

## **Radiotracertechnik - eine Möglichkeit zur probenahmefreien Prozessanalyse**

T. Jentsch, Fraunhofer-IZFP, Institutsteil Dresden  
V. Melov, Fraunhofer-IZFP, Saarbrücken

### Zusammenfassung

Anhand ausgewählter Beispiele werden Möglichkeiten und Grenzen der Radiotracertechnik zur Analyse von Stofftransportprozessen vorgestellt. Dabei wird auch auf neue Anwendungen und Trends, wie die dreidimensionale Verfolgung eines Einzelpartikels (CARPT), die Überprüfung von CFD-Simulationsrechnungen sowie die Ermittlung der Tracerverteilung innerhalb von Apparatequerschnitten (Emissionstomographie), eingegangen.

### Einführung

Tracer, das sind Substanzen zur temporären Markierung eines Stoffes oder Stoffstroms, spielen bei der Untersuchung von Stofftransportvorgängen nach wie vor eine große Rolle. In kontinuierlich betriebenen Systemen stellen sie die einzige Möglichkeit dar, die für eine optimale Prozessführung so wichtige Größe Verweilzeit sowie deren Verteilung experimentell zu ermitteln. Mit konventionellen Tracern, wie beispielsweise Farbstoffen oder Salzen, gelingt ihre Erfassung in der Regel nur integral für einen gesamten Apparat oder eine gesamte Anlage, da ihr Nachweis an Probenahmen gebunden ist.

Der Einsatz von kurzlebigen, Gamma-Strahlung emittierenden Stoffen (sog. Radiotracern) hat gegenüber konventionellen Tracern folgende Vorteile:

- Die Messsignale können berührungslos und ohne Probenahme an unterschiedlichen Positionen einer Anlage - auch durch Behälterumschließungen hindurch - gewonnen werden.
- Wegen der extrem hohen Messempfindlichkeit müssen nur geringste Tracermengen zugegeben werden, die die stationären Prozessbedingungen praktisch nicht beeinflussen.
- Die Kurzlebigkeit des eingesetzten Radionuklids und die geringe Tracermenge (< 1 mg !) garantieren die uneingeschränkte Weiterverwendung des Produkts (keine Fehlcharge !).
- Bei elementspezifischer Markierung, d.h. bei Verwendung eines Isotops des betreffenden Elements, lassen sich auch Prozesse mit Phasenübergang verfolgen.

Technische Anwendungen der Radiotracertechnik lassen sich im Allgemeinen einem der folgenden drei Schwerpunkte zuordnen:

1. Bestimmung von Eindringtiefe und Transportkinetik ausgewählter Substanzen in Feststoffen, Schüttungen, etc.,
2. Verfolgung ausgewählter Substanzen in kontinuierlich arbeitenden Systemen und Prozessen,
3. Bestimmung der örtlichen Verteilung einer markierten Substanz im Querschnitt eines Apparates.

Zur Veranschaulichung von Möglichkeiten und Grenzen der Radiotracertechnik werden im Folgenden zu jedem der genannten Schwerpunkte Anwendungsbeispiele vorgestellt.

## Bestimmung von Eindringtiefe und Transportkinetik ausgewählter Substanzen in Feststoffen, Schüttungen, etc.

Im Zusammenhang mit der Bestimmung von Eindringtiefe und Transportkinetik ausgewählter Substanzen in Feststoffen, Schüttungen, etc. wurden von den Autoren Radiotracer beispielsweise zur

- Ermittlung der Eindringtiefe von NaCl-Lösung in eine Bentonitschüttung unter hohen Drücken,
- Bewertung des Eindringverhaltens von gelösten Salzen in Baustoffe oder
- Untersuchung des Transportverhaltens organischer Kontaminanten bei der elektrochemischen Bodensanierung

eingesetzt. So bietet die in Abb. 1 gezeigte Labor-Versuchsapparatur die Möglichkeit, Transportrichtung und -geschwindigkeit von zuvor entsprechend markierten Kontaminanten im Boden ohne störende Probenahmen zu ermitteln. Auf diese Weise lassen sich im Vorfeld von Sanierungsmaßnahmen nicht nur Eignung und Dauer des gewählten Sanierungsverfahrens bewerten sondern auch gezielte Optimierungen der Verfahrensparameter vornehmen.



