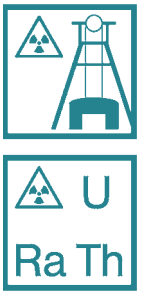
Radioaktivität versus Recycling – 3 Beispiele und einige Fragen



Die absehbaren Folgen des Klimawandels führen zu spürbaren Auswirkungen und Veränderungen der Rahmenbedingungen des Wirtschaftens. In diesem Zusammenhang stehen Fragen der Ressourcenschonung und der Energieeffizienz weit oben auf den politischen Agenden vieler Staaten.

Im internationalen Strahlenschutz ist folglich die Kreislaufwirtschaft („Circular Economy") zu einem zentralen Schlagwort geworden. Dabei geht es häufig um die Wiederverwendung von Abfällen mit radioaktiven Kontaminationen. Typische Beispiele derartiger Abfälle sind Phosphor-Gipse, Rotschlamm aus der Bauxitverarbeitung, aber auch Metallschrott aus der Erdöl- und Erdgasgewinnung oder der Tiefengeothermie.

Produkte radioaktiv kontaminiert?

Wenig beachtet wurde bisher, dass durch die Nutzung von Sekundärstoffen Produkte ungewollt radioaktiv kontaminiert werden können und ihre Verwendung damit eingeschränkt oder unmöglich wird. An 3 Beispielen aus der Praxis soll dieser Sachverhalt dargestellt werden.

Die daraus für den Strahlenschutz abzuleitende Frage lautet:

Wann schließt Radioaktivität in Produkten **aus Strahlenschutzgründen** eine Nutzung aus und wie kann Strahlenschutz dazu beitragen, dass auch radioaktiv kontaminierte Produkte ohne Risiken für Dritte verwendet werden können?

Beispiel 1: Mit Thorium kontaminiertes Titan-Metall

Ein Betrieb für Altmetallverwertung hatte ca. 2 Tonnen Rotorteile aus Titan-Metall von Flugzeugturbinen aufgekauft (derzeitiger Preis ca. 5 EUR/kg). Bei einer Kontrolle wurden diese Teile als radioaktiv identifiziert und eine Abgabe zur weiteren Verwertung war nicht möglich. Zur Klärung dieses zunächst unspezifischen Befundes sollte die Art der Kontamination ermittelt und davon ausgehend die weitere Verwertbarkeit beurteilt werden.

Teile als radioaktiv identifiziert

Bei Vor-Ort-Messungen wurden die Rotorteile detaillierter geprüft. Dabei wurde festgestellt, dass die jeweils inneren Laufräder der Turbinen leicht erhöhte Werte der Ortsdosisleistung (ODL) zeigten. Die Abmessungen der geprüften Teile und die festgestellten Messwerte sind in Abbildung 1 dargestellt. Der Hintergrund der gemessenen ODL lag bei ca. 80 nSv/h.

Die ODL-Daten ergaben keine Hinweise auf ausgeprägte Inhomogenitäten der Kontaminationsverteilung. Zur Probenahme wurden daher aus einem Rotorteil 2 Scheiben herausgeschnitten (siehe Abb. 2).

Die gammaspektrometrische Analyse der Proben erbrachte die in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnisse.

Die radioaktive Kontamination des Titan-Metalls wurde durch Radionuklide der ^{232}Th-Zerfallsreihe bestimmt. Radionuklide der ^{238}U-Zerfallsreihe konnten nicht nachgewiesen werden. Die Erkennungsgrenze für ^{226}Ra als relevanter Vertreter dieser Zerfallsreihe lag bei 0,0085 Bq/g.

Da bei der Herstellung von metallischem Titan mit dem Kroll-Prozess das $TiCl_2$ in einer Schmelze mit Mg reduziert wird, ist davon auszugehen, dass Radium in diesem Prozess ebenfalls abgetrennt wird. Die Messbefunde von ^{228}Ra und ^{228}Th sind deshalb nur dann repräsentativ für das ^{232}Th und damit das chemische Element Thorium, wenn der Zeitpunkt des Schmelzens des Titan-Metalls mehr als etwa 20 Jahre zurückliegt. Sind die Rotorblätter nicht so alt, dann ist die spezifische Aktivität von ^{232}Th etwas höher als die der beiden Tochternuklide und wurde mit 0,50 (± 0,15) Bq/g abgeschätzt. Der daraus abzuleitende Massengehalt von Thorium beträgt 0,012 %.

