

Energimyndighetens titel på projektet – svenska Utveckling av egenskaper hos lager på bäddpartiklar för nästa generations förbränning/-förgasning av biomassa i fluidiserad bädd	
Energimyndighetens titel på projektet – engelska Developing bed particle layer characteristics for the next generation of fluidized bed combustion and gasification of biomass	
Universitet/högskola/företag Luleå tekniska universitet (LTU)  Umeå Universitet (UmU)	Avdelning/institution Energiteknik, Avdelningen för energivetenskap  TEC-lab, Institutionen för Tillämpad Fysik och Elektronik
Adress Luleå tekniska universitet 971 87 Luleå	
Namn på projektledare Marcus Öhman (LTU Energiteknik)	
Namn på ev övriga projektdeltagare Nils Skoglund (UmU TEC-lab), Ali Valizadeh (LTU Energiteknik), Thomas Hannl (LTU-Energiteknik)	
Nyckelord: 5-7 st Förbränning, Förgasning, Biomassa, Fluidiserande bäddar, Bäddpartiklar, Bäddpartikellager	

## Förord

Detta projekt har utförts mellan åren 2019-2023 och har finansierats av Energimyndighetens program Energiriktad grundforskning som genomförts av Energimyndigheten i samverkan med Vetenskapsrådet.

Projektgruppen har i projektets olika delstudier samverkat med kollegor på Chalmers, Institutionen för Kemiteknik (P Knutsson, R Faust m fl) och Institutionen Rymd-, geo- och miljövetenskap, avdelningen Energiteknik (M Seeman, T Berdugo Vilches mfl) samt med kollegor på TU Wien/BEST i Österrike (J Priščák, H Hofbauer, M Kuba). Projektet har också samverkat med ämnet Experimentell mekanik vid Luleå tekniska universitet (S Forsberg, H Lycksam) i ett flertal delstudier. Delstudierna har publicerats i bl a för området välrenommerade vetenskapliga journaler (se vidare rapportens projektlista). Projektgruppen vill tacka ovanstående kollegor för god samverkan under projektets gång.

## Innehållsförteckning

Sammanfattning.....	4
Summary.....	6
1. Inledning/Bakgrund.....	8
1.1 Bakgrund - motivering och orientering inom området.....	8
1.2 Bakgrund - kunskapsläget.....	9
1.3 Syfte och mål.....	11
2. Genomförande.....	12
2.1 Kontrollerade lagerbildningsexperiment /bäddmaterial-uttagskampanjer i laboratorie-/bänk-, pilot- och fullskala.....	12
2.1.1 Lagerbildning på/i K/Na-fältspatbäddkorn vid indirekt förgasning i pilotskala (delstudie 1 och 2).....	12
2.1.2 Lagerbildning på/i K-fältspat och kvarts vid förbränning i bubblande och cirkulerande fluidbäddar i fullskala – kvantitativa jämförelser och effekter av bäddpartikelns ytmorfologi/-ojämnheter (delstudie 3 och 4).....	13
2.1.3 Lagerbildning på K-fältspat och olivin vid indirekt förgasning i pilotskala – effekter av bäddpartikelns ytmorfologi/-ojämnheter och dess påverkan på dess syrebärande förmåga (delstudie 5).....	13
2.1.4 Detaljerad lagerbildningsprocess på/i ilmenite bäddpartiklar vid fluidbäddsförbränning i bänkskala och dess påverkan på den syrebärande förmågan (delstudie 6).....	14
2.1.5 Detaljerad lagerbildningsprocess på/i olika ilmenite bäddpartiklar vid fluidbäddsförbränning i pilotskala och dess påverkan på den syrebärande förmågan och dess hållfasthet (delstudie 7).....	14
2.2 Analys av bäddmaterial/lagerkaraktäristik och agglomerat.....	15
2.3 Termokemisk modellering.....	15
3. Resultat.....	16
3.1 Lagerbildning på/i K/Na fältspatbäddkorn vid indirekt förgasning i pilotskala – delstudierna 1 och 2 .....	16
3.2 Lagerbildning på/i K-fältspat och kvarts vid förbränning i bubblande och cirkulerande fluidbäddar i fullskala – kvantitativa jämförelser och effekter av bäddpartikelns ytmorfologi/-ojämnheter (delstudierna 3 och 4).....	18
3.2.1 Lagerbildning på/i K-fältspat och kvarts vid förbränning i bubblande och cirkulerande fluidbäddar i fullskala – kvantitativa jämförelser (delstudie 3).....	18
3.2.2 Lagerbildning på/i K-fältspat och kvarts vid förbränning i bubblande och cirkulerande fluidbäddar i fullskala – effekter av bäddpartikelns ytmorfologi/-ojämnheter (delstudie 4).....	20
3.3 Lagerbildning på/i fältspat och olivin vid indirekt förgasning i pilotskala – effekter av bäddpartikelns ytmorfologi/-ojämnheter och dess påverkan på dess syrebärande och katalytiska förmåga (delstudie 5).....	22
3.4 Detaljerad lagerbildningsprocess på/i olika ilmenite bäddpartiklar vid fluidbäddsförbränning i bänk- och pilotskala och dess påverkan på den syrebärande förmågan och dess hållfasthet (delstudierna 6 och 7).....	23

3.4.1 Detaljerad lagerbildningsprocess på/i ilmenite bäddpartiklar vid fluidbäddsförbränning i bänkskala och dess påverkan på den syrebärande förmågan (delstudie 6).....	23
3.4.2 Detaljerad lagerbildningsprocess på/i olika ilmenite bäddpartiklar vid fluidbäddsförbränning i pilotskala och dess påverkan på den syrebärande förmågan och dess hållfasthet (delstudie 7) .....	24
4. Diskussion.....	25
5. Publikationslista.....	27
6. Referenser, källor.....	29
Bilagor.....	34

## Sammanfattning

Termokemisk omvandling av biomassa och organiskt avfall har en central roll i det svenska energisystemet då denna kan bidra med en resurseffektiv och potentiellt konkurrenskraftig (sam)produktion av kraft, värme, bränslebärare och drivmedel. En av de mest lovande termokemiska omvandlingsteknikerna för biobränslen är baserad på fluidiserade bäddar för förbränning (FBC) eller förgasning (FBG). De största svårigheterna att övervinna vid FBC och FBG av biomassa är agglomerering av bäddpartiklar, beläggningar orsakade av bäddmaterial såväl som nedsmutsning av värmeväxlare och katalysatorer som kan orsaka betydande driftsproblem. Detta projekt syftade därför till att lösa dessa problem genom att designa lager på bäddpartiklar som 1) minskar risken för bäddagglomerering och beläggningsskiktning vid FBC/FBG av biomassa, och 2) har ett positivt katalytiskt inflytande på internreformeringsprocessen av tjärer och därigenom öka kvaliteten på syntesgasen som utvinns genom FBG-processen.

Projektet har särskilt ökat den internationella kunskapsnivån vad gäller att förstå de processer som styr interaktionen mellan bränslets askbildande komponenter och bäddpartikeln och därmed bildandet av olika bäddpartikellager och reaktionsregioner på och i olika intressanta bäddmaterial (kvarts, K-/Na-fältspat, olivin och ilmenite) vid fluidbäddförbränning och förgasning av skoglig biomassa. Resultaten från denna studie visar att interaktionen mellan de askbildande komponenterna i bränslet och bränslepartikeln påverkas inte bara av bäddmaterialens sammansättning utan även av dess ytmorfologi. Det senare har inte studerats i detalj i den internationella litteraturen utan är ett nytt starkt bidrag från detta projekt.

Resultaten från de olika delstudierna utförda inom projektet med bäddmaterial bestående av kvarts, fältspat, olivin och ilmenite visar att oavsett förbränning, förgasning eller omvandlingsprocess (BFB/CFB) är det skillnader i lagerbildningsprocessen mellan olika områden på bäddpartikelns yta. Konvexa områden på bäddpartikelns yta bidrar till att ett yttre Ca-rikt asklager och i vissa fall även till bildandet av ett relativt tjockt inre Ca-reaktionslager. På konkava områden på bäddpartikeln återfinns mer sällan ett askrikt yttre lager och oftast ett betydligt tunnare Ca-reaktionslager. Dessutom bildas spricklager och sprickor oftast med utgångspunkt från bäddpartikelns konkava partikelytor.

Beroende på vilka egenskaper som är fördelaktiga för den omvandlingsprocess man studerar kan därför olika partikelytmorfologier väljas. Vid nyttjande av natursander, innehållande kvarts och olika fältspater, bör bäddpartiklar med mer konvex yta och/eller mer jämn ytstruktur väljas för att minimera risken för bäddagglomerering och bäddmaterialbeläggning i eldstaden vid förbränning av typiska skogsbränslen. Om bildningen av ett yttre askrikt skikt innehållande Ca och K är fördelaktigt för förgasningsprocessen, eftersom detta kan bidra till att minska tjärkoncentrationen i den råa förgasningsgasen, då bör bäddpartiklar som uppvisar konvex och/eller jämn yta användas. Detta är sannolikt fallet för bäddmaterial som erhållits från en naturlig sandavlagring som vanligtvis uppvisar en mer sfärisk form. Omvänt, om en yttre bäddpartikellagerbildningen är skadlig eftersom utvecklingen av den syrebärande förmågan då reduceras, då bör mer

skrovliga bäddpartiklar som innehåller mer konkava ytor användas. Detta kan vara av intresse vid nyttjande av t ex ilmenite i förbränningsanläggningar för att erhålla en effektivare och mer miljövänlig process. Dessa partiklar kan erhållas från krossade bergarter och kan då användas för att fördröja den yttre lagerbildningen.

## Summary

Thermochemical conversion of biomass and bio-waste is central to the Swedish energy system. It can contribute to a resource-efficient and potentially competitive (co-)production of power, heat, fuel carriers, and biofuels. One of the most promising thermochemical conversion technologies for biomass fuels is based on fluidized bed combustion (FBC) or gasification (FBG). However, agglomeration of bed particles, bed material deposition, and fouling of heat exchanger and catalyst surfaces often cause significant operating problems, which have been identified as some of the major difficulties to overcome in FBC and FBG of biomass. To address this, the overall aim of this project was to design bed particle layers that 1) reduce the risk for bed agglomeration, bed material deposition, and fouling in FBC/FBG of biomass fuels, and 2) provide a positive catalytic influence on internal tar reforming and thus increasing the quality of the raw syngas in the FBG process.

The project has remarkably increased the international level of knowledge in terms of understanding the processes that control the interaction between the fuel's ash-forming components and the bed particle and, thus, the formation of different bed particle layers and reaction regions on and in various interesting bed materials (quartz, K-/Na-feldspar, olivine, and ilmenite) in fluidized bed combustion and gasification of forest biomass. The results of this study show that the interaction between the ash-forming components of the fuel and the bed particle is affected not only by the composition of the bed material but also by its surface morphology. The latter has not been studied in detail in the international literature and is thus a new substantial contribution to the research community from this project.

The results from the various sub-studies carried out within the project with bed material consisting of quartz, feldspar, olivine, and ilmenite show that regardless of the conversion process (BFB/CFB), there are differences in the layering process between different areas on the surface of the bed particle. Convex areas on the surface of the bed particle contribute to an outer Ca-rich ash layer and, in some cases, to the formation of a relatively thick inner Ca reaction layer. On concave areas of the bed particle, an ash-rich outer layer is rarely found, and usually, a significantly thinner Ca-reaction layer appears. In addition, so-called crack layers and cracks are typically formed starting from the concave particle surfaces of the bed particle.

Different particle surface morphologies can then be chosen depending on which properties benefit the conversion process being studied. When using natural sands containing quartz and various feldspars, bed particles with a more convex surface and/or even surface structure should be chosen to minimize the risk of bed agglomeration and bed material deposition on the furnace-/hot cyclone walls when combusting/gasifying typical forest fuels. Suppose the formation of an outer ash-rich layer containing Ca and K is beneficial to the gasification process because this can reduce the tar concentration in the raw gasification gas. In that case, bed particles exhibiting a convex surface should be used. This is likely the case for bed material obtained from a natural sand deposit, which usually exhibits

a more spherical shape. Conversely, suppose an outer bed particle layer formation is detrimental because the development of the oxygen-carrying capacity is reduced. In that case, rougher bed particles containing more concave surfaces should be used. This may be of interest when using, e.g., ilmenite in combustion plants to obtain a more efficient and environmentally friendly process. These particles can be obtained from crushed rocks and can then delay the formation of the outer layer.

## 1. Inledning/Bakgrund

### 1.1 Bakgrund - motivering och orientering inom området

Sverige behöver långsiktigt hållbara lösningar för ett resiliert, fossilfritt och resurseffektivt energisystem där våra inhemska energikällor (bioenergi, solenergi, vattenkraft och vindkraft) samverkar för att möta framtida behov av energi-intensiva varor och tjänster. Morgondagens energisystem kommer med all sannolikhet att kräva en större andel av flexibilitet då intermittenta energikällor som sol och vind förväntas öka. Termokemisk omvandling (t.ex. förbränning, förgasning) av biomassa och bioavfall spelar en väsentlig roll i detta energisystem eftersom tekniken kan bidra med en effektiv och potentiellt konkurrenskraftig (sam)produktion av kraft, värme, biodrivmedel och kemikalier. Biokraft kan också kompensera för variationer i vind- och solkraftsproduktion och en potentiellt minskad kärnkraftsproduktion och därmed bidra till ett flexibelt och robust kraftsystem. Tekniken bidrar dessutom till en konkurrenskraftig ersättning av fossilbränslebärare inom processindustrin, t.ex. vätgas och biokol.

Flera olika processtekniker finns för termokemisk omvandling av biomassa via förbränning och förgasning till värme, kraft och drivmedel. Baserat på kostnad, komplexitet, drifttillgänglighet och effektivitet är förbränning/förgasning i sk fluidiserad bädd (FBC) eller förgasare (FBG) bland de mest lämpliga teknologierna för storskalig värme-, kraft- och biosyntesgasproduktion. Tekniken för förbränning i fluidiserad bädd är väletablerad och Sverige har idag mer än 60 enheter med en termisk kapacitet på >50 MWth motsvarande en total installerad termisk kapacitet på 6,4 GWth<sup>1</sup>. Då flera av de installerade FBC anläggningarna skulle kunna byggas om till förgasare, representerar dessa installerade kapaciteter en intressant potential för storskalig introduktion av biodrivmedel. Flera olika FBG-teknologier har demonstrerats i industriskala t.ex. i Güssing i Österrike och i Göteborg i Sverige.

För att möjliggöra hela bioenergipotentialen krävs en resurseffektiv och ökad användning av flera olika biomassafraktioner. Bortsett från ansträngningarna att öka användningen av de skogliga restprodukterna som bränsle är det tydligt att även biomassa från jordbruket och andra potentiella restbränslen skulle kunna utnyttjas bättre för energiändamål. För att kunna använda sådana nya bränslen med varierande askkvalitet på ett hållbart och effektivt sätt krävs bränsleflexibla tekniker. Även om träbränslen, särskilt stamvedsbaserade, är väletablerade är kunskapen och erfarenheten av mer "gröna"/nya skogsbränslefraktioner och jordbruksbränslen fortfarande otillräckliga. Generellt sett är dessa bränslen mer askrika och heterogena än stamvedsbaserade bränslen och innehåller ofta höga halter av kalium, kisel och ibland även fosfor.

Dessa askkomponenter, som återfinns i relativt höga koncentrationer i dessa "nya" askrika biobränslen, kan orsaka allvarliga askrelaterade driftsproblem (t.ex. bäddagglomerering, bäddmaterialdeponering, beläggingsbildning och korrosion) och därmed utgöra en utmaning för att kunna nyttja den fulla bioenergipotentialen. Det har föreslagits att bäddagglomererings- och bäddmaterialavsättningsprocessen i FBC/FBG av biomassabränslen fortskrider sekventiellt genom initial bäddpartikellagerbildning och därefter via efterföljande vidhäftning och



agglomerering av bäddpartiklarna<sup>2,3</sup>. Ett annat problem i FBC/FBG är nedsmutsning av värmeväxlar- och katalysatorytor på grund av deponering av kaliumrika partiklar. En potentiell utmaning med FBG-tekniken är att den relativt låga processtemperaturen kan leda till tjärbildning som då återfinns i de producerade råa syntesgaserna. Tjärkomponenterna minskar anläggningens totala effektivitet och försvårar en effektiv produktionen av biobiodrivmedel och/eller kemikalier. Ett intressant alternativ till att reformera/bryta ner tjärorna direkt i förgasaren är att använda bäddmaterial som via reaktioner med bränsleaskkomponenterna bildar katalytiskt reaktiva bäddpartikellager<sup>4,5</sup>. Ett kalcium (Ca)-rikt<sup>5</sup> och/eller en kalium(K)-rikt<sup>4</sup> bäddpartikellager har visat sig bidra till dessa möjligheter. Därför spelar valet av bäddmaterial och hur dessa interagerar med biobrännslas askbildande komponenter en väsentlig roll vid FBC/FBG av biobrännslan.

I princip kan vilket granulärt partikelmaterial som helst med hög smälttemperatur och med rätt storlek och densitet användas som bäddmaterial i en fluidiserad bädd. Eftersom bäddmaterialet är benäget för både kemisk reaktion med det askbildande komponenterna i brännslan, som för mekaniskt slitage, är ett material med låg kostnad av intresse då materialet kontinuerligt eller semikontinuerligt kommer att behöva bytas ut mot färskt bäddmaterial. Det vanligaste bäddmaterialet idag är fortfarande natursand, huvudsakligen bestående av kvarts, och mindre andelar av framför allt olika fältspater. Många andra alternativa bäddmaterial, bl a en mängd naturliga mineraler<sup>6</sup>, porös aluminiumoxid<sup>7</sup>, masugnsslagg<sup>8</sup>, olivin<sup>9,10</sup> och K-fältspat<sup>11</sup> har föreslagits på grund av deras låga bäddagglomereringstendens vid fluidbäddsförbränning/-förgasning av trädbränslen. Det vanligaste använda bäddmaterialet vid fluidbäddsförgasning av trädbränslen är olivin eftersom det uppvisar låga agglomereringstendenser och hög katalytisk aktivitet för tjärreduktion<sup>5</sup>. Emellertid är hanteringen och återvinningen av förbrukat olivinbäddmaterial problematiskt på grund av tungmetallinnehållet, främst Ni och Cr. På senare år har även sk syrebärande bäddmaterial som t ex ilmenite<sup>12</sup> föreslagits och testats som potentiella bäddmaterial för att bl a effektivisera fluidbädds-förbränningsprocessen. Även denna syrebärande effekt hos olika exponerade bäddpartiklar har visat sig både ha positiva effekter på tjärinnehållet i produktgasen vid förgasning<sup>13</sup>. En nyligen utförd studie visade dock inga effekter av dessa syrebärande förmågor hos bäddmaterialen på tjärinnehållet i produktgasen vid förgasning<sup>14</sup>.

## 1.2 Bakgrund-kunskapsläget

Mekanismerna bakom bäddagglomerering, såväl som för processen bakom lagerbildningen runt och i bäddpartiklarna, vid förbränning och förgasning av olika biomassaråvaror med olika askkemiska sammansättningar har i stor omfattning studerats vid nyttjande av kvartsbaserade bäddmaterial. Just kvarts dominerar sammansättningen i de natursander som idag ofta används vid förbränning av biomassa i fluidiserade bäddar. Forskningen har visat att denna lagerbildning är en viktig huvudväg och ofta en del av orsaken för agglomerering /defluidisering av bädden vid FBC/FBG av biobrännslan då en låg smälttemperatur hos detta lager kan resultera i agglomerering av bäddpartiklarna<sup>15</sup>.

Under själva bränsleomvandlingen i bädden bildas askkomponenter i form av fasta partiklar t ex  $\text{CaO(s)}$  och gasformiga komponenter t ex  $\text{KOH(g)}$  vid nyttjande av träbränslen som belägger och reagerar med bäddpartikelns yta<sup>15,16,17</sup>. Bildningen av dessa lager är därför ofta ett resultat av en interaktion mellan de askbildande komponenterna som frigörs under förbränningen/förgasningen av bränslepartikeln och själva bäddpartikeln. I kvartsbäddar har de dominerande mekanismerna för bildandet av dessa bäddpartikellager tidigare fastställts av deltagare i detta projekt och av andra och föreslagits att domineras av:

- (a) initial bildning av en kaliumrik silikatsmälta på bäddpartikelytan genom en reaktion med kaliumkomponenter i gasfas. Därefter följt av diffusion av kalciumpartiklar in i smältan och bildandet av ett relativt lågsmältande silikater som även inkluderar mindre mängder kalium (typiskt för träbränslen; Ca-dominerande bränslen),
- (b) direkt reaktion mellan kalium i gas- eller aerosolfas och kvartspartikeln och därmed bildandet av lågsmältande kaliumsilikater (typiskt för K-rika bränslen såsom vissa jordbruksrester), och
- (c) direkt vidhäftning av delvis smälta direkt från bränslet härledda kaliumrika silikat- och/eller -fosfat innehållande partiklar/droppar (för bränslen som innehåller både kalium och relativt stora mängder reaktivt kisel och/eller fosfor, t ex halm/gräs respektive vissa jordbruksrester)<sup>18,19,20</sup>.

Även för alternativa bäddmaterial (t.ex. masugnsslagg, olivin, fältspat) har partikellagerbildningsprocessen studerats vid förbränning/förgasning av biomassa i fluidiserad bädd, både av deltagarna i detta projekt, som av andra<sup>8, 11,19,21,22</sup>. Bäddpartikellagrens tjocklek och sammansättning har visat sig skilja sig åt mellan olika bäddmaterial vid förbränning/förgasning av olika bränslen, vilket antyder på olika mekanismer för bildandet av dessa lager för olika bäddpartiklar. Flera lager med olika karaktäristik har ofta identifierats på ytan och även inuti de olika bäddpartiklarna<sup>11,19,23,24</sup>. Karakteristiken och fördelning av dessa skikt över bäddpartikelytan har också visat sig skilja sig signifikant mellan bäddpartiklar av olika ålder, dvs provtagna efter olika tider efter ett bäddbyte<sup>11,19,23,24</sup>.

Vid förbränning av träbränslen i kvartsbäddsmaterial domineras den initiala lagbildningen av lågsmältande K-rika silikater som bildas genom reaktionen mellan gasformiga K-föreningar och kvartspartikeln. För K-fältspat och olivin är det dock endast det K som finns i K-silikater från den omgivande bäddaskan som har en möjlighet att fästa till bäddpartiklarna och bilda smälta i jämvikt mellan fältspat/olivin och den K-rika silikatet. Efter den initiala bildningen av smälta på bäddpartikelytorna fästes små Ca-rika fasta partiklar (främst  $\text{CaO}$ ) på detta klibbiga smälta skikt. Dessa Ca rika partiklar löses in/reagerar med de initialt bildade K rika silikatsmältan. Diffusionen av  $\text{Ca}^{2+}$  in i den smälta fasen och den därefter gradvisa utfällningen av Ca-rika silikater via fast-fast substitutionsreaktioner, där  $\text{Ca}^{2+}$  införlivas i kristallstrukturen, resulterar i bildandet av ett inre bäddpartikellager som tillväxer över tid. Bildandet av smälta och diffusionen av  $\text{Ca}^{2+}$  är avgörande faktorer för det inre lagrets tillväxt då lagertillväxten styrs av en kombination av kemisk reaktion och massöverföring<sup>23,24</sup>. De initiala resultaten visar att dessa lagerbildningsprocesser

relativt väl kan predikteras vid nyttjande av kvarts-bäddmaterial genom att nyttja en kombination av termokemisk- och diffusions-reaktionsmodellering<sup>24</sup>.

Även om mer än hundra artiklar som behandlar bäddagglomerationsproblemet vid förbränning och förgasning av biomassa kan hittas i litteraturen, kan endast relativt få studier återfinnas som fokuserar på de mer detaljerade bäddpartikelskikt-bildningsprocessen i FBC/FBG. Inverkan av bäddmaterialets ytmorfologi/-ojämnheter på lagerbildningen har heller inte preciserats i litteraturen. En detaljerad och mer kvantitativ kunskapsbild över bäddpartikellagens bildningsprocess under förbränning och förgasning av biobränslen har därför ännu inte presenterats för flertalet potentiellt nya bäddmaterial-biobränsle-kombinationer. Med en ökad kunskap och en teoretisk modell som kan förutsäga mekanismerna för bildandet av bäddpartikelskiktet — d v s huvudvägen bakom bäddagglomerering och bäddmaterialavsättning vid förbränning/förgasning — kan de lämpligaste kombinationerna av bränsle/bäddmaterial och/eller bäddmaterialhanteringsåtgärder föreslås. Detta skulle inte bara syfta till att minska risken för askrelaterade driftsproblem utan också att förbättra den katalytiska aktiviteten hos bäddmaterialet, vilket kan förbättra den totala prestandan för FBG- och FBC-anläggningarna.

### 1.3 Syfte och mål

Projektet syftade därför till att förbättra drifts- och ekonomiska prestandan hos fluidiserade bäddpannor och -förgasare för värme-, kraft- och biodrivmedelsproduktion från biomassa.

Målsättningen med projektet var att utifrån den nya kunskap som tas fram i projektet kunna designa lager på bäddpartiklar som:

- i) minskar risken för bäddagglomerering och beläggingsbildning vid fluidiserad bäddförbränning/-förgasning av biomassa, och
- ii) har ett positivt katalytiskt inflytande på internreformeringsprocessen av tjäror och därigenom ökar kvaliteten på syntesgasen som utvinns genom fluidiserad bäddförgasning.

Projektets delmål var att:

- 1) öka kunskapen om de kritiska bränsleask-bäddmaterialreaktioner som leder till olika lagerbildningsprocesser/-egenskaper för bäddpartiklar vid användandet av olika biobränslesammansättningar och bäddmaterial.
- 2) formulera modeller som kan förutsäga lagerkaraktäristiken på bäddpartiklar för olika biobränsle-bäddmaterialkombinationer.
- 3) baserat på den kunskap som genererats från 1 och 2, föreslå lämpliga bränsleblandningar/-tillsatser och bäddmaterialkombinationer samt förbrännings-/förgasningsbetingelser som leder till lageregenskaper på bäddpartiklar som:
  - i) minskar risken för askrelaterade driftsproblem i fluidiserad bäddförbränning och -förgasning, och
  - ii) ökar kvaliteten på de råa syntesgaserna vid förgasning i fluidiserad bädd.

- 4) producera en doktorsexamen och minst 5 artiklar som publicerats i välrenommerade tidskrifter.

## 2. Genomförande

Projektet har fokuserat på att bestämma den detaljerade tidsberoende partikellagerbildningsprocessen för särskilt tre kommande bäddmaterial; olika fältspat (K- respektive Na-fältspat), olivin och ilmenite som i tidigare studier visat sig högtintressanta att nyttja i framtidens FBC/FBG processer. *Kontrollerade lagerbildningsexperiment* där bäddprovuttag har skett vid olika tidpunkter från uppstart med färsk bädd har skett både i bänk-, pilot- och fullskalig FBC/FBG vid nyttjande av olika biobränslen. Dessa bäddmaterials lagerbildningsprocesser och lagerprestanda har jämförts med kvarts i flertalet fall. Projektet har samverkat med kollegor på Chalmers, Institutionen för Kemiteknik (P Knutsson, R Faust m fl) och Avd energiteknik (M Seeman, T Berdugo Vilches mfl) och har via dem fått tillgång till både unik kompetens och unika bäddprov tagna från olika bädduttagskampanjer utförda vid Chalmers 12 MW<sub>th</sub> cirkulerande fluidbädd (CFB) som är sammankopplad med en 2 MW bubblande fluidiserad bädd (BFB) förgasare. Kampanjer vid Chalmers har både körts i enbart CFB mode där ilmenite använts som bäddmaterial (se projektets publikationslista, sampublication nr 7) och i s.k. indirekt förgasningsmode, då båda reaktorerna är sammankopplade med bäddmaterialen olivin och fältspat (se sampublication nr 1, 2, 5). Bäddprov uttagna från fullskaliga förbränningskampanjer utförda i en 30 MW<sub>th</sub> BFB och i en 90 MW<sub>th</sub> CFB har också nyttjats i projektet (se publikation 3 och 4). Dessutom har projektet också samverkat med kollegor vid TU Wien/BEST i Österrike (J Prišćák, H Hofbauer, M Kuba) och via dem har projektet fått tillgång till både unik kompetens och unika bäddmaterial från försök i deras bänkskalanläggning vid försök med ilmenite (se sampublication nr 6). Dessutom har projektet samverkat med ämnet Experimentell Mekanik vid LTU (S Forsberg m fl) för att få tillgång till unik kompetens en unik karakteriserings-/analysmetod för att i 3D effektivt kunna bestämma inverkan av bl a bäddpartiklarnas form och ytmorfologi på lagerbildningsprocessen.

Genom att kombinera kontrollerade *bäddmaterialuttagskampanjer i bänk/pilot och fullskala* med en detaljerad karakterisering/*analys av bäddmaterialen och termokemisk modellering*, har den detaljerade tidsberoende lagerbildningsprocessen föreslagits för bäddpartiklar vid FBC/FBG av biomassa. Den aktuella biomassan har utgjorts av varierande sammansättning av skogsbaserad svensk biomassa d v s skogsbränslemixar, bark och rena träbränslen av barrved.

### 2.1 Kontrollerade lagerbildningsexperiment /bäddmaterial-uttagskampanjer i laboratorie-/bänk-, pilot- och fullskala

#### 2.1.1 Lagerbildning på/i K/Na-fältspatbäddkorn vid indirekt förgasning i pilotskala (delstudie 1 och 2)

Tidigare studier utförda vid nyttjande av fältspat som bäddmaterial vid indirekt förgasning av träbränslen i Chalmers indirekta förgasare har visat på positiva egenskaper hos fältspat<sup>22</sup>. Det nyttjade bäddmaterial bestod av en blandning av K-

fältspat och Na-fältspat. I naturen förekommer ofta fältspat som en blandning av dessa fältspattyper vilket innebär att den fältspat som bryts kan innehålla mer eller mindre andel Na-fältspat i bäddmixen. Då inga tidigare studier har explicit diskuterat skillnader i lagerbildningsegenskaperna mellan dessa olika typer av fältspat var det experimentella upplägget att nyttja de bäddprov som togs ut i den tidigare studien<sup>22</sup> och i detalj karaktärisera lagerbildningsprocessen för de två olika fältspattyperna. Bäddmaterialet som nyttjades vid försöken bestod av nära lika delar K- och Na-fältspatkorn. Försöken utfördes under 143 timmar från start med en fräsch bädd av fältspat vid nyttjande av stamvedsbaserat trädbränsle som framförallt innehöll Ca och K i bränsleaskan. Bäddprov togs ut efter 5, 23, 51, 76 oh 143 h från start av fräsch bädd och inget nytt bäddmaterial tillfördes under denna tid. Dessa bäddprover karaktäriserades enligt metoder beskrivna i 2.2. Bäddtemperaturen i förgasningsreaktorn var 800-820 °C och i förbränningsreaktorn 820-850 °C. Mer detaljer rörande nyttjat reaktorsystem, bränslen, bäddmaterial och försökets genomförande återfinns i referens<sup>22</sup> och i delarbetena 1 och 2 (se projektets publikationslista).

### 2.1.2 Lagerbildning på/i K-fältspat och kvarts vid förbränning i bubblande och cirkulerande fluidbäddar i fullskala – kvantitativa jämförelser och effekter av bäddpartikelns ytmorfologi/-ojämnheter (delstudie 3 och 4)

Som tidigare diskuterats har K-fältspat visat sig ha positiva egenskaper jämfört med t ex kvartsbäddmaterial vad gäller bäddagglomererings- och bäddmaterialbeläggningsrisk. Inga direkta detaljerade kvantitativa jämförelser över skillnader i lagerbildningstjocklekar vad gäller problematiska sk inre spricklager och yttre lager med andra mer traditionella kvartsbaserade bäddmaterial har dock utförts i litteraturen. Dessutom har inte effekter av bäddkornens ytojämnheter/-morfologi på lagerbildningen studerats. Därför nyttjades bäddprov från tidigare bäddmaterialuttagskampanjer där förbränningsförsök utförts i en 30 MW<sub>th</sub> bubblande bädd och i en 90 MW<sub>th</sub> cirkulerande fluidbädd där typisk skogsbränslebaserad mix respektive sågspån eldades i natursandbädd bestående av ca 80 vikts-% kvarts och resterande 20 vikts-% av framför allt K-fältspat<sup>18,24</sup>. Bäddprov togs ut 3, 5, 13 och 23 dagar efter uppstart av ny bädd och karaktäriserades enligt metoder beskrivna i 2.2. Mer information rörande dessa bäddprovsuttagskampanjer återfinns i delarbetena 3 och 4 (se projektets publikationslista).

### 2.1.3 Lagerbildning på K-fältspat och olivin vid indirekt förgasning i pilotskala – effekter av bäddpartikelns ytmorfologi/-ojämnheter och dess påverkan på dess syrebärande förmåga (delstudie 5)

Då delarbete 4 visade på betydelsen av ytmorfologin hos kvartspartiklar på dess lagerbildningskaraktäristik vid förbränningen var målsättningen i delarbete 5 att även utvärdera hur ytmorfologin på K-fältspat och olivin påverkar lagerbildningsprocessen vid indirekt förgasning vid nyttjande av typiskt trädbränsle. Både dessa bäddmaterial utgjorde av bergarter krossat till erforderlig bäddpartikelstorlek. De nyttjade bäddpartiklarna hade därför ganska skarpa kanter. Bäddprover uttagna från tidigare förgasningskampanjer vid Chalmers indirekta pilotförgasare nyttjades. Bäddprov uttagna efter 3 dagars drift såväl som

fräscht bäddmaterial karaktäriserades enligt 2.2. Bäddtemperaturen var 800-850 °C under försöken. Mer detaljer rörande nyttjat reaktorsystem, bränslen, bäddmaterial och försökets genomförande återfinns i delarbete 5 (se projektets publikationslista).

#### 2.1.4 Detaljerad lagerbildningsprocess på/i ilmenite bäddpartiklar vid fluidbäddsförbränning i bänkskala och dess påverkan på den syrebärande förmågan (delstudie 6)

Användandet av ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ) som syrebärande bäddmaterial för att öka prestandan hos fluidbäddsförbränningsprocessen (s k ”oxygen carrier aided combustion” (OCAC)), både när det gäller effektivitet och miljöprestanda<sup>25</sup>, har föreslagits i litteraturen och tillämpats vid pilotförsök vid framför allt förbränning av trädbränslen. En detaljerad tidsberoende lagerbildningsprocess vid nyttjande av ilmenite vid skogsbränsleförbränning, och då med en tidsupplösning där också de första dygnen studeras i detalj, har inte presenterats tidigare. Inte heller hur denna lagerbildning påverkar bäddmaterialens syrebärande förmåga har studerats i detalj. Dessutom har inte effekter av ilmenitebäddkornens ytojämnheter/-morfologi på lagerbildningen diskuterats tidigare i litteraturen.

Kontrollerade lagerbildningsförsök med ilmenite i form av krossat material från en bergtäkt i Norge nyttjade vid förbränning av bark i en bubblande bädd i bänkskala (5 kW) belägen på TU Wien i Österrike. Försöken utfördes vid en bäddtemperatur av 950 °C. Sju bäddprov togs ut mellan 6-42 h efter start av experimenten med en tidsupplösning av 6 h. Bäddproven karaktäriseras i enlighet med metoder beskrivna i 2.2. Mer detaljer rörande nyttjat reaktorsystem, bränslen, bäddmaterial och försökets genomförande återfinns i delarbete 6 (se projektets publikationslista).

#### 2.1.5 Detaljerad lagerbildningsprocess på/i olika ilmenite bäddpartiklar vid fluidbäddsförbränning i pilotskala och dess påverkan på den syrebärande förmågan och dess hållfasthet (delstudie 7)

De tidigare delstudierna i projektet utförda med fältspat, olivin, kvarts, och ilmenitepartiklar vid fluidbäddsförbränning och -förgasning med skogsbränslen visade att bäddpartiklarnas ytmorfologi påverkar lagerbildningen på och i de olika bäddpartiklarna. I fallet för ilmenite (delstudie 6) visade resultaten att ytmorfologin eventuellt också kan påverka ilmenitepartikelns hållfasthet och därmed överlevnad i bädden med tiden. Därför utfördes försöken i delstudie 6 med såväl krossad ilmenite från en bergtäckt som hade en relativt kantig form men hade relativt jämna bäddpartikelytor som med sandilmenite som hade en relativt sfärisk form men som hade en ganska ojämn ytstruktur.

Bäddprover uttagna från tidigare förbränningskampanj vid Chalmers 12 MW<sub>th</sub> CFB anläggning nyttjades. Bäddprov uttagna efter 3, 14 och 16 dagars drift såväl som fräscht bäddmaterial karaktäriserades enligt 2.2. Bäddtemperaturen var ca 850 °C under försöken. Mer detaljer rörande nyttjat reaktorsystem, bränslen, bäddmaterial och försökets genomförande återfinns i referens<sup>26</sup> samt i delarbete 5 (se projektets publikationslista).

## 2.2 Analys av bäddmaterial/lagerkaraktäristik och agglomerat

De provtagna askfraktionerna, dvs bäddmaterial/bäddagglomerat från laboratorie-/bänk-, pilot- och fullskaliga bäddmaterialuttagskampanjerna analyseras/karaktäriseras såväl för de bildade lagren som de olika reagerade regionerna inne i vissa bäddpartiklar. Dessa lager och regioner karaktäriserades m a p på dess elementsammansättning, fassammansättning, tjocklek/andel av bäddpartikeln, distribution, morfologi, porositet mm. Bäddpartiklarnas yta och tvärsnitt (2D analys) analyserades med svepelektronmikroskopi (SEM) och energidispersiv röntgenanalys (EDS) för att bestämma bäddkornlagrets tjocklek, distribution, morfologi och elementarsammansättning. Pulverröntgendiffraktometri (XRD) nyttjades dessutom i delarbete 1 och 2 för att bestämma de bildade lagrens fassammansättning.

Som ett viktigt komplement till SEM/EDS analyserna utfördes även sk mikrotomografianalys (XMT) i delarbetena 3, 4, 5 och 7. Denna teknik ger 3D-rekonstruktioner av prover som möjliggör volymmetriska studier av hela bäddpartiklar. Kombinerat med 2D bilder från svepelektron-mikroskopianalyserna i kombination med energidispersiv röntgenspektroskopi (SEM-EDS), ger XMT analysen en detaljerad förståelse av hur bäddpartikellager och reaktionsregioner inuti partikeln utvecklas och fördelas. Detta medger detaljerade volymetriska mätningar av interaktionen mellan bäddpartiklar och askbildande föreningar samt hur dessa interaktioner varierar mellan olika ytspecifika/morfologiska egenskaper hos olika bäddpartiklar. Denna typ av analys har inte nyttjats tidigare för dessa typer av prov utan metoden har utvecklats inom projektet för att svara på dessa specifika frågeställningar. För vissa av de studerade bäddpartiklarna karaktäriserades även lagrens inverkan på bäddmateriallets syretransporterande egenskaper genom specifika batchförsök i laboratorieskala<sup>32</sup> i delarbete 5 och genom speciellt framtagen termogravimetrisk analys (TGA)<sup>33</sup> i delarbete 6. Dessa utfördes av våra samarbetspartners på Chalmers (P Knutsson et al.) respektive TU Wien/BEST Österrike (Kuba et al).

## 2.3 Termokemisk modellering

Ett beräkningstillvägagångssätt som utgick från termodynamisk/-kemisk modellering som kompletterades med diffusionsreaktions-modellering formulerades i delarbetena 1 och 2. Modelleringsresultaten nyttjades för att predikta, tolka och underlätta beskrivning av lagerbildningsprocessen.

Den termodynamiska/-kemiska modelleringen utfördes i delarbetet 1 och 2 med hjälp av programvaran, Factsage 7.2. En metod/beräkningstillvägagångssätt utvecklades för att simulera interaktionerna mellan de huvudsakliga askelementen i biobrännslut, dvs Ca och K, och bäddkornet (K- respektive Na-fältspat). För att simulera den tidsberoende lagerbildningsprocessen utvecklades ett beräkningstillvägagångssätt där förhållandet mellan Ca och K mot fältspat varierades i beräkningarna. Även smältabeteendet hos de bildade lagren predikterades. Beräkningarna utfördes vid temperaturer, tryck och atmosfärer typiska för den indirekta förgasningsprocessen som studerades i delarbetena 1 och 2. Termodynamiska state-of-the art databaser innehållande stökiometriska fasta faser, gasfaser och lösningsmodeller nyttjades. Mer detaljer över vilka databaser

som nyttjades och hur den termokemiska modelleringen utfördes framgår i delarbetena 1 och 2. Mer information om hur den kompletterande diffusionsreaktions-modellering utfördes som beskriver massöverföring och reaktionen mellan huvudkomponenter i bränsleaskan och bäddkornet framgår i delarbete 2.

### 3. Resultat

#### 3.1 Lagerbildning på/i K/Na fältspatbäddkorn vid indirekt förgasning i pilotskala – delstudierna 1 och 2

Interaktionen mellan K-fältspat och Na-fältspatpartiklarna och de träddränsle-härledda askföreningar som domineras av Ca och K uppvisade distinkta lagerbildningsmekanismer för de olika bäddpartikeltyperna. De bäddpartikellager som bildades på bäddmaterialet efter olika exponeringstider i den indirekta förgasaren visade en kronologisk divergens mellan K- och Na-fältspat i deras kemiska reaktionspotential med de bildade askföreningarna.

Det initiala stadiet av lagerbildningsprocessen för båda bäddmaterialen styrdes av interaktionen mellan Ca från bränslet och bäddpartikelytan. XRD-analys av bäddmaterialproverna visade att reaktionen mellan detta Ca från bränslet och Si från de båda fältspatstyperna ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  resp.  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) ledde till bildning av Ca-silikat ( $\text{CaSiO}_3$ ) och Si-reducerade fältspatoidala föreningar d v s Nepheline  $(\text{Na,K})\text{AlSiO}_4$ . Dessa experimentella resultat överensstämde mycket väl med de erhållna resultaten från den termokemiska modelleringen. Med ökande exponeringstider blev dessa Ca reaktionslager mer sammanhängande och ökade i tjocklek. Medan SEM/EDS-resultaten antydde liknande reaktionsmekanismer och intensitet för de båda bäddpartikeltyperna, indikerade XRD-resultaten en högre reaktionstendens för Na-fältspat än för K-fältspat.

Efter 2-3 dagars exponering av bäddmaterialet kunde ett distinkt lager utanför Ca-reaktionslagret identifieras via SEM/EDS-analyserna. Sammansättningen av detta yttersta skikt/lager indikerade att det bildades av bränslehärledda askelement som inte reagerade med bäddmaterialet utan snarare avsattes på ytan. Den kronologiska utvecklingen av den kemiska sammansättningen i dessa askdeponeringsskikt visade på anrikning av Mg och Si samt minskade Ca- och K-andelar i jämförelse med bränsleaskan sammansättning. XRD-resultaten stödjer dessa resultat då faserna  $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$  och  $\text{MgSiO}_3$  kunde detekteras. Lagertillväxthastigheten för de båda lagren, d v s en reducerad lagertillväxthastighet för det inre Ca-reaktionslagret och en ökad lagertillväxt hastighet hos det yttre "asklagret" antyder att impaktionen av de bränslehärledda askkomponenterna och fastfasdiffusionen av Ca in i det inre lagret, styr bildandet av det yttre asklagret. Detta förlopp framgick också ut av de termokemiska modellberäkningarna.

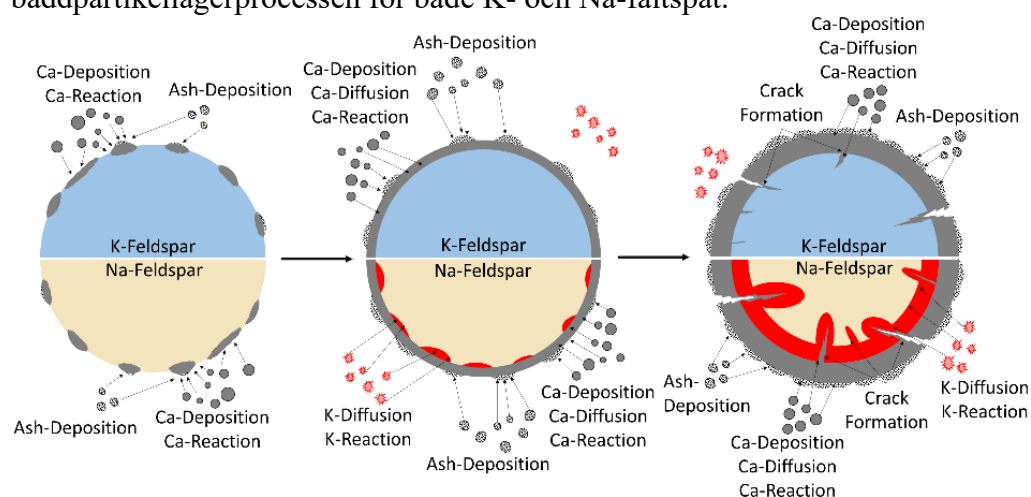
Medan de tidigare nämnda lagerbildningsfenomenen inträffade för både K-fältspat och Na-fältspat, kunde ett ytterligare lager innanför Ca-reaktionslagret identifieras framförallt hos äldre Na-fältspatbäddpartiklar. Den kemiska sammansättningen av dessa skikt visade en trend mot ökande K-andelar och minskande Na-andelar samtidigt som omfattade andelar av Si och Al kvarstod i detta lager vilket tyder på att fältspat- eller fältspatoidalstrukturen bibehålls. Denna observation stöds av att



K-andelen når maximalt 20 mol.% på O-fri basis inom detta skikt. I stället för att öka ytterligare i sin K-andel ökade i stället K-reaktionslagret i tjocklek med tiden. Detta lager var tjockare än Ca-reaktions- och det yttre asklagret efter en veckas drift. Dessa observationer stöds också av resultaten från den termokemiska modelleringen som visar att substitutionen av Na med K i Na-fältspaten gynnas när K är tillgänglig för reaktion.

Förutom de ovanstående redovisade uppkomna lager kunde sprickor genom dessa lager och fältspatpartikelytan identifiera med en ökande frekvens för äldre bäddkorn. Även om båda fältspattyperna uppvisade sprickbildning var intensiteten av sprickbildning högre hos Na-fältspatbäddpartiklarna. SEM-EDS-analyser visade att reaktion med både Ca och K från bränsleaskan främjade sprickbildning vilket resulterade i mer uttalade sprickor i Na-fältspat på grund av den högre reaktionspotentialen för K.

De direkt jämförbara förhållandena under förgasningsförsöken för de bägge bäddpartikletyperna möjliggjorde en direkt jämförande bedömning av K- och Na-fältspat i termer av deras egenskaper som bäddmaterial. Interaktion med bränsleharledd aska medförde bildandet av ett Ca-reaktionslager och ett yttre askavlagringslager på ytan av de båda fältspattyperna. Detta yttre Ca rika asklager har i andra studier visat ha ett positivt katalytiskt inflytande på intern-reformeringen av tjärer och därigenom ökar kvalitén på syntesgasen som utvinns genom fluidiserad bäddförgasning<sup>5</sup>. Den selektiva reaktionen av bränsleharlett K med Na-fältspat under den indirekta förgasningsprocessen ledde till en högre frekvens av sprickbildning för Na-fältspatpartiklarna. Utifrån dessa resultat kan man därmed dra slutsatsen att K-fältspat representerar ett mer inert bäddmaterialalternativ än Na-fältspat i fluidbäddsbaserade bränsleomvandlingsprocesser där reaktivt K är närvarande. Figur 2 visar en schematisk sammanställning som belyser skillnader och likheter i den tidsberoende bäddpartikellagerprocessen för både K- och Na-fältspat.



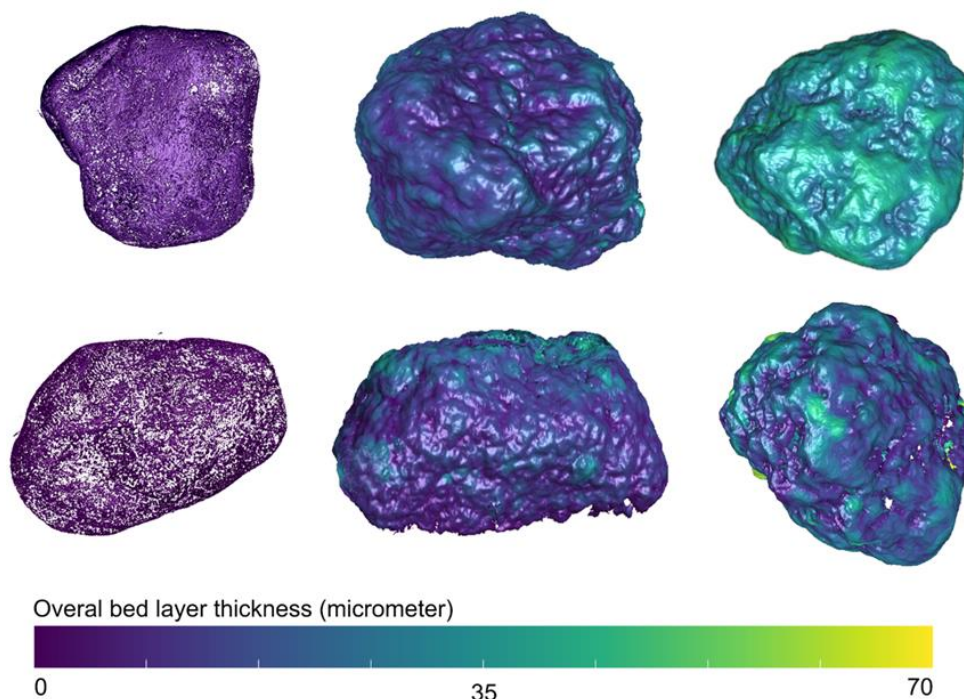
**Figur 1.** Schematisk illustration från referens [27], delstudie 2, av den tidsberoende bäddpartikellagerprocessen för både K- och Na-fältspat vid indirekt förgasning av träbaserad biomassa (in English). Omtryckt med tillstånd från [27] under en CC-BY-4.0 licens. Copyright © 2019 American Chemical Society.

### **3.2 Lagerbildning på/i K-fältspat och kvarts vid förbränning i bubblande och cirkulerande fluidbäddar i fullskala – kvantitativa jämförelser och effekter av bäddpartikelns ytmorfologi/-ojämnheter (delstudierna 3 och 4)**

#### **3.2.1 Lagerbildning på/i K-fältspat och kvarts vid förbränning i bubblande och cirkulerande fluidbäddar i fullskala – kvantitativa jämförelser (delstudie 3)**

I delstudie 3 användes en mikrotomografianalys som ett komplement till traditionella SEM/EDS analyser för bäddprov/-lageranalys. Metodiken för att analysera och utvärdera datat som erhöles för dessa typer av bäddprover utvecklades i denna delstudie. De 2D-avbildade bilderna, såväl som EDS analyserna utförda med SEM/EDS, gav i kombination med XMT-analyserna en detaljerad förståelse av hur bäddpartikellager och reaktionsregioner inuti partikeln utvecklats och fördelats runt om och i bäddpartikeln. Detta medgav detaljerade volymmetriska mätningar av bildade partikellager och reaktionsregioner (s k spricklager). Därmed kunde kvantitativa direkta jämförelser göras mellan lagerbildningen och ask-bädd-interaktionerna hos K-fältspat och traditionella kvartskorn, vilket inte gjorts tidigare.

Trots liknande specifik bäddpartikelyta för samma bäddpartikelvolym hos de nyttjade kvarts och K-fältspatpartiklarna, uppvisade fältspatpartiklarna en lägre lagerbildningstillväxt vilket framgår av Figur 2. Kvartsbäddpartiklarna uppvisade efter 13 dagars drift/exponering en genomsnittlig lagerbildnings-volymsandel om 14,6 vol% för bäddmaterial från BFB anläggningen och 17,3 vol% från bäddmaterial från CFB anläggningen. K-fältspatpartiklarna däremot uppvisade efter 13 dagars drift/exponering en genomsnittlig lagerbildnings-volymsandel om 8,9 vol% för bäddmaterial från BFB anläggningen och 11,3 vol% från bäddmaterial från CFB anläggningen.



**Figur 2.** 3D XMT-bild från referens [28], delstudie 3, av typiska kvartsbäddpartiklar (övre) och K-fältspat bäddpartiklar (nedre) och motsvarande total lagerbildningstjocklek för bäddkorn tagna från BFB anläggningen efter 1, 5 och 13 dagars exponering/drift. De vita områdena i tjockleks-mätningen representerar områden där inget lager har etablerats. Omtryckt med tillstånd från [28] under en CC-BY-4.0 licens. Copyright © 2023 Elsevier.

K-fältspatbäddpartiklarna hade nästan ingen tendens till spricklagerbildning inuti partikeln medan kvartspartiklarna uppnådde en genomsnittlig spricklagervolymandel om 19,3 vol% respektive 32,1 vol% efter 13 dagars drift/exponering i BFB:en respektive CFB:en. Den totala summan av bäddpartikellager- och spricklagervolymandel hos kvartskornen översteg därmed avsevärt den för K-fältspat, med ett betydande bidrag från spricklagren. Detta visar därmed på en betydligt högre reaktionsbenägenhet för kvartspartiklar att reagera med bildade askkomponenter från bränslet.

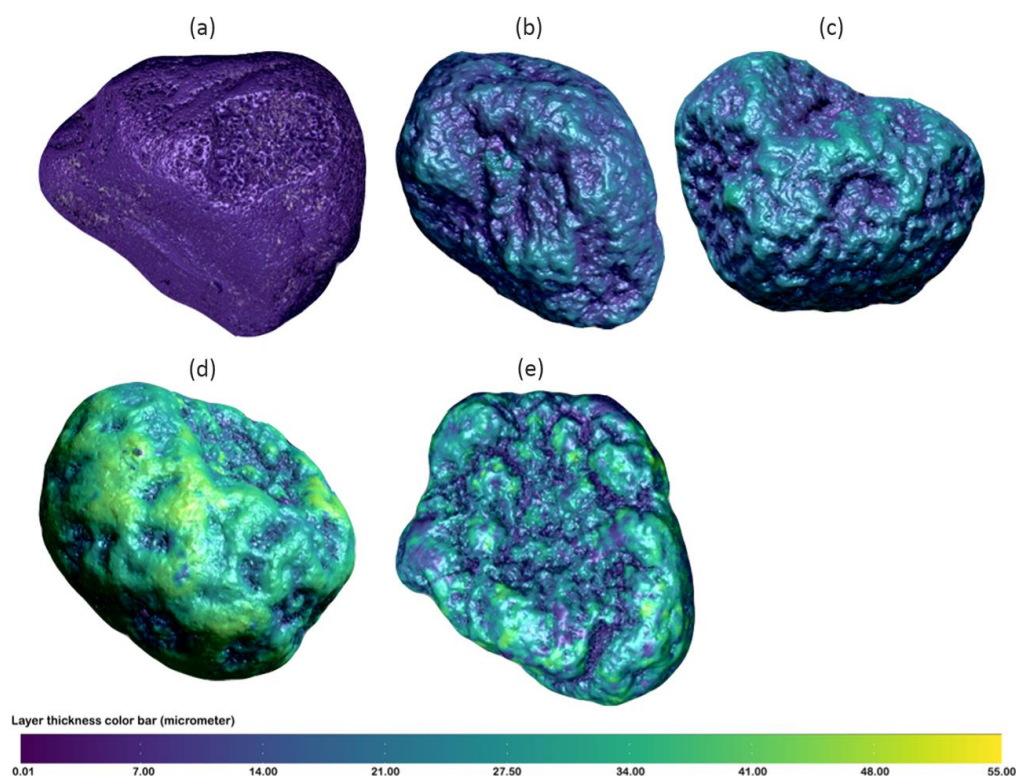
Kvartsbäddpartiklarna uppvisade en kraftig uppkomst av sprickbildningslager inuti partiklarna redan efter endast 5 dagars drift i de båda studerade anläggningarna. Detta stöder tidigare arbete som rekommenderar en veckovis komplett bäddbyte i skogsbränsleeldade cirkulerande fluidiserade bäddar som nyttjar kvartsbädd eller natursandbäddar som domineras av kvartskorn<sup>29</sup>. Detta på grund av bildandet av klibbiga K-rika spricksikt som kan resultera i bäddmaterial beläggningssbildning i CFB anläggningars cykloner och återföringsrör/returben som i sin tur kan medföra driftstörningar och kostsamma driftsstopp. Å andra sidan uppvisade K-fältspat nästan ingen tendens till spricklagerbildning vilket därför visar att K-fältspat kan vara ett attraktivt alternativ till kvartsbaserade bäddmaterial för att förhindra bäddagglomerering och bäddpartikelavsättning CFB anläggningars heta cykloner och returben.

### 3.2.2 Lagerbildning på/i K-Fältspat och kvarts vid förbränning i bubblande och cirkulerande fluidbäddar i fullskala –effekter av bäddpartikelns ytmorfologi/-ojämnheter (delstudie 4)

I delstudie 4 utvecklades metodiken för utvärderingen av erhållna data från mikrotomografianalys mot att även utvärdera hur bäddpartiklarnas ytmorfologi/-ojämnheter påverkar lagerbildningsprocessen. Tidigare forskning har särskilt fokuserat på de mer kemiska interaktionerna mellan de från bränslet bildade askkomponenterna och bäddpartikeln.

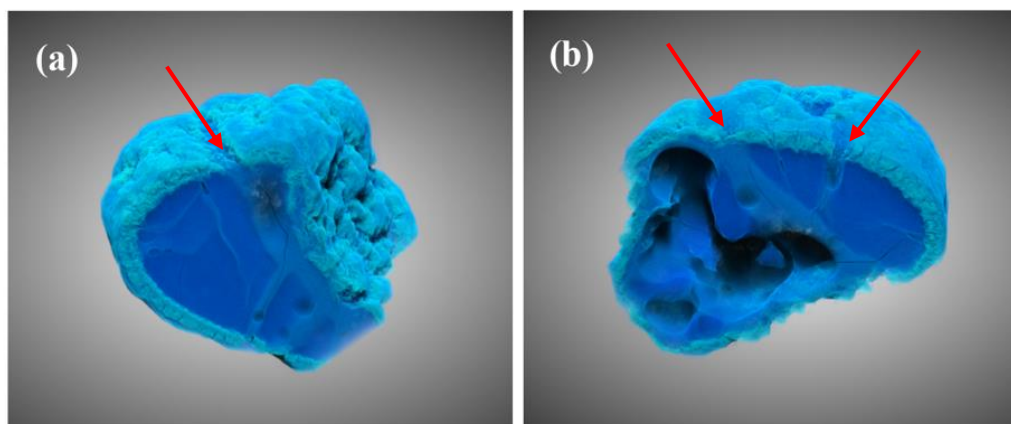
Oavsett vilken omvandlingsprocess som studerades (BFB/CFB) visade resultaten på skillnader i lagerbildningsprocessen mellan olika områden på kvartspartikelns yta. Ett både tjockare inre bäddpartikellager, som bildas genom reaktion mellan Ca och kvartskornet, och ett tjockare yttre asklager återfanns i de konvexa regionerna på bäddpartikelytan medan i de konkava områdena återfanns ett huvudsakligen tunnare lager, se exempel på dessa resultat i Figur 3.

Bäddpartikellagrena växer därför till snabbare på de konvexa områdena på partikelns yta jämfört med de konkava. Följaktligen är lagren signifikant tjockare i de konvexa områdena, särskilt för de äldre partiklarna som exponerats under en längre tid.



**Figur 3.** 3D XMT-bilder från referens [30], delstudie 4, som visar variationer i lagertjocklek (summan av yttre asklager och inre lager) vid olika ytregioner på typiska kvartsbäddpartiklar tagna från BFB-anläggningen efter 1 dag (a), 3 dagar (b), 5 dagar (c), 13 dagar (d) och 23 dagars exponering. Omtryckt med tillstånd från [30] under en CC-BY-4.0 licens. Copyright © 2023 Elsevier.

Områden med både ett kontinuerligt inre lager och ett yttre lager visade på låga tendenserna till att bilda spricklager. Det uppkommer dock sprickor i det inre bäddpartikellagret med tiden men om ett yttre kontinuerligt asklager återfinns kan detta förhindra att gasformigt alkali kan transporteras in och reagera med kvartskornet. Spricklagerna bildas därför främst i konkava områden där det finns både sprickor i det inre lagret och där ett yttre lager saknas. Detta möjliggör att gasformiga alkali kan reagera med kvartskornets kärna, se exempel på dessa resultat i Figur 4.



**Figur 4.** 3D XMT-bilder från referens [30], delstudie 4, över tvärsnitt från typiska kvartsbäddpartiklar tagna från: (a) BFB-anläggningen efter 23 dagars exponering och (b) CFB-anläggningen efter 13 dagars exponering. De röda pilarna pekar på bäddkornets konkava områden där spricklager bildats. Omtryckt med tillstånd från [30] under en CC-BY-4.0 licens. Copyright © 2023 Elsevier.

Resultat från detta arbete ger värdefull kunskap som kan tillämpas i fullskala för val av lämpliga bäddmaterialkvaliteter och även för förståelse hur drifttiden kan påverkas av bäddpartikels ytmorfologi. Resulten visar att bäddmaterial med identiskt kemisk sammansättning men med olika ytmorfologier kan uppvisa varierande lagerbildningshastigheter. Ett tjockt yttre lager kan förhindra alkali att bilda problematiska spricklager och då dessa tjockare lager främst uppkommer på slätare och konkava ytområden på bäddpartikelytan så visar resultaten från denna studie att det kan vara gynnsamt att, om möjligheter finns, välja släta bäddkorn. Spricklagerna kan orsaka att bäddpartikeln fragmenteras och bildar fina fragment som täcks med kletiga/smälta alkalisilikat<sup>29</sup>. Dessa fragment kan öka risken för bäddagglomerering och/eller resulterar i beläggningar i CFB anläggningars cykloner och returben vilka kan bidra till dyra driftstopp<sup>31</sup>. Då det yttre Ca rika asklagret i andra studier visat sig ha ett positivt katalytiskt inflytande på internreformereringen av tjäror och därigenom ökar kvalitén på syntesgasen som utvinns genom fluidiserad bäddförgasning<sup>5</sup>, så kan det också ur denna synpunkt vara av värde att välja mer släta bäddpartiklar till förgasningsanläggningar.

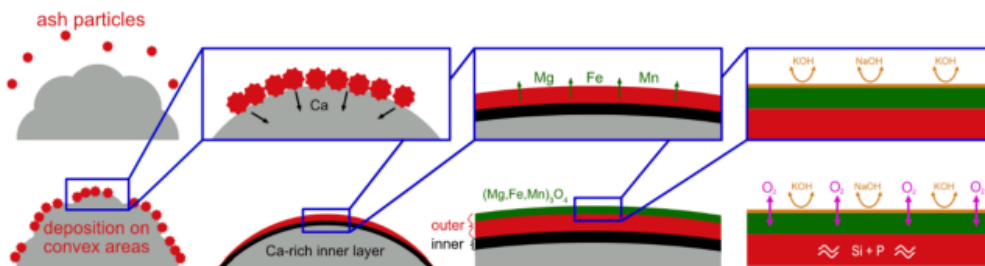
Med tanke på den variationen i ytegenskaper som observerats bland bäddmaterial med ursprung från olika mineralfyndigheter kan ett urval av bäddpartiklar med mer gynnsam ytmorfologi potentiellt märkbart mildra dessa driftsproblem.

Ytmorfologin hos bäddmaterial kan också påverkas genom det sätt på vilket bäddpartiklarna extraheras, såsom om de utsätts för krossning, eller bibehålls i sin ursprungliga form.

### 3.3 Lagerbildning på/i fältspat och olivin vid indirekt förgasning i pilotskala – effekter av bäddpartikelns ytmorfologi/-ojämnheter och dess påverkan på dess syrebärande och katalytiska förmåga (delstudie 5)

I delstudie 5 utnyttjades den i delstudie 4 utvecklade metodiken för XMT analys och datautvärdering för att för andra intressanta bäddpartikeltyper (fältspat och olivin) förgasningssammanhang utvärdera effekter av bäddpartikelns ytmorfologi/-ojämnheter både på lagerbildningen och på partiklernas syrebärande och katalytiska förmåga.

Tjockare bäddpartikellager bildades på konvexa ytor i jämförelse på konkava ytor för både fältspat- och olivinpartiklarna, vilket särskilt konstaterades för det yttre askbäddpartikellagret. Avsättningen av  $K_2SO_4(s)$  på bäddpartikelytan, som bildades på grund av tillsatsen av ammoniumsulfat, uppträdde företrädesvis på konvexa ytområden. Det inre Ca-rika bäddpartikellagret som bildades genom reaktion mellan Ca från bränslet och bäddpartikeln hade en relativt lik tjocklek på konvexa och konkava områden. Båda materialen uppvisade ett yttre asklager innehållande alkali- och jordalkali-metallelement, vilket är i linje med tidigare observationer av deras katalytiska aktivitet för att begränsa tjärkondensering<sup>4,5</sup>. Ett tunnt yttre skikt innehållande övergångsmetallelement (Fe och Mn) identifierats som med största sannolikhet bidrog till båda bäddmaterialens syrebärande förmåga. Lagerbildningsprocessen för de båda studerade bäddmaterialen i denna delstudie framgår av Figur 5.



**Figur 5.** Schematisk skildring från referens [32], delstudie 5, av beläggingsbildningsprocessen för olivin och fältspat. Omtryckt med tillstånd från [32] under en CC-BY-4.0 licens. Copyright © 2022 Elsevier

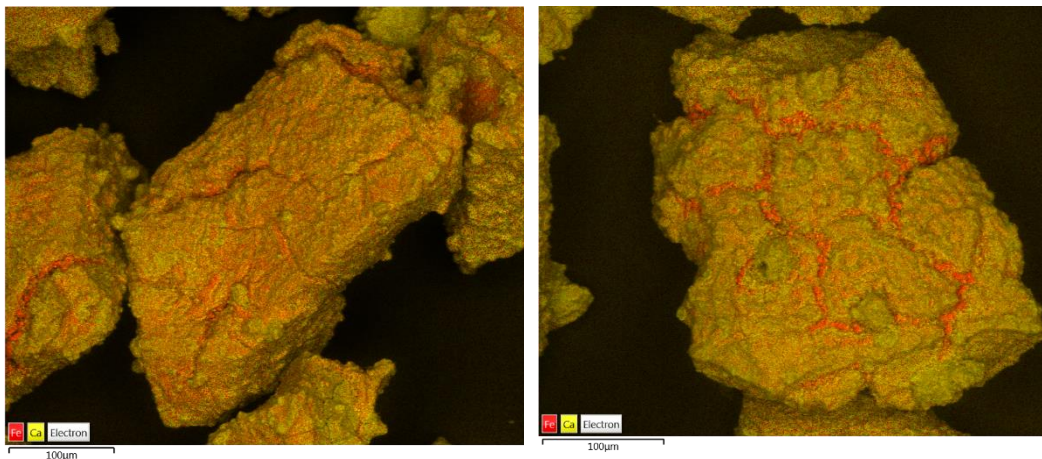
Beroende på vilka egenskaper som är fördelaktig för den omvandlingsprocess man studerar kan därför olika partikelytmorfologier väljas. Om bildningen av ett yttre askrikt skikt innehållande Ca och K är fördelaktigt för processen, eftersom detta kan bidra till att minska tjärkoncentrationen i den råa förgasningsgasen, då bör bäddpartiklar som uppvisar konvex yta användas. Detta är sannolikt fallet för bäddmaterial som erhållits från en naturlig sandavlagring som vanligtvis uppvisar en mer sfärisk morfologi. Omvänt, om lagerbildningen är skadlig eftersom utvecklingen av den syrebärande förmågan då reduceras bör bäddpartiklar med

mer skrovlig yta användas. Dessa partiklar kan erhållas från krossade bergarter och kan då användas för att fördröja den yttre lagerbildningen.

### 3.4 Detaljerad lagerbildningsprocess på/i olika ilmenite bäddpartiklar vid fluidbäddsförbränning i bänk- och pilotskala och dess påverkan på den syrebärande förmågan och dess hållfasthet (delstudierna 6 och 7)

#### 3.4.1 Detaljerad lagerbildningsprocess på/i ilmenite bäddpartiklar vid fluidbäddsförbränning i bänkskala och dess påverkan på den syrebärande förmågan (delstudie 6)

Delstudie 6 fokuserades på att bestämma den detaljerade lagerbildningsprocessen på/i ilmenite bäddpartiklar vid fluidbäddsförbränning i bänkskala och dess påverkan på den syrebärande förmågan. Även effekten av bäddpartiklarnas ytmorfologi på lagerbildningsprocessen studerades. I det inledande skedet av lagerbildningsprocessen, motsvarande en exponeringstid på 6 h, bestod lagret runt ilmenite-partiklarna av två utmärkande regioner - ett inre och ett yttre lager. Det inre lagret täckte majoriteten av bäddpartiklarnas yta och var rikt på Ca. Det yttre lagret bestod mestadels av Fe och återfanns främst över de konvexformade områdena på bäddpartiklarnas yta. Efter 12 timmar i reaktorn hade dessa Fe-rika regioner eroderats bort på grund av de frekventa kollisionerna inuti bädden, och Ca blev det dominerande elementet i det yttersta lagret. Detta yttersta lager fungerade därefter som en barriär för ytterligare Fe-diffusion mot bäddpartikelytan, vilket hindrade den progressiva ackumuleringen av Fe i det yttre lagret. I stället kunde en uppbyggnad av Fe-rika områden under det Ca-rika lagret observeras för de äldsta bäddpartiklarna som hade exponerats i 42 timmar. Ytterligare diffusion av Fe mot partikelytan kunde dock möjliggöras genom sprickor som uppstod från bäddpartikelkärnan ut mot bäddpartikelytan, vilket gav en ny väg för Fe att migrera ut till bäddpartikelns yta (se Figur 6).



**Figur 6.** EDS-intensitetskartor från referens [33], delstudie 6, över Fe (röd) och Ca (gul) över ilmenite-bäddpartikelytor. Bäddpartiklarna är provtagna efter en exponeringstid av 30 timmar (vänster) och 42 timmar (höger) efter start av försöken. Omtryckt med tillstånd från [33] under en CC-BY-4.0 licens. Copyright © 2023 Elsevier.

En direkt korrelation mellan de tidsberoende förändringarna i ilmenitens olika bäddpartikellagerkaraktäristik och ilmenitens syretransportkapacitet kunde fastställas. Migrationen och efterföljande erodering av Fe orsakade en minskning av syretransportkapaciteten (Sk) med 1,7 % för de äldsta partiklarna. Den största minskningen av Sk observerades i det tidiga stadiet av lagerbildningsprocessen och denna minskning avtog med tiden då partiklarna tillbringat en längre tid i reaktorn. Detta fenomen tros tillskrivas bildandet av ett Ca-rikt yttre skikt som fungerade som en barriär vilket förhindrar ytterligare migration av Fe från kärnan av bäddmaterialet mot bäddpartikelytan. Efter en längre tid i reaktorn bildas dock sprickor som underlättar för Fe att migrera till bäddpartikelytan. Dessutom indikerade resultaten på ökade reaktionshastigheter för de använda bäddpartiklarna, troligtvis på grund av den katalytiska aktiviteten hos det bildade Ca-rika yttre skiktet på ytan av bäddpartiklarna.

Vidare orsakade migreringen av Fe mot partikelytan en strukturell stress inuti partikeln, vilket lede till bildning av sprickor (se Figur 6). Detta kan i slutändan leda till bäddpartikelfragmentering. Detta är särskilt viktigt när man överväger att använda ilmenite vid termokemisk omvandling av biomassa i industriell skala. Fragmenteringen av bäddmaterialet kan leda till ökade kostnader i samband med materialbyte och underhåll vilket i slutändan påverkar anläggningens totala driftskostnader.

### 3.4.2 Detaljerad lagerbildningsprocess på/i olika ilmenite bäddpartiklar vid fluidbäddsförbränning i pilotskala och dess påverkan på den syrebärande förmågan och dess hållfasthet (delstudie 7)

Tidigare delstudier i projektet utförda med fältspat, olivin, kvarts, och ilmenitepartiklar vid fluidbäddsförbränning och -förgasning med skogsbränslen visade att bäddpartiklarnas ytmorfologi påverkar lagerbildningen på och i de olika bäddpartiklarna. I fallet för ilmenite (delstudie 6) visade resultaten att ytmorfologin eventuellt också kan påverka ilmenitepartikelns hållfasthet och därmed överlevnad i bädden med tiden. Därför utfördes försöken i delstudie 6 med såväl krossad ilmenite från en bergtäckt som hade en relativt kantig form men hade relativt jämna bäddpartiklytor och sandilmenite som hade en relativt sfärisk form men som hade en ganska ojämn ytstruktur.

Med en ökad exponeringstid i bädden minskade sfäriciteten hos sandilmenitepartiklarna, medan formen på de krossade ilmenitepartiklarna från bergtäkten förblev oförändrad. Den genomsnittliga specifika ytan för sandilmenitepartiklarna växte gradvis med tiden vilket skapade en större interaktionsfront. Detta medförde en ökad rörlighet för de olika elementen, och då särskilt Fe, att transporteras både inåt och utåt från bäddpartikelytan. Däremot förblev den genomsnittliga specifika ytan för de krossade ilmenitepartiklarna konstant över tiden.

För sandilmenite bildades bäddpartikellagret huvudsakligen över de konvexa områdena på partikelytan medan lagret i de konkava områdena var mycket tunt eller existerade inte alls. Detta ledde till en ojämn fördelning av bäddpartikellagret



över bäddpartikelytan. Omvänt, för krossad ilmenite, där konvexa och konkava ytor förekom mer sällan, uppvisade bäddpartikellagret en mer likformig fördelning på de plana ytorna över bäddpartiklarna. Sprickor i ilmenitepartiklarna uppstod huvudsakligen i anslutning till de konkava områdena på bäddpartikelytan.

Efter tre dagars exponeringen i bädden var det kalciumrika bäddpartikellagret som identifierades på krossad ilmenite tjockare jämfört med den på sandilmenite. Detta tjockare lager som återfanns på krossad ilmenite gav ett effektivare skydd mot migration av Fe jämfört med det tunnare som återfanns hos sandilmenite. På krossad ilmenite återfanns en betydligt lägre frekvens av konkava områden jämfört med den hos sandilmenite. Som en följd av detta uppvisade de krossade ilmenitbäddpartiklarna en lägre genomsnittlig volymfraktion av både porösa områden och sprickor. Detta resulterade i en partikelstruktur som är mindre benägen för fragmentering än den hos sandilmenite. Det bör dock noteras att bildandet av ett tjockare och mer likformigt fördelat bäddpartikellager på de krossade ilmenitpartiklar kan påverka deras syrebärande förmåga. Detta kan i sin tur potentiellt påverka processens totala effektivitet då de tjockare bäddpartikellagren kan begränsa tillgången av Fe till bäddpartikelytan<sup>33</sup>.

Resultaten från denna studie visar att det finns en koppling mellan rörligheten och därmed interaktionen mellan olika komponenter härrörande både från bränslet som de morfologiska egenskaperna hos bäddpartikeln, vilket potentiellt kan påverka dess syrebärande egenskaper. Den kombinerade inverkan av dessa faktorer kan bidra till en minskning av bäddmaterialets livslängd.

## 4. Diskussion

I detta projekt har den detaljerade tidsberoende partikellagerbildningsprocessen för särskilt tre kommande bäddmaterial, fältspat (K- respektive Na-fältspat), olivin och ilmenite som i tidigare studier visat sig högtintressanta att nyttja i framtidens FBC/FBG processer studerats. Dessutom har typisk kvartsbaserat bäddmaterial nyttjats som jämförelse. Studierna har utförts med olika skogsbränslerelaterade bränslen som typiskt är intressanta för det svenska energisystemet. Dessa bränslens askbildande komponenter innehåller ofta Ca med mer eller mindre andelar K, Mg och Si. Projektet har särskilt ökat den internationella kunskapsnivån vad gäller i att förstå de processer som styr interaktion mellan bränslets askbildande komponenter och bäddpartikeln och därmed bildandet av olika bäddpartikellager och reaktionsregioner på och i olika bäddmaterial vid fluidbäddsförbränning och förgasning av skoglig biomassa. Resultaten från denna studie visar att interaktionen mellan de askbildande komponenterna i bränslet och bränslepartikeln påverkas inte bara av bäddmaterialets sammansättning utan även av dess ytmorfologi. Det senare har inte studerats i detalj i den internationella litteraturen utan är ett nytt starkt bidrag från detta projekt.

Av resultaten framgår det att vid nyttjande av fältspat vid både förbränning och förgasning av skogsbränslen bildas ett bäddpartikellager bestående av ett inre Ca-reaktionslager, där Ca från bränslet reagerat med fältspatpartikeln, och ett yttre

mer askrikt lager bestående av bl a Ca. Dessa lager bildas både på K-fältspatkorn och Na-fältspatkorn. Det yttre Ca rika asklagret har i andra studier visat ha ett positivt katalytiskt inflytande på internreformen av tjäror och därigenom ökar kvalitén på syntesgasen som utvinns genom fluidiserad bäddförgasning<sup>5</sup>. Hos Na-fältspatkornen bildas även ett inre spricklager där Na i strukturen byts ut mot K från bränslet. Dessa spricklager är relativt sällsynta hos K-fältspat. Detta leder till förhöjda risker för bäddagglomerering, bäddmaterialdeponeringen och bäddpartikelfragmentering särskilt för K-rika bränslen. Lagrena som bildas hos K-fältspatpartiklarna medför en lägre risk för de tidigare nämnda bäddrelaterade problem än vid nyttjande av kvarts som bäddmaterial. Att övergå från natursand rik på kvarts till en fältspat rik på K-fältspat kan därför vara intressant såväl för förbrännings- som för förgasningsanläggningar. Det är dock viktigt att hitta fältspat med lågt innehåll av Na-fältspatpartiklar då mineraltäkter finns med olika variationer av båda dessa fältspatpartiklar, särskilt då skogsbränslen eller åkerbränslen med relativt högt K-innehåll, t ex grön grot, används. Natursand, som till största delen består av kvarts och fältspat, kommer troligen fortfarande vara ett intressant bäddmaterial för många förbränningsanläggningar då bäddmaterialet är relativt billigt och lättillgängligt. Om möjligheten finns bör man i detta sammanhang försöka använda natursand med så lågt innehåll av kvarts och så högt innehåll av K-fältspat som möjligt för att minska ovanstående bäddproblem.

Dessa skillnader i lagerbildningsprocesser mellan Na- och K-fältspat kunde kvalitativt beskrivas genom den metodik för termokemisk modellering som vidare utvecklats och nyttjats i projektet. Dessa resultat visar att den utvecklade tidigare termokemiska modellering, som med goda resultat nyttjats för att kvalitativt kunna prediktera lagerbildningen hos kvarts, nu även efter en viss metodutveckling kan nyttjas för att studera lagerbildningen för andra bäddmaterial.

Resultaten från delstudierna utförda både på kvarts, fältspat, olivin och ilmenite bäddmaterialen visar att oavsett förbränning, förgasning eller omvandlingsprocess (BFB/CFB) är det skillnader i lagerbildningsprocessen mellan olika områden på bäddpartikelns yta vid förbränning av skogsbränslen. Konvexa områden på bäddpartikelns yta bidrar till att ett yttre Ca rikt asklager och i vissa fall även till bildandet av ett relativt tjockt inre Ca-reaktionslager. På konkava områden på bäddpartikeln återfinns mer sällan ett askrikt yttre lager och oftast ett betydligt tunnare Ca-reaktionslager. Spricklager och sprickor bildades oftast med utgångspunkt från bäddpartikelns konkava partikelytor. För kvarts och Na-fältspatpartiklar innebär avsaknaden av ett yttre lager som skyddar bäddpartikelns kärna att kaliumföreningar i gasfas enklare kan diffundera in och reagera med bäddpartikeln. Dessa spricklager kan då ge upphov till en utökad bäddagglomererings- och bäddmaterialdeponeringsrisk vid nyttjande av dessa bäddmaterial. För ilmenite bidrar dessa konkava ytor också till en utökad mängd sprickor som bidrar till att Fe kan migrera ut till bäddpartikelytan då ett yttre bäddpartikellager där ofta saknas vilket i sig är positivt för partikelns syrebärande förmåga. Dessa sprickor och spricklager ger dock för alla bäddpartiklar upphov till en utökad risk för bäddpartikelfragmentering och kan i och med de ge upphov till kortare livslängd hos bädden och med det ökade driftskostnader.

Beroende på vilka egenskaper som är fördelaktig för den omvandlingsprocess man studerar kan därför olika partikelytmorfologier väljas. Vid förbränning av olika skogsbränslen i typiska natursander, innehållande kvarts och olika fältspater, bör bäddpartiklar med mer konvex yta och/eller mer jämn ytstruktur väljas för att minimera risken för bäddagglomering och bäddmaterialbeläggning i eldstaden. Om bildningen av ett yttre askrikt skikt innehållande Ca och K är fördelaktigt för förgasningsprocessen, eftersom detta kan bidra till att minska tjärkoncentrationen i den råa förgasningsgasen, då bör bäddpartiklar som uppvisar en konvex och/eller en jämn yta användas. Detta är sannolikt fallet för bäddmaterial som erhållits från en naturlig sandavlagring som vanligtvis uppvisar en mer sfärisk morfologi. Omvänt, om en yttre bäddpartikellagerbildningen är skadlig eftersom utvecklingen av den syrebärande förmågan då reduceras, då bör mer skrovliga bäddpartiklar som innehåller mer konkava ytor användas. Detta kan vara av intresse vid nyttjande av t ex ilmenite i förbränningsanläggningar för att erhålla en effektivare och mer miljövänlig process. Dessa partiklar kan erhållas från krossade bergarter och kan då användas för att fördröja den yttre lagerbildningen.

## 5. Publikationslista

### Publicerade journalartiklar inom projektet

1. Faust, R., **Hannl, K. T.**, Berdugo Vilches, T., Kuba, M., **Öhman, M.**, Seemann, M., Knutsson, P. Layer Formation on Feldspar Bed Particles during Indirect Gasification of Wood. 1. K-Feldspar, Energy Fuels, 2019, 33, 7321-7332, DOI: [10.1021/acs.energyfuels.9b01291](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01291)
2. **Hannl, K. T.**, Faust, R., Kuba, M., Knutsson, P., Berdugo Vilches, T., Seemann, M., **Öhman, M.** Layer Formation on Feldspar Bed Particles during Indirect Gasification of Wood. 2. Na-Feldspar, Energy Fuels, 2019, 33, 7333-7346, DOI: [10.1021/acs.energyfuels.9b01292](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01292)
3. **Valizadeh, A.**, **Skoglund, N.**, Forsberg, F., Lycksam, H., **Öhman, M.** A comparative study in 3D of bed particle layer characteristics in quartz and K-feldspar from fluidized bed combustion of woody biomass using X-ray microtomography. Fuel, 2023, 342 127707, DOI: [10.1016/j.fuel.2023.127707](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127707)
4. **Valizadeh, A.**, **Skoglund, N.**, Forsberg, F., Lycksam, H., **Öhman, M.** Role of surface morphology in bed particle layer formation on quartz bed particles in fluidized bed combustion of woody biomass, Fuel, 2024, 357, 129702, DOI: [10.1016/j.fuel.2023.129702](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129702)
5. Faust, R., **Valizadeh, A.**, Qiu, R., Tormachena, A., Maric, J., Berdugo Vilches, T., **Skoglund, N.**, Seemann, M., Halvarsson, **M.**, **Öhman, M.**, Knutsson, P. Role of surface morphology on bed material activation during indirect gasification of wood. Fuel, 2023, 333, 126387<sup>34</sup>, DOI: [10.1016/j.fuel.2022.126387](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126387)

6. Priščák, J., **Valizadeh, A., Öhman, M.**, Hofbauer, H., Kuba, M. Effect of time-dependent layer formation on the oxygen transport capacity of ilmenite during combustion of ash-rich woody biomass. *Fuel*, 2023, 353, 129068, DOI: [10.1016/j.fuel.2023.129068](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129068)
7. **Valizadeh, A.**, Faust, R., **Skoglund, N.**, Forsberg, F., **Öhman, M.**, Knutsson, P. Role of particle geometry in structural degradation of sand and rock ilmenite used as oxygen carrier in combustion of woody biomass. Submitted to journal

### Publicerade konferensartiklar inom projektet

8. **Valizadeh, A., Skoglund, N.**, Forsberg, F., **Öhman, M.** Bed Layer Formation Characteristics in Quartz and K-Feldspar Bed Particles during Fluidized Bed Combustion of Woody Biomass: A comparative study Using X-ray Microtomography. 28th International Conference on the Impact of Fuel Quality on Power Production and the Environment, September 19th-23rd 2022, Åre, Sweden
9. Priscak, J., **Validazeh, A.**, Kuba, M., **Öhman, M.**, Hofbauer, H. Effect of ash layer thickness on the oxygen transport capacity of ilmenite, 6th international conference on chemical looping, 19-22 September 2022, Zaragoza, Spain

### Publicerade avhandlingar som bygger helt eller delvis på publicerade ovanstående artiklar

10. **Hannl, T.** Phosphorus recovery from sewage sludge fluidized bed gasification processes. Licentiatavhandling, 2020, Luleå tekniska universitet, ISBN: 978-91-7790-675-9, DiVA, id: [diva2:1474376](https://diva2.org/1474376)  
I avhandlingen ingår delarbetena/artiklarna 1. och 2. ovan.
11. **Hannl, T.** Fluidized bed combustion and gasification for phosphorus recovery by co-conversion of sewage sludge with biomass. Doktorsavhandling, 2023, Luleå tekniska universitet, ISBN: 978-91-8048-276-9, DiVA, id: [diva2:1740755](https://diva2.org/1740755)  
I avhandlingen ingår delarbetena/artiklarna 1. och 2. ovan.
12. **Valizadeh, A.** The effect of surface morphology on bed particle layer characteristics in fluidized bed combustion and gasification of woody biomass. Licentiatavhandling, 2022, Luleå tekniska universitet, ISBN: 978-91-8048-198-4, DiVA, id: [diva2:1705183](https://diva2.org/1705183)  
I avhandlingen ingår delarbetena/artiklarna 3., 8. och 9. ovan.
13. **Valizadeh, A.** The effect of surface morphology on bed particle layer characteristics in fluidized bed combustion and gasification of woody biomass. To be submitted April 2024, Doktorsavhandling, Luleå tekniska universitet

I avhandlingen ingår delarbetena/artiklarna 3. till 7. ovan.

Fetmarkerade namn i författarlistan till respektive publikation är personer som finansierats av projektet.

## 6. Referenser, källor

---

- 1) Thunman, H., Seemann, M, Vilches, TB et al. Advanced biofuel production via gasification - lessons learned from 200 man-years of research activity with Chalmers' research gasifier and the GoBiGas demonstration plant, *Energy Science & Engineering*, 2018, 6, 6-34
- 2) Öhman, M., Nordin, A., Skrifvars, B-J., Backman, R., Hupa, M. Bed agglomeration characteristics during fluidized bed combustion of biomass fuels. *Energy & Fuels*, 2000, 14, 169-178.
- 3) Visser, H.J.M., van Lith, S., Kiel, J.H.A. *12th European Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*, 2002, 1, 585-588
- 4) Vilches, T.B., Marinkovic, J., Seemann, M. et al. Comparing Active Bed Materials in a Dual Fluidized Bed Biomass Gasifier: Olivine, Bauxite, Quartz-Sand, and Ilmenite, *Energy Fuels*, 2016, 30, 4848-4857
- 5) Kirnbauer, F., Wilk, V., Kitzler, H., Kern, S., Hofbauer, H. The positive effects of bed material coating on tar reduction in a dual fluidized bed gasifier. *Fuel*, 2012, 95, 553–638
- 6) Almark, M., Hiltunen, M. Alternative bed materials for high alkali fuels combustion. *Proc. Int. Conf. Fluid. Bed Combust.* 2005, 443-451.
- 7) Shimizu, T., Han, J., Choi, S., Kim., L., Kim, H. Fluidized-bed combustion characteristics of cedar pellets by using an alternative bed material. *Energy Fuels*, 2006, 20, 2737-2742
- 8) Brus, E., Öhman, M., Nordin, A., Boström, D., Hedman, H., Eklund, A. Bed agglomeration characteristics during fluidized bed combustion of biomass fuels using iron blast furnace slag as bed material, *Energy Fuels*, 2004, 18, 1187-1193
- 9) Grimm, A., Boström, D. Lindberg, T., Fredriksson, A., Öhman, M. Bed agglomeration characteristics of biomass fuels using olivine as bed material. *Energy Fuels*, 2012, 26, 550–4559
- 10) Kuba, M., He, H., Kirnbauer, F., Skoglund, N., Boström, D., Öhman, M., Hofbauer, H. Thermal stability of bed particle layers on naturally occurring minerals from dual fluid bed gasification of woody biomass, *Energy Fuels*, 2016, 30, 8277–8285
- 11) He, H., Skoglund, N., Öhman, M. Time-Dependent Layer Formation on K-Feldspar Bed Particles during Fluidized Bed Combustion of Woody Fuels, *Energy Fuels*, 2017, 3, 12848–12856
- 12) Corcoran, A., Marinkovic, J., Lind, F. et al. Ash Properties of Ilmenite Used as Bed Material for Combustion of Biomass in a Circulating Fluidized Bed Boiler, *Energy Fuels*, 2014, 28, 7672-7679
- 13) Berdugo Vilches T, Marinkovic J, Seemann M, Thunman H. Comparing active bed materials in a dual fluidized bed biomass gasifier: olivine, bauxite, quartz-sand, and ilmenite. *Energy Fuels*, 2016, 30, 4848–57.

- 
- 14) Pissot S, et al. Development of oxygen transport properties by olivine and feldspar in industrial-scale dual fluidized bed gasification of woody biomass. *Energy Fuels* 2021, 35, 9424–36.
  - 15) Öhman, M., Nordin, A., Skrifvars, B.-J., Backman, R., Hupa, M. Bed agglomeration characteristics during fluidized bed combustion of biomass fuels. *Energy Fuels*, 2000, 14, 169-178.
  - 16) Mann, M.D., Galbreath, K.C., Kalmanovitch, D.P. *Proc Eng Found Conf*, 1992, 773-789
  - 17) Latva-Somppi, J., Kurkela, J., Tapper, U., Kauppinen, E.I., Jokiniemi, J.K., Johanson, B. *Proc of the international conference on ash behavior control in energy conversion systems*, 1998, 119-126
  - 18) Brus, E., Öhman, M., Nordin, A. Mechanisms of bed agglomeration during fluidized bed combustion. *Energy Fuels*, 2005, 19, 825-832
  - 19) De Geyter, S., Öhman, M., Eriksson, M., Nordin, A., Boström, D. Effect of non-quartz minerals in natural bed sand on agglomeration characteristics during fluidized bed combustion of biomass fuels, *Energy Fuels*, 2007, 21, 2663-2668
  - 20) Grimm, A., Skoglund, N., Boström, D., Öhman, M. Bed agglomeration characteristics in fluidized quartz bed combustion of phosphorus rich biomass fuels. *Energy Fuels*, 2011, 25, 937-947
  - 21) Kuba, M., He, H., Kirnbauer, F., Skoglund, N., Boström, D., Öhman, M., Hofbauer, H. Mechanism of Layer Formation on Olivine Bed Particles in Industrial-Scale Dual Fluid Bed Gasification of Wood. *Energy Fuels*, 2016, 30, 7410–7418
  - 22) Berguerand, N., Berdugo Vilches, T. Alkali-Feldspar as a Catalyst for Biomass Gasification in a 2-MW Indirect Gasifier. *Energy Fuels* 2017, 31, 1583–1592
  - 23) He, H., Ji, X., Boström, D., Backman, R., Öhman, M. Mechanism of Quartz Bed Particle Layer Formation in Fluidized Bed Combustion of Wood-Derived Fuels, *Energy Fuels*, 2016, 30, 2227–2232
  - 24) He, H. Layer formation on bed particles during fluidized bed combustion and gasification of woody biomass fuels, PhD thesis, Luleå University of Technology, 2017
  - 25) Thunman, H., Lind, F., Breitholtz, C., Berguerand, N., Seemann, M. Using an oxygen-carrier as bed material for combustion of biomass in a 12-MWth circulating fluidized-bed boiler. *Fuel*, 2013, 113, 300-309
  - 26) Corcoran A, Knutsson P, Lind F, Thunman H. Comparing the structural development of sand and rock ilmenite during long-term exposure in a biomass fired 12 MWth CFB-boiler. *Fuel Processing Technology*, 2018, 171, 39-44
  - 27) Hannl, K. T., Faust, R., Kuba, M., Knutsson, P., Berdugo Vilches, T., Seemann, M., Öhman, M. Layer Formation on Feldspar Bed Particles during Indirect Gasification of Wood. 2. Na-Feldspar, *Energy Fuels*, 2019, 33, 7333–7346
  - 28) Valizadeh, A., Skoglund, N., Forsberg, F., Lycksam, H., Öhman, M. A comparative study in 3D of bed particle layer characteristics in quartz and K-feldspar from fluidized bed combustion of woody biomass using X-ray microtomography. *Fuel*, 2023, 342 127707

- 
- 29) He, H., Skoglund, N., Öhman, M. Time-dependent Crack Layer Formation in Quartz Bed Particles during Fluidized Bed Combustion of Woody Biomass. *Energy Fuels* 2017, 31, 1672–7
- 30) Valizadeh, A., Skoglund, N., Forsberg, F., Lycksam, H., Öhman, M. Role of surface morphology in bed particle layer formation on quartz bed particles in fluidized bed combustion of woody biomass, *Fuel*, 2024, 357, 129702
- 31) Tranvik, A.C., Öhman, M., Sanati, M. Bed material deposition in cyclones of wood fuel fired CFB's. *Energy&Fuels*, 2007, 21, 104-109
- 32) Faust, R., Valizadeh, A., Qiu, R., Tormachena, A., Maric, J., Berdugo Vilches, T., Skoglund, Seemann, M., Halvarsson, M., Öhman, M., Knutsson, P. Role of surface morphology on bed material activation during indirect gasification of wood. *Fuel*, 2023, 333, 126387
- 33) Priščák, J., Valizadeh, A., Öhman, M., Hofbauer, H., Kuba, M. Effect of time-dependent layer formation on the oxygen transport capacity of ilmenite during combustion of ash-rich woody biomass. *Fuel*, 2023, 353, 129068

## Bilagor

- Administrativ bilaga