

KfK 3795
November 1984

Die Emission von Tc-99 aus kerntechnischen Anlagen

H. J. Luxenburger, H. Schüttelkopf, B. Bohn
Hauptabteilung Sicherheit

Kernforschungszentrum Karlsruhe

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE
Hauptabteilung Sicherheit**

KfK 3795

Die Emission von Tc-99 aus kerntechnischen Anlagen

H.J. Luxenburger, H. Schüttelkopf, B. Bohn

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Die Emissionen von Tc-99 mit Abluft und Abwasser aus kerntechnischen Anlagen auf dem Gelände des Kernforschungszentrums Karlsruhe und aus Kernkraftwerken wurden bestimmt.

Aus Kernkraftwerken werden keine nennenswerten Tc-99-Aktivitäten emittiert. Die Emissionen mit der Abluft überschreiten selten die Nachweisgrenze von 25 nCi/h. Die Emission mit dem Abwasser ist ebenfalls unter den Nachweisgrenzen von ca. 0,5 nCi/m³.

Aus den Anlagen der Hauptabteilung Dekontaminationsbetriebe (HDB) der KfK ist ebenfalls keine nennenswerte Emission zu verzeichnen. Die Emissionen aus der Eindampfanlage für leichtaktive Lösungen und der Verbrennungsanlage für feste Abfälle überschreiten nicht bzw. nur selten und dann unwesentlich die Nachweisgrenze von 0,3 pCi/m³ Abluft. Auch mit dem Abwasser werden nur geringste Tc-99-Mengen von maximal 0,3 nCi/m³ abgegeben. Im Destillat der als sogenanntes Tritiumwasser von der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) an die HDB abgegebenen mittelaktiven Lösungen sind maximal 2 nCi/m³ Tc-99 enthalten. Lediglich mit der Abluft der Eindampfanlage für mittelaktive Lösungen lassen sich Emissionen bis zu 14 pCi/m³ feststellen.

Eine fast ständige Überschreitung der Nachweisgrenzen ist in der Abluft der WAK festzustellen. Es werden geringe Mengen an Tc-99 von maximal 7 pCi/m³ Abluft an die Umwelt abgegeben. Die über den Probenahmezeitraum kumulierte Tc-99-Menge ist aber aus radioökologischer Sicht unbedeutend.

Emission of Tc-99 from Nuclear Facilities

Abstract

The Tc-99 emissions with the gaseous and liquid effluents from nuclear facilities located on the premises of the Karlsruhe Nuclear Research Centre and from nuclear power stations were determined.

No noticeable Tc-activities are emitted from nuclear power stations. The emissions with the gaseous effluents exceed but rarely the detection limit of 25 nCi/h. Likewise, the emission with the liquid effluents remains below the detection limit of about 0.5 nCi/m³.

Neither can a remarkable emission be recorded from the facilities of the Central Decontamination Services Department (HDB) of KfK. The emissions from the evaporation system for low level solutions and from the incineration facility for solid wastes do not exceed or rarely exceed to a minor extent the detection limit of 0.3 pCi/m³ waste air. Also with the liquid effluents only minor Tc-amounts are discharged of 0.3 nCi/m³ at the maximum. In the distillate of the medium level solutions discharged from the Karlsruhe Reprocessing Plant (WAK) to HDB as so-called tritiated water 2 nCi/m³ Tc-99 at the maximum are contained. Only in the gaseous effluents from the evaporation system for medium level solutions emissions of up to 14 pCi/m³ can be detected.

The detection limits are almost permanently exceeded by the gaseous effluents from WAK. Small amounts of Tc-99 of 7 pCi/m³ exhaust air at the maximum are released to the environment. However, the amount of Tc accumulated over the sampling period is insignificant from the radioecological point of view.

Inhaltsverzeichnis

	Seite	
1	Einleitung	1
2	Experimenteller Teil	3
2.1	Probenvorbereitung	3
2.2	Analysenmethode	4
2.3	Herstellung der Lösung von Uranylfluorid, Uranylsulfat und Ammoniumuranylcarbonat	4
2.4	Anpassung des Analysenverfahrens an reale Proben	5
3	Messung der Emission von Tc-99 aus kerntechnischen Anlagen	9
3.1	Anlagen auf dem Gelände des Kernforschungs- zentrums	10
3.1.1	Emissionen mit dem Abwasser	10
3.1.2	Emissionen mit der Abluft	15
3.2	Kernkraftwerke	21
3.2.1	Abwasser	21
3.2.2	Abluft	22
3.2.3	Primärwasser	24
3.3	Tc-99 in Uranendprodukten der WAK	25
4	Literatur	27

1 Einleitung

Bei der Kernspaltung von U-235 wird Tc-99, ein niederenergetischer Betastrahler mit einer Maximalenergie von 292 keV und einer Halbwertszeit von 214 000 a, mit einer kumulativen Spaltausbeute von 6,1 % gebildet. Dies entspricht bei einem Abbrand von 34 000 MWd/t Schwermetall einer Masse von 863 g/t bzw. einer Aktivitätskonzentration von 15 Ci/t /1/. Wegen seiner im Verhältnis zu anderen Spaltprodukten geringen Aktivität und seiner schwierigen Messung wird Tc-99 bisher in der Emissionsüberwachung nicht erfaßt.

Radioökologisches Interesse findet Tc-99 infolge der gegenüber dem Iod-Konzept stark erhöhten Transferfaktoren. Sowohl für den Transfer Boden/Pflanze /2 - 5/ als auch für den Transfer Wasser/Lebewesen /6 - 9/ werden sehr hohe Werte angegeben.

Wegen der Flüchtigkeit von HTcO_4 und Tc_2O_7 und der Verteilung von Tc-99 auf praktisch alle Prozeßströme der Wiederaufarbeitung ist mit einer möglichen Freisetzung im Kernbrennstoffkreislauf (Abb. 1) zu rechnen. Die Emissionen von Tc-99 aus kerntechnischen Anlagen wurden daher untersucht.

Die durchgeführten Untersuchungen waren größtenteils auf die Anlagen auf dem Gelände des Kernforschungszentrums sowie Kernkraftwerke der näheren Umgebung beschränkt.

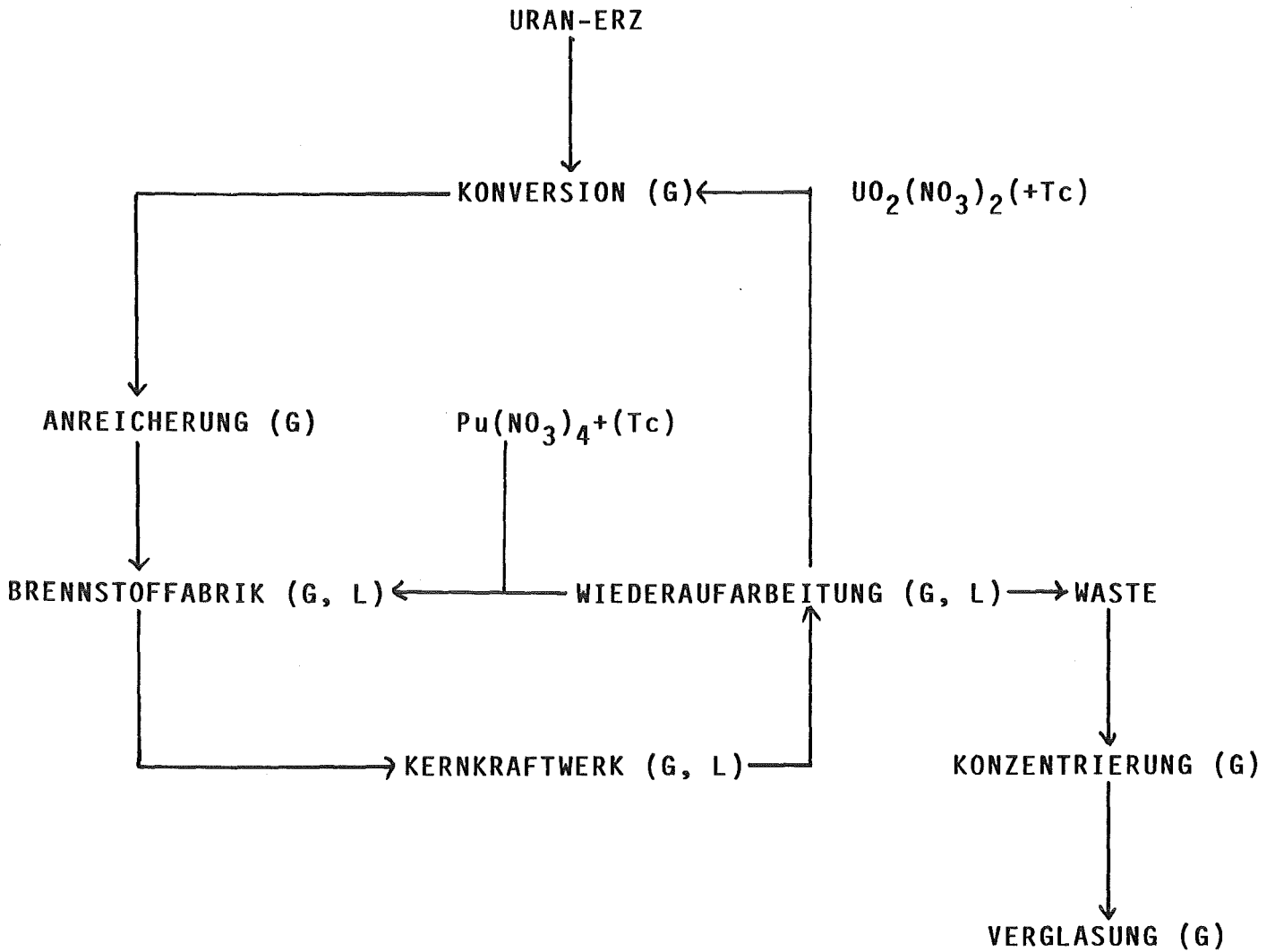


Abb. 1: Mögliche Freisetzungen von Tc-99 im Brennstoffkreislauf und bei der Abfallbehandlung

