

Freisetzbarkeit natürlicher Radionuklide aus überwachungsbedürftigen Rückständen mit dem Sickerwasser

Forschungsvorhaben StSch 4552

K. Flesch¹, R. Gellermann², H. Hummrich¹, R. Knappik³, H. Schulz¹

¹IAF - Radioökologie GmbH, Dresden

²FUGRO-HGN GmbH, Magdeburg

³VKTA, Rossendorf

Fachbetreuer: J. Dilling, J. Gerler, BfS, Berlin

Aufgabenstellung des Forschungsvorhabens

Elutionsversuche



Abschätzung der Freisetzbarkeit von Radionukliden mit dem Sickerwasser und deren Eintrag in Grund- und Oberflächenwasser



Realistische Expositionsannahmen

Zentrale Fragestellung:

Eignen sich die derzeit üblichen Standardverfahren zur Elution von Schwermetallen aus Abfällen und verunreinigten Böden auch zur Elution von natürlichen Radionukliden aus Rückständen nach §97 StrlSchV in Verb. mit Anlage XII Teil A?

Untersuchung des Auslaugverhaltens von NORM-Stoffen

- NORM-Stoffe lagern häufig zusammen mit Hausmüll, Bauschutt oder anderen Abfällen auf Deponien.
- Bisher ist wenig über das Auslaugverhalten von NORM-Stoffen bekannt.
- Diese Studie ist die erstmalige, komplexe Untersuchung des Auslaugverhaltens von NORM-Stoffen.

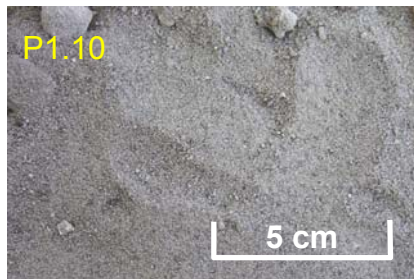
Untersuchte NORM-Stoffe (Anhang XII Teil A StrlSchV)

1. Schlacken aus der Primärverhüttung in der Roheisen- und Nichteisenmetallurgie
2. Schlämme und Stäube aus der Rauchgasreinigung bei der Roheisen- und Nichteisenmetallurgie
3. Schlämme und Ablagerungen aus der Gewinnung von Erdöl und Erdgas (Scale)
4. Rotschlamm aus der Aufbereitung von Bauxit
5. (Tailings aus der Aufbereitung von Uranerz)
6. (Wasseraufbereitungsrückstände)

Alle Substrate in der „IAF-NORM-Bibliothek“ vorhanden.

Insgesamt wurden **28** verschiedene NORM-Stoffe untersucht.

Rückstände aus der Eisen-/Nichteisenindustrie



P1.1 Nickelschlacke

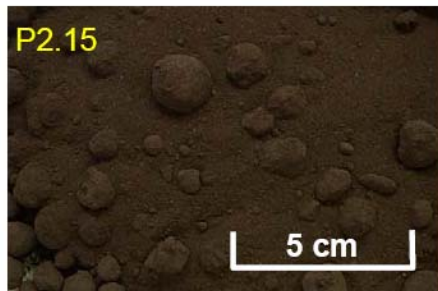
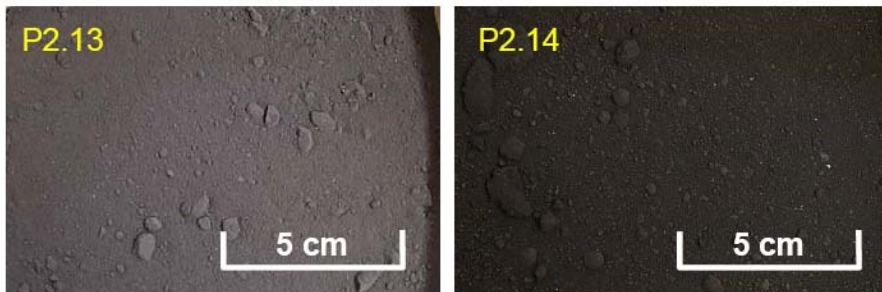
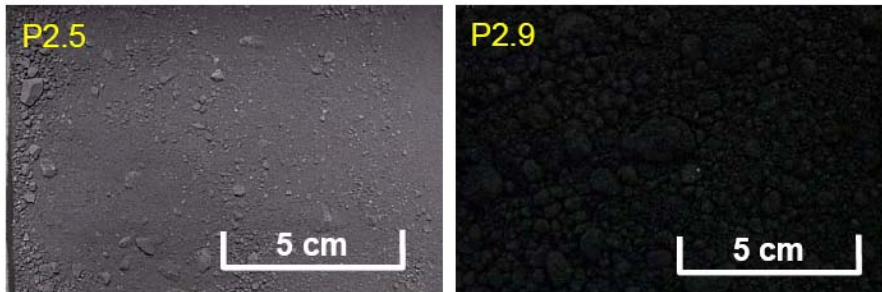
P1.2 Cu-Schlacke

P1.3 Altsande Zinnerzaufbereitung

P1.8 Schlacke Eisengießerei

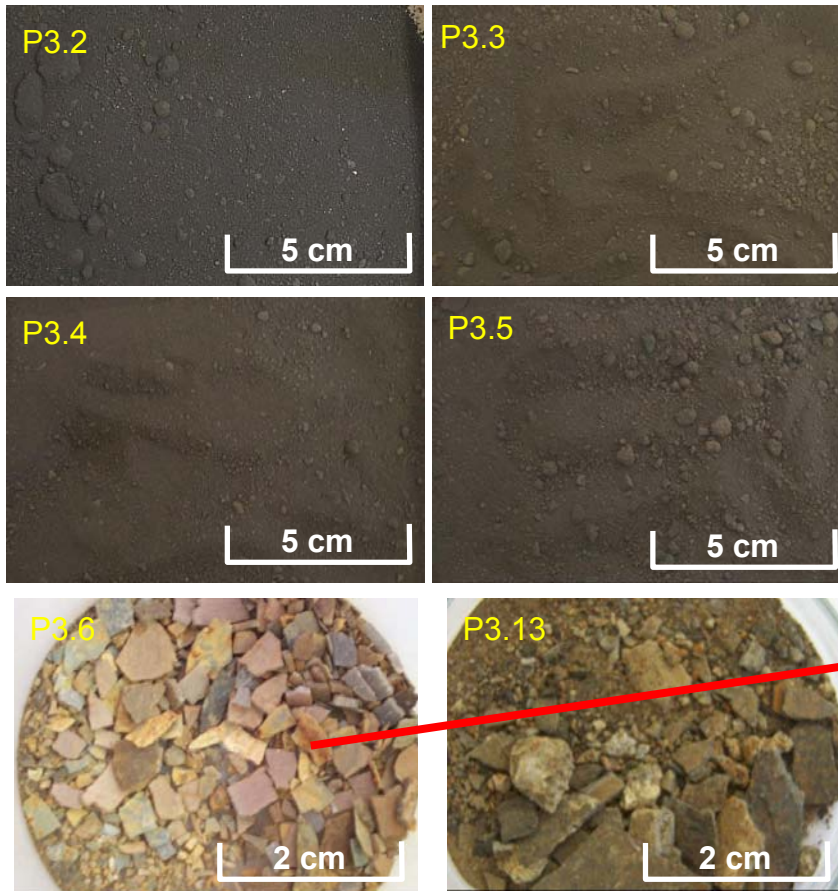
P1.10 Phosphorschlacke

Rückstände aus der Rauchgasreinigung (Eisen- und Nichteisenindustrie)