Abb. 1: Fotografie der Versuchsanordnung zur Untersuchung von Transportrichtung und -geschwindigkeit temporär radioaktiv markierter Kontaminanten in Vorbereitung einer elektrochemischen Bodensanierung

Die Versuchsanordnung gestattet die gleichzeitige, aber dennoch voneinander unabhängige Untersuchung von vier Versuchsgefäßen. Das bedeutet, dass entweder vier Bodenproben oder der Einfluss von vier Verfahrensparametern simultan untersucht werden können. Die Gefäße sind auf einer Konstruktion aus Aluminiumprofilen platziert, so dass diese mit Hilfe einer elektromotorisch betriebenen Lineareinheit unter den kollimierten und abgeschirmten NaI(Tl)-Szintillations-Strahlungsdetektoren hin- und herbewegt werden können.

Die Abb. 2 und 3 enthalten exemplarisch Ergebnisse von Untersuchungen zum Verhalten von Bromphenol in Böden unter dem Einfluss elektrischer Felder. Zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit wurde dem Boden wässrige  $\text{NaCO}_3$ -Lösung zugeführt, so dass über den gesamten Versuchszeitraum ein pH-Wert zwischen 10 bis 11 vorherrschte.

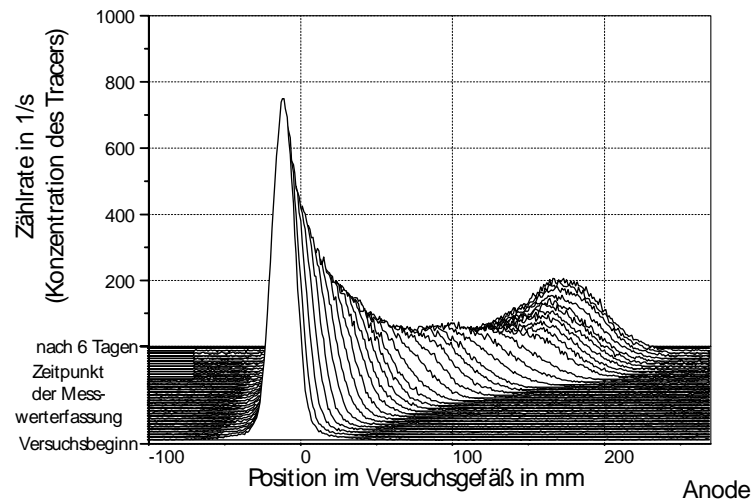


Abb. 2: Darstellung der gemessenen und kernphysikalisch korrigierten Zählraten über der Position im Versuchsgefäß bei der Untersuchung der Wanderung von Bromphenol **in Sandboden** unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes ( $I/A = 1 \text{ mA/cm}^2$ )

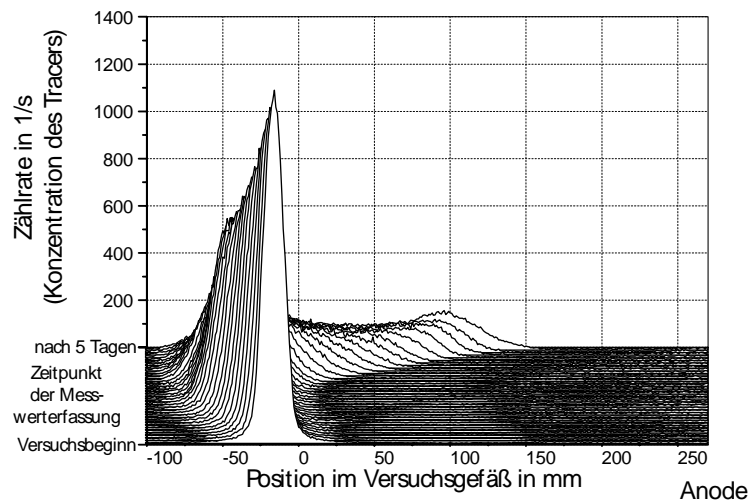


Abb. 3: Darstellung der gemessenen und kernphysikalisch korrigierten Zählraten über der Position im Versuchsgefäß bei der Untersuchung der Wanderung von Bromphenol **in tonhaltigem Sandboden** (2 % Tonanteil) unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes ( $I/A = 1 \text{ mA/cm}^2$ )

Erwartungsgemäß erfolgte der Transport der Bromphenolat-Ionen in reinem Sandboden ausschließlich in Anodenrichtung (Abb. 2). Im Sandboden mit 2%igem Tonanteil hingegen bewegten sich die Ionen zunächst in Kathodenrichtung, bevor der erwartete Transport zur Anode einsetzte (Abb. 3). Offenbar verstärkt der Tonanteil den elektroosmotischen Wassertransport derart, dass dieser zunächst einen stärkeren Einfluss auf den Ionentransport ausübt als die Elektromigration. Mit zunehmender Ausbildung des endgültigen axialen Feuchteprofils kommt der Wassertransport mehr und mehr zum Erliegen, so dass ab einem bestimmten Zeitpunkt der Einfluss der Elektromigration überwiegt.

## Verfolgung ausgewählter Substanzen in kontinuierlich arbeitenden Systemen und Prozessen

Bei den meisten Anwendungsbeispielen, die dem Schwerpunkt der Verfolgung ausgewählter Substanzen in kontinuierlich arbeitenden Systemen und Prozessen zugeordnet werden können, handelt es sich um die in Abb. 4 prinzipiell dargestellte messtechnische Erfassung der Verweilzeitverteilungen von Stoffen während ihrer Behandlung in Anlagen der stoffwandelnden Industrie.

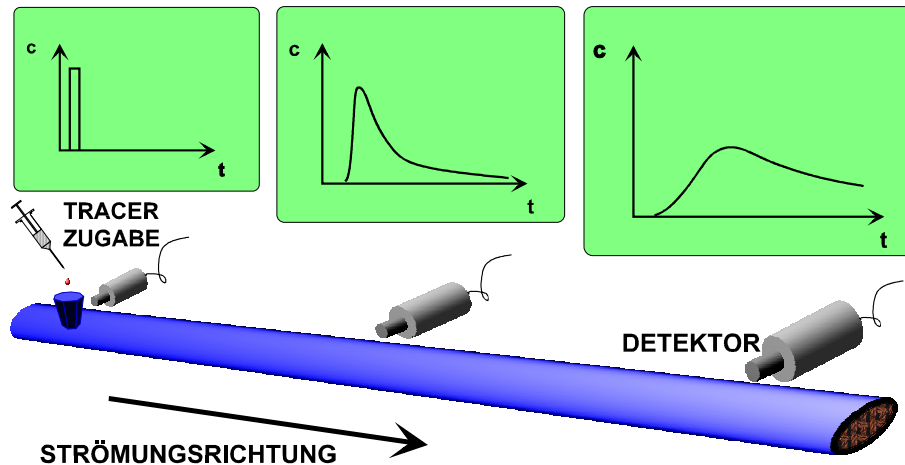


Abb. 4: Prinzip einer Verweilzeitmessung mit einem radioaktiven Tracer

Das Prinzip einer Verweilzeitmessung besteht darin, dass ein Teil des zu untersuchenden Stoffstroms markiert wird. Die Markierung ist dabei so auszuführen, dass sowohl die wesentlichen Eigenschaften des Stoffes als auch der Prozess nicht beeinflusst werden. Das gelingt meist nur durch den Einsatz von kurzlebigen radioaktiven Stoffen als Tracer, **da die Kernstrahlungsmesstechnik eine so hohe Nachweisempfindlichkeit besitzt, dass nur geringste Tracermengen zur Markierung (i.d.R. deutlich weniger als 1 mg) erforderlich sind.** Im Gegensatz zu anderen Markierungssubstanzen wird damit eine Beeinflussung der stationären Prozessbedingungen praktisch ausgeschlossen. Die Messung der Verweilzeitverteilung erfolgt dann durch Erfassung der zeitlichen Verläufe der Tracerkonzentration an den interessierenden Positionen der Anlage. Beim Einsatz von Gamma-Strahlung emittierenden Tracern kann diese Erfassung ohne Probenahmen berührungslos durch Anlagen- und Behälterwände hindurch erfolgen. Wird der Tracer zudem nadelimpulsförmig (als Dirac-Impuls) zugegeben, so können die erfassten Antwortfunktionen, gegebenenfalls nach entsprechender Normierung, sofort als Gewichtsfunktion /1/ oder Verweilzeitverteilungsfunktion /2/ interpretiert werden. Bei Einsatz kurzlebiger radioaktiver Stoffe als Tracer, d. h. Isotopen mit Halbwertszeiten von einigen Stunden bis zu wenigen Tagen entsteht keinerlei Sonderabfall. Im Gegenteil, durch die geringe Tracerzugabemenge kann das markierte Produkt - gegebenenfalls nach einer kurzzeitigen Zwischenlagerung - ohne Einschränkungen weiterverwendet werden, es wird also nicht einmal eine Fehlcharge erzeugt.

Aus der Vielzahl der Anwendungen von Radiotracern zur Verweilzeitanalyse seien hier beispielhaft die folgenden genannt:

- Bestimmung der Mindeststerilisationszeit in Anlagen zur Tierkörperbeseitigung /3/,

- Messungen der Feststoffverweilzeitverteilungen in einer Anlage zur Hausmüllpyrolyse /4/,
- Messungen der Gasverweilzeit in einem HP-ATR-Reaktor /5/.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der Einsatz von radioaktiven Stoffen die Möglichkeit bietet, eine elementspezifische Markierung vorzunehmen. Das bedeutet, dass bei Existenz eines als Tracer geeigneten Isotops des interessierenden Elements dieses zur Markierung eingesetzt werden kann. Somit lässt sich bei Prozessen mit Phasenübergängen eine chemische Identität des Tracers mit dem zu untersuchenden Stoff erreichen, was mit anderen Tracern nur in Ausnahmefällen möglich ist. Beispiele für diese Art der Anwendung sind experimentelle Arbeiten zur Untersuchung von Ort und Menge der Freisetzung von Schwermetallen bei der thermischen Abfallbehandlung /6/.

Die Entwicklungen auf dem Gebiet der Rechentechnik führen zu einer ständigen Erweiterung der Möglichkeiten und Komplexität von Prozesssimulationen. Stellvertretend seien hier die Fortschritte auf den Gebieten der Computational Fluid Dynamics (CFD) und der Diskreten Elemente Methode (DEM) genannt. Diese Entwicklungen haben zu einem steigenden Bedarf an experimenteller Überprüfung der Simulationsmodelle und deren Ergebnisse geführt.

Die Radiotracer-technik bietet Möglichkeiten, mit angepassten Methoden und verbesserter Interpretation der Messergebnisse auf diesen Bedarf zu reagieren. So ist in den letzten Jahren ein vermehrter Einsatz eines radioaktiv markierten Einzelpartikels zur Überprüfung von Prozesssimulationsmodellen zu beobachten. Die Methode ist auch unter dem Namen Computer Aided (auch: Automated) Radioactive Particle Tracking (CARPT) oder einfach nur Radioactive Particle Tracking (RPT) bekannt. Die meisten Anwendungen dieser Art erfolgten an Modellen von Reaktionskolonnen im Technikumsmaßstab wie Blasensäulen/7/ und anderen Mehrphasenreaktoren/8, 9/. Die Autoren erweitern gegenwärtig das Einsatzgebiet dieser Methode durch teils noch in der Planung befindliche Anwendungen an Schüttgutförderern, Rostsystemen von Verbrennungsanlagen und Kugelmöhlen.

CFD-Programme liefern detaillierte räumliche Informationen zu den Strömungsverhältnissen (Geschwindigkeitsverteilungen, Konzentrationsverteilungen) in einem Reaktor auf der Basis numerischer Simulationen. Da die Simulationen häufig sehr sensibel auf Änderungen von Parametern reagieren, ist eine experimentelle Überprüfung zur Bewertung der erhaltenen Ergebnisse unbedingt notwendig. Die Radiotracer-technik kann diese Bewertung mit systemanalytischen Betrachtungen der gemessenen Verweilzeitverteilungen unterstützen /10/. Darüber hinaus bietet die Modellierung der Zusammensetzung des vom Detektor registrierten Messsignals in Abhängigkeit der geometrischen und kernphysikalischen Verhältnisse im Detektionsbereich die Möglichkeit der Bewertung der CFD-Simulationsergebnisse /11/. Diese Vorgehensweise erfordert die Berechnung des Beitrages eines jeden Voxels im Detektionsbereich zum integralen Messsignal des Detektors. Mit den von der CFD-Simulation vorgegebenen Konzentrationsverteilungen kann dann für jedes Messzeitintervall ein entsprechendes Detektorsignal berechnet und mit dem tatsächlich gemessenen verglichen werden. Auf diese Weise ist eine Bewertung der Ergebnisse von CFD-Simulationen möglich.

## Bestimmung der örtlichen Verteilung einer markierten Substanz im Querschnitt eines Apparates

Die letztgenannte Möglichkeit zur Überprüfung von CFD-Simulationsergebnissen kann auch als Vorstufe zur Emissionstomographie betrachtet werden. Voraussetzung für die tomographische Rekonstruktion der örtlichen Tracerverteilung, z.B. im Querschnitt eines Chemiereaktors, ist ebenfalls die Kenntnis des Beitrags eines jeden Voxels zur Zählrate des betreffenden Detektors. Aus diesen Angaben wird dann die für die Rekonstruktion notwendige Abbildungs- oder Transportmatrix erstellt.

Ein ausführlicher Beitrag zur Entwicklung der Single Photon Emission Computerized Tomography (SPECT) für technische Anwendungen wurde u.a. von Legoupil /12/ geleistet. Mit Hilfe einer hexagonalen Anordnung von 6 x 6 Strahlungsdetektoren wurde die Vermischung bei der Zusammenführung von zwei Kühlmittelströmen messtechnisch untersucht.

Von den Autoren des vorliegenden Beitrags wurde im Querschnitt eines Versuchsreaktors zur Batch-Pyrolyse biogener Energieträger die örtliche Verteilung eines Tracergases zur Bewertung der Qualität der Haufwerksdurchströmung durch das Pyrolysegas untersucht. Abb. 5a zeigt eine Skizze des Reaktors mit installierter Tracerzugabevorrichtung und Messtechnik, Abb. 5b den untersuchten Reaktorquerschnitt mit der Anordnung der kollimierten Detektoren und ihren Erfassungsbereichen.

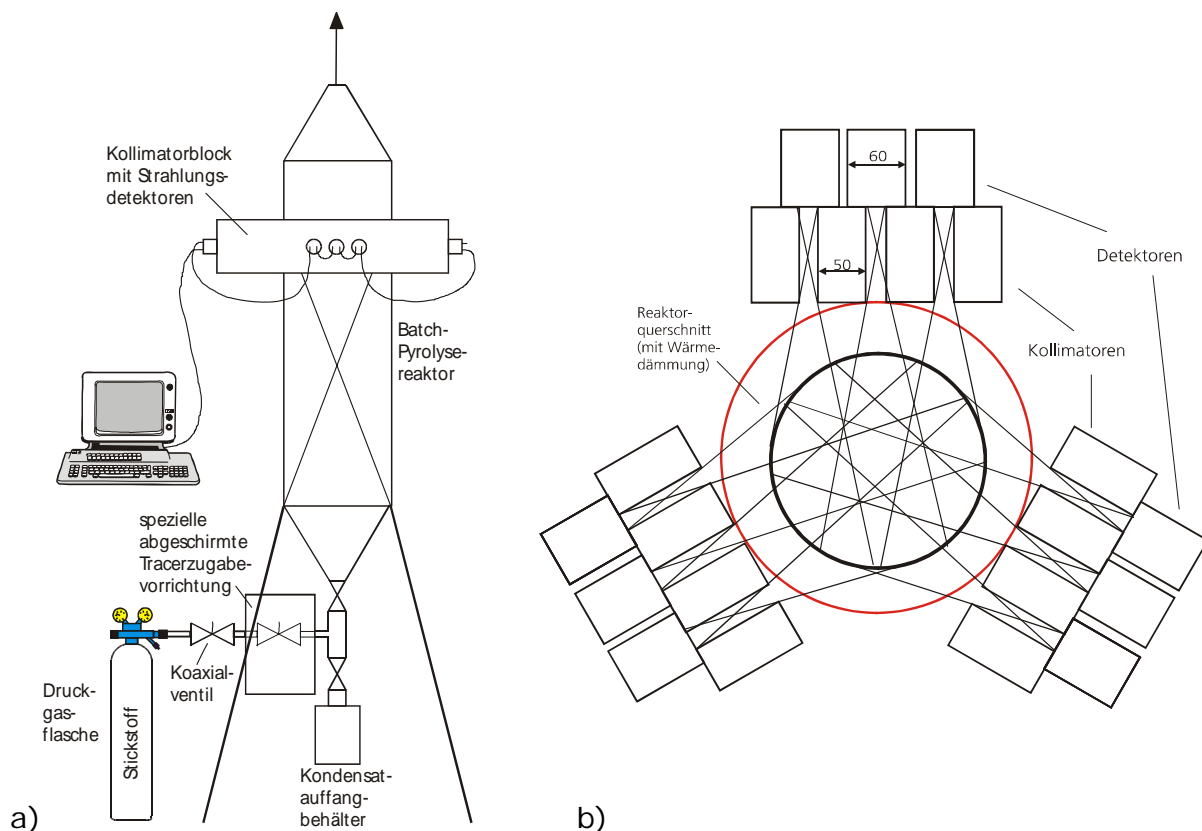
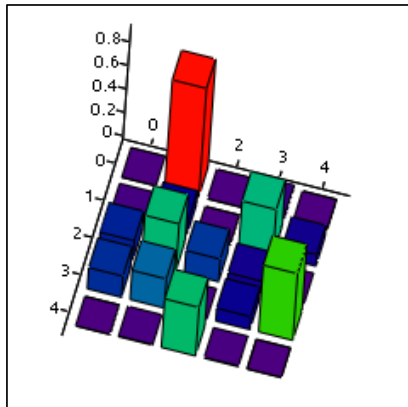
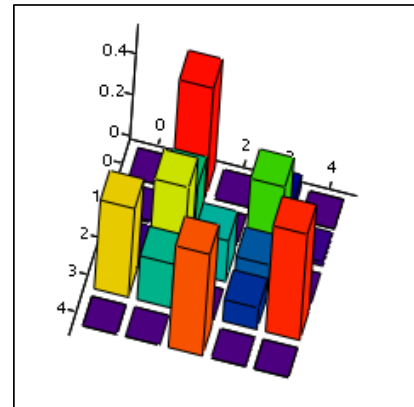


Abb. 5 a) Skizze des Reaktors zur Batch-Pyrolyse biogener Energieträger mit installierter Tracerzugabevorrichtung und Messtechnik  
b) Querschnitt durch den Reaktor mit der Anordnung der kollimierten Detektoren und ihren Erfassungsbereichen

Für die Untersuchungen wurden jeweils ca. 10 mg des Edelgases Argon verwendet, das bis zu 44 MBq des Isotops  $^{41}\text{Ar}$  ( $E_\gamma = 1294 \text{ keV}$ ,  $t_{1/2} = 1,83 \text{ h}$ ) enthielt. Das Zeitintervall zur Erfassung der Messwerte betrug 60 Sekunden. Die Rekonstruktion der Tracergasverteilung erfolgte nach dem Verfahren der maximalen Wahrscheinlichkeit (EM-Algorithmus). Abb. 6 zeigt Ergebnisse der rekonstruierten Tracergasverteilung für einen Versuch: a) 30 Minuten und b) 60 Minuten nach Tracergaszugabe. Der Rekonstruktionsalgorithmus wurde jeweils nach 200 Iterationen abgebrochen.



a)



b)

Abb. 6 Grafische Darstellungen der Rekonstruktionsergebnisse der Tracergasverteilung im vermessenen Querschnitt des Reaktors zur Batch-Pyrolyse nach 200 Iterationszyklen: a) 30 Minuten und b) 60 Minuten nach Zugabe des Tracergases  $^{41}\text{Ar}$

Die Rekonstruktion basiert auf einer  $9 \times 15$  - Abbildungs- oder Transportmatrix, die aus den 9 detektorspezifischen  $15 \times 15$  Transportmatrixes gebildet wurde, die den Beitrag eines jeden Volumenelements des Reaktorquerschnitts (Voxels) zum Messeffekt des betreffenden Detektors beschreiben.

Die grafischen Darstellungen der Rekonstruktionsergebnisse in Abb. 6 lassen erkennen, dass die Durchströmung des Reaktorquerschnitts keinesfalls gleichmäßig erfolgt. Mindestens eine Stelle kann identifiziert werden, an der es zu einer bevorzugten Durchströmung kommt.

Zur Absicherung der Ergebnisse und Überprüfung der Qualität des Rekonstruktionsalgorithmus wurde nach Abschluss der Untersuchungen eine bestrahlte Argonampulle an definierten Positionen des untersuchten Reaktorquerschnittes positioniert. Aus den aufgezeichneten Detektorsignalen konnte die Position der Ampulle bis auf wenige Ausnahmen exakt rekonstruiert werden.

### Literatur

- /1/ Pippel, W.: Verweilzeitanalyse in technischen Strömungssystemen. Akademie Verlag Berlin, 1978.
- /2/ Levenspiel, O.: Chemical reaction engineering. 3rd. ed. John Wiley & sons, 1999.
- /3/ T. Jentsch, A. Zeuner, H. Bätz, E. Schmidt, H. Köhler; Messungen der Mindeststerilisationszeit in kontinuierlich betriebenen Anlagen zur Tierkörper-

- beseitigung; Fleischwirtschaft 77 (3), 222-224 (1997) und Die Fleischmehlindustrie 6/1997 S. 102 -108.
- /4/ Otschik, J.; Jentsch, T.; Bätz, H.: Modellierung und Messung des Feststofftransportes in Drehrohren zur Pyrolyse von Hausmüll. Vortrag auf der GVC-Jahrestagung am 26. September 1997 in Dresden, Kurzfassung veröffentlicht in: Chemie Ingenieur Technik 69(1997)9 S. 1293 -1294.
- /5/ Zeißler, R.; Meyer, B.; Seifert, P.; Heinzl, A.; Jentsch, T.: Untersuchung des Verweilzeitverhaltens eines autothermen Vergasungsreaktors bei Drücken bis 70 bar(Ü). Chemie Ingenieur Technik, (eingereicht).
- /6/ Jentsch, T.; Beckmann, M.; Davidovic, M.; Biollaz, S.: Untersuchungen zur Schwermetallfreisetzung bei der thermischen Abfallbehandlung auf einem Vorschubrost mit Hilfe von Radiotracer. Chemie Ingenieur Technik 74(2002)3, S. 303 – 309.
- /7/ Dudukovic, M.P.: Opaque Multiphase Reactors: Experimentation, Modeling and Troubleshooting. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP., Vol. 55 (2000), No. 2, pp. 135-158.
- /8/ Roy, S.; Larachi, F.; Al-Dahhan, M.H.; Dudukovic, M.P.: Optimal design of radioactive particle tracking experiments for flow mapping in opaque multiphase reactors. Int. J. Appl. Radiat. Isot. 56 (2002) 485-503.
- /9/ Roy, S.; Kemoun, A.; Al-Dahhan, M.H.; Dudukovic, M.P.: Experimental Investigation of the Hydrodynamics in a Liquid-Solid Riser. AIChE J. 51 (2005) 3 pp. 802-835.
- /10/ IAEA-TECDOC-1412: Integration of tracing with computational fluid dynamics for industrial process investigation. November 2004.
- /11/ Berne, Ph.; Thereska, J.: Simulation of a radiotracer experiment by flow and detection-chain modelling: a first step towards better interpretation. Int. J. Appl. Radiat. Isot. 60 (2004) 855-861.
- /12/ Legoupil, S.: Tomographie d'émission gamma à partir d'un nombre limité de détecteurs, appliquée à la visualisation d'écoulements. Ph.D. Thesis, Université de Caen, 1997, Rapport CEA-R-5855, ISSN 0429-3460.