Recherchen ergaben, dass derartig geringe Anteile an Thorium zur Verbesserung der Materialeigenschaften

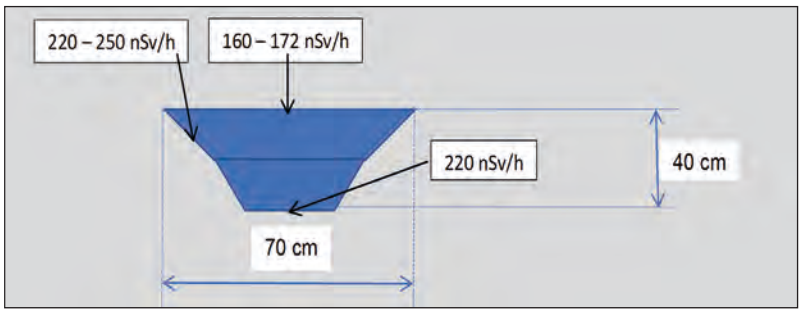


Abb. 1: Messwerte der Ortsdosisleistung an Rotorteilen

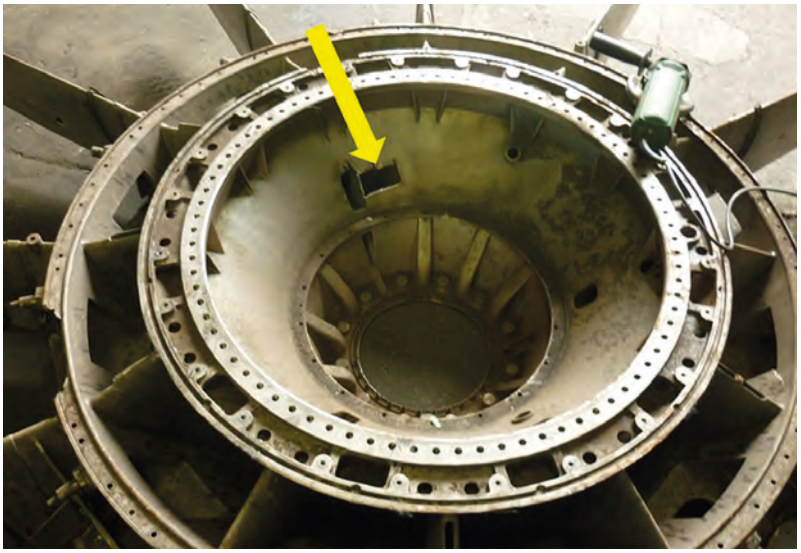


Abb. 2: Radioaktiv auffälliges inneres Laufrad eines Turbinenteils mit Probenahmestelle (Pfeil)

nicht beitragen. Eine gezielte Zugabe von Thorium als Legierungselement zum Titan, wie sie z. B. bei Wolfram bekannt ist, konnte ausgeschlossen werden. Es war daher von einer (ungewollten) Verunreinigung des Titan-Metalls auszugehen. Dabei dürfte die chemische Ähnlichkeit von Thorium und Titan eine wesentliche Rolle gespielt haben. Diese chemische Ähnlichkeit ist auch Ursache für die Anreicherung von Thorium in Titan-Mineralen wie Ilmenit und Rutil [1]. Die ^{232}Th-Aktivität des Titan-Metalls von 0,5 Bq/g könnte deshalb zwar mit der ^{232}Th-Aktivität in Titan-Erzen, wie sie in [1] beschrieben wird, erklärt werden, wenn im gesamten vielstufigen Prozess Titan und Thorium nicht getrennt werden. Da in diesem Fall alle Titan-Metalle signifikante Thorium-Anteile enthalten müssten, ist dieser Erklärungsansatz sehr unwahrscheinlich.

Gezielte Zugabe von Thorium?

Auswirkungen

Unabhängig von der Ursache der Thorium-Kontamination verhinderten der Makel der erhöhten und leicht detektierbaren Strahlung und die in der Recyclingwirtschaft etablierte Vorsorge gegen Kontaminationsverschleppungen ein weiteres Recycling des Materials.

Beispiel 2: ^{227}Ac in Lanthan

An einer Ladung von 5 Tonnen aus Malaysia in die EU eingeführten Lanthan-Gießlingen (Abb. 3) wurde bei den Einfuhrkontrollen im Hafen Rotterdam eine erhöhte Radioaktivität festgestellt. Eine gammaspektrometrische Analyse ergab die in Tabelle 2 aufgeführten Ergebnisse. ^{138}La ist als natürliches radioaktives Isotop (Halbwertszeit: 1,05E+11 Jahre) im Lanthan enthalten. Weder ^{226}Ra und seine Zerfallsprodukte noch ^{228}Ra (als ^{228}Ac) wurden detektiert. Die radioaktive Kontamination wurde stark vom ^{227}Ac, einem Zerfallsprodukt der ^{235}U-Zerfallsreihe, dominiert.

Auswirkungen

Da der Empfänger in seinen Lieferbedingungen die spezifische Aktivität auf 1 Bq/g begrenzt hatte, verweigerte er die Annahme der Lieferung. Bei einem Marktpreis von ca. 8 USD pro kg wurde das Metall als grundsätzlich weltmarktfähig bewertet und bis zur weiteren Vermarktung in ein Lager der Handelsgesellschaft überführt. Auch einige Jahre nach der Einlagerung war eine Vermarktung nach Kenntnis des Autors allerdings nicht gelungen.

Vorhandensein von ^{227}Ac im Lanthan

Das Vorhandensein von ^{227}Ac im Lanthan ist zunächst nicht ungewöhnlich. Da Lanthan und Aktinium in der 3. Nebengruppe des Periodensystems direkt benachbart sind, besteht eine große chemische Ähnlichkeit, und beide Elemente verhalten sich in den metallurgischen Prozessen in ähnlicher Weise.

Bekannt ist auch, dass Lanthan vor allem in Seltene-Erden-Mineralen wie Monazit und Bastnäsit vorkommt und daraus gewonnen wird. Beide Minerale (genau wie andere Seltene-Erden-Minerale) enthalten in der Regel Uran und Thorium mit spezifischen Aktivitäten im Bereich von mehr als 1 Bq/g bis über 100 Bq/g, wobei ^{232}Th etwas höhere spezifische Aktivitäten

	Teilprobe 1	Teilprobe 2
^{228}Ra in Bq/g	0,40 ± 0,03	0,43 ± 0,03
^{228}Th in Bq/g	0,38 ± 0,03	0,39 ± 0,03

Tab. 1: Messergebnisse einer Gamma-Spektrometrie an Titan-Metall aus Rotorblättern

	Spezifische Aktivität
$^{228+}$Th in Bq/g	1,54 ± 0,14
$^{227+}$Ac in Bq/g	18,7 ± 1,5
^{138}La in Bq/g	0,79 ± 0,07

Tab. 2: Ergebnisse der Gamma-Spektrometrie an einem Lanthan-Barren

Abb. 3: Lanthan-Barren mit Dosisleistungsmessgerät (Anzeige: µSv/h)

als ^{238}U aufweist [2]. Nimmt man an, dass bei der Verarbeitung der Erze das Verhältnis von ^{227}Ac in Relation zum Lanthan nicht angereichert wird, dann muss im Ausgangsmaterial der Produktion das Verhältnis ^{238}U/La bei etwa 400 Bq ^{238}U je Gramm Lanthan gelegen haben. Bei einem Lanthan-Gehalt von Seltene-Erden-Mineralen in der Größenordnung von 10 % m/m müsste die ^{238}U-Aktivität im verarbeiteten Erz bei etwa 4.000 Bq/g gelegen haben. Das entspricht einem Uran-Erz mit ca. 30 % Uran-Gehalt. Wahrscheinlicher ist daher, dass das Lanthan aus Prozessrückständen einer Erzverarbeitung extrahiert wurde. Wenn das Primärerz 1 % Lanthan und 400 Bq/g ^{238}U enthielt und das Uran (nicht aber das Aktinium) schon in einer vorgelagerten Erzverarbeitung abgetrennt wurde, ergibt sich in der nachfolgenden Extraktion des Lanthans das beobachtete ^{227}Ac/La-Verhältnis ebenfalls.

