



(11) **EP 1 786 000 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**16.05.2007 Patentblatt 2007/20**

(51) Int Cl.:  
**G21F 9/30 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **05024365.8**

(22) Anmeldetag: **09.11.2005**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI  
SK TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL BA HR MK YU**

(71) Anmelder: **AREVA NP GmbH**  
**91058 Erlangen (DE)**

(72) Erfinder: **Bertholdt, Horst-Otto**  
**91301 Forchheim (DE)**

(74) Vertreter: **Mörtel & Höfner**  
**Patentanwälte**  
**Äussere Sulzbacher Strasse 159/161**  
**90491 Nürnberg (DE)**

(54) **Verfahren zur Konditionierung radioaktiver Ionenaustauscherharze**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Konditionierung radioaktiver Ionenaustauscherharze, bei dem das Ionenaustauscherharz in einer wässrigen, wenigstens ein Oxidationsmittel enthaltenden Aufschlämmung

im Kreislauf durch eine Reaktionsstrecke hindurchgeführt wird, in der mittels einer dort vorhandenen Einrichtung (4) Hydroxylradikale gebildet werden.

**EP 1 786 000 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Konditionierung radioaktiver Ionenaustauscherharze. Ionenaustauscherharze werden beispielsweise beim Betrieb kerntechnischer Anlagen dazu verwendet, das Kühlmittel des Primärsystems, also Wasser, zu reinigen. Ziel dieser Reinigung ist die Vermeidung von nicht gewünschten Ablagerungen, die Vermeidung von Korrosionen sowie die Verminderung des Kontaminationsaufbaus im Primärkreislauf der Anlage. Neben sauren Kationenaustauschern, die dem Primärkühlmittel unter anderem radioaktive Metallionen, beispielsweise Kobalt 60 entziehen, werden auch basische Anionenaustauscher eingesetzt. Bevor verbrauchte Ionenaustauscherharze in ein Endlager verbracht werden können, müssen sie konditioniert werden. Darunter versteht man allgemein die Überführung eines radioaktiven Abfalls in eine endlagerungsfähige Form. Im Falle kerntechnischer Anlagen werden verbrauchte Ionenaustauscherharze zunächst in anlageneigenen Harzabfallbehältern aufbewahrt und später zum Zwecke der Zwischenlagerung getrocknet und zum Zwecke der Endlagerung in eine feste Matrix eingebettet, beispielsweise einzementiert. Die Einbettung der Ionenaustauscherharze in eine feste Matrix führt zu einer Volumenvermehrung um mehr als das Sechsfache. Auf Grund der großen Menge anfallenden Abfalls ergeben sich für den Betreiber eines Kernkraftwerks erhebliche Kosten für die Zwischen- oder Endlagerung. Es wurden daher Konzepte entwickelt, das Volumen der Ionenaustauscherharze zu verringern. Eines dieser Konzepte sieht eine Verbrennung vor. Dies erfordert jedoch aufwändige Filteranlagen, um einen Austritt von Radioaktivität in die Umgebung zu verhindern. Ein zweites Konzept sieht eine Nassoxidation der Harze unter sehr hohem Druck vor. Bei beiden Konzepten ist der technische Aufwand so hoch, dass Kernkraftwerksbetreiber bisher auf konventionelle Lösungen zurückgreifen, nämlich zum einen Trocknen der Harze und Zwischenlagerung in Fässern und zum anderen Einbindung der unbehandelten Harze in eine feste Matrix wie z.B. Zement oder Bitumen und Endlagerung in Fässern.

**[0002]** Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Konditionierung radioaktiver Ionenaustauscherharze vorzuschlagen, mit dem bei geringem gerätetechnischen und Kostenaufwand das Abfallvolumen verringert werden kann.

**[0003]** Diese Aufgabe wird gemäß Anspruch 1 dadurch gelöst, dass die Ionenaustauscherharze, die üblicherweise in Granulatform vorliegen, mit Wasser vermischt, also eine Aufschlammung hergestellt wird. Eine derartige Aufschlammung wird nun vorzugsweise bei einer Temperatur von mehr als 30 °C in einem Kreislauf durch eine Reaktionsstrecke hindurchgeführt, in der mittels einer dort vorhandenen Einrichtung Hydroxylradikale gebildet werden, wodurch der oxidative Abbau der Ionenaustauscherharze erheblich beschleunigt wird. Ein Überdruck, der druckfeste und dementsprechend teure Behälter und Rohrleitungen erfordert ist dabei nicht erforderlich.

**[0004]** Bei der in Anspruch 2 angegebenen Lösung wird mit Hilfe der Einrichtung ein Plasma erzeugt. Die dazu erforderliche Energiezufuhr kann auf verschiedene Weise erfolgen, nämlich durch thermische Anregung, durch Strahlungsanregung, etwa durch UV-Licht, sowie durch elektrostatische und elektromagnetische Felder. Vorzugsweise wird ein Plasma mit Hilfe eines Lichtbogens erzeugt. Durch die Energiezufuhr entstehen aus Wassermolekülen, Molekülen des Oxidationsmittels und den Makromolekülen des Ionenaustauscherharzes sowie aus Bruchstücken der Makromoleküle ionisierte Teilchen, Elektronen und Radikale. Dadurch wird der oxidative Abbau der Ionenaustauscherharze erheblich beschleunigt, indem die energiereichen Teilchen, insbesondere Radikale wie Hydroxylradikale nicht nur bereits gebildete Bruchstücke der Makromoleküle angreifen sondern auch auf die Oberfläche von makroskopischen Partikeln der Ionenaustauscherharze zersetzend einwirken. Bei Anwesenheit sauerstoffhaltiger Oxidationsmittel, insbesondere von Wasserstoffperoxid ist ein sehr hoher Anteil von Hydroxylradikalen vorhanden. Aus dem Zusammenwirken der entstehenden Radikale und dem zugesetzten Oxidationsmittel ergibt sich somit eine erhebliche Beschleunigung des oxidativen Abbaus der Ionenaustauscherharze. Die Mehrzahl der technisch relevanten Harze basiert auf vernetzten Styrol-Divinylbenzol-Kopolymeren, welche im Falle saurerer Kationenaustauscher Sulfon-, Phosphon- oder Karbonsäuregruppen und im Falle basischer Anionenaustauscher, z. B. quartäre Ammonium-Gruppen oder primäre, sekundäre oder tertiäre Ammino-Gruppen aufweisen. Als Reaktionsprodukte des oxidativen Abbaus entstehen hauptsächlich CO<sub>2</sub> und Wasser, wobei das CO<sub>2</sub> aus dem Verfahrenskreislauf ausgeschleust wird. Übrig bleibt im Wesentlichen Wasser, in dem die Säuregruppen der sauren Austauschharze in Form der entsprechenden Säuren bzw. die Ammonium- und Aminogruppen der basischen Austauschharze in Form entsprechender Ammonium- bzw. Aminosalze gelöst sind. Das Abfallvolumen kann mit Hilfe des vorgeschlagenen Verfahrens etwa um den Faktor 10 verringert werden.

**[0005]** Bei der Lösung gemäß Anspruch 3 ist in der Reaktionsstrecke eine Einrichtung zur UV-Bestrahlung vorhanden. Im Gegensatz zu der weiter oben beschriebenen Verfahrensweise wird die Energie der UV-Strahlung so gewählt, dass ein Plasma zumindest im merklichen Ausmaße nicht entsteht. Der Wellenlängenbereich des UV-Lichts ist so gewählt, dass zum einen kovalente Bindungen des Ionenaustauscherharzes aufgetrennt und zum anderen z.B. aus einem sauerstoffhaltigen Oxidationsmittel Hydroxylradikale gebildet werden. Auch bei einer solchen Verfahrensweise ergibt sich eine erhebliche Beschleunigung des oxidativen Abbaus der Ionenaustauscherharze. Auch hier entstehen die oben schon erwähnten Reaktionsprodukte, nämlich hauptsächlich CO<sub>2</sub> und Wasser.