- P2.5 Theisenschlamm (Helbra)
- P2.9 Gichtschlamm (Stahlwerk B)
- P2.13 Sinterstaub (Stahlwerk C)
- P2.14 Gichtschlamm (Stahlwerk D)
- P2.15 Sinterstaub (Stahlwerk C)

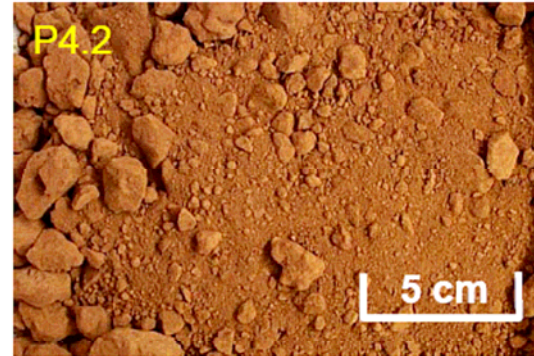
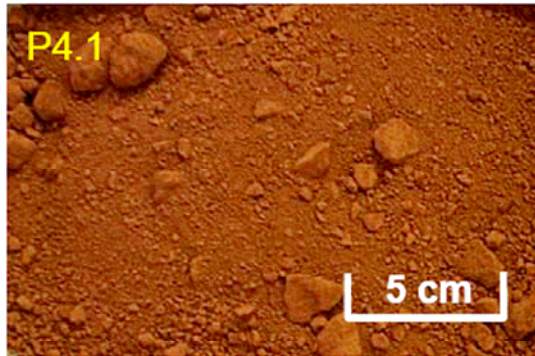
Rückstände aus der Gewinnung von Erdöl und Erdgas



P3.2-P3.5 demercurisierte Rückstände
P3.6 und P3.13 trockene Scales
→ nicht berücksichtigt: ölhaltige Schlämme



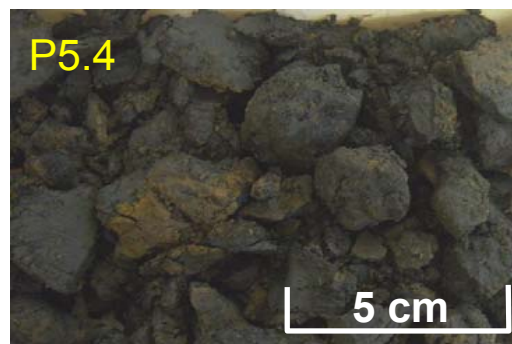
Rotschlämme



P4.1 Rotschlamm Lauta

P4.2 Rotschlamm AOS Stade

Tailings



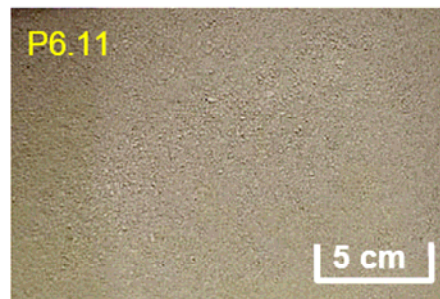
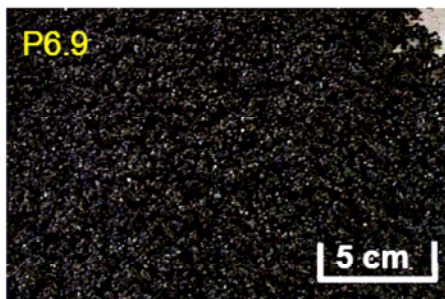
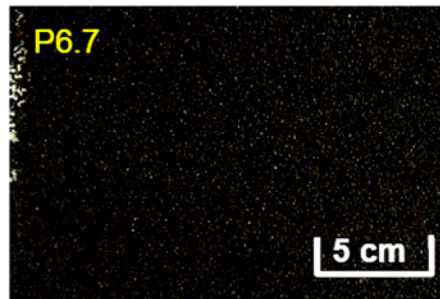
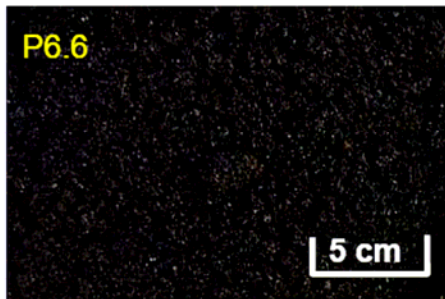
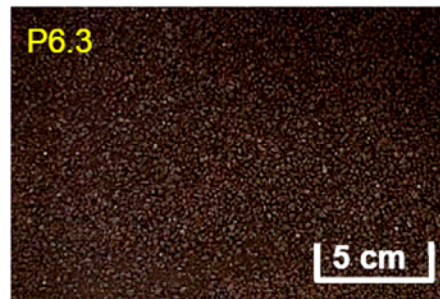
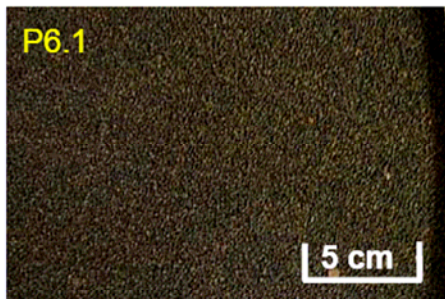
P5.1 schluffige Tailings Freital-Döhlen (17-18m)

P5.2 sandige Tailings Halde B, Dresden-Coschütz

P5.3 schluffige Tailings Freital-Döhlen, (19-20m)

P5.4 schluffige Tailings Halde A, Dresden-Coschütz

Rückstände Wasseraufbereitung



P6.1 Filterkies Wasserwerk 1
P6.3 Filterkies WW 2, Filter A
P6.6 Filter B, WW 2, rückgespült
P6.7 Filterkies Wasserwerk 5
P6.9 Filtrolit Wasserwerk 7
P6.11 aufgemahlenes Immobilisat
(ehem. Uranbergbau)

Angewandte Elutionsverfahren

• Standardverfahren

1. Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser nach LAGA-Richtlinie EW 98 S (früher: DIN 38414 - S4)
2. Bestimmung der Eluierbarkeit mit wässrigen Medien bei konstantem pH-Wert nach LAGA-Richtlinie EW 98 p (pH-stat Verfahren)
3. Bodensättigungsextrakt nach Anhang 1 Nr. 3.1.2 der Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV)
4. Elution mittels wassergesättigter und/oder wasserungesättigter Säule nach Stand von Wissenschaft und Technik (Säulenversuche)

Angewandte Elutionsverfahren

• Neue Standardverfahren

1. DIN 19529: Elution von Feststoffen - Schüttelverfahren mit einem Wasser-/Feststoffverhältnis von 2 l/kg zur Untersuchung der Elution von anorganischen Stoffen für Materialien mit einer Korngröße bis 32 mm
2. DIN 19528: Elution von Feststoffen - Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen und anorganischen Stoffen für Materialien mit einer Korngröße bis 32 mm

Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser nach LAGA-Richtlinie EW 98 S

• „S4-Test“ – 1:10 Eluat

Ungetrocknete Originalprobe + deion. Wasser (1:10)



24 h schütteln (Überkopfmischer) bei Raumtemperatur



Filtration über Membranfilter (Porenweite 0,45 µm)

Fazit:

- starker Überschuss an Elutionsmittel → maximal mögliche Elution
- große Eluatmenge für nachfolgende Analytik (+)
- mechanische Beanspruchung der Probe, Abrieb (-)