400 Bq ^{238}U je Gramm Lanthan

Um Lanthan mit weniger als 1 Bq/g ^{227}Ac herzustellen, sollte die ^{238}U-Aktivität im Erz weniger als 20 Bq je Gramm Lanthan betragen. Bei einem Lanthan-Gehalt von Seltene-Erden-Mineralen in der Größenordnung von 10 % m/m erfordert das Uran-Gehalte von unter 2 Bq/g. Das schränkt die Auswahl der verwendbaren Erze stark ein oder erfordert eine Technologie, die effektive Trennschritte zur Abtrennung des Aktiniums enthält.

Beispiel 3: ^{210}Pb im Blei

Das Vorkommen von ^{210}Pb im metallischen Blei ist zumindest in allen Laboratorien, in denen radiometrische Low-Level-Messungen ausgeführt werden, seit Langem bekannt (siehe z. B. [3]). Aktivitätsarmes Blei wird daher inzwischen gezielt vermarktet. So bietet die MTH GmbH „strahlungsarmes Blei" mit ^{210}Pb-Aktivitäten von „rund 120 mBq/g", „rund 20 mBq/g" sowie „rund 5 mBq/g" an. Messergebnisse von 8 Blei-Erzen und Angaben zu deren Blei-Gehalt ergaben, dass die auf die Metallmasse Blei bezogene ^{210}Pb-Aktivität in allen diesen Erzen unter 100 mBq/g lag und im Mittel 39 mBq/g betrug. Vor diesem Hintergrund scheint die Frage berechtigt, warum im handelsüblichen Blei mit ^{210}Pb-Aktivitäten von 500 mBq/g bis 1.000 mBq/g zu rechnen ist und in der Literatur [3] noch deutlich höhere Werte bis zu 50.000 mBq/g berichtet werden.

Eine wichtige Quelle dieser höheren ^{210}Pb-Aktivitäten ist das Recycling. In der Anlage 1 StrlSchG sind „Stäube und Schlämme aus der Rauchgasreinigung bei der Primärverhüttung in der Roheisen- und Nichteisenmetallurgie" als Rückstände aufgeführt. Diese Stäube und Schlämme sind durch ihre ^{210}Pb-Aktivität radiologisch relevant. Ursache dieser im Vergleich zu den verarbeiteten Erzen deutlich erhöhten ^{210}Pb-Aktivität sind das Verdampfen des in den Erzen in Spuren vorkommenden Bleis und seine daraus folgende Anreicherung im Hüttenstaub um mehr als das 100-Fache (siehe [4]). Da ^{210}Pb und das metallische Blei chemisch identisch sind, wird im Hüttenstaub auch das chemische Blei angereichert. Eine Verwertung dieses

^{210}Pb-Aktivitäten von 1.000 mBq/g

Abb. 4: Messungen der Gamma-Dosisrate (RadEye PRD) und der Beta-Dosisrate (RadEye GX mit externem Geiger-Müller-Detektor)

Bleis in einer Kreislaufwirtschaft ist naheliegend.

Obwohl z. B. Eisen-Erze sehr geringe Uran-Gehalte aufweisen, ist die auf das ebenfalls nur in Spuren vorkommende Blei bezogene spezifische Aktivität von ^{210}Pb erheblich. Man kann leicht abschätzen, dass bei einer spezifischen ^{210}Pb-Aktivität (bezogen auf die Trockenmasse des Staubs) von ca. 10 Bq/g in Hüttenstäuben die auf die Masse des Anteils an metallischem Blei bezogene ^{210}Pb-Aktivität in der Größenordnung von 100 Bq/g bis 1.000 Bq/g liegt.

Auch wenn diese Hüttenstäube mit anderen bleihaltigen Materialien aus Hüttenprozessen verschnitten werden, können die auf das metallische Blei bezogenen spezifischen Aktivitäten von ^{210}Pb in Sekundäreinsatzstoffen der Bleiverhüttung im Bereich von ca. 3 bis 10 Bq/g liegen. Die Sekundäreinsatzstoffe sind damit eine wesentliche Quelle der ^{210}Pb-Aktivität im metallischen Blei. Bei einer Beschränkung auf diese Recyclingmaterialien würden sich ^{210}Pb-Aktivitäten von mehr als 1 Bq/g im Blei ergeben.

Empfindliche Messverfahren nötig

Auch diese Aktivitäten sind nur mit empfindlichen Messverfahren detektierbar, könnten aber, da sie die internationale Freigrenze für natürliche Radionuklide von 1 Bq/g übersteigen, zu Akzeptanzproblemen bei der Vermarktung führen.

Sehr hohe ^{210}Pb-Kontaminationen von metallischem Blei, die zu einer Nichtvermarktbarkeit führen, wurden dem Autor bei einem Besuch in einer brasilianischen Zinn-Hütte gezeigt. In einer Zinn-Hütte in Pirapora do Bom Jesus im Bundesstaat Sao Paulo wird das Zinn-Erz Kassiterit verarbeitet [5]. Dieses Erz enthält neben Zinn auch Niob und Blei in verwertbaren Anteilen und als radioaktive Elemente Uran und Thorium. Aus den in der Literatur [5] enthaltenen Daten kann abgeschätzt werden, dass die auf die Masse des metallischen Bleis bezogene ^{210}Pb-Aktivität bei ca. 2.000 Bq/g liegt.

Freigrenze von 1 Bq/g überschritten?

Auswirkungen

Diese hohe Aktivität führte an den als Nebenprodukt erzeugten Blei-Barren zu einer bereits mit Handmessgeräten feststellbaren Beta-Dosisleistung von 100 µSv/h, während die Gamma-Dosisleistung von 0,3 µSv/h praktisch dem ortstypischen Hintergrund entsprach (siehe Abb. 4).

Die in der Zinn-Hütte in großen Beständen gelagerten Blei-Barren sind aufgrund dieser Radioaktivität nicht vermarktbar.

Einige Fragen

Die hier vorgestellten Beispiele zeigen, dass neben den allgemein bekannten Kontaminationen von Metallen durch Ablagerungen auf den Oberflächen (Scales) auch unmittelbare und unbeabsichtigte Kontaminationen der Metalle selbst vorkommen.

Bei Blei ist die Kontamination mit ^{210}Pb aus Sekundäreinsatzstoffen weit verbreitet.

Nutzungseinschränkungen sind bisher nur in extremen Fällen von Belang. Allerdings wurde bereits 1997 in den USA vor der Verwendung von brasilianischem Blei mit radioaktiven Kontaminationen gewarnt [6].

Wird die von der IAEA als Freigrenze deklarierte spezifische Aktivität für die natürlich vorkommenden Radionuklide von 1 Bq/g überschritten, dann kann das zu einem „Makel" führen, wenn entsprechende Messbefunde vorliegen. Ist dieser Makel mit einfachen Mitteln detektierbar, kann dies das Recycling eines Wertstoffs (z. B. Titan) oder sogar eine Nutzung verhindern (z. B. Lanthan, Blei aus der Zinn-Verhüttung).

Für den Strahlenschutz ergeben sich nach Meinung des Autors folgende Fragen:

- Ist der übliche Maßstab zur Bewertung von Kontaminationen mit natürlich vorkommenden Radionukliden von 1 Bq/g für Metalle angemessen?
- Welche anderen als die hier exemplarisch vorgestellten Prozesse führen im Rahmen von Recyclingprozessen noch zu Anreicherungen von Radioaktivität in den Produkten?
- Wie verhält sich der Makel „Radioaktivität" in Metallen zu den tatsächlichen Strahlenrisiken, die sich bei einer Verwendung dieser Metalle ergeben?
- Könnte man durch eine gezielte Deklaration und ein darauf aufbauendes (IT-gestütztes) Management der Materialströme Produkte auch bei höheren radioaktiven Kontaminationen so einsetzen, dass radiologisch keine Bedenken bestehen? Und muss man das in einer Kreislaufwirtschaft nicht anstreben?
- Sollte man nicht bereits in der Planungsphase von Anlagen über die damit verbundenen Prozesse der Umverteilung von Radionukliden nachdenken und Sachgüter als Teil des Strahlenschutzes begreifen?

Rainer Gellermann ❑

SSP 3/2021

Beilagen in diesem Heft

- Aachen Institute for Nuclear Training GmbH (AiNT)
- GWT-TUD GmbH
- Umweltinstitut Offenbach

Wir bitten um Beachtung!