**[0006]** Die in Anspruch 4 angegebene Lösung sieht schließlich vor, dass mit der in der Reaktionsstrecke vorhandenen Einrichtung eine anodische Oxidation der Ionenaustauscherharze bzw. der daraus entstandenen Molekülbruchstücke durchgeführt wird. Die Einrichtung umfasst im Wesentlichen mindestens zwei Elektroden, nämlich eine Anode und eine

Kathode. Zu Beginn des Abbaus der Ionenaustauscherharze ist bei dieser Verfahrensvariante zunächst das zugesetzte Oxidationsmittel wirksam. Dieses trennt aus der Polymermatrix des Ionenaustauscherharzes Molekülbruchstücke heraus, die dann an der Anode und natürlich auch durch das Oxidationsmittel selbst weiter oxidativ abgebaut werden.

5 [0007] Als Oxidationsmittel werden bei allen Verfahrensvarianten vorzugsweise Wasserstoffperoxid, Ammoniumperoxid-Disulfat und gasförmig zudosierter Sauerstoff allein oder in Mischung eingesetzt, wobei jedoch Wasserstoffperoxid besonders bevorzugt ist. Die oxidative Zersetzung kann weiterhin durch Zusatz eines Katalysators beschleunigt werden. Ein insbesondere im Zusammenhang mit Wasserstoffperoxid eine erhebliche Beschleunigung des oxidativen Abbaus bewirkender Katalysator sind Eisen-II und/oder Eisen-II-Salze, Cu-I und/oder Cu-II-Salze oder Mischungen der genannten Fe- und Cu-Salze. Diese katalysieren die Bildung von Hydroxylradikalen aus Wasserstoffperoxid. Der Anteil an diesen Radikalen in der Reaktionsmischung wird dadurch weiter erhöht, so dass sich der oxidative Abbau der Ionenaustauscherharze beschleunigt.

10 [0008] Weiterhin ist vorgesehen, dass ein Teil des Wassers der Aufschlammung vorzugsweise während der Zersetzung durch Energiezufuhr verdampft wird, um dadurch das Volumen der Restflüssigkeit weiter einzuengen. Vorzugsweise dient zur Verdampfung die mit einer der oben genannten Einrichtungen zugeführte Energie, so dass zusätzliche Heizungseinrichtungen gegebenenfalls nicht erforderlich sind. Der Gehalt des Wassers in der Restlösung wird durch Verdampfung so eingestellt, dass die anschließende Einbindung der Restlösung in eine feste Matrix ohne eine weitere Zusatzbehandlung durchgeführt werden kann. Der Gehalt des Wassers liegt dabei im Bereich von etwa 10 bis 15 Gew. % der Endmatrix bzw. des verfestigten Endprodukts.

15 [0009] Die am Reaktionsende vorliegende Restlösung wird mit Hilfe eines Bindemittels verfestigt, wobei vorzugsweise Zement verwendet wird. Die Verfestigung mit Zement wird unter Zusatz von Salzen vorgenommen, deren Kationen mit Sulfationen einen in Wasser schwer löslichen Niederschlag bilden. Der schädliche Einfluss der Sulfationen auf die Verfestigung des Zements wird dadurch deutlich verringert. Dementsprechend ist eine geringere Menge an Zement erforderlich, um die Restflüssigkeit zu binden. Vorzugsweise werden Erdalkalioxide und -hydroxide eingesetzt. Um die Druckfestigkeit des Zement-Endprodukts zu erhöhen, können Oxide und/oder Hydroxide des Aluminiums und/oder des Siliziums zugesetzt werden.

20 [0010] Bei der oxidativen Zersetzung von Kationen-Austauscherharzen wird ein pH-Wert  $\leq 8$ , vorzugsweise von 1 bis 3 eingestellt. Bei solchen Bedingungen ist die Oxidationswirkung von Wasserstoffperoxid besonders stark ausgeprägt. Außerdem bleiben alle Kationen sowie die Aktivität als Sulfatsalze in Lösung, was die Weiterverarbeitung der Restlösung erleichtert.

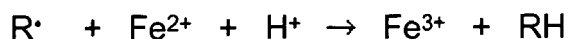
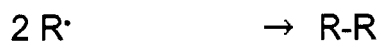
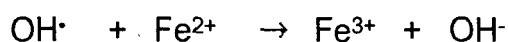
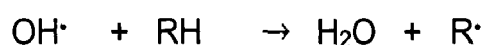
25 [0011] Im Falle eines Anionen-Austauscherharzes wird ein pH-Wert  $> 7$ , vorzugsweise von 10 bis 14 eingehalten. Solche Verhältnisse stellen sich aufgrund der basischen Austauschergruppen von selbst ein. Manche Oxidationsmittel, etwa Wasserstoffperoxid, zeigen in basischer Umgebung eine reduzierte Oxidationswirkung. Es ist nun denkbar, durch Zugabe von Säuren in den sauren Bereich zu gelangen. Dies hätte aber den Nachteil, dass damit die zu entsorgende Abfallmenge erhöht würde. Bei einer bevorzugten Verfahrensvariante werden daher die basischen Verhältnisse belassen und statt einer pH-Wertreduzierung bei diesen Bedingungen wirksame Oxidationsmittel, vorzugsweise Sauerstoff und/oder Ozon eingesetzt. Bei dieser Verfahrensweise fallen im Zuge der oxidativen Zersetzung der Ionenaustauscherharze Eisen-, Nickel-, Chrom-, Aktivitäts-Hydroxide an, die mittels eines mechanischen Trennverfahrens (Filtration, Zentrifugieren etc.) aus der Restlösung entfernt werden.

30 [0012] Die Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf die beigefügte Zeichnung näher erläutert.

35 [0013] Die Zeichnung zeigt in stark vereinfachter schematisierter Form eine Anlage zur Zersetzung von Ionenaustauscherharzen, welche eine Reaktionsstrecke bzw. einen Oxidationsreaktor 1 umfasst. Dieser ist im wesentlichen von einem beispielsweise tonnenförmigen Behälter gebildet. An den Oxidationsreaktor 1 ist ober- und unterseits eine Ringleitung 2 angeschlossen. Über eine Öffnung 3 ist der Oxidationsreaktor 1 mit einer wässrigen Aufschlammung von Ionenaustauscherharzen beschickbar. Bei der oxidativen Behandlung von sauren Kationenaustauscherharzen entstehen aus deren Austauschergruppen Säuren wie Phosphon- oder Sulfonsäuren, so dass sich hier von alleine ein pH-Wert einstellt, der deutlich im sauren Bereich liegt. Im laufenden Prozess der oxidativen Ionenaustauscherharzersetzung wird eine Konzentration an Wasserstoffperoxid von 5 bis 10.000 mg/l Lösung eingestellt. Die Menge an Wasserstoffperoxid orientiert sich hierbei an der jeweils verwendeten Technik zur Erzeugung von Hydroxylradikalen (Unterwasser-Plasma, anodische Oxidation, UV-Licht). Zur Reaktionsbeschleunigung werden Eisen-II/Eisen-III-Ionen und/oder Kupfer-I/Kupfer-II-Ionen in Form löslicher Salze zudosiert. Dabei wird eine Konzentration von größer 0,05 mmol/l, vorzugsweise von 0,05 bis 0,25 mmol/l eingestellt, indem stetig oder intermittierend der Aufschlammung eine entsprechende Menge zudosiert wird. Die Eisen- oder Kupferionen werden vorzugsweise gleichzeitig mit dem Wasserstoffperoxid zudosiert.

40 [0014] Mit der beschriebenen Verfahrensweise lässt sich eine Zersetzung der Ionenaustauscherharze zu CO<sub>2</sub>, Wasser und einer Restlösung in bereits relativ kurzer Zeit durchführen. Eine erhebliche Beschleunigung des oxidativen Harzabbaus wird durch eine im Oxidationsreaktor 1 angeordnete Einrichtung 4 ermöglicht. Mit der Einrichtung 4 wird einem Volumenbereich der Reaktionsmischung Energie z.B. in Form elektrischen Stroms oder elektromagnetischer Strahlung zugeführt. Diese Energiezufuhr erfolgt ganz allgemein derart, dass die oxidativen Prozesse, vorzugsweise durch Bildung von Hydroxylradikalen beschleunigt werden. Bei einer ersten Verfahrensvariante dient die Einrichtung 4 zur Erzeugung

eines Plasmas. Dazu werden mindestens zwei mit Abstand zueinander angeordnete Elektroden etwa aus Chromstahl zum Einsatz gebracht. Der Abstand zwischen den Elektroden ist so gewählt, dass die mit Hilfe einer Pumpe 5 im Kreislauf zirkulierende Aufschlämmung zwischen den Elektroden hindurchströmen kann. An die Elektroden wird ein Wechselstrom von mindestens 30V und eine Frequenz von mehr als 100 Hz angelegt. Eine Alternative ist ein Gleichstrombetrieb, bei dem zwischen den Elektroden eine Spannung von mehr als 100 V herrscht und der zwischen zwei gegenpoligen Elektroden fließende Strom auf Werte größer 0,1 A, vorzugsweise von 0,1 bis etwa 10 A eingeregelt wird. Der zwischen wenigstens zwei Elektroden sich ausbildende Lichtbogen erzeugt ein Plasma in dem unter anderem Hydroxylradikale entstehen, welche unter Spaltung kovalenter Bindungen dem Kohlenstoffgerüst des Ionenaustauscherharzes oder den daraus hervorgegangenen Molekülbruchstücken ein Elektron entreißen. Durch Einsatz von Eisen-II und/oder Eisen-III-Ionen wird eine Radikalkettenreaktion in Gang gesetzt bzw. beschleunigt. Diese lässt sich vereinfacht wie folgt wiedergeben:



**[0015]** Bei einer zweiten Verfahrensvariante erfolgt die Energiezufuhr in Form einer UV-Bestrahlung, wobei aber deren Intensität nicht ausreicht um ein Plasma zu erzeugen. Der Frequenzbereich der UV-Quelle liegt dabei im Bereich von 100 nm bis 800 nm, vorzugsweise von 200 nm bis 400 nm. Die UV-Bestrahlung bewirkt zum einen eine Spaltung kovalenter Bindungen des Ionenaustauscherharzes oder daraus gebildeter Zwischenprodukte. Zum anderen werden aus dem als Oxidationsmittel zugesetzten Wasserstoffperoxid Hydroxylradikale gebildet, die etwa entsprechend dem oben angegebenen Reaktionsschema weiter reagieren.

**[0016]** Bei einer dritten Verfahrensvariante schließlich wird mit Hilfe der Einrichtung 4 eine anodische Oxidation durchgeführt. Dazu sind mindestens zwei Elektrodenpaare, also eine Anode und eine Katode vorhanden, welche an eine Gleichstromquelle angeschlossen sind. Bei einem Stromfluss von 20 bis 40 A und einer Spannung von 5 bis 20 V beträgt die Elektrodenfläche ca. 100 bis 200 cm<sup>2</sup>/l Aufschlämmung. Die Elektroden bestehen beispielsweise aus metallischem Vollmaterial, Graphit und/oder beispielsweise aus mit Metallen der Pt-Gruppe des PSE oder Diamant beschichtetem Material. Auch bei dieser Verfahrensvariante wird die Reaktionsmischung im Kreislauf gepumpt wobei hier, wie auch bei den beiden anderen Verfahrensvarianten, das Reaktionsvolumen bis zu 1000 Mal pro Stunde durch den Oxidationsreaktor 1 geführt wird.

**[0017]** Bei allen drei Verfahrensvarianten entstehen als Reaktionsprodukte CO<sub>2</sub> und Wasser und daneben die aus den Austauscherguppen hervorgegangenen Stoffe wie Schwefelsäure, Sulfonsäure, Phosphorsäure oder im Falle von basischen Austauschern Ammoniumverbindungen, eventuell auch Nitrit- und Nitrationen. Das während des oxidativen Abbaus gebildete Kohlendioxid wird während des Abbauprozesses über eine Ablassöffnung 6 der Reaktionsmischung entzogen. Die Energiezufuhr über die Einrichtung 4 kann so gesteuert werden, dass ein Teil des Wassers der Aufschlämmung verdampft, wobei der Wasserdampf den Oxidationsreaktor beispielsweise über die genannte Öffnung 6 verlässt.

**[0018]** Bei der Konditionierung von Kationen-Austauscherharzen wird ein pH-Wert von gleich oder kleiner 8, vorzugs-

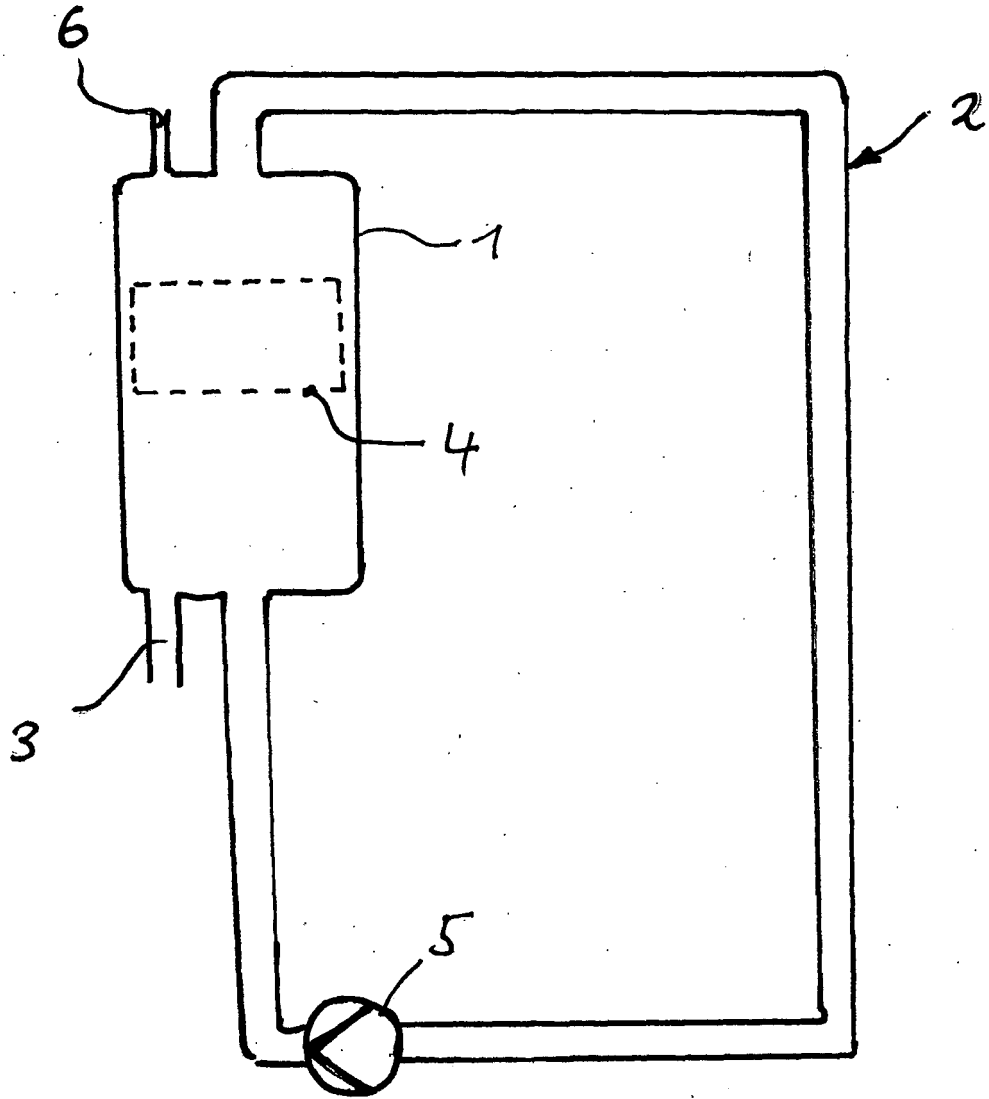
weise von 1 bis 3 eingehalten. Solche pH-Werte bzw. saure Verhältnisse stellen sich bei den genannten Austauscherharzen in der Regel von selbst ein, so dass eine Zugabe von Säuren, die das zu entsorgende Abfallvolumen vergrößern würden, nicht erforderlich ist. Als Oxidationsmittel wird bevorzugt Wasserstoffperoxid verwendet, das bei den angegebenen pH-Werten, insbesondere bei pH-Werten von 1 bis 3 sehr effektiv ist. Die aus den Austauschergruppen gebildeten Sulfate oder Phosphate sind im sauren und leicht basischen Bereich löslich. Eine Volumenverringerung derartiger Restlösungen erfolgt durch Verdampfen. Im Falle der Konditionierung von Anionenaustauscherharzen herrschen aufgrund der basischen Austauschergruppen basische Verhältnisse bzw. pH-Werte bis 12, insbesondere von 10 bis 12 vor. Eine pH-Wert-Einstellung durch Zudosieren einer Base, was auch hier die zu entsorgende Abfallmenge erhöhen würde, ist in der Regel nicht erforderlich. Als im basischen Bereich effektiv arbeitende Oxidationsmittel werden der Aufschlammung Sauerstoff und/oder Ozon gasförmig zudosiert. In der Restlösung enthaltene Metalle wie beispielsweise Eisen, Nickel oder Chrom fallen im alkalischen Bereich in Form ihrer Hydroxide aus. Eine Volumenreduzierung kann daher durch eine Filtration, eine Zentrifugation oder ein sonstiges Trennverfahren erfolgen, wobei der Restlösung bzw. der Restsuspension Wasser entzogen und diese danach mit Hilfe eines Bindemittels verfestigt werden. Meist fallen Kationen- und Anionenaustauscherharze in einer kerntechnischen Anlage gleichzeitig an, so dass es zweckmäßig ist, die beiden Harze gemeinsam zu konditionieren, dabei aber das Mischungsverhältnis der Harze so zu wählen, dass sich in der Aufschlammung saure Verhältnisse einstellen. Am Ende der Konditionierung liegt dann eine Restlösung vor, in sämtliche Reaktionsprodukte in gelöster Form vorliegen, so dass überschüssiges Wasser zweckmäßigerweise durch eine Verdampfung erfolgt.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Konditionierung radioaktiver Ionenaustauscherharze, bei dem das Ionenaustauscherharz in einer wässrigen, wenigstens ein Oxidationsmittel enthaltenden Aufschlammung im Kreislauf durch eine Reaktionsstrecke hindurchgeführt wird, in der mittels einer dort vorhandenen Einrichtung (4) Hydroxylradikale gebildet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem mit Hilfe der Einrichtung (4) ein Plasma erzeugt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Aufschlammung mit Hilfe der Einrichtung (4) mit UV-Licht bestrahlt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem mit Hilfe der Einrichtung (4) eine anodische Oxidation der Ionenaustauscherharze durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,,  
**gekennzeichnet durch**  
die Verwendung wenigstens eines Oxidationsmittels aus der Gruppe Wasserstoffperoxid, Ammoniumperoxidisulfat, Sauerstoff und Ozon.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** die Zersetzung des Ionenaustauscherharzes unter Zusatz wenigstens eines Salzes aus der Gruppe Fe-II-, Fe-III-, Cu-I-, und Cu-II-Salz durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** die mit der Einrichtung (4) zugeführte Energie zur Verdampfung eines Teils des Wassers der Aufschlammung verwendet wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** das bei der Zersetzung des Ionenaustauscherharzes gebildete CO<sub>2</sub>, gegebenenfalls zusammen mit Wasserdampf, aus der Aufschlammung entfernt wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** eine als Reaktionsprodukt verbleibende Restlösung durch Zusatz eines Bindemittels verfestigt wird.

## EP 1 786 000 A1

10. Verfahren nach Anspruch 9,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** als Bindemittel Zement verwendet wird.
- 5 11. Verfahren nach Anspruch 10,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** zusätzlich ein Salz zugesetzt wird, dessen Kation mit Sulfationen ein in Wasser schwerlösliches Salz bildet.
- 10 12. Verfahren nach Anspruch 11,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** ein Erdalkalisalz zugesetzt wird.
- 15 13. Verfahren nach Anspruch 10,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** zusätzlich oxydische Produkte zugesetzt werden, die die Druckfestigkeit des Zement-Endproduktes erhöht.
- 20 14. Verfahren nach Anspruch 13,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** Oxide und/oder Hydroxide des Aluminiums und/oder Siliziums zugesetzt werden.
- 25 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche , bei dem im Falle eines Kationen-Austauscherharzes ein pH-Wert  $\leq 8$  eingehalten wird.
- 30 16. Verfahren nach Anspruch 15, bei dem ein pH-Wert von 1 bis 3 eingestellt wird.
- 35 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, bei dem im Falle eines Anionen-Austauscherharzes ein pH-Wert  $> 7$  eingehalten wird.
- 40 18. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem ein pH-Wert von 10 bis 12 eingestellt wird.
- 45 19. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, bei dem als Oxidationsmittel Sauerstoff und/oder Ozon eingesetzt werden.
- 50
- 55





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y	WPI WORLD PATENT INFORMATION DERWENT, DERWENT, GB, Bd. 15, Nr. 90 PA - JCG CORP PN - JP2063595 A, 2. März 1990 (1990-03-02), XP002021073 02.03.1990 * Zusammenfassung *	1,5,6,15	INV. G21F9/30
X,Y	JP 59 058400 A (NIPPON GENSHIRYOKU JIGYO KK; TOSHIBA KK) 4. April 1984 (1984-04-04) * das ganze Dokument *	1,5-16, 19	
A	WPI WORLD PATENT INFORMATION DERWENT, DERWENT, GB, Bd. 1, Nr. 89 PA - TOSHIBA PN - JP63282699 A, 18. November 1988 (1988-11-18), XP002021074 * das ganze Dokument *	1,6,19	
X,Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 014, Nr. 116 (P-1016), 5. März 1990 (1990-03-05) & JP 01 313799 A (FUJI ELECTRIC CO LTD), 19. Dezember 1989 (1989-12-19) * Zusammenfassung *	1-19	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) G21F G21C C02F
X,Y	US 4 437 999 A (MAYNE ET AL) 20. März 1984 (1984-03-20) * Spalte 2, Zeile 25 - Spalte 6, Zeile 28 *	1-19	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>München</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>14. Juli 2006</b>	Prüfer <b>Lohberger, S</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1508 03/82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 05 02 4365

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-07-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 59058400	A	04-04-1984	KEINE	
-----				
JP 01313799	A	19-12-1989	KEINE	
-----				
US 4437999	A	20-03-1984	AU 572510 B2	12-05-1988
			AU 2816684 A	11-10-1985
			EP 0179757 A1	07-05-1986
			WO 8504160 A1	26-09-1985
-----				

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82