DIN 19529

• „1:2 Eluat“

Ungetrocknete Originalprobe + deion. Wasser (1:2)



24 h schütteln (Überkopfmischer) bei Raumtemperatur



Filtration über Membranfilter (Porenweite 0,45 µm)

Fazit:

- verglichen mit S4-Test realistischeres Wasser-/Feststoffverhältnis (+)
- mechanische Beanspruchung der Probe, Abrieb (-)

Bestimmung der Eluierbarkeit mit wässrigen Medien bei konstantem pH-Wert nach LAGA-Richtlinie EW 98 p

- „pH-stat Test“ – pH-Wert 4

Fazit:

- potentielle Mobilisierbarkeit von Schadstoffen unter „worst case“-Bedingungen (z.B. saure und alkalische Sickerwässer durch Einlagerung von NORM-Stoffen mit Hausmüll, Bauschutt u.ä.)
- liefert die Pufferkapazität des NORM-Stoffs

Bodensättigungsextrakt nach Anhang 1 Nr. 3.1.2 der Bundesbodenschutz und Altlastenverordnung (BBodSchV)

• Bodensättigungsextrakt „BSE“

Fazit:

- realitätsnahes Wasser-Feststoffverhältnis (+)
- sehr geringe Extraktmenge (etwa 5-30ml/100g Probe) (-)
- nicht exakt festgelegte Wassermengenzugabe (-)
- nicht anwendbar bei stark bindigen und sehr durchlässigen Proben (-)

Elution mittels wassergesättigter und/oder wasserungesättigter Säule

• „Intermittierend betriebener Batchversuch – IBB-SV“

Fazit:

- Versuchsdauer 12 bis mehr als 30 Tage
- realitätsnahes Wasser-Feststoffverhältnis (+)
- zeitliche Veränderungen der Konzentrationen im Elutionsverlauf sind erkennbar (+)
- nicht anwendbar bei sehr undurchlässigen Proben (-)

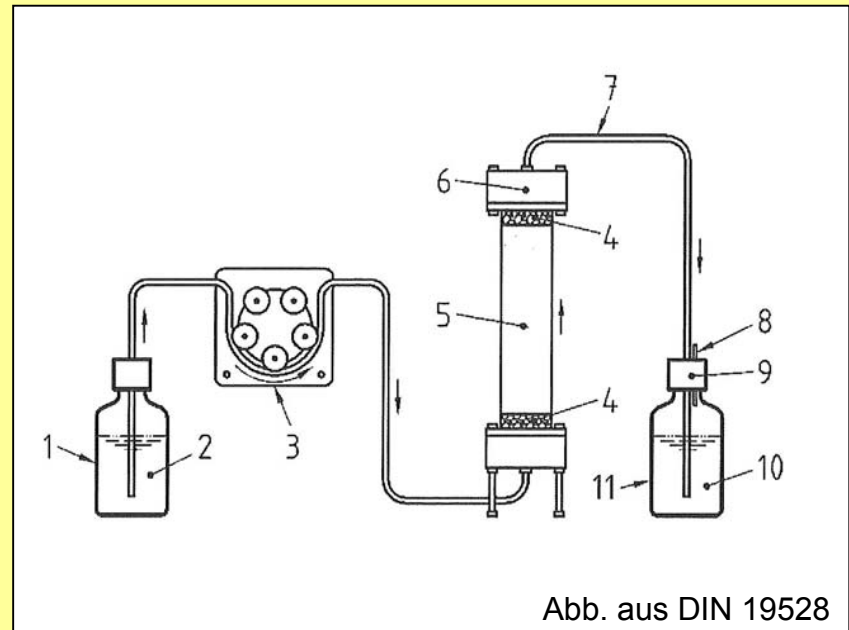
DIN 19528

• Säulenversuch „DIN-SV“

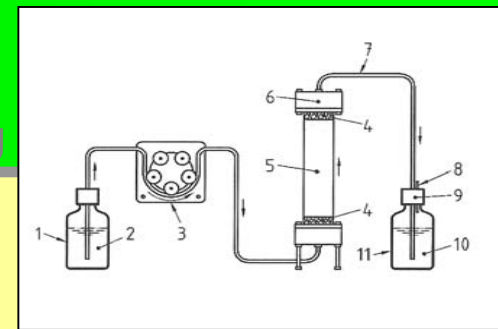
Einbau der Probe in die Säule, Einstau von unten innerhalb von 2 h

Elution (Kontaktzeit 5h)

Sammeln der Eluatfraktionen nach festgelegten Wasser-/Feststoffverhältnissen (0,3; 1; 2; 4)



Vergleich der Säulenversuche



IBB-SV

DIN-SV

Fazit:

- deutlich kürzere Versuchsdauer von DIN-SV verglichen mit IBB-SV
- realitätsnahes Wasser-Feststoffverhältnis (+)
- zeitliche Veränderungen der Konzentrationen im Elutionsverlauf sind erkennbar (+)
- nicht anwendbar bei sehr undurchlässigen Proben (-)

Analysierte Parameter

• im Feststoff

- U-Ra-Reihe: U-238, Th-230, Ra-226, Pb-210, (Po-210)
- U-Ac-Reihe: Ac-227
- Th-Reihe: Ra-228, Th-228, (Th-232)
- K-40

• im Eluat

- U-238, Ra-226, Pb-210, Ra-228 (Th-228, Ac-227, Po-210)
- Hauptionen: Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}
- pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit

• Analysenmethoden zur Radionuklidanalyse

- Gammaskpektrometrie
- Alphaspektrometrie
- Flüssigszintillationsspektrometrie (LSC)
- ICP-MS

Beteiligte Partner

- **VKTA Rossendorf**
Bodensättigungsextrakte, ICP-MS Analytik, Radionuklidanalytik im Eluat mittels Gamma- und Alphaspektrometrie, Haptionenanalytik
- **BGD Dresden**
pH-stat-Versuche, Säulenversuche, Haptionenanalytik
- **IAF-Radioökologie**
Probenauswahl und Vorbereitung, S4- und 1:2-Eluate, Radionuklidanalytik in allen Feststoffen und der Eluate mittels Gamma-, Alpha- und Flüssigszintillationsspektrometrie

Datenauswertung

Auf das Porenvolumen normierte Aktivitätskonzentration a_{PV}^i :

$$a_{PV}^i = \frac{a_{Eluat}^i \cdot WF \cdot \rho_d}{n}$$

a_{Eluat}^i : Aktivitätskonzentration im Eluat [Bq/l]
WF: Wasser/Feststoffverhältnis [l/kg]
 ρ_d : Trockenrohddichte [g/cm³]
n: Porosität

Eluierbarer Anteil R_i :

$$R_i = \frac{a_{Eluat}^i \cdot WF}{A_i}$$

A_i : spezifische Aktivität [Bq/kg]

Säulenversuche:

Akkumulierte eluierte Fracht $A_{n,abs}^i$

$$\bar{A}_{n,abs}^i = \sum_1^n (a_{Eluat,n}^i \cdot V_{Eluat,n})$$

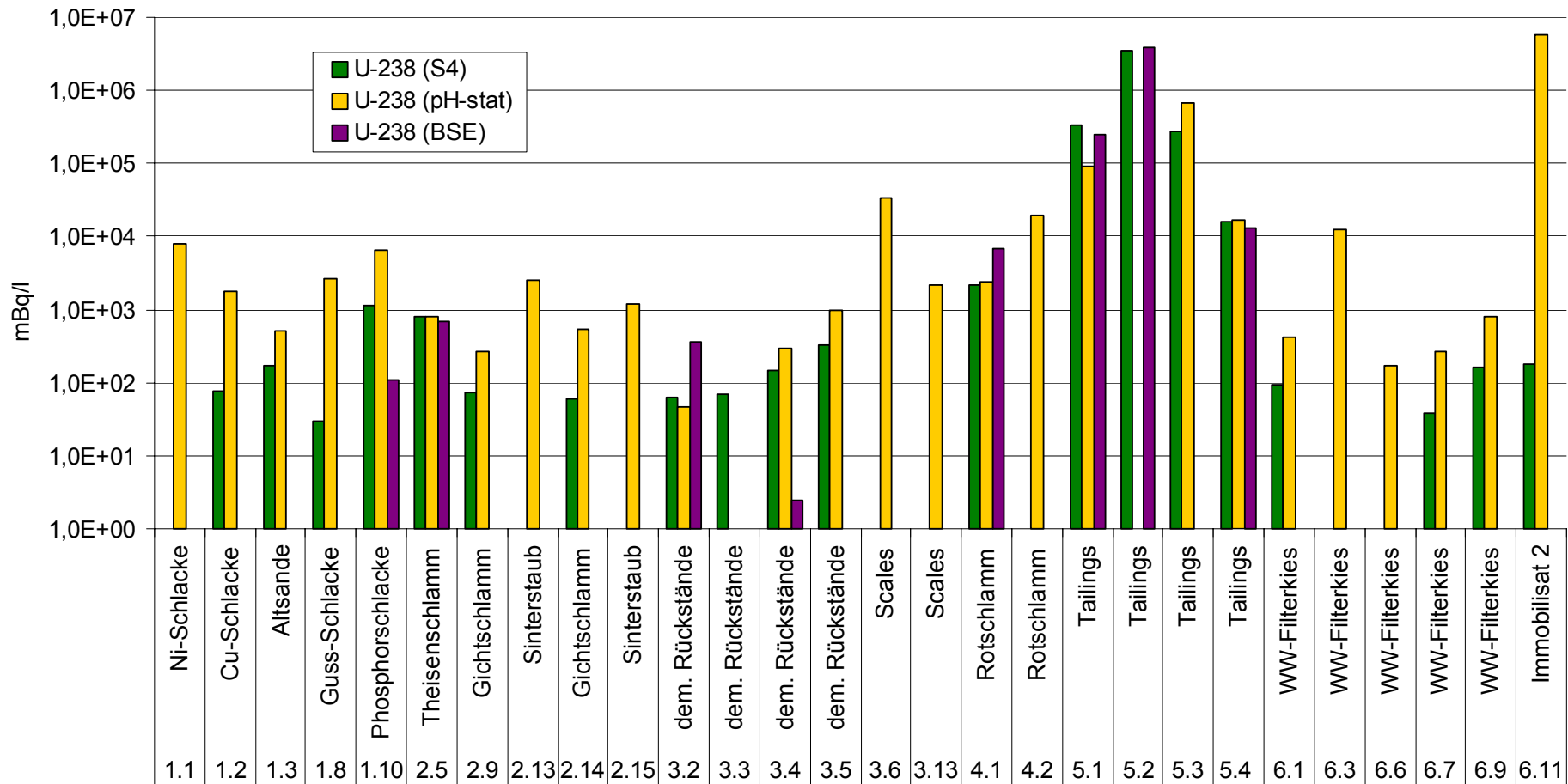
$a_{Eluat,n}^i$: Aktivitätskonz. im n-ten Eluat [Bq/l]
 $V_{Eluat,n}$: Volumen des n-ten Eluats [l]

Relative eluierte Fracht F_{rel}^i

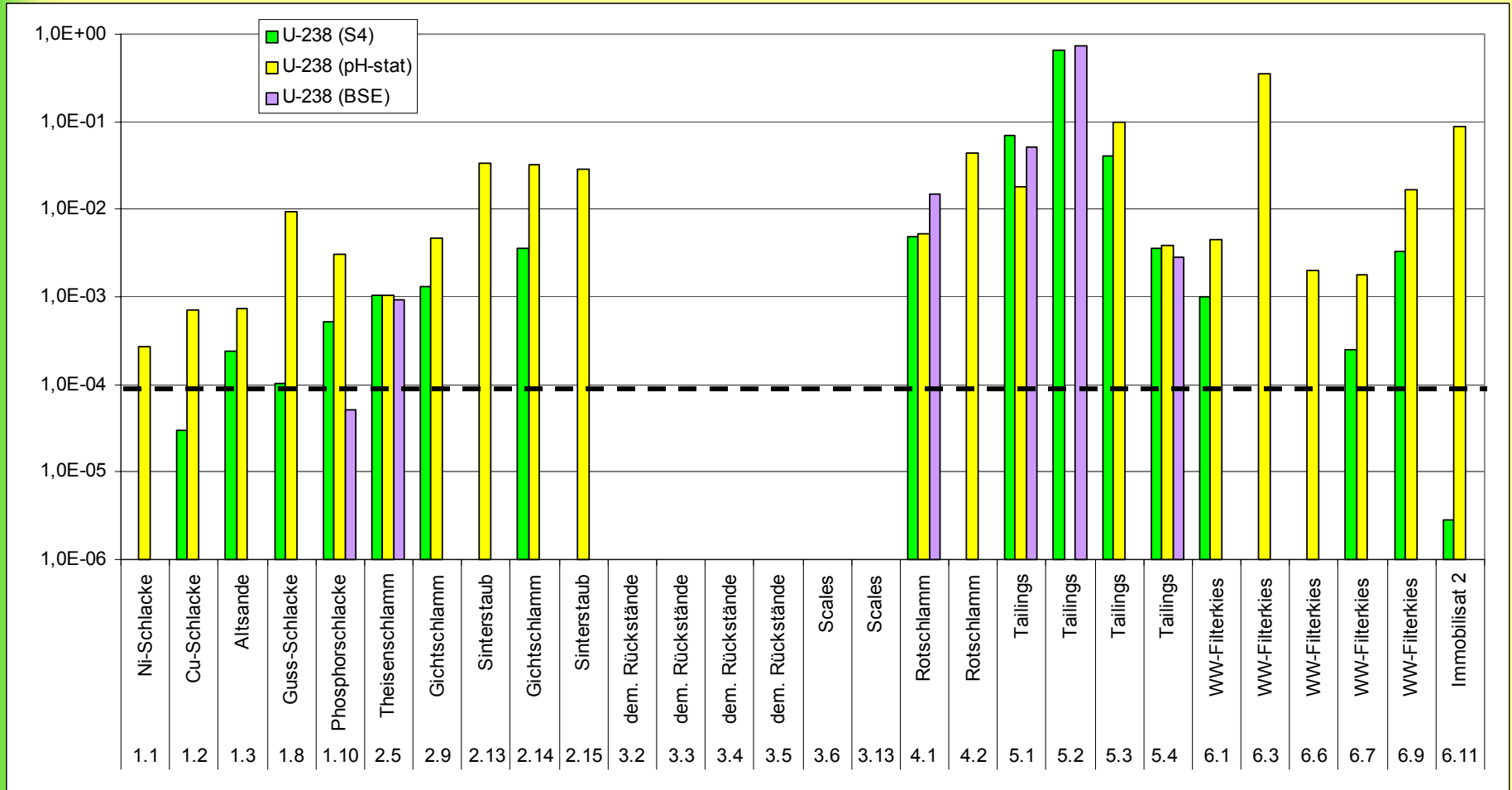
$$F_{rel}^i = \frac{\bar{A}_{n,abs}^i}{m \cdot A_i}$$

m: Masse des Substrats in der Säule [kg]

