

**Internationale Fachmesse
für die kerntechnische
Industrie**

nuclex 72
CH-4021 Basel/Schweiz
Telephon 061-32 38 50
Telex 62 685 fairs basel

**Foire internationale
des industries
nucléaires**

**International
Nuclear
Industries Fair**

16-21 October 1972
Basel/Switzerland



Copyright by Nuclex

**Fachtagung Nr.
Séance Technique No.
Technical Meeting No.**

8



**Internationale Fachmesse
für die kerntechnische
Industrie**

nuclex 72
CH-4021 Basel/Schweiz
Telephon 061-32 38 50
Telex 62 685 fairs basel

**Foire internationale
des industries
nucléaires**

**International
Nuclear
Industries Fair**

16-21 October 1972
Basel/Switzerland



Copyright by Nuclex

Séance Technique No. 8/1

Application des Traceurs Radioactifs dans le
Domaine du Génie Chimique

R. Margrita

Commissariat à l'Energie Atomique
C.E.N. Grenoble

APPLICATION DES TRACEURS RADIOACTIFS
DANS LE DOMAINE DU GENIE CHIMIQUE

R. MARGRITA

R E S U M E

L'utilisation des traceurs radioactifs dans le domaine du génie chimique permet une meilleure connaissance de l'écoulement des fluides dans les réacteurs industriels.

Une première classe d'applications dites "classiques", ayant pour objet principal la détermination des caractéristiques essentielles des circuits, est maintenant objet de routine en France. On peut citer, à ce propos, les mesures de débits, de volume, de débits de fuite sur échangeur de chaleur, les mesures d'interfaces.

Le développement de la méthodologie du traceur et les possibilités de traitement du signal offerts par les ordinateurs ont permis d'exploiter au mieux les informations données par l'utilisation des traceurs radioactifs. La réponse impulsionnelle ou distribution des temps de séjour des phases en présence, obtenue par marquage avec un radiotraceur, est une source d'informations permettant de multiples investigations.

Ces informations :

- peuvent être utilisées d'une manière simple pour définir, par exemple, des anomalies de fonctionnement : volume mort, court-circuit ;
- permettent, par ajustement d'un modèle mathématique, d'identifier le mode d'écoulement de la matière et de déterminer les paramètres caractéristiques de l'écoulement ;

- peuvent être exploitées pour des problèmes de régulation (substances en suspension ou en solution), ou bien en relation avec la cinétique chimique de la réaction.

Des exemples illustrent ces différents types d'applications.

APPLICATION DES TRACEURS RADIOACTIFS
DANS LE DOMAINE DU GENIE CHIMIQUE

R. MARGRITA

Le Génie chimique, dont l'objet est la mise en oeuvre des réactions chimiques, en plus de la cinétique, fait appel à des disciplines tels que les transferts de masse, de chaleur et de quantité de mouvement.

Dans le cas des transferts de masse, l'étude de l'hydrodynamique des fluides, c'est-à-dire la manière dont s'écoulent les fluides dans les réacteurs, peut être approchée par les méthodes de traceurs. Le marquage d'une tranche de fluide, accompagné de sa détection en différents points du réacteur, apporte, en effet, une solution à ces problèmes. En particulier, le traceur radioactif possède des particularités propres qui rendent possible ce type d'investigation.

Cette présente communication expose les méthodes utilisées, rappelle les propriétés technologiques des traceurs radioactifs et donnent des exemples d'applications.

1. METHODOLOGIE DU TRACEUR

On se propose d'individualiser une tranche de fluide à l'aide d'un traceur pour connaître son mode d'écoulement dans un réacteur.

