

JOURNAL INTERNATIONAL DE TECHNOLOGIE, DE L'INNOVATION,
DE LA PHYSIQUE, DE L'ENERGIE ET DE L'ENVIRONNEMENT

**Utilisation de la LIBS
pour la caractérisation des précurseurs
des cendres (Na, K et Ca)
contenus dans la biomasse du bois**

P. Acevedo, V. Morel, A. Favre, M. Lesage, C. Lacour, A. Coppalle



ISSN : 2428-8500

DOI : 10.52497/jitipee.v7i1.302

Les sujets de ces articles ont été présentés oralement au colloque sur les arcs électriques (CAE XV) le 28 et 29 Juin 2021 à Rouen.

Les articles publiés dans ce volume ont fait l'objet d'une expertise indépendante par deux spécialistes du domaine.

Utilisation de la LIBS pour la caractérisation des précurseurs des cendres (Na, K et Ca) contenus dans la biomasse du bois

Pahola Acevedo⁽¹⁾, Vincent Morel⁽¹⁾, Aurélien Favre⁽¹⁾, Morgan Lesage⁽¹⁾,
Corine Lacour⁽¹⁾, Alexis Coppalle⁽¹⁾

(1) CORIA, UMR6614 CNRS, Université de Rouen - Normandie, 76801 Saint-Etienne du Rouvray, France.

acevedop@coria.fr

Résumé - La biomasse est une source d'énergie potentielle permettant de limiter la dépendance aux carburants fossiles et donc réduire l'empreinte carbone des machines thermiques. La combustion de pellets est une voie de valorisation de la biomasse efficace, mais elle nécessite encore des connaissances fondamentales. La composition chimique de la biomasse en raison de sa diversité varie énormément d'une source à l'autre, pourtant cette composition joue un rôle crucial sur le processus de valorisation. L'utilisation d'un type de biomasse pour une application donnée passe donc par la caractérisation fine de la composition à travers différentes techniques. Cependant chacune des techniques induit diverses contraintes comme le coût en temps, le seuil de détection et l'utilisation de produits chimiques nocifs. Ces différents inconvénients peuvent être levés grâce à la technique de Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). Cette technique permet d'identifier et quantifier les composants élémentaires de la biomasse et peut ainsi conduire à la comparaison de différents types de biomasses. De plus, l'utilisation de cette technique est applicable aux phases que traverse la biomasse au cours de sa combustion. Ceci, constitue un autre avantage de la LIBS et il est ainsi possible de mieux comprendre les voies de réaction chimiques des éléments d'intérêts comme le potassium et le sodium qui sont responsables de la génération des cendres au cours de la combustion.

Mots clés LIBS, spectroscopie, plasma, biomasse, K, Na, pellet, alcalins, bois

DOI : 10.52497/jitipee.v7i1.302

Introduction

La biomasse est un combustible prometteur eu égard à son faible impact environnemental. Par conséquent ses voies de valorisation font l'objet de nombreuses études. La voie la plus exploitée est la combustion. La combustion des solides se déroule en plusieurs étapes et les articles de revue dans ce domaine ne manquent pas de présenter l'évolution de la dégradation de la biomasse durant la combustion et d'y faire figurer ses différentes étapes [1]. En quelques mots les étapes sont : perte d'humidité, durant laquelle le combustible dégage de la vapeur d'eau ; volatilisation, où le solide libère des hydrocarbures légers ; combustion homogène c'est à dire oxydation des hydrocarbures dégagés précédemment ; et combustion hétérogène qui concerne l'oxydation des composés carbonés solides. Durant ces différentes étapes, il y a des émissions gazeuses (CO , CO_2 , H_2O , N_2 , etc.) et des émissions solides (cendres légères et lourdes). Les cendres sont composées de matériaux inorganiques, parmi lesquels on trouve des alcalins (K, Na), des alcalino-terreux (Mg, Ca), des métaux de transition (Mn, Fe), des métalloïdes (Si) et des non-métaux (C, N, O), etc. L'étude des émissions solides suscite beaucoup d'attention de la part de la communauté scientifique puisque d'une part elles sont au cœur des problèmes de santé publique (qualité de l'air) [2] et d'autre part elles impactent le bon fonctionnement des chambres de combustion [3]. Il a été démontré que la biomasse contenant une forte teneur en potassium et en sodium avant tout processus thermo-chimique (i.e. la combustion) produira une forte teneur en cendres [4]. Partant de ce constat, l'objectif de cette publication est de démontrer l'application de la technique LIBS pour obtenir des données quantitatives concernant les alcalins sur des pellets de bois blanc avant et après combustion dans un four.

La technique Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) et plus particulièrement la technique Calibration Free-LIBS (CF-LIBS) qui sera utilisée ici permet d'avoir des informations qualitatives et quantitatives sur la composition d'un échantillon tout en étant très peu destructive (cratère de quelques μm dans le cadre d'un échantillon solide). Cette technique s'appuie sur l'analyse de l'émission radiative d'un plasma produit par l'interaction laser-matière.

La CF-LIBS repose sur l'hypothèse que le milieu ionisé produit par l'impulsion laser atteint un état d'équilibre thermodynamique locale (E.T.L.) pour des temps de vie du plasma allant de 500 ns à 1 μs en fonction du matériau cible [5]. Dès lors, l'analyse des signaux pour des temps supérieurs peut s'appuyer sur cette hypothèse et permet d'accéder à des valeurs uniques de température électronique (T_e) et de densité électronique (n_e) et surtout à la concentration élémentaire de la cible.

A notre connaissance, la CF-LIBS n'a jamais été appliquée à l'étude de la biomasse, seule la LIBS calibré a été utilisée [6, 7, 8]. L'objectif principal de cette étude est de déterminer quantitativement le taux de sodium et potassium dans la matière vierge (avant combustion) et dans les cendres (après combustion) afin de statuer sur l'évolution des concentrations des précurseurs des cendres durant la combustion.

1. Méthodologie expérimentale

1.1. Préparation des échantillons

Dans cette étude deux cibles ont été utilisées : un pellet de bois et une pastille de cendres de pellets de bois. Le pellet de bois est certifié avec la norme ENPlus A1. Les cendres sont obtenues par combustion de ces pellets certifiés ENPlus A1 dans une chaudière à granulés PERGE de 20 kW qui atteint une température de 900°C [9]. Les pastilles de cendres de 10 mm de diamètres sont le résultat de 164 mg de cendres placés sous une presse hydraulique de 10 kbar de pression.

1.2. Montage

Le banc expérimental (Figure 1.) est composé d'un laser Nd : YAG Q-Smart 850, 1064 nm, fonctionnant à 10 Hz. L'énergie contenue dans chaque impulsion est contrôlée par un polarisateur et fixée à 30 mJ. Un jeu de miroirs dirige l'impulsion laser vers une lentille de focalisation ($f = 150$ mm), qui permet d'atteindre une densité de flux de l'ordre 10^{14} W m⁻² à la surface de l'échantillon. Enfin, un système afocal de grandissement 2 permet de recueillir le rayonnement émis par le plasma vers la fente d'un spectromètre de 50 μ m d'ouverture. Le spectromètre utilisé est un Acton SP2750 équipé d'un réseau à 1800 tr/mm blazé à 500 nm; la lumière diffractée par le réseau est analysée avec une caméra PIMAX4 EMICCD 1024×1024 synchronisé avec le laser. L'ensemble du dispositif d'acquisition conduit à une fonction d'appareil de 0,57 nm. Afin de garantir l'observation du plasma dans des conditions d'E.T.L., la caméra acquiert le signal 1400 ns après l'interaction laser matière et durant seulement 5 ns afin de s'affranchir des éventuels décalages par effet Stark. Chaque spectre présenté dans cet article s'établit sur une fenêtre de 7 nm environ et correspond à un spectre moyenné sur 10 tirs (100 tirs pour le spectre de carbone à 833 nm) fait sur un même point de focalisation. Ce protocole d'accumulation permet de garantir un bon rapport signal sur bruit et un lissage des fluctuations tir à tir. Chaque spectre est calibré en luminance au moyen d'une lampe à ruban de tungstène. Enfin une analyse statistique est menée sur différents cratères afin de statuer sur l'influence de l'inhomogénéité de la cible.

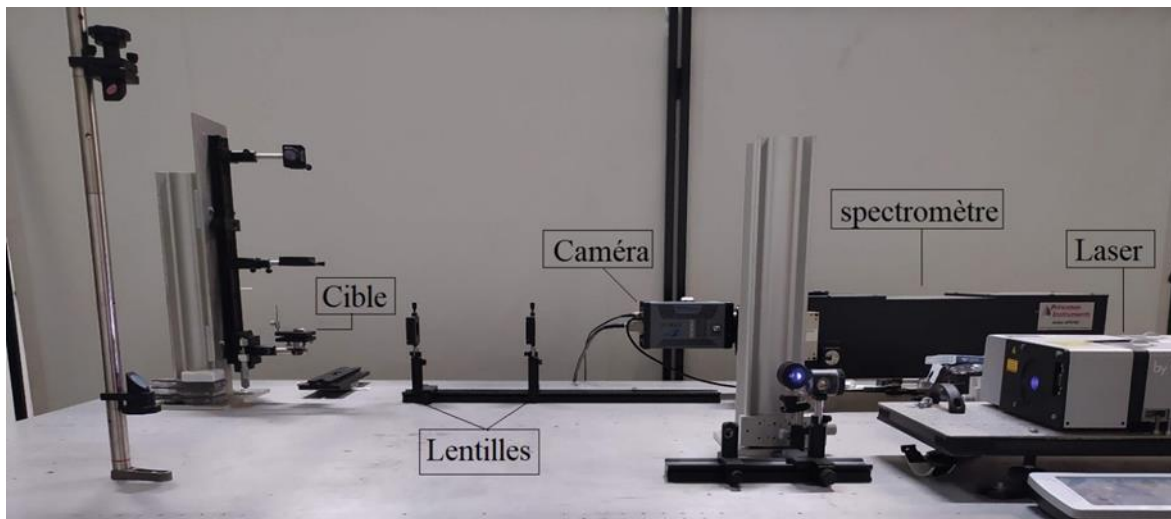


Figure 1. Photographie du banc expérimental

1.3. Application du code MERLIN

L'équipe plasma du laboratoire CORIA a développé un code adaptatif de calcul de spectres d'émission à l'équilibre thermodynamique local (E.T.L.) [10]. Dénommé MERLIN (MultiElemental Radiative equiLibrium emissioN), ce code calcul dans un premier temps la composition d'un mélange dont les fractions molaires ou massique sont données en entrée. Ce calcul est effectué pour un point thermodynamique fixé (n_e , T_e) grâce à la résolution d'un système d'équations différentielles couplées conditionné par les différents équilibres d'ionisation et de dissociation des espèces constituant le mélange. La composition à l'équilibre ainsi obtenue est dans un second temps injecté dans un calcul de spectres d'émission. Le plasma émetteur est considéré comme étant homogène et d'épaisseur fournie en entrée. Cette dimension, préalablement mesurée expérimentalement, permet d'effectuer un calcul optiquement mince tout en imposant une émission égale à l'absorption dans le cas limite du corps noir (pour un plasma infiniment épais). Le fond continu est simulé sur la base des deux processus élémentaires suivants : le bremsstrahlung thermique et la recombinaison radiative. Bien que dépendante de la densité électronique, leur contribution au coefficient d'émission spectral n'est pas significative aux instants étudiés au sein du travail reporté dans ce papier. Les raies d'émission atomiques et ioniques sont très bien décrites à partir de différentes bases de données radiatives (NIST [11], ATLL [12], Kurucz [13]) pour les caractéristiques de raies (niveaux de départ, dégénérescences, coefficients d'Einstein) mais aussi pour l'élargissement Stark (majoritaire pour des plasmas denses tels que les plasmas induits par laser). L'émission moléculaire est également prise en charge dans MERLIN mais n'est pas encore validée expérimentalement pour l'instant. Le fonctionnement global du code étant décrit, nous nous intéressons ici à calculer les spectres observés expérimentalement pour en déduire numériquement soit le point thermodynamique (n_e , T_e) associable à l'émission observée connaissant la fraction molaire soit la fraction molaire de l'espèce observée connaissant le point thermodynamique.

2. Résultats sur pellet de bois vierge

La composition des éléments majoritaires, dans les pellets de bois, ont été obtenus par analyse chromatographiques en collaboration avec le laboratoire COBRA (UMR CNRS 6014). Ces constituants représentent en fraction massique, un taux de 46,69 % de carbone et 5,71 % d'hydrogène. La fraction restante (47,62%), obtenue par différence, est attribuée à l'oxygène et aux alcalins et alcalino-terreux. Dans cette étude, les expériences sont réalisées dans une atmosphère d'air. Concernant les raies d'oxygène et d'hydrogène, il n'est donc pas possible de différencier la part du rayonnement du plasma ayant trait à ce qui provient de la cible et ce qui provient de l'atmosphère environnante. Le choix a donc été fait de se limiter à l'étude des raies du carbone pour caractériser le point thermodynamique du plasma. Les fractions massiques de sodium et potassium sont a priori inconnues. Le tableau 1 reprend les compositions de carbone et d'hydrogène obtenues par analyse élémentaire, des compositions arbitrairement choisies de sodium et potassium pour lequel les explications seront données lors de la discussion sur les figures 3 et 4 et une composition en oxygène permettant d'atteindre 100% de fraction massique.

	C	H	Na	K	Ca	O
Composition A	46,69	5,71	1,39	9,48	0,00	36,73
Composition B	46,69	5,71	2,77	18,95	0,00	25,88
Composition C	46,69	5,71	5,57	37,91	0,00	4,12

Tableau 1. Composition massique réelle en pourcentage avec les composants majoritaires, C et H, les composants minoritaires, Na et K et l’oxygène obtenu par différence.

Les concentrations des éléments minoritaires Na et K sont alors déterminés en s’appuyant sur les paramètres électroniques obtenus par l’étude des raies de carbone. D’un point de vue combustion le calcium (Ca) n’est pas considéré comme un précurseur de cendre, il est cependant considéré spectroscopiquement car plusieurs raies sont visibles ce qui permet de construire le graphique de Boltzmann avec précision et ainsi vérifier l’hypothèse de l’ETL. Les estimations de la concentration en électron n_e et de la température électronique T_e obtenues par analyse spectrale sont nécessairement plus précises avec des raies intenses et bien définies. Ces deux critères permettent de choisir les longueurs d’onde caractéristiques à traiter et sont reportés dans le tableau 2.

Elément	C		Na		K		Ca		
	λ (nm)	247,85	833,51	588,99	589,59	766,48	769,89	422,67	430,26
A_{ki} (s^{-1})	$2,80 \cdot 10^7$	$3,51 \cdot 10^7$	$6,16 \cdot 10^7$	$6,14 \cdot 10^7$	$3,78 \cdot 10^7$	$3,73 \cdot 10^7$	$2,18 \cdot 10^8$	$1,36 \cdot 10^8$	$6,60 \cdot 10^7$
E_k (eV)	7,68	9,17	2,10	2,10	1,62	1,61	2,93	4,76	5,05
E_i (eV)	2,68	7,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,89	2,93
g_k	3	1	4	2	4	2	3	1	5
g_i	1	3	2	2	2	2	1	3	3

Tableau 2. Propriétés spectrales des raies d’intérêt [11]

Le signal est analysé sur la gamme spectrale 240 nm – 850 nm pour un pellet de bois. Sur cette large gamme spectrale, seuls deux raies du carbone sont visibles et ne pouvant bénéficier d’une lampe à deutérium, seule la raie autour de 833 nm peut être calibrée par notre dispositif. La figure 2 montre la superposition du spectre expérimental et théorique pour cette raie de carbone avec des paramètres électroniques données par MERLIN valant $T_e = 25000$ K, $n_e = 2 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Dans le cadre de ces paramètres électroniques, la raie à 833,51 nm est bien reconstruite mais une raie de carbone ionisé émerge du spectre théorique autour de 834,16 nm. Cette émission à 834,16 nm tend à montrer que les paramètres électroniques du plasma sont légèrement surestimés. Ceci constituera donc une limite haute à la densité électronique et à la température électronique et sera prise comme une donnée fixe dans le reste de cette étude.

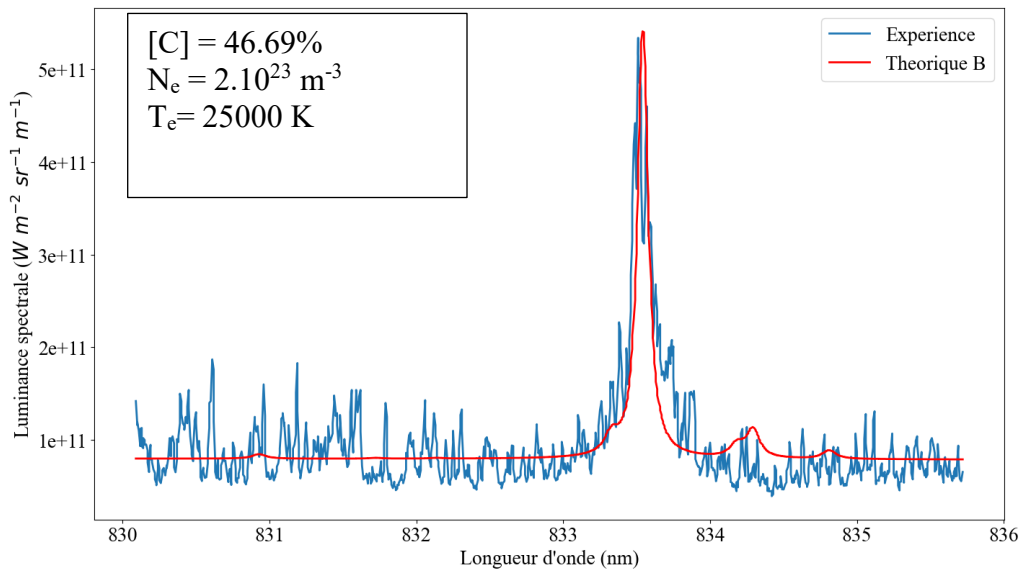


Figure 2. Superposition du spectre expérimental moyen (bleu) et du spectre théorique (rouge) pour C 833 nm

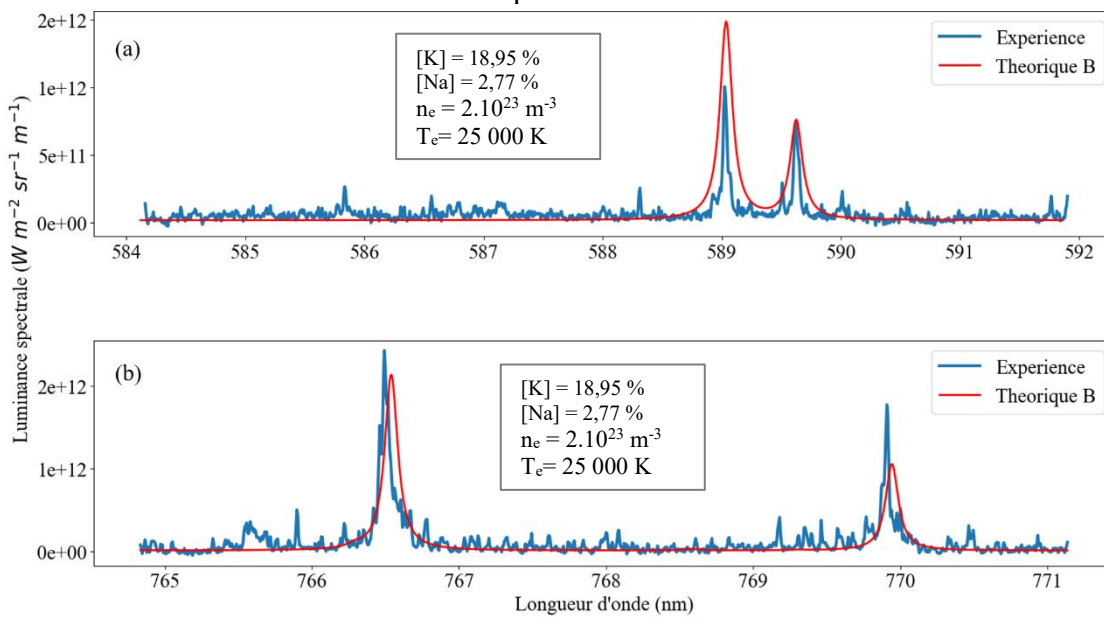


Figure 3. Superposition des spectres théoriques et expérimentaux pour les éléments précurseurs des cendres dans le pellet de bois (a) Na (588,99 - 589,59 nm) et (b) K (766,489 - 769,896 nm)