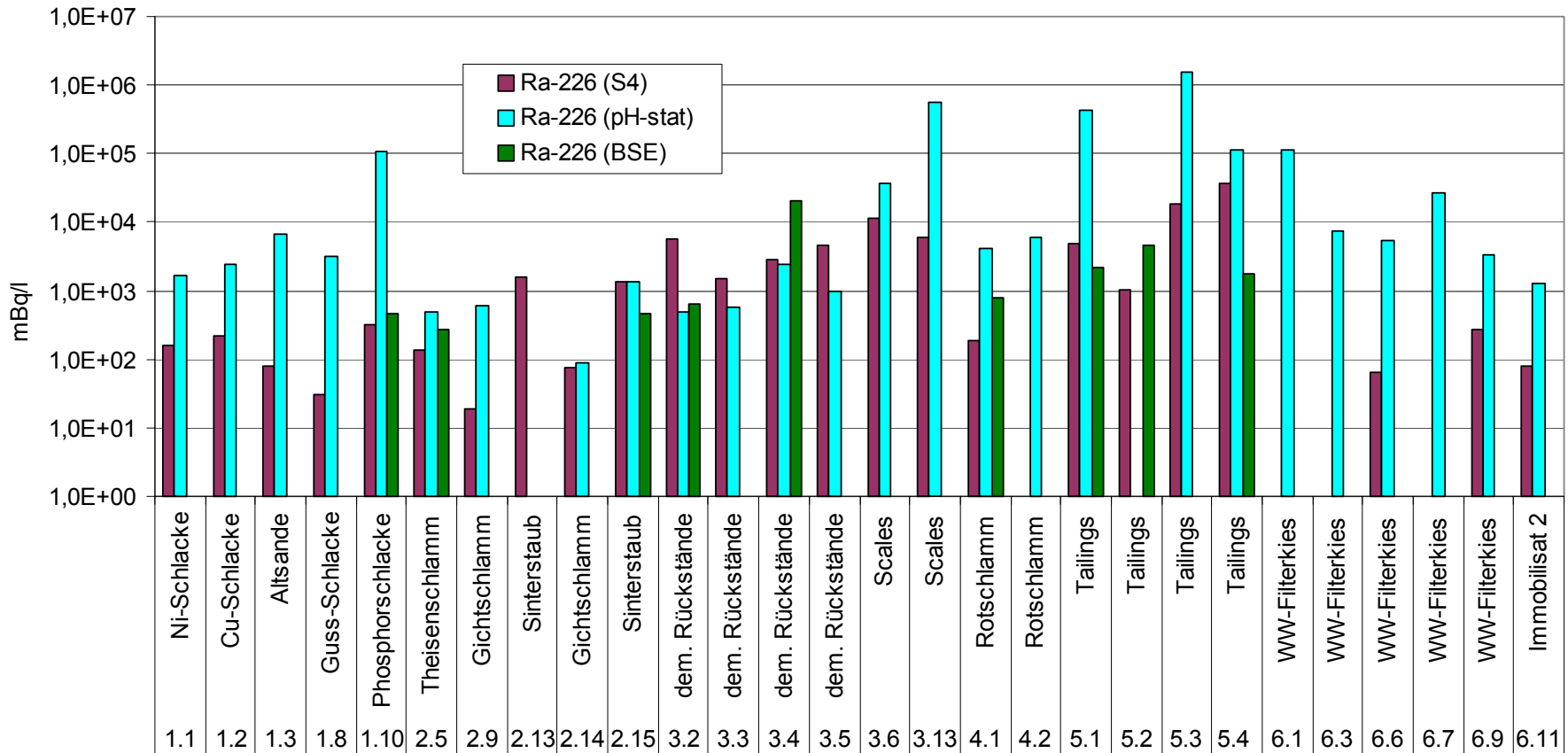
Die höchsten Aktivitätskonzentrationen resultieren aus dem pH-stat-Test (Säureangriff!).



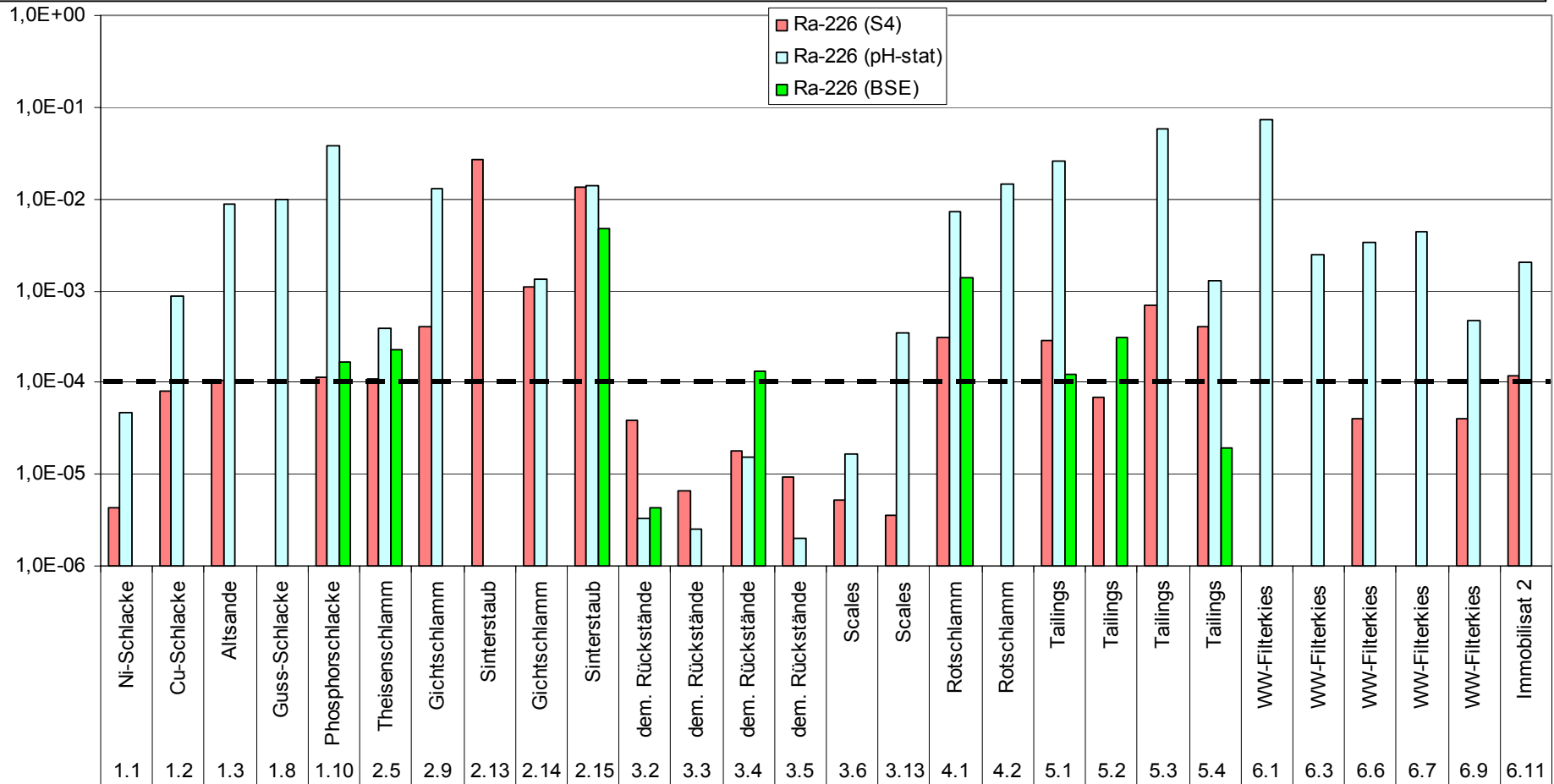
Bei Tailings: relativer eluierbarer Anteil bis fast 100%