G = gasförmige Emissionen
 L = flüssige Emissionen
 Tc = Tc-Gehalte

2 Experimenteller Teil

2.1 Probenvorbereitung

Wasserproben:

Wird ein Probenvolumen von 5 l überschritten, muß das Wasser mit Natronlauge alkalisch gemacht und auf weniger als 5 l eingedampft werden. Proben mit 1 bis 5 l können direkt verwendet werden. Kleinere Probepolumina werden mit destilliertem Wasser auf 1 l aufgefüllt. Mit konzentrierter HNO_3 wird pH 1 eingestellt. Tc-95m wird zugesetzt.

Luftproben:

Ein 1-l-Thielert-Wäscher wird bis zur Eichmarke mit 5 Mol/l NaOH aufgefüllt. Die zu analysierende Luft wird mit einem Fluß von 1 l/min über ein Filter und anschließend durch den Thielert-Wäscher geleitet. Die Wäscher werden wöchentlich ausgetauscht. Danach wird die Natronlauge in ein 2-l-Becherglas überführt, mit Wasser auf 1 l verdünnt und mit konzentrierter HNO_3 pH 1 eingestellt. Tc-95m wird zugesetzt.

Filter:

Die Filter werden zerkleinert und in 60 ml Königswasser unter Rückfluß gekocht, bis die Filterstücke hell sind. Nach Abfiltrieren wird auf 1 l aufgefüllt und pH 1 eingestellt. Mindestens 0,5 ml Brom werden zugegeben und der verbleibende Überschuß wird verkocht. Zusatz von Tc-95m erfolgt zu Beginn der Probenbehandlung.

2.2 Analysenmethode

Die von uns entwickelte und bereits beschriebene Analysenmethode /10/ besteht im wesentlichen aus folgenden Schritten:

- Fixierung von Pertechetat am Anionenaustauscher
- Elution mit Perchlorat/Sulfit
- Reduktion und Mitfällung mit Eisen(II)hydroxid
- 1. Extraktion aus Schwefelsäure mit TBP/Alkan
- Reextraktion mit NaOH
- 2. Extraktion aus Schwefelsäure mit TBP/Alkan
- Abdampfen des Alkans und Lösen im Szintillator
- Messung im Flüssigszintillationsspektrometer

Die Bestimmung der chemischen Ausbeute erfolgt mit Tc-95m. Mit 600 min Meßzeit wird eine Nachweisgrenze von 1 pCi/Probe erreicht. Pro Woche und Arbeitskraft können 15 Analysen durchgeführt werden.

2.3 Herstellung der Lösungen von Uranylfluorid, Uranylsulfat und Ammoniumuranylcarbonat

Die in der Überschrift genannten Verbindungen werden zur Simulation von Prozeßlösungen benötigt. 50 g Dowex 50 W X8 in der H⁺-Form in Säule einfüllen, mit 50 ml 0,1 Mol/l HNO₃ spülen, 10 g Uranylnitrat in 50 ml 0,1 Mol/l HNO₃ am Kationenaustauscher adsorbieren, mit weiteren 50 ml 0,1 Mol/l HNO₃ waschen, dann mit Wasser neutral waschen.

Uranylfluorid:

Uran vom Kationenaustauscher mit 3 Mol/l HF eluieren. Quantitative Elution erfolgt mit ca. 120 ml.

Uranylsulfat:

Uran vom Kationenaustauscher mit 3 Mol/l H_2SO_4 eluieren. Quantitative Elution erfolgt mit ca. 120 ml.

Ammoniumuranylcarbonat:

Uran mit gesättigter Ammoniumcarbaminat-Lösung eluieren. Die Elution gelingt nur teilweise.

2.4 Anpassung des Analysenverfahrens an reale Proben

Abwasser:

Die Abwasserproben konnten mit dem beschriebenen Analysenverfahren ohne Probleme verarbeitet werden.

Abluft:

Insbesondere Abluftproben der Verbrennungsanlage und der WAK bereiteten zunächst einige Schwierigkeiten. Ursache ist das in den Natronlaugewäschern aus nitrosen Gasen gebildete Nitrit, das im Verlauf der Analyse bis zur Eisenfällung gelangt und diese durch Hämatit-Bildung stört. Das Nitrit wird vor der Analyse durch Kochen mit Brom entfernt.

Uranylinitrat:

Um die benötigte Dekontamination von Uran und seinen Folgeprodukten zu erreichen, wird vor der Analyse ein Kationenaustausch durchgeführt. Weiterhin wird vor der Elution des Pertechnetats vom Anionenaustauscher dieser mit 400 ml 1 Mol/l HCl gewaschen. Zur Bestimmung der chemischen Ausbeute wird Tc-99m eingesetzt.

Die Güte der Abtrennung von Uran und seinen Folgenukliden ist bei Einsatz von Tc-99m zur Bestimmung der chemischen Ausbeute bei mehreren geprüften Varianten ausreichend. Wird der Kationenaustausch als Säulenversuch durchgeführt, so gelangt eine niederenergetische Betaaktivität in die Meßprobe (Abb. 2, oben). Wird der Kationenaustausch als doppelter Batch ausgeführt, so ist im Rahmen der Zählstatistik der Nullrate keine erkennbare Aktivität vorhanden (Abb. 2, Mitte). Wird nach dem Kationenaustausch als Säulenversuch eine Extraktion aus Schwefelsäure durchgeführt, so ist die niederenergetische Betaaktivität ebenfalls nicht mehr feststellbar (Abb. 2, unten). Zum Vergleich ist in diesem Versuch Tc-95m zugesetzt.

Uranylfluorid und UF₆-Filtrat:

Zur Dekontamination von Uranylfluorid und -carbonat wird nach dem Anionenaustausch mit 400 ml 1 Mol/l HCl gewaschen. Die nach der Eisenfällung in Schwefelsäure gelöste Probe wird ein zweites Mal mit Anionenaustauscher verrührt und nach Umfüllen in eine Säule wiederum mit 400 ml 1 Mol/l HCl gewaschen. Der bereits bei der Analyse von Uranylнитrat festgestellte niederenergetische Betastrahler gelangt auch bei diesen Proben zur Szintillationszählung (Abb. 3).

Ammoniumuranylcarbonat, Urandioxid und Primärwasser:

Nach der zweiten Extraktion aus 3 Mol/l H₂SO₄ wird ein weiteres Mal mit NaOH rückextrahiert und nach Ansäuern mit konzentrierter HCl und Einstellung der HCl-Konzentration auf 3 Mol/l eine weitere Extraktion mit TBP/Petrolbenzin durchgeführt.