1.1. Injection et détection idéale

Ce marquage doit répondre à plusieurs conditions. Tout d'abord, le traceur utilisé doit être spécifique de la phase à étudier ; de plus, l'injection doit être réalisée de telle sorte que la quantité de traceur injecté soit proportionnelle au débit local de matière. Si l'écoule-

ment est turbulent, cette éventualité ne présente de difficulté. Si, au contraire, le champ de vitesse dans la canalisation d'entrée du fluide dans le réacteur est non uniforme, l'injection de traceur doit être pondérée. Dans le cas d'un fleuve, par exemple, qui peut être considéré comme un réacteur de grande taille, l'injection est effectuée en plusieurs points d'une section transversale et les quantités de traceur injectées sont proportionnelles aux débits locaux. Si cette injection est réalisée, en un temps bref, la courbe de restitution du traceur à la sortie du réacteur sera la Distribution des Temps de Séjour ou réponse impulsionnelle du système. Cette Distribution des Temps de Séjour doit également être obtenue en pondérant les distributions de temps de séjour de chacun des filets de courant par leur débit. Si l'écoulement est turbulent, tous les filets ont même vitesse, et cette condition est facilement réalisable. Il n'en est pas de même en régime laminaire.

1.2. Opérations mathématiques

Ces conditions idéales d'injection et de détection étant établies, nous allons rappeler certaines propriétés relatives à ces méthodes de traceur.

- Intégrale de convolution :

Soient $e(t)$ et $s(t)$ les concentrations en traceur observées à l'entrée et à la sortie d'un réacteur, dont la réponse impulsionnelle $h(t)$ a été déterminée par injection instantanée de traceur. Ces 3 grandeurs ne sont pas indépendantes, mais sont liées par une intégrale dite de convolution

$$s(t) = \int_0^t e(u) h(t-u) du$$

En particulier, si $e(t)$ est constant dans le temps (injection échelon), la sortie $s(t)$ est appelée réponse indicielle et est égale à l'intégrale de la réponse impulsionnelle obtenue par injection instantanée.

Cette propriété de convolution est fondamentale dans la méthodologie des traceurs. Considérons, par exemple, le cas d'une batterie de réacteurs, dont on veut déterminer la réponse impulsionnelle totale. Pour des raisons techniques (quantité de traceur à mettre en oeuvre) il se peut que, suite à une injection dans le premier réacteur, le signal observé au dernier réacteur soit trop faible pour être enregistré. Dans ce cas, on détermine la réponse impulsionnelle de chacun des réacteurs $h_1(t)$, $h_2(t)$... $h_n(t)$ par injection individuelle de traceur. Les opérations de convolution permettent alors de prévoir les concentrations à la sortie du 2ème. 3ème... n^{ème} réacteur.

L'opération inverse dite de déconvolution, qui consiste à déterminer $h(t)$ à partir de $e(t)$ et $s(t)$, présente un grand intérêt pratique, mais a l'inconvénient d'être, du point de vue mathématique, difficile de mise en oeuvre. Supposons, par exemple, que, pour des raisons technologiques, une injection ne soit pas possible à l'entrée d'un réacteur, dont on veut déterminer la réponse impulsionnelle. Une injection de traceur dans un réacteur amont donnera à l'entrée de ce réacteur une courbe concentration-temps $e(t)$ suivie d'une courbe $s(t)$ à la sortie. La connaissance de $e(t)$ et $s(t)$ permet alors d'accéder à $h(t)$ réponse impulsionnelle cherchée.

- Equation intégrale :

Dans les systèmes bouclés, il arrive que le traceur revienne dans le réacteur avant que toute la quantité injectée en soit sortie. La réponse impulsionnelle est alors perturbée par cette recirculation. La méthode pour trouver $h(t)$ consiste alors à résoudre une équation du type intégrale de la forme ci-après :

$$s(t) = \frac{A}{Q} h(t) + \alpha \int_0^t e(u) h(t-u) du$$

où $e(t)$ est le signal observé à l'entrée du réacteur, $s(t)$ le signal à la sortie, A l'activité injectée,

Q le débit de matière, et α la fraction de matière qui est recirculée à l'entrée du réacteur.

1.3. Modèles d'écoulement

Ces points fondamentaux de la méthode des traceurs étant rappelés, les réponses impulsionnelles ou Distributions des Temps de séjour obtenues peuvent, dans certains cas, être composées à des modèles mathématiques d'écoulement de la matière. Ces modèles sont très variés, et nous allons décrire quelques uns d'entre eux.

- Réacteur-piston :

Le fluide avance en bloc (comme un piston dans un cylindre) en tranches parallèles n'échangeant pas de matière entre elles. La réponse impulsionnelle est $\delta(t-\varphi)$ δ fonction de Dirac et φ temps de séjour égal au volume du réacteur divisé par le débit.

- Réacteur piston-diffusion :

Si l'on veut rendre compte que les tranches parallèles échangent de la matière, on introduit alors un coefficient de dispersion axiale et on définit alors un modèle dit "piston-diffusion" caractérisé par un nombre adimensionnel dit nombre de Peclet égal à $P = \frac{uL}{D}$ u vitesse, L longueur, D coefficient de dispersion.

- Mélangeur parfait :

Un réacteur est dit "mélangeur parfait" si le fluide entrant se mélange instantanément et uniformément au fluide se trouvant dans le corps du réacteur. La réponse impulsionnelle est alors

$$h(t) = \frac{1}{\varphi} \exp - \frac{t}{\varphi}$$

On peut perfectionner ces modèles simples. Par exemple, dans le modèle piston-diffusion, on peut introduire une zone stagnante échangeant de la matière avec la zone circulante. Le modèle est alors décrit par 3 paramètres. Les modèles piston-mélangeur parfait peuvent être associés entre eux en parallèle ou en série pour constituer des

modèles composites.

Les réponses impulsionnelles expérimentales sont alors identifiées à ces modèles par des opérations mathématiques d'optimisation.

2. TECHNOLOGIE DU TRACEUR RADIOACTIF

La mise en oeuvre de ces méthodes est rendue possible par les propriétés particulières que possède le traceur radioactif et que nous allons rappeler dans ce chapitre.

- Choix du traceur

Dans le choix d'un traceur, la condition essentielle est que celui-ci marque d'une manière spécifique une tranche de fluide. Le traçage idéal consiste alors à utiliser un isotope radioactif identique à celui du milieu à marquer et sous la même forme chimique. Si cela n'est pas possible, on choisira un traceur de nature différente, de telle sorte qu'il aura un comportement dynamique, chimique ou physico-chimique identique à celui du corps à marquer. Ceci conduit parfois à réaliser en laboratoire des essais, dont l'objet est de montrer que le traceur proposé répond à ces conditions. Un changement de phase est, par exemple, souvent facile à mettre en évidence. Supposons qu'on se propose de marquer la pâte d'un four à ciment avec un sel de sodium. Il importe que ce sel ne se décompose pas sous l'effet de la chaleur (ce qui aurait pour effet de libérer du sodium volatil). Cet impératif conduit alors à choisir comme sel de sodium le métasilicate.

Le traceur peut être utilisé sous plusieurs formes.

Pour marquer des formes composées telles que les matières pulvérulentes, plusieurs techniques permettent d'arriver au résultat.

L'irradiation directe dans un flux de neutrons de la poudre à marquer donne naissance à des isotopes radioactifs d'éléments souvent présents à l'état de traces

et présentant des sections efficaces d'activation élevées. Par cette méthode, ont pu être marqués en Lanthane 140 (période 40 heures) des grains de catalyseur pour suivre leur déplacement dans un réacteur. Le sodium se présente souvent à l'état de trace dans les corps, ce qui permet leur activation.

Le dépôt superficiel d'une matière radioactive est également une méthode employée. Des grains de P.V.C. ont été marqués de cette manière par dépôt superficiel d'Or 198 (période 2,7 jours) après traitement préalable. Le marquage peut également être réalisé par imprégnation d'une substance radioactive.

Si la substance à marquer se présente sous la forme de blocs assez gros, on peut inclure le traceur à l'intérieur de la substance. On a pu, par exemple, introduire à l'intérieur de chaque copeau de bois un fil d'or radioactif pour les individualiser et déterminer leur temps de séjour dans un lessiveur producteur de pâte à papier.

Cette vue générale montre que les substances, sous leurs formes les plus variées : gaz, liquides, solides, peuvent être marquées par un traceur radioactif. Les traceurs les plus souvent utilisés sur les installations industrielles sont Na 24, Br 82, I 131, Au 198, Cu 64, La 140, As 76, Ba 131, etc..., ainsi que A 41 et Kr 85 pour les gaz.