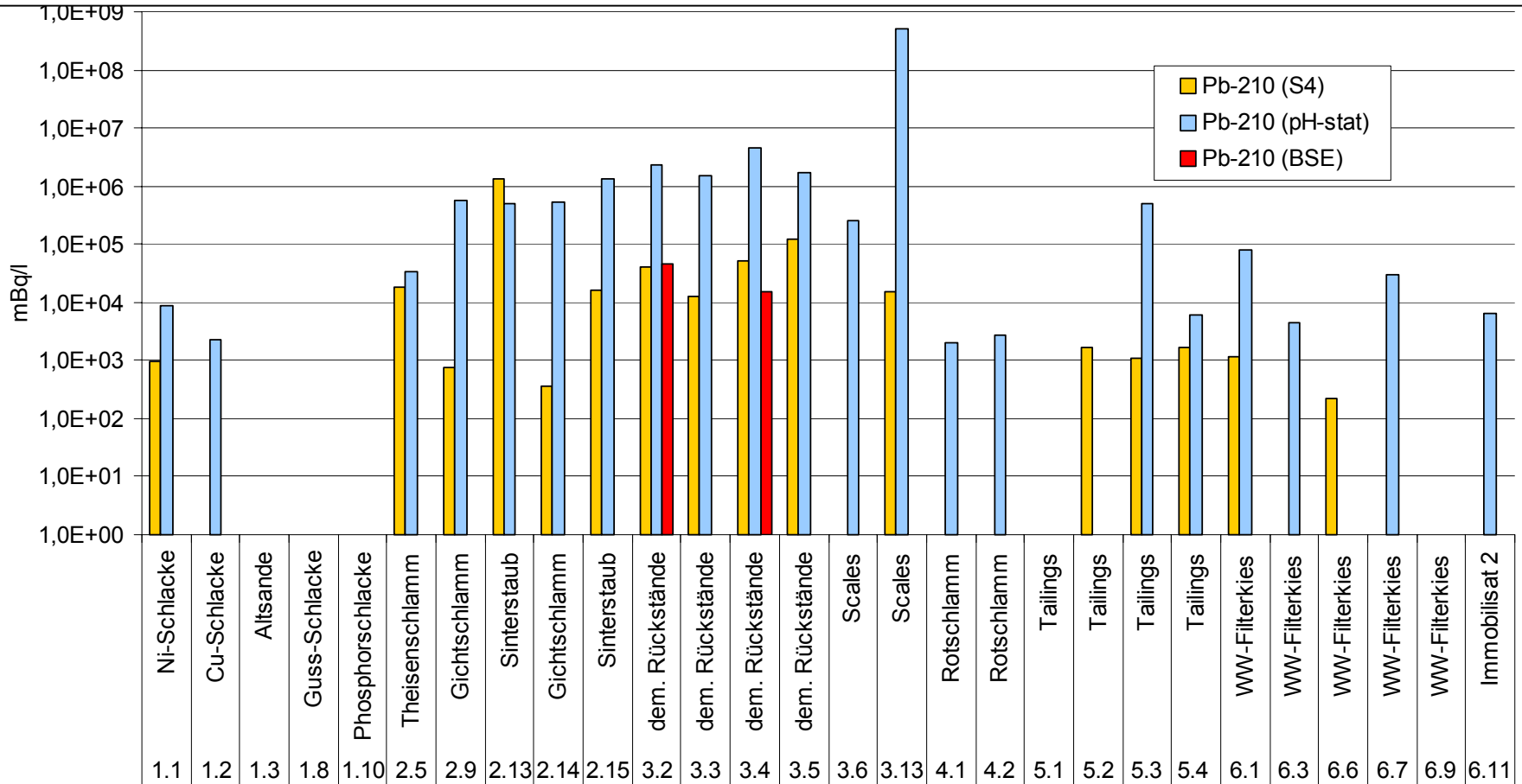
Die höchsten Aktivitätskonzentrationen resultieren aus dem pH-stat-Test.



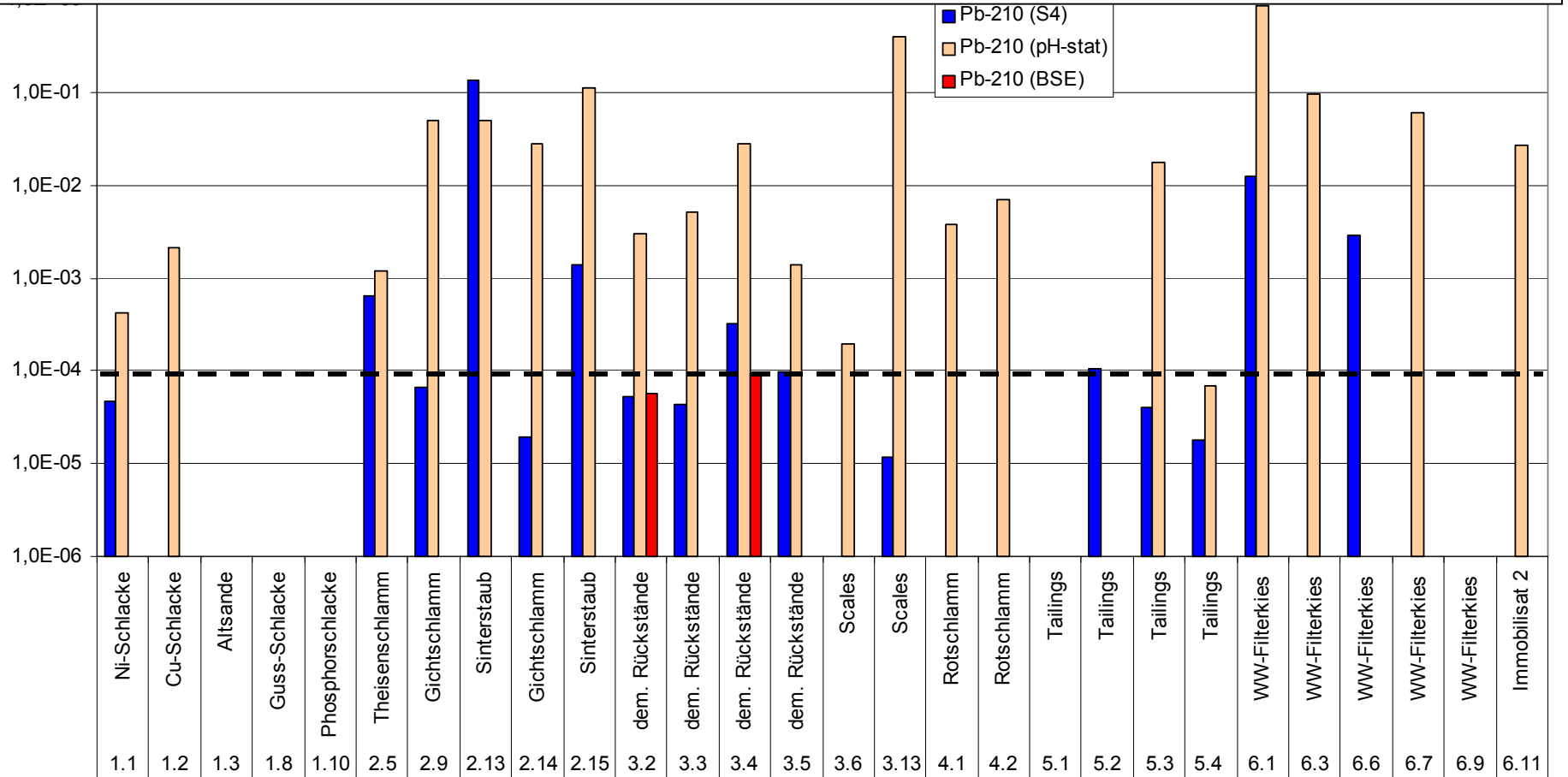
Sehr geringe relative eluierbare Anteile für demercurisierte Rückstände/Scales.