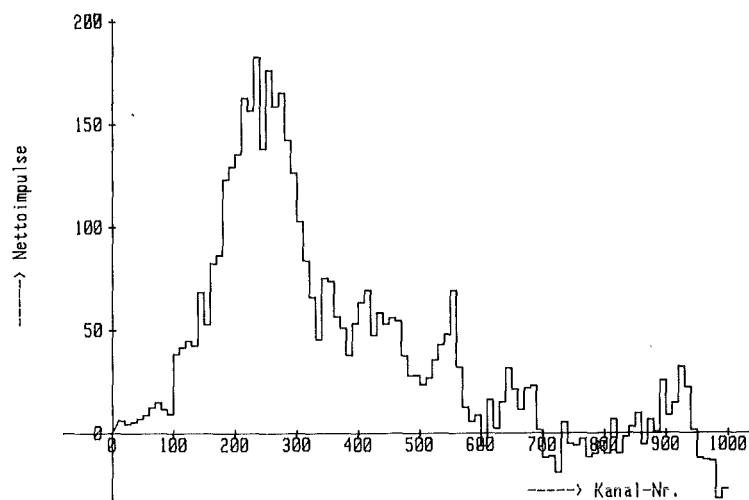
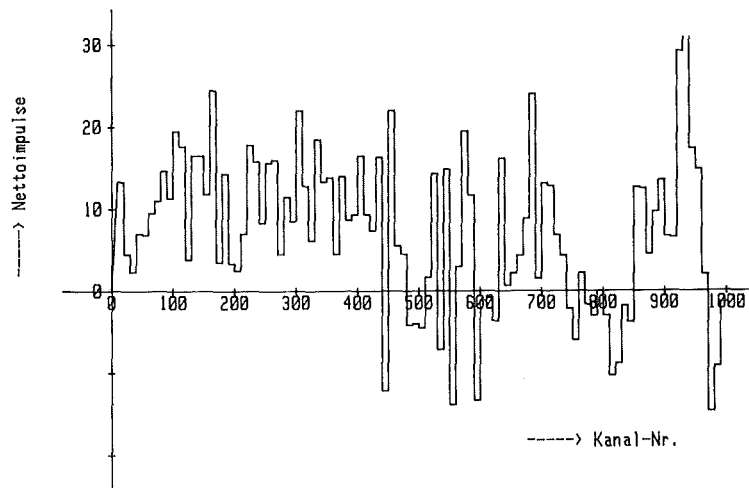
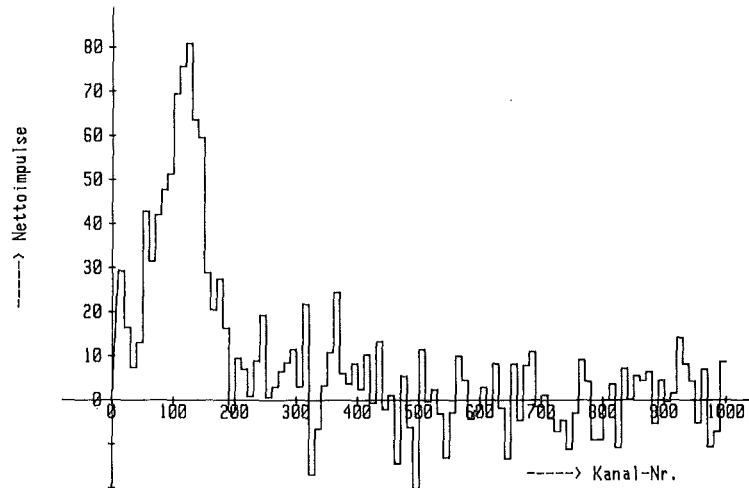


Abb. 2: Güte der Abtrennung von Uranylнитrat und Tochternukliden des Urans in der Tc-Analyse

Oben: Kationenaustausch als Säulenversuch
 Mitte: Kationenaustausch als zweifacher Batch
 Unten: Kationenaustausch als Säulenversuch mit anschließender Extraktion aus Schwefelsäure

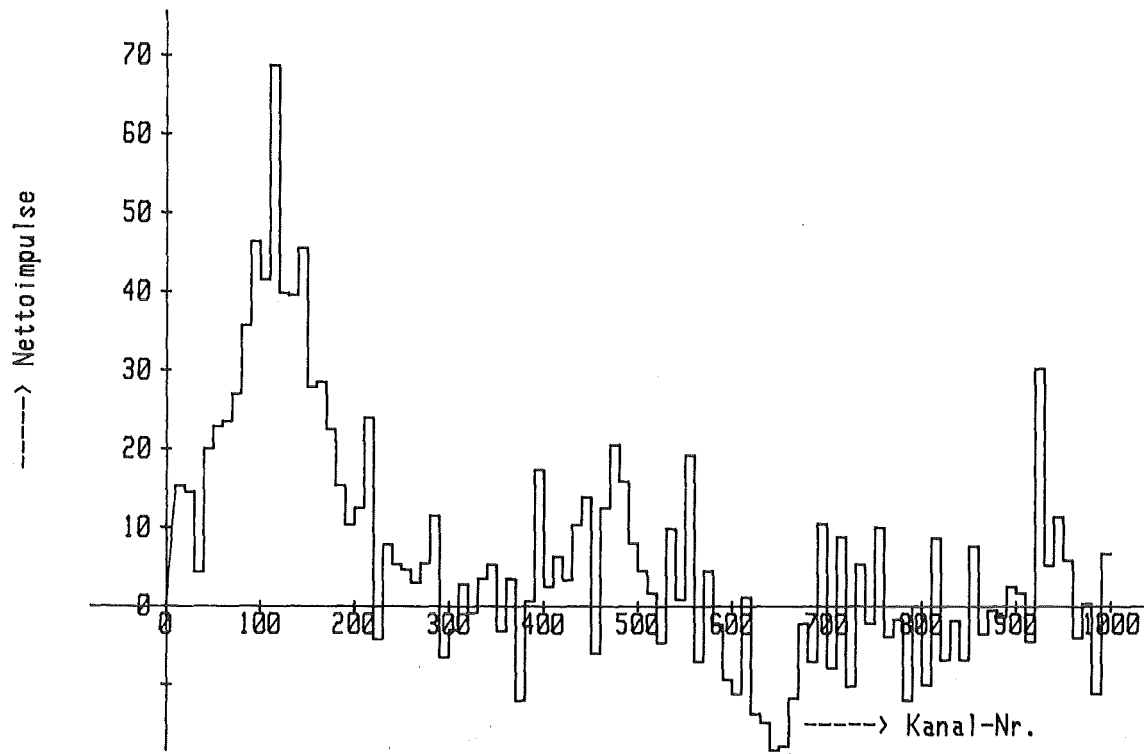


Abb. 3: Güte der Abtrennung von Uran und Folgeprodukten von Uranylfluorid und UF_6 -Filtrat in der Tc-Analyse

3 Messung der Emission von Tc-99 aus kerntechnischen Anlagen

Die Emission von Tc-99 wurde aus Anlagen auf dem Gelände des Kernforschungszentrums Karlsruhe sowie aus Kernkraftwerken gemessen. Untersucht wurde die Emission von Tc-99 mit der Abluft der WAK, der Verbrennungsanlage für feste Abfälle sowie der Eindampfanlage für leichtaktive (LAW-Verdampfer) und mittelaktive Lösungen (MAW-Verdampfer) der HDB. Die Tc-99-Abgabe der gesamten KfK mit dem Abwasser der Endbecken der Kläranlage wurde gemessen.

Da die Hauptaktivität an Tc-99 im Abwasser aus der Verarbeitung der von der WAK an die HDB abgegebenen mittel- und leichtaktiven Abfalllösungen (sogenanntes Tritiumwasser) erwartet werden kann, wird zusätzlich der Tc-99-Gehalt im Destillat des LAW-Verdampfers vor Abgabe in die Endbecken gemessen. Das Destillat des MAW-Verdampfers wird nicht gemessen, da es als Speiselösung dem LAW-Verdampfer zugeführt wird und damit ein weiteres Mal destilliert wird. Weiterhin wurden Uran-Endprodukte mehrerer Kampagnen der WAK und wiederaufgearbeitetes Uran aus Konversion und Brennstoffherstellung auf ihren Tc-99-Gehalt untersucht.

Die Aktivitäten von Tc-99 in Proben aus den Endbecken der Kläranlage und der Abluft der Verbrennungsanlage überschreiten nur selten und dann unwesentlich die Nachweisgrenze von 1 - 2 pCi/Probe. Dies entspricht einer Aktivitätskonzentration von 0,3 nCi/m³ Abwasser bzw. 0,3 pCi/m³ Abluft. In Proben aus der Abluft des MAW-Verdampfers lassen sich Aktivitäten von maximal 14 pCi/Probe entsprechend 1,4 pCi/m³ feststellen, sofern die Anlage in Betrieb war. Eine praktisch ständige Überschreitung der Nachweisgrenzen wird in Abluftproben der WAK und im Destillat des LAW-Verdampfers festgestellt. Die höchsten Werte der Aktivitätskonzentration erreichten 7 pCi/m³ Abluft in der WAK und 2 nCi/m³ Abwasser im Destillat des LAW-Verdampfers.

Emissionen von Tc-99 mit Abluft oder Abwasser von Kernkraftwerken konnten im Rahmen der Nachweisgrenzen ausgeschlossen werden.

Der Tc-99-Gehalt des wiederaufgearbeiteten Urans der WAK liegt weit unter den in der Literatur /11/ angenommenen 20 % des gesamten gebildeten Tc.

3.1 Anlagen auf dem Gelände des KfK

3.1.1 Emissionen mit dem Abwasser

Abwässer der KfK wie der WAK, deren Aktivitätskonzentrationen unter den zulässigen Grenzwerten liegen, werden zuerst den Klärwerken zugeführt. Aktive Abwässer aus den radiochemischen Laboratorien von KfK und WAK werden in der Eindampfanlage für leichtaktive Abwässer der HDB destilliert, das Destillat direkt den Endbecken zugeführt. Eine Sonderstellung nehmen sogenannte mittelaktive Abfallösungen ein ("Tritiumwasser"). Diese werden zuerst in der Eindampfanlage für mittelaktive Abwässer destilliert, das Destillat als leichtaktives Abwasser in die Eindampfanlage für leichtaktive Abwässer gegeben, so daß letztendlich das Endbecken der Kläranlage die Sammelstelle für das gesamte Tc-99 dargestellt.

Tc-99-Abgabe aus den Endpufferbecken 1 - 4

Die Abgabe von Tc-99 mit dem Abwasser der Endbecken wurde von Februar 1983 bis April 1984 gemessen (Abb. 4). Hierzu wurde eine wöchentliche Mischprobe erstellt und analysiert. Es ist nicht auszuschließen, daß die in den ersten Messungen bis April 1983 ausgewiesenen Tc-99-Gehalte von einer Kontamination der bis dahin zur Zugabe des Tc-95m eingesetzten Hamilton-Pipetten herrühren. Durch Verwendung von Eppendorf-

Pipetten mit auswechselbaren Spitzen wurde diese Fehlerquelle ausgeschaltet. Die Ende Juli 1983 aufgezeigte Emission von 8 nCi/m^3 wurde durch die Kontamination des von der WAK aus Behälter 82.05 abgegebenen Wassers verursacht.

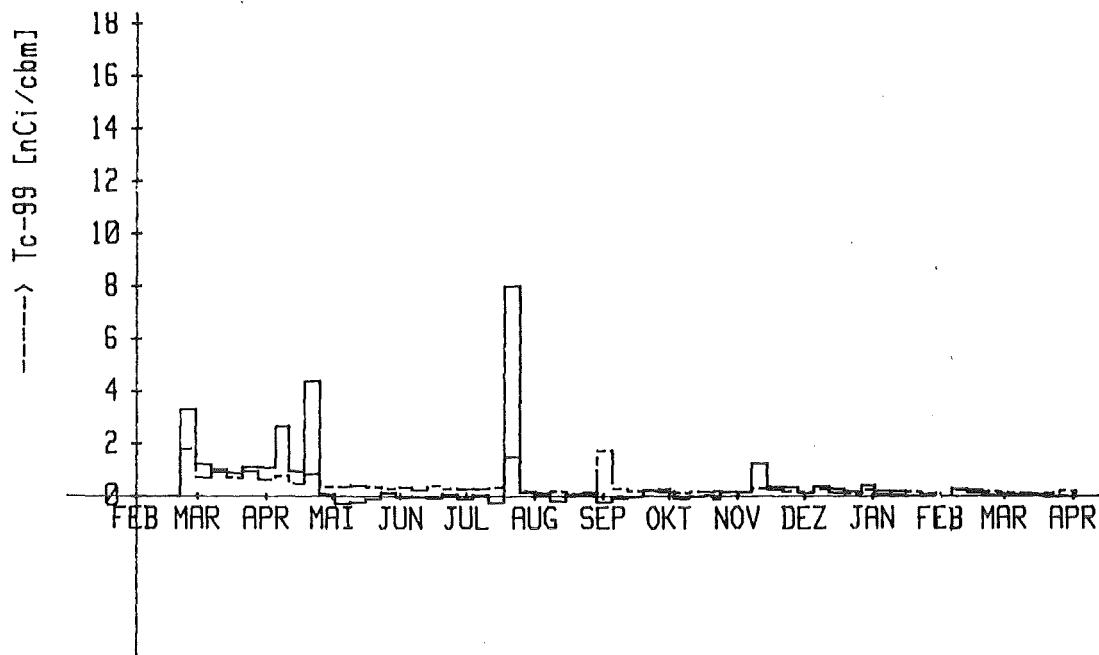


Abb. 4: Aktivitätskonzentration von Tc-99 im Abwasser des Kernforschungszentrums Karlsruhe von Februar 1983 bis April 1984

— Emission von T-99
 - - - - - Nachweisgrenze der Tc-99-Bestimmung

Unter Berücksichtigung der im jeweiligen Probenahmezeitraum angefallenen Anzahl von Abgaben und eines mittleren Abgabevolumens von 557 m^3 pro Endbecken kann die Emission in $\mu\text{Ci}/\text{Woche}$ berechnet werden (Abb. 5).

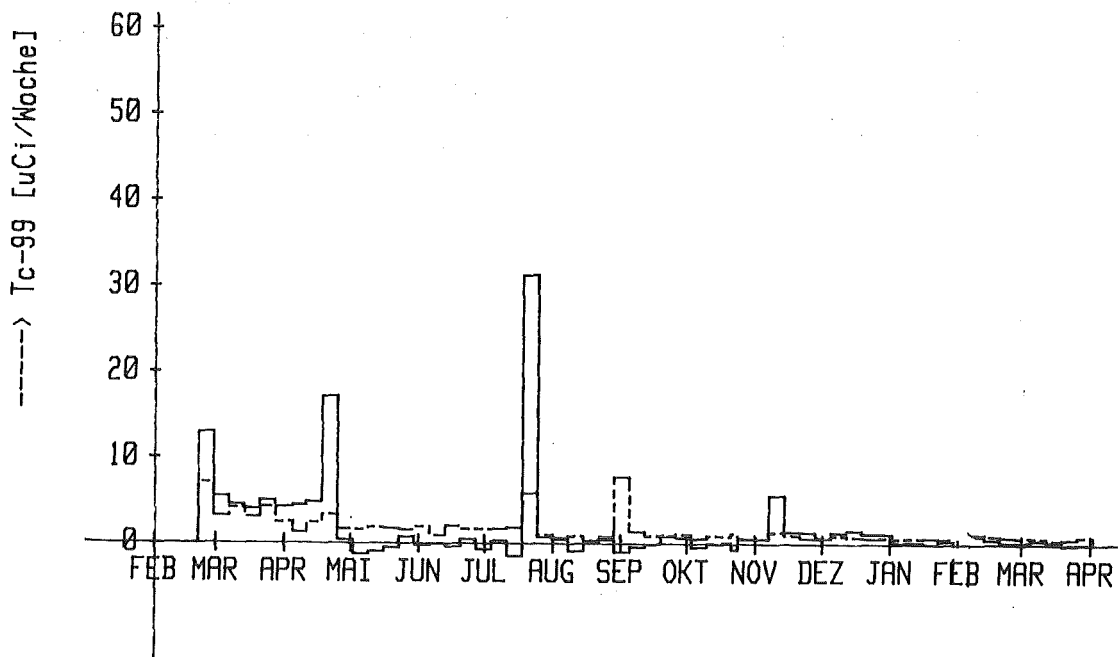


Abb. 5: Emission von Tc-99 mit dem Abwasser der Endbecken des Kernforschungszentrums Karlsruhe von Februar 1983 bis April 1984

— Emission von T-99
 - - - - - Nachweisgrenze der Tc-99-Bestimmung

Tc-99 im Destillat des LAW-Verdampfers

Zur Bestätigung und zur Kontrolle der in den Endbecken festgestellten Tc-99-Freisetzungen wurde seit September 1983 jede Charge des Destillates des LAW-Verdampfers vor Abgabe in die Endbecken gemessen (Tab. 1).

Tab. 1: Tc-99-Gehalt der Destillate des LAW-Verdampfers

Probenahmezeitraum	Proben- anzahl	Aktivitätskonzentration (Mittelwert) in nCi/m ³	Emission in nCi
05.09.83 - 30.09.83	6	0,9 - 1,6 (1,3)	410
01.10.83 - 30.10.83	5	0,1 - 1,2 (0,5)	130
01.11.83 - 28.11.83	16	0,1 - 1,3 (0,6)	550
29.11.83 - 23.12.83	8	0,0 - 3,8 (1,2)	540
27.12.83 - 27.01.84	9	0,3 - 1,5 (0,7)	350
28.01.84 - 28.02.84	11	0,0 - 0,4 (0,2)	100
28.02.84 - 09.03.84	8	0,4 - 28 (11)	4700

Tc-99 im Abwasser des Behälters 82.05

Von Februar bis September 1983 wurde auch das Abwasser des Behälters 82.05 vor der Abgabe in die Kläranlage untersucht. Die Probenahme wurde aufgrund der bis Anfang Juni erhaltenen niedrigen Werte eingestellt.

Das Volumen dieses Behälters ist zudem vernachlässigbar klein (15 m³) im Vergleich zu den Durchsätzen der Endbecken. Nach Plan sollten nur Abwässer von Duschen und Handwaschbecken in diesen Behälter eingeleitet werden. Wie die in Tab. 2 aufgeführten Werte zeigen, hat gerade dieser Behälter im Juni/Juli 1983 hohe Tc-99-Aktivitäten abgegeben. Die angegebenen Emissionen bis 18.04.1983 sind wiederum wahrscheinlich auf die kontaminierten Hamilton-Spritzen zurückzuführen.

Tab. 2: Tc-99-Gehalt des Abwassers von Behälter 82.05 (WAK)

Probenahmezeitraum	Aktivitätskonzentration in nCi/m ³	Anzahl der Abgaben	Abgegebene Aktivität in nCi
21.02.83 - 28.02.83	1,5 \pm 0,9 ³⁾	3	70
28.02.83 - 07.03.83	1,6 \pm 1,3	3	70
07.03.83 - 14.03.83	1,3 \pm 1,9	2	< 60
14.03.83 - 21.03.83	0,7 \pm 0,7	3	< 30
21.03.83 - 28.03.83	0,9 \pm 1,9	1	< 30
28.03.83 - 05.04.83	5,3 \pm 1,5	1	80
05.04.83 - 11.04.83	1,7 \pm 0,8	3	80
11.04.83 - 18.04.83	3,4 \pm 1,5	2	100
18.04.83 - 25.04.83	0,4 \pm 0,6	3	< 30
25.04.83 - 02.05.83	0,5 \pm 0,8	2	< 25
02.05.83 - 09.05.83	0,2 \pm 0,5	3	< 25
09.05.83 - 16.05.83	0,6 \pm 0,6	2	< 20
16.05.83 - 23.05.83	0,7 \pm 0,7	2	< 20
23.05.83 - 30.05.83	0,4 \pm 0,5	2	< 15
30.05.83 - 06.06.83	0,3 \pm 0,7	2	< 20
06.06.83 - 13.06.83	0,5 \pm 0,7	3	< 30
13.06.83 - 20.06.83	0,4 \pm 0,7	2	< 20
20.06.83 - 27.06.83	0,6 \pm 0,6	3	< 30
27.06.83 - 04.07.83	11 600	2	340 000 ²⁾
04.07.83 - 11.07.83	10 600	1	160 000 ²⁾
11.07.83 - 18.07.83	190 \pm 70	1	2 900
11.07.83 - 25.07.83	37 \pm 7	1	560
25.07.83 - 01.08.83 ¹⁾	18 \pm 4	1	270
15.08.83 - 22.08.83	1,6 \pm 0,7	2	50
22.08.83 - 29.08.83	2,5 \pm 0,9	2	75
29.08.83 - 05.09.83	0,4 \pm 0,3	1	10

1) Von 01.08.1983 bis 15.08.1983 erfolgte keine Abwasserabgabe.

2) Wegen der hohen Tc-99-Gehalte der Probe ist eine Berechnung der chemischen Ausbeute infolge der geringen Aktivität des Tc-95m-Tracers nicht mehr möglich, statt dessen erfolgt die Auswertung durch Einsetzen einer mittleren chemischen Ausbeute von 70 %.

3) Standardabweichungen auf 3- σ -Basis.

3.1.2 Emissionen mit der Abluft

Die Emissionen der untersuchten Anlagen werden mit Hilfe eines mittleren Luftdurchsatzes berechnet. Die Probenahme erfolgt mit der in Abb. 6 gezeigten Anordnung, die jeweils an einem Bypass der Abluftsysteme installiert wurde. Die Abluft wird mit einer Pumpe mit einem Fluß von 1 l/min durch einen mit 5 Mol/l NaOH bis zur Marke gefüllten 1-1-Thielert-Wäscher geleitet. Dieser wird wöchentlich gewechselt.

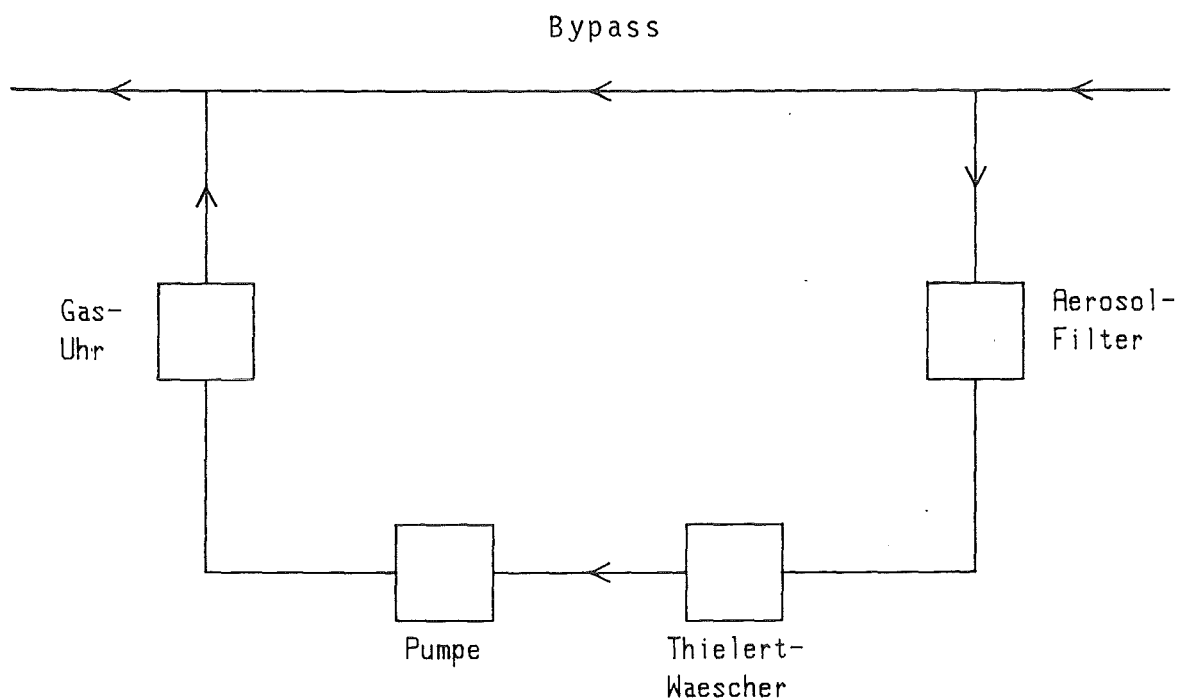


Abb. 6: Anordnung zur Probenahme von gasförmigem Tc-99 in der Abluft kerntechnischer Anlagen

Verbrennungsanlage

Bedingt durch den hohen Luftdurchsatz der Verbrennungsanlage liegt bereits die Nachweisgrenze der Messungen über dem radioökologischen Grenzwert von einem $\mu\text{Ci}/\text{Woche}$. Die gemessenen Emissionen liegen bis Ende 1983 meist unter der Nachweisgrenze. November und Dezember 1983 sind geringe Emissionen zu verzeichnen (Abb. 7).

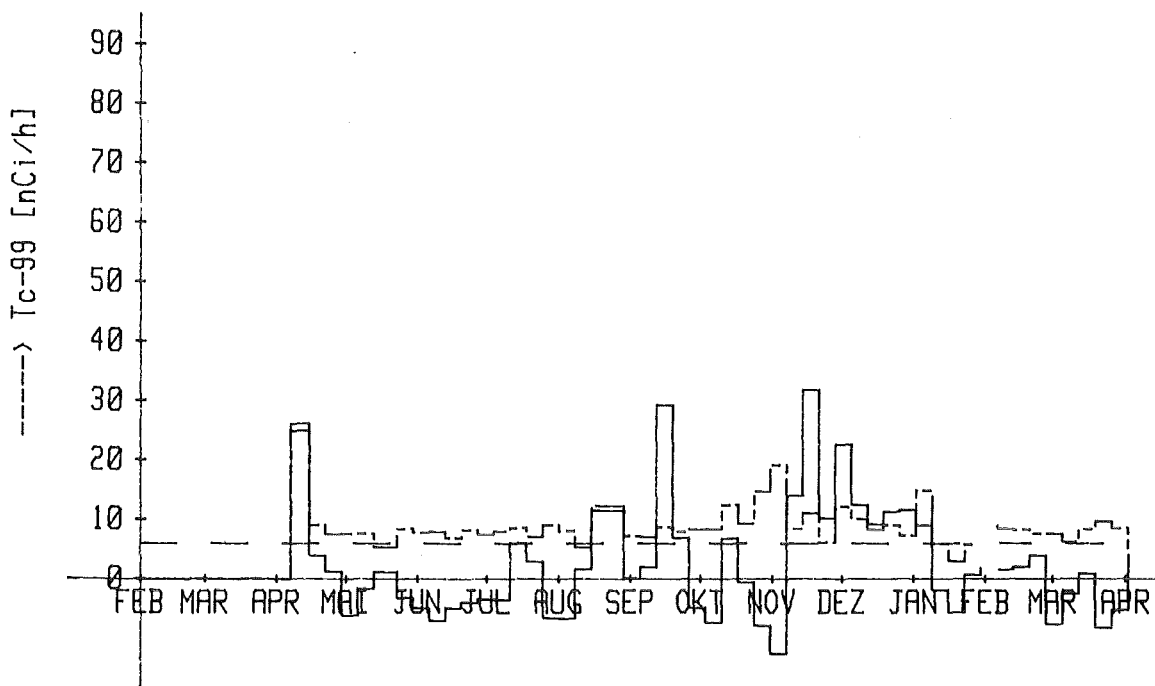


Abb. 7: Emissionen von Tc-99 mit der Abluft der Verbrennungsanlage für feste aktive Abfälle von April 1983 bis März 1984

- Emission von T-99
- - - - - Nachweisgrenze der Tc-99-Bestimmung
- — — Emission = 1 $\mu\text{Ci}/\text{Woche}$

LAW-Verdampfer

Emissionen der LAW-Eindampfanlage konnten während der Zeit der Messungen nicht festgestellt werden (Abb. 8).