- Mise en oeuvre

Une propriété fondamentale du traceur radioactif est la possibilité de pouvoir être mesuré à travers les parois. Pour cela, on doit choisir un traceur émetteur γ ; les traceurs ci-dessus présentent cette particularité. Ceci n'exclut pas l'utilisation de traceurs émetteurs β^- tels que le Tritium, Soufre 35, Calcium 45 ou Phosphore 32. Mais l'utilisation de tels radioéléments nécessitent des prélèvements qu'il est parfois difficile de faire si le réacteur, par exemple, est sous pression et en température, et si, de plus, le phéno-

mène à analyser est rapide. D'autre part, les activités utilisées sont disponibles sous de faible volume (quelques millilitres), et ces faibles quantités injectées ne conduisent pas à des perturbations dans l'écoulement des fluides.

La mise en oeuvre des traceurs : manutention-injection sont réalisées avec des dispositifs spéciaux parfaitement au point, qui permettent de réduire au minimum l'irradiation du personnel. Par exemple, l'injection sous pression de fluide est réalisée par un dispositif pneumatique : jet d'air comprimé introduisant le traceur dans le réacteur par l'intermédiaire d'un fluide porteur. L'injection de gaz sous pression est réalisée par rupture de l'ampoule dans un courant d'azote. Ces injections sont en général instantanées, mais peuvent être réalisées à débit constant dans certains cas.

La détection dans le cas d'émetteurs γ est réalisée en continu à travers les parois par des détecteurs à scintillation constitués d'un cristal scintillant associé à un tube photomultiplicateur d'électrons. Ces détecteurs peuvent être refroidis par une circulation d'eau si les conditions l'imposent : par exemple, détection le long d'un four à ciment. Dans certains cas favorables ces détecteurs, se présentant extérieurement sous la forme d'un cylindre de diamètre 10 cm et de longueur 50 cm, peuvent être immergés au sein du réacteur. De tels ensembles permettent de réaliser en usine des mesures de concentration avec une précision relative voisine de 1 %. Ces capteurs sont associés à des ensembles électroniques suivis d'enregistreurs potentiométriques. Un enregistrement magnétique est également utilisé pour pouvoir restituer l'information enregistrée avec le maximum de précision et à la vitesse de déroulement désirée. Cet appareillage est particulièrement intéressant dans le cas de phénomène rapide. Ces informations obtenues sont ensuite traitées au laboratoire. Les données expérimentales enregistrées sont alors digita-

lisées sur carte perforée pour être mises sous une forme compatible avec les entrées de l'ordinateur.

- Conditions de sécurité

Le mot 'radioactif' ne doit pas être un frein à l'utilisation de ces méthodes par la crainte qu'il peut inspirer à des personnes mal informées. Toutes ces opérations utilisant un traceur radioactif se déroulent dans des conditions de sécurité parfaites. En règle générale, les traceurs utilisés sont des radioéléments de courte période : quelques heures ou quelques jours. Ces courtes périodes assurent ainsi une autodécontamination naturelle des fluides marqués par la décroissance radioactive naturelle. Ceci n'exclut pas, toutefois, l'utilisation de période plus longue tel que le tritium pour certaines molécules organiques par exemple.

D'autre part, les risques d'irradiation du personnel évoluant autour des appareils sont négligeables. En effet, les activités mises en oeuvre sont, en général, faibles : au maximum quelques dizaines de millicuries ; de plus, la dilution de cette activité, la protection naturelle réalisée par les enceintes des réacteurs et la matière marquée limitent très largement ces risques d'irradiation. D'une manière générale, les essais de traceur dans le milieu industriel sont soumis à une autorisation de la Commission Interministérielle des Radioéléments, après examen du dossier qui lui est transmis. Cette disposition heureuse garantit à l'industriel que les normes de sécurité sont respectées. Les risques sont soigneusement évalués et la concentration en traceur des matières pouvant être ingérées ou inhalées est composée aux normes en vigueur.

3. EXEMPLES D'APPLICATIONS

3.1. Applications du premier type

Cette première classe d'applications dites classiques a pour objet principal la détermination des paramètres élémentaires des circuits. Ces applications sont d'une mise en oeuvre simple et ne conduisent pas à un traitement mathématique particulier. On peut citer dans cette classe les mesures de débit, de volume, de fuites sur échangeurs.

- Mesures de débit :

Ces mesures sont instantanées et ne sont pas utilisables d'une manière permanente. On les applique principalement dans les études de circuits avec dérivation ou pour l'étalonnage d'appareils classiques de mesure. Cette éventualité se présentant sur de nombreux circuits industriels. A titre complémentaire, on peut citer les mesures de débits de torche ou de cheminée, applications fréquentes dans l'industrie pétrolière. De même, des mesures de ce type ont été réalisées pour déterminer le débit d'air sur les circuits d'alimentation d'un brûleur installé dans un four à chaux, permettant ainsi de remédier à certaines anomalies de fonctionnement. Le circuit tubulaire des échangeurs de chaleur (sur les réacteurs nucléaires par exemple) peut être contrôlé par cette méthode. Les débits des effluents industriels circulant dans des canaux sont mesurables par ces méthodes, en vue d'étalonner des seuils jaugeurs.

Suivant les cas, deux méthodes sont utilisées pour résoudre ces problèmes :

- ~ Méthode des deux pics utilisée dans les canalisations de géométrie connue.
- ~ Méthode dilution ; avec ses deux variantes :
intégration ou injection à débit constant.

- Mesures de volume :

La mesure d'un volume immobilisé dans une installation est déterminée par la méthode de dilution. Cette méthode consiste à injecter une activité A et à mesurer après homogénéisation la concentration résultante, ce qui permet d'accéder au volume dans lequel s'est dilué le traceur. On peut, par exemple, par ce procédé, déterminer la masse de mercure immobilisée dans les cellules à cathode mobile électrolysant du Chlorure de Sodium. Ces mesures peuvent être réalisées avec une précision de l'ordre de 5 ‰, et leur intérêt économique est manifeste pour gérer au mieux la masse de mercure immobilisée. Le traceur utilisé est, dans ce cas, le mercure naturel irradié Hg 197^m et 197, de période 24 et 64 heures. La masse d'aluminium, produite au cours du temps dans une cellule d'électrolyse d'alumine, a pu être suivie par des mesures de concentration au cours du temps, le traceur étant l'Or 198 (période 2,7 jours).

- Mesure de fuites sur échangeurs

Les expériences de détermination de fuites peuvent être qualitatives ou quantitatives. Dans le premier cas, il s'agit seulement de montrer qu'il existe une fuite entre deux milieux ; la réponse est donnée en marquant le fluide du premier milieu et en montrant l'apparition du traceur dans le second milieu.

Si l'on veut réaliser des mesures quantitatives, c'est-à-dire mesurer le débit de fuite, on doit alors faire un bilan de traceur. Considérons l'exemple suivant : détermination de fuite sur un circuit d'eau assurant le réchauffage d'un malaxeur. Ce débit de réchauffage est de quelques dizaines de m³/heure, et la fuite à mettre en évidence est voisine de quelques litres/heure. Une injection de traceur a été effectuée sur ce circuit, et l'activité due à la fuite a été mesurée sur la matière du malaxeur par prélèvement, ce qui a permis de déterminer le taux de fuite. Ce problème a pu être résolu avec quelques dizaines de millicuries de Sodium 24.

Parmi ces applications classiques, on peut encore citer les dosages par radiotraceur. Dans certains cas, un élément est difficilement dosable dans un certain milieu par les voies de l'analyse chimique. La méthode consiste alors à utiliser un traceur radioactif ayant la même forme chimique que l'élément à doser, et à effectuer des dosages radioactifs sur les différents effluents. La mesure radioactive peut, en effet, être réalisée avec sensibilité et précision dans des milieux divers. L'injection du traceur est alors instantanée ou continue suivant les cas, et cette méthode conduit à des prélèvements. Signalons, dans cet esprit, le dosage des impuretés dans la métallurgie du zinc.

2.2. Applications du deuxième type

Les applications de cette classe sont essentiellement basées sur l'obtention de la distribution des temps de séjour et l'analyse de l'information que contient cette donnée expérimentale. Ce type d'applications a été rendu possible par le développement de la méthodologie du traceur et par les possibilités de traitement du signal offertes par les ordinateurs.

La réponse impulsionnelle ou Distribution des Temps de Séjour, obtenue par injection instantanée de traceur, est une source d'informations permettant de multiples investigations.

- Ces informations peuvent être utilisées d'une manière simple pour définir des anomalies de fonctionnement tel que volume mort ou court-circuit.