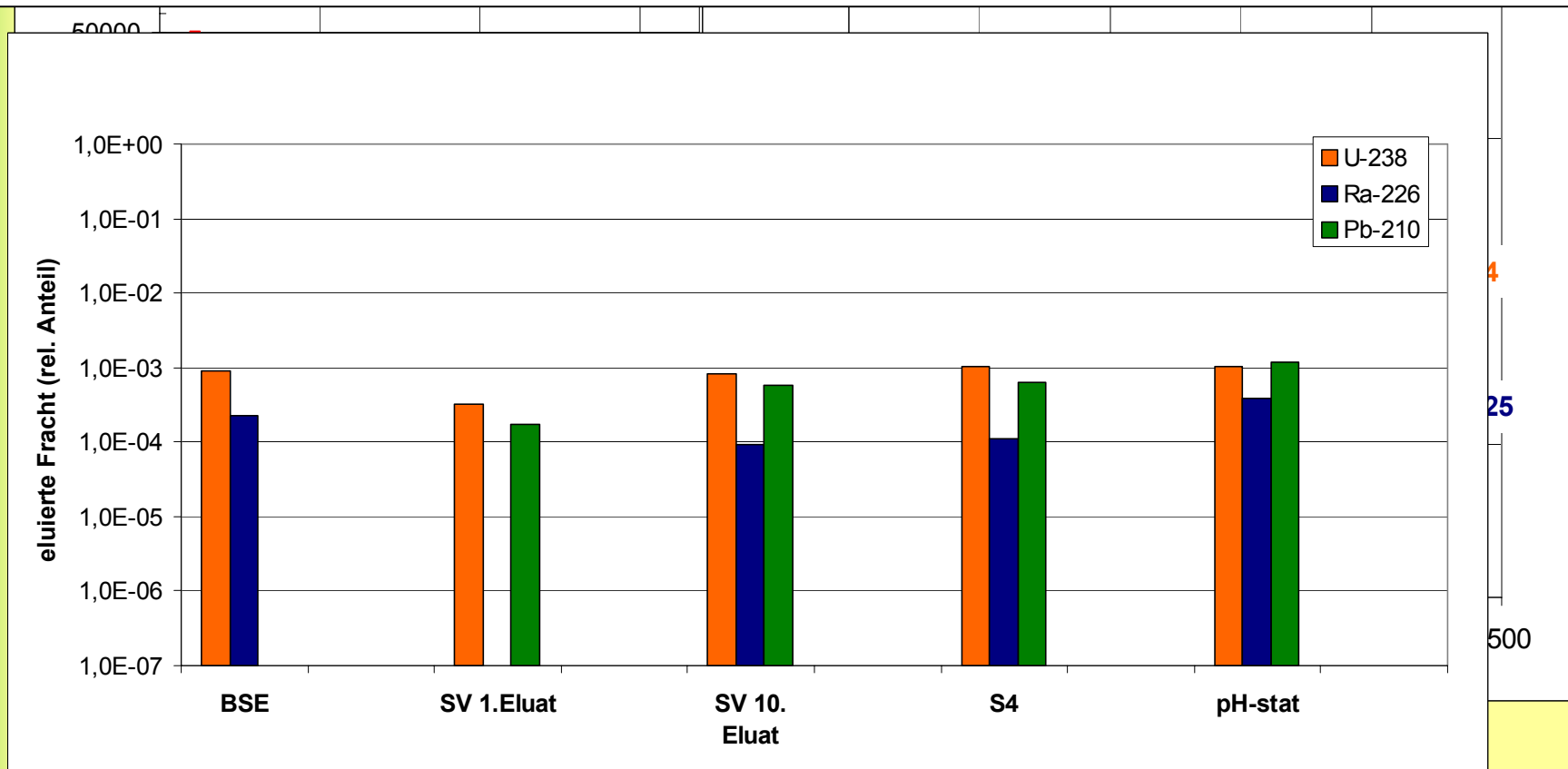
Die höchsten Aktivitätskonzentrationen resultieren aus dem pH-stat-Test.



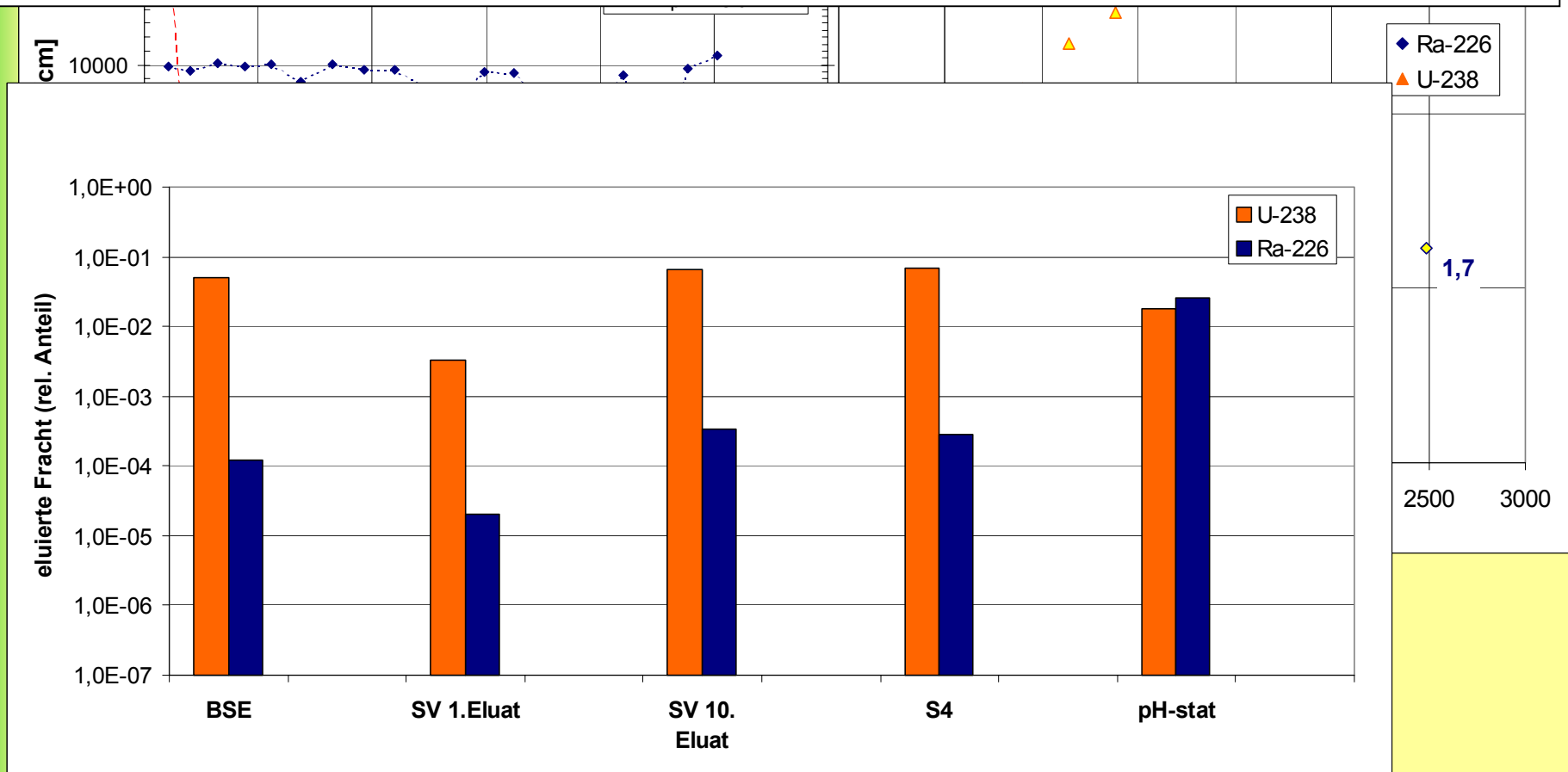
Erhöhte relative eluierbare Anteile für Sinterstäube und Wasserwerksrückstände.