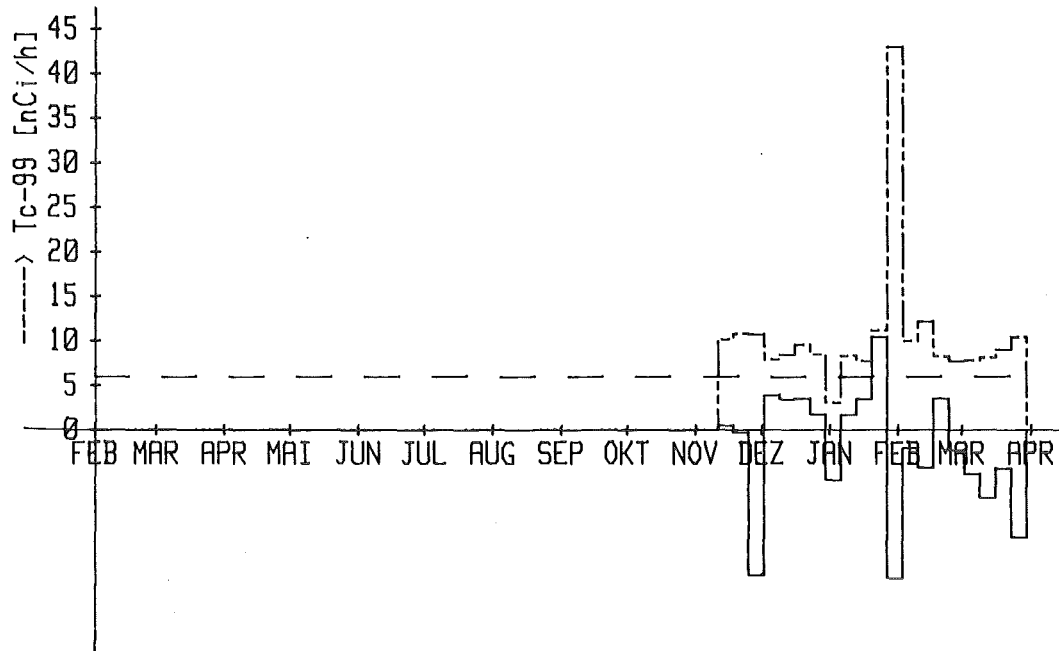


Abb. 8: Emission von Tc-99 mit der Abluft der Eindampfanlage für leichtaktive Lösungen von November 1983 bis März 1984

- Emission von T-99
- Nachweisgrenze der Tc-99-Bestimmung
- — — Emission = 1 µCi/Woche

MAW-Verdampfer

Im Zeitraum von April 1983 bis März 1984 wird eine Emission von einem $\mu\text{Ci}/\text{Woche}$ fünfmal überschritten (Abb. 9).

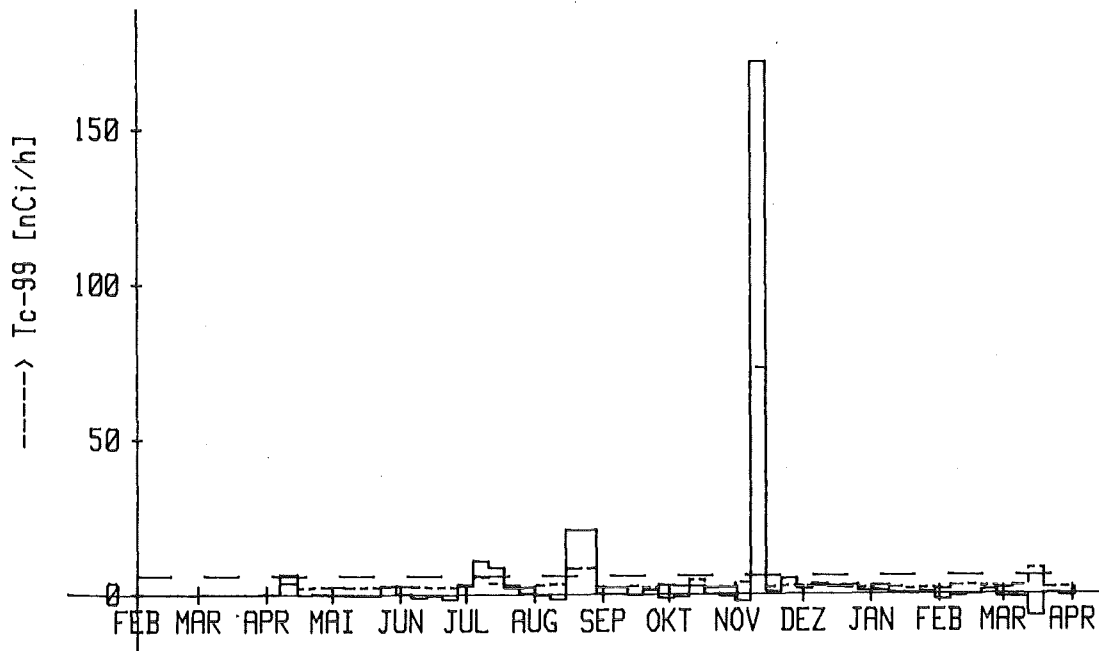


Abb. 9: Emission von Tc-99 mit der Abluft der Eindampfanlage für mittelaktive Lösungen von April 1983 bis März 1984

————— Emission von T-99
 - - - - - Nachweisgrenze der Tc-99-Bestimmung
 — — — — — Emission = 1 $\mu\text{Ci}/\text{Woche}$

WAK

Es wurde sowohl der Austrag von gasförmigem Tc-99 als auch der von aerosolgebundenem Tc-99 bestimmt.

Gasförmige Tc-99-Spezies:

Die Emissionen von Tc-99 mit der Abluft der WAK konnten nahezu während drei Kampagnen gemessen werden. Im April 1984 mußte die Probenahme aus organisatorischen Gründen eingestellt werden. Die Emissionen sind je nach Herkunft der wiederaufgearbeiteten Brennelemente sehr unterschiedlich (Abb. 10). Eine eindeutige Korrelation zwischen Abbrand und Tc-99-Emission kann nicht hergeleitet werden, da auch die zur Kühlung der Lagerbecken für hochaktive Abfalllösungen benötigte Umluft in dem gemessenen Abluftstrom abgeführt wird.

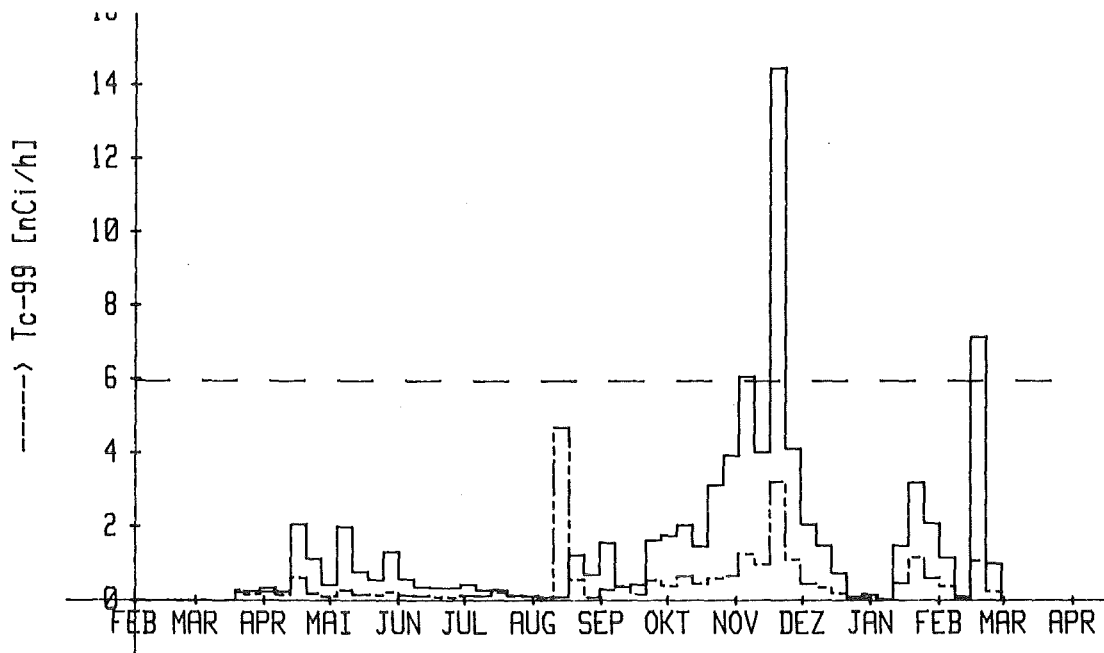


Abb. 10: Emission von gasförmigem Tc-99 mit der Abluft der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe von März 1983 bis März 1984