La figure 3 présente les superpositions des spectres théoriques et expérimentaux des doublets résonant du sodium et du potassium. La composition initiale fixée correspond à la composition B présentée dans le tableau 1 et les paramètres plasma obtenus de l'analyse de la raie de carbone à 833nm. Dans le cas de sodium, il est évident que les paramètres plasma sont surestimés car le spectre théorique ne respecte ni la hauteur ni l'élargissement de la raie expérimental. L'accord est bien meilleur concernant le potassium.

Par ailleurs, il est à noter que le rapport sur la hauteur de signal des raies sur les spectres expérimentaux ne respecte pas le rapport des poids statistiques puisque sur ces deux doublets la raie ayant la longueur d'onde la plus élevée est toujours plus intense que ce qu'elle ne devrait être. Ceci est probablement dû aux différentes fluctuations du niveau de signal des pixels que

ce soit sur le spectre brut ou sur le spectre de calibration. Fort de ce constat, une variation en luminance de quelques pourcents ne peut être significatif sans une analyse statistique.

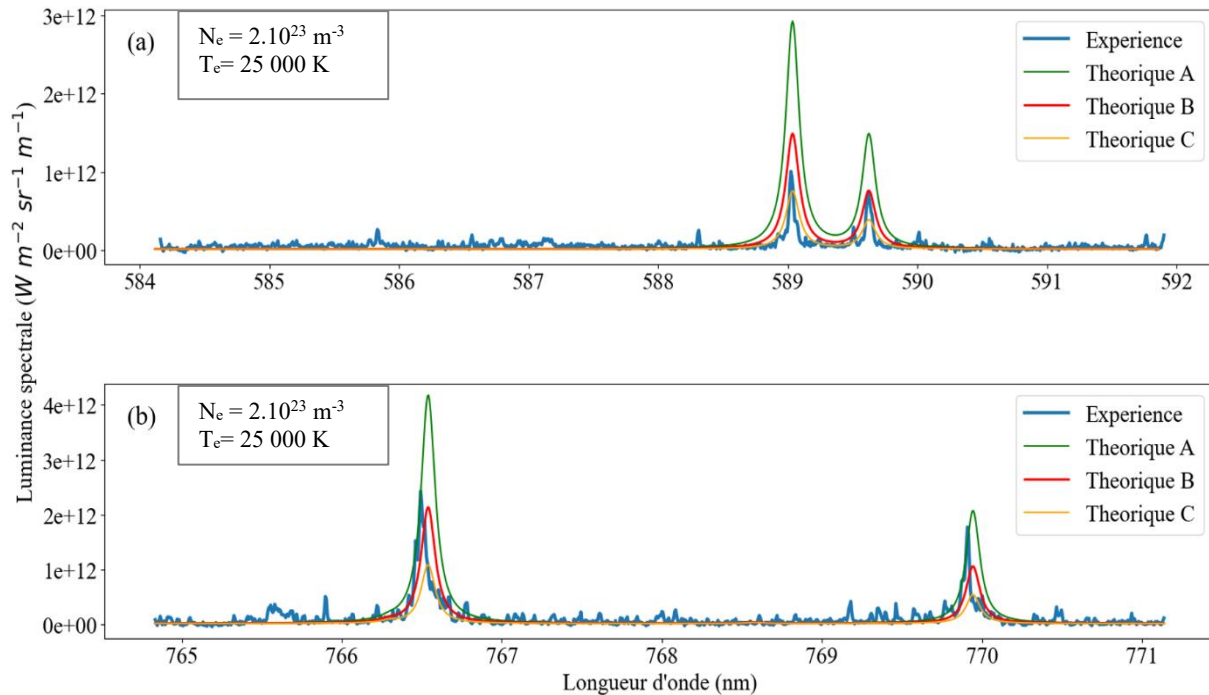


Figure 4. Etude de la sensibilité de la LIBS sur la biomasse vierge

La figure 4 présente l’influence de la concentration en sodium et potassium sur la signature radiative du plasma lorsqu’une cible de pellet de bois est utilisée. Trois spectres théoriques sont représentés pour les trois compositions données dans le tableau 2. De manière transverse, l’augmentation de la concentration provoque une augmentation de la hauteur de signal sans que l’élargissement des raies ne soit modifié. La superposition des spectres théoriques et expérimentaux est encourageant pour une fraction molaire en sodium de 2,77 % et une fraction molaire en potassium de 18,95 %. D’un autre côté, la sensibilité aux fractions molaires vis-à-vis de la luminance est notable et tend à montrer la robustesse de la CF-LIBS.

3. Résultats sur les pastilles de cendres

Comme dans le cadre du pellet de bois, le signal est analysé sur la gamme spectrale 240 nm – 850 nm pour les pastilles de cendres. Les longueurs d’onde plus remarquables complètent le tableau 2. Seule la raie de carbone à 833,51 nm n’est pas observée ici. Dès lors l’utilisation de cette raie pour caractériser le plasma n’est plus possible. Pour identifier les concentrations de K et Na sur les cendres, la concentration moyenne pour le bois décrit par Vassilev *et al.* [14] est considérée afin d’initialiser le calcul itératif mené de manière simultanée sur la composition et le point thermodynamique afin de trouver la meilleure superposition. La figure 5 montre la superposition des spectres théoriques et expérimentaux du doublet résonant du sodium (Na 588,99 nm - Na 589,59 nm) et doublet résonant du potassium (K 766,489 nm - K 769,896 nm) dans les cendres. Le spectre théorique obtenu est le résultat de MERLIN avec $T_e = 31\,000 \text{ K}$, $n_e = 4 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$ et des fractions massiques de 72,82 % pour l’oxygène, 21,12 % pour le calcium, 4,12 % pour le potassium et 1,94 % pour le sodium.

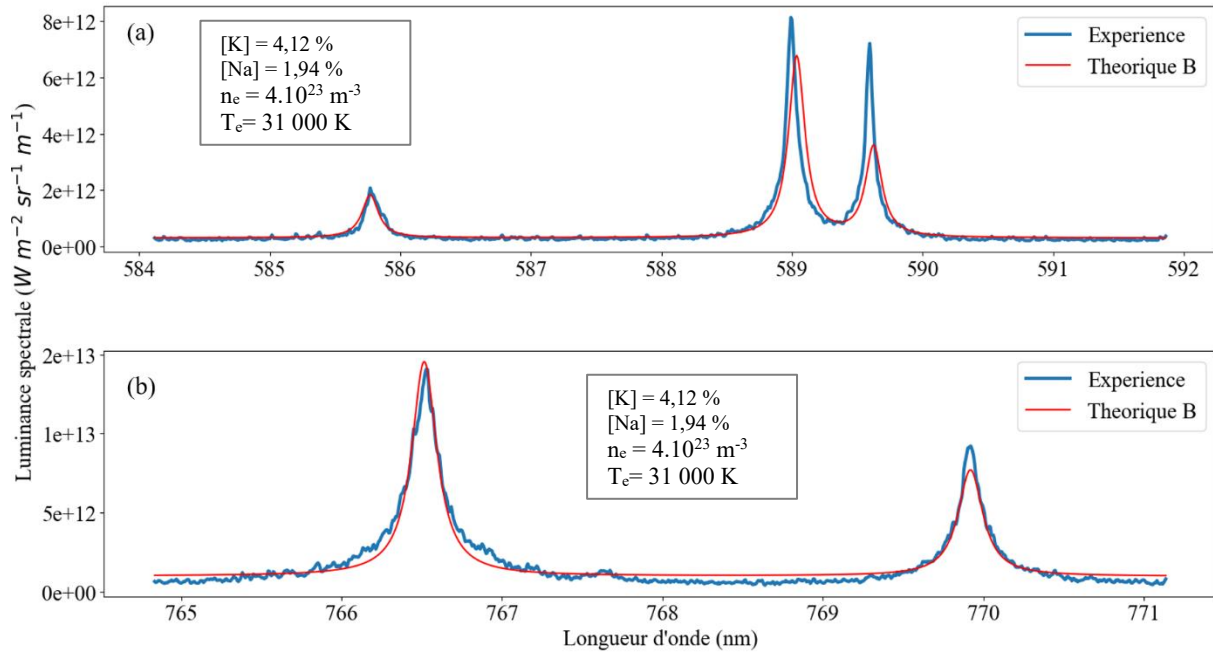


Figure 5. Superposition des spectres théoriques et expérimentaux pour
 (a) Ca (585,74 nm), Na (588,99 - 589,59 nm)
 (b) K (766,489 - 769,896 nm) dans les cendres.

Conclusion

Les travaux présentés dans cet article montrent que la CF-LIBS peut être appliquée à l'identification quantitative des éléments de la biomasse avant et après combustion. Le plasma généré dans ces deux milieux que sont le pellet de bois vierge et la cendre issue de la combustion de ce même pellet atteint après $1,4 \mu s$ une température proche de $30\ 000\ K$ et une densité électronique de l'ordre de $10^{23} m^{-3}$. Les raies de sodium, potassium ont été détectées sur les deux cibles et ont permis de déterminer des fractions massiques comprises entre 2 et 19 %. L'analyse de la raie de carbone à $833,51\ nm$ n'est pas aisée et des travaux complémentaires s'appuyant sur la raie de carbone à $247,85\ nm$ viendront conforter cette étude.

Remerciements

Les auteurs remercient le Ministère de l'Education Supérieure scientifique et Technologie (MESCYT) de la République Dominicaine pour son soutien économique.

Références

- [1] J. Riaz, J. Gibbins, H. Chalmers, (2017), « Ignition and combustion of single particles of coal and biomass », *Fuel*, Vol 202, p. 650-655.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.011>
- [2] K. H. Kim, E. Kabir, S. Kabir, (2015), « A review on the human health impact of airborne particulate matter », *Environment international*, Vol. 74, p. 136-143.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.005>
- [3] S. R. Chandrasekaran, B. K. Sharma, P. K. Hopke, N. Rajagopalan, (2016), « Combustion of Switchgrass in Biomass Home Heating Systems: Emissions and Ash Behavior, *Energy Fuels* », Vol. 30, N°4, p 2958–2967.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02624>
- [4] X. Liu, X. Feng, Y. He, (2019), « Rapid discrimination of the categories of the biomass pellets using laser-induced breakdown spectroscopy », *Renewable Energy*, Vol. 143, P 176-182.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.04.137>
- [5] E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli, V. Palleschi, (2010), « Calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: state of the art Calibration-free », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Vol. 65, N° 1, p. 1-14.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2009.11.006>
- [6] L. G. Blevins, C. R. Shaddix, S. M., Sickafoose, P. M. Walsh, (2003), « Laser-induced breakdown spectroscopy at high temperatures in industrial boilers and furnaces », Vol. 42, N°30, p 6107-6118.
DOI: <https://doi.org/10.1364/AO.42.006107>
- [7] H. Zhao, M. A. Wakil, J. Viljanen, Q. Song, Q. Yao, C. W. Kwong, Z. T. Alwahabi, (2020), « In Situ Measurement of Potassium Release during Biomass Combustion Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Effect of Silicate on Potassium Release », *Energy & Fuels*, Vol. 34, N°3, p. 3262-3271.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03966>
- [8] O. Chansa, Z. Luo, E. G. Eddings, C. Yu, (2021), « Determination of alkali release during oxyfuel co-combustion of biomass and coal using laser-induced breakdown spectroscopy », *Fuel*, Vol. 289, 119658.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119658>
- [9] Angel Alfonso Martinez, (2021), « Etude des émissions polluantes de la combustion de biomasses dans une chaudière à granulés. », Thèse de doctorat Université de Rouen, École doctorale physique, sciences de l'Ingénieur, matériaux, énergie, Saint-Etienne du Rouvray.
- [10] Favre A., Lesage M., Morel V., Bultel A., & Boubert P. (2020, December). International Workshop on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, University of Szeged, Dec 2020, Szeged, Hungary.
<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03065912>
- [11] https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
- [12] <https://www.pa.uky.edu/~peter/newpage/>
- [13] <https://lweb.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html>
- [14] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva, (2010), « An overview of the chemical composition of biomass », *Fuel*, Vol. 89, N°5, p. 913-933.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>