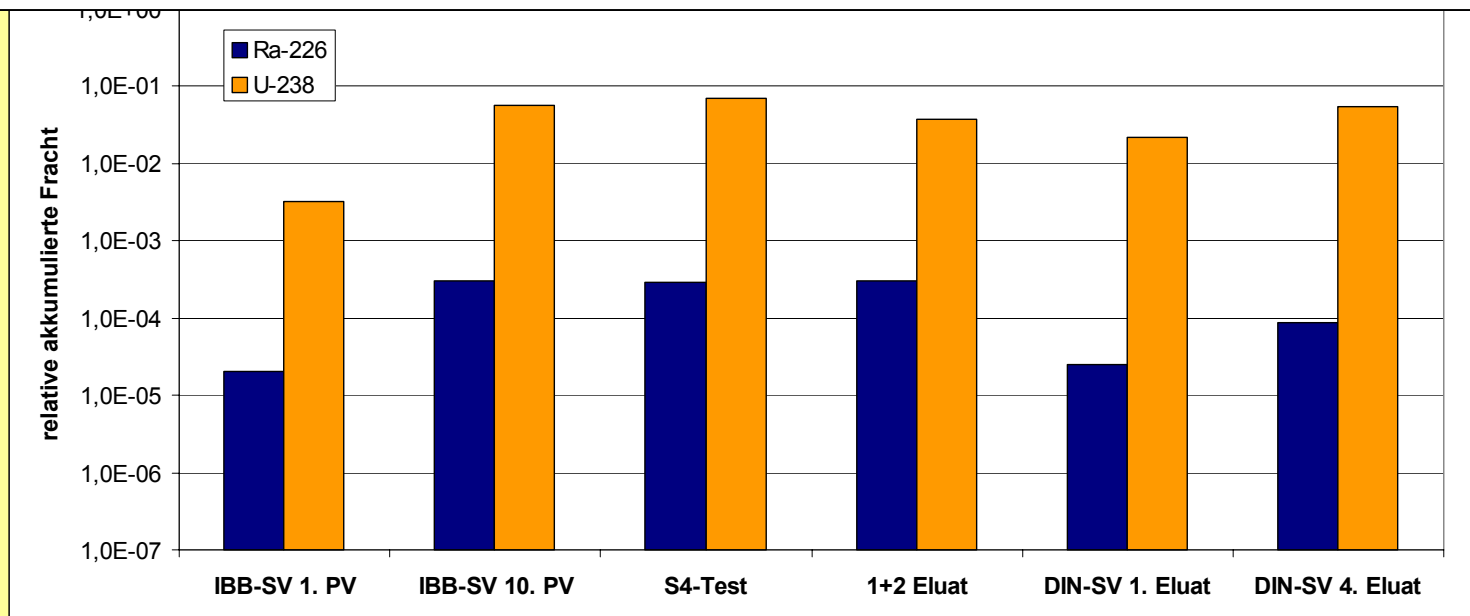
Ähnliche relative eluierte Frachten/eluierbare Anteile für Säulenversuch im quasi-stationären Zustand (10. Eluat) und S4-Test.



Ähnliche relative eluierte Frachten/eluierbare Anteile für Säulenversuch im quasi-stationären Zustand (10. Eluat) und S4-Test.



- Tendenziell liefert der S4-Test etwas höhere Werte als die 1:2 Elution.
- Tendenziell liefert der IBB-SV etwas höhere Werte als der DIN-SV.
- Es wurden bisher 6 Substrate betrachtet. Weitere Untersuchungen sind erforderlich.



Zusammenfassung und Fazit (allgemein)

- Das Forschungsvorhaben ist die **erste komplexe Untersuchung** des Auslaugverhaltens von **NORM-Stoffen**.
- Es wurden sowohl Daten zum Auslaugverhalten von NORM-Stoffen im allgemeinen ermittelt als auch verschiedene Elutionsmethoden verglichen.
- Radionuklide können teilweise in erheblichen Konzentrationen aus NORM-Stoffen freigesetzt werden.
- Die pH-stat-Tests haben gezeigt, dass bei niedrigem pH-Wert (**Säureangriff**) eine drastische Verstärkung der Elution von Radionukliden erfolgen kann (Bedeutung bei der Deponierung von NORM-Stoffen zusammen mit Hausmüll o.ä.).

Zusammenfassung und Fazit 2 (Methodenvergleich)

- S4-Test (1:10) bzw. 1:2 Eluat (DIN-Norm) sind einfach durchzuführen, ausreichende Eluatmenge für beim S4-Test.
- Der pH-stat-Test (pH-Wert 4) liefert erwartungsgemäß häufig höhere Gehalte als die anderen Elutionsmethoden.
- Der Bodensättigungsextrakt (BSE) und das 1. Eluat im Säulenversuch sind tendenziell vergleichbar. Geringe Eluatmengen bei BSE.
- Die Säulenversuche sind aufwändig in der Durchführung, liefern aber wichtige Information zum Grad der Freisetzung und zum zeitlichen Verlauf der Elution.
- Die neuen DIN-Normen führen in der Tendenz zu etwas niedrigeren Elutionsraten als die bisherigen Standardverfahren (1:2 Eluat vs. S4-Test; IBB-SV vs. DIN SV).

Unsere Erfahrungen:

- Der Bodensättigungsextrakt ist auf Grund der niedrigen Extraktmenge für die Untersuchung des Auslaugverhaltens von Radionukliden aus NORM-Stoffen nicht empfehlenswert.
- Säulenversuche sind realitätsnäher, aber aufwändig in der Durchführung.
- Der S4-Test ist schnell in der Durchführung und liefert qualitative Hinweise darauf, welche Radionuklide ausgelaugt werden.
- Der pH-stat-Test ist für worst case-Betrachtungen sinnvoll.

Vorzugsvariante für NORM-Stoffe

1. Durchführung eines S4-Tests, um die relevanten Radionuklide zu ermitteln.
2. Durchführung eines Säulenversuchs zur Ermittlung der zeitabhängigen Freisetzungsraten.

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit