. Στο συγκεντρωτικό πίνακα φαίνεται η ποσότητα του εξανθρακώματος που παρασύρθηκε έξω από τον αντιδραστήρα με την ιπτάμενη τέφρα. Οι χαμηλότερες εκπομπές  $CO_2$  σημειώθηκαν με ολιβίνη ως αδρανές υλικό κατά την αεριοποίηση του ηλιάνθου στους 800 °C (29.9 %), ποσοστό πολύ

κοντινό με αυτό της γιατρόφας κάτω από τις ίδιες συνθήκες (30.2 %). Οι εκπομπές CO<sub>2</sub> με γιατρόφα και χαλαζιακή άμμο είναι επίσης οι χαμηλότερες ανάμεσα σε όλα τα καύσιμα, τόσο στους 750 όσο και στους 800 °C, με ποσοστά 31.3 και 28.7 % αντίστοιχα. Αυτή η αλλαγή στη σύνθεση του αερίου μεταξύ ολιβίνη και χαλαζιακής άμμου οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην αντίδραση μετατόπισης (CO shift reaction). Από τη βιβλιογραφία προκύπτει ότι ο σίδηρος (Fe) δρα σαν καταλύτης για τη συγκεκριμένη αντίδραση (Rauch, Hofbauer et al. 2004; Devi 2005). Η διαφορετική συμπεριφορά των αερίων που παρήχθησαν στις χαμηλές θερμοκρασίες μπορεί να αποδοθεί στη διακύμανση του ρυθμού αντίδρασης του εξανθρακώματος, ενώ στις υψηλότερες θερμοκρασίες στην αναμόρφωση βαρύτερων μοριακών ενώσεων (Orfão, Antunes et al. 1999).

### 3.3.2. Ποσοστό μετατροπής του άνθρακα (Carbon Conversion Efficiency, *CCE* %), απόδοση ψυχρού αερίου (Cold Gas Efficiency, *CGE*) και η κατώτερη θερμογόνο δύναμη (Low Heating Value, *LHV*) του παραγόμενου αερίου

Οι συνθήκες διεξαγωγής της διεργασίας παίζουν καθοριστικό ρόλο τόσο στα *CCE* % και *CGE* %, όσο και στο *LHV*. Αύξηση της θερμοκρασίας της αεριοποίησης ενισχύει την παραγωγή του αερίου σύνθεσης. Στην **Εικόνα 3.2** παρουσιάζονται τα *CCE* % για όλες τις σταθερές συνθήκες των έξι πειραμάτων.



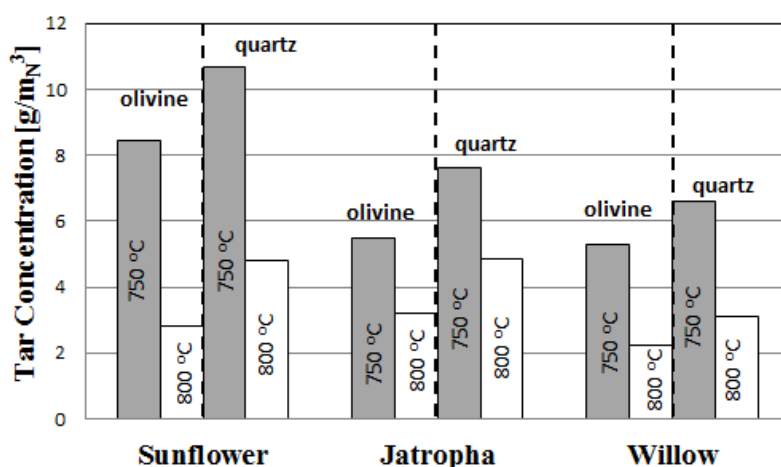
**Εικόνα 3.2:** Μετατροπή άνθρακα στην αέρια φάση (%)

Παρατηρώντας τον συγκεντρωτικό Πίνακα 3.4 είναι εμφανές πως αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε βελτίωση και των τριών μεγεθών. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν βρίσκονται σε συμφωνία και με άλλες ερευνητικές εργασίες [154, 177]. Τα καλύτερα αποτελέσματα εμφανίζονται κατά την αεριοποίηση των υπολειμμάτων ηλίανθου με ολιβίνη. Μεταξύ των δύο πληρωτικών μέσων, ο ολιβίνης παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά σε σύγκριση με τη χαλαζιακή άμμο στην κατανομή των συστατικών του παραγόμενου αερίου. Αυτό οφείλεται κυρίως στις καταλυτικές του ιδιότητες [42].

Μεγάλη σημασία στη μετατροπή του άνθρακα στην αέρια φάση κατέχει η επιφανειακή ταχύτητα του οξειδωτικού μέσου, πράγμα που επηρεάζει και την απόδοση του ψυχρού αερίου. Ο συγκεντρωτικός πίνακας δείχνει πως ο χαμηλός λόγος ( $u_{s,after}/u_{s,before}$ ) της επιφανειακής ταχύτητας του ρευστού μετά την τροφοδοσία της βιομάζας προς την αντίστοιχη πριν την εισαγωγή του καυσίμου οδηγεί σε μικρή παραγόμενη ποσότητα αερίου.

### 3.3.3. Παράμετροι συνθηκών αεριοποίησης για το σχηματισμό/ μείωση των πισσών

Οι πίσσες συλλέγονται κάθε δύο ώρες με τη βοήθεια της πρότυπης δειγματοληψίας CEN BT/TF 143 (Tar protocol). Η συλλογή πραγματοποιήθηκε για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια του πειράματος. Το **Εικόνα 3.3** παρουσιάζει τις συγκεντρώσεις πισσών που προέκυψαν από τα έξι πειράματα. Η αύξηση της θερμοκρασίας της διεργασίας οδήγησε σε μείωση των επιπέδων των πισσών για όλα τα καύσιμα. Η χαμηλότερη συγκέντρωση πισσών στο αέριο σύνθεσης εμφανίστηκε στην ιτιά με ολιβίνη ως αδρανές υλικό στους 800 °C ( $2.2 \text{ g/m}_N^3$ ), ενώ αντιστοίχως η υψηλότερη στο πείραμα κατά το οποίο αεριοποιήθηκε ηλίανθος με πληρωτικό μέσο τη χαλαζιακή άμμο στους 750 °C ( $10.8 \text{ g/m}_N^3$ ). Για τον επαρκή προσδιορισμό των ποσοστών υδρογόνου και άνθρακα έγινε η υπόθεση ότι ο χημικός τύπος των αρωματικών υδρογονανθράκων είναι  $C_nH_n$ . Τα υπολογίσιμα ποσοστά των δύο στοιχείων φαίνονται στον συγκεντρωτικό πίνακα.



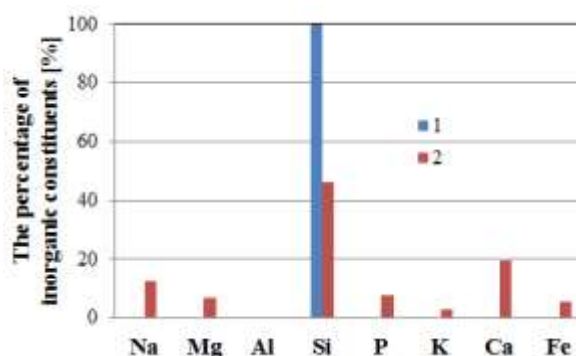
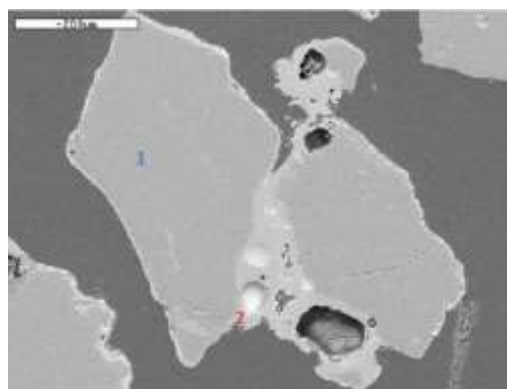
**Εικόνα 3.3:** Συγκέντρωση πισσών στο αέριο σύνθεσης

### 3.3.4. Ανόργανα συστατικά (τέφρα ή πληρωτικό μέσο)

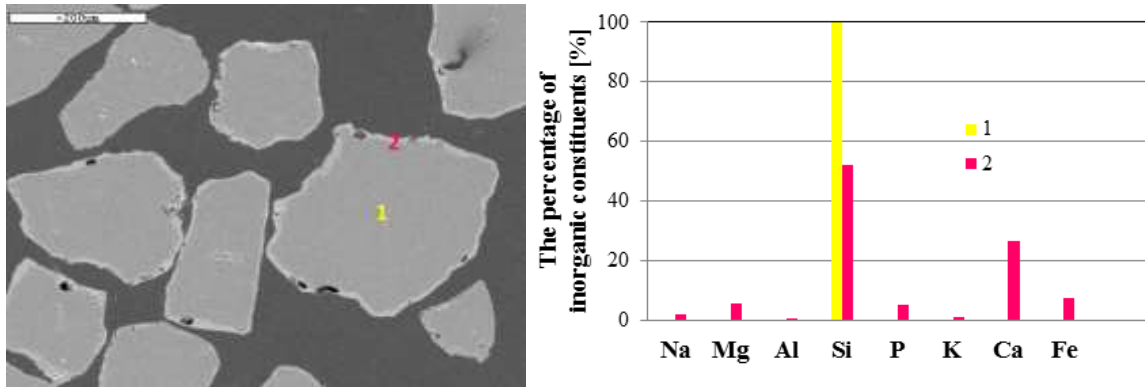
Τα ανόργανα συστατικά της τέφρας εισέρχονται στον αντιδραστήρα μαζί με το οργανικό ποσοστό της καύσιμης ύλης. Παρά το γεγονός ότι δε συμμετέχουν άμεσα στην παραγωγή του αερίου σύνθεσης κατά τη διάρκεια των αντιδράσεων αεριοποίησης, διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στη διεργασία. Η θερμοκρασία λειτουργίας του αντιδραστήρα οριοθετείται ώστε να αποφεύγεται η δημιουργία συσσωματωμάτων σε συνέπεια την απορυστοποίηση των σωματιδίων της κλίνης. Στον Πίνακα 3.2 φαίνεται η συγκέντρωση των ανόργανων συστατικών της τέφρας, από φασματοσκοπία φθορισμού με ακτίνες X.

Μετά το τέλος όλων των πειραμάτων, ο αντιδραστήρας ψύχθηκε εισάγοντας ροή αζώτου. Εν συνεχεία, συλλέχθη υλικό από το κάτω μέρος του αγωγού ανόδου, το δεύτερο κυκλώνα και το κάτω μέρος του αγωγού καθόδου. Τα δείγματα αναλύθηκαν με τη βοήθεια ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM/EDS). Κάποια από τα πιο αντιπροσωπευτικά δείγματα που αναλύθηκαν με SEM, παρουσιάζονται στις ακόλουθες παραγράφους. Συνάμα διεξήχθησαν αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και στα αρχικά πληρωτικά μέσα πριν την εισαγωγή τους στην ρευστοποιημένη κλίνη.

Το συμπέρασμα που προέκυψε από τις αναλύσεις ήταν ότι η σύσταση στο κέντρο των σωματιδίων της χαλαζιακής άμμου παρέμεινε αναλλοίωτη μετά από 15 ώρες πειραμάτων. Αντίθετα, παρατηρήθηκε ότι η σύσταση στο κέντρο των σωματιδίων του ολιβίνη άλλαξε, καθώς κάλιο (K) εντοπίστηκε στο εσωτερικό τους. Ρωγμές στην επιφάνεια των σωματιδίων συνετέλεσαν στη μεταφορά αυτή. Οι αναλύσεις SEM υποδεικνύουν επίσης το σχηματισμό μικρών συσσωματωμάτων μεταξύ κόκκων χαλαζιακής άμμου και ασβεστίου (Ca) που περιέχεται στην τέφρα. Όπως φαίνεται, ένα στρώμα ασβεστίου σχηματίστηκε στην εξωτερική επιφάνεια των κόκκων. Ο σχηματισμός των στρωμάτων ασβεστίου ήταν πολύ πιο εμφανής στην περίπτωση του ηλιάνθου, κάτι που μπορεί να αποδοθεί στο μεγαλύτερο περιεχόμενο του καυσίμου σε ασβέστιο. Τα μικρά αυτά συσσωματώματα ευνοήθηκαν και εξαιτίας των υψηλών συγκεντρώσεων πυριτίου, καλίου και ασβεστίου στην τέφρα του ηλιάνθου, καθώς γενικότερα η πυριτούχα και αλκαλική τέφρα μπορεί να λιώσει σε υψηλές θερμοκρασίες, εγκλωβίζοντας κόκκους αδρανούς υλικού [78].



Εικόνα 3.4: SEM/EDS σωματιδίων χαλαζιακής άμμου με υπολείμματα ηλιάνθου

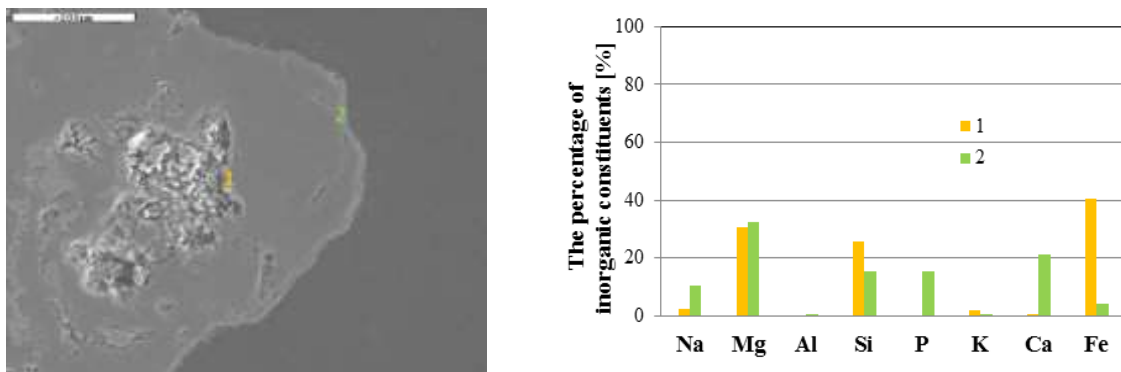


**Εικόνα 3.5:** SEM/EDS σωματιδίων χαλαζιακής άμμου μετά από 14 ώρες πειράματος με υπολείμματα γιατρόφας

Στην **Εικόνα 3.4** φαίνονται συσσωματώματα που δημιουργήθηκαν κατά την αεριοποίηση των υπολειμμάτων του ηλίανθου με χαλαζιακή άμμο. Στην **Εικόνα 3.5** παρουσιάζεται μια φωτογραφία SEM των σωματιδίων χαλαζιακής άμμου μετά από 12 ώρες διεργασίας με καύσιμη ύλη τη γιατρόφα.

Στα διαγράμματα που έχουν επισυναφθεί φαίνεται η ανάλυση EDS στα σημεία ( 1,2), στην οποία είναι ορατή η μεταφορά του καλίου στο εσωτερικό των σωματιδίων ολιβίνη. Το ίδιο επαναλαμβάνεται και στο πείραμα που διεξήχθη με ολιβίνη και ηλίανθο (**Εικόνα 3.6**). Εκτός από τα δείγματα που συλλέχθηκαν κατά το τέλος της πειραματικής δράσης, επίσης υπήρξε συλλογή ιπτάμενης τέφρας από το δεύτερο κυκλώνα. Εν συνεχεία, τα δείγματα ζυγίστηκαν σε εργαστηριακό ζυγό (ακρίβειας 0.1 g) και αναλύθηκαν σε θερμοζυγό και φασματοσκόπιο φθορισμού ακτίνων X. Οι συγκεκριμένες αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με σκοπό να εκτιμηθεί η κατάληξη των ανόργανων συστατικών που εισήλθαν (ως τέφρα του καυσίμου και συστατικά του πληρωτικού μέσου) στον αντιδραστήρα και περιέχονται στην ιπτάμενη τέφρα που απομακρύνθηκε από αυτόν.

Ο Πίνακας 3.5 παρουσιάζει την συγκέντρωση των βασικών ανόργανων συστατικών στην ιπτάμενη τέφρα, ενώ ο Πίνακας 3.6 τον ποσοστιαίο λόγο της μάζας κάθε ανόργανου συστατικού στην ιπτάμενη τέφρα που συλλέχθηκε προς την συνολική του εισερχόμενη μάζα καυσίμου.



**Εικόνα 3.6:** SEM/EDS σωματιδίων ολιβίνη μετά από 15 ώρες πειράματος αεριοποίησης με υπολείμματα ηλίανθου



Πίνακας 3.5. Συγκέντρωση ανόργανων συστατικών στη συλλεχθείσα ιπτάμενη τέφρα

Test	A	B	C	D	E	F
<b>Fuel</b>	Sunflower	Sunflower	Jatropha	Jatropha	Willow	Willow
<b>Bed material</b>	Olivine	Quartz	Olivine	Quartz	Olivine	Quartz
<b>% of element in fly ash</b>						
<b>Al</b>	1.2	2.14	1.27	1.36	1.05	1.3
<b>Ca</b>	10.1	11.67	7.83	6.31	13.4	14.62
<b>Fe</b>	2.06	0.63	2.51	0.62	1.95	0.52
<b>P</b>	3.59	4.57	6.35	5.84	0.03	0.04
<b>K</b>	6.61	7.85	13.3	14.88	3.2	4.6
<b>Mg</b>	16.03	12.76	16.93	12.83	16.42	12.34
<b>Na</b>	0.18	0.35	0.17	0.18	0.06	0.08
<b>Si</b>	7.85	5.69	5.43	7.58	7.21	6.35
<b>S</b>	2.02	2.98	1.56	1.71	0.03	0.05

Na και S συγκεντρώνονται μέσα στον αντιδραστήρα, επιπρόσθετα στην αρχική ποσότητα του αρχικού πληρωτικού μέσου. Οι αναλύσεις SEM/EDS επιβεβαιώνουν πως ένα ποσοστό των K και Ca δεσμεύθηκε από το υλικό της κλίνης, αν και το μεγαλύτερο ποσοστό της τέφρας ήταν ελεύθερο εντός του αντιδραστήρα, σε ανάμιξη με αυτό. Το ποσοστό των Al και S στην ιπτάμενη τέφρα συγκρινόμενο ως προς την είσοδο των συγκεκριμένων συστατικών είναι γενικά υψηλότερο σε σχέση με τα K, Ca, P και Na. Το μέσο ποσοστό των 4 αυτών ανόργανων είναι 25.9 %, 33.4 %, 46.3 % και 30.6 %, αντίστοιχα. Σχετικά με τα ποσοστά των Fe, Mg και Si στην ιπτάμενη τέφρα προς το συνολικό τους ποσοστό, υπολογίστηκαν αποτελέσματα μεγαλύτερα του 100 %. Κάτι τέτοιο είναι απόλυτα δικαιολογημένο αν αναλογιστούμε πως κόκκοι αδρανούς υλικού παρασύρονται εκτός του αντιδραστήρα. Ο ολιβίνης αποτελείται από Fe, Mg και Si, ενώ το τελευταίο είναι το μοναδικό, σχεδόν, συστατικό της χαλαζιακής άμμου (σε ποσοστό >99% κ.β.).

Πίνακας 3.6. Ποσοστό κάθε ανόργανου στοιχείου υπήρχε στην ιπτάμενη τέφρα προς το ποσοστό του κάθε στοιχείου που εισήλθε στον αντιδραστήρα μέσω της τέφρας του καυσίμου.

Test	A	B	C	D	E	F
<b>Fuel</b>	Sunflower	Sunflower	Jatropha	Jatropha	Willow	Willow
<b>Bed material</b>	Olivine	Quartz	Olivine	Quartz	Olivine	Quartz
<b>% of element fate in fly ash</b>						
<b>Al</b>	41.4	57.1	46.4	32.1	51.1	50.0
<b>Ca</b>	18.3	33.3	37.1	25.2	53.1	33.2
<b>Fe<sup>iii</sup></b>	123.5	11.3	226.7	33.3	105.1	33.5
<b>P</b>	15.6	24.8	82.8	62.1	0.0	0.0
<b>K</b>	28.5	30.3	30.1	27.1	21.1	18.1
<b>Na</b>	22.2	42.9	28.6	28.9	0.0	0.0
<b>Si<sup>iv</sup></b>	130.0	170.0	162.5	183.3	102.7	118.5
<b>S</b>	48.4	78.3	68.2	47.8	42.0	37.5

<sup>i</sup> due to Fe content in olivine<sup>ii</sup> due to Si content in both quartz and olivine

### 3.4. Συμπεράσματα

Στην περίπτωση που το βιοκαύσιμο προέρχεται από υπολείμματα μετά την εξαγωγή ελαίων, παρατηρείται μεγαλύτερη παραγωγή υδρογόνου από αυτή της ιτιάς. Η συγκέντρωση των πισσών σε όλα τα πειράματα ήταν υψηλότερη για τα αγροτικά υπολείμματα, με μεγαλύτερη για την περίπτωση των υπολειμμάτων ηλίανθου με χαλαζιακή άμμο ( $10.8 \text{ g/mN}^3$ ).

Σε όλα τα πειράματα που διεξήχθησαν με αγροτικά υπολείμματα και ολιβίνη ως αδρανές υλικό παρατηρήθηκε μεταφορά καλίου από τα ανόργανα της τέφρας των καυσίμων προς το εσωτερικό των σωματιδίων του ολιβίνης. Αυτό το φαινόμενο καταγράφηκε για πρώτη φορά. Αντιθέτως, στα πειράματα με χαλαζιακή άμμο μετά το τέλος των δοκιμών παρατηρήθηκε δημιουργία εξωτερικού στρώματος πλούσιου σε κάλιο και ασβέστιο. Περαιτέρω δοκιμές θα μπορούσαν να διεξαχθούν με στόχο τις καταλυτικές ιδιότητες ως προς τη μείωση των πισσών της χρησιμοποιούμενης άμμου με την εξωτερική επίστρωση καλίου – ασβεστίου.

## 4. Επίλυση προβλημάτων που εμφανίζονται με τη χρήση της αγριαγκινάρας σε αεριοποιητές ρευστοποιημένης κλίνης λόγω συσσωματωμάτων

### 4.1. Εισαγωγή

Η αεριοποίηση βιομάζας είναι το πρώτο βήμα για τη μετατροπή της σε αέριο σύνθεση και εν συνεχεία σε βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς [156]. Αν και η αξιοποίηση της αγροτικής βιομάζας θεωρείται αρκετά υποσχόμενη, υπάρχουν ακόμη πολλά τεχνικά ζητήματα που πρέπει να επιλυθούν, όπως τα προβλήματα που προκύπτουν από το χαμηλό σημείο τήξης της τέφρας (ειδικά σε ρευστοποιημένες κλίνες).

Η *Cynara Cardunculus* γνωστή και ως αγριαγκινάρα ανήκει στην τάξη των φυτών *aster Astaraceae* και θεωρείται ως μια ενεργειακή καλλιέργεια πολλά υποσχόμενη για θερμοχημικές διεργασίες [156]. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την άναρχη αντικατάσταση υφιστάμενων καλλιεργούμενων φυτών στην περιοχή της Μεσογείου με την αγριαγκινάρα.

Η αγριαγκινάρα είναι πολυετές φυτό, ικανό να αναπτυχθεί σε κλίμακα όπως το μεσογειακό που χαρακτηρίζεται από ξηρά και θερμά καλοκαίρια. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες της αγριαγκινάρας είναι τα χημικά χαρακτηριστικά του εδάφους, τα λιπάσματα που χρησιμοποιούνται, η μέθοδος συγκομιδής και οι διαφορετικές κλιματικές συνθήκες. Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των καλλιεργειών αγριαγκινάρας είναι οι μικρές ανάγκες άρδευσης του φυτού, με συνέπεια το κόστος της καλλιέργειάς της να είναι αρκετά χαμηλότερο, σε σύγκριση με άλλες καλλιέργειες [183].

Το ύψος του φυτού μπορεί να φτάσει ως τα 2 m, ανάλογα με τις κλιματικές συνθήκες και την ποιότητα του εδάφους. Ο αναπαραγωγικός κύκλος ολοκληρώνεται κατά τη διάρκεια της καλοκαιρινής περιόδου. Εν συνεχεία, η συγκομιδή ξεκινά τον Αύγουστο ώστε να επιτυγχάνεται και η ταυτόχρονη ξήρανση ενός μέρους. Ως αποτέλεσμα αυτής της μερικής ξήρανσης, η καλλιέργεια μετατρέπεται σε υψηλής απόδοσης στερεό βιοκαύσιμο [134, 135, 139, 188].

Η αγριαγκινάρα μπορεί να έχει όμως και αρκετά αρνητικές επιπτώσεις στον τοπικό αγροτικό κλάδο, κυρίως όταν οι αγρότες αποφασίζουν να αντικαταστήσουν αδιακρίτως τις υφιστάμενες καλλιέργειες με την αγριαγκινάρα. Το συγκεκριμένο φυτό έχει χαρακτηριστεί εδώ και πολλά χρόνια από γεωπόνους επιστήμονες ως φυτικό παράσιτο με φοβερή χωροκατακτητική ικανότητα [190]. Αυτό οφείλεται κυρίως στην μεγάλη ανάπτυξη της ρίζας του φυτού κατά την πολυετή καλλιέργεια του, η οποία εισχωρεί μέχρι και 8 m κάτω από την επιφάνεια του εδάφους, οδηγώντας τους αγρότες ακόμα και στη χρήση σκαπτικών μηχανημάτων (μπουλντόζα) για την επιτυχή καταστροφή του φυτού [190, 191].

Οι αγρότες θα πρέπει να λαμβάνουν υπόψη όλες τις παραπάνω συνιστώσες πριν αποφασίσουν να καλλιεργήσουν το συγκεκριμένο φυτό λόγω των χρηματικών οφελών που μπορεί να έχουν. Η καλλιέργεια της αγριαγκινάρας θα έπρεπε να λαμβάνει χώρα μόνο σε μη αρδευόμενες περιοχές με έδαφος χαμηλής ποιότητας [190]. Στο παρόν κεφάλαιο αναφέρονται τα προβλήματα που προέκυψαν (όπως η δημιουργία συσσωματωμάτων) με τη χρήση αγριαγκινάρας σε δύο διαφορετικές πειραματικές σειρές και ο τρόπος επίλυσης τους. Οι δύο πειραματικές σειρές διεξήχθησαν στις ρευστοποιημένες κλίνες ανακυκλοφορίας του ΕΚΕΤΑ και του πανεπιστημίου του Ντελφτ (TU Delft).

## 4.2. Μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την επίτευξη των πειραμάτων

### 4.2.1. Μεθοδολογία των πειραματικών σειρών

Κατά τη διάρκεια της παρούσας διδακτορικής διατριβής εξετάστηκαν πέντε διαφορετικά στερεά βιοκαύσιμα ως προς την τάση εμφάνισης συσσωματωμάτων σε αντιδραστήρες ρευστοποιημένων κλινών. Στις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στον αεριοποιητή του ΕΚΕΤΑ, χρησιμοποιήθηκαν ως πληρωτικά μέσα χαλαζιακή άμμος και ολιβίνης. Σε κανένα καύσιμο δεν παρατηρήθηκε απορευστοποίηση, εκτός από τα πειράματα που έλαβαν χώρα με την αγριαγκινάρα και τον ολιβίνη ως αδρανές υλικό. Λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας του συγκεκριμένου καυσίμου σε τέφρα (για την ακρίβεια σε κάλιο και ασβέστιο) επήλθε απορευστοποίηση σε χαμηλή θερμοκρασία (780 °C) στα πρώτα τριάντα λεπτά της πειραματικής διαδικασίας.

Εν συνεχεία, για περαιτέρω διερεύνηση διεξήχθησαν δύο πειραματικές σειρές σε δύο διαφορετικούς αεριοποιητές με σκοπό την επίλυση του προβλήματος των συσσωματωμάτων. Το πρώτο πείραμα πραγματοποιήθηκε στο TU Delft χρησιμοποιώντας αγριαγκινάρα με μαγνησίτη ως αδρανές υλικό. Το δεύτερο πείραμα έγινε στον αεριοποιητή του ΕΚΕΤΑ με μείγμα αγριαγκινάρας 50% κ.β – καλαμιού 50% κ.β και ολιβίνη ως πληρωτικό μέσο. Προβλήματα απορευστοποίησης παρουσιάστηκαν στην περίπτωση της αγριαγκινάρας με τον μαγνησίτη.

Πίνακας 4.1. Σύσταση των δύο καυσίμων

<b>Proximate analysis (wt. %)</b>		
	<b>Cardoon</b>	<b>Cardoon 50% w/w / Giant reed 50% w/w</b>
Moisture	13.2	8.96
Volatiles	65.07	70.32
Fixed Carbon	5.46	24.45
Ash	15.38	5.23
<b>Ultimate analysis (wt.%, dry basis)</b>		
C	42.69	46.6
H	5.30	5.97
N	2.23	0.85
S	0.45	0
O <sup>a</sup>	0.45	46.5
Cl	0.29	0.2
Ash	17.72	5.8
<b>HHV d.b (MJ/kg)<sup>b</sup></b>	<b>17.30</b>	<b>16.5</b>

#### 4.2.2. Καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν

Στα πειράματα που έλαβαν χώρα χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά στερεά βιοκαύσιμα. Το πρώτο βιοκαύσιμο ήταν αγριαγκινάρα, ενώ το δεύτερο καύσιμο ήταν μείγμα 50% κ.β αγριαγκινάρας– 50% κ.β καλαμιού. Ο Πίνακας 4.1 παρουσιάζει τη σύσταση των δύο καυσίμων, ενώ ο Πίνακας 4.2 δείχνει ποιοτικά και ποσοτικά την περιεκτικότητα ανόργανων στην τέφρα των δύο αυτών καυσίμων.

Πίνακας 4.2. Η περιεκτικότητα των βασικών στοιχείων της τέφρας των καυσίμων

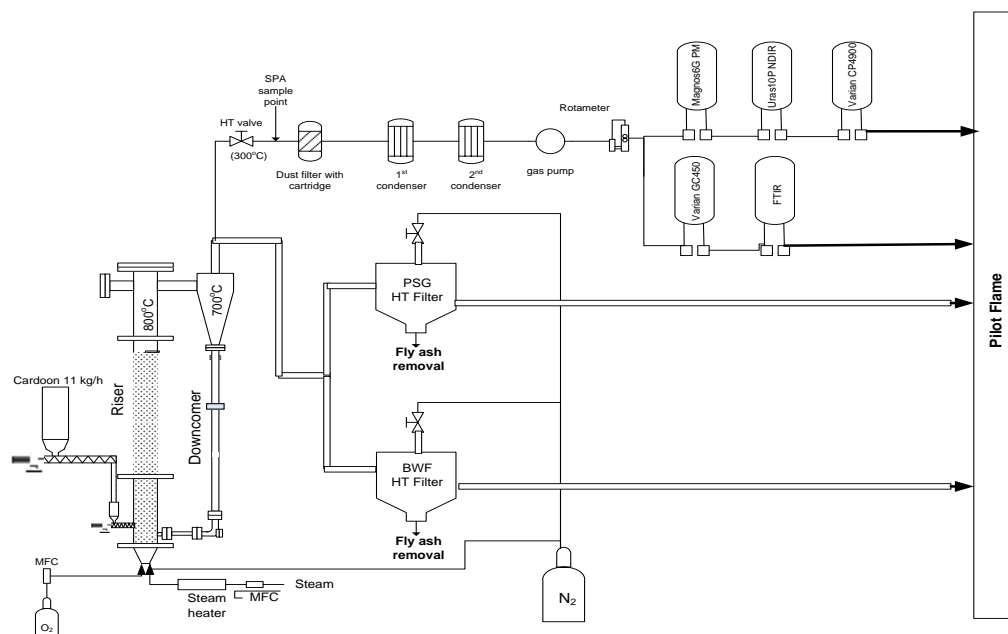
	Proximate analysis (wt. %)	
	Cardoon	Cardoon 50% w/w / Giant reed 50% w/w
Si	6.33	19.7
Ca	45.1	49.4
Al	2.42	7.85
Na	14.5	0.51
K	30.6	19.2
P	2.04	2.47

#### 4.2.3. Περιγραφή της πειραματικής διάταξης του TU Delft

Η πειραματική διάταξη του TU Delft (Εικόνα 4.1) είναι ένας αεριοποιητής ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία. Η πίεση με την οποία εργάζεται ο αντιδραστήρας είναι η ατμοσφαιρική και το οξειδωτικό μέσο είναι ατμός/ οξυγόνο. Ο αγωγός ανόδου είναι κυλινδρικής διατομής, κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα 310 L, με εσωτερική διάμετρο 83 mm και ύψος 5.5 m. Η κύρια ροή του οξειδωτικού μέσου εισάγεται από το κάτω μέρος του αγωγού μέσω ενός διασκορπιστή. Ο άνθρακας που δεν κατάφερε να μετατραπεί στην αέρια φάση (εξανθράκωμα) καθώς και το πληρωτικό μέσο διαχωρίζονται από το παραγόμενο αέριο με τη βοήθεια ενός κυκλώνα και μέσω ενός αγωγού καθόδου επιστρέφουν στον αγωγό ανόδου. Το αέριο σύνθεσης που παράγεται μπορεί να ανιχνευθεί μέσω διαφορετικών αναλυτών αερίων

#### 4.2.4. Αδρανή υλικά

Στα δύο πειράματα που διεξήχθησαν στο ΕΚΕΤΑ χρησιμοποιήθηκε ως αδρανές υλικό ολιβίνης, ενώ στο TU Delft μαγνεσίτης. Τα συγκεκριμένα υλικά επελέγησαν γιατί είναι φθηνά και λόγω της μεγάλης τους αντοχής ενάντια στα φαινόμενα της μηχανικής φθοράς. Τα δύο αυτά αδρανή υλικά διαθέτουν και καταλυτικές ιδιότητες για τη μείωση των πισσών. Στον Πίνακας 4.3 φαίνεται η χημική σύσταση των πληρωτικών μέσων. Η αρχική μάζα που εισήχθη στον αεριοποιητή και για τις δύο περιπτώσεις ήταν 7000g με εύρος διαμέτρου σωματιδίων 350-500 μm.



Εικόνα 4.1: Διάγραμμα διεργασίας και ροής τιν αντιδραστήρα του TU Delft

Πίνακας 4.3. Χημική σύσταση των δύο αδρανών υλικών

Compound	Fraction (wt. %)	
	Olivine	Magnesite
SiO <sub>2</sub>	42.97	1.00
FeO	8.71	5.50
MgO	41.19	45.00
CaO	4.21	48.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.84	0.00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + NiO	0.08	0.00
<b>Density (kg/m<sub>N</sub><sup>3</sup>)</b>	3200	2980

### 4.3. Αποτελέσματα

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προήλθαν από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στις δύο πειραματικές διατάξεις. Αρχικά διεξήχθη ένα πείραμα στο EKETA με αγριαγκινάρα και εν συνεχεία μια πειραματική σειρά σε δύο διαφορετικούς αεριοποιητές, με μια δοκιμή στο TU Delft χρησιμοποιώντας αγριαγκινάρα και μια στο EKETA με μείγμα αγριαγκινάρας 50% κ.β – καλαμιού 50% κ.β. Προβλήματα συσσωματωμάτων παρατηρήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μόνο με αγριαγκινάρα, αντιθέτως η δοκιμή με το μείγμα πραγματοποιήθηκε χωρίς κανένα πρόβλημα.

#### 4.3.1. Αεριοποίηση αγριαγκινάρας με αέρα

Η τροφοδοσία του καυσίμου ήταν 11 kg/h. Το ποσοστό της τέφρας της αγριαγκινάρας είναι αρκετά υψηλό (15.38 % ως έχει). Αυτό σημαίνει ότι για 11 kg που εισέρχονται στον αντιδραστήρα κάθε ώρα, η τέφρα είναι το 24.16 % του αρχικού αδρανούς υλικού. Η δοκιμή πραγματοποιήθηκε με λόγο αέρα (λ) 0.3.

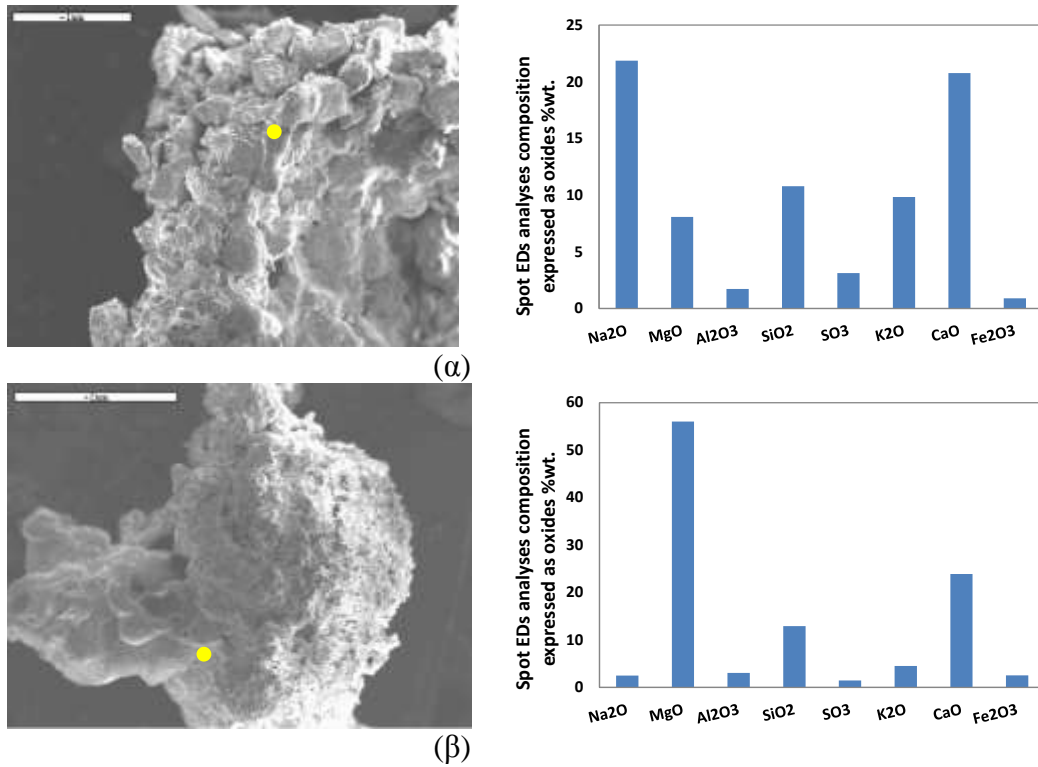
Μετά από δεκαπέντε λεπτά λειτουργίας, χωρίς επιπλέον πρόσδοση θερμότητας από τις αντιστάσεις και με θερμοκρασία διεργασίας 740 °C, παρατηρήθηκε ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας 1.5 °C/min. Αυτό είχε ως αποτελέσματα να οδηγήσει σε συσσωματώματα και απορευστοποίηση στους 780 °C. Η εμφάνιση της απορευστοποίησης δημιουργεί μια ετερογενή θερμοκρασία κατά μήκος της κλίνης, με αύξηση της στο κάτω μέρος του αντιδραστήρα και απότομη μείωση της πτώσης πίεσης.

Μετά την απότομη διακοπή της πειραματικής διαδικασίας λόγω δημιουργίας συσσωματωμάτων, ο αεριοποιητής ψύχθηκε με την εισαγωγή ροής αζώτου. Εν συνεχεία, συνελέχθησαν τα συσσωματώματα που δημιουργήθηκαν και στάλθηκαν για αναλύσεις σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM/EDS). Η **Εικόνα 4.2** δείχνει ένα τυπικό συσσωμάτωμα που δημιουργήθηκε για την αεριοποίηση της αγριαγκινάρας με ολιβίνη ως αδρανές υλικό.