————— Emission von Tc-99
 - - - - - Nachweisgrenze der Tc-99-Bestimmung
 - - - - - Emission = 1 μ Ci/Woche

Das Tc-99-Inventar dieser Lagerbecken beträgt ein Vielfaches der gerade in der Wiederaufarbeitung befindlichen Brennelemente (Tab. 3).

Tab. 3: Mittlerer Abbrand und Tc-99-Inventar der während der Abluftmessungen aufgearbeiteten abgebrannten Brennelemente

Kampagne	von	Dauer bis	mittl. Ab- brand in Gwd/t U	Durchsatz in t U	Tc-99- Inventar in kg
7. KWO	16.03.83	18.07.83	28	9,6	6,46
0. Hahn	06.10.83	11.01.84	21,3	2,8	1,53
6. MZFR	13.01.84	15.05.84	12,5	11,9	3,70

Aerosolgebundenes Tc-99:

Der Austrag an aerosolgebundenem Tc-99 ist um Faktor 1000 geringer als der an gasförmigen Tc-99 (Abb. 11).

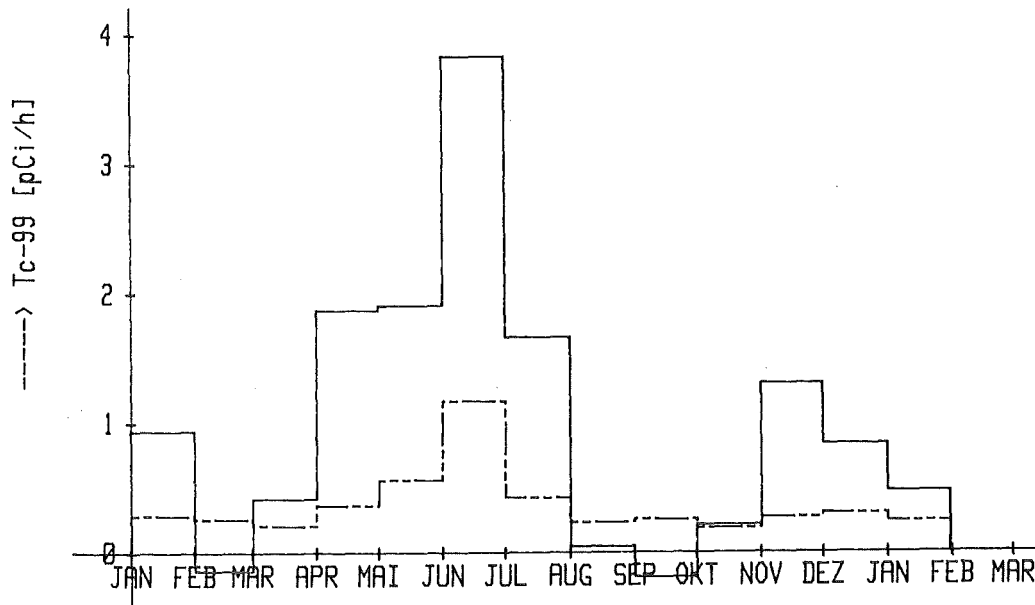


Abb. 11: Emission von aerosolgebundenem Tc-99 mit der Abluft der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe von Januar 1983 bis Februar 1984

— Emission von T-99
 - - - - - Nachweisgrenze der Tc-99-Bestimmung

3.2 Kernkraftwerke

Abwasser und Abluft der Kernkraftwerke Neckarwestheim (GKN) und Obrigheim (KWO) wurden für einen Zeitraum von drei Monaten wöchentlich auf Tc-99 untersucht. Zusätzlich wurden Filter und Primärwässer geprüft.

3.2.1 Abwasser

GKN

Vor jeder Abgabe von Wasser aus dem Abgabebehälter (Inhalt: 55 m³) wurde eine Probe von 1 l genommen. Aus diesen Proben wurde von uns jeweils eine Wochenmischprobe erstellt. Im Probenahmezeitraum konnte einmal eine Emission von 70 nCi Tc-99 festgestellt werden (Tab. 4).

Tab. 4: Emission von Tc-99 mit dem Abwasser der Abgabebehälter

Probenahmezeitraum	Aktivitätskonzentration in nCi/m ³	Anzahl der Abgaben	Abgegebene Aktivität in nCi
30.11.83 - 04.12.83	-0,2 \pm 0,7 ¹⁾	2	< 80
05.12.83 - 11.12.83	0,1 \pm 0,7	2	< 80
12.12.83 - 18.12.83	0,0 \pm 0,2	5	< 55
19.12.83 - 25.12.83	0,2 \pm 0,3	5	< 80
26.12.83 - 01.01.84	-0,2 \pm 0,5	3	< 80
02.01.84 - 08.01.84	0,1 \pm 0,5	3	< 80
09.01.84 - 15.01.84	0,2 \pm 0,4	3	< 70
16.01.84 - 22.01.84	0,2 \pm 0,5	3	< 80
23.01.84 - 29.01.84	-0,1 \pm 0,2	5	< 55
30.01.84 - 05.02.84	1,2 \pm 0,4	3	70
06.02.84 - 12.02.84	0,7 \pm 1	2	< 100

1) Probenbezogene 3- σ -Nachweisgrenze

KWO

Von KWO wurde jeweils eine 1-1-Monatsmischprobe zur Verfügung gestellt. Die abgegebene Aktivität wurde mit Hilfe der von KWO angegebenen Abgabevolumina berechnet (Tab. 5). Eine Überschreitung der Nachweisgrenze konnte im Probenahmezeitraum nicht festgestellt werden.

Tab. 5: Emission von Tc-99 mit dem Abwasser des Abgabehälters des Kernkraftwerks Obrigheim

Probenahmezeitraum	Aktivitätskonzentration in nCi/m ³	Abgegebene Aktivität in µCi
01.11.83 - 30.11.83	-0,3 + 1,3 ¹⁾	< 1,9
01.12.83 - 31.12.83	0,6 ± 1,5	< 0,8
01.01.84 - 31.01.84	1,2 ± 1,4	< 1,4
01.02.84 - 29.02.84	0,7 ± 1,5	< 1,1
01.03.84 - 31.03.84	0,0 ± 1,3	< 1,2
01.04.84 - 30.04.84	-0,6 ± 1,2	< 0,9

1) Probenbezogene 3-σ-Nachweisgrenze

3.2.2 Abluft

Zur Probenahme wurden die gleichen Systeme wie in den Anlagen auf dem Gelände der KfK eingesetzt. Das sehr ungünstige Verhältnis von Probevolumen zu Abluftmenge führt zu relativ hohen Nachweisgrenzen der Emission.

GKN - gasförmiges Tc-99

Die Nachweisgrenze von 25 nCi/h wurde einmal mit 40 nCi/h überschritten (Tab. 6).

Tab. 6: Emission von Tc-99 mit der Abluft des Kernkraftwerkes Neckarwestheim (GKN)

Probenahmezeitraum	Aktivitätskonzentration in nCi/m ³	Emission in nCi/h
25.11.83 - 02.12.83	0,2 + 0,1 ¹⁾	40
02.12.83 - 09.12.83	0,1 + 0,2	< 35
09.12.83 - 16.12.83	-0,1 + 0,3	< 25
16.12.83 - 23.12.83	-0,1 + 0,2	< 25
23.12.83 - 30.12.83	-0,2 + 0,1	< 10
30.12.83 - 06.01.84	-0,1 + 0,2	< 20
06.01.84 - 13.01.84	+0,0 + 0,2	< 20
13.01.84 - 20.01.84	-0,1 + 0,1	< 15
27.01.84 - 03.02.84	0,0 + 0,2	< 25
03.02.84 - 10.02.84	0,1 + 0,2	< 25

1) Probenbezogene 3- σ -Nachweisgrenze

KW0 - gasförmiges Tc-99

Die Nachweisgrenze wurde im Probenahmezeitraum zweimal überschritten (Tab. 7).