Le temps moyen de séjour de la matière, dans un appareil de volume V , parcouru par un débit Q , est par définition $\varphi = V/Q$. On montre que cette expression est égale au centre de gravité \bar{t} de la distribution des temps de séjour obtenue lors d'une expérience de traçage. Si \bar{t} est inférieur à φ , on en déduit alors l'existence de volume mort, et leur importance peut être chiffrée.

A l'inverse, on peut mettre en évidence des courts-circuits, c'est-à-dire l'existence de débits de fluide circulant rapidement dans le réacteur. Dans ce cas, à la suite d'une injection instantanée de traceur, la distribution des temps de séjour présente un pic qui se superpose à la réponse principale. Le rapport de la surface sous ce pic de court-circuit à la surface totale de la courbe obtenue donne le taux de court-circuit, c'est-à-dire la fraction de fluide du débit d'entrée qu'on retrouve immédiatement à la sortie. De nombreuses applications ont été réalisées dans cet esprit : vérification de l'existence ou non d'anomalies de fonctionnement. Par exemple, l'écoulement des fluides dans un décomposeur d'aluminate de sodium de volume 1000 m^3 parcouru par un débit de quelques centaines de m^3/heure , a été étudié par cette méthode ; le traceur était du Brome 82 sous forme de bromure d'ammonium ; on a pu montrer que le taux de court-circuit était inférieur à 1,5 %, que le temps de mélange initial était de l'ordre de 5 minutes pour un temps de passage de quelques heures. Le décomposeur a pu alors être assimilé à un mélangeur parfait. Dans d'autres cas, des essais ont été réalisés en marquant respectivement les deux phases : solide et liquide.

- Ces informations résultant de la distribution des temps de séjour peuvent être utilisées d'une manière plus approfondie. On peut, en effet, ajuster la courbe expérimentale à un modèle mathématique d'écoulement ; cette identification prouve la validité du modèle choisi et permet alors de déterminer les paramètres caractéristiques de l'écoulement. L'exemple ci-après illustrera cette possibilité :

L'appareil, sujet de l'étude, est un échangeur de chaleur à contact direct entre deux fluides non miscibles. Cet échangeur de chaleur, fonctionnant en cristalliseur, comprend deux phases circulant dans une colonne à contre-courant ; la phase 1, dite continue, est chaude

et constituée de Tétrachlorure de Carbone saturé en Benzophénone. La phase 2, dite dispersée, est une phase aqueuse froide qui monte dans la colonne sous forme de gouttes à contre-courant de la phase organique. Ce refroidissement entraîne une cristallisation de la Benzophénone qui est recueillie en tête de colonne. En adoptant un modèle d'écoulement des fluides du type piston-diffusion, cet appareil peut être décrit par 3 nombres adimensionnels : les nombres de Peclet P_1 et P_2 des 2 phases, et N nombre d'unité de transfert. Il s'agit de savoir si le modèle mathématique adopté décrit convenablement la réalité et de déterminer ces 3 nombres adimensionnels. Pour cela, on peut mesurer les profils de température le long de la colonne et optimiser ces valeurs expérimentales aux équations posées. Cette démarche présente des difficultés : incertitude due à l'optimisation sur 3 paramètres et difficulté expérimentale pour mesurer la température des gouttes de phase dispersée. La méthode des traceurs permet alors d'accéder directement à la mesure des deux nombres de Peclet caractéristiques des deux phases. La phase organique a été marquée à l'Iode 131 sous forme de Trioléine, et la phase aqueuse au Brome 82. On a vérifié que ces traceurs étaient spécifiques de chaque phase. Les calculs effectués sur les enregistrements ont montré que le modèle d'écoulement choisi représentait convenablement la réalité, et on a pu déterminer les deux nombres de Peclet P_1 et P_2 .

Dans d'autres cas, la distribution des temps de séjour peut être identifiée à des modèles composites. Ces modèles composites résultent de réacteurs piston, piston-diffusion ou mélangeur parfait, associés en parallèle ou en série pour rendre compte de l'écoulement dans le réacteur.

- Les informations résultant d'opérations de traçage peuvent être, d'une manière plus générale, utilisées pour les problèmes de régulation et prévision de conversion