**Εικόνα 4.2:** Συσσωμάτωμα από την αεριοποίηση αγριαγκινάρας με ολιβίνη

Μια τυπική φωτογραφία από λήψη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ενός συσσωματώματος που δημιουργήθηκε κατά την αεριοποίηση της αγριαγκινάρας με ολιβίνη ως πληρωτικό μέσο παρουσιάζεται στην **Εικόνα 4.3**. Η αγριαγκινάρα είναι ένα καύσιμο με μεγάλη περιεκτικότητα σε τέφρα, η οποία είναι πλούσια σε αλκάλια και πυρίτιο, με συνέπεια την τήξη της τέφρας σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η **Εικόνα 4.4** δείχνει την στοιχειακή χαρτογράφηση της τομής ενός συσσωματώματος, στην οποία φαίνεται η έντονη αποτύπωση των πυριτίου, ασβεστίου και μαγνησίου. Η παρούσα εικόνα επαληθεύει το γεγονός ότι σωματίδια ολιβίνη ενώθηκαν με τηγμένα στοιχεία της τέφρας του καυσίμου.

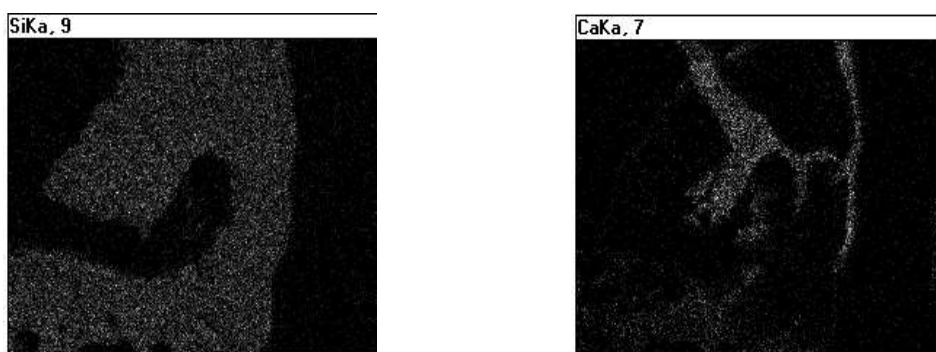


**Εικόνα 4.3:** Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (α) (β) δύο συσσωματωμάτων που συλλέχθηκαν μετά την απορευστοποίηση της διεργασίας με αγριαγκινάρα και ολιβίνη

Κατά τη συλλογή των συσσωματωμάτων μετά την ρευστοποίηση παρατηρήθηκε μεγάλος αριθμός σωματιδίων, η σύσταση των οποίων ήταν πλούσια σε ασβέστιο. Σε αρκετές περιπτώσεις μόνο το συγκεκριμένο στοιχείο υφίστατο. Τα συγκεκριμένα σωματίδια είχαν μορφή σφαιριδίου και ήταν κενά στο εσωτερικό τους. Η εμφάνιση τους ευθύνεται στο γεγονός ότι κατά τη διάρκεια της διεργασίας τα ανόργανα συστατικά της τέφρας δημιουργούν επίστρωση εξωτερικά του εξανθρακώματος. Το εξανθράκωμα μετατρέπεται στην αέρια φάση, αλλά η επίστρωση παραμένει, έχοντας πάρει τη μορφή σφαιριδίου. Οι ενώσεις μεταξύ αλκαλίων και πυριτίου ( $K_2O - SiO_2$ ) είναι αρκετά εύτηκτες, πως το σύμπλεγμα  $K_2O - CaO - SiO_2$  [40].







Εικόνα 4. 4: Στοιχειακή χαρτογράφηση τομής ενός συσσωματώματος

### 4.3.2. Σύγκριση πειραμάτων με ατμό/O<sub>2</sub> - αγριαγκινάρα και αέρα - μείγμα αγριαγκινάρας 50% κ.β/καλαμιού 50% κ.β

Σε αυτήν την ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την πειραματική σειρά που διεξήχθη σε δύο διαφορετικούς αεριοποιητές. Ο ένας άνηκε στο ΕΚΕΤΑ, ενώ ο άλλος στο TU Delft. Στον Πίνακα 4.4 φαίνονται τα αποτελέσματα από τις δύο αυτές δοκιμές.

#### 4.3.2.1. Επίδραση της θερμοκρασίας στη σύσταση του παραγόμενου αερίου

Η μέση συγκέντρωση του υδρογόνου είναι μεγαλύτερη στους 750 °C με σχέση με αυτή στους 700 °C όταν αεριοποιείται αγριαγκινάρα ως καύσιμο και το οξειδωτικό μέσο είναι ατμός/O<sub>2</sub>. Ακριβώς αντίθετη συμπεριφορά παρουσίασε η παραγωγή του υδρογόνου κατά την αεριοποίηση του μείγματος αγριαγκινάρας/καλαμιού. Αυξάνοντας τη θερμοκρασία η συγκέντρωση του συγκεκριμένου αερίου μειώθηκε.

Το μονοξείδιο του άνθρακα είναι ένα εξίσου σημαντικό συστατικό του αερίου σύνθεσης. Στην περίπτωση του πειράματος που πραγματοποιήθηκε με αέρα, η συγκέντρωση του CO ήταν στα ίδια επίπεδα με αυτή του υδρογόνου. Δεν υπήρξε η ίδια συμπεριφορά και στη δοκιμή με O<sub>2</sub>/steam. Χρησιμοποιώντας αυτό το οξειδωτικό μέσο, το μονοξείδιο του άνθρακα ήταν 4-5 φορές λιγότερο από το ποσοστό του υδρογόνου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι όταν η διεργασία της αεριοποίησης πραγματοποιείται με ατμό, ο ρυθμός αντίδρασης της ελαφρώς εξώθερμης μετατόπισης του ατμού (Water Gas Shift Reaction) ενισχύεται προς τις παράγωγες ενώσεις (Αν. 4-1). Το παραπάνω φαινόμενο πρέπει να συνδυαστεί με την ενθάρρυνση του ρυθμού αντίδρασης της αναμόρφωσης των υδρογονανθράκων κατά την οποία προκύπτουν  $(n + m)/2$  άτομα υδρογόνου και  $n$  μονοξειδίου του άνθρακα (Αν. 4-2).

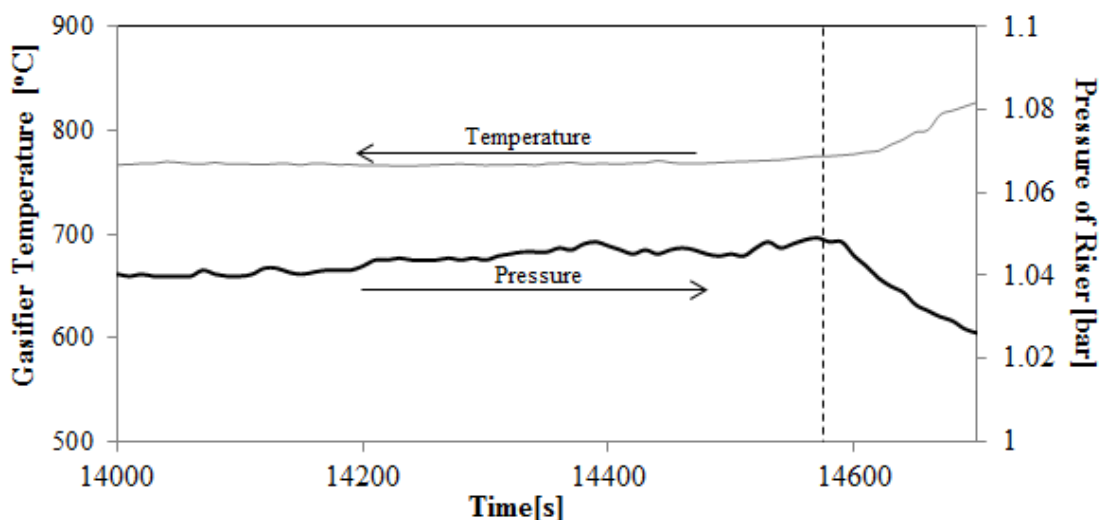


Πίνακας 4.4. Πειραματικές συνθήκες και αποτελέσματα των πειραμάτων αεριοποίησης αγριαγκινάρας και αγριαγκινάρας/καλαμιού

Condition	TUD			CERTH	
	1	2	3	1	2
Fuel	Cardoon			Cardoon blended 50% w/w/ giant reed 50% w/w	
Feeding rate [kg/h]	10.7			7.8	
steady state [min]	60	45		60	70
Bed material	magnesite			Olivine	
Gasifier temperature [°C]	700	750		750	800
Gasification medium	O <sub>2</sub> -steam			Air	
Flow of gasification medium [m <sub>N</sub> <sup>3</sup> /h]	7.8	7.8		6	6
<i>u<sub>s</sub></i> before fuel feeding	3.1	3.25		1.4	1.8
<i>u<sub>s</sub></i> before fuel feeding	3.4	3.7		3.5	3.7
SBR	1.2	1.2			
Equivalence ratio [λ or ER]	0.3	0.3		0.3	0.3
<b>Gas Composition [%]</b>	<b>Nitrogen free</b>			<b>Nitrogen free</b>	
H <sub>2</sub>	34.56	36.56	<b>Defluidization</b>	22.3	22.1
CO <sub>2</sub>	55.44	50.42		38.5	34.1
CO	6.78	8.5		29.3	34.6
CH <sub>4</sub>	4.1	4.54		9.9	9.3
H <sub>2</sub> /CO	5.1	4.3		0.76	0.64
<b>Tar content [g/m<sub>N</sub><sup>3</sup>]</b>				4.21	2.85
Water content[kg/h]	4.1	5.9		2.79	2.7
H <sub>2</sub> in moisture of fuel [kg/h]	0.15	0.15	0.072	0.072	
H <sub>2</sub> in fuel (d.b) [kg/h]	0.57	0.57	0.47	0.47	
H <sub>2</sub> in tar/Incoming H <sub>2</sub> [%]	1.9	0.6	1.6	0.55	
C in tar/ Incoming C [%]	5.3	1.3	3.1	1.2	
C in fly ash/Incoming C[%]	18.7	14.7	15.3	11.9	
Fly ash from 2 <sup>nd</sup> cyclone [kg]	1.1			0.8	
<b>CCE [%]</b>	<b>64.1</b>	<b>69</b>		<b>75.5</b>	<b>78</b>
LHV [MJ/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	5.3	5.5		3.44	3.69
CGE [%]	67	72.2		59.3	62.3
Product gas [kg/h]	17.2	18		16.24	17.35

#### 4.3.2.2. Προβλήματα συσσωμάτωσης

Στο πείραμα που διεξήχθη με ατμό/O<sub>2</sub> χρησιμοποιώντας ως αδρανές υλικό μαγνεσίτη μετά από δύο ώρες λειτουργίας στους 750 °C, παρατηρήθηκε αύξηση της θερμοκρασίας με ρυθμό 0.8 °C/min. Το γεγονός αυτό οδήγησε στο σχηματισμό συσσωματωμάτων όταν η θερμοκρασία της διεργασίας έφτασε στους 760 °C (Εικόνα 4.5). Κατά τη έναρξη της απορυστοποίησης δημιουργείται ένα ανομοιογενές θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος της κλίνης με απότομη μείωση της πτώσης πίεσης.



**Εικόνα 4.5:** Προφίλ θερμοκρασίας και πτώσης πίεσης στο κάτω μέρος της κλίνης κατά τη διάρκεια της απορευστοποίησης

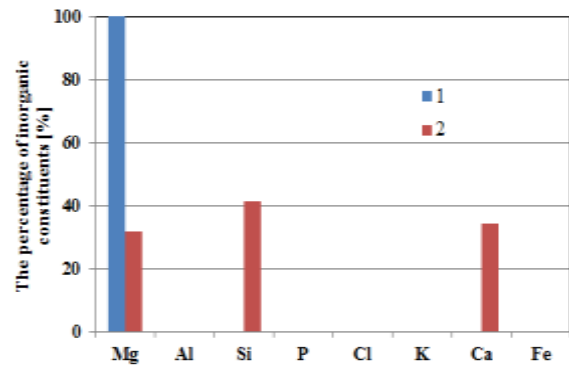
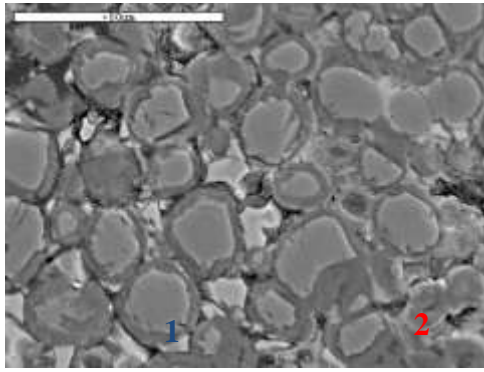
Στην **Εικόνα 4.6** παρουσιάζεται ένα συσσωμάτωμα μεταξύ των σωματιδίων του μαγνησίτη και των ανόργανων στοιχείων της τέφρας της αγριαγκινάρας. Αρκετές λήψεις με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο πραγματοποιήθηκαν στα συσσωματώματα που συνελέγησαν από το εσωτερικό της κλίνης και παρουσιάζονται τα πιο αντιπροσωπευτικά από αυτά.



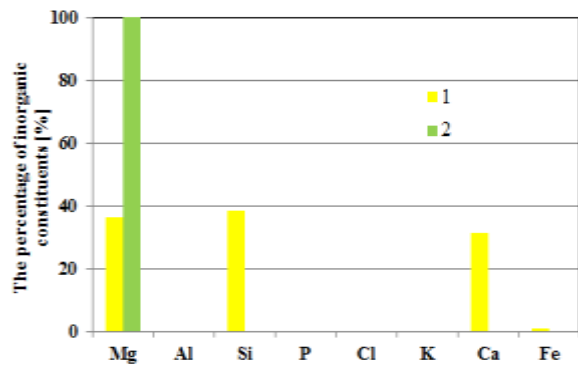
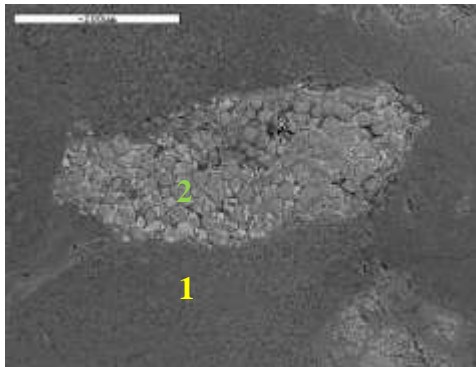
**Εικόνα 4.6.** Φωτογραφία ενός συσσωματώματος σωματιδίων μαγνησίτη με ανόργανα στοιχεία της τέφρας της αγριαγκινάρας

Στην **Εικόνα 4.7** εμφανίζεται η λήψη ενός συσσωματώματος από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί πολύ εύκολα, το συσσωμάτωμα είναι πλούσιο σε μαγνήσιο, ασβέστιο και πυρίτιο. Το μαγνήσιο σαν στοιχείο έχει αρκετά υψηλό σημείο τήξης, όμως ο συνδυασμός των τριών παραπάνω σε  $MgO - CaO - SiO_2$  δημιουργεί ένα εύτηκτο σύμπλεγμα [158].

Το συγκεκριμένο είδος αγριαγκινάρας που χρησιμοποιήθηκε στη δοκιμή με ατμο/ $O_2$  περιείχε μεγάλη συγκέντρωση σε ασβέστιο καθώς και σε θείο και χλώριο (Πίνακας 4.2). Η συνύπαρξη του ασβεστίου που πρόερχεται από την τέφρα του καυσίμου μαζί με το μαγνήσιο του αδρανούς υλικού δημιουργούν ένα σύμπλεγμα αρκετά εύτηκτο. Αντιθέτως η τέφρα του καλαμιού περιέχει ένα σχετικά μεγάλο ποσοστό αλουμινίου, με αποτέλεσμα το μείγμα



(α)



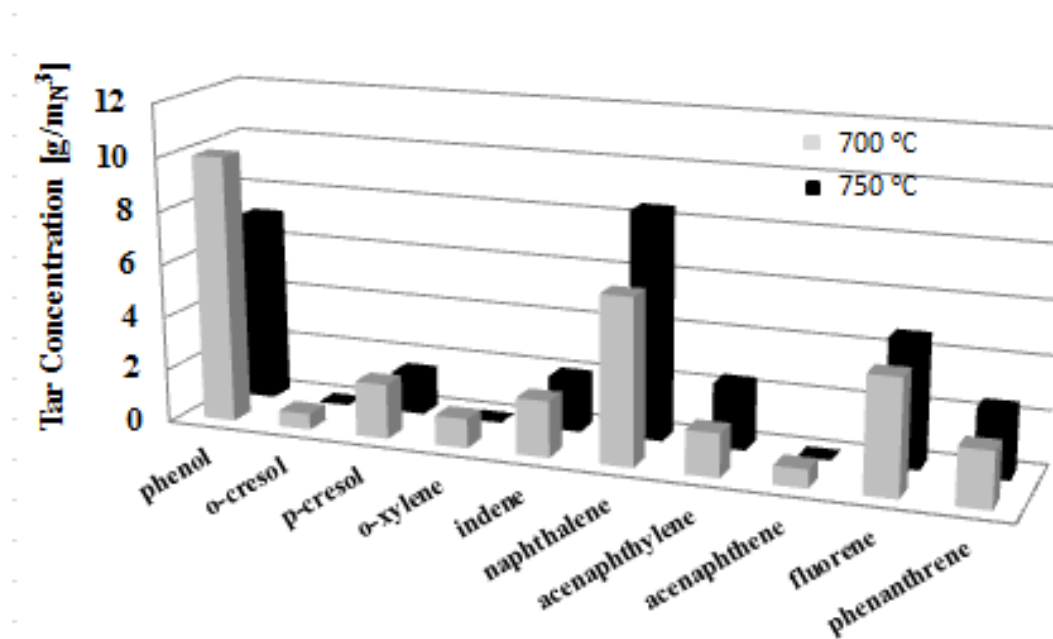
(β)

**Εικόνα 4.7:** Λήψεις με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο συσσωματωμάτων που συλλέχθηκαν μετά το τέλος του πειράματος

καλαμιού - αγριαγκινάρας να έχει υψηλότερο σημείο τήξης από αυτό της αγριαγκινάρας. Το υψηλό σημείο τήξης οφείλεται στην ένωση των τριών οξειδίων  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$  [208].

#### 4.3.2.3. Παράγοντες που επιδρούν στο σχηματισμό/μείωση των πρισών

Η δειγματοληψία πρισών πραγματοποιήθηκε με δύο διαφορετικές τεχνικές. Στο ΕΚΕΤΑ χρησιμοποιήθηκε η πρότυπη δειγματοληψία πρισών CEN TF 143, ενώ στο TU Delft η ανίχνευση των πρισών έγινε με την τεχνική προσρόφησης στερεής φάσης (Solid Phase Adsorption). Η τελευταία μέθοδος είναι πιο γρήγορη και ευέλικτη από την πρώτη. Οι μετρήσεις των πρισών που διεξήχθησαν στο πείραμα με  $O_2$ /ατμό, αναλύθηκαν περαιτέρω ποιοτικά και τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στην **Εικόνα 4.8**. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, η συγκέντρωση των πρισών στην περίπτωση της διεργασίας της αεριοποίησης όταν συντελείται με ατμό/ $O_2$  ως οξειδωτικό μέσο είναι αρκετά μεγαλύτερη από αυτή με οξειδωτικό μέσο τον αέρα. Για την ακρίβεια, όταν η θερμοκρασία λειτουργίας είναι στους  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , η συγκέντρωση των πρισών που ανιχνεύθηκε από τη δοκιμή με ατμό/ $O_2$  ήταν  $131.4\text{ g/m}_N^3$ , ενώ στο πείραμα που διεξήχθη με αέρα παρήχθησαν  $5.9\text{ g/m}_N^3$ . Παρόμοιας τάξης συγκέντρωση πρισών σε πειράματα με οξειδωτικό μέσο ατμό/ $O_2$  παρατηρήθηκαν και από άλλους ερευνητές [40, 154]. Στον Πίνακα 4.5 φαίνονται οι συγκεντρώσεις πρισών που μετρήθηκαν και από τα δύο πειράματα.



Εικόνα 4.8: Αρωματικοί υδρογονάνθρακες που απαρτίζουν τις πίσσες από τα πείραμα που διεξήχθη με ατμό/O<sub>2</sub> και μαγνησίτη ως αδρανές υλικό

Πίνακας 4.5. Συγκέντρωση πρισσών και από τα δύο παραγόμενα αέρια

Temperature [°C]	Tar concentration [g/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	
	TUD	CERTH
700	62.3	5.9
750	49.6	-
800	-	2.8

#### 4.4. Συμπεράσματα

Αν και η αγριαγκινάρα θεωρείται ιδανική ενεργειακή καλλιέργεια για την εύκρατη ζώνη, στα αποτελέσματα που εξήχθησαν από την παρούσα διδακτορική διατριβή φαίνεται πως δεν είναι δυνατόν να επιτευχθεί η διεργασία της αεριοποίησης σε ρευστοποιημένες κλίνες με αυτό το βιοκαύσιμο. Απορευστοποίηση παρατηρήθηκε και στα δύο πειράματα που διεξήχθησαν μόνο με αυτό το καύσιμο, και στην πρώτη περίπτωση που το οξειδωτικό μέσο ήταν αέρας και το αδρανές υλικό ολιβίνης, αλλά και στη δεύτερη δοκιμή που πραγματοποιήθηκε στο TU Delft με ατμό/O<sub>2</sub> και μαγνησίτη ως πληρωτικό υλικό. Αντιθέτως, στο πείραμα που έγινε με το μείγμα αγριαγκινάρας – καλαμιού δεν παρατηρήθηκε απορευστοποίηση. Θα μπορούσε να εξαχθεί το συμπέρασμα πως για την επίλυση των προβλημάτων συσσωμάτωσης και την επιτυχή αεριοποίηση του συγκεκριμένου καυσίμου η μίξη με άλλα βιοκαύσιμα παρόμοιων ιδιοτήτων είναι μια λύση.

## 5. Σύγκριση επεξεργασμένου και φυσικού ολιβίνης ως αδρανές υλικό σε ρευστοποιημένες κλίνες για μείωση πισσών

### 5.1. Εισαγωγή

Η θερμοχημική διεργασία της αεριοποίησης βιομάζας θεωρείται μια αρκετά ενδιαφέρουσα τεχνολογία για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, με σκοπό την ολοένα και μεγαλύτερη απαγκίστρωση από τα ορυκτά καύσιμα και τη μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα [212]. Όταν αεριοποίηση λαμβάνει χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες (>700 °C), η βιομάζα μετατρέπεται σε ένα αέριο μείγμα. Το οξειδωτικό μέσο μπορεί να είναι αέρας ή οξυγόνο (αυτόθερμη λειτουργία) ή ατμός (αλλόθερμη λειτουργία). Σε ένα ολοκληρωμένο σύστημα αεριοποίησης το παραγόμενο αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε για ηλεκτροπαραγωγή, είτε για σύνθεση βιοκαυσίμων δεύτερης γενιάς ή χημικών [156].

Κατά τη διάρκεια της αεριοποίησης παράγονται και αρκετά ανεπιθύμητα παραπροϊόντα όπως οι πίσσες, οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν πολλά προβλήματα [12]. Πίσσες θεωρούνται όλοι οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες με μοριακό βάρος μεγαλύτερο του βενζολίου. Σε υψηλές θερμοκρασίες υφίστανται εντός του παραγόμενου αερίου με τη μορφή αερολύματος, όταν όμως η θερμοκρασία λειτουργίας πέσει κάτω από τους 350 °C τότε ξεκινάει η συμπύκνωση τους, και ως συνέπεια η εμφάνιση των προβλημάτων που δημιουργούνται [12].

Αρκετές προσπάθειες έχουν γίνει κατά καιρούς από πολλούς επιστήμονες για την επίλυση αυτού του τόσο σοβαρού προβλήματος. Ο Corella [170] πραγματοποίησε δοκιμές με ολιβίνη και δολομίτη ως αδρανή υλικά. Ο Rauch [174, 217] διεξήγαγε μια πειραματική σειρά αεριοποίησης με ατμό σε μεγάλη κλίμακα στον σταθμό συμπαραγωγής του Güssing, όπου μελετήθηκαν διάφορα είδη ολιβίνης. Η Virginie [108, 173] προσπάθησε να λύσει το πρόβλημα των πισσών πραγματοποιώντας πειράματα σε μικρή κλίμακα με ολιβίνη στον οποίο είχε γίνει έγχυση σιδήρου. Ο Świerczyński [109] χρησιμοποίησε ολιβίνη στον οποίο πρώτα είχε εγχύσει νικέλιο σε ένα μικρό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Η παραγωγή καταλυτών με έγχυση (νικελίου ή σιδήρου), αν και έχει πολύ καλά αποτελέσματα στη μείωση των πισσών, είναι μια ακριβή μέθοδος παρασκευής [9]. Το ενδιαφέρον την επιστημονικής κοινότητας, καθώς και της βιομηχανίας, στρέφεται σε φτηνές και αξιόπιστες μεθόδους παρασκευής καταλυτών για τη μείωση των πισσών. Η Devi [42] πραγματοποίησε μια σειρά δοκιμών σε μικρή εργαστηριακή ρευστοποιημένη κλίμη με πυρωμένο και φυσικό ολιβίνη με σκοπό τη μελέτη της ελάττωσης των πισσών από το αέριο σύνθεσης. Στο παρόν κεφάλαιο, έχοντας ως αφετηρία την εργασία της Devi, παρουσιάζεται σειρά δοκιμών αεριοποίησης με αέρα σε πιλοτική μονάδα ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία, θερμικής ισχύος 100 kW<sub>th</sub>. Τα πειράματα διεξήχθησαν με τρία διαφορετικά αδρανή υλικά: i) φυσικός ολιβίνης, ii) πυρωμένος ολιβίνης και iii) χαλαζιακή άμμος. Πριν και μετά το τέλος των δοκιμών πραγματοποιήθηκε σημαντικός αριθμός αναλύσεων για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων των φρέσκων και χρησιμοποιημένων αδρανών υλικών.

## 5.2. Μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την επίτευξη των πειραμάτων

### 5.2.1. Καύσιμα

Για τη διεξαγωγή αυτής της πειραματικής σειράς χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά είδη καυσίμων: το πρώτο ήταν υπολείμματα ηλίανθου μετά την εξαγωγή των ελαίων, τα οποία προμηθεύτηκαν από την ελληνική εταιρεία «ΠΑΥΛΟΣ Ν. ΠΕΤΤΑΣ ΑΒΕΕ». Το δεύτερο καύσιμο ήταν ιτιά και προμηθεύτηκε από το Πανεπιστήμιο της Βάρμια (University of Warmia). Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζεται η προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση για τα δύο καύσιμα. Η σύσταση της τέφρας του κάθε καυσίμου προσδιορίστηκε μέσω ανάλυσης με ακτίνες X φθορισμού και εμφανίζεται στον Πίνακα 5.2.

Πίνακας 5.1. Προσεγγιστική και στοιχειακή ανάλυση των καυσίμων

<b>Fuel</b>	<b>Sunflower</b>	<b>Willow</b>
<b>Moisture (wt.% a.r.)</b>	8.1	8.2
<b>Proximate Analysis (wt.%, d.b.)</b>		
<b>Volatile matters</b>	78.95	83.31
<b>Fixed carbon</b>	11.42	14.3
<b>Ash content</b>	9.63	2.39
<b>Ultimate Analysis (wt.%, d.b.)</b>		
<b>C</b>	46.0	48.6
<b>H</b>	6.00	6.63
<b>O</b>	37.3	39.3
<b>N</b>	0.87	3.00
<b>S</b>	0.00	0.00
<b>Cl</b>	0.19	0.06
<b>LHV (MJ/kg)</b>	17.00	18.9

Πίνακας 5.2. Ανόργανα στοιχεία της τέφρας των καυσίμων

<b>Analysis of inorganics (%wt. d.b.)</b>		
	<b>Sunflower</b>	<b>Willow</b>
Al	0.16	0.07
Ca	0.74	0.39
Fe	0.01	0.01
P	0.35	0.02
K	0.53	0.02
Mg	0.89	0.06
Na	0.03	0.00
Si	0.25	0.25
S	0.18	0.02

### 5.2.2. Προετοιμασία πυρωμένου ολιβίνης

Ο ολιβίνης που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή αυτής της πειραματικής διαδικασίας προμηθεύτηκε από την τουρκική εταιρεία «Eryas Mining GmbH». Η θερμική επεξεργασία της πύρωσης του ολιβίνης πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακό φούρνο υψηλών θερμοκρασιών. Αρχικά, για να μελετηθεί η επίπτωση της διάρκειας πύρωσης, 100 g δείγματος ολιβίνης εισήχθησαν στον κλίβανο στους 1200 °C για τρεις ώρες. Μετά το πέρας των τριών ωρών το δείγμα ζυγίστηκε με σκοπό να βρεθεί η ελλάτωση μάζας του αρχικού δείγματος. Εν συνεχεία, το ίδιο δείγμα εισήχθη ξανά στον κλίβανο για 6 και 9 h επαναλαμβάνοντας τη διαδικασία του ζυγίσματος. Η χρονική διάρκεια που επελέγη ήταν αυτή των έξι ωρών και η ποσότητα που εισαγόταν στον κλίβανο ήταν 7.9 kg με σκοπό να παραμείνουν 7 kg.

### 5.2.3. Αναλύσεις για τον χαρακτηρισμό των αδρανών υλικών

#### *Δοκιμές για τη μηχανική φθορά των σωματιδίων των αδρανών υλικών*

Η αντίσταση κατά της μηχανικής φθοράς των σωματιδίων του ολιβίνης είναι γνωστό από την βιβλιογραφία [173] πως βελτιώνεται με τη θερμική επεξεργασία της πύρωσης στους 1200 °C. Κατά τη διάρκεια της παρούσας διδακτορικής διατριβής μελετήθηκε η βελτίωση της μηχανικής φθοράς με την πύρωση του αδρανούς υλικού. Η συμπεριφορά του ολιβίνης κατά της μηχανικής φθοράς προσδιορίστηκε εργαστηριακά με τη βοήθεια κατάλληλου εξοπλισμού. 100 g επεξεργασμένου και φυσικού ολιβίνης τοποθετήθηκαν σε δύο κυλίνδρους, αφού προηγουμένως έγινε σωματιδιακή κατανομή για το κάθε δείγμα.

Εν συνεχεία υποβλήθησαν σε δοκιμή μηχανικής φθοράς με την περιστροφή των δύο κυλίνδρων, οι οποίοι είχαν την ίδια γωνιακή ταχύτητα. Αμέσως μετά το τέλος της περιστροφής έγινε ξανά σωματιδιακή κατανομή και για τα δύο είδη ολιβίνης.

#### *Ανάλυση Περίθλασης ακτίνων X (X-ray Diffraction)*

Ανάλυση περίθλασης ακτίνων X πραγματοποιήθηκε με σκοπό να εξαχθούν πολύτιμες πληροφορίες για τη δομή του κρυσταλλικού πλέγματος του φυσικού και επεξεργασμένου ολιβίνης. Η δοκιμή διεξήχθη με συσκευή παραγωγής ακτίνων X, οποία μετρά τις γωνίες περίθλασης των προσπιπτουσών ακτίνων στο δείγμα.

#### *Προγραμματιζόμενη Θερμοκρασία Αναγωγής (Temperature Programmed Reduction)*

Προγραμματιζόμενη θερμοκρασία αναγωγής πραγματοποιήθηκε σε δείγματα επεξεργασμένου και φυσικού ολιβίνης, τόσο στα φρέσκα υλικά πριν τα πειράματα της αεριοποίησης όσο και στα χρησιμοποιημένα. Για την διεξαγωγή της δοκιμής κάθε φορά 200 mg δείγματος εισάγονταν σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης κατασκευασμένο από υαλοίνες. Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, ροή ηλίου με 5 % υδρογόνο εισερχόταν στον αντιδραστήρα. Στην αρχή της διαδικασίας ο αντιδραστήρας είχε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η οποία αυξανόταν μέχρι τους 900 °C με ρυθμό 10 °C/min, όπου παρέμενε εκεί για 30 min. Η επίδραση του εισερχόμενου αερίου στο προς εξέταση δείγμα αναλυόταν με έναν φασματογράφο μάζας. Τα δείγματα που συνελέγησαν μετά το τέλος των δοκιμών είχαν στην



επιφάνεια εξανθράκωμα που δεν αντέδρασε. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα την υποχρεωτική επεξεργασία των δειγμάτων με ροή ηλίου με 5% οξυγόνο.

### **Αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM/EDS)**

Οι αλλαγές στη δομή των αδρανών υλικών που μπορεί να επήλθαν είτε λόγω της πύρωσης είτε λόγω των πειραμάτων της αεριοποίησης ερευνήθηκαν με τη βοήθεια αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

## **5.3. Αποτελέσματα**

### **5.3.1. Πειράματα αεριοποίησης με δύο είδη βιομάζας**

Αρκετά μεγάλος αριθμός πειραμάτων αεριοποίησης έλαβε χώρα στην πιλοτική μονάδα ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία του ΕΚΕΤΑ, με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας και του αδρανούς υλικού στην ποιότητα του αερίου σύνθεσης. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες και με τρία διαφορετικά πληρωτικά μέσα. Το κάθε πείραμα διήρκεσε περίπου 15-17 ώρες. Μετά το τέλος της διαδικασίας συλλέγονταν δείγματα από τον αγωγό ανόδου και τον αγωγό καθόδου.

Στον πίνακα 5.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις δοκιμές με τα δύο καύσιμα στις θερμοκρασίες 750 – 800 °C, χρησιμοποιώντας συνολικά τρία διαφορετικά αδρανή υλικά (φυσικός ολιβίνης, επεξεργασμένος ολιβίνης, χαλαζιακή άμμος).

Είναι εμφανές από τον Πίνακα 5.4 πως η σύσταση του παραγόμενου αερίου βελτιώνεται αρκετά αν χρησιμοποιηθεί ως αδρανές υλικό επεξεργασμένος ολιβίνης. Η πιο σημαντική επίδραση όμως του συγκεκριμένου πληρωτικού μέσου έγκειται στη μείωση των πισσών λόγω των καταλυτικών του ιδιοτήτων.

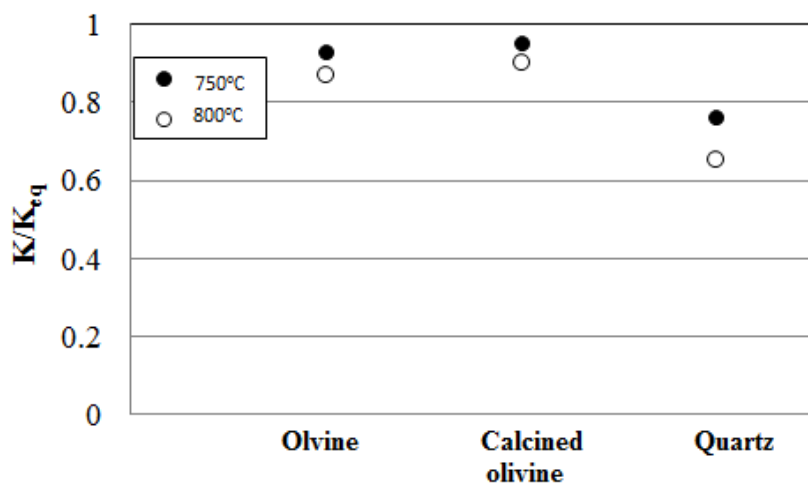
Παρατηρώντας το Πίνακα 5.4 φαίνεται πως η επιφανειακή ταχύτητα ποικίλει από πείραμα σε πείραμα. Η επιφανειακή ταχύτητα του ρευστού παίζει σημαντικό ρόλο στη μετατροπή του άνθρακα στην αέρια φάση. Όσο αυξάνεται η επιφανειακή ταχύτητα τόσο μεγαλύτερο ποσοστό εξανθρακώματος οδηγείται προς την έξοδο του αντιδραστήρα.

Η παραγωγή του μεθανίου κατά την αεριοποίηση εξαρτάται από την θερμοκρασία της διεργασίας, την ποσότητα του αερίου σύνθεσης, αλλά και από το αδρανές υλικό το οποίο χρησιμοποιείται. Ο ολιβίνης ως πληρωτικό μέσο έχει διττό χαρακτήρα, αφενός στους 300 – 350 °C ενισχύει τον πολυμερισμό της λιγνίνης και της κυτταρίνης [220] και παράλληλα δρά καταλυτικά στην αναμόρφωση των πισσών.

Πίνακας 5.3. Δεδομένα και αποτελέσματα από την πειραματική σειρά

Test	A		B		C		D		E		F	
Condition	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Fuel	Sunflower		Sunflower		Sunflower		Willow		Willow		Willow	
Bed material	Olivine		Cal.olivine		Quartz		Olivine		Cal.olivine		Quartz	
Feeding rate [kg/h]	6.8		6.8		6.8		8.0		8.0		8.0	
Incoming ash [kg/h]	0.63		0.63		0.63		0.19		0.19		0.19	
steady state [h]	8	7	6	6	6	6	7	7	7	7	6	8
Gasifier temperature [°C]	750	800	750	800	750	800	750	800	750	800	750	800
Gasification medium	air		air		air		air		air		air	
Air flow [m <sub>N</sub> <sup>3</sup> /h]	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	11.22	11.22	11.22	11.22	11.22	11.22
u <sub>s</sub> before fuel feeding	1.1	1.5	1.1	1.5	1.1	1.5	1.64	2.15	1.64	2.15	1.64	2.15
u <sub>s</sub> after fuel feeding	3.2	3.5	3.3	3.8	3.6	4.3	4.0	4.6	3.7	4.4	3.8	4.3
Equivalence ratio [λ or ER]	0.3		0.3		0.3		0.3		0.3		0.3	
<b>Gas composition [vol. %<sub>a,b</sub>]</b>	<b>Nitrogen Free</b>											
H <sub>2</sub>	26.8	28.6	28.2	29.2	25.0	27.1	23.6	25.5	23.7	27.1	21.8	23.4
CO <sub>2</sub>	35.1	29.9	35.9	31.5	34.2	29.8	34.8	30.3	36.6	31.4	36.0	35.2
CO	29.4	33.1	29.8	33.2	31.4	34.0	29.5	35.1	30.4	33.7	31.7	33.7
CH <sub>4</sub>	8.6	8.2	6.2	6.2	9.4	8.4	8.5	7.8	8.7	7.7	7.8	7.7
<b>Tar content [g/m<sub>N</sub><sup>3</sup>]</b>	<b>9.5</b>	<b>2.6</b>	<b>5.7</b>	<b>1.9</b>	<b>10.8</b>	<b>4.7</b>	<b>5.3</b>	<b>2.2</b>	<b>3.3</b>	<b>1.75</b>	<b>6.8</b>	<b>3</b>
H <sub>2</sub> in moisture of fuel [kg/h]	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
H <sub>2</sub> in fuel (d.b) [kg/h]	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
H <sub>2</sub> in tar/Incoming H <sub>2</sub> [%]	2.7	0.6	1.6	0.39	2.9	1.3	1.6	0.75	0.93	0.59	1.7	0.85
C in tar/Incoming C [%]	4.8	1.1	2.9	0.7	5.1	2.2	2.4	1.08	1.3	0.79	2.53	1.3
C in fly ash/Incoming C [%]	14.7	10.3	10.1	8.3	15	8.7	14.3	8.5	12.3	6.9	3.3	2.5
Fly ash from 2 <sup>nd</sup> cyclone [kg]	1.65		1.45		2.53		1.35		0.92		1.82	
<b>CCE [%]</b>	<b>80.1</b>	<b>88.5</b>	<b>81.5</b>	<b>88.2</b>	<b>67.2</b>	<b>72.3</b>	<b>78</b>	<b>83</b>	<b>79</b>	<b>86</b>	<b>78</b>	<b>84</b>
LHV [MJ/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	3.65	4.2	3.8	4.3	3.4	3.5	3.3	3.7	3.4	3.9	3.2	3.7
CGE [%]	70	86	76.5	87.1	50	60	74.6	86.5	75.2	87.3	62	69
Product gas [m <sub>N</sub> <sup>3</sup> /h]	14.87	15.61	15.98	14.34	13.86	14.34	18.57	19.28	18.72	19.6	16.59	16.74

Κατά τη διάρκεια των δοκιμών που διεξήχθησαν με ολιβίνη η παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα ήταν αυξημένη, ειδικά στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε πυρωμένος ολιβίνης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι ενώσεις σιδήρου που περιέχονται στα σωματίδια του ολιβίνης αυξάνουν το ρυθμό αντίδρασης της μετατόπισης του ατμού (Water Gas Shift Reaction). Στην Εικόνα 5. 1 φαίνονται οι πειραματικοί ρυθμοί αντίδρασης προς τη χημική ισορροπία της μετατόπισης του ατμού για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με ηλιάνθο. Ο φυσικός και επεξεργασμένος ολιβίνης ενισχύουν την αντίδραση της μετατόπισης του ατμού.

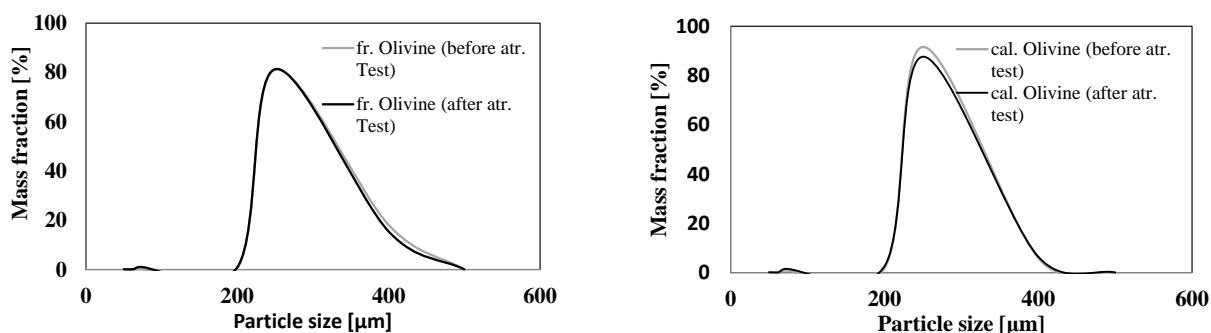


Εικόνα 5. 1. Πειραματικός ρυθμός αντίδρασης προς τη χημική ισορροπία της μετατόπισης του ατμού ( $K/K_{eq}$ ) για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με ηλιάνθο.

### 5.3.2. Αποτελέσματα από τις αναλύσεις για το χαρακτηρισμό των αδρανών υλικών

#### Δοκιμές μηχανικής φθοράς

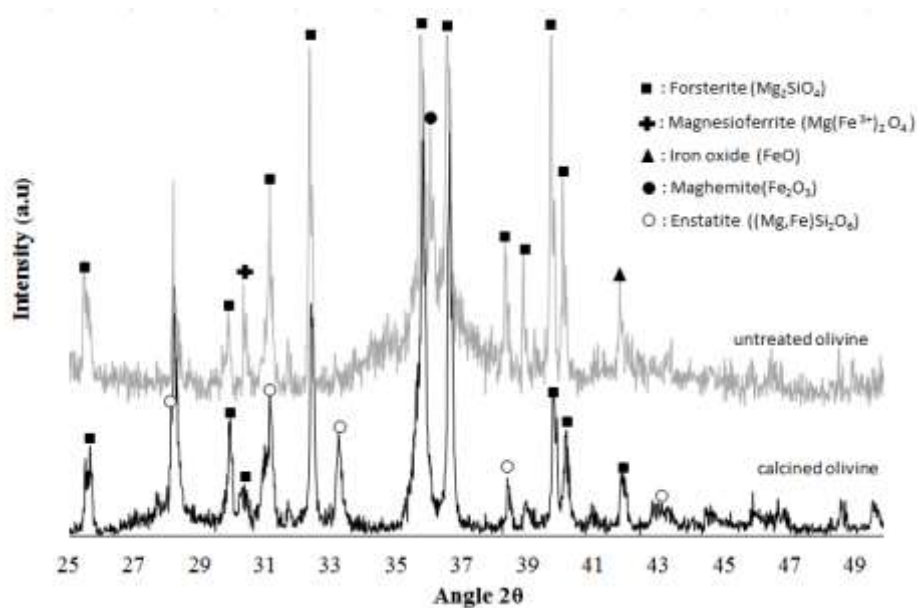
Η Εικόνα 5. 2 δείχνει τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη δοκιμή για τη μηχανική φθορά των σωματιδίων του φυσικού και επεξεργασμένου ολιβίνης. Είναι εμφανές ότι η αντίσταση κατά της μηχανικής φθοράς του πυρωμένου ολιβίνης είναι μειωμένη σε σύγκριση με αυτή του φυσικού.



Εικόνα 5. 2. Κατανομή σωματιδίων του φυσικού και επεξεργασμένου ολιβίνης πριν και μετά τη δοκιμή μηχανικής φθοράς

### Ανάλυση με μέτρηση περίθλασης ακτίνων X

Η ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στο δείγμα του φυσικού ολιβίνης, έδειξε ότι η κύρια κρυσταλλική φάση είναι αυτή του φορστερίτη (Εικόνα 5.3). Επιπλέον, παρατηρήθηκαν οι φάσεις των μαγνησιοφερίτη, του οξειδίου του σιδήρου και του μαγχεμίτη. Η κύρια φάση για τον επεξεργασμένο ολιβίνη ήταν ίδια με αυτή του φυσικού. Η βασική διαφορά ανάμεσα στα δύο αδρανή υλικά έγκειται στο γεγονός, ότι μετά την θερμική επεξεργασία στους 1200 °C, σε κάποιες θέσεις που προηγουμένως υπήρχε η φάση του φορστερίτη, πλέον υφίσταται η φάση του ενστατίτη.

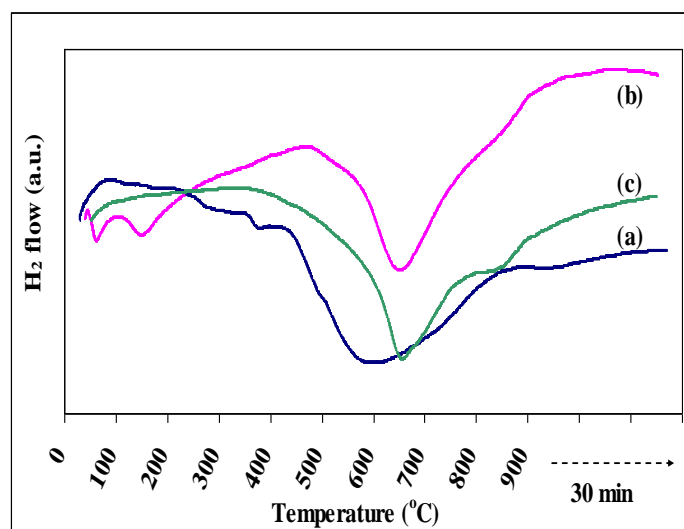


Εικόνα 5.3. Αποτύπωση των ακτίνων X για τον φυσικό και πυρωμένο ολιβίνη πριν τα πειράματα της αεριοποίησης

### Προγραμματιζόμενη Θερμοκρασία Αναγωγής

#### i. Η επίδραση της πύρωσης του ολιβίνης

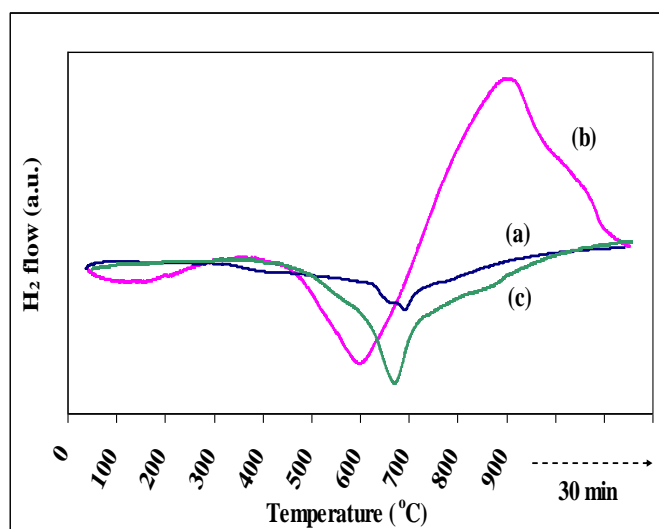
Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις αναλύσεις προγραμματιζόμενης θερμοκρασίας αναγωγής παρουσιάζονται στις Εικόνες 5.4 – 5.7. Στην περίπτωση του πυρωμένου ολιβίνης (Εικόνα 5.4α) εμφανίζεται μια κορυφή στους 400 – 800 °C, η οποία αποδίδεται στην αναγωγή των οξειδίων α και γ του σιδήρου που βρίσκονται στην επιφάνεια των σωματιδίων σε δύο φάσεις:  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{Fe}$ . Σε αντίθεση με τον επεξεργασμένο ολιβίνη, ο φυσικός ολιβίνης παρουσίασε μια διπλή κορυφή στους 600 – 695 °C, η οποία είχε μικρότερο εύρος από αυτή του πυρωμένου (Εικόνα 5. 5α). Σε αυτήν την περίπτωση τα οξείδια του σιδήρου εμφανίζονται κυρίως στο εσωτερικό των σωματιδίων και όχι τόσο στην επιφάνεια. Η μεγάλη κατανάλωση υδρογόνου για το δείγμα του πυρωμένου ολιβίνης οφείλεται πιθανότατα στην παρουσία του οξειδίου του σιδήρου στην επιφάνεια των σωματιδίων.



Εικόνα 5.4. Ανάλυση προγραμματιζόμενης θερμοκρασίας αναγωγής για: (α) πυρωμένο ολιβίνη στους 1200 °C, (β) πυρωμένου ολιβίνης μετά από πείραμα αεριοποίησης χωρίς κάποια επεξεργασία, (γ) πυρωμένο ολιβίνη μετά από πείραμα αεριοποίησης με επεξεργασία

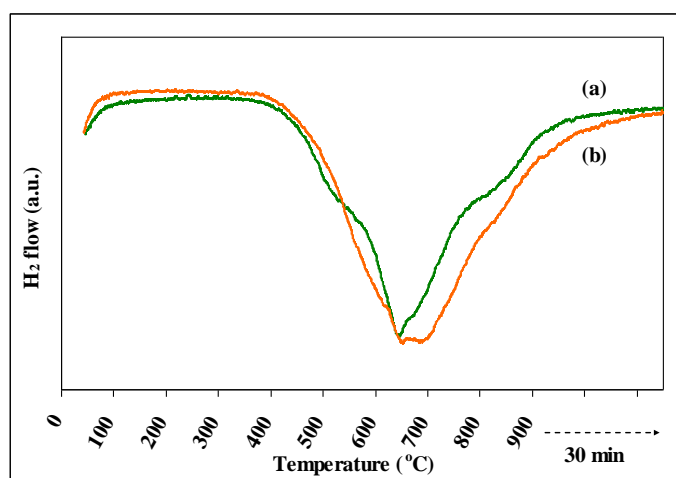
Αναλύσεις προγραμματιζόμενης θερμοκρασίας αναγωγής πραγματοποιήθηκαν εξίσου και στα δείγματα που συνελέγησαν μετά το τέλος της πειραματικής διαδικασίας. Αρχικά τα δείγματα αναλύθηκαν δίχως να υποστούν πρώτα κάποια επεξεργασία. Για το φυσικό ολιβίνη παρατηρήθηκε μια κορυφή σε χαμηλότερη θερμοκρασία (600 °C). Αξιοσημείωτο είναι πως παρατηρήθηκε και μια κορυφή στις θετικές τιμές του άξονα Y, γεγονός το οποίο υποδηλώνει εκρόφιση υδρογόνου (Εικόνα 5. 5β). Επίσης ανιχνεύθηκαν CO, CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O λόγω της οξείδωσης του εναποθέτοντος εξανθρακώματος στην επιφάνεια των σωματιδίων. Για το δείγμα του επεξεργασμένου ολιβίνης που συνελέγη μετά τα πειράματα, υπήρξε παρόμοια κορυφή με αυτή του φυσικού χρησιμοποιημένου ολιβίνης στους 550 – 660 °C, συνοδευόμενη από την εκπομπή πάλι των τριών αερίων. Και στις δύο περιπτώσεις των δειγμάτων που πρώτα είχαν χρησιμοποιηθεί (φυσικός και επεξεργασμένος ολιβίνης) η κατανάλωση του H<sub>2</sub> είναι μειωμένη, λόγω του στρώματος άνθρακα που σχηματίστηκε κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί στην Εικόνα 5.4γ, για την περίπτωση του χρησιμοποιημένου πυρωμένου ολιβίνης που πριν την ανάλυση έχει υποστεί επεξεργασία, εμφανίζεται πάλι μια μετατοπισμένη κορυφή σε πιο ψηλές θερμοκρασίες και πιο στενή σε σύγκριση με αυτή του φρέσκου πυρωμένου ολιβίνης (Εικόνα 5. 5α). Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι τα οξείδια σιδήρου έχουν μεγαλύτερη παρουσία στο εσωτερικό των σωματιδίων.



Εικόνα 5. 5. Ανάλυση προγραμματιζόμενης θερμοκρασίας αναγωγής για: (α) φυσικό φρέσκο ολιβίνη, (β) φυσικό ολιβίνη μετά από πείραμα αεριοποίησης χωρίς κάποια επεξεργασία, (γ) φυσικό ολιβίνη μετά από πείραμα αεριοποίησης με επεξεργασία

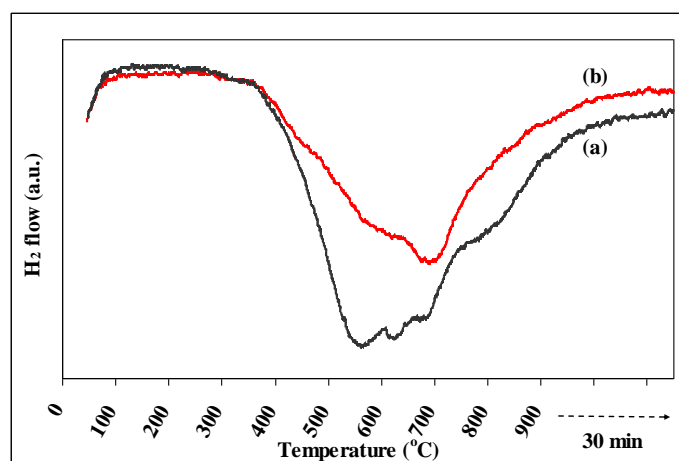
ii. Επίδραση του καυσίμου



Εικόνα 5. 6. Αποτελέσματα από ανάλυση προγραμματιζόμενης θερμοκρασίας αναγωγής για (α) φυσικό ολιβίνη και (β) πυρωμένο μετά από αεριοποίηση με ηλιάνθο

Εν συνεχεία, ως δεύτερο βήμα πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις στα δείγματα (πυρωμένου και φυσικού ολιβίνης) που συνελέγησαν μετά το τέλος των πειραμάτων αεριοποίησης, με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση του καυσίμου. Σε όλες τις περιπτώσεις, πριν την διεξαγωγή των αναλύσεων τα δείγματα υπέστησαν επεξεργασία. Στην Εικόνα 5. 6 παρουσιάζονται οι καμπύλες που προέκυψαν από τα δείγματα που συνελέγησαν μετά τις δοκιμές με τα υπολείμματα ηλιάνθου. Και στις δύο περιπτώσεις (φυσικός και πυρωμένος ολιβίνης) παρατηρήθηκε μια κορυφή η οποία ξεκινούσε στους 500 °C και τελειώνει στους 800 °C. Η αναγωγή σε χαμηλή θερμοκρασία μπορεί να είναι αποτέλεσμα της αναγωγής του  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  σε  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , την οποία εν συνεχεία ακολουθεί η αναγωγή του  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  σε  $\text{FeO}$  και  $\text{Fe}^0$ ,

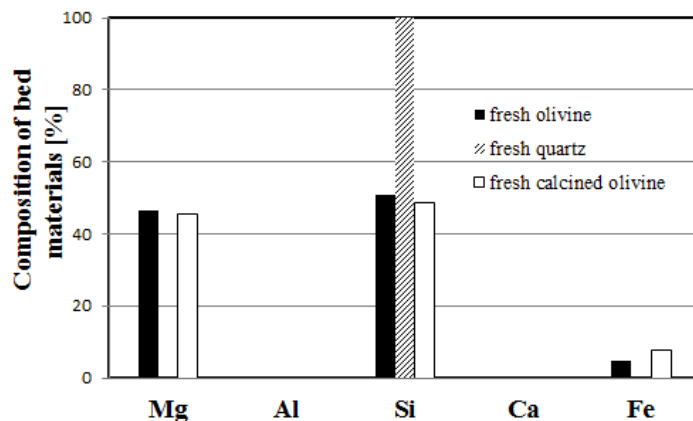
γύρω στους 640°C. Από την άλλη, ο ώμος στην υψηλή θερμοκρασία (800 °C) μπορεί να οφείλεται στο ότι η αναγωγή των φάσεων του σιδήρων δεν πραγματοποιείται τόσο ευκολα ακόμη και σε ένα περιβάλλον σαν και αυτό που επικρατεί σε έναν αεριοποιητή. Η καμπύλη που δημιουργήθηκε (Εικόνα 5. 7β) από τον πυρωμένο ολιβίνη έχει μια διπλή παρατεταμένη κορυφή λόγω της παρουσίας των οξειδίων του σιδήρου στη δομή των σωματιδίων. Στην Εικόνα 5. 7 φαίνονται οι καμπύλες που προέκυψαν από τις δοκιμές με ιτιά, οι οποίες έχουν παρόμοια μορφή με αυτές που προήλθαν από τα πειράματα με ηλιάνθο.



Εικόνα 5. 7. Αποτελέσματα από ανάλυση προγραμματιζόμενης θερμοκρασίας αναγωγής για (α) φυσικό ολιβίνη και (β) πυρωμένο μετά από αεριοποίηση με ιτιά

### Αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο

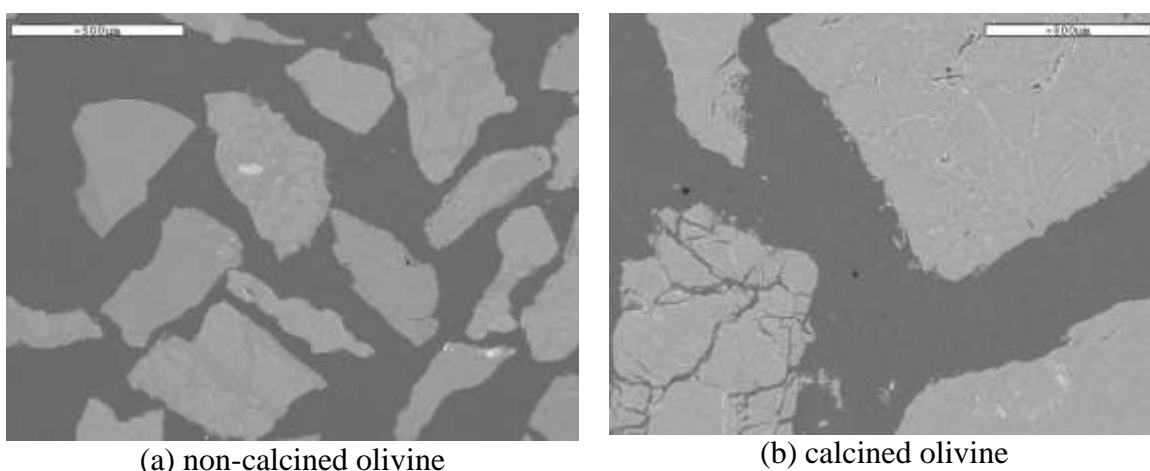
Αναλύσεις με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο πραγματοποιήθηκαν και στα τρία αδρανή υλικά πριν την διεξαγωγή των πειραμάτων με σκοπό τον προσδιορισμό της σύστασης τους (Εικόνα 5. 8). Λήψεις που έγιναν με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σε τομές σωματιδίων χαλαζιακής άμμου μετά το τέλος των δοκιμών επιβεβαιώνουν ότι δεν υπήρξε μεταφορά ανόργανων της τέφρας προς το εσωτερικό. Από την άλλη, είναι φανερό από τις λήψεις των τομών των σωματιδίων ολιβίνη πως υπήρχε μεταφορά ανόργανων προς το εσωτερικό, ειδικά στην περίπτωση του πυρωμένου ολιβίνης.



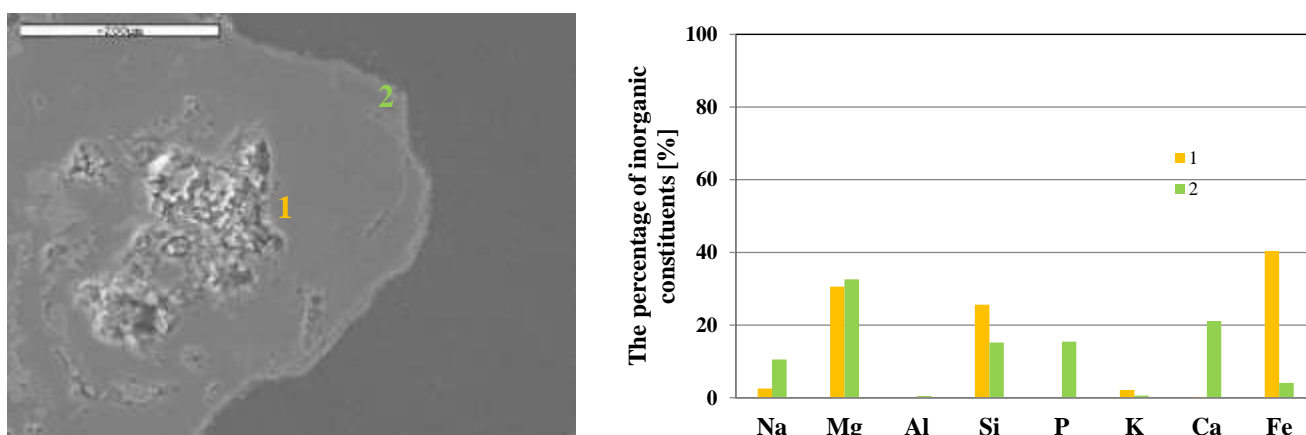
Εικόνα 5. 8. Η σύσταση των αδρανών υλικών πριν τις δοκιμές

Πιθανόν οι ρωγμές που υφίστανται στη δομή των δύο ειδών ολιβίνη βοηθούν στο να εισχωρήσουν τα ανόργανα της τέφρας. Οι ρωγμές στο εσωτερικό των σωματιδίων του φυσικού και πυρωμένου ολιβίνη φαίνονται στην Εικόνα 5. 9.

Οι αναλύσεις στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ανέχνευσαν επιπλέον το σχηματισμό συσσωματωμάτων μεταξύ σωματιδίων της χαλαζιακής άμμου και ανόργανων της τέφρας, τα οποία ήταν πλούσια σε ασβέστιο. Παράλληλα, μετά το τέλος των πειραμάτων με άμμο, παρατηρήθηκε δημιουργία ενός στρώματος στην εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων. Το συγκεκριμένο φαινόμενο ήταν πιο εμφανές στο πείραμα που έλαβε χώρα με τον ηλιάνθο, πιθανόν λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας της τέφρας του σε ασβέστιο. Η Εικόνα 5. 10 και η Εικόνα 5. 11 δείχνουν τις λήψεις που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα που συλλέχθηκαν μετά τα πειράματα με τα υπολείμματα ηλιάνθου και της ιτιάς.

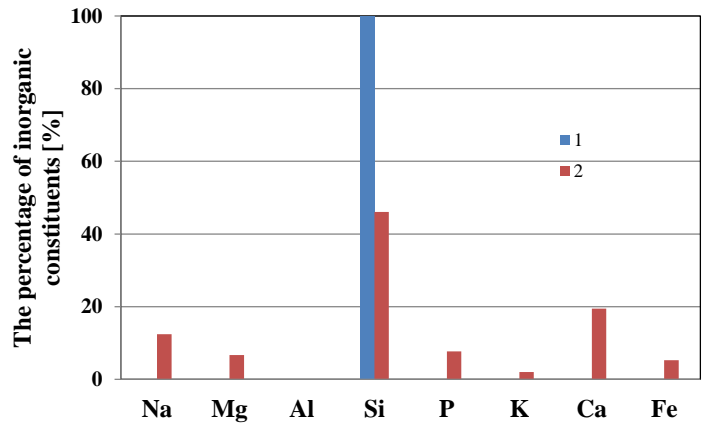
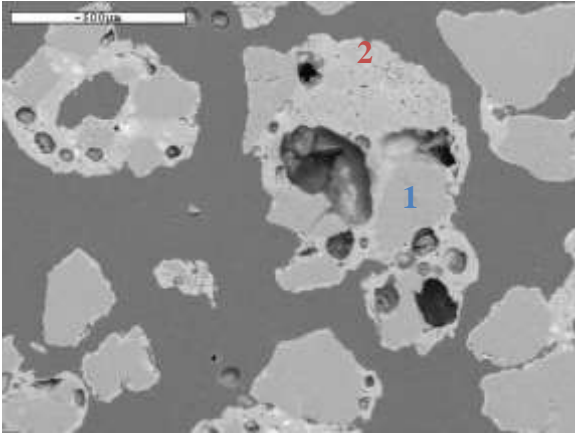


Εικόνα 5. 9. Λήψεις των τομών των δύο ειδών ολιβίνη όπου φαίνονται οι ρωγμές στο εσωτερικό των σωματιδίων

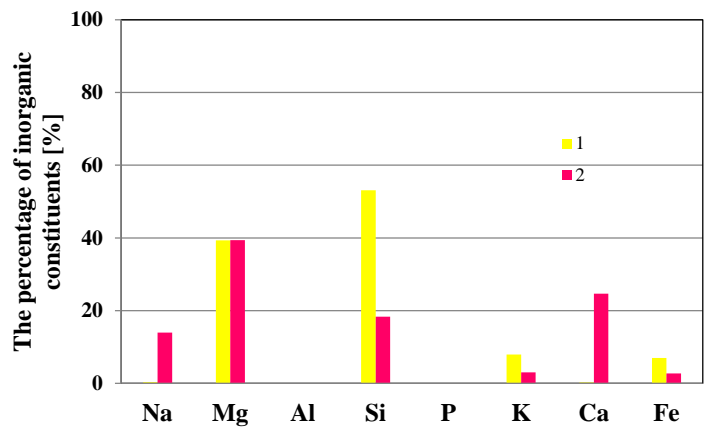
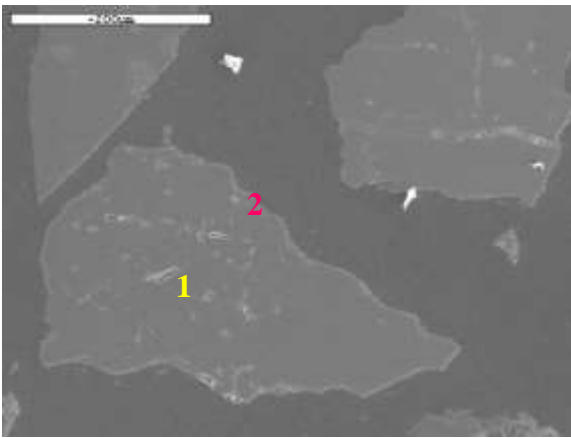


(a) sunflower - untreated olivine



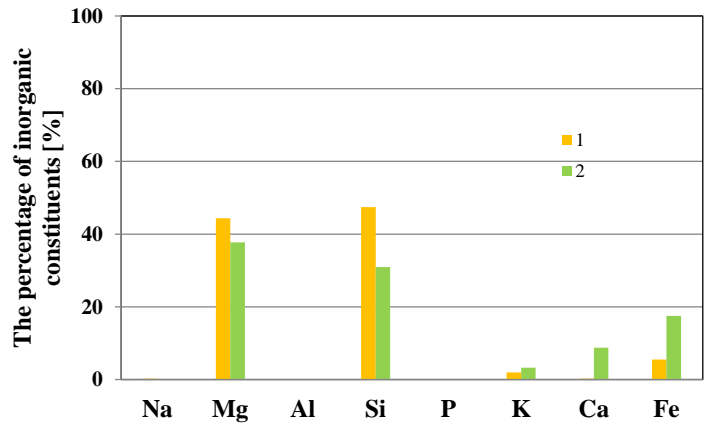
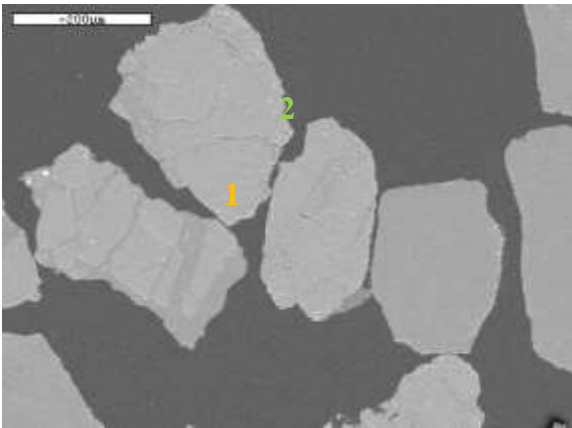


(b) sunflower - quartz sand

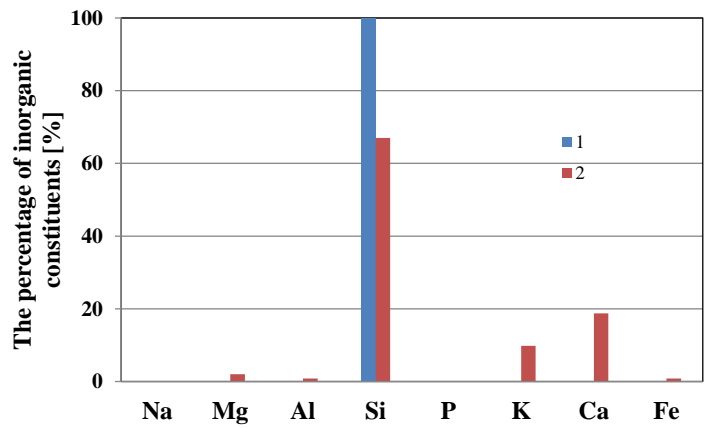
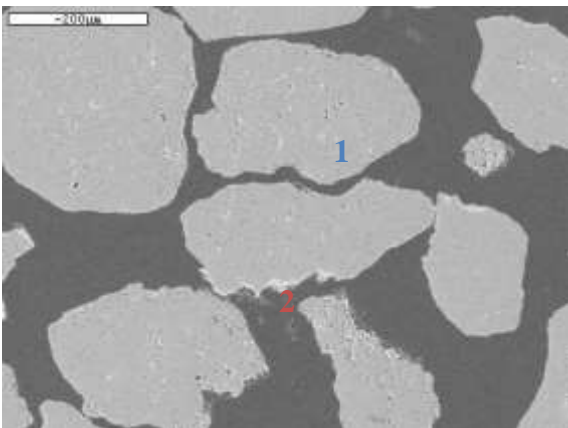


(c) sunflower – calcined olivine

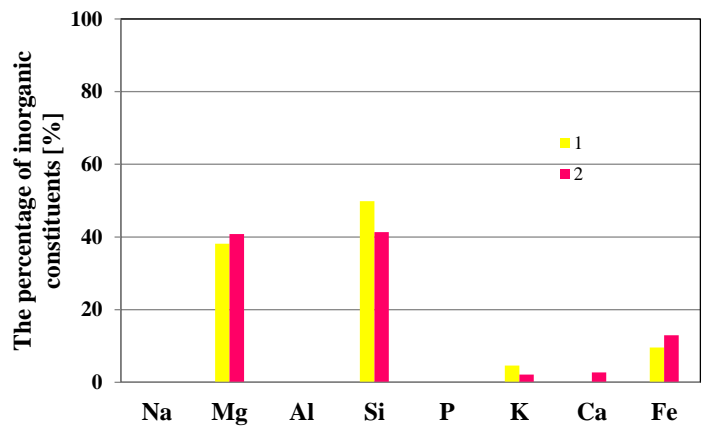
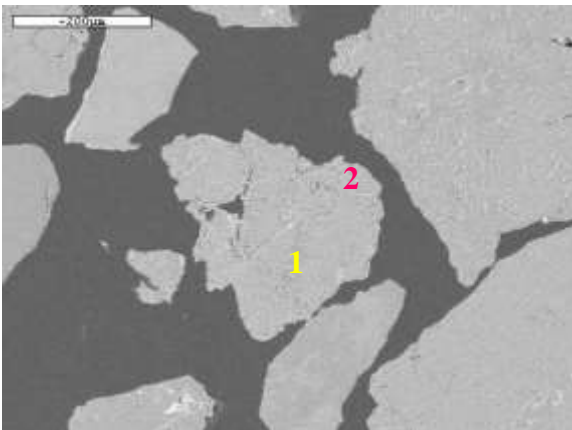
Εικόνα 5. 10. Μεταφορά των ανόργανων της τέφρας του ηλίανθου προς τα σωματίδια των αδρανών υλικών



(d)willow – untreated olivine



(e)willow – quartz sand



Εικόνα 5. 11. Μεταφορά των ανόργανων της τέφρας της ιτιάς προς τα σωματίδια των αδρανών υλικών

#### 5.4. Συμπεράσματα

Τα πειράματα αεριοποίησης που έλαβαν χώρα με φυσικό και πυρωμένο ολιβίνη, έδειξαν ότι τα συγκεκριμένα αδρανή υλικά έχουν αρκετά καλές καταλυτικές ιδιότητες για την μείωση των πισσών. Η καταλυτική συμπεριφορά του επεξεργασμένου ολιβίνης όχι μόνο ενισχύει τη μείωση των πισσών, αλλά παράλληλα δρά θετικά και στην ποιότητα της σύστασης του παραγόμενου αερίου με αυξημένη συγκέντρωση υδρογόνου. Οι αναλύσεις της προγραμματιζόμενης θερμοκρασίας αναγωγής έδειξαν ότι η διεργασία της πύρωσης έχει ως αποτέλεσμα στο να σχηματιστεί ένα πιο σταθερό υλικό, στην επιφάνεια του οποίου αυξάνονται τα οξείδια του σιδήρου.

## 6. Μοντελοποίηση συστήματος αεριοποίησης βιομάζας για ηλεκτροπαραγωγή

### 6.1. Εισαγωγή

Στα προηγούμενα κεφάλαια της παρούσας διδακτορικής διατριβής διεξήχθησαν αρκετές δοκιμές αεριοποίησης με διάφορα είδη βιομάζας σε μία πιλοτική μονάδα ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία. Τα αποτελέσματα αυτών των σειρών έδειξαν ότι η ποιότητα του παραγόμενου αερίου, προερχόμενο από την αεριοποίηση αγροτικών υπολειμμάτων, είχε πολλές ομοιότητες με αυτό που προέκυψε από την αεριοποίηση της ξυλώδους βιομάζας (ιτιά). Αυτά τα είδη βιομάζας θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως εναλλακτικά καύσιμα σε μικρά συστήματα αποκεντρωμένης ενέργειας. Ένα επίσης αγροτικό υπόλειμμα το οποίο θα μπορούσε να αποτελέσει δυνητικά καύσιμο για μια μονάδα ηλεκτροπαραγωγής, είναι το πυρηνόξυλο. Η ελληνική ύπαιθρος είναι σε αφθονία αυτού του υπολείμματος λόγω των αμέτρητων καλλιεργειών που υφίστανται.

Τέτοια αποκεντρωμένα συστήματα θα μπορούσαν να είναι μικροί σταθμοί συνδυασμένου κύκλου. Αυτού του είδους η τεχνολογία θεωρείται ως μια εναλλακτική πρόταση που θα μπορούσε να αντικαταστήσει τα παλιά παραδοσιακά συστήματα [226]. Η απόδοση σε αυτούς τους σταθμούς είναι αρκετά μεγάλη [261].

Δυστυχώς όμως, ένα από τα σημαντικότερα πρόβλήματα που απαντάται κατά την αεριοποίηση βιομάζας είναι τα υψηλά ποσοστά πρισμών στο παραγόμενο αέριο. Αυτός είναι και ένας από τους λόγους για τους οποίους η συγκεκριμένη διεργασία δεν έχει γίνει ακόμη ευρέως εμπορικά αποδεκτή. Σε αυτήν τη διδακτορική διατριβή το συγκεκριμένο θέμα μελετήθηκε εκτενώς, διερευνώντας σε βάθος τις καταλυτικές ιδιότητες τριών διαφορετικών πληρωτικών μέσων.

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται ένα θερμοδυναμικό μοντέλο που καταστρώθηκε μέσω του εμπορικού προγράμματος ASPENplus για έναν αποκεντρωμένο σταθμό ηλεκτροπαραγωγής με αεριοποίηση βιομάζας. Το εξεταζόμενο σενάριο αφορά μικρή μονάδα, ισχύος 5 MW<sub>th</sub>. Το παραγόμενο αέριο σύνθεσης, μετά τον καθαρισμό του, εισέρχεται σε μία μηχανή εσωτερικής καύσης.

Στο μοντέλο που αναπτύχθηκε, εισήχθησαν διάφορα δεδομένα που προέκυψαν από τις πειραματικές δοκιμές (συγκέντρωση πρισμών, ποσοστό μετατροπής εξανθρακώματος και μεθάνιο) αναλόγα με το καύσιμο και το αδρανές υλικό που χρησιμοποιήθηκε, ώστε η μοντελοποίηση να προσεγγίζει όσο καλύτερα γίνεται την πραγματική συμπεριφορά των καυσίμων.

### 6.2. Μεθοδολογία

Η κατάστρωση μοντέλων θερμοχημικών διεργασιών είναι ένα πολύτιμο εργαλείο για το σχεδιασμό μονάδων τέτοιου είδους. Η προσομοίωση λαμβάνει υπόψη της τους διάφορους μηχανισμούς και τις αρχές λειτουργίας τους. Η κύρια υπόθεση στην οποία βασίζονται οι θερμοχημικές μοντελοποιήσεις είναι αυτή της χημικής ισορροπίας διορθωμένη με «ψευδο-κινητική».

Κατά την έναρξη της αεριοποίησης, απελευθερώνεται η υγρασία του καυσίμου (ξήρανση). Με την περαιτέρω παραμονή της βιομάζας εντός του αντιδραστήρα συντελείται η αποπτητικοποίηση της. Εν συνεχεία, οι πτητικές ενώσεις αντιδρούν με το οξειδωτικό μέσο με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας εντός του αεριοποιητή, γεγονός που οδηγεί προς την παραγωγή του τελικού αέριου προϊόντος. Το εναπομείναν εξανθράκωμα (στην περίπτωση της μοντελοποίησης θεωρείται ως καθαρός στερεός άνθρακας –  $C_{(s)}$ ) συνεχίζει να αντιδρά με το μέσο αεριοποίησης, παράγοντας περισσότερα αέρια [8, 167].

Η μοντελοποίηση πρέπει ενεργειακά να είναι συνεπής. Για το λόγο αυτό στον αεριοποιητή πρέπει να ληφθούν υπόψιν οι απώλειες θερμότητας που μπορεί να υπάρχουν στα τοιχώματα του αντιδραστήρα. Από προηγούμενες εργασίες φαίνεται ότι οι περισσότερες μοντελοποιήσεις στην θερμοχημική διεργασία της αεριοποίησης στηρίζονται στην χημική ισορροπία ενός μέρους του αερίου [227]. Πιο προηγμένες επιστημονικές εργασίες συνδυάζουν την χημική ισορροπία με την κινητική των αντιδράσεων [228].

Στους αντιδραστήρες ρευστοποιημένων κλινών η διεργασία της αεριοποίησης μπορεί να προσεγγιστεί σε μεγάλο σημείο με τη χημική ισορροπία [8, 167]. Οι βασικές υποθέσεις που τίθενται σε αυτή την εργασία είναι:

- Λειτουργία σταθερής κατάστασης (steady state conditions)
- Προσέγγιση μηδενικών διαστάσεων για την διεργασία
- Οι απώλειες από τον αεριοποιητή είναι περίπου το 3% της χαμηλής θερμογόνου δύναμης του εισερχόμενου καυσίμου.
- Δεν υφίσταται σχηματισμός  $NO_x$  στο παραγόμενο αέριο (το μόνο παράγωγο του αζωτού είναι η αμμωνία).

Η απαιτούμενη ποσότητα για το οξειδωτικό μέσο είναι τέτοια ώστε ο λόγος  $\lambda$  να είναι πάντα ίσος με 0.3. Το  $\lambda$  είναι ανεξάρτητο από τη θερμοκρασία και τη θερμότητα που προκύπτει κατά τη διεργασία είτε ο αντιδραστήρας είναι αυτόθερμος, είτε αλλόθερμος. Ο ορισμός του λόγου καύσης δίνεται από την εξίσωση 6.1.

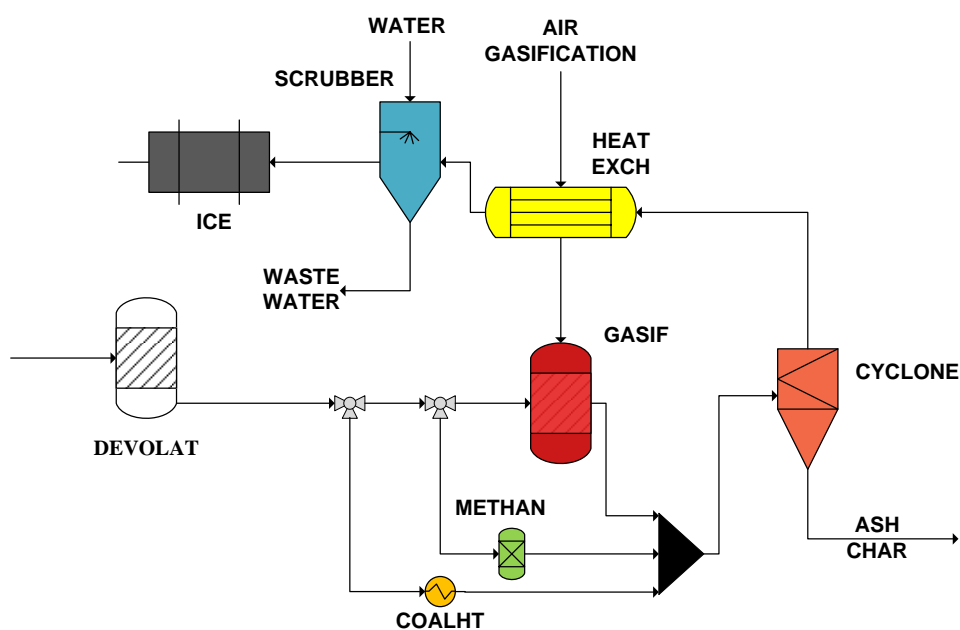
$$\lambda = \frac{\text{oxygen flow in the oxidizing agent } \left(\frac{\text{kmol}}{s}\right)}{\text{stoichiometric amount of oxygen - oxygen in the fuel } \left(\frac{\text{kmol}}{s}\right)} \quad \text{Εξ. (6.1)}$$

Η καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων που έχει επιλεγεί είναι αυτή των Peng – Robinson. Η συγκεκριμένη εξίσωση είναι η καταλληλότερη για μείγματα σε υψηλές θερμοκρασίες [229]. Ο υπολογισμός της ενθαλπίας και της πυκνότητας για βιογενή καύσιμα και της τέφρας πραγματοποιείται με τα μοντέλα HCOALGEN και DCOALIGT αντιστοίχως [230]. Το διάγραμμα ροής παρουσιάζεται στην **Εικόνα 6. 1**. Στο παρόν κεφάλαιο, η έρευνα επικεντρώνεται στη θερμοχημική διεργασία της αεριοποίησης. Τα κύρια στοιχεία που μελετούνται είναι τα κάτωθι:

- Η επίδραση των διαφορετικών ειδών βιομάζας στην ποιότητα του αερίου σύνθεσης, στην απαιτούμενη ποσότητα νερού για να καθαριστεί το αέριο στην πληντρίδα, καθώς και στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

- Η επίδραση της μετατροπής άνθρακα και του πληρωτικού μέσου στην ποιότητα του παραγόμενου αερίου και στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

Η αποσύνθεση της βιομάζας μοντελοποιείται με έναν αντιδραστήρα RYIELD (DEVOLAT στο διάγραμμα ροής). Αυτό συμβαίνει γιατί η βιομάζα θεωρείται μη συμβατικός (non-conventional) τύπος καυσίμου. Ως αποτέλεσμα, αυτός ο αντιδραστήρας αποδίδει όλα τα στοιχεία του καυσίμου. Η απόδοση αυτή γίνεται με τη βοήθεια ενός κώδικα FORTRAN που λαμβάνει υπόψιν του τα στοιχεία της προσεγγιστικής και στοιχειακής ανάλυσης (Proximate and Ultimate analysis) αντιστοίχως



**Εικόνα 6. 1:** Διάγραμμα ροής της μοντελοποιημένης διεργασίας

Για τη μοντελοποίηση των αντιδράσεων της αεριοποίησης χρησιμοποιείται στο ASPEN ένας αντιδραστήρας RGIBBS, η αρχή λειτουργίας του οποίου βασίζεται στην ελαχιστοποίηση την ελεύθερης ενέργειας Gibbs των προϊόντων που έχουν οριστεί.

Η μεθοδολογία της ελαχιστοποίησης της ενέργειας Gibbs ακολουθείται για ένα καύσιμο αποτελούμενο από τα άτομα C-H-O που αντιδρά με ένα οξειδωτικό μέσο για την πρόβλεψη των κύριων στοιχείων του παραγόμενου αερίου μέσω της θερμοδυναμικής ισορροπίας. Η παραπάνω μεθοδολογία έχει τη δυνατότητα πρόβλεψης και του εξανθρακώματος. Παρόλα αυτά, στο συγκεκριμένο μοντέλο το εξανθράκωμα είναι αυτό που προέκυψε από τις πειραματικές δοκιμές [94].

Η παραπάνω μεθοδολογία δεν έχει την δυνατότητα πρόβλεψης του μεθανίου που προέρχεται από το στάδιο της πυρόλυσης. Η χημική ισορροπία δεν είναι δυνατό να προσεγγίσει σε ικανοποιητικό βαθμό τόσο το μεθάνιο όσο και τη συγκέντρωση των πισσών, όταν η διεργασία της αεριοποίησης λαμβάνει χώρα σε ατμοσφαιρική πίεση. Γενικά, σε μοντελοποιήσεις τέτοιου είδους λαμβάνονται υπόψιν υπολογισμοί μη χημικής ισορροπίας, ώστε τα παράγωγα να προσεγγίζουν τα αποτελέσματα από πειραματικές δοκιμές. Στο παρόν κεφάλαιο, τόσο για την περίπτωση του μεθανίου όσο και για τη συγκέντρωση των πισσών,

χρησιμοποιούνται οι τιμές που προέκυψαν από τις δοκιμές αεριοποίησης στην πιλοτική μονάδα ρευστοποιημένης κλίνης με ανακυκλοφορία.

Το αέριο που προκύπτει από τη χημική ισορροπία αναμειγνύεται με το εξανθράκωμα, την τέφρα, το μεθάνιο, καθώς και τις πίσσες στην έξοδο του αντιδραστήρα που μοντελοποιεί το στάδιο της αεριοποίησης πριν τον διαχωρισμό των στερεών από τα αέρια με τη βοήθεια ενός κυκλώνα. Το αέριο σύνθεσης, αφού εξέρχεται από τον κυκλώνα, εν συνεχεία εισέρχεται σε έναν εναλλάκτη κελύφους – αγωγού, ο οποίος στο ένα ρεύμα ψύχει το παραγόμενο αέριο και στο άλλο προθερμαίνει τον αέρα (για όλα τα σενάρια ο αέρας προθερμαίνεται στους 350 °C) προτού αυτός εισαχθεί στον αεριοποιητή. Εν συνεχεία, το αέριο οδηγείται σε μια πλυντρίδα τύπου Venturi για τον καθαρισμό του από τις πίσσες και τα σωματίδια που έχουν διαφύγει από τον κυκλώνα. Τέλος, το αέριο καταλήγει σε μια μηχανή εσωτερικής καύσης για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Στον Πίνακα 6.1 περιγράφονται όλα τα στοιχεία που απαρτίζουν τη μοντελοποίηση της διεργασίας.

Η απόδοση της θερμοχημικής διεργασίας της αεριοποίησης εκφράζεται ως η «απόδοση κρύου αερίου» (cold gas efficiency), ενώ η αισθητή θερμότητα του αερίου και του παραγόμενου εξανθρακώματος αγνοείται [8, 167]:

$$CGE\% = \frac{\dot{m}_{gas} \cdot LHV_{gas}}{\dot{m}_{fuel} \cdot LHV_{fuel}} 100\% \quad [8, 167] \quad \text{Εξ. (6.2)}$$

Πίνακας 6.1. Περιγραφή των στοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν

<i>Block</i>	<i>Aspen component</i>	<i>Brief description</i>
DELOVAT	RYIELD	The fuel is decomposed into its constituting components (C,H,O,N,S,Cl)
SEPAR	SEPARATOR	The amount of carbon that is not considered to react is separated from the total fuel
METHAN	RSTOIC	Production of CH <sub>4</sub> and tars that cannot be predicted by the equilibrium according to values derived from experimental set up
GASIF	RGIBBS	The main part of gasification process, where the products prediction is based on minimization of free Gibbs energy.
COALHT	HEATER	In order to consistent with energy balance in the gasifier, the heating of un-reacted char up to equilibrium temperature should be taken into account
CYCLONE	SEPARATOR	The solids (ash, un-reacted carbon) are separated from the gaseous products
HEAT EXCH	HEATX	A multi-stream heat exchanger where the produced syngas is cooled – heating of the air used for the gasification
SCRUB ICE	FLASH RSTOIC	Purification of raw syngas from tars by water spray The purified syngas is introduced in an ICE for power production. The equivalence ratio and the exhaust gases are specified by the user. The ICE's efficiency is <b>42%</b>

Τα καύσιμα τα οποία μελετήθηκαν ήταν υπολείμματα ηλιανθου μετά την εξαγωγή των ελαίων και ιτιά. Στον Πίνακα 6.2 παρουσιάζονται οι συστάσεις των δύο αυτών καυσίμων. Τα δύο αυτά είδη βιομάζας διαφέρουν μεταξύ τους ως προς το ποσοστό τέφρας,

το οποίο στην περίπτωση του ηλίανθου είναι τετραπλάσιο από αυτό της ιτιάς. Επίσης, από δοκιμές που διεξήχθησαν κατά τη διάρκεια της παρούσας διδακτορικής διατριβής, εξήχθη το συμπέρασμα ότι το παραγόμενο αέριο σύνθεσης δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες διαφορές, παρά μόνο στη συγκέντρωση των πισσών. Κατά την αεριοποίηση του ηλίανθου είτε με άμμο είτε με ολιβίνη η συγκέντρωση των πισσών ήταν διπλάσια από αυτή που παρατηρήθηκε στην περίπτωση της ιτιάς. Τόσο για τις συγκεντρώσεις των πισσών όσο και για το ποσοστό του μεθανίου στο παραγόμενο αέριο, δεδομένου ότι δεν μπορούν να προβλεφθούν από τη χημική ισορροπία σε ατμοσφαιρική πίεση, ελήφθησαν υπόψιν οι τιμές που προέκυψαν από τις δοκιμές στην πιλοτική μονάδα [94].

Οι περιπτώσεις που μελετήθηκαν για τα δύο βιοκαύσιμα ήταν τρεις διαφορετικές. Επίσης, μελετήθηκε και μια έβδομη περίπτωση για το πυρηνόξυλο με πληρωτικό υλικό τον ολιβίνη.

Στην πρώτη περίπτωση επιλέχθηκε ως πληρωτικό μέσο η άμμος ενώ στη δεύτερη ο ολιβίνης. Και στις δύο αυτές περιπτώσεις ελήφθησαν υπόψιν από τα πειραματικά αποτελέσματα το ποσοστό του εξανθρακώματος που δεν μετατράπηκε στην αέρια φάση, η συγκέντρωση των πισσών και το ποσοστό του μεθανίου, τα οποία εξήχθησαν ανάλογα με το πληρωτικό μέσο. Η τρίτη προς μελέτη περίπτωση πήρε σαν δεδομένο ότι η μετατροπή άνθρακος στην αέρια φάση σε τέτοιου είδους μονάδες βιομηχανικής κλίμακας φτάνει μέχρι 98% [8]. Οι συγκεντρώσεις πισσών και το ποσοστό μεθανίου που καταγράφηκαν, για αυτό το σενάριο, ήταν αυτά που παρήχθησαν κατά τη διάρκεια των δοκιμών με ολιβίνη.

Πίνακας 6.2. Συστάσεις καυσίμων

Fuel	Sunflower	Willow	Olive Kernel
Moisture (wt.%a.r.)	8.1	8.2	7.85
<b>Proximate Analysis (wt.%, d.b.)</b>			
Volatile matters	78.95	83.31	80.49
Fixed carbon	11.42	14.3	7.90
Ash content	9.63	2.39	11.61
<b>Ultimate Analysis (wt.%, d.b.)</b>			
C	46.0	48.6	49.48
H	6.00	6.63	6.20
O	37.3	39.3	37.3
N	0.87	3.00	1.71
S	0.00	0.00	0.16
Cl	0.19	0.06	0.30
LHV (MJ/kg)	17.00	18.88	19.12



Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι αρχικές συνθήκες για το κάθε προς μελέτη σενάριο:

Πίνακας 6.3. Αρχικές συνθήκες για τα προς μελέτη σενάρια

<i>Parameters</i>	<i>Case 1</i>	<i>Case 2</i>	<i>Case 3</i>	<i>Case 4</i>	<i>Case 5</i>	<i>Case 6</i>	<i>Case 7</i>
Fuel	Sunflower	Sunflower	Sunflower	Willow	Willow	Willow	Ol. Ker.
Fuel rate [kg/h]	1059	1059	1059	953	953	953	928
Bed material	Olivine	Sand	Olivine	Olivine	Sand	Olivine	Olivine
Gasification temperature [°C]	800	800	800	800	800	800	800
Equivalence ratio	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Carbon conversion [%]	90	88	98	91.5	87.5	98	94.5
Tar concentration [g/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> ]	2.6	4.8	2.6	2.2	3	2.2	5.5
Methane in dry syngas [% v/v]	3	2.8	3	3.1	2.8	3.1	3.7

### 6.3. Αποτελέσματα μοντελοποίησης

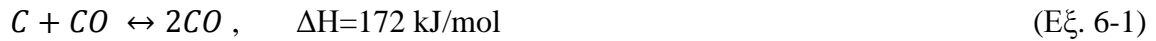
#### 6.3.1. Επίδραση του καυσίμου στη σύσταση του παραγόμενου αερίου

Η σύσταση των παραγόμενων αερίων και για τα δύο καύσιμα παρουσιάζει πάρα πολλές ομοιότητες. Η μόνη αισθητή διαφορά απαντάται στα επίπεδα συγκέντρωσης των παραγόμενων πισσών. Στην περίπτωση των υπολειμμάτων ηλιάνθου, για όλα τα εξεταζόμενα σενάρια, τα επίπεδα παραγόμενων πισσών είναι υψηλότερα από εκείνα που παρατηρήθηκαν για την ιτιά.

#### 6.3.2. Επίδραση μετατροπής εξανθρακώματος στην σύσταση του παραγόμενου αερίου

Αρχικά, ο Πίνακας 6.4 παρουσιάζει τη σύσταση τριών διαφορετικών ρευμάτων, του αερίου σύνθεσης αμέσως μετά την έξοδο του από τον αντιδραστήρα, του «καθαρού» αερίου μετά την έξοδο του από την πλυντρίδα, καθώς και του νερού που εξέρχεται από το κάτω μέρος της πλυντρίδας.

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 6.4, και για τα δύο καύσιμα όσο αυξάνεται η μετατροπή του εξανθρακώματος προς την αέρια φάση, τόσο αυξάνεται το ποσοστό του μονοξειδίου του άνθρακα στο παραγόμενο αέριο και, παράλληλα, μειώνεται το διοξείδιο του άνθρακα. Αυτό το αποτέλεσμα έρχεται σε πλήρη συμφωνία τόσο με την υπάρχουσα βιβλιογραφία [232], όσο και με τις πειραματικές δοκιμές που διεξήχθησαν κατά τη διάρκεια της παρούσας διδακτορικής διατριβής [94, 233]. Η αύξηση του μονοξειδίου οφείλεται στο γεγονός ότι η μετατροπή του εξανθρακώματος γίνεται μέσω της ετερογενούς αντίδρασης της Boudouard (Εξ. 6-1)



Ο βαθμός μετατροπής του εξανθρακώματος επηρεάζει και τα άλλα αέρια. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 6.4 και για τα δύο καύσιμα, αυξάνοντας το ποσοστό μετατροπής του εξανθρακώματος στην αέρια φάση μειώνεται τόσο το διοξείδιο του άνθρακα όσο και το υδρογόνο. Αντιθέτως αύξηση παρατηρείται στο ποσοστό του αζώτου.

Εξετάζοντας τα δεδομένα του Πίνακα 6.4, ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι το αέριο σύνθεσης (raw syngas) καθαρίζεται κατά 98% από τις πίσσες κατά τη είσοδο του στην πλυντρίδα. Το τίμημα, φυσικά, για τον καθαρισμό με αυτό τον τρόπο, είναι η αύξηση της υγρασίας. Σε όλες τις περιπτώσεις, το ποσοστό της υγρασίας στο αέριο σύνθεσης εξερχόμενο από την πλυντρίδα φτάνει περίπου το 30%.

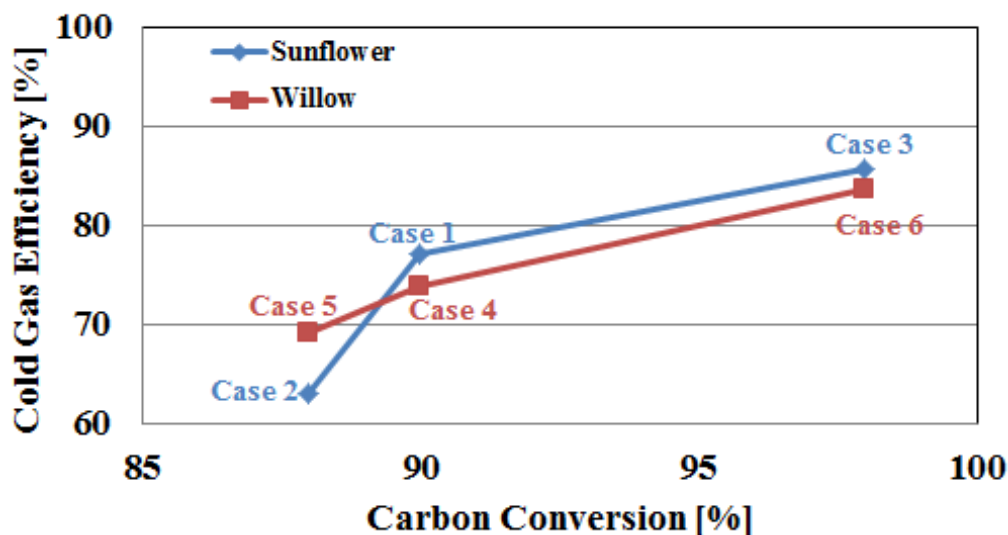
Η τεχνολογία της πλυντρίδας Venturi ενδείκνυται για τέτοιου είδους εφαρμογές λόγω του χαμηλού κόστους αγοράς και εγκατάστασης της. Το βασικό αρνητικό είναι η μεγάλη κατανάλωση νερού και, συγχρόνως, η κατακράτηση μιας μικρής ποσότητας των παραγόμενων αερίων από το νερό μαζί με τις πίσσες.

Πίνακας 6.4. Σύσταση του παραγόμενου αερίου σε διαφορετικές κατάστασεις

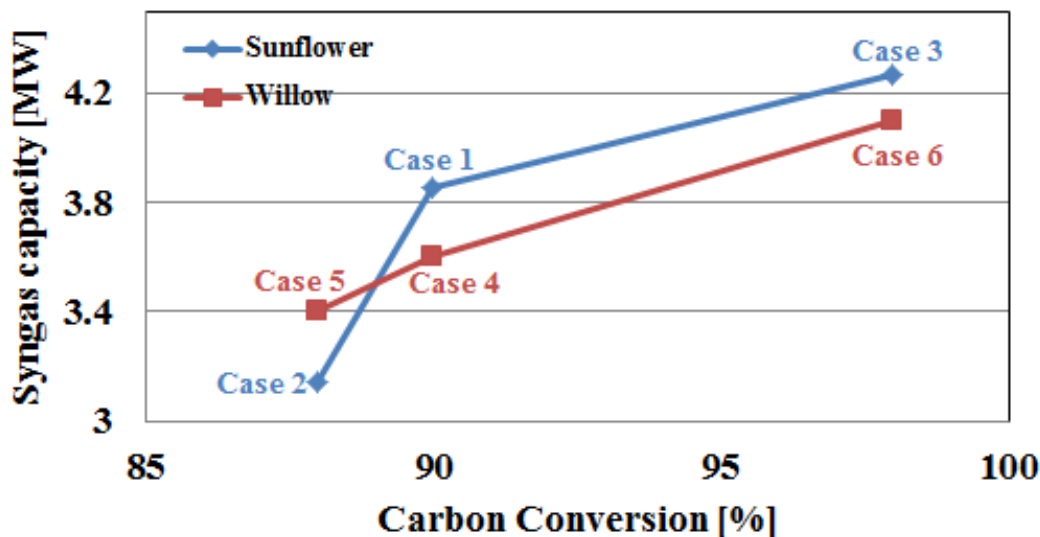
Composition	Case 1			Case 2			Case 3					
<i>Mol fraction</i> [%]	Raw syn.	Clean syn.	Waste water	Raw syn.	Clean syn.	Waste water	Raw syn.	Clean syn.	Waste water			
$CO_2$	9	6.7	0.043	10.5	8.1	0.051	8.3	6.1	0.038			
$CO$	22	16.5	0.013	17.6	13.9	0.01	23.65	17.4	0.014			
$H_2$	21	16	0.0011	22.3	22.4	0.0012	20.5	15.1	0.001			
$N_2$	36.5	27.5	0.02	34	33.9	0.02	37.3	27.5	0.02			
$CH_4$	2.7	2	0.003	2.4	2.4	0.0035	2.8	2.1	0.0035			
$H_2O$	8.1	30.4	99	12.5	31.4	99	6.8	31	99			
<b>Tars [kg/ h]</b>	<b>9.8</b>	<b>0.05</b>	<b>9.79</b>	<b>18.2</b>	<b>0.08</b>	<b>18.12</b>	<b>9.8</b>	<b>0.05</b>	<b>9.78</b>			
Composition	Case 4			Case 5			Case 6			Case 7		
<i>Mol fraction</i> [%]	Raw syn.	Clean syn.	Waste water	Raw syn.	Clean syn.	Waste water	Raw syn.	Clean syn.	Waste water	Raw syn.	Clean syn.	Waste water
$CO_2$	9.3	7.3	0.069	9.2	7	0.044	8	5.9	0.037	9.4	7.8	0.031
$CO$	20.5	15.5	0.012	19.5	14.9	0.0115	23.2	17.2	0.013	20.8	18.2	0.014
$H_2$	21.5	16.2	0.001	22.5	17.2	0.0012	20.7	15.3	0.001	22.2	19.8	0.001
$N_2$	35.8	27	0.019	35.7	27.3	0.02	37.8	27.9	0.02	36.4	27.9	0.02
$CH_4$	2.7	0.02	0.0034	2.4	1.8	0.0031	2.9	2.1	0.0036	2.9	2.1	0.003
$H_2O$	7.7	31.5	99.8	10	31.3	99	6.7	31	99	8.1	32.1	99
<b>Tars [kg/ h]</b>	<b>4.5</b>	<b>0.03</b>	<b>4.51</b>	<b>6.3</b>	<b>0.04</b>	<b>6.3</b>	<b>4.5</b>	<b>0.03</b>	<b>4.46</b>	<b>5.5</b>	<b>0.04</b>	<b>5.5</b>

### 6.3.3. Επίδραση της μετατροπής εξανθρακώματος στην απόδοση του αεριοποιητή

Όπως είναι ήδη γνωστό, η απόδοση του αντιδραστήρα είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με τη μετατροπή του εξανθρακώματος στην αέρια φάση. Η μέγιστη «κρύα απόδοση αερίου» (CGE) εμφανίζεται στο Case 3 με 85.5 % και χημική θερμότητα 4.27 MW. Αντιστοίχως η ελάχιστη «κρύα απόδοση αερίου» παρατηρείται στο Case 2 με 62.9% και χημική θερμότητα ίση με 3.14 MW. Στην **Εικόνα 6. 2** παρουσιάζονται οι αποδόσεις του αεριοποιητή για κάθε σενάριο, ενώ στην **Εικόνα 6. 3** φαίνεται η αισθητή θερμότητα που υφίσταται στο παραγόμενο αέριο από τη μετατροπή του άνθρακα στην αέρια φάση.



Εικόνα 6. 2: Cold Gas Efficiency συναρτήσεως του ποσοστού μετατροπής εξανθρακώματος



Εικόνα 6. 3: Η χημική θερμότητα του αερίου σύνθεσης συναρτήσεως του ποσοστού μετατροπής εξανθρακώματος

### 6.3.4. Επίδραση μετατροπής εξανθρακώματος στην παραγόμενη ποσότητα αερίου και στις καταναλώσεις νερού

Στον Πίνακα 6.5 παρουσιάζεται η απαιτούμενη ποσότητα αέρα για τη διεργασία της αεριοποίησης, η ροή του raw syngas, του clean syngas, το ρεύμα του νερού που απαιτείται για τον καθαρισμό του raw syngas, καθώς και το διάλυμα που εξέρχεται από την πλυντρίδα.

Πίνακας 6.5. Ροές αέρα, παραγόμενου αερίου και νερού προς και από την πλυντρίδα

	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6	Case 7
Required air [kg/h]	1308.3	1308.3	1308.3	1282	1282	1282	1257.3
Raw syn. [kg/h]	2236.5	1904.1	2375.1	2127.7	2152.6	2302.9	2375.6
Clean syn. [kg/h]	2799.6	2296.7	3019.8	2664.3	2720.4	2931.8	2942.7
Water [kg/h]	2868.3	4391.1	2799.1	3343.2	3600	2764.1	2632.4
Waste water [kg/h]	2273.2	3998.3	2154.3	2806.6	2431.1	2135.1	2973.2

Η απαιτούμενη ποσότητα νερού για όλες τις υπό εξέταση περιπτώσεις είναι αρκετά μεγάλη. Αυτό σημαίνει ότι αν συνέχεια ρέει φρέσκο νερό προς την πλυντρίδα, το κόστος λειτουργίας θα είναι ιδιαίτερα υψηλό. Για το λόγο αυτό, το νερό μέσω μίας αντλίας λυμάτων θα οδηγείται για επεξεργασία ώστε να απομακρύνονται οι πίσσες που συμπυκνώθηκαν και εν συνεχεία, με τη βοήθεια ενός ανακυκλοφορητή, θα διοχετεύεται ξανά πίσω στην πλυντρίδα. Οι ενεργειακές καταναλώσεις της αντλίας δεν αποτελούν κομμάτι έρευνας στο παρόν κεφάλαιο.

Οι μεγαλύτερες απαιτήσεις νερού παρουσιάζονται στην περίπτωση του υπολείμματος ηλίανθου με αδρανές υλικό την άμμο, και συγκεκριμένα 4391.1 kg/h, ενώ για την περίπτωση ιτιάς με το ίδιο αδρανές υλικό, η απαιτούμενη ποσότητα νερού είναι 2720.4 kg/h. Κατά τα σενάρια 3 και 6 παρατηρείται το ίδιο ακριβώς φαινόμενο, η απαιτούμενη ποσότητα νερού που πρέπει να εισαχθεί στην πλυντρίδα για την απομάκρυνση πρισμών στο σενάριο 3 είναι 2799.1 kg/h, ενώ για το σενάριο 6 είναι 2764.1 kg/h. Η μοναδική περίπτωση κατά την οποία η ποσότητα του νερού είναι μικρότερη για τα υπολείμματα του ηλίανθου είναι αυτή του σεναρίου 1.

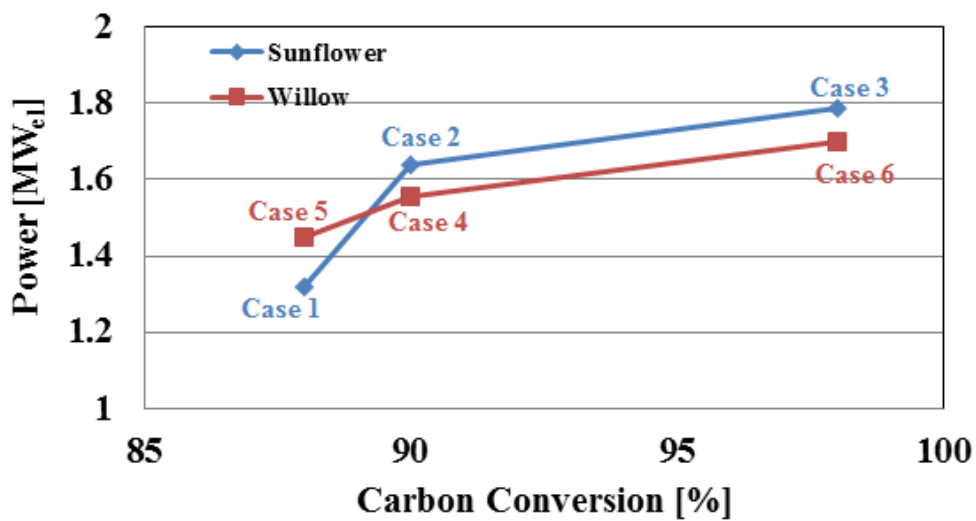
Παρατηρώντας τον Πίνακα 6.5, φαίνεται η αύξηση της παροχής του αερίου σύνθεσης μετά την έξοδό του από την πλυντρίδα. Για τα αγροτικά υπολείμματα με ολιβίνη και μετατροπή εξανθρακώματος 98% (case 3), παρουσιάζεται η μεγαλύτερη αύξηση, κατά 644 kg/h. Αντιστοίχως, η μεγαλύτερη μεταβολή για την ιτιά παρατηρείται στο σενάριο 6, κατά 629 kg/h. Η μεταβολή αυτή, όπως ειπώθηκε και προηγουμένως, οφείλεται στην υγρασία που προσλαμβάνει το αέριο κατά την είσοδο του στην πλυντρίδα.

### 6.3.5. Επίδραση του καυσίμου στην ηλεκτροπαραγωγή

Συγκρίνοντας τα Case 3 και Case 6, στα οποία οι αρχικές συνθήκες καθώς και η μετατροπή του εξανθρακώματος στην αέρια φάση είναι ίδιες και για τα δύο σενάρια, παρατηρούμε ότι η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια για την περίπτωση των αγροτικών υπολειμμάτων είναι μεγαλύτερη από αυτή που παράγεται με την ιτιά. Συγκεκριμένα, η ηλεκτροπαραγωγή είναι μεγαλύτερη κατά 50 kW.

### 6.3.6. Επίδραση της μετατροπής εξανθρακώματος στην ηλεκτροπαραγωγή

Παρατηρώντας το διάγραμμα της **Εικόνα 6. 4** φαίνεται πως, αυξάνοντας τη μετατροπή του εξανθρακώματος, αυξάνεται ως αποτέλεσμα και η παραγόμενη ηλεκτρική ενέργεια. Στην περίπτωση των αγροτικών υπολειμμάτων, η πιο μικρή ηλεκτροπαραγωγή εμφανίζεται στο Case 2 (αδρανές υλικό άμμος και CCE: 88%) με  $1.32 \text{ MW}_{\text{el}}$  και η υψηλότερη στο Case 3 με  $1.79 \text{ MW}_{\text{el}}$ . Αντιστοίχως, για την ιτιά η μικρότερη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας καταγράφεται στο Case 5 με  $1.45 \text{ MW}_{\text{el}}$  και η υψηλότερη στο Case 6 με  $1.74 \text{ MW}_{\text{el}}$ . Το ποσοστό μετατροπής άνθρακος παίζει σημαντικό ρόλο στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, αφού για την περίπτωση των υπολειμμάτων ηλιάνθου η μεταβολή της ηλεκτροπαραγωγής μεταξύ των Case 2 και Case 3 είναι  $320 \text{ kW}_{\text{el}}$ , ενώ για περίπτωση την της ιτιάς η μεταβολή μεταξύ των Case 5 και Case 6 είναι  $290 \text{ kW}_{\text{el}}$ .



**Εικόνα 6. 4:** Μεταβολή ηλεκτροπαραγωγής ανάλογα με το ποσοστό μετατροπής άνθρακα

### 6.3.7. Επίδραση της μεταβολής εξανθρακώματος στον αέρα καύσης του αερίου σύνθεσης

Ο Πίνακας 6.6 παρουσιάζει την απαιτούμενη ποσότητα αέρα που πρέπει να εισαχθεί στη MEK για την καύση του αερίου σύνθεσης, καθώς και το ποσό των απαερίων που εξέρχεται από τη MEK μετά την καύση του. Η αύξηση της μετατροπής εξανθρακώματος έχει ως συνέπεια την αύξηση της παραγωγής αερίου σύνθεσης, όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 6.3.3. Η καύση του παραγόμενου αερίου έχει οριστεί με τη βοήθεια ενός calculator στο ASPEN να γίνεται με  $\lambda$  ίσο με 1.2. Κατά συνέπεια, αλλάζοντας τη ροή του εισερχόμενου αερίου σύνθεσης στη MEK, θα αλλάξει και η ποσότητα του οξειδωτικού μέσου που χρειάζεται για την καύση του. Για την καύση του παραγόμενου αερίου που προέρχεται από την αεριοποίηση των αγροτικών υπολειμμάτων, η μικρότερη απαιτούμενη ποσότητα οξειδωτικού εμφανίζεται στο Case 2 με  $4572 \text{ kg/h}$  και η μέγιστη στο Case 3 με  $5156 \text{ kg/h}$ .

Αντιστοίχως για την ιτιά, η ελάχιστη ποσότητα αέρα που απαιτείται για την καύση του αερίου σύνθεσης παρατηρείται στο Case 5 με  $4486 \text{ kg/h}$  και η μεγαλύτερη στο Case 6 με  $5051 \text{ kg/h}$ .

Πίνακας 6.6. Ροή οξειδωτικού μέσου και απαερίων (MEK)

	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6	Case 7
<b>Air combustion</b> [kg/h]	4821	4572	5156	4761	4486	5051	5047
<b>Exhaust gases</b> [kg/h]	7654	7324	8176	7529	7206	7982	7974

### 6.3.8. Επίδραση της μεταβολής άνθρακος στην ποιότητα των απαερίων της MEK

Όπως αναφέρεται και παραπάνω στον Πίνακα 6.1, η απόδοση της MEK για τη μοντελοποίηση του συγκεκριμένου συστήματος ορίστηκε ως 42%. Για όλα τα εξεταζόμενα σενάρια η απόδοση της MEK ήταν ίδια, ώστε τα αποτελέσματα να είναι όσο το δυνατόν πιο συγκρίσιμα. Παράλληλα διατηρήθηκε σταθερό για όλες τις περιπτώσεις το  $\lambda$ . Στον Πίνακα 6.7 παρουσιάζονται οι συστάσεις των απαερίων που προκύπτουν από την καύση του αερίου σύνθεσης.

Παρατηρώντας τον Πίνακα 6.7, φαίνεται ότι δεν υφίσταται ιδιαίτερη μεταβολή στη σύσταση των αερίων που εξέρχονται από τη MEK. Παρόλα αυτά, εμφανίζεται και εδώ η επίδραση της μετατροπής άνθρακα προς την αέρια φάση στη σύσταση των απαερίων. Συγκεκριμένα, η υγρασία για την περίπτωση των αγροτικών υπολειμμάτων είναι 25.12 % για το Case 2 και 24.49 % για το Case 3. Το  $\text{CO}_2$ , αυξάνοντας το ποσοστό μετατροπής του εξανθρακώματος, μειώνεται στα εξερχόμενα αέρια. Αντίθετη επίδραση παρατηρείται για το  $\text{N}_2$  και το  $\text{O}_2$ , τα οποία αυξάνονται όσο αυξάνεται το εξανθράκωμα που μετατρέπεται προς την αέρια φάση. Το  $\text{HCl}$ , συμπεριφέρεται όπως το διοξείδιο του άνθρακα, δηλαδή μειώνεται με την αύξηση της μετατροπής άνθρακα, από 195 ppm για το Case 2 στα 175 ppm για το Case 3. Η ίδια ακριβώς συμπεριφορά στη σύσταση των απαερίων παρατηρείται και για την αεριοποίηση της ιτιάς.

Πίνακας 6.7. Σύσταση απαερίων από την καύση του syngas στη MEK

Exhaust Gas w/w [%]	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6	Case 7
$\text{H}_2\text{O}$	25	25.12	24.49	25	25.5	24.45	25.26
$\text{CO}_2$	12	12	12.12	11	11.16	11.18	12.3
$\text{O}_2$	2.8	2.8	2.89	2.9	2.83	2.90	2.84
$\text{N}_2$	59	59	59.78	59	59.2	60	59.7
$\text{HCl}$ (ppm)	185	195	175	53	57	49	210

Η μοναδική αισθητή διαφορά μεταξύ των αερίων που προκύπτουν από τα δύο καύσιμα είναι η συγκέντρωση του HCl. Τα επίπεδα HCl που προκύπτουν κατά τα σενάρια που αεριοποιούνται αγροτικά υπολείμματα είναι τριπλάσια από αυτά που απαντώνται όταν η καύσιμη ύλη είναι ιτιά.

### 6.3.9. Υπολογισμός επιφάνειας εναλλάκτη προθέρμανσης αέρα

Σε αυτή τη θερμοδυναμική μοντελοποίηση επιχειρήθηκε να υπολογιστεί η απαιτούμενη επιφάνεια του εναλλάκτη θερμότητας, ο οποίος προθερμαίνει το οξειδωτικό μέσο (άερας) στους 350 °C, προτού αυτό εισέλθει στον αντιδραστήρα της ρευστοποιημένης κλίνης. Οι διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ των 6 διαφορετικών σεναρίων είναι σχετικά μικρές. Η επίδραση του ποσοστού μετατροπής εξανθρακώματος στην αέρια φάση είναι και εδώ εμφανής. Όπως ειπώθηκε και στις προηγούμενες παραγράφους, όσο αυξάνεται το ποσοστό του άνθρακα που μεταβαίνει στην αέρια φάση, τόσο μεγαλύτερη είναι και η παραγωγή του αερίου σύνθεσης. Η ροή του παραγόμενου αερίου έχει ιδιαίτερη σημασία στο σχεδιασμό του συγκεκριμένου εναλλάκτη, καθώς η προθέρμανση του αέρα θα επιτυγχάνεται με την απαγωγή θερμότητας από το αέριο σύνθεσης.

Παρατηρώντας τον Πίνακα 6.8, εύκολα συμπεραίνεται η ανάγκη αύξησης της απαιτούμενης επιφάνειας εναλλάκτη, όσο αυξάνεται το παραγόμενο αέριο. Αναμενόμενα λοιπόν, η μέγιστη επιφάνεια εναλλάκτη και από τα 6 σενάρια εμφανίζεται στο Case 3 με 0.287 m<sup>2</sup>, ενώ η ελάχιστη παρατηρείται στο Case 5 με 0.256 m<sup>2</sup>.

Πίνακας 6.8. Η απαιτούμενη επιφάνεια του εναλλάκτη για κάθε σενάριο

Heat Exchanger	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6	Case 7
Surface area [m <sup>2</sup> ]	0.265	0.261	0.287	0.258	0.256	0.279	0.276

## 6.4. Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό καταστρώθηκε θερμοδυναμικό μοντέλο για τη μελέτη μιας μικρής αποκεντρωμένης μονάδας ηλεκτροπαραγωγής με αεριοποίηση βιομάζας. Ως καύσιμη ύλη εξετάστηκαν δύο αγροτικά υπολείμματα, αυτά του ηλίανθου και το πυρηνόξυλο και η ιτιά. Συνολικά μελετηθήκαν 7 διαφορετικά σενάρια. Για να είναι όσο το δυνατόν πιο ακριβή και να προσομοιάζουν όσο περισσότερο γίνεται τη συμπεριφορά των καυσίμων, εισήχθησαν δεδομένα που προέκυψαν από τις πειραματικές δοκιμές του κεφαλαίου 5. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν το μεθάνιο, οι πίσσες και το ποσοστό μετατροπής εξανθρακώματος στην αέρια φάση. Τα παραπάνω προϊόντα δε μπορούν να προσδιοριστούν από τη χημική ισορροπία, παρά να τους δοθεί μια τιμή εμπειρικά ή να χρησιμοποιηθούν αποτελέσματα πειραμάτων.



Η σύσταση του αερίου σύνθεσης που παρήχθη είχε μεγάλες ομοιότητες και για τα δύο καύσιμα. Η σημαντική παράμετρος που καθορίζει τη σύσταση του αερίου, την παραγόμενη ποσότητά του, αλλά και την ηλεκτροπαραγωγή είναι το ποσοστό μετατροπής εξανθρακώματος στην αέρια φάση. Όσο αυξάνεται το εξανθράκωμα που μετατρέπεται σε αέρια φάση, τόσο αυξάνεται η ροή του παραγόμενου αερίου, αλλά και η ηλεκτροπαραγωγή. Η επίδραση του εξανθρακώματος στη σύσταση του αερίου είναι καταλυτική, καθώς όσο αυξάνεται με την άνοδο της μεταβολής του άνθρακα, αυξάνεται το μονοξείδιο του άνθρακα και ταυτόχρονα παρατηρείται μείωση του υδρογόνου και του διοξειδίου του άνθρακα.

Η «κρύα απόδοση αερίου» (CGE), καθώς και η χημική θερμότητα του παραγόμενου αερίου, συμπεριφέρονται με τον ίδιο τρόπο όπως και η σύσταση του. Το μέγιστο CGE παρατηρήθηκε κατά την αεριοποίηση αγροτικών υπολειμμάτων με ολιβίνη και ποσοστό μετατροπής εξανθρακώματος 98%, με 85.54% και αντιστοίχως χημική θερμότητα 4.27 MW. Αντιθέτως, το ελάχιστο CGE παρουσιάστηκε στο Case 2 με 62.9% και χημική θερμότητα 3.12 MW. Η ηλεκτροπαραγωγή παρουσιάζει και αυτή την ίδια συμπεριφορά με τα παραπάνω μεγέθη.

Η απομάκρυνση των πισσών επιτεύχθηκε μέσω πλυντρίδας Venturi. Η συγκεκριμένη τεχνολογία είναι ευρέως διαδομένη για την κατακράτηση πισσών, αλλά το μεγάλο μειονέκτημά της είναι οι μεγάλες καταναλώσεις νερού που απαιτούνται. Για το λόγο αυτό προτείνεται αντλία η οποία θα μεταφέρει το εξερχόμενο διάλυμα από την πλυντρίδα σε μονάδα επεξεργασίας του νερού, με σκοπό να καθαρίζεται και να επιστρέφει στην πλυντρίδα. Ο υπολογισμός των ενεργειακών απαιτήσεων της αντλίας δεν αποτέλεσε μέρος της μελέτης του παρόντος κεφαλαίου.

## 7. Μελέτη ηλεκτροπαραγωγής με αεριοποίηση βιομάζας τροποποιώντας υφιστάμενη μονάδα Diesel στο νησί της Λέσβου

### 7.1. Εισαγωγή

Στην Ελλάδα το σύστημα ηλεκτροπαραγωγής είναι χωρισμένο σε: (i) διασυνδεδεμένες μονάδες (κυρίως λιγνιτικές) στην ηπειρωτική χώρα και (ii) μη συνδεδεμένους σταθμούς στα νησιά με εισαγόμενο πετρέλαιο. Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας σε μη συνδεδεμένα συστήματα στη νησιωτική Ελλάδα αποτελεί μέχρι και σήμερα μείζον πρόβλημα, τόσο για οικονομικούς όσο και για περιβαλλοντολογικούς λόγους.

Η συνολική παραγόμενη από πετρέλαιο ισχύς στα ελληνικά νησιά ανέρχεται στα 1805.9 MW με 35 αυτόνομους σταθμούς [96]. Οι συγκεκριμένες αυτόνομες μονάδες αντιπροσωπεύουν το 66.1% της συνολικής ισχύος προερχόμενης από πετρέλαιο στην Ελλάδα [96]. Το κόστος για 1 MWh στις νησιωτικές περιοχές εξαρτάται άμεσα από τις διεθνείς τιμές του ντίζελ ή του μαζούτ [96].

Το σύνολο των εκπεμπόμενων αερίων θερμοκηπίου από 19 σταθμούς οι οποίοι δεν είναι διασυνδεδεμένοι με το δίκτυο υπερβαίνει κατά πολύ τα όρια που έχουν θεσπιστεί από την Ε.Ε [244]. Αυτές οι 19 αυτόνομες μονάδες αποδίδουν το 98.7% της παραγόμενης ισχύος στην νησιωτική Ελλάδα [245].

Οι σημαντικότερες διαφορές μεταξύ των αυτόνομων σταθμών ηλεκτροπαραγωγής και αυτών που βρίσκονται στην ηπειρωτική Ελλάδα είναι οι εξής [97]:

- Δεν υπάρχει δυνατότητα κατανομής του φορτίου σε περιπτώσεις αυξανόμενων αναγκών.
- Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας των νησιών βασίζεται ως επί το πλείστον σε ένα σταθμό. Αυτό έχει ως συνέπεια τα όποια προβλήματα απαντώνται στη μονάδα παραγωγής να μεταβιβάζονται και στο δίκτυο διανομής.
- Συνήθως ο συντελεστής φορτίου είναι αρκετά χαμηλός, λαμβάνοντας υπόψιν το μέγεθος του σταθμού. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι μόνο για μια μικρή χρονική περίοδο υπάρχει υψηλή ζήτηση ηλεκτροπαραγωγής. Αντιθέτως, στη μεγαλύτερη διάρκεια του έτους οι ανάγκες ηλεκτρικής ενέργειας είναι αρκετά μειωμένες.

Αρκετά νησιά, κυρίως τα μεγαλύτερα, παρουσιάζουν πλούσιο δυναμικό βιομάζας της οποίας το ενεργειακό περιεχόμενο είναι δυνατό να το εκμεταλλευτούμε είτε για παραγωγή θερμότητας είτε για ηλεκτροπαραγωγή. Οι ποσότητες της βιομάζας για την περίπτωση της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας πρέπει να είναι τέτοιες ώστε να καλύπτεται η ζήτηση, καθώς και να διασφαλίζεται η συνεχής προμήθεια του καυσίμου στο χώρο του σταθμού. Στο παρόν κεφάλαιο θα μελετηθεί η δυνατότητα ηλεκτροπαραγωγής με αεριοποίηση βιομάζας τροποποιώντας μια υφιστάμενη μονάδα ντίζελ για το νησί της Λέσβου. Στην **Εικόνα 7.1** εμφανίζεται ο χάρτης του νησιού με το υφιστάμενο δίκτυο διανομής ηλεκτρικής ενέργειας.

Η Λέσβος είναι ένα αυτόνομο, μη διασυνδεδεμένο με τον τοπικό σταθμό παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας νησί. Στο σταθμό της Λέσβου υπάρχουν 11 θερμικές μονάδες ηλεκτροπαραγωγής (10 μαζούτ – 1 ντίζελ), συνολικής εγκατεστημένης ισχύος 78.5 MW. Η ετήσια ζήτηση για ηλεκτρική ενέργεια για το έτος 2010 ήταν 356.5 GWh με φορτίο αιχμής 65.77 MW. Στο νησί υπάρχουν και 2 αιολικά πάρκα με ισχύ 11.5 MW. Στον Πίνακα 7.1 παρουσιάζονται οι 11 θερμικές μονάδες του νησιού.

Το δίκτυο διανομής ενέργειας του νησιού αποτελείται από 13 γραμμές μεταφοράς ρεύματος, εκ των οποίων 12 μέσης τάσης (20kV) και μια υψηλής τάσης (66kV). Οι γραμμές μέσης τάσης αποτελούνται από 5 γραμμές για τη διανομή από το εργοστάσιο στην πόλη της Μυτιλήνης, όπου παρουσιάζονται και οι μεγαλύτερες απαιτήσεις για ρεύμα. Επιπλέον, από το συγκεκριμένο σταθμό ακόμα 2 γραμμές κατευθύνονται προς τα χωριά του νησιού. Τα υπόλοιπα χωριά ηλεκτροδοτούνται από 5 γραμμές οι οποίες φεύγουν από τον υποσταθμό της Καλλονής [102].

Πίνακας 7.1. οι 11 θερμικές μονάδες της Λέσβου [104]

	Unit	Year of erection	Fuel	Capacity (kW)
1	GMT A420.12	1983	Mazut	5850
2	GMT A420.12	1984	Mazut	5850
3	GMT A420.12	1984	Mazut	5850
4	FINCAN-SULZER 18ZAV40S	1998	Mazut	10720
5	FIAT C4212ESS	1975	Mazut	4000
6	FIAT C4212ESS	1975	Mazut	4000
7	FIAT C4212ESS	1975	Mazut	4000
8	CEGIELSKI 9RTAF58	1988	Mazut	11000
9	WARTSILA 12V46B	2000	Mazut	10360
10	ABB STAL GT35C	1994	Diesel	15500
11	CEGIELSKI 16ATV25H	2002	Mazut	2750
<b>Total</b>				<b>78530</b>



Εικόνα 7.1: Ο χάρτης της Λέσβου με το δίκτυο διανομής ηλεκτρικής ενέργειας. [102]

## 7.2. Γενικές πληροφορίες για το νησί της Λέσβου

Το νησί της Λέσβου βρίσκεται στο Βορειοανατολικό Αιγαίο, έχοντας έκταση 1630 km<sup>2</sup> και πληθυσμό 109000 κατοίκων. Το νησί είναι έδρα της Περιφέρειας Βορείου Αιγαίου, στην οποία περιλαμβάνονται οι νομοί Χίου, Σάμου και Λέσβου [99]. Η Λέσβος είναι μια από τις μεγαλύτερες παραγωγούς ελαιολάδου στην Ελλάδα, αφού κάθε χρόνο παράγονται περίπου 17000 τόνοι λαδιού [100]. Μετά το τέλος της παραγωγικής διαδικασίας προκύπτουν σημαντικές ποσότητες πυρηνόξυλου οι οποίες μπορούν να αξιοποιηθούν ως καύσιμη ύλη.

## 7.3. Δυναμικό βιομάζας

Σύμφωνα με τη βάση δεδομένων του Κέντρου Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (ΚΑΠΕ) [103] στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι μορφές βιομάζας που απαντώνται στο νησί της Λέσβου.

Πίνακας 7.2. Διαθέσιμο δυναμικό βιομάζας στο νησί για το 2013 [103]

Bio-Fuel	Available (ton)	Energy (GJ)
<i>Olive kernel</i>	17000	293250
<i>Agro-residues</i>	1348	12184
<i>Trees pruning</i>	87353	937500
<i>Municipal Solid Wastes</i>	35680	

Παρατηρώντας τον παραπάνω πίνακα, εύκολα προκύπτει το συμπέρασμα ότι το νησί της Λέσβου διαθέτει μεγάλες ποσότητες βιομάζας οι οποίες θα μπορούσαν δυνητικά να αξιοποιηθούν ως καύσιμη ύλη για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Παρόλα αυτά υπάρχουν αρκετές δυσκολίες ώστε αυτές να αποτελέσουν πηγή ηλεκτρικής ενέργειας σε μεγάλη κλίμακα. Συγκεκριμένα, ενώ υπάρχει σημαντική ποσότητα αστικών απορριμάτων, το γεγονός ότι χαρακτηρίζονται από μικρή θερμογόνο δύναμη, τα υψηλά ποσοστά υγρασίας καθώς και οι ενδοιασμοί που υφίστανται σε επίπεδο τοπικής κοινωνίας δυσκολεύουν την εκμετάλλευσή τους σε μεγάλη κλίμακα. Τα αγροτικά υπολείμματα καθώς και τα υπολείμματα του κλαδέματος των δέντρων αποτελούν τεράστιες ποσότητες που παραμένουν ανεκμετάλλευτες, η έλλειψη γνώσης όμως για τη σύστασή τους από την υπάρχουσα βιβλιογραφία, δημιουργεί το πρόβλημα κατάστρωσης σεναρίου για την θερμοχημική τους αξιοποίηση. Δίχως διερεύνηση της σύστασής τους δεν είναι δυνατόν να γίνει ο ενεργειακός ισολογισμός και κατά συνέπεια η διαστασιολόγηση βασικών στοιχείων. Συνάμα απαντώνται αρκετές δυσκολίες αναφορικά με τη μεταφορά τους από διαφορετικά μέρη στο σταθμό.

Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω, για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω της θερμοχημικής διεργασίας της αεριοποίησης, προτείνεται ως καύσιμη ύλη το ελαιοπυρηνόξυλο. Το πυρηνόξυλο είναι ένα βιοκαύσιμο με υψηλή θερμογόνο δύναμη και μπορεί να συγκεντρωθεί σχετικά εύκολα στο χώρο του σταθμού με βυτιοφόρα, αφού η ενεργειακή του πυκνότητα είναι αρκετά μεγάλη.

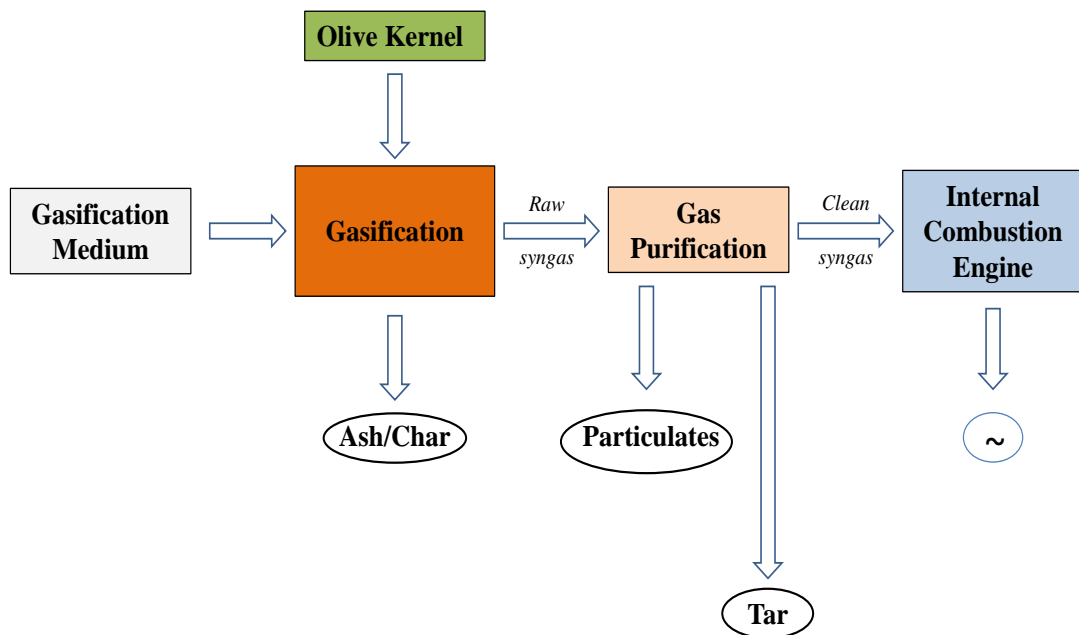
## 7.4. Προτεινόμενο σύστημα ηλεκτροπαραγωγής

Στο παρόν κεφάλαιο θα μελετηθεί η τροποποίηση μίας υφιστάμενης θερμικής μονάδας στο νησί της Λέσβου, ώστε να δεχτεί ως καύσιμη ύλη το παραγόμενο αέριο σύνθεσης που θα

προκύψει από την αεριοποίηση του πυρηνόξυλου σε αντιδραστήρα ρευστοποιημένης κλίνης. Συγκεκριμένα, η προς μελέτη υπάρχουσα μονάδα είναι η CEGIELSKI 16ATV25H με ονομαστική ισχύ 2750 kW και έτος λειτουργίας το 2002. Η συγκεκριμένη μονάδα προτείνεται γιατί είναι η μικρότερη, με αποτέλεσμα να μην απαιτείται η εγκατάσταση ενός μεγάλου συστήματος αεριοποίησης, και συνάμα είναι η πιο νέα μονάδα του νησιού με αποτέλεσμα να είναι πιο εύκολες οι όποιες τροποποιήσεις. Στην **Εικόνα 7.2** παρουσιάζεται μια εποπτική απεικόνιση της προτεινόμενης εγκατάστασης.

Στο παρόν κεφάλαιο θα μελετηθούν δύο σενάρια. Το α' σενάριο θα είναι η ηλεκτροπαραγωγή μέσω της θερμοχημικής διεργασίας της αεριοποίησης του πυρηνόξυλου για τους μήνες κατά τους οποίους η ενεργειακή ζήτηση είναι υψηλή (Μάιος – Σεπτέμβριος), καθώς πρόκειται για περίοδο με έντονη τουριστική δραστηριότητα. Το β' σενάριο θα αφορά τους μήνες με σχετικά πιο χαμηλά επίπεδα ενεργειακών απαιτήσεων (Οκτώβριος – Απρίλιος). Ουσιαστικά η μονή διαφορά ανάμεσα στα δύο σενάρια είναι η διάρκεια λειτουργίας της μονάδας, άρα και το κόστος εισαγωγής μαζούτ για την τροφοδοσία της μηχανής εσωτερικής καύσης (MEK).

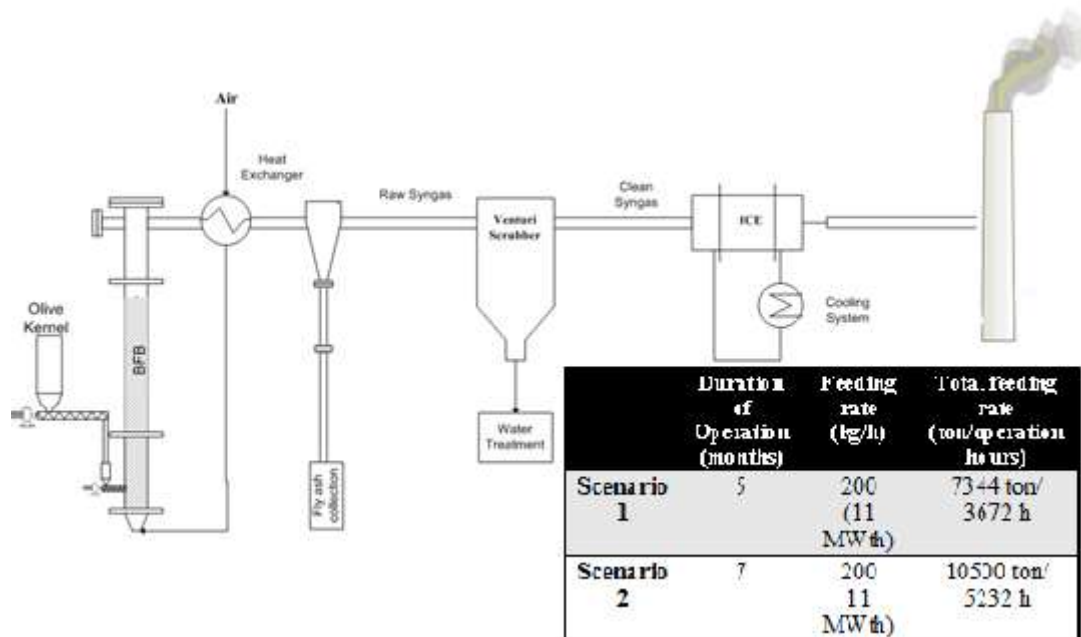
Αρχικά θα καταστρωθεί ο ενεργειακός ισολογισμός για όλο το θερμικό σταθμό ώστε να γίνει η διαστασιολόγηση του. Εν συνεχεία θα παρουσιαστεί η κοστολόγηση της μονάδας με δύο διαφορετικές μεθοδολογίες.



**Εικόνα 7.2:** Σχηματική απεικόνιση της ενεργειακής μονάδας αξιοποίησης πυρηνόξυλου.

## 7.5. Ισοζύγια μάζας & ενέργειας

Έχοντας σαν δεδομένα το ονομαστικό φορτίο της MEK (2.75 MW) και ότι τέτοιου είδους συστήματα ηλεκτροπαραγωγής μέσω της θερμοχημικής διεργασίας της αεριοποίησης ενωμένα με MEK έχουν μια μέση απόδοση 25% , προκύπτει ότι ο αεριοποιητής πρέπει να έχει θερμική ισχύ 11 MW. Η μονάδα απεικονίζεται στην **Εικόνα 7.3**. Στο κάτω μέρος του διαγράμματος ροής της μονάδας υπάρχει πίνακας με τα δύο προτεινόμενα σενάρια.



**Εικόνα 7.3:** Απεικόνιση μονάδας αξιοποίησης πυρηνόξυλου με MEK

### 7.5.1. Τμήμα αεριοποίησης

Επιλέγεται αντιδραστήρας αναβράζουσας ρευστοποιημένης κλίνης, καθώς οι αντιδραστήρες ρευστοποιημένης κλίνης ανακυκλοφορίας ενδείκνυνται για μεγαλύτερης των 20 MW<sub>th</sub> μονάδες. Οι μονάδες ανακυκλοφορίας, σε αντίθεση με αυτές της αναβράζουσας κατάστασης, παρουσιάζουν αυξημένο βαθμό απόδοσης, ταυτόχρονα όμως η πολυπλοκότητα είναι μεγαλύτερη, με αποτέλεσμα το κόστος του αεριοποιητή να είναι υπέρογκο [91, 105].

Ο αντιδραστήρας περιλαμβάνει την περιοχή της ρευστοποιημένης κλίνης και την περιοχή απεμπλοκής (freeboard). Στο κύριο μέρος του αντιδραστήρα συντελείται η αεριοποίηση σε κατάσταση αναβράζουσας ρευστοποίησης, στην οποία υπάρχει αιώρημα καυσίμου, αδρανούς υλικού (ολιβίνης) και ανόργανων ενώσεων (τέφρας). Η περιοχή απεμπλοκής είναι το πάνω μέρος της κλίνης, το οποίο παρουσιάζει μεγαλύτερη διάμετρο με αποτέλεσμα τη μείωση της επιφανειακής ταχύτητας. Αυτή η αύξηση της διαμέτρου γίνεται ώστε να οδηγηθούν εκτός αντιδραστήρα τα ανόργανα, τα οποία εν συνεχεία θα κατακρατηθούν από τον κυκλώνα. Δυστυχώς, εκτός κλίνης φεύγουν και σωματίδια μικρής διαμέτρου του αδρανούς υλικού καθώς και εξανθράκωμα. Ο αεριοποιητής λειτουργεί σε θερμοκρασία 800 °C, πίεση 1 bar και έχει χρόνο παραμονής σωματιδίων 4 s.

Κάτω από τον διασκορπιστή από τον οποίο εισέρχεται ο αέρας υπάρχει περιστροφικός κοχλίας απομάκρυνσης της τέφρας. Αέρας ρέει σε αντίθετη ροή με το βήμα του κοχλίου, με σκοπό την επιστροφή των σωματιδίων του αδρανούς υλικού στην κλίνη. Το παραγόμενο αέριο εξέρχεται από το πάνω μέρος του αεριοποιητή, διέρχεται σε εναλλάκτη και, εν συνεχεία, στον κυκλώνα.

Η λειτουργία του αεριοποιητή είναι να μετατρέψει τη στερεή πρώτη ύλη (πυρηνόξυλο) σε αέριο σύνθεσης. Το χρησιμοποιούμενο μέσο αεριοποίησης είναι αέρας, ο οποίος έχει προθερμανθεί από έναν εναλλάκτη.

Το αέριο προϊόν περιέχει:

- Καύσιμα συστατικά: CO, H<sub>2</sub> και CH<sub>4</sub>
- Αδρανή συστατικά: N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O
- Σε μικρότερο ποσοστό διάφορα παραπροϊόντα: πίσσες, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, HCN, HCl, αλκάλια σε αέρια φάση

Η περιεκτικότητα του αερίου σε άζωτο είναι υψηλότερη από τα άλλα συστατικά (περίπου το 45% του αερίου) λόγω της χρήσης του αέρα ως μέσο αεριοποίησης. Το ακατέργαστο αέριο σύνθεσης, αφήνοντας τον κυκλώνα, περιέχει αρκετά μεγάλο αριθμό στερεών σωματιδίων.

#### 7.5.1.1. Καύσιμο (πυρηνόξυλο)

Στον παρακάτω Πίνακα φαίνεται η σύσταση του καυσίμου. Οι αναλύσεις για την εύρεση της σύστασης του καυσίμου διεξήχθησαν στο εργαστήριο του ΕΚΕΤΑ στην Πτολεμαΐδα.

Πίνακα 7.3. Σύσταση πυρηνόξυλου

Fuel	Olive kernel
Moisture (wt.% a.r.)	7.85
<b>Proximate Analysis (% wt. d.b)</b>	
Volatile matters	80.49
Fixed carbon	7.90
Ash content	11.61
<b>Ultimate Analysis( % wt. d.b)</b>	
C	49.48
H	6.20
O	37.3
N	1.71
S	0.16
Cl	0.30

Στη συνέχεια μέσω της εξίσωσης 1 υπολογίζεται η θερμική ισχύς του καυσίμου και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.4.

$$Q_{fuel} = \frac{m_{fuel} LHV_{fuel}}{3600} \quad (1)$$

Πίνακας 7.4. Αποτελέσματα υπολογισμών για την είσοδο πυρηνόξυλου στον αεριοποιητή.

Variable	Symbol	Quantity	Unit
Fuel rate	$m_{fuel}$	2000	kg/h
High Heating Value	$HHV_{fuel}$	20.98	MJ/kg
Low Heating Value	$LHV_{fuel}$	19.63	MJ/kg
Thermal Input	$Q_{fuel}$	10.9	MW
Fuel density	$d_{fuel}$	850	kg/m <sup>3</sup>
Fuel volumetric rate	$V_{fuel}$	2.35	m <sup>3</sup> /h

#### 7.5.1.2. Μέσο ρευστοποίησης – Προθερμασμένος αέρας

Ο αέρας εισέρχεται στον αεριοποιητή με τη βοήθεια ενός συμπιεστή ώστε να αντισταθμιστεί η πτώση πίεσης που εμφανίζεται στο σύστημα τροφοδοσίας, στον εναλλάκτη αλλά και σε ολόκληρη τη μονάδα αεριοποίησης. Στη συνέχεια το οξειδωτικό μέσο προθερμαίνεται από το παραγόμενο αέριο με τη βοήθεια ενός εναλλάκτη. Τα δεδομένα εισόδου του αέρα στον αεριοποιητή μετά την έξοδο του από τον εναλλάκτη φαίνονται στον Πίνακα 7.5. Η πυκνότητα του αέρα κατά την έξοδο του από τον εναλλάκτη υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$d_{air} = 3 \cdot 10^{-12} \cdot T_{out,air,I}^4 - 8 \cdot 10^{-9} \cdot T_{out,air,I}^3 + 8 \cdot 10^{-6} \cdot T_{out,air,I}^2 - 0.0039 \cdot T_{out,air,I} + 1.2615 \quad (2)$$

Πίνακας 7.5. Δεδομένα υπολογισμών για την είσοδο του αέρα στον αεριοποιητή

Fluidization medium	Symbol	Quantity	Unit
N <sub>2</sub>	$X_{N2, air}$	76.9	%
O <sub>2</sub>	$X_{O2, air}$	23	%
H <sub>2</sub> O	$X_{H2O, air}$	0.1	%
Ambient Temperature	$T_o$	25	°C
Pressure operation	$P$	1.15	bar
Inlet Temperature	$T_{in,air}$	264	°C
Density of inlet air	$d_{air}$	0.66	kg/m <sup>3</sup>

Ο στοιχειομετρικός λόγος αέρα – καυσίμου (3), η πραγματική παροχή του αέρα ανά kg καυσίμου και η μαζική παροχή του (6) υπολογίζονται για  $\lambda=0.3$  με τις παρακάτω εξισώσεις:

$$AF_{st} = \frac{2.67 \cdot C + 8 \cdot H_2 + S - O_{2,fuel}}{O_{2,air}} \quad (3)$$

$$Air_{stoich} = \left[ \frac{C}{12} + \frac{H}{4} + \frac{N}{2 \cdot 14} + \frac{S}{32} - \frac{O}{32} \right] \cdot \frac{100}{21} \cdot m_{fuel} \cdot 22.4 \quad [N_m^3/h] \quad (4)$$



$$AF = \lambda \cdot AF_{st} \quad [\text{Nm}^3/\text{h}] \quad (5)$$

$$m_{air, gasification} = AF_{fuel} \cdot m_{fuel} \quad [\text{kg/h}] \quad (6)$$

Πίνακας 7.6. Αποτελέσματα υπολογισμών για την είσοδο αέρα στον αεριοποιητή

Variable	Symbol	Quantity	Unit
Lambda	$\lambda$	0.3	
Density of Air (normal conditions)	$d_{o,air}$	1.17	$\text{Kg}/\text{m}_N^3$
Equivalence ratio	$AF_{st}$	6.28	$\text{kg}_{air,st}/\text{kg}_{fuel}$
Real quantity of air for gasification	$AF$	1.89	$\text{kg}_{air}/\text{kg}_{fuel}$
Mass of required air for gasific.	$M_{air, gasification}$	3780	$\text{kg/h}$
Required volumetric rate of air	$Air_{gasification}$	3230	$\text{m}_N^3/\text{h}$

### 7.5.1.3. Αέριο Σύνθεσης

Το παραγόμενο αέριο σύνθεσης υπολογίστηκε στην έξοδο του αεριοποιητή με τη βοήθεια του ASPENplus (κεφάλαιο 6) και στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των κύριων αερίων που το απαρτίζουν.

Πίνακας 7.7. Σύσταση αερίου και θερμογόνος δύναμη των συστατικών του

Composition of Syngas	$Y_i$ (% v/v)	$LHV_i$ (MJ/m <sub>N</sub> <sup>3</sup> )
CO	20.8	2.27
CO <sub>2</sub>	9.4	-
CH <sub>4</sub>	2.9	2.65
H <sub>2</sub>	22.2	2.6
N <sub>2</sub>	36.4	-
H <sub>2</sub> O	8.1	-

Η θερμογόνος δύναμη του αερίου σύνθεσης σε MJ/m<sub>N</sub><sup>3</sup> υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$LHV_{syngas} = Y_{CO} \cdot LHV_{CO} + Y_{H_2} \cdot LHV_{H_2} + Y_{CH_4} \cdot LHV_{CH_4} \quad [\text{MJ}/\text{Nm}^3] \quad (7)$$

Ο ρυθμός παραγωγής του αερίου σύνθεσης υπολογίστηκε με τις παρακάτω εξισώσεις και φαίνεται στον Πίνακα 7.8.

$$n_{N_2, in} = \frac{N_{2, fuel} + AF \cdot N_{2, air}}{Mr_{N_2}} \quad [\text{kmol}_N/\text{kg}_{fuel}] \quad (8)$$

$$n_{gas(N)} = \frac{n_{N_2, in}}{Y_{N_2}} \quad [\text{kmol}_{gas}/\text{kg}_{fuel}] \quad (9)$$

Πίνακας 7.8: Ισοζύγιο N<sub>2</sub>

<b>Nitrogen Balance</b>	<b>Symbol</b>	<b>Value</b>	<b>Unit</b>
Inflow N <sub>2</sub>	$n_{N_2,in}$	0.03	kmol <sub>N</sub> /kg <sub>fuel</sub>
Outflow N <sub>2</sub>	$Y_{N_2}$	0.451	kmol <sub>N</sub> /kmol <sub>gas</sub>
Syngas production rate (N <sub>2</sub> balance)	$N_{gas,(N)}$	0.06	kmol <sub>gas</sub> /kg <sub>fuel</sub>

Η κατώτερη θερμογόνος δύναμη του αερίου σε MJ/kg<sub>fuel</sub>, καθώς και η θερμική ισχύς του αερίου σύνθεσης προκύπτουν από τις δύο παρακάτω εξισώσεις:

$$LHV_{syngas} = \sum HV_i = \sum (Y_i \cdot LHV_i \cdot n_{gas,(N)}) \quad [\text{MJ/kg}_{fuel}] \quad (10)$$

$$\dot{Q}_{syngas} = \frac{m_{fuel} \cdot LHV_{gas}}{3600} \quad [\text{MW}] \quad (11)$$

Η μαζική παροχή του αερίου σύνθεσης προκύπτει από το ισοζύγιο μάζας στον αεριοποιητή για γνωστή παραγωγή τέφρας, η οποία παραμένει εντός της ρευστοποιημένης κλίνης 139.5 kg/h (60% της τέφρας του πυρηνόξυλου).

$$m_{gas} = m_{fuel} + m_{air} - m_{bedash} \quad [\text{kg/h}] \quad (12)$$

Εν συνεχεία υπολογίστηκε η συνολική θερμοχωρητικότητα του παραγόμενου αερίου στους 850 °C, η οποία προέκυψε μετά την εύρεση της θερμοχωρητικότητας κάθε συστατικού με χρήση των σταθερών ειδικής θερμότητας τέλειων αερίων [101].

$$c_{p,i} = a_i + b_i \cdot T + c_i \cdot T^2 + d_i \cdot T^3 \quad [\text{kJ/kmolK}] \quad (13)$$

$$c_{p,gas} = \sum \left( \frac{c_{p,i} \cdot X_i}{MB_i} \right) \quad [\text{kJ/kg}_{gas}\text{K}] \quad (14)$$

Xi: η v/v σύσταση του κάθε αερίου

Πίνακας 7.9. Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας του αερίου σύνθεσης στους 850 °C

	<b>C<sub>p</sub></b> <b>(kJ/kmolK)</b>	<b>C<sub>p</sub>*X<sub>i</sub>/MB<sub>i</sub></b> <b>(kJ/kg<sub>gas</sub>K)</b>
CO	33.6	0.21
CO <sub>2</sub>	55.8	0.15
CH <sub>4</sub>	220.6	1.02
H <sub>2</sub>	30.7	3.68
N <sub>2</sub>	33.2	0.3
H <sub>2</sub> O	42.9	0.115
<b>Syngas</b>		<b>4.45</b>

Πίνακας 7.10. Χαρακτηριστικά μεγέθη του παραγόμενου αερίου

<i>Syngas</i>	<i>Symbol</i>	<i>Quantity</i>	<i>Unit</i>
Gasifier Temperature	$T_{gas}$	800	°C
Low Heating Value	$LHV_{syngas}$	7.6	MJ/m <sub>N</sub> <sup>3</sup>
Low Heating Value	$LHV_{syngas}'$	10.3	MJ/kg <sub>fuel</sub>
Mass rate of Syngas	$m_{gas}$	5600	kg/h
Syngas power	$Q_{syngas}$	8.2	MW
Syngas density	$d_{o,syngas}$	0.5	Kg/m <sub>N</sub> <sup>3</sup>
Syngas volumetric rate	$V_{o,syngas}$	11200	m <sub>N</sub> <sup>3</sup> /h
Heat capacity	$C_{r,syngas}$	4.45	kJ/kgK

## 7.5.1.4. Απώλειες οργανικού φορτίου

Το αδρανές υλικό της κλίνης (ολιβίνης) πρέπει να ανανεώνεται διαρκώς μέσω του αυτόματου δοσομετρικού συστήματος (45 λίτρα/ώρα). Ο ολιβίνης απορρίπτεται από τον αεριοποιητή με τη βοήθεια μεταφορικού κοχλία σε αεροστεγές δοχείο για περαιτέρω αξιοποίησή του.

Λαμβάνοντας υπόψιν την περιεκτικότητα του καυσίμου σε τέφρα και την περιεκτικότητα του παραγόμενου αερίου σε πίσσα και εξανθράκωμα, υπολογίστηκαν η μαζική παροχή τέφρας που παραμένει εντός της κλίνης, η ιπτάμενη τέφρα, η συγκέντρωση των πισσών καθώς και η περιεκτικότητα σε εξανθράκωμα στο παραγόμενο αέριο.

Πίνακας 7.11. Υπολογισμοί παραγωγής τέφρας, πίσσας, εξανθρακώματος

<i>Carbon Losses</i>	<i>Symbol</i>	<i>Value</i>	<i>Unit</i>
Fly ash production	$m_{flyash} = \frac{0.4 \cdot X_{ash, fuel} \cdot m_{fuel}}{100}$	93	kg <sub>flyash</sub> /h
Ash accumulation in bed	$m_{bedash} = \frac{0.6 \cdot X_{ash, fuel} \cdot m_{fuel}}{100}$	139.5	Kg <sub>bedash</sub> /h
Tar concentration	$d_{tar}$	5.5	g <sub>tar</sub> /m <sub>N</sub> <sup>3</sup>
Tar production rate	$m_{bedash} = \frac{d_{tar}}{1000} \cdot V_{o, syngas}$	61.5	kg <sub>tar</sub> /h
Tar Heating Value	$HV_{tar}$	22	MJ/kg <sub>tar</sub>
Char concentration	$d_{char}$	3.2	g <sub>char</sub> /m <sub>N</sub> <sup>3</sup>
Char production rate	$m_{char} = \frac{d_{char}}{1000} \cdot V_{o, syngas}$	35.8	kg <sub>char</sub> /h
Char Heating Value	$HV_{char}$	28	MJ/kg <sub>char</sub>

## 7.5.1.5. Υπολογισμός ψυχρού βαθμού απόδοσης αεριοποίησης

Η πιο κοινή έκφραση για την απόδοση αεριοποίησης στερεών καυσίμων συσχετίζοντας αντιδρώντα και προϊόντα, είναι αυτή της ψυχρής χημικής απόδοσης αερίου [8, 167]:

$$n_{cg} = \frac{Q_{syngas}}{Q_{fuel}} = 0.75 \quad (15)$$

Το μειονέκτημα του παραπάνω τύπου είναι ότι δεν λαμβάνει υπόψιν την αισθητή θερμότητα που περιέχεται στο εξανθράκωμα του παραγόμενου αερίου. Η θερμότητα αυτή δεν είναι άμεσα εκμεταλλεύσιμη στην παραγωγή ισχύος. Με βάση αυτόν τον ορισμό, η χημική απόδοση αερίου προερχόμενου από αλλόθερμη αεριοποίηση θα μπορούσε να φτάσει σε τιμές μεγαλύτερες της μονάδας, επειδή η εξωτερικά προσδιδόμενη θερμική ενέργεια δε λαμβάνεται υπόψιν[8, 167].

## 7.5.1.6. Μετατροπή άνθρακος στην αέρια φάση

Γνωρίζοντας τη σύσταση του καυσίμου (Πίνακας 7.7) και του παραγόμενου αερίου σύνθεσης, υπολογίζεται η μετατροπή άνθρακος στην αέρια φάση (CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>).

Πίνακας 7.12. Μετατροπή άνθρακος στην αέρια φάση

<i>Carbon Balance</i>	<i>Symbol</i>	<i>Value</i>	<i>Unit</i>
mole C in CO	$n_{C,CO} = \frac{CO}{MB_{CO}}$	0.0065	kmole <sub>C,CO</sub> /kg <sub>gas</sub>
mole C in CO <sub>2</sub>	$n_{C,CO_2}$	0.0027	kmole <sub>C,CO2</sub> /kg <sub>gas</sub>
mole C in CH <sub>4</sub>	$n_{C,CH_4}$	0.0046	kmole <sub>C,CH4</sub> /kg <sub>gas</sub>
<b>Total C</b>	$n_{C,total}$	<b>0.013</b>	kmole <sub>C,total</sub> /kg <sub>gas</sub>
Carbon mass in syngas	$m_{C,gas} = n_{C,total} \cdot MB_C$	0.121	kg <sub>C</sub> /kg <sub>gas</sub>
Carbon rate in syngas	$\dot{m}_{C,gas} = m_{C,gas} \cdot m_{syngas}$	873.5	kg <sub>C,gas</sub> /h
Carbon rate in fuel	$\dot{m}_{C,fuel} = m_{C,fuel} \cdot m_{fuel}$	989.6	kg <sub>C,fuel</sub> /h
Carbon Conversion Efficiency	$CCE\% = \frac{\dot{m}_{C,gas}}{\dot{m}_{C,fuel}}$	88.3	%

Παρατηρώντας τον παραπάνω πίνακα, συμπεραίνεται ότι 88.3% του εισερχόμενου άνθρακα μετατρέπεται στα τρία σταθερά αέρια (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), ενώ το υπόλοιπο 11.7% βρίσκεται εντός του εξανθρακώματος που δεν μετατράπηκε στην αέρια φάση, καθώς και εντός των ελαφρών υδρογονανθράκων και των πισσών.

## 6.5.1.7. Εναλλάκτης Θερμότητας

Οι τύποι εναλλακτών κελύφους-σωλήνων (**Εικόνα 7.4**) είναι οι πιο ευρέως διαδεδομένοι. Ωστόσο, υπάρχουν αρκετοί τύποι. Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται αναφορά σε τρεις τύπους.

Ο εναλλάκτης σταθερού αυλού είναι πιθανότητα αυτός που χρησιμοποιείται με τη μεγαλύτερη συχνότητα. Η κατασκευή είναι απλή και οικονομική. Το εσωτερικό των αυλών μπορεί να καθαριστεί μηχανικά ή χημικά, ενώ το εξωτερικό τους χρειάζεται χημικό καθαρισμό. Πολλές φορές χρησιμοποιείται ένας ασκός διαστολής για να απορροφήσει τις υπερβολικές τάσεις που προκαλούνται από τη θερμική διαστολή [246].

Ο εναλλάκτης τύπου αυλού U έχει την ικανότητα να απορροφά τις τάσεις που οφείλονται στη θερμική διαστολή. Ωστόσο, ο καθαρισμός στο εσωτερικό των αυλών είναι αρκετά δύσκολος. Το κόστος αυτού του τύπου εναλλάκτη είναι παρόμοιο με τους εναλλάκτες σταθερών αυλών για χαμηλές πιέσεις λειτουργίας. Όταν όμως αυξάνεται η πίεση παρατηρείται σημαντική εξοικονόμηση χρημάτων. Το κύριο μειονέκτημά του είναι ότι δεν μπορεί να επιτευχθεί πλήρης αντιρροή στους αυλούς, εκτός αν χρησιμοποιείται κέλυφος τύπου F, επειδή το κέλυφος αυτό είναι δύο διαδρομών με επιμήκη ανακλαστήρα [246].

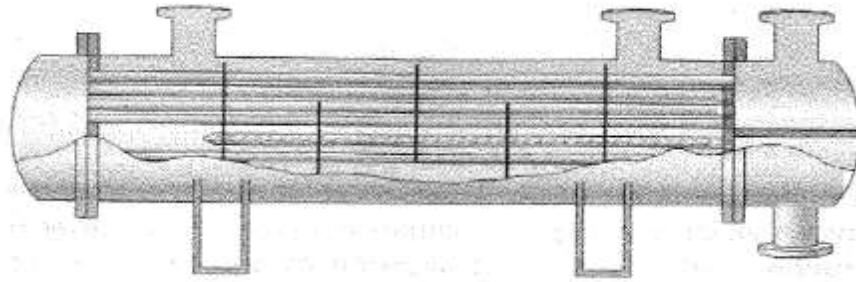
Ο εναλλάκτης πλωτής κεφαλής είναι ένας πιο συμπαγής εναλλάκτης, που έχει την ικανότητα να λειτουργεί σε υψηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις. Ονομάζεται έτσι γιατί το ένα άκρο της δέσμης των αυλών δεν είναι κολλημένο στο κέλυφος και άρα μπορεί να κινείται για να διευθετεί τις τάσεις που προκύπτουν λόγω θερμικών διαστολών. Λόγω της πολυπλοκότητας στην κατασκευή του, είναι κατά 25% ακριβότερος από έναν εναλλάκτη σταθερών αυλών, για ίδια επιφάνεια [246].

Στην συγκεκριμένη μονάδα θα υπάρχει ένας εναλλάκτης, ο οποίος θα ψύχει το παραγόμενο αέριο σύνθεσης από τους 800°C πριν μπει στον κυκλώνα και ταυτόχρονα θα προθερμαίνει τον αέρα προτού εισέλθει στον αντιδραστήρα. Για δεδομένες τις θερμοκρασίες εισόδου και εξόδου του αερίου από τον εναλλάκτη, υπολογίζεται η θερμική ισχύς του αερίου.

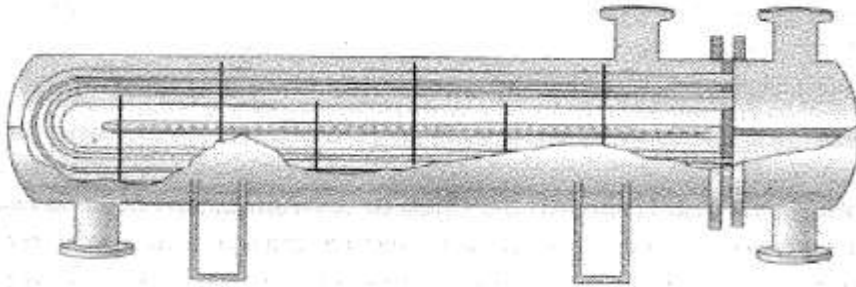
$$\dot{Q}_{syngas} = \frac{\frac{m_{syngas}}{3600} \cdot (T_{gas,ouheatex} - T_{gas,inheatex}) \cdot C_{p,syngas}}{1000} \quad [246] \quad [MW] \quad (16)$$

Στη συνέχεια υπολογίζεται η θερμοκρασία εξόδου του αέρα από τον εναλλάκτη (θερμοκρασία εισόδου του αέρα στον αεριοποιητή) με δοκιμή – σφάλμα.

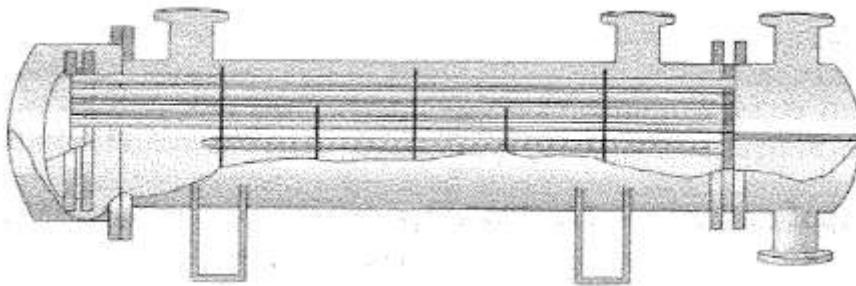
$$T_{air,ouheatex} = T_0 + \frac{\dot{Q}_{syngas} \cdot 1000}{\frac{\dot{m}_{air}}{3600} \cdot c_{p,air@T_{outair}}} \quad [246] \quad [K] \quad (17)$$



(a)



(b)



(c)

**Εικόνα 7.4:**(a)Εναλλάκτης τύπου BEM, (b) BEU, (c) BES [246]

όπου  $c_{p,syngas}$  η θερμοχωρητικότητα του αερίου σύνθεσης

και

$$c_{p,air@T_{outair}} = 2 \cdot 10^{-13} \cdot T_{air,outheatex}^4 - 7 \cdot 10^{-10} \cdot T_{air,outheatex}^3 + 7 \cdot 10^{-7} \cdot T_{air,outheatex}^2 - 1 \cdot 10^{-5} \cdot T_{air,outheatex} + 1.0068 \quad (18)$$

Τέλος, υπολογίζεται η θερμική ισχύς εξόδου του αέρα:

$$\dot{Q}_{air} = \frac{m_{air}}{3600} \cdot (T_{air,outheatex} - T_0) \cdot c_{p,air@T_{outair}} \quad [\text{MW}] \quad (19)$$

Επομένως, η επιφάνεια εναλλαγής για αερόψυκτο εναλλάκτη αντιρροής μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

$$A = \frac{\dot{Q}_{syngas}}{U \cdot \Delta T_m} \quad [\text{m}^2] \quad (20)$$

$$\Delta T_m = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}} \quad [\text{K}] \quad (21)$$

όπου

$\Delta T_m$  η μέση ολική διαφορά θερμοκρασίας ανάμεσα στα δύο ρευστά

$\Delta T_1$  η μεγαλύτερη διαφορά θερμοκρασίας που παρατηρείται είτε στο ένα είτε στο άλλο άκρο του εναλλάκτη  $\Delta T_1 = T_{h,in} - T_{c,out}$

$\Delta T_2$  η αντίστοιχη μικρότερη  $\Delta T_2 = T_{h,out} - T_{c,in}$

U ο ολικός συντελεστής μεταφοράς θερμότητας  $35 \text{ W/m}^2\text{K}$  [246]

Πίνακας 7.13. Χαρακτηριστικά μεγέθη για τον εναλλάκτη θερμότητας

	<i>Symbol</i>	<i>Value</i>	<i>Unit</i>
Syngas thermal power	$\dot{Q}_{syngas}$	0.67	MW
Air thermal power	$\dot{Q}_{air}$	0.28	MW
T Syngas in	$T_{gas,inheatex}$	850	°C
T Syngas exit	$T_{gas,outheatex}$	750	°C
T Air exit	$T_{air,outheatex}$	264	°C
Heat capacity	$C_{r,air@Toutair}$	1.036	kJ/kgK
Heat Exchanger surface	A	30	m <sup>2</sup>

#### 7.5.1.8. Κυκλώνας

Οι κύριοι λόγοι για την ευρέως διαδεδομένη χρήση των κυκλώνων είναι το χαμηλό κόστος αγοράς, το γεγονός ότι δεν έχουν κινούμενα μέρη, ενώ είναι και αρκετά ανθεκτικοί. Η αρχή λειτουργίας βασίζεται στο γεγονός ότι το σωματιδιακό φορτίο εισέρχεται στον κυκλώνα εφαπτομενικά από το πάνω μέρος. Η ροή του αερίου αναγκάζεται λόγω της γεωμετρίας του κυκλώνα να διαγράψει σπειροειδή τροχιά προς τα κάτω [64].

Η ασκούμενη φυγόκεντρος δύναμη καθώς και η αδράνεια γίνονται η αιτία τα σωματίδια να καταλήξουν στο κάτω μέρος του κυκλώνα. Το αέριο, καθαρό πλέον, απαλλαγμένο από τα σωματίδια, εξέρχεται από το πάνω μέρος του κυκλώνα.

Οι κυκλώνες από μόνοι τους δε μπορούν να διασφαλίσουν τον επαρκή καθαρισμό του αερίου. Το χαμηλό ύψος όμως του αρχικού κεφαλαίου, καθώς και η μη αναγκαιότητα συντήρησης, τους καθιστούν ιδανικούς συγκριτικά με τις κατά πολύ ακριβότερες συσκευές τελικού ελέγχου, όπως τα σακόφιλτρα και τα ηλεκτροστατικά φίλτρα. Το κόστος προμήθειας εξαρτάται από την απόδοση συλλογής, τη διακινούμενη ποσότητα αερίου, την πτώση πίεσης εντός του κυκλώνα, καθώς και τα υλικά κατασκευής.

Η συνήθης απόδοση για έναν κυκλώνα είναι 90% για σωματίδια μεγαλύτερα από 10 μm, ενώ άλλοι μπορούν να επιτύχουν 99% αποδόση για σωματίδια μεγαλύτερα από 5 μm [64].

Στον κυκλώνα της παρούσας μονάδας απομακρύνεται το 92% της ιπτάμενης τέφρας και το αέριο σύνθεσης υφίσταται θερμοκρασιακή πτώση ίση με 70 °C [247]. Κατά συνέπεια,

είναι πολύ εύκολο να υπολογιστεί η μαζική παροχή της τέφρας που απομακρύνεται, καθώς και του αερίου μετά τον κυκλώνα.

$$\dot{m}_{flyash,cycl} = n_{cycl} \cdot m_{flyash} \quad (22)$$

$$\dot{m}_{gas,2} = \dot{m}_{gas} - \dot{m}_{flyash,cycl} \quad (23)$$

Πίνακας 7.14. Χαρακτηριστικά μεγέθη κυκλώνα

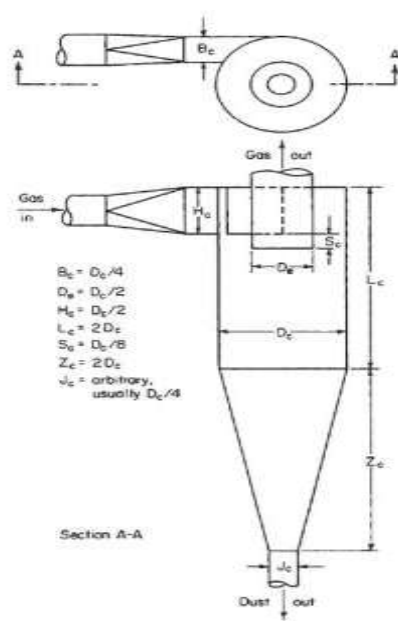
	<i>Symbol</i>	<i>Value</i>	<i>Unit</i>
Inlet syngas T	$T_{in, syngas}$	750	°C
Outlet syngas T	$T_{out, syngas}$	670	°C
Cyclone efficiency	$n_{cycl}$	0.92	
Mass rate of captured flyash	$\dot{m}_{flyash,cycl}$	92.8	kg <sub>flyash</sub> /h
Mass of syngas without flyash	$\dot{m}_{gas,2}$	3687	Kg <sub>gas,2</sub> /h

Γνωρίζοντας το χρόνο παραμονής των σωματιδίων μέσα στον αντιδραστήρα (4 s), καθώς και την ογκομετρική παροχή του αέρα για τη διεργασία της αεριοποίησης (3230 m<sub>N</sub><sup>3</sup>/h), είναι εφικτό να υπολογιστούν οι διαστάσεις του κυκλώνα. Αρχικά υπολογίζεται ο όγκος του αεριοποιητή μέσω της παρακάτω εξίσωσης:

$$\tau_{residence} = \frac{V_{gasifier}}{Air_{gasification}} \quad [248] \quad (24)$$

Με βάση την υπάρχουσα βιβλιογραφία για διεργασίες αεριοποίησης με ρευστοποιημένες κλίνες αναβράζουσας κατάστασης [247], το ύψος ενός τέτοιου αντιδραστήρα με θερμική ισχύ σαν αυτή που μελετάται για την συγκεκριμένη μονάδα είναι 6 – 9 m. Επιλέγεται το ύψος της ρευστοποιημένης κλίνης να είναι 6 m. Προκύπτει κατά συνέπεια ότι, για κυκλικής διατομής αντιδραστήρα, η διάμετρός του ισούται με 0.9 m. Η επιφανειακή ταχύτητα του αέρα είναι περίπου 0.6 m/s [249]. Λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω μεγέθη και με τη βοήθεια της θεωρίας για το σχεδιασμό των κυκλώνων [247], στον Πίνακα 7.15 παρουσιάζονται οι διαστάσεις του κυκλώνα που θα χρησιμοποιηθεί για την προτεινόμενη εγκατάσταση. Η **Εικόνα 7.5** δείχνει το προσχέδιο ενός κυκλώνα με τις βασικές διαστάσεις.





Εικόνα 7.5: Βασικές διαστάσεις κυκλώνα

Πίνακας 7.15. Διαστάσεις Κυκλώνα

<i>Cyclone Dimensions</i>	<i>Symbol</i>	<i>Value</i>	<i>Unit</i>
Diameter of cyclone	$D_c$	0.42	M
Vortex finder diameter	$D_e$	0.139	M
Inlet channel width	$B_c$	0.056	M
Inlet channel height	$H_c$	0.242	M
Length of barrel	$L_c$	0.36	M
Length of cone	$Z_c$	0.54	M
Total length of cyclone	$H$	0.902	M
Total length vortex finder	$S$	0.208	M
Diameter of cyclone outlet B	$J_c$	0.104	M
<b><i>Basic Operational</i></b>			
Pressure drop in vortex finder		1800	Pa
Inlet velocity in cyclone		28	m/s

#### 7.5.1.9. Πλυντρίδα (Scrubber venturi)

Ο καθαρισμός του αερίου σύνθεσης προτού εισέλθει στην MEK θα επιτυγχάνεται μέσω μιας πλυντρίδας venturi. Ο συγκεκριμένος τύπος πλυντρίδας έχει το πλεονέκτημα της απλής κατασκευής, καθώς και το χαμηλό κόστος προμήθειας και συντήρησης. Μπορούν να επιτευχθούν αρκετά υψηλές αποδόσεις συλλογής σωματιδίων (98%) διαμέτρου μεγαλύτερης από 0.5  $\mu\text{m}$  [8].

Η αρχή λειτουργίας της πλυντρίδας venturi βασίζεται στην αδρανειακή πρόσκρουση των αιωρούμενων σωματιδίων στα σταγονίδια νερού, τα οποία σχηματίζονται από το διασκορπισμό μέσω του αερίου [250]. Είναι απαραίτητο να εισάγεται αρκετά μεγάλη ποσότητα νερού για την πλήρη επαφή αερίου – σταγονιδίων και η ταχύτητα του αερίου στο

σημείο της αρχικής επαφής αερίου – υγρού πρέπει να είναι αρκετά υψηλή για να προκαλείται πλήρης διασκορπισμός [250].

Οι κύριες λειτουργικές δαπάνες των πλυντρίδων είναι αυτές των ενεργειακών καταναλώσεων του ανεμιστήρα και της αντλίας ανακυκλοφορίας, η συντήρηση, η διάθεση του λήμματος, οι μισθοί των εργαζομένων και η επεξεργασία του νερού.

Στον Πίνακα 7.16 παρουσιάζονται μερικά χαρακτηριστικά μεγέθη για την πλυντρίδα.

Πίνακας 7.16. Ροές νερού και αερίου στην πλυντρίδα

	<i>Symbol</i>	<i>Value</i>	<i>Unit</i>
Mass rate of syngas	$m_{gas,2}$	3687	kg <sub>gas</sub> /h
Inlet T of Syngas	$T_{in,scrubber}$	670	°C
Outlet T of Syngas	$T_{out,scrubber}$	40	°C
Scrubber efficiency	$E_{scrubber}$	98	%
Tar captured	$m_{tar,captured}$	60.3	kg <sub>tar</sub> /h
Water consumption	$Con_{water}$	22500	kg/h
Water inlet T	$T_{in,water}$	30	°C
Water outlet T	$T_{out,water}$	50	°C

#### 7.5.1.10. Μηχανή Εσωτερικής Καύσης (MEK)

Στην παρούσα μονάδα πρόκειται να τροποποιηθεί υφιστάμενη μηχανή εσωτερικής καύσης ώστε να τροφοδοτείται με αέριο σύνθεσης. Η συγκεκριμένη MEK λειτουργεί στις 1500 στροφές και είναι άμεσα συζευγμένη με γεννήτρια.

Στους κινητήρες ανάφλεξης με συμπίεση συμπιέζεται μόνο ο αέρας. Εν συνεχεία, το καύσιμο εγχύεται με υψηλή πίεση μέσα στον κύλινδρο και το μείγμα αυταναφλέγεται λόγω της υψηλής θερμοκρασίας του αέρα. Ο λόγος συμπίεσης για Diesel μηχανές είναι περίπου 20:1, όμως για να υπάρξει δυνατότητα τροφοδοσίας του αερίου σύνθεσης στη MEK χωρίς προβλήματα πρέπει να μειωθεί ο λόγος συμπίεσης από 9:1 έως 12:1. Επίσης πρέπει να γίνουν αλλαγές στις κεφαλές των κυλίνδρων. Συγκεκριμένα πρέπει να αυξηθούν 5 – 15% ως προς το αρχικό τους μέγεθος [251]. Απαραίτητη τροποποίηση για να δεχτεί η MEK το αέριο σύνθεσης είναι η εγκατάσταση σπινθήρα, καθώς και για την εκκίνηση πρέπει να τροφοδοτηθεί μαζί με το παραγόμενο αέριο και ντίζελ ώστε να επέλθει η ανάφλεξη.

## 7.6. Περιγραφή μεθοδολογίας

Το συνολικό κόστος επένδυσης (TCI) υπολογίστηκε σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Woods [252] και του Guthrie [253]. Το κόστος του κάθε στοιχείου του εξοπλισμού υπολογίστηκε με βάση την παρακάτω εξίσωση:

$$C_i = C_0 \cdot \left( \frac{S_i}{S_0} \right)^f \quad (\text{Eq. 25})$$

Πίνακας 7.17. Υπολογισμός εξοπλισμού με βάσει τον Woods

Equipment List	Scaling parameter	Reference erected cost, $C_o$ (M€)	Reference size $S_o$	Scale factor $f$	installation factor $n$	Ref year
Gasifier	Volume of reactor (m <sup>3</sup> )	8.2	12	0.67	2.1	2000
Cyclone	Gas rate (m <sup>3</sup> /s)	0.38	10	0.59	1.49	2001
Heat Exchanger	Surface area (m <sup>2</sup> )	1.2	100	0.71	1.52	2005
Air Fun	air rate (m <sup>3</sup> /s)	0.3	10	0.93	1.72	2002
Venturi Scrubber	Gas rate (m <sup>3</sup> /s)	1.8	10	0.88	1.49	2000

Πίνακας 7.18. Υπολογισμός εξοπλισμού με βάσει τον Guthrie

Equipment List	Scaling parameter	Reference erected cost, $C_o$ (M€)	Reference size $S_o$	Scale factor $f$	installation factor $n$	Ref year
Gasifier	Capacity (kW)	4.8	10,300	0.77	2.0	1996
Cyclone	Height (m)	0.16	4.5	0.9	1.6	1995
Heat Exchanger	Surface area (m <sup>2</sup> )	0.55	4	0.82	1.45	1996
Air Fun	air rate (m <sup>3</sup> /s)	0.2	11.5	0.6	1.65	1996
Venturi Scrubber	Gas rate (m <sup>3</sup> /s)	1.2	9.2	0.59	1.5	1995

Εν συνεχεία υπολογίζεται το κόστος αγοράς και το κόστος εγκατάστασης (Πίνακας **7.18**). Τα κόστη λειτουργίας και συντήρησης υπολογίζονται ως ποσοστό του συνολικού κόστους επένδυσης. (Πίνακας **7.19**). Τέλος, το κόστος κάθε στοιχείου ενημερώθηκε ως προς το έτος 2011.

Πίνακας 7.19. Economic assumptions

exchange rate	0.755 €/€
discount rate	9%
recovery period	25 years
Capital Recovery Factor	0.11
year basis	2011

Πίνακας 7.20. Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI) [254]

Year	CEPCI
1995	381.1
1996	381.7
1997	386.5
1998	389.5
1999	390.6
2000	394.1
2001	394.3
2002	395.6
2003	402.0
2004	444.2
2005	468.2
2006	499.6
2007	525.4
2008	575.4
2009	521.9
2010	550.8
2011	585.7

## 7.7. Εκτίμηση Κόστους Πάγιας Επένδυσης

Είναι πολύ δύσκολο να πραγματοποιηθούν ακριβείς εκτιμήσεις σχετικά με το κόστος επένδυσης των μονάδων ενεργειακής αξιοποίησης με αεριοποίηση, γιατί η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα σε τέτοιες μονάδες μικρής κλίμακας είναι ένα σχετικά καινούριο πεδίο. Βασικό εμπόδιο αποτελεί το γεγονός ότι δεν συναντάται στην αγορά το συγκεκριμένο σενάριο που μελετάται σε αυτό το κεφάλαιο. Επιπλέον, μια σωστή αξιολόγηση δεν είναι εύκολη ακόμη και για εμπορικά διαθέσιμες μονάδες, καθώς η αγορά στον τομέα αυτό δεν είναι ακόμη παγιωμένη.

Συνεπώς, τα διαθέσιμα στοιχεία στη βιβλιογραφία είναι συχνά αντικρουόμενα, βασίζονται σε διαφορετικές παραμέτρους μεγέθους, ενώ δεν είναι πάντα εμφανής η μεθοδολογία που χρησιμοποιούν για τον υπολογισμό του κόστους. Στο παρόν κεφάλαιο, χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικές μέθοδοι προκειμένου να εκτιμηθεί το κόστος της πάγιας επένδυσης της μονάδας.

Παρουσιάζεται η κοστολόγηση όλου του εξοπλισμού για το προς μελέτη σύστημα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας για συνθήκες λειτουργίας του αεριοποιητή:

- $P = P_{atm}$
- $Q = 11MW_{th} (n_{gasif} = 0.75)$

### 7.7.1. Περιγραφή βημάτων εργασίας

Αν και το μεγαλύτερο ενδιαφέρον συγκεντρώνει το κόστος αγοράς του εξοπλισμού, συνήθως ζητείται το κόστος μίας πλήρως εγκατεστημένης και εν λειτουργία μονάδας. Στο κεφάλαιο αυτό, εφαρμόζονται δύο μέθοδοι συντελεστών [252, 253] για την κοστολόγηση του εξοπλισμού που περιλαμβάνεται στο υπό εξέταση σενάριο. Παρακάτω παρουσιάζεται αναλυτικά η εκτίμηση:

- του κόστους αγοράς του καυσίμου για τις δύο διαφορετικές χρονικές περιόδους λειτουργίας της μονάδας,
- του κόστους αγοράς του εξοπλισμού (f.o.b cost) στις συνθήκες αναφοράς,
- του εγκατεστημένου κόστους, δηλαδή των υλικών και της εργασίας για την εγκατάσταση, τις σωληνώσεις και τα ηλεκτρολογικά για κάθε εξοπλισμό,
- του άμεσου και έμμεσου κόστους (bare module cost), που περιλαμβάνει και την παράδοση, την ενοργάνωση, τα κατασκευαστικά έξοδα και τις υπηρεσίες των μηχανικών για κάθε εξοπλισμό,
- του κόστους της μονάδας (total module cost), που περιλαμβάνει και τα απρόβλεπτα έξοδα, καθώς και την αμοιβή εργολάβου για το σύνολο της μονάδας,

- του κόστους πάγιας επένδυσης (grass roots cost ή fixed capital investment), που περιλαμβάνει και τις βελτιώσεις, το κτίριο και τις εγκαταστάσεις βοηθητικών παροχών για το σύνολο της μονάδας,
- του συνολικού κόστους επένδυσης (total capital investment) που περιλαμβάνει και το κόστος εκκίνησης (start-up) και κίνησης (working capital) για το σύνολο της μονάδας.

Πριν τα αποτελέσματα των μεθόδων, κρίνεται σκόπιμη η συγκριτική παράθεση των παραμέτρων μεγέθους τους, δηλαδή των παραμέτρων εκείνων που καθορίζουν το κόστος για κάθε κομμάτι εξοπλισμού και διαφέρουν ανάλογα με τον εξοπλισμό και τη μέθοδο (Πίνακας 7.17).

Οι συντελεστές που χρησιμοποιούνται στις μεθόδους Guthrie και Woods βασίζονται στην εμπειρία ή σε πραγματικές μονάδες παραγωγής που έχουν εξεταστεί από τη βιβλιογραφία. Παρέχουν εκτιμήσεις με διαφορετικά επίπεδα ακριβείας και αβεβαιότητα  $\pm 30\%$ , που θεωρείται από πολλούς συγγραφείς ως αντιπροσωπευτική [259, 266].

## 7.7.2. Κοστολόγηση του εξοπλισμού της μονάδας

### 7.7.2.1. Κόστος Καυσίμου

Η κατανάλωση καυσίμου υπολογίστηκε και παρουσιάζεται στην **Εικόνα 7.3**. Στην περίπτωση λειτουργίας μόνο για τους μήνες της τουριστικής περιόδου, η κατανάλωση του πυρηνόξυλου ανέρχεται στους 7344 ton. Αντιθέτως, όταν η μονάδα λειτουργεί τους υπόλοιπους 7 μήνες, η απαιτούμενη ποσότητα είναι 10500 ton. Λαμβάνοντας υπόψιν ότι η μέση τιμή πώλησης του πυρηνόξυλου από τα ελαιοτριβεία ανέρχεται στα 100 € /ton [255, 256]. Μαζί με το κόστος του αγοράς του πυρηνόξυλου πρέπει να υπολογιστεί και το κόστος του μαζούτ που θα εισέρχεται μαζί με το αέριο σύνθεσης στη MEK. Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται το συνολικό κόστος για την αγορά του καυσίμου και για τις δύο περιπτώσεις:

Πίνακας 7.21. Κόστος αγοράς καυσίμου

	<i>Olive Kernel Cost</i>	<i>Mazut Cost</i>	<i>Total Fuel Cost</i>
Scenario 1	734400 €	255300€	989,700€
Scenario 2	1050000 €	364000€	1,413,900€

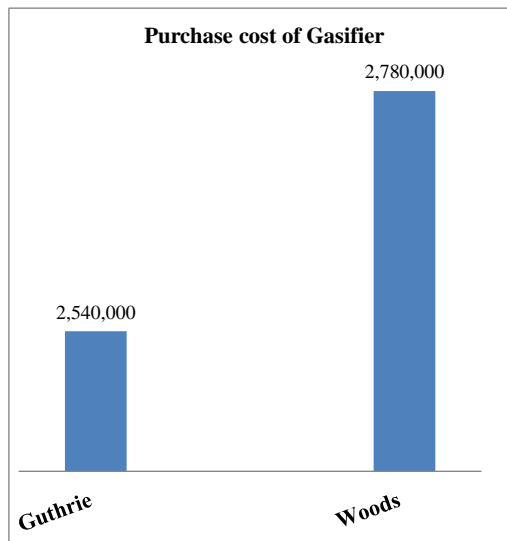
### 7.7.2.2. Κόστος Αεριοποιητή

Σύμφωνα με τη μέθοδο του Guthrie [253], για την κοστολόγηση του αεριοποιητή αναβράζουσας ρευστοποιημένης κλίνης πάρθηκε υπόψιν η θερμική ισχύς (11 MW), καθώς και το υλικό κατασκευής του αντιδραστήρα, το οποίο είναι ανοξειδωτος χάλυβας.

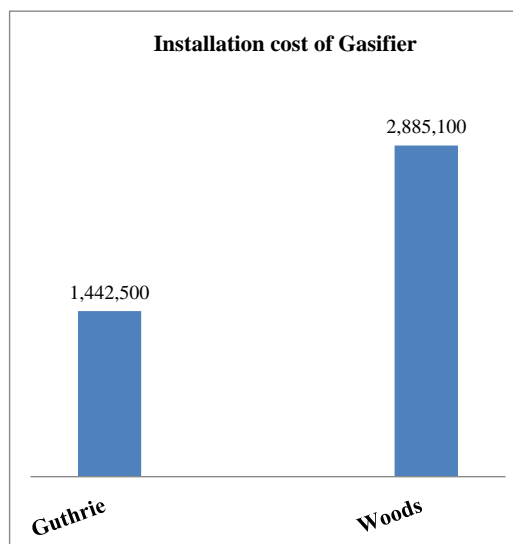
Η μέθοδος Woods από την άλλη, για το κόστος αγοράς, καθώς και για το κόστος μονάδας, για τον ίδιο ακριβώς αντιδραστήρα, λαμβάνει υπόψιν της το μέγεθος του όγκου της

ρευστοποιημένης κλίνης. Ο όγκος υπολογίστηκε από το ισοζύγιο μαζας-ενέργειας περίπου στα 3.6 m<sup>3</sup>.

Στα δύο παρακάτω διαγράμματα (**Εικόνα 7.6** και **Εικόνα 7.7**) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του κόστους αγοράς και εγκατάστασης που προέκυψαν από τις δύο μεθόδους, προσαρμοσμένα για το έτος 2015. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα της **Εικόνα 7.7**, το κόστος εγκατάστασης κατά Woods είναι αρκετά υψηλότερο σε σύγκριση με τη μεθοδολογία κατά Guthrie. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο συντελεστής που δίνεται αφορά όχι μόνο τον υπολογισμό του εγκατεστημένου κόστους του αεριοποιητή, αλλά το σύνολο του άμεσου και έμμεσου κόστους.



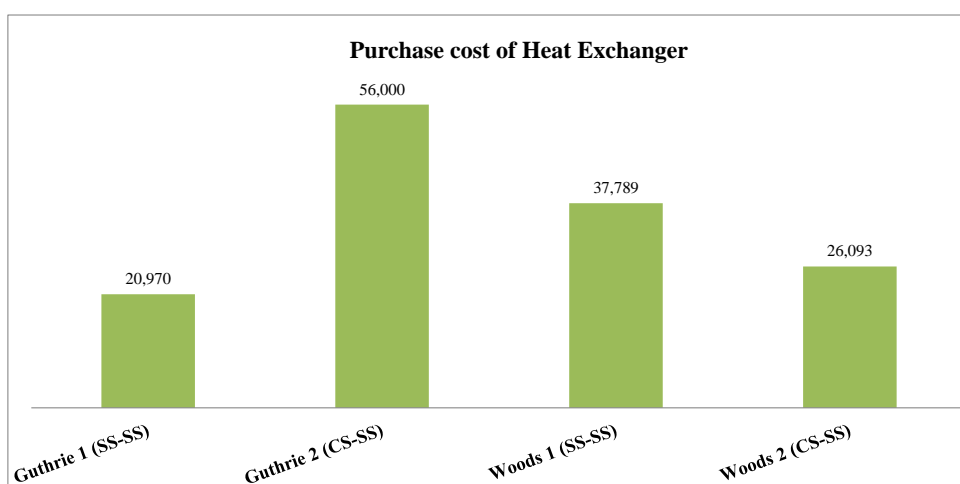
**Εικόνα 7.6:** Κόστος αγοράς αεριοποιητή



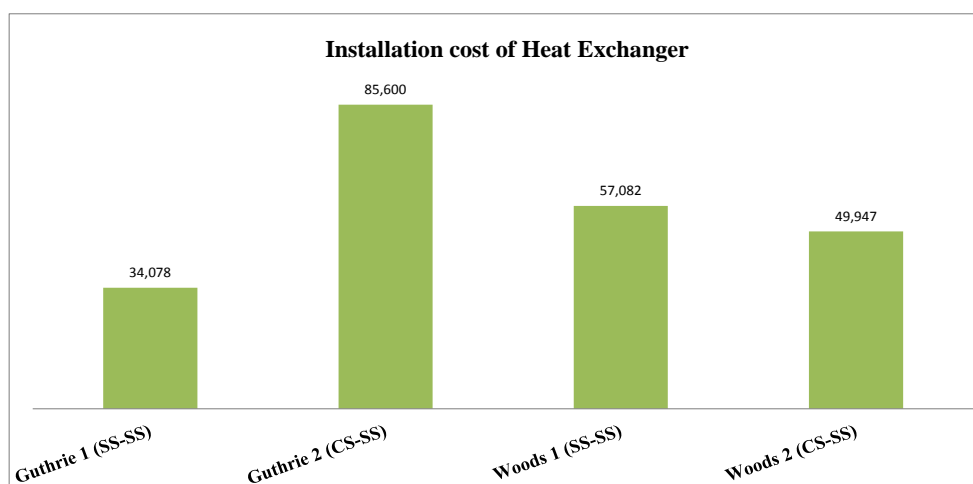
**Εικόνα 7.7:** Κόστος εγκατάστασης του αεριοποιητή

## 7.7.2.3. Κόστος Εναλλάκτη Θερμότητας

Ο ρόλος του εναλλάκτη θερμότητας είναι διττός: αφενός ψύχει το παραγόμενο αέριο από τους 850 °C στους 750 °C προτού εισέλθει στον κυκλώνα και, παράλληλα, προθερμαίνει τον αέρα πριν την είσοδο του στον αεριοποιητή. Η απαιτούμενη επιφάνεια του εναλλάκτη πρέπει να είναι – σύμφωνα με τους υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν στο ισοζύγιο μάζας-ενέργειας – 30 m<sup>2</sup>. Η κοστολόγηση του εναλλάκτη γίνεται επιλέγοντας ως υλικό κατασκευής τόσο για το κέλυφος όσο και για τις σωληνώσεις ανοξείδωτο χάλυβα 316SS, ενώ στη δεύτερη περίπτωση το υλικό του κελύφους αλλάζει σε ανθρακοχάλυβα και των σωληνώσεων παραμένει ως έχει. Ο εναλλάκτης είναι τύπου U. Στις Εικόνες 7.8 και 7.9 φαίνονται τα διαγράμματα του κόστους αγοράς του εναλλάκτη και του κόστους εγκατάστασης αντιστοίχως.



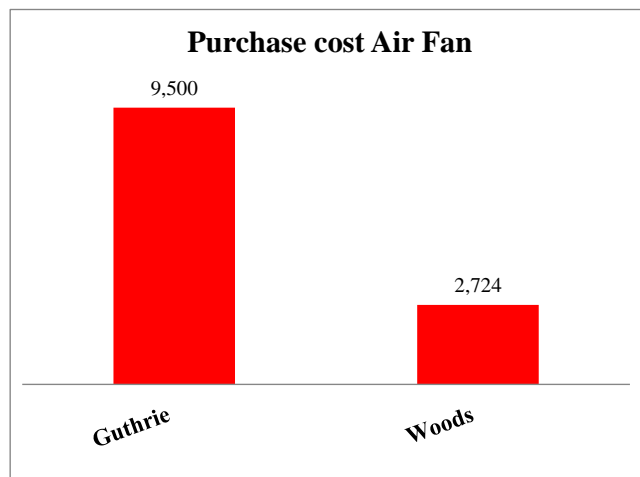
**Εικόνα 7. 8:** Διάγραμμα κόστους αγοράς εναλλάκτη θερμότητας



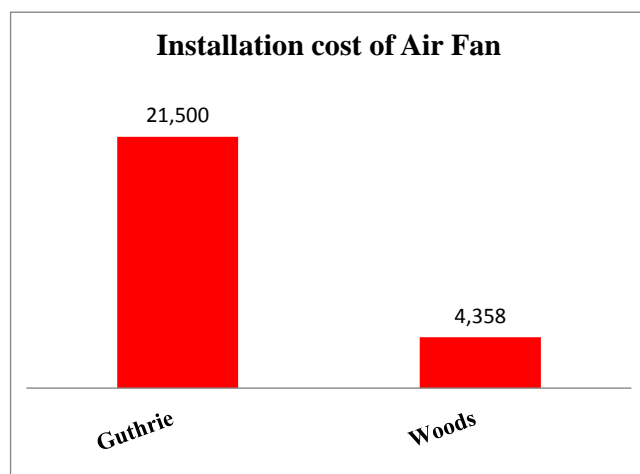
**Εικόνα 7.9:** Διάγραμμα κόστους εγκατάστασης εναλλάκτη θερμότητας

#### 7.7.2.4. Κόστος Ανεμιστήρα

Η κοστολόγηση του ανεμιστήρα και στις δύο μεθοδολογίες πραγματοποιήθηκε επιλέγοντας ακτινικό φυγοκεντρικό ανεμιστήρα, ο οποίος προηγείται του εναλλάκτη θερμότητας. Η πτώση πίεσης ανέρχεται στα 0.02 bar και η ογκομετρική παροχή του αέρα μπορεί να ανέλθει μέχρι 1 m<sup>3</sup>/s. Στις Εικόνες 7.10 και 7.11 παρουσιάζονται τα διαγράμματα αγοράς κόστους και εγκατάστασης του ανεμιστήρα.



Εικόνα 7.10: Διάγραμμα κόστους αγοράς ανεμιστήρα

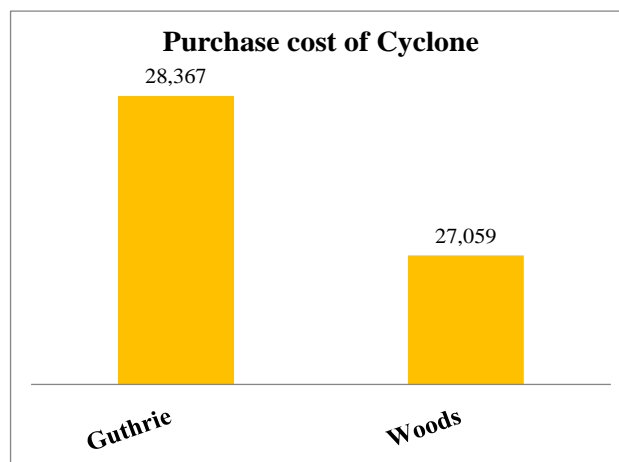


Εικόνα 7.11: Διάγραμμα κόστους εγκατάστασης ανεμιστήρα

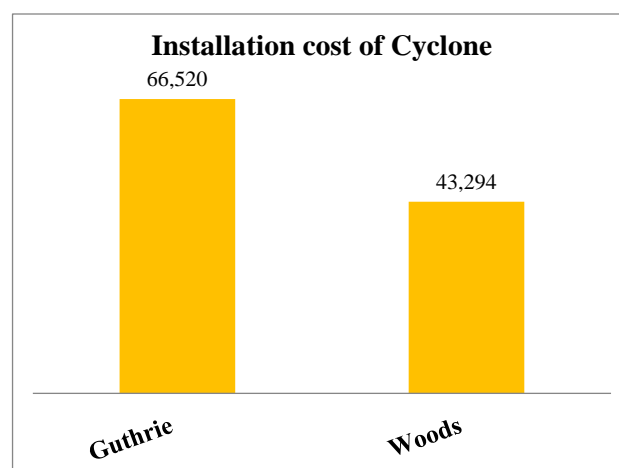


## 7.7.2.5. Κόστος Κυκλώνα

Στη μεθοδολογία κατά Guthrie ο κυκλώνας για να κοστολογηθεί προσομοιώθηκε με κάθετο δοχείο πίεσης 1 bar, ύψους 1m και διαμέτρου 0.4 m. Αντιθέτως, το κόστος του κυκλώνα κατά Woods υπολογίστηκε με βάση την περιεκτικότητα του καυσίμου σε τέφρα και, εν συνεχεία, την παραγωγή ιπτάμενης τέφρας. Το κόστος προέκυψε για μαζική παροχή ιπτάμενης τέφρας 100.2 mg/h. Στις Εικόνες 7.12 και 7.13 φαίνονται τα διαγράμματα κόστους αγοράς και εγκατάστασης του κυκλώνα. Και για τις δύο μεθοδολογίες, ως υλικό κατασκευής του κυκλώνα θεωρήθηκε ο ανοξείδωτος χάλυβας. Η μέθοδος Woods είναι πιο πρόσφατη σε σύγκριση με τη μεθοδολογία Guthrie, συνεπώς για τον υπολογισμό του κόστους λαμβάνει υπόψιν και όλα τα βοηθητικά.



Εικόνα 7.12: Διάγραμμα κόστους αγοράς κυκλώνα



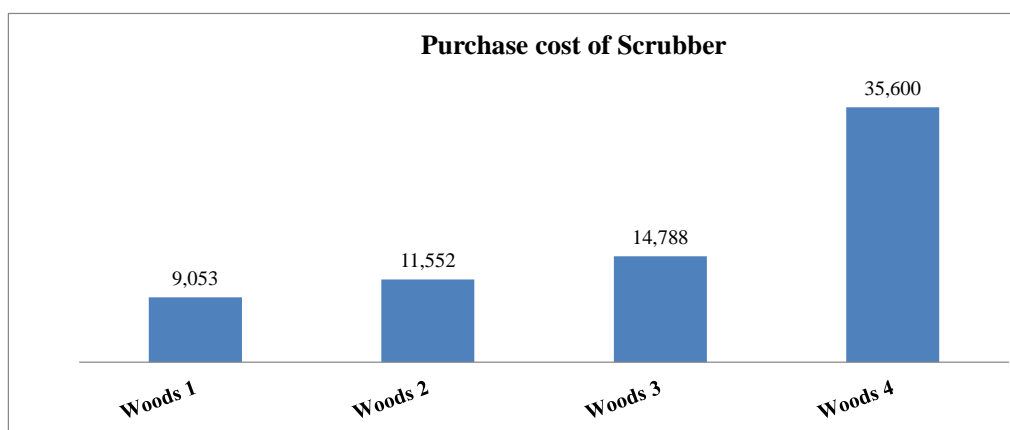
Εικόνα 7.13: Διάγραμμα κόστους εγκατάστασης κυκλώνα

## 7.7.2.6. Κόστος Πλυντρίδας

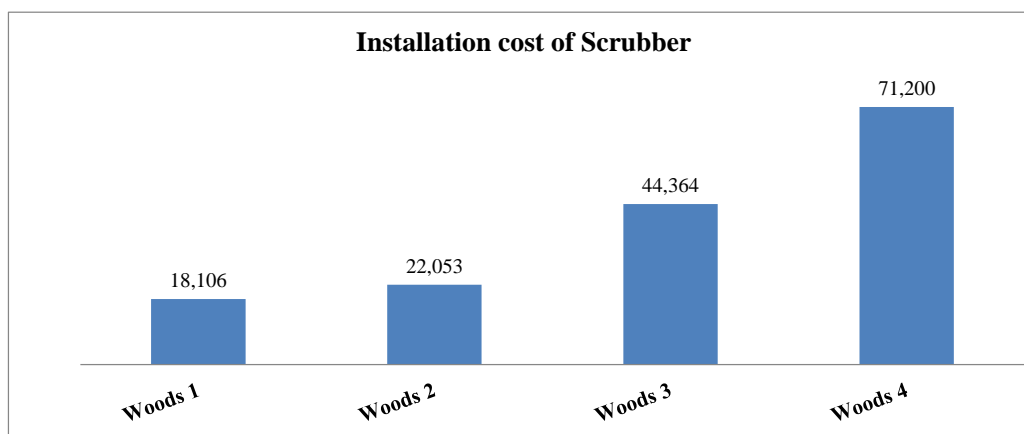
Το κόστος της πλυντρίδας υπολογίστηκε αποκλειστικά με τη μεθοδολογία Woods. Η μεθόδος Guthrie δε χρησιμοποιήθηκε γιατί θα έπρεπε η πλυντρίδα να προσομοιωθεί ως δοχείο, όμως οι διαστάσεις δεν είναι γνωστές αφού δεν έχει διαστασιολογηθεί. Η ογκομετρική παροχή του αερίου σύνθεσης προς την πλυντρίδα είναι  $1.56 \text{ m}^3/\text{s}$ . Η κοστολόγηση έγινε για τέσσερις διαφορετικούς τύπους πλυντρίδων:

1. Φυγοκεντρική πλυντρίδα (centrifugal scrubber), ανοξείδωτος χάλυβας.
2. Πλυντρίδα πρόσκρουσης σε υγρό με διάτρητες πλάκες (impingement baffle).
3. Πλυντρίδα με πληρωτικό υλικό (packed column) πολυεστέρα.
4. Πλυντρίδα venture, υψηλής απόδοσης, ανοξείδωτος χάλυβας.

Η **Εικόνα 7.14** δείχνει το διάγραμμα κόστους αγοράς της πλυντρίδας, ενώ η **Εικόνα 7.15** παρουσιάζει το διάγραμμα εγκατάστασης της πλυντρίδας.



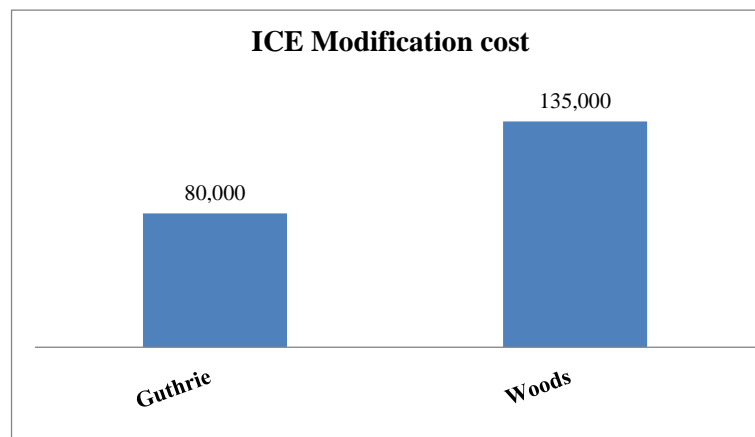
**Εικόνα 7.14:** Διάγραμμα κόστους αγοράς πλυντρίδας



**Εικόνα 7.15:** Διάγραμμα κόστους εγκατάστασης πλυντρίδας

## 7.7.2.7. Κόστος τροποποίησης ΜΕΚ

Το κόστος τροποποίησης μίας ΜΕΚ για την αύξηση των κυλίνδρων κατά 10% του αρχικού μεγέθους τους, ανέρχεται σύμφωνα με την βιβλιογραφία [251] στο 8% του αρχικού κόστους αγοράς της ΜΕΚ. Επειδή το κόστος δεν είναι γνωστό, θα υπολογιστεί αρχικά και με τις δύο μεθοδολογίες. Η κοστολόγηση κατά Guthrie πραγματοποιήθηκε λαμβάνοντας υπόψη την ισχύ της ΜΕΚ (2750 kW), ενώ κατά Woods το είδος του καυσίμου. Η **Εικόνα 7.16** δείχνει το κόστος τροποποίησης που προέκυψε, έχοντας υπολογίσει πρώτα το κόστος αγοράς και με τις δύο παραπάνω μεθόδους.



**Εικόνα 7.16:** Κόστος τροποποίησης της ΜΕΚ

## 7.7.2.8. Αποφυγή Κόστους Πετρελαίου

Σε αυτή την παράγραφο πρόκειται να υπολογιστεί το κόστος πετρελαίου από το οποίο θα απαλλαγεί η εταιρεία, ανάλογα με το πόση θα είναι η διάρκεια λειτουργίας της ΜΕΚ με το αέριο σύνθεσης ως καύσιμο. Έχοντας σήμερα στην Ελλάδα μέσο κόστος μαζούτ 550 ευρώ ανά τόνο [257] και θερμογόνο δύναμη ίση με 42.686 MJ/kg [258], στον παρακάτω Πίνακα παρουσιάζεται το κόστος πετρελαίου από το οποίο απαλλάσσεται η μονάδα, ανάλογα με τη χρονική διάρκεια τροφοδότησής της με αέριο σύνθεσης.

Πίνακας 7.22. Απαλλαγή από κόστος πετρελαίου για τα δύο σενάρια

Scenario	Duration (h)	Total Diesel Consumption (ton)	Cost (€)
1 (Touristic period)	3672	2900	1,500,000
2 (Non – touristic period)	5232	4851.6	2,668,600

Παρατηρώντας τον παραπάνω πίνακα, εύκολα κάποιος συμπεραίνει ότι το κόστος πετρελαίου είναι τόσο όσο περίπου το κόστος αγοράς (αν όχι μεγαλύτερο) μιας μονάδας

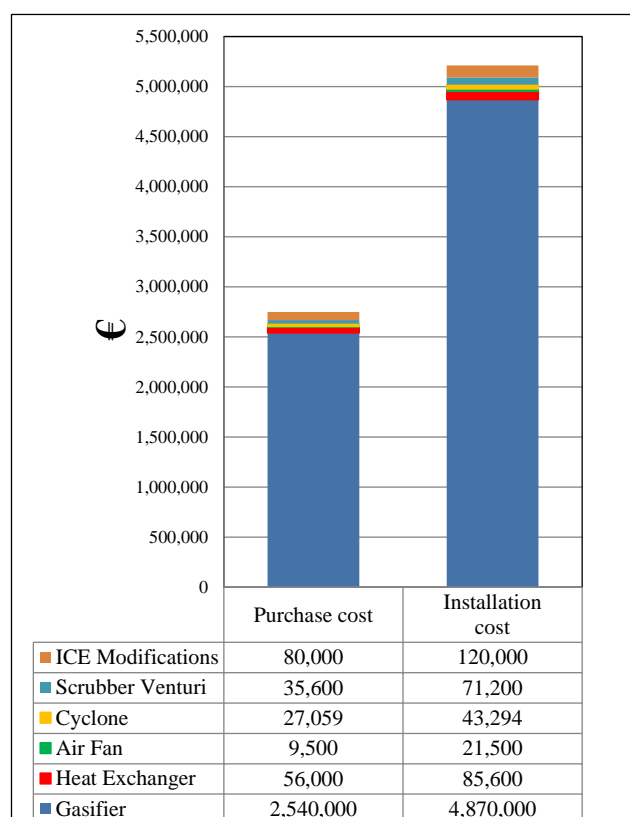
αεριοποίησης μαζί με το σύστημα καθαρισμού του αερίου και τις απαραίτητες τροποποιήσεις σε μια ΜΕΚ.

### 7.7.3. Κόστος αγοράς και εγκατάστασης της εξεταζόμενης μονάδας

Μετά την παραπάνω ανάλυση, εδώ παρουσιάζεται μια συγκεντρωτική εικόνα για το κόστος αγοράς και εγκατάστασης της μονάδας. Από το διάγραμμα της **Εικόνα 7.17** παρατηρείται ότι το κόστος εγκατάστασης για τον αεριοποιητή, τον εναλλάκτη θερμότητας, τον κυκλώνα και την πλυντρίδα είναι αρκετά υψηλότερο από το αντίστοιχο κόστος αγοράς. Αυτό οφείλεται στο μεγάλο κόστος των υλικών που χρησιμοποιούνται (ανοξείδωτος χάλυβας), προκειμένου να εξασφαλιστεί η προστασία του εξοπλισμού από τη φθορά και τη διάβρωση.

Μετά τον υπολογισμό του κόστους αγοράς και εγκατάστασης της προς εξέταση μονάδας, υπολογίζεται το κόστος παράδοσης του εξοπλισμού ως το 10% επί του κόστους αγοράς. Με τη χρήση συντελεστών επί του κόστους του παραδιδόμενου εξοπλισμού και για διεργασία στερεού – ρευστού, υπολογίζεται το κόστος για την ενοργάνωση, τις υπηρεσίες και την επίβλεψη των μηχανικών, καθώς και τα έξοδα των κατασκευών [259]. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η εκτίμηση του άμεσου και έμμεσου κόστους.

Εν συνεχεία, προστίθεται το κόστος για τα απρόβλεπτα έξοδα και οι εργολαβικές αμοιβές, δίνοντας το κόστος μονάδας (total module cost). Το κόστος της πάγιας επένδυσης λαμβάνεται όταν προστεθούν οι δαπάνες για βελτιώσεις της γης, για τα κτίρια και τις βοηθητικές εγκαταστάσεις των υπηρεσιών.



**Εικόνα 7.17:** Κόστος αγοράς και και εγκατάστασης της προτεινόμενης μονάδας

Το κεφάλαιο κίνησης υπολογίζεται ως το 15% του κόστους της πάγιας επένδυσης. Με την προσθήκη του τελευταίου υπολογίζεται το συνολικό κόστος της επένδυσης. Στον Πίνακα 7.19 παρουσιάζεται η κατανομή κόστους για το προς εξέταση σενάριο.

Πίνακας 7.23. Κατανομή κόστους

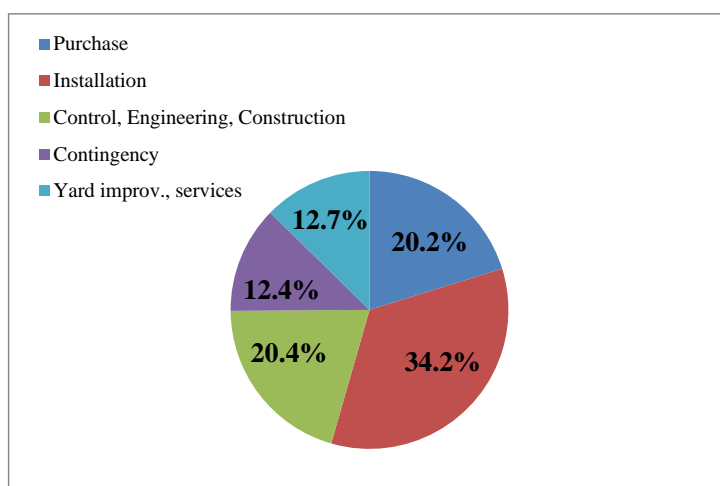
<i>Category cost</i>	<i>Fraction of delivered equipment</i>	<b>Cost (€)</b>
Purchased equipment		2,750,000
Installation equipment		5,210,000
Delivery	10%	275,000
Instrumentation and controls	26%	785,000
Engineering and supervision	32%	967,300
Construction expenses	34%	1,020,000
<b><i>Direct and indirect cost</i></b>		<b>6,260,000</b>
Contingency	37%	1,110,000
Contractor's fee	19%	580,000
<b>Total cost</b>		<b>7,950,000</b>
Yard improvements	5%	300,000
Buildings	7%	210,000
Service facilities	40%	1,200,000
<b><i>Fixed capital cost</i></b>		<b>8,700,000</b>
Working capital Investment	15% FCI	2,300,000
<b>Total capital Investment</b>		<b>10,000,000</b>

Προσθέτοντας στο συνολικό κεφάλαιο επένδυσης το κόστος του καυσίμου, προκύπτει το κόστος όλης της επένδυσης. Στην περίπτωση λειτουργίας τη μονάδας μόνο για τους τουριστικούς μήνες, το συνολικό κεφάλαιο ανέρχεται στα **11,000,000 €**, ενώ για το δεύτερο σενάριο λειτουργίας της μονάδας το κόστος φτάνει στα **11,500,000 €**. Εύκολα συμπεραίνεται ότι η κύρια δαπάνη για την προτεινόμενη μονάδα αφορά τον αεριοποιητή. Στον Πίνακα 7.20 φαίνεται η κατανομή του ειδικού κόστους.

Πίνακας 7.24. Κατανομή ειδικού κόστους

	<b><i>Specific cost (€/kW<sub>el</sub>)</i></b>
Purchased	1700
Installation	3600
Direct and Indirect cost	8600
Fixed capital Investment	15200
Total capital Investment	19800

Συνοψίζοντας, το 20% περίπου του κόστους της πάγιας επένδυσης καταλαμβάνει το κόστος αγοράς, 20.4% το κόστος ενοργάνωσης – υπηρεσιών των μηχανικών και κατασκευών, ενώ το υπόλοιπο 60% καταλαμβάνουν τα κόστη παράδοσης και εγκατάστασης, το κόστος για απρόβλεπτα έξοδα και εργολαβικές αμοιβές, καθώς και για βελτιώσεις γης, κτίρια και υπηρεσίες.



**Εικόνα 7.18:** Κατανομή κόστους πάγιας επένδυσης

Προκειμένου να διαπιστωθεί η αξιοπιστία των υπολογισμών του κόστους της πάγιας και συνολικής επένδυσης στα πλαίσια ενός υπολογισμού μελέτης ( $\pm 30\%$ ), εφαρμόζονται οι αναθεωρημένοι συντελεστές Lang (Πίνακας 7.22). Επιλέγονται οι συντελεστές για διεργασία στερεού – ρευστού και λαμβάνονται τα παρακάτω αποτελέσματα, τα οποία βρίσκονται σε καλό βαθμό συμφωνίας με τα προηγούμενα.

Πίνακας 7.25. Αναθεωρημένοι συντελεστές Lang

Process	Lang coefficients	
	Fixed Capital Investment	Total Capital Investment
Solids	4	4.7
Solid-Fluid	4.5	5.2
Fluids	5	6

Το κόστος της πάγιας επένδυσης για το προς εξέταση σενάριο υπολογισμένο με τους συντελεστές κατά Lang είναι μειωμένο κατά 22%, αλλά και το συνολικό κόστος επένδυσης εμφανίζεται σε πιο χαμηλά επίπεδα και συγκεκριμένα ελαττωμένο κατά 17%.

Πίνακας 7.26. Εκτίμηση κόστους πάγιας και συνολικής επένδυσης με τους συντελεστές Lang

<b>Fixed Capital Investment (€)</b>	6,800,000
<b>Total Capital Investment (€)</b>	8,300,000

Τέλος, υπολογίζεται το κόστος της παραγόμενης κιλοβατώρας με την παραδοχή ότι η επένδυση είναι οριακή (μηδενική τιμή καθαρής παρούσας αξίας). Ο χρόνος επένδυσης λαμβάνεται ίσος με 20 έτη και το επιτόκιο αναγωγής υπολογίζεται στο 8%. Οι λειτουργικές δαπάνες αποτελούνται κατά βάση από τα έξοδα μισθοδοσίας (2 τεχνικοί και 2 μηχανικοί ανά βάρδια), ενώ λαμβάνεται υπόψιν το κόστος διάθεσης του πυρηνόξυλου (100 €/ton).

## 7.8. Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο εξετάζεται το κόστος της τροποποίησης υφιστάμενης MEK που τροφοδοτείται με μαζούτ στο νησί της Λέσβου, ώστε να δεχτεί ως καύσιμο αέριο σύνθεσης προερχόμενο από την αεριοποίηση πυρηνόξυλου σε αναβράζουσα ρευστοποιημένη κλίνη. Μελετήθηκαν δύο διαφορετικές χρονικές περιόδους λειτουργίας της μονάδας: η μια μόνο για τους μήνες κατά τους οποίους υπάρχει έντονη τουριστική δραστηριότητα και η δεύτερη για την περίοδο από τον Οκτώβριο μέχρι τον Απρίλιο.

Για την κοστολόγηση της προτεινόμενης μονάδας ήταν απαραίτητος ο υπολογισμός του ισοζυγίου μάζας-ενέργειας. Προέκυψε ότι για την τροφοδοσία μίας MEK ισχύος 2750 kW απαιτούνται 2000 kg/h. Η διεργασία της αεριοποίησης θα λάβει χώρα στους 800 °C, με λόγο άερα καύσης 0.3. Ο ψυχρός βαθμός απόδοσης της θερμοχημικής διεργασίας υπολογίστηκε στο 75% και η μετατροπή του άνθρακα στην αέρια φάση είναι 88.3%.

Η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από βιομάζα σε μικρή κλίμακα είναι σχετικά καινούριο πεδίο, επομένως μια ακριβής εκτίμηση του κόστους δεν είναι εύκολη ακόμη και για εμπορικά διαθέσιμες μονάδες, καθώς η αγορά στον τομέα αυτό δεν είναι παγιωμένη. Μετά από διερεύνηση των μεθόδων εκτίμησης του κόστους αγοράς – βάσει του οποίου υπολογίζονται τα υπόλοιπα κόστη – φαίνεται ότι τα διαθέσιμα στοιχεία από τις διάφορες μεθόδους είναι συχνά αντικρουόμενα, καθώς βασίζονται σε διαφορετικές παραμέτρους μεγέθους, με αποτέλεσμα οι κοστολογήσεις να έχουν μεγάλη απόκλιση μεταξύ τους για τα περισσότερα κομμάτια του εξοπλισμού.

Επομένως, εξάγονται τα ακόλουθα συμπεράσματα για τις πηγές κοστολόγησης που χρησιμοποιούνται:

- Η μέθοδος Guthrie είναι η παλαιότερη από τις μεθόδους κοστολόγησης (1969, βελτιωμένη το 1989) και διαθέτει μόνο εννέα κατηγορίες εξοπλισμού, γεγονός που ορισμένες φορές δημιουργεί περιορισμούς κατά την αντιστοίχιση του εξοπλισμού με μία από αυτές τις κατηγορίες και ανακριβή στοιχεία κόστους. Από την εφαρμογή της μεθόδου στο παρόν κεφάλαιο, διαπιστώνεται πως δίνει χαμηλό κόστος για το μεγαλύτερο μέρος του εξοπλισμού (αεριοποιητής, εναλλάκτης θερμότητας). Αντίθετα, για τον εξοπλισμό που αναγκαστικά προσομοιώνεται με δοχείο διεργασιών (κυκλώνας), καθώς δεν ανήκει σε κάποια από τις διαθέσιμες κατηγορίες εξοπλισμού, οδηγεί σε υψηλό κόστος εφόσον χρησιμοποιείται ως παράμετρος μεγέθους το ύψος του και όχι η ογκομετρική παροχή του αερίου.
- Η μέθοδος Woods είναι από τις πιο πρόσφατες πηγές κοστολόγησης (2008), ενώ διαθέτει μία ευρεία λίστα με 500 εξειδικευμένα κομμάτια εξοπλισμού, προσεγγίζοντας με μεγάλη ακρίβεια τον εξοπλισμό της πραγματικής μονάδας. Μετά την εφαρμογή της μεθόδου διαπιστώνεται ότι δίνει τιμές κόστους ενδιάμεσες των τιμών όλων των πηγών συνολικά.
- Η βιβλιογραφία από τους Peters, M, Timmerhaus, K., West, R., είναι σχετικά πρόσφατη (2002) και δίνει σε πίνακες το κόστος αγοράς και εγκατάστασης διαφορετικών τύπων εξοπλισμού.

Λαμβάνοντας υπόψιν τα παραπάνω, συμπεραίνεται ότι καμία πηγή δε δίνει ακριβές κόστος αγοράς και εγκατάστασης για τον εξοπλισμό, γι' αυτό κρίνεται αναγκαία η ξεχωριστή επιλογή της καταλληλότερης πηγής κοστολόγησης για κάθε κομμάτι.

Στη διερεύνηση που διεξήχθη για την ενεργειακή αξιοποίηση του πυρηνόξυλου φάνηκε πως η παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας είναι αρκετά φθηνότερη σε σύγκριση με το μαζούτ. Συγκεκριμένα, για την περίπτωση του πυρηνόξυλου το κόστος παραγωγής είναι 0.21 €/kWh, ενώ για την υπάρχουσα κατάσταση το κόστος ανέρχεται στα 0.18 €/kWh.

Για την προς εξέταση μονάδα, το ειδικό κόστος εγκατάστασης ανέρχεται στα 15200 €/kW<sub>el</sub>, ενώ το αντίστοιχο ειδικό κόστος πάγιας επένδυσης είναι 19800 €/kW<sub>el</sub>.



## References

- [1] S. Gaur, T. Reed, Thermal data for natural and synthetic fuels, CRC Press Marcel Dekker, New York, 1998.
- [2] D. Dayton, R.J. French, T.A. Milne, Direct observation of alkali vapor release during biomass combustion and gasification 1. Application of molecular beam/mass spectrometry to switchgrass combustion., *Energy Fuels*, 9 (1995) 855-865.
- [3] L. Baxter, Alkali deposits found in biomass boilers. , in, Sandia National Laboratory, 1993, pp. 206-210.
- [4] N. Perdikaris, K.D. Panopoulos, L. Fryda, E. Kakaras, Design and optimization of carbon-free power generation based on coal hydrogasification integrated with SOFC, *Fuel*, 88 (2009) 1365-1375.
- [5] P.A. Jensen, F.J. Frandsen, K. Dam-Johansen, B. Sander, Experimental investigation of the transformation and release to gas phase of potassium and chlorine during straw pyrolysis. , *Energy Fuels*, 14 (2000) 1280-1285.
- [6] K. Maniatis, E. Millich, Energy from biomass and waste: The contribution of utility scale biomass gasification plants, *Biomass and Bioenergy*, 15 (1998) 195-200.
- [7] COM (2005) 628, Communication – Biomass Action Plan, in, EU Commission, Brussels, 2005.
- [8] P. Basu, Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory, Elsevier Inc., 2010.
- [9] L. Devi, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes, *Biomass and Bioenergy*, 24 (2003) 125-140.
- [10] J.P.A. Neeft, H.A.M. Knoef, U. Zielke, K. Sjöström, P. Hasler, P.A. Simell, M.A. Dorrington, N. Abatzoglou, S. Deutch, C. Greil, G.J. Buffinga, C. Brage, M. Soumalainen, Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gas, Version 3.1; Energy project EEN5-1999-00507 (tar protocol). in, 1999.
- [11] H.A.M. Knoef, in: Handbook Biomass Gasification, BTG Publisher, The Netherlands, 2005, pp. pp. 32, 239–241.
- [12] T. Milne, E. Evans, N. Abatzoglou, Biomass gasifier, "tars": their nature, formation and conversion, in, NREL, 1998.
- [13] A.V. Bridgwater, The future for biomass pyrolysis and gasification: Status, opportunities and policies for Europe, in, Aston University, Birmingham, 2002.
- [14] A.P.C. Faaij, Bio-energy in Europe: changing technology choices, *Energy Policy*, 34 (2006) 322-342.
- [15] A.V. Bridgwater, The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation, *Fuel*, 74 (1995) 631-653.
- [16] H.E. Stassen, Small scale biomass gasifiers for heat and power: A global review. , in: Energy Series, Biomass Gasification Monitoring Program (BGMP) Washington DC, 1995.
- [17] H.R. Perry, D. Green, Perry's chemical engineers' handbook, 6<sup>th</sup> ed., Mc Graw Hill, New York, 1984.
- [18] A. Nordin, Chemical elemental characteristics of biomass fuels, *Biomass and Bioenergy*, 6 (1994) 339-347.
- [19] H. Risnes, J. Fjellerup, U. Henriksen, A. Moilanen, P. Norby, K. Papadakis, D. Posselt, L.H. Sørensen, Calcium addition in straw gasification☆, *Fuel*, 82 (2003) 641-651.
- [20] R.P. Gupta, T.F. Wall, L.L. Baxter, Deposits and corrosion in straw- and coal-straw fired utility boilers: Danish experiences., in: H.I. Kona (Ed.) Proceedings of Impact of mineral impurities in solid fuel combustion, Springer, New York, 1997.

- [21] H.P. Michelsen, F. Frandsen, K. Dam-Johansen, O.H. Larsen, Deposition and high temperature corrosion in a 10 MW straw fired boiler, *Fuel Processing Technology*, 54 (1998) 95-108.
- [22] R. Riedl, I. Obernberger, Corrosion and fouling in boilers of biomass combustion plants., in: 9<sup>th</sup> European Biomass Conference and Exhibition, Copenhagen, Denmark, 1996.
- [23] A. Nordin, S. Forsberg, E. Rosen, R. Backman, Application of extensive equilibrium calculations to the study of ash formation and sulphur capture during combustion and gasification of biomass fuels and peat, in: 8th European Biomass Conference and Exhibition, Oxford, UK, 1995.
- [24] P. Kofstad, High Temperature corrosion, Elsevier Applied Science, New York, 1998.
- [25] H.J. Grabke, E. Reese, M. Spiegel, The effects of chlorides, hydrogen chloride, and sulfur dioxide in the oxidation of steels below deposits, *Corrosion Science*, 37 (1995) 1023-1043.
- [26] D.W. McKee, D.A. Shores, K.L. Luthra, The effect of SO<sub>2</sub> and NaCl on high temperature corrosion, *J Electrochem Soc: Solid State Sci and Technol*, (1978) 411.
- [27] D.A. Vaughan, H.H. Krause, W.D. Boyd, Chlorine corrosion and its inhibition in refuse firing: Ash deposits and corrosion from impurities in combustion gases., Henniker, New Hampshire, 1977.
- [28] G. Schuster, G. Löffler, K. Weigl, H. Hofbauer, Biomass steam gasification – an extensive parametric modeling study, *Bioresource Technology*, 77 (2001) 71-79.
- [29] X. Li, J.R. Grace, A.P. Watkinson, C.J. Lim, A. Ergüdenler, Equilibrium modeling of gasification: a free energy minimization approach and its application to a circulating fluidized bed coal gasifier, *Fuel*, 80 (2001) 195-207.
- [30] P. Mathieu, R. Dubuisson, Performance analysis of a biomass gasifier, *Energy Conversion and Management*, 43 (2002) 1291-1299.
- [31] M. Slesser, C. Lewis, Biological energy resources, E.&F.N., Spon Ltd, United Kingdom, 1979.
- [32] M. J. Prins, K. J. Ptasiński, F. J. J. G. Janssen, Thermodynamics of gas-char reactions: first and second law analysis, *Chemical Engineering Science*, 58 (2003) 1003-1011.
- [33] L. Devi, Catalytic removal of biomass tars: Olivine as prospective in-bed catalyst for fluidized-bed biomass gasifiers., in, Technische Universiteit Eindhoven, 2005.
- [34] G. Iaquaniello, A. Mangiapane, Integration of biomass gasification with MCFC, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 (2006) 399-404.
- [35] T. Nordgreen, T. Liliedahl, K. Sjöström, Metallic iron as a tar breakdown catalyst related to atmospheric, fluidised bed gasification of biomass, *Fuel*, 85 (2006) 689-694.
- [36] H. Spliethoff, Status of biomass gasification for power production, *Journal Combustion*, (2001) 1-25.
- [37] BioHPR., Market study on microturbines and gas cleaning systems, in, 2002.
- [38] T. Milne, E. Evans, N. Abatzoglou, Biomass gasifier, "tars": their nature, formation and conversion., in, NREL, USA, 1998.
- [39] D. Stevens, Hot gas conditioning: Recent progress with larger-scale biomass gasification systems, update and summary of recent progress., in, National Renewable Energy Laboratory, Colorado, 2001.
- [40] M. Siedlecki, W. de Jong, Biomass gasification as the first hot step in clean syngas production process – gas quality optimization and primary tar reduction measures in a 100 kW thermal input steam–oxygen blown CFB gasifier, *Biomass and Bioenergy*, 35, Supplement 1 (2011) S40-S62.
- [41] X. Meng, W. de Jong, N. Fu, A.H.M. Verkooijen, Biomass gasification in a 100 kWth steam-oxygen blown circulating fluidized bed gasifier: Effects of operational conditions on product gas distribution and tar formation, *Biomass and Bioenergy*, 35 (2011) 2910-2924.

- [42] L. Devi, Catalytic removal of biomass tars: Olivine as prospective in-bed catalyst for fluidized-bed biomass gasifiers, in, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2005.
- [43] B.J. Skrifvars, M. Hupa, R. Backman, M. Hiltunen, Sintering mechanisms of FBC ashes, *Finland Fuel*, 73 (1994) 171-176.
- [44] A. Ergudenler, A.E. Ghaly, Agglomeration of silica sand in a fluidized bed gasifier operating on wheat straw, *Biomass and Bioenergy*, 4 (1993) 135-147.
- [45] L.G. Gibilaro, Fluidisation dynamics, 1st Edition ed. ed., Butterworth – Heinemann, Boston, 2001.
- [46] H.J.M. Visser, The influence of fuel composition on Agglomeration behaviour in fluidised-bed Combustion, ECN-C--04-054, (2004).
- [47] M. Öhman, L. Pommer, A. Nordin, Bed Agglomeration Characteristics and Mechanisms during Gasification and Combustion of Biomass Fuels, *Energy & Fuels*, 19 (2005) 1742-1748.
- [48] A. Ergudenler, A.E. Ghaly, Agglomeration of alumina sand in a fluidized bed straw gasifier at elevated temperatures, *Bioresource Technology*, 43 (1993) 259-268.
- [49] A.E. Ghaly, A. Ergüdenler, E. Laufer, Agglomeration characteristics of alumina sand-straw ash mixtures at elevated temperatures, *Biomass and Bioenergy*, 5 (1993) 467-480.
- [50] M.R. Dawson, R.C. Brown, Bed material cohesion and loss of fluidization during fluidized bed combustion of midwestern coal, *Fuel*, 71 (1992) 585-592.
- [51] A.R. Manzoori, P.K. Agarwal, The fate of organically bound inorganic elements and sodium chloride during fluidized bed combustion of high sodium, high sulphur low rank coals, *Fuel*, 71 (1992) 513-522.
- [52] W. Lin, K. Dam-Johansen, F. Frandsen, Agglomeration in bio-fuel fired fluidized bed combustors, *Chemical Engineering Journal*, 96 (2003) 171-185.
- [53] M. Öhman, A. Nordin, A New Method for Quantification of Fluidized Bed Agglomeration Tendencies: A Sensitivity Analysis, *Energy & Fuels*, 12 (1998) 90-94.
- [54] E. Brus, M. Öhman, A. Nordin, Mechanisms of Bed Agglomeration during Fluidized-Bed Combustion of Biomass Fuels, *Energy & Fuels*, 19 (2005) 825-832.
- [55] M. Öhman, A. Nordin, The Role of Kaolin in Prevention of Bed Agglomeration during Fluidized Bed Combustion of Biomass Fuels, *Energy & Fuels*, 14 (2000) 618-624.
- [56] L. Fryda, PhD Thesis: "Utilization of biomass in advanced power systems", in: School of Mechanical Engineering, National Technical University of Athens, Athens, 2006.
- [57] K.D. Panopoulos, PhD Thesis: "Integrated Design of Thermochemical Processes for the production of Power from Biomass", in: School Chemical Engineering National Technical University of Athens, Athens, 2005.
- [58] J.-H. Kuo, C.-L. Lin, M.-Y. Wey, Effect of agglomeration/defluidization on hydrogen generation during fluidized bed air gasification of modified biomass, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 1409-1417.
- [59] C.-L. Lin, T.-H. Peng, W.-J. Wang, Effect of particle size distribution on agglomeration/defluidization during fluidized bed combustion, *Powder Technology*, 207 (2011) 290-295.
- [60] Z.-S. Liu, T.-H. Peng, C.-L. Lin, Effects of bed material size distribution, operating conditions and agglomeration phenomenon on heavy metal emission in fluidized bed combustion process, *Waste Management*, 32 (2012) 417-425.
- [61] J. Ma, D. Liu, Z. Chen, X. Chen, Agglomeration characteristics during fluidized bed combustion of salty wastewater, *Powder Technology*, 253 (2014) 537-547.
- [62] P. Thy, B.M. Jenkins, R.B. Williams, C.E. Lesher, R.R. Bakker, Bed agglomeration in fluidized combustor fueled by wood and rice straw blends, *Fuel Processing Technology*, 91 (2010) 1464-1485.

- [63] H. Liu, Y. Feng, S. Wu, D. Liu, The role of ash particles in the bed agglomeration during the fluidized bed combustion of rice straw, *Bioresource Technology*, 100 (2009) 6505-6513.
- [64] W.C. Yang, *Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems*, Marcel Dekker, Inc., New York-Basel, 2003.
- [65] J. Werther, J. Reppenhagen, Attrition, in: W.C. Yang (Ed.) *Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems*, Marcel Dekker, Inc., New York-Basel, 2003.
- [66] R.E. Conn, Laboratory techniques for evaluating ash agglomeration potential in petroleum coke fired circulating fluidized bed combustors, *Fuel Processing Technology*, 44 (1995) 95-103.
- [67] A.R. Manzoori, P.K. Agarwal, Agglomeration and defluidization under simulated circulating fluidized-bed combustion conditions, *Fuel*, 73 (1994) 563-568.
- [68] E.J. Anthony, L. Jia, Agglomeration and strength development of deposits in CFBC boilers firing high-sulfur fuels, *Fuel*, 79 (2000) 1933-1942.
- [69] K.O. Davidsson, L.E. Åmand, B.M. Steenari, A.L. Elled, D. Eskilsson, B. Leckner, Countermeasures against alkali-related problems during combustion of biomass in a circulating fluidized bed boiler, *Chemical Engineering Science*, 63 (2008) 5314-5329.
- [70] A.L. Elled, L.E. Åmand, B.M. Steenari, Composition of agglomerates in fluidized bed reactors for thermochemical conversion of biomass and waste fuels: Experimental data in comparison with predictions by a thermodynamic equilibrium model, *Fuel*, 111 (2013) 696-708.
- [71] R. Liu, B. Jin, Z. Zhong, J. Zhao, Reduction of Bed Agglomeration in CFB Combustion Biomass with Aluminium-con, *ICHEME*, (2007).
- [72] V. Barišić, K. Peltola, E. Coda Zabetta, Role of Pulverized Coal Ash against Agglomeration, Fouling, and Corrosion in Circulating Fluidized-Bed Boilers Firing Challenging Biomass, *Energy & Fuels*, 27 (2013) 5706-5713.
- [73] E. Coda Zabetta, V. Barisic, K. Peltola, J. Sarkki, T. Jantti, Advanced technology to co-fire large shares of agricultural residues with biomass in utility CFBs, *Fuel Processing Technology*, 105 (2013) 2-10.
- [74] M. Bartels, J. Nijenhuis, F. Kapteijn, J. Ruud van Ommen, Detection of agglomeration and gradual particle size changes in circulating fluidized beds, *Powder Technology*, 202 24-38.
- [75] A. Grimm, N. Skoglund, D. Boström, M. Öhman, Bed Agglomeration Characteristics in Fluidized Quartz Bed Combustion of Phosphorus-Rich Biomass Fuels, *Energy & Fuels*, 25 (2011) 937-947.
- [76] P. Piotrowska, A. Grimm, N. Skoglund, C. Boman, M. Öhman, M. Zevenhoven, D. Boström, M. Hupa, Fluidized-Bed Combustion of Mixtures of Rapeseed Cake and Bark: The Resulting Bed Agglomeration Characteristics, *Energy & Fuels*, 26 (2012) 2028-2037.
- [77] R. Chirone, F. Miccio, F. Scala, Mechanism and prediction of bed agglomeration during fluidized bed combustion of a biomass fuel: Effect of the reactor scale, *Chemical Engineering Journal*, 123 (2006) 71-80.
- [78] L.E. Fryda, K.D. Panopoulos, E. Kakaras, Agglomeration in fluidised bed gasification of biomass, *Powder Technology*, 181 (2008) 307-320.
- [79] A. Grimm, M. Öhman, T. Lindberg, A. Fredriksson, D. Boström, Bed Agglomeration Characteristics in Fluidized-Bed Combustion of Biomass Fuels Using Olivine as Bed Material, *Energy & Fuels*, 26 (2012) 4550-4559.
- [80] E. Natarajan, M. Öhman, M. Gabra, A. Nordin, T. Liliedahl, A.N. Rao, Experimental determination of bed agglomeration tendencies of some common agricultural residues in fluidized bed combustion and gasification, *Biomass and Bioenergy*, 15 (1998) 163-169.
- [81] F. Scala, R. Chirone, Characterization and Early Detection of Bed Agglomeration during the Fluidized Bed Combustion of Olive Husk, *Energy & Fuels*, 20 (2005) 120-132.

- [82] G. Xue, M. Kwapinska, A. Horvat, Z. Li, S. Dooley, W. Kwapinski, J.J. Leahy, Gasification of *Miscanthus x giganteus* in an Air-Blown Bubbling Fluidized Bed: A Preliminary Study of Performance and Agglomeration, *Energy & Fuels*, 28 (2014) 1121-1131.
- [83] Fernandez Llorente M.J., Carrasco Garcia J.E., Comparing methods for predicting the sintering of biomass ash in combustion, *Fuel*, 84 (2005) 1893-1900.
- [84] Skrifvars B.-J., Öhman M., Nordin A., Hupa M., Predicting Bed Agglomeration Tendencies for Biomass Fuels Fired in FBC Boilers: A Comparison of Three Different Prediction Methods, *Energy & Fuels*, 13 (1999) 359-363.
- [85] Sakawa M., Sakurai Y., Hara Y.i, Influence of coal characteristics on CO<sub>2</sub>, gasification, *Fuel*, 61 (1982) 717-210.
- [86] Zevenhoven-Onderwater M., Blomquist J.-P., Skrifvars B.-J., Backman R., Hupa M., The prediction of behaviour of ashes from five different solid fuels in fluidised bed combustion, *Fuel*, 79 (2000) 1353-1361.
- [87] Skrifvars B. – J., Zevenhoven M., Backman R., Ohman M., Anders N., Effect of fuel quality on the bed agglomeration tendency in a biomass fired fluidised bed boiler. Final report., Varmeforsk Project No B8 – 803.
- [88] Lone Aslaug Ansen, Melting and sintering of ashes, in: Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, 1998.
- [89] Zevenhoven-Onderwater M., Backman R., Skrifvars B.-J., Hupa M., The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part I: predicting the chemistry of melting ashes and ash–bed material interaction, *Fuel*, 80 (2001) 1489-1502.
- [90] Skrifvars B.-J., Backman R., Hupa M., Characterization of the sintering tendency of ten biomass ashes in FBC conditions by a laboratory test and by phase equilibrium calculations, *Fuel Processing Technology*, 56 (1998) 55-67.
- [91] Biomass Combined Heat and Power Catalog of Technologies, U. S. Environmental Protection Agency Combined Heat and Power Partnership, 2007.
- [92] A.van der Drift, Olsen A., Conversion of biomass, prediction and solution methods for ash agglomeration and related problems, ECN-C—99-090, (1999).
- [93] G.L. Angelini, L. Ceccarini, Bonari, Long term evaluation of biomass production of giant reed (*Arundo donax*L.) to different fertilisation input, plant density and harvest time in a Mediterranean environment, in: A. Grassi, Maniatis, K (Ed.) Proceeding of the 14<sup>th</sup> European Biomass Conference and Exhibition., Paris, France, 2005.
- [94] C. Christodoulou, D. Grimekis, K.D. Panopoulos, D. Vamvuka, S. Karellas, E. Kakaras, Circulating fluidized bed gasification tests of seed cakes residues after oil extraction and comparison with wood, *Fuel*, 132 (2014) 71-81.
- [95] S. Koppatz, C. Pfeifer, R. Rauch, H. Hofbauer, T. Marquard-Moellenstedt, M. Specht, H<sub>2</sub> rich product gas by steam gasification of biomass with in situ CO<sub>2</sub> absorption in a dual fluidized bed system of 8 MW fuel input, *Fuel Processing Technology*, 90 (2009) 914-921.
- [96] RAE, Decision 263 Mean variable production cost of PPC on the non-interconnected islands: <http://www.rae.gr/old/K2/islvrcost2006.pdf>.
- [97] <https://www.dei.gr/el/miniaia-pleriforiaka-deltia/miniaia-deltia-ape-kai-thermikis-paragwgis-sta-mi-diasundedemena-nisia>.
- [98] I. Narváez, A. Orío, M.P. Aznar, J. Corella, Biomass Gasification with Air in an Atmospheric Bubbling Fluidized Bed. Effect of Six Operational Variables on the Quality of the Produced Raw Gas, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35 (1996) 2110-2120.
- [99] <http://www.ypes.gr/el/Regions/Aytodioikhsh/StatesMunicipalities/lesvou/>.
- [100] a.a.h.o.g.e.a. Lesvian olive oil producer.
- [101] L. Waldheim, N. Torbjoern, Properties of gases from biomass gasification, in, IEA Bioenergy, Nykoepping, 2001.

- [102] <http://www.rae.gr/old/SUB3/3B/3b3.htm>.
- [103] N.I.S.f.t. Energy, <http://195.251.42.2/cgi-bin/nisehist.sh>.
- [104] R.a. at, [http://www.rae.gr/site/file/categories\\_new/about\\_rae/factsheets/2013/mods/07112013?p=file&i=2](http://www.rae.gr/site/file/categories_new/about_rae/factsheets/2013/mods/07112013?p=file&i=2).
- [105] F. Di Gregorio, L. Zaccariello, Fluidized bed gasification of a packaging derived fuel: energetic, environmental and economic performances comparison for waste-to-energy plants, *Energy*, 42 (2012) 331-341.
- [106] S. Koppatz, C. Pfeifer, H. Hofbauer, Comparison of the performance behaviour of silica sand and olivine in a dual fluidised bed reactor system for steam gasification of biomass at pilot plant scale, *Chemical Engineering Journal*, 175 (2011) 468-483.
- [107] F. Kirnbauer, V. Wilk, H. Kitzler, S. Kern, H. Hofbauer, The positive effects of bed material coating on tar reduction in a dual fluidized bed gasifier, *Fuel*, 95 (2012) 553-562.
- [108] M. Virginie, J. Adánez, C. Courson, L.F. de Diego, F. García-Labiano, D. Niznansky, A. Kiennemann, P. Gayán, A. Abad, Effect of Fe–olivine on the tar content during biomass gasification in a dual fluidized bed, *Applied Catalysis B: Environmental*, 121–122 (2012) 214-222.
- [109] D. Świerczyński, S. Libs, C. Courson, A. Kiennemann, Steam reforming of tar from a biomass gasification process over Ni/olivine catalyst using toluene as a model compound, *Applied Catalysis B: Environmental*, 74 (2007) 211-222.
- [110] C. Berruoco, D. Montané, B. Matas Güell, G. del Alamo, Effect of temperature and dolomite on tar formation during gasification of torrefied biomass in a pressurized fluidized bed, *Energy*, 66 (2014) 849-859.
- [111] R.E.H. Sims, W. Mabee, J.N. Saddler, M. Taylor, An overview of second generation biofuel technologies, *Bioresource Technology*, 101 (2010) 1570-1580.
- [112] A.A. Zabaniotou, E.K. Kantarelis, D.C. Theodoropoulos, Sunflower shells utilization for energetic purposes in an integrated approach of energy crops: Laboratory study pyrolysis and kinetics, *Bioresource Technology*, 99 (2008) 3174-3181.
- [113] C. Higman, M. Burgt, *Gasification, USA*, 2003.
- [114] D.H. Putnam, E.S. Oplinger, D.R. Hicks, B.R. Durgan, D.M. Noetzel, R.A. Meronuck, *Alternative field crops manual*, in: C.E.U.o.M.C.f.A.P.A.P.a.t.M.E.S. University of Wisconsin-Extension (Ed.).
- [115] H. Turhan, C. Ayaz, Effect of Salinity on Seedling Emergence and Growth of Sunflower (*Helianthus annuus* L.) Cultivars., *International Journal of Agriculture & Biology*, 6 (2004) 149-152.
- [116] A. Rauf, M. Maqsood, A. Ahmad, A.S. Gondal, Yield and oil content of sunflower (*Helianthus Annuus* L.) as influenced by spacing and reduced irrigation condition., *Journal of Crop Production*, 1 (2012) 41-45.
- [117] Fast pyrolysis of sunflower-pressed bagasse: effects of sweeping gas flow rate : Gergel, H. F. and Putun, E. *Energy Sources*, 2002, 24, (5), 451–460, *Fuel and Energy Abstracts*, 44 (2003) 232.
- [118] M.A. McClure, A. F.L., R.D. Johnson, L.G. Heatherly, *An Alternative Crop for Tennessee Producers-Production Guideline sand Tennessee Hybrid Trials.*, The University of Tennessee-Institute of Agriculture.
- [119] J. Heller, *Physic nut-Jatropha curcas* L.- promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops in, *Crop Plant Research Genetic Resource Institute*, Rome, Italy 1996.
- [120] N. Foidl, G. Foidl, M. Sanchez, M. Mittelbach, S. Hackel, *Jatropha curcas* L. as a source for the production of biofuel in Nicaragua, *Bioresource Technology*, 58 (1996) 77-82.

- [121] V. Gour, Production practices including post-harvest management of *Jatropha curcas*, in: Singh B., Swaminathan R., Ponraj V. (Eds.), Rashtrapati Bhawan, Hyderabad, India, 2006, pp. 223-251.
- [122] V.C. Pandey, K. Singh, J.S. Singh, A. Kumar, B. Singh, R.P. Singh, *Jatropha curcas*: A potential biofuel plant for sustainable environmental development, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 2870-2883.
- [123] S. Biswas, N. Kaushik, G. Srikanth, *Biodiesel: technology and business opportunities-an insight.*, Rashtrapati Bhawan, India, 2006.
- [124] V. Gour, Production practices including post-harvest management of *Jatropha curcas*. In: Singh B., Rashtrapati Bhawan, Hyderabad, India, 2006.
- [125] J. Heller, *Physic nut-Jatropha curcas L.- promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops/*, in: *Crop Plant Research Genetic Resource Institute*, Rome, Italy, 1996.
- [126] D. Tewari, *Jatropha and biodiesel.*, 1<sup>st</sup> ed., Ocean Books Ltd, New Delhi, India, 2007.
- [127] N. Kaushik, K. Kumar, S. Kumar, N. Kaushik, S. Roy, Genetic variability and divergence studies in seed traits and oil content of *Jatropha (Jatropha curcas L.)* accessions, *Biomass and Bioenergy*, 31 (2007) 497-502.
- [128] V. Nallathambi Gunaseelan, Biomass estimates, characteristics, biochemical methane potential, kinetics and energy flow from *Jatropha curcas* on dry lands, *Biomass and Bioenergy*, 33 (2009) 589-596.
- [129] N. Carels, Chapter 2 *Jatropha curcas*: A Review. , in: K. Jean-Claude, D. Michel (Eds.) *Advances in Botanical Research*, Academic Press, 2009, pp. p.39.
- [130] G.M. Gübitz, M. Mittelbach, M. Trabi, Exploitation of the tropical oil seed plant *Jatropha curcas* L, *Bioresource Technology*, 67 (1999) 73-82.
- [131] M. Ye, C.Y. Li, G. Francis, H.P.S. Makkar, Current situation and prospects of *Jatropha curcas* as a multipurpose tree in China. , *Agroforest System*, 76 (2009) 487-497.
- [132] N. Contran, L. Chessa, M. Lubino, D. Bellavite, P.P. Roggero, G. Enne, State-of-the-art of the *Jatropha curcas* productive chain: From sowing to biodiesel and by-products, *Industrial Crops and Products*, 42 (2013) 202-215.
- [133] I. Piscioneri, N. Sharma, G. Baviello, S. Orlandini, Promising industrial energy crop, *Cynara cardunculus*: a potential source for biomass production and alternative energy, *Energy Conversion and Management*, 41 (2000) 1091-1105.
- [134] S.A. Raccuia, M.G. Melilli, Biomass and grain oil yields in *Cynara cardunculus* L. genotypes grown in a Mediterranean environment, *Field Crops Research*, 101 (2007) 187-197.
- [135] S. Abrantes, M.E. Amaral, A.P. Costa, A.P. Duarte, *Cynara cardunculus* L. alkaline pulps: Alternatives fibres for paper and paperboard production, *Bioresource Technology*, 98 (2007) 2873-2878.
- [136] B. Benjelloun-Mlayah, S. de Lopez, M. Delmas, Oil and paper pulp from *Cynara cardunculus*: preliminary results, *Industrial Crops and Products*, 6 (1997) 233-236.
- [137] R.Y. Group., Analysis of cynara oil samples., in.
- [138] G. Quick, P. Woodmore, Vegetable oil esters fuels for diesel engines, in: *Proceedings, Conference on agricultural engineering*, Australia, 1984, pp. 173-176.
- [139] L.G. Angelini, L. Ceccarini, N. Nassi o Di Nasso, E. Bonari, Long-term evaluation of biomass production and quality of two cardoon (*Cynara cardunculus* L.) cultivars for energy use, *Biomass and Bioenergy*, 33 (2009) 810-816.
- [140] G. Papazoglou, S. Rozakis, Cardoon cultivation for combined bioenergy production and cadmium phytoextraction: an economic evaluation., in: *Proceedings, Conference CEMEPE & SECOTOX*, Skiathos, Greece, 2011, pp. 637-642.

- [141] Publishable Final Report: Bioenergy chains from perennial crops in South Europe. , in, 2006.
- [142] M. Christou, Bioenergy chains from perennial crops in Europe., in: EU - China workshop on liquid biofuels, Beijing, 2004.
- [143] J.M. Encinar, J.F. González, E. Sabio, M.J. Ramiro, Preparation and Properties of Biodiesel from *Cynara cardunculus* L. Oil, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (1999) 2927-2931.
- [144] J. Fernandez, Low-cost Biodiesel from *Cynara* oil., in: Proceedings, 2nd World Conference and Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Italy, 2004.
- [145] D.-F.I. S.A, in.
- [146] Y.A. Kuzovkina, T.A. Volk, The characterization of willow (*Salix* L.) varieties for use in ecological engineering applications: Co-ordination of structure, function and autecology, *Ecological Engineering*, 35 (2009) 1178-1189.
- [147] T.A. Volk, T. Verwijst, P. Tharakan, L. Abrahamson, E. White, Growing fuel: a sustainability assessment of willow biomass crops. , *Front Ecol Environ*, 2 (2004) 411-418.
- [148] P. Venturi, J.K. Gigler, W. Huisman, Economical and technical comparison between herbaceous (*Miscanthus x giganteus*) and woody energy crops (*Salix viminalis*), *Renewable Energy*, 16 (1999) 1023-1026.
- [149] L.P. Abrahamson, T.A. Volk, R.F. Kopp, E.H. White, J. Ballard, Willow biomass producer's handbook., Syracuse, N.Y.: State University of New York College of Environmental Science and Forestry, 2002.
- [150] R. Ceulemans, A.J.S. McDonald, J.S. Pereira, A comparison among eucalypt, poplar and willow characteristics with particular reference to a coppice, growth-modelling approach, *Biomass and Bioenergy*, 11 (1996) 215-231.
- [151] Y.A. Kuzovkina, M.F. Quigley, Willows beyond wetlands: Uses of *salix* L. species for environmental projects., *Water Air Soil Poll* 162 (2005) 183-204.
- [152] P. Basu, *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory.*, Elsevier Inc., 2010.
- [153] X.T. Li, J.R. Grace, C.J. Lim, A.P. Watkinson, H.P. Chen, J.R. Kim, Biomass gasification in a circulating fluidized bed, *Biomass and Bioenergy*, 26 (2004) 171-193.
- [154] X. Meng, P. Mitsakis, M. Mayerhofer, W. de Jong, M. Gaderer, A.H.M. Verkooijen, H. Spliethoff, Tar formation in a steam-O<sub>2</sub> blown CFB gasifier and a steam blown PBFB gasifier (BabyHPR): Comparison between different on-line measurement techniques and the off-line SPA sampling and analysis method, *Fuel Processing Technology*, 100 (2012) 16-29.
- [155] R. Rauch, H. Hofbauer, K. Bosch, C. Aichernig, e. al., Steam gasification of biomass at CHP plant in Güssing-status of the demonstration plant. , in: 2<sup>nd</sup> World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rome, Italy, 2004.
- [156] K.D. Panopoulos, C. Christodoulou, E.-I. Koytsoumpa, Biomass gasification: gas production and cleaning for diverse applications- CHP and chemical synthesis, in: M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Dumeignil (Eds.) *Biorefinery: From biomass to chemicals and fuels*, Walter de Gruyter GmbH, Berlin, Germany, 2012, pp. 297-316.
- [157] W.C. Yang, *Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems.*, Marcel Dekker Inc, New York - Basel, 2003.
- [158] S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification, *Fuel*, 105 (2013) 40-76.



- [159] S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, An overview of the composition and application of biomass ash.: Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges, *Fuel*, 105 (2013) 19-39.
- [160] Q.H. Li, Y.G. Zhang, A.H. Meng, L. Li, G.X. Li, Study on ash fusion temperature using original and simulated biomass ashes, *Fuel Processing Technology*, 107 (2013) 107-112.
- [161] J.N. Kuhn, Z. Zhao, L.G. Felix, R.B. Slimane, C.W. Choi, U.S. Ozkan, Olivine catalysts for methane- and tar-steam reforming, *Applied Catalysis B: Environmental*, 81 (2008) 14-26.
- [162] S. Rapagnà, M. Virginie, K. Gallucci, C. Courson, M. Di Marcello, A. Kiennemann, P.U. Foscolo, Fe/olivine catalyst for biomass steam gasification: Preparation, characterization and testing at real process conditions, *Catalysis Today*, 176 (2011) 163-168.
- [163] L. Devi, Catalytic removal of biomass tars: Olivine as prospective in-bed catalyst for fluidized-bed biomass gasifiers, in, *Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven*, 2005.
- [164] M. Sundararajan, S. Ramaswamy, P. Raghava, Evaluation for the Beneficiability of White Silica Sands from the Overburden of Lignite Mine situated in Rajpardi district of Gujarat, India, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 8 (2009) 701-713.
- [165] J. Good, L. Ventress, H. Knoef, U. Zielke, P.L. Hansen, K. Sjoestroem, T. Liliedahl, C. Unger, J. Neeft, M. Suomalainen, P. Simell, Sampling and analysis of tar and particles in biomass producer gases (final Report), in, *CEN BT/TF 143 "Organic contaminants ("tar") in biomass producer gases*, 2005.
- [166] D. Kunii, Levenspiel, *Fluidization Engineering*, Butterworth - Heinemann, Boston, 1991.
- [167] C. Higman, M. Van Der Burgt, *Gasification*, Elsevier Science, USA, 2003.
- [168] S. Anis, Z.A. Zainal, Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 2355-2377.
- [169] S. Cheah, K.R. Gaston, Y.O. Parent, M.W. Jarvis, T.B. Vinzant, K.M. Smith, N.E. Thornburg, M.R. Nimlos, K.A. Magrini-Bair, Nickel cerium olivine catalyst for catalytic gasification of biomass, *Applied Catalysis B: Environmental*, 134-135 (2013) 34-45.
- [170] J. Corella, J.M. Toledo, R. Padilla, Olivine or Dolomite as In-Bed Additive in Biomass Gasification with Air in a Fluidized Bed: Which Is Better?, *Energy & Fuels*, 18 (2004) 713-720.
- [171] J.N. Kuhn, Z. Zhao, A. Senefeld-Naber, L.G. Felix, R.B. Slimane, C.W. Choi, U.S. Ozkan, Ni-olivine catalysts prepared by thermal impregnation: Structure, steam reforming activity, and stability, *Applied Catalysis A: General*, 341 (2008) 43-49.
- [172] R. Rauch, K. Bosch, H. Hofbauer, D. Świerczyński, C. Courson, A. Kiennemann, Comparison of different olivines for biomass steam gasification, in: *Conference for Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion, Canada*, 2004.
- [173] M. Virginie, C. Courson, D. Niznansky, N. Chaoui, A. Kiennemann, Characterization and reactivity in toluene reforming of a Fe/olivine catalyst designed for gas cleanup in biomass gasification, *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 (2010) 90-100.
- [174] R. Rauch, H. Hofbauer, K. Bosch, C. Aichernig, e. al, Steam gasification of biomass at CHP plant in Güssing-status of the demonstration plant, in, 2004, pp. 1687-1690.
- [175] J.J.M. Orfão, F.J.A. Antunes, J.L. Figueiredo, Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model, *Fuel*, 78 (1999) 349-358.
- [176] J. Gil, J. Corella, M.a.P. Aznar, M.A. Caballero, Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the product distribution, *Biomass and Bioenergy*, 17 (1999) 389-403.

- [177] S. Turn, C. Kinoshita, Z. Zhang, D. Ishimura, J. Zhou, An experimental investigation of hydrogen production from biomass gasification, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23 (1998) 641-648.
- [178] S. Kern, C. Pfeifer, H. Hofbauer, Reactivity tests of the water–gas shift reaction on fresh and used fluidized bed materials from industrial DFB biomass gasifiers, *Biomass and Bioenergy*, 55 (2013) 227-233.
- [179] M. Balat, H. Balat, C. Öz, Progress in bioethanol processing, *Progress in Energy and Combustion Science*, 34 (2008) 551-573.
- [180] C. Dalianis, Adaption and biomass production of *Cynara Cardunculus* in abandoned., *Biomass for Energy And Industry*, Ponte Press Germany, (1994) 1235-1240.
- [181] M.A. Grammelis P, Basinas P, Danalatos NG., Cultivation and characterization of *Cynara Cardunculus* for solid biofuels production in the Mediterranean region., *International Journal of Molecular Scineces*, 9 (2008) 1241-1258.
- [182] C. Ketikidis, P. Grammelis, Present status of biomass production and ulitization in Western Macedonia, in: *BIOCLUS workshop*, Bratislava, 2010.
- [183] P. McKendry, Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresource Technology*, 83 (2002) 37-46.
- [184] C. Dalianis, C. Panoutsou, N. Dercas, Spanish thistle artichoke *Cynara cardunculus* L., under greek conditions., in: *Proceedings, the 9th European Bioenergy Conference*, Biomass for Energy and Environment, Oxford, 1996, pp. 663-668.
- [185] J. Fernández, M.D. Curt, P.L. Aguado, Industrial applications of *Cynara cardunculus* L. for energy and other uses, *Industrial Crops and Products*, 24 (2006) 222-229.
- [186] S. Foti, G. Mauromicale, S.A. Raccuia, B. Fallico, F. Fanella, E. Maccarone, Possible alternative utilization of *Cynara* spp.: I. Biomass, grain yield and chemical composition of grain, *Industrial Crops and Products*, 10 (1999) 219-228.
- [187] P.M. Gherbin, M.; Tarantino, E. , Five year evaluation on cardoon (*Cynara cardunculus* L. var. *altilis*) biomass production in a Mediterranean environment., *Italian Journal of Agronomy*, 5 (2001) 11-19.
- [188] M.D. Curt, G. Sánchez, J. Fernández, The potential of *Cynara cardunculus* L. for seed oil production in a perennial cultivation system, *Biomass and Bioenergy*, 23 (2002) 33-46.
- [189] J. Fernández, *Cynara cardunculus* Network., in, Brussels, 1998.
- [190] M. Kelly, A. Pepper, Controlling *Cynara Cardunculus* ( Artichoke, Thistle, Cardoon, etc.). in: *Proceedings of the Exotic Pest Plant Council.*, California, 1996.
- [191] J. Gominho, A. Lourenço, M. Curt, J. Fernández, H. Pereira, Characterization of hairs and pappi from *Cynara cardunculus capitula* and their suitability for paper production, *Industrial Crops and Products*, 29 (2009) 116-125.
- [192] C. Panoutsou, Socio-economic impacts of energy crops for heat generation in Northern Greece, *Energy Policy*, 35 (2007) 6046-6059.
- [193] I.S. Antonopoulos, A. Karagiannidis, A. Gkouletsos, G. Perkoulidis, Modelling of a downdraft gasifier fed by agricultural residues, *Waste Management*, 32 (2012) 710-718.
- [194] T. Damartzis, D. Vamvuka, S. Sfakiotakis, A. Zabaniotou, Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA), *Bioresource Technology*, 102 (2011) 6230-6238.
- [195] J.M. Encinar, J.F. González, J. González, Steam gasification of *Cynara cardunculus* L.: influence of variables, *Fuel Processing Technology*, 75 (2002) 27-43.
- [196] C.J. Gómez, E. Mészáros, E. Jakab, E. Velo, L. Puigjaner, Thermogravimetry/mass spectrometry study of woody residues and an herbaceous biomass crop using PCA techniques, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80 (2007) 416-426.

- [197] E. Karampinis, N. Nikolopoulos, A. Nikolopoulos, P. Grammelis, E. Kakaras, Numerical investigation Greek lignite/cardoon co-firing in a tangentially fired furnace, *Applied Energy*, 97 (2012) 514-524.
- [198] M. Müller-Hagedorn, H. Bockhorn, Pyrolytic behaviour of different biomasses (angiosperms) (maize plants, straws, and wood) in low temperature pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79 (2007) 136-146.
- [199] M. Oscar Prado, E. Dutra Zanotto, R. Müller, Model for sintering polydispersed glass particles, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 279 (2001) 169-178.
- [200] M.O. Prado, E.D. Zanotto, Glass sintering with concurrent crystallization, *Comptes Rendus Chimie*, 5 (2002) 773-786.
- [201] A. Saddawi, J.M. Jones, A. Williams, Influence of alkali metals on the kinetics of the thermal decomposition of biomass, *Fuel Processing Technology*, 104 (2012) 189-197.
- [202] E. Sjöström, *Fundamentals and Applications*, Academic Press, San Diego, USA, 1993.
- [203] L. Sørum, M.G. Grønli, J.E. Hustad, Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes, *Fuel*, 80 (2001) 1217-1227.
- [204] D. Vamvuka, Production yield and combustion characteristics of cardoon grown as a potential feedstock for energy applications in Greece., in: *Proceedings, 17th European Biomass Conference and Exhibition, Hamburg, 2009*.
- [205] D. Vamvuka, N. Salpigidou, E. Kastanaki, S. Sfakiotakis, Possibility of using paper sludge in co-firing applications, *Fuel*, 88 (2009) 637-643.
- [206] D. Vamvuka, V. Topouzi, S. Sfakiotakis, Evaluation of production yield and thermal processing of switchgrass as a bio-energy crop for the Mediterranean region, *Fuel Processing Technology*, 91 (2010) 988-996.
- [207] D. Vamvuka, S. Troulinos, E. Kastanaki, The effect of mineral matter on the physical and chemical activation of low rank coal and biomass materials, *Fuel*, 85 (2006) 1763-1771.
- [208] M. Bartels, W. Lin, J. Nijenhuis, F. Kapteijn, J.R. van Ommen, Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention, *Progress in Energy and Combustion Science*, 34 (2008) 633-666.
- [209] C. Christodoulou, D. Grimekis, K. Tsiotas, I. Papamichail, K.D. Panopoulos, D. Vamvuka, S. Karellas, E. Kakaras, Circulating Fluidized Bed Gasification of 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> Generation Biofuel Seed Cakes after Oil Extraction, in: *21<sup>st</sup> European Biomass C, Copenhagen, Denmark, 2013*.
- [210] T. Song, J. Wu, L. Shen, J. Xiao, Experimental investigation on hydrogen production from biomass gasification in interconnected fluidized beds, *Biomass and Bioenergy*, 36 (2012) 258-267.
- [211] Malte Bartels, Weigang Lin, John Nijenhuis, Freek Kapteijn, J. Ruud van Ommen, Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention, *Progress in Energy and Combustion Science*, 34 (2008) 633-666.
- [212] A.N. Bhatt, R. Kumar, Potential of biomass gasification for power generation: An assessment of Madhya Pradesh., *India Int Journal of Applied Sciences and Engineering Research*, 1 (2012) 339.
- [213] H. Perry, D. Green, *Perry's chemical engineers' handbook.*, 6th ed., Mc Graw Hill, New York, 1984.
- [214] M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Dumeignil, *Biorefinery: From biomass to chemicals and fuels.*, De Gruyter, Berlin, 2012.
- [215] T. Milne, E. Evans, N. Abatzoglou, Biomass gasifier, "tars": their nature, formation and conversion., in: *N.R.E.L. Report (Ed.)*, 1998.
- [216] S. Bengtsson, VVBGC demonstration plant activities at Värnamo, *Biomass and Bioenergy*, 35, Supplement 1 (2011) S16-S20.

- [217] R. Rauch, K. Bosch, H. H., D. Świerczyński, A. Kiennemann, Comparison of different olivines for biomass steam gasification., in: Conference for Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion, Canada, 2004.
- [218] <http://www.eeci.net/>, The international standard for tar and particle measurement in biomass producergas, in, 2002.
- [219] L. Devi, M. Craje, P. Thüne, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, Olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: Catalyst characterization, *Applied Catalysis A: General*, 294 (2005) 68-79.
- [220] S. Li, A. Sanna, J.M. Andresen, Influence of temperature on pyrolysis of recycled organic matter from municipal solid waste using an activated olivine fluidized bed, *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 1776-1782.
- [221] T.A. Brown, F. Scala, S.A. Scott, J.S. Dennis, P. Salatino, The attrition behaviour of oxygen-carriers under inert and reacting conditions, *Chemical Engineering Science*, 71 (2012) 449-467.
- [222] I. Zamboni, C. Courson, D. Niznansky, A. Kiennemann, Simultaneous catalytic H<sub>2</sub> production and CO<sub>2</sub> capture in steam reforming of toluene as tar model compound from biomass gasification, *Applied Catalysis B: Environmental*.
- [223] D.A. Constantinou, J.L.G. Fierro, A.M. Efstathiou, A comparative study of the steam reforming of phenol towards H<sub>2</sub> production over natural calcite, dolomite and olivine materials, *Applied Catalysis B: Environmental*, 95 (2010) 255-269.
- [224] C. Courson, L. Udrón, C. Petit, A. Kiennemann, Grafted NiO on natural olivine for dry reforming of methane, *Science and Technology of Advanced Materials*, 3 (2002) 271-282.
- [225] C. Christodoulou, D. Grimekis, K. Tsiotas, I. Papamichail, K. Panopoulos, D. Vamvuka, S. Karellas, E. Kakaras, Circulating Fluidized bed gasification of 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> generation biofuel seed cakes after oil extraction, in: 22<sup>nd</sup> Biomass and Bioenergy Conference, Copenhagen, 2013.
- [226] M. Dentice d'Accadia, M. Sasso, S. Sibilio, L. Vanoli, Micro-combined heat and power in residential and light commercial applications, *Applied Thermal Engineering*, 23 (2003) 1247-1259.
- [227] A. Gómez-Barea, B. Leckner, Modeling of biomass gasification in fluidized bed, *Progress in Energy and Combustion Science*, 36 (2010) 444-509.
- [228] M. Puiz-Arnavat, J.C. Bruno, A. Coronas, Review and analysis of biomass gasification models., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010) 2481 - 2851.
- [229] N. Ramzan, A. Ashraf, S. Naveed, A. Malik, Simulation of hybrid biomass gasification using Aspen plus: A comparative performance analysis for food, municipal solid and poultry waste, *Biomass and Bioenergy*, 35 (2011) 3962-3969.
- [230] Aspen plus V7 manual, in, Aspen Technology, Cambridge, MA 02141, 2009.
- [231] R.N. André, F. Pinto, C. Franco, M. Dias, I. Gulyurtlu, M.A.A. Matos, I. Cabrita, Fluidised bed co-gasification of coal and olive oil industry wastes, *Fuel*, 84 (2005) 1635-1644.
- [232] P. Vounatsos, K. Atsonios, M. Agraniotis, D.K. Panopoulos, G. Koufodimos, P. Grammelis, E. Kakaras, Characterisation and classification of Solid Recovered Fuels (SRF) and model development of a novel thermal utilization concept through air-gasification, in: U. Desideri, G. Manfrida, E. Sciubba (Eds.) ECOS 2012: The 25<sup>th</sup> International on Efficiency, Cost, , Perugia, 26 - 29 June 2012.
- [233] C. Christodoulou, D. Grimekis, K.D. Panopoulos, E.P. Pachatouridou, E.F. Iliopoulou, E. Kakaras, Comparing calcined and un-treated olivine as bed materials for tar reduction in fluidized bed gasification, *Fuel Processing Technology*, 124 (2014) 275-285.

- [234] J.D. Martínez, K. Mahkamov, R.V. Andrade, E.E. Silva Lora, Syngas production in downdraft biomass gasifiers and its application using internal combustion engines, *Renewable Energy*, 38 (2012) 1-9.
- [235] Y. Wang, K. Yoshikawa, T. Namioka, Y. Hashimoto, Performance optimization of two-staged gasification system for woody biomass, *Fuel Processing Technology*, 88 (2007) 243-250.
- [236] Biomass derived producer gas as a reciprocating engine fuel—an experimental analysis, *Fuel and Energy Abstracts*, 43 (2002) 196.
- [237] A.S. Ramadhas, S. Jayaraj, C. Muraleedharan, Dual fuel mode operation in diesel engines using renewable fuels: Rubber seed oil and coir-pith producer gas, *Renewable Energy*, 33 (2008) 2077-2083.
- [238] S.C. Bhattacharya, S. Shwe Hla, H.-L. Pham, A study on a multi-stage hybrid gasifier-engine system, *Biomass and Bioenergy*, 21 (2001) 445-460.
- [239] R. Uma, T.C. Kandpal, V.V.N. Kishore, Emission characteristics of an electricity generation system in diesel alone and dual fuel modes, *Biomass and Bioenergy*, 27 (2004) 195-203.
- [240] A.E. Dhole, R.B. Yarasu, D.B. Lata, A. Priyam, Effect on performance and emissions of a dual fuel diesel engine using hydrogen and producer gas as secondary fuels, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 8087-8097.
- [241] M. Lapuerta, J.J. Hernandez, F.V. Tinaut, A. Horrillo, A. Thermochemical behaviour of producer gas from gasification of lignocellulosic biomass in SI engines, SAE paper, 01 (2001).
- [242] C.D. Rakopoulos, C.N. Michos, E.G. Giakoumis, Availability analysis of a syngas fueled spark ignition engine using a multi-zone combustion model, *Energy*, 33 (2008) 1378-1398.
- [243] F.V. Tinaut, A. Melgar, A. Horrillo, A. Díez de la Rosa, Method for predicting the performance of an internal combustion engine fuelled by producer gas and other low heating value gases, *Fuel Processing Technology*, 87 (2006) 135-142.
- [244] [http://ec.europa.eu/clima/policies/ets/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/clima/policies/ets/index_en.htm).
- [245] PPC SA Renewables, Press release, available at: <http://www.dei.gr/Documents/ΔελτίοΔΕΗΑνανεώσιμες.6.11.08.doc>
- [246] . Shell-and-Tube Heat Exchangers, in: S. Kakac, L. Hongtan (Eds.) *Heat Exchangers: Selection, Rating and Thermal Design*, CRC PRESS, 2002.
- [247] A. Kayode Coker, *Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants*, 4<sup>th</sup> ed., Elsevier, 2007.
- [248] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & Sons, 1999.
- [249] A. Charitos, Experimental Characterization of the Calcium Looping Process for CO<sub>2</sub> Capture, in: Institute for Power Plant Technology University of Stuttgart, Stuttgart, 2014.
- [250] Y. Zhou, Z. Sun, H. Gu, Z. Miao, Structure design on improving injection performance for venturi scrubber working in self-priming mode, *Progress in Nuclear Energy*, 80 (2015) 7-16.
- [251] K. Darrow, R. Tidball, J. Wang, A. Hampson, *Catalog of CHP Technologies, Section 2: Technology Characterization-Reciprocating Internal Combustion Engines*, in, U.S. Environmental Protection Agency and the U.S. Department of Energy, USA, 2014.
- [252] D.R. Woods, *Rules of Thumb in Engineering Practice*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2007.
- [253] K.M. Guthrie, Capital Cost Estimating, in: *Chemical Engineering*, pp. 114-142.
- [254] W. Randall, P.E. Whiteside, *Process Equipment Cost Estimating by Ratio and Proportion*, in, 2012.
- [255] <http://www.pyrina.gr/proionta>, in, Lesvos' Oil manufacturers

- [256] [http://www.mills.gr/Files/936\\_1.pdf](http://www.mills.gr/Files/936_1.pdf), in, Mills of Crete.
- [257] Hellenic Petroleum Marketing Companies Association, in: <http://www.seepe.gr/site/> (Ed.).
- [258] [http://cta.ornl.gov/bedb/appendix\\_a/Lower\\_and\\_Higher\\_Heating\\_Values\\_of\\_Gas\\_Liquid\\_and\\_Solid\\_Fuels.pdf](http://cta.ornl.gov/bedb/appendix_a/Lower_and_Higher_Heating_Values_of_Gas_Liquid_and_Solid_Fuels.pdf), in, Biomass Energy Data Book, 2011.
- [259] M.S. Peters, K.D. Timmerhaus, E.W. Ronald, Plant Design and Economics for Chemical Engineers, 5<sup>th</sup> ed., MC Graw Hill, 2003.
- [260] M.S. Peters, K.D. Timmerhaus, Optimum Design and Design Strategy, in: K.D. Timmerhaus (Ed.) Plant Design and Economics for Chemical Engineers, Mc GRAW HILL INTERNATIONAL EDITIONS, Colorado, USA, 1991, pp. 295-341.
- [261] K. Bernotat, T. Sandberg, Biomass fired small-scale CHP in Sweden and the Baltic States: a case study on the potential of clustered dwellings, Biomass and Bioenergy, 27 (2004) 521-530.
- [262] D. Borello, B. De Caprariis, P. De Filippis, A. Di Carlo, A. Marchegiani, A.M. Pantaleo, N. Shah, P. Venturini, Thermo-Economic Assessment of a Olive Pomace Gasifier for Cogeneration Applications, Energy Procedia, 75 (2015) 252-258.
- [263] M. Kirjavainen, K. Sipila, T. Savola, M. Salomon, E. Alakangas, Small-scale biomass CHP technologies, situation in Finland, Denmark and Sweden, in: Combined Heat & Power District Heating & Cooling Project, VTT Processes, Finland, 2002.
- [264] A. Rentizelas, S. Karellas, E. Kakaras, I. Tatsiopoulos, Comparative techno-economic analysis of ORC and gasification for bioenergy applications, Energy Conversion and Management, 50 (2009) 674-681.
- [265] D. Kunii, O. Levenspiel, Chapter 1, Fluidization Engineering, Butterworth - Heinemann, USA, 1991.
- [266] J.R. Couper, Process Economics section of Perry's Chemical Engineering Handbook, Mc Graw Hill, 2008.
-