Tab. 7: Emission von Tc-99 mit der Abluft des Kernkraftwerkes Obrigheim (KW0)

Probenahmezeitraum	Aktivitätskonzentration in nCi/m ³	Emission in nCi/h
17.11.83 - 24.11.83	0,1 + 0,2(1)	< 20
24.11.83 - 01.12.83	0,2 + 0,1	18
01.12.83 - 08.12.83	0,2 + 0,2	< 20
08.12.83 - 15.12.83	0,3 + 0,2	35
15.12.83 - 22.12.83	-0,2 + 0,2	< 20
22.12.83 - 29.12.83	0,0 + 0,2	< 20
29.12.83 - 05.01.84	-0,1 + 0,2	< 15
05.01.84 - 12.01.84	0,0 + 0,1	< 15
12.01.84 - 18.01.84	-0,1 + 0,1	< 15
19.01.84 - 26.01.84	0,0 + 0,1	< 10
26.01.84 - 02.02.84	-	< 2) ²⁾
02.02.84 - 09.02.84	-0,1 + 0,2	< 20

1) Probenbezogene 3- σ -Nachweisgrenze

2) Bei dieser Analyse wurde der Ausbeutetracer nicht zugesetzt. Zählraten der Probe und auch die Überprüfung des Spektrums zeigen, daß ebenso wie bei den anderen Proben keine nennenswerte Emission von Tc-99 vorliegt.

KW0 - Tc-99 als Aerosol

In der Meßkampagne wurden von KW0 auch die Aerosolfilter zur Vergleichsmessung zur Verfügung gestellt. Infolge der hohen Luftdurchsätze durch die Aerosolfilter werden sehr günstige Nachweisgrenzen im Bereich von fCi/m³ erreicht (Tab. 8).

Tab. 8: Emission von aerosolgebundenem Tc-99 mit der Abluft des Kernkraftwerks Obrigheim (KW0)

Probenahmezeitraum	Aktivitätskonzentration in fCi/m ³	Emission in nCi/h
17.11.83 - 24.11.83	1 + 6 ¹⁾	< 0,7
24.11.83 - 01.12.83	-5 + 6	< 0,6
01.12.83 - 08.12.83	2 + 2	< 0,2
08.12.83 - 15.12.83	3,6 + 7	< 0,8
15.12.83 - 22.12.83	0,4 + 3	< 0,4
22.12.83 - 29.12.83	0,2 + 3,2	< 0,4
29.12.83 - 05.01.84	-2,9 + 6,6	< 0,8
05.01.84 - 12.01.84	-6,1 + 8,9	< 1,2
12.01.84 - 18.01.84	40 + 8	4,7
19.01.84 - 26.01.84	3,8 + 8,4	< 1,0
26.01.84 - 02.02.84	1,1 + 5,6	< 0,7

1) Probenbezogene 3- σ -Nachweisgrenze

3.2.3 Primärwasser

In der Meßkampagne wurde monatlich eine Primärwasserprobe von KW0 und einmalig eine Primärwasserprobe von GKN untersucht (Tab. 9). Eine Überschreitung der Nachweisgrenze konnte nur für die GKN-Probe mit 15,2 nCi Tc-99/m³ festgestellt werden.

Tab. 9: Tc-99-Gehalt des Primärwassers von KW0

Probenahmezeitraum	Aktivitätskonzentration in Ci/m ³
01.12.1983 - 31.12.1983	< 2,8
01.01.1984 - 31.01.1984	< 2,7
01.02.1984 - 29.02.1984	< 2,6
01.03.1984 - 31.03.1984	< 2,9
01.04.1984 - 30.04.1984	< 3,0
01.05.1984 - 31.05.1984	< 3,0
01.06.1984 - 30.06.1984	< 2,8

Zusätzlich wurde der Tc-99-Gehalt für eine Wasserprobe des Lagerbeckens für abgebrannte Brennelemente aus beiden Kernkraftwerken bestimmt. In beiden Fällen wurden die Nachweisgrenzen von 4,8 nCi/m³ für KW0 bzw. 3,2 nCi/m³ für GKN nicht überschritten.

3.3 Tc-99 in Uranendprodukten der Wiederaufarbeitung

Von der WAK wurden uns Uranendprodukte von 13 Kampagnen zur Verfügung gestellt, deren Tc-99-Gehalt zum Teil bereits vom Betriebslabor der WAK bestimmt worden war /12/. Die Tc-99-Gehalte sind naturgemäß vom Abbrand abhängig. Aber auch ein Vergleich der aufgearbeiteten Brennelemente von Leistungsreaktoren zeigt große Schwankungen im Tc-99-Gehalt, die wahrscheinlich auf den Einfluß der Prozeßführung in der WAK zurückgeführt werden können (Tab. 10). Betrachtet man den Tc-99-Gehalt des wiederaufgearbeiteten Urans von 0,1 bis 5,3 mCi/t Uran als repräsentativ für die Wiederaufarbeitung von Brennelementen der Leistungsreaktoren, so werden aus einer WA-350 pro Jahr 50 bis 2500 mCi Tc-99 in den Brennstoffkreislauf zurückgeführt.

Tab. 10: Tc-99-Gehalt von Uranendprodukten der WAK

Kampagne	Abbrand in MWd/t	Masse Uran in g pro Probe	Tc-Gehalt in ppb/g Uran	Standard- abweichung	Tc-Gehalt be- stimmt durch ICP ¹⁾ in ppb/g Uran
HDR	300	0,586	0,7	5,7	< 33
KWO II	24 500	0,474	5,9	4,0	< 33
KRB II	17 600	0,484	27	4,0	< 33
KWO V	29 200	0,461	80	3,6	< 33
KWO V/VI	28 900	0,442	98	3,9	< 75
3. MZFR	6 900	0,476	150	4,2	130
4. MZFR	10 500	0,460	360	4,1	230
2. FR-2	13 950	0,463	350	4,0	230
3. VAK	17 100	0,461	230	3,8	180
5. MZFR	12 000	0,478	230	3,6	-
3. FR-2	12 000	0,495	500	3,8	-
KWO VII	28 000	0,481	315	3,7	-
OH(UPII)	29 100 ²⁾	0,571	40	3,7	-

- 1) Die Bestimmungen von Tc-99 mittels Emissionsspektralanalyse mit Anregung durch induktiv gekoppeltes Plasma wurden vom Betriebslabor der WAK durchgeführt.
- 2) Die abgebrannten Brennelemente der Otto Hahn enthielten ca. 3 % U-235. Zur Herabsetzung der Kritikalität wurde im Auflöser Gd als Neutronengift zugesetzt und zusätzlich die Lösung mit abgereichertem Uran verschnitten. Der Gehalt an U-235 wurde hierdurch unter 2 % gesenkt.

4 Literatur

- /1/ H.O. Haug, KfK 1945 (1974)
- /2/ R.E. Wildung, T.R. Garland und D.A. Cataldo, Health Physics 32, 315 (1977)
- /3/ R.G. Gast, E.R. Landa, L.J. Thorvig, D.F. Grigal und J.C. Balogh, C00-2447-6 (1979)
- /4/ R.E. Wildung, T.R. Garland und D.A. Cataldo, BNWL-1950, Pt II (1974)
- /5/ E.R. Landa, H. Thorvig, R.G. Gast, Uptake and Distribution of Technetium-99 in Higher Plants, Biological Implications of Metals in the Environment, Proceedings of the Fifteenth Annual Hanford Life Sciences Symposium at Richland, Washington, September 29 - October 1, 1975, S. 390, Conf-750929
- /6/ V.V. Gromov, Mar. Sci. Commun. 2, 227 (1976)
- /7/ P.J. Pentreath, Impacts of Radionuclide Releases into Marine Environment, The Biological Availability to Marine Organisms of Transuranium and other Long-lived Nuclides, Proceedings of an International Symposium Jointly Organized by the IAEA and the OECD, NEA and Held in Vienna 6-10 October 1980. ISBN 92-0-020481-3, Vienna, IAEA, 1981, S. 761, Proceedings Series, 71
- /8/ R.B. Spies, Health Physics 29, 695 (1975)
- /9/ B.G. Blaylock, M.L. Frank und D.L. DeAngelis, Health Physics 42, 257 (1982)
- /10/ H.J. Luxenburger, H. Schüttelkopf, B. Bohn, KfK 3784 (1984)
- /11/ F.P. Roberts, Summary of Research on Tc, Rh and Pd by Battelle Northwest, BNWL-B-49, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington (1971)
- /12/ R. Berg, Technetium-Fachgespräch am 4. November 1981, Kernforschungszentrum Karlsruhe