

(19)



(11)

**EP 2 787 509 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**08.10.2014 Patentblatt 2014/41**

(51) Int Cl.:  
**G21F 9/28 (2006.01) G21F 9/00 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **14158346.8**

(22) Anmeldetag: **07.03.2014**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA ME**

(30) Priorität: **08.03.2013 DE 102013102331**

(71) Anmelder:  
• **Bertholdt, Horst-Otto**  
**90443 Nürnberg (DE)**  
• **NIS Ingenieurgesellschaft mbH**  
**63755 Alzenau (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Bertholdt, Horst-Otto**  
**90443 Nürnberg (DE)**  
• **Loeb, Andreas**  
**61194 Niddatal (DE)**  
• **Runge, Hartmut**  
**63755 Alzenau (DE)**  
• **Stanke, Dieter**  
**63825 Schöllkrippen (DE)**  
• **Ländner, Alexander**  
**64850 Schaafheim (DE)**

(74) Vertreter: **Stoffregen, Hans-Herbert**  
**Patentanwalt**  
**Friedrich-Ebert-Anlage 11b**  
**63450 Hanau (DE)**

(54) **Verfahren zum Abbau einer Oxidschicht**

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Abbau einer Chrom, Eisen, Nickel, Zink und Radionuklide enthaltenden Oxidschicht, insbesondere zum Abbau von auf Innenflächen von Systemen und Komponenten eines Kernkraftwerks abgeschiedenen Oxidschichten, mittels einer Methansulfonsäure enthaltenden wässrigen Dekontaminationslösung, die in einem

Kreislauf strömt, wobei in regelmäßigen Abständen Permangansäure in einer geringen Menge zudosiert wird und nach Abreaktion der Permangansäure ein zweiter Kreislauf im Bypass zugeschaltet wird und die gelösten Kationen und Anionen mittels Ionenaustauscherharzen aus der Dekontaminationslösung entfernt werden.

**EP 2 787 509 A1**

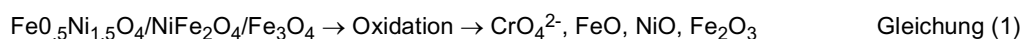
## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Abbau einer Chrom, Eisen, Nickel, Zink und Radionuklide enthaltenden Oxidschicht, insbesondere zum Abbau von auf Innenflächen von Systemen und Komponenten eines Kernkraftwerks abgeschiedenen Oxidschichten, mittels einer eine Säure enthaltenden wässrigen Dekontaminationslösung.

**[0002]** Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zum umfassenden Abbau der Radionuklide im Primärsystem sowie der Hilfssysteme in einem Kernkraftwerk unter Nutzung des vorhandenen Betriebsmediums und der kraftwerkseigenen Betriebssysteme.

**[0003]** Während des Leistungsbetriebes eines Kernkraftwerkes werden bei einer Betriebstemperatur von  $> 180^{\circ}\text{C}$  auf den mediumbenetzten Innenflächen der Systeme und Komponenten oxidische Schutzschichten gebildet. Dabei werden Radionuklide mit in die Oxidmatrix eingebaut. Ziel chemischer Dekontaminationsverfahren ist es diese Oxidschicht aufzulösen um die mit eingebundenen Radionuklide entfernen zu können. Hierdurch soll erreicht werden, dass im Falle einer Revision die Strahlenbelastung des Revisionspersonals so gering wie möglich gehalten oder im Falle des Rückbaus des Kernreaktors die metallischen Werkstoffe der Komponenten problemlos einem Wiederverwertungskreislauf zugeführt werden können.

**[0004]** Die oxidischen Schutzschichten gelten auf Grund ihrer Zusammensetzung und Struktur ( $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) als chemisch nicht auflösbar. Durch eine vorlaufende oxidative chemische Behandlung der Oxidstruktur kann diese aufgebrochen und die schwerlösliche Oxidmatrix in leichtlösliche Metalloxide überführt werden. Dieses Aufbrechen der Oxidmatrix geschieht mittels Oxidation des dreiwertigen Chroms in das sechswertige Chrom:

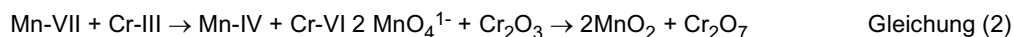


**[0005]** Als Oxidationsbehandlung hat sich weltweit die sogenannte "Permanganat-Voroxidation" entsprechend Gleichung (2) durchgesetzt, wobei folgende drei Oxidationsbehandlungen zur Verfügung stehen:

"NP" Oxidation = Salpetersäure + Kaliumpermanganat (nitric acid, permanganate) (siehe z. B. EP 0 675 973 B1)

"AP" Oxidation = Natriumhydroxid + Kaliumpermanganat (alkaline, permanganate)

"HP" Oxidation = Permangansäure (siehe z. B. EP 0 071 336 A1, EP 0 160 831 B1)



**[0006]** Das Mangan-Ion liegt im Permanganat in der Oxidationsstufe 7 vor und wird entsprechend Gleichung (2) in die Oxidationsstufe 4 reduziert, zeitgleich wird das in dreiwertiger Oxidationsstufe vorliegende Chrom in die Oxidationsstufe 6 oxidiert. Für die Oxidation von 1 MOL  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  werden, unter sauren Bedingungen entsprechend Gleichung (2), 2 MOL  $\text{MnO}_4^{1-}$  benötigt.

**[0007]** Eine chemische Dekontamination eines gesamten Primärsystems einschließlich aller aktivitätsführenden Hilfssysteme wurde bisher nur in wenigen Kernkraftwerken durchgeführt. Weltweit wurden in den letzten Jahren an die 50 unterschiedlichste Dekontaminationsverfahren entwickelt. Von all diesen Verfahren haben sich nur die Technologien durchgesetzt, die auf einer vorlaufenden Voroxidation mit Permanganaten ( $\text{MnO}_4^{1-}$ ) aufbauen.

**[0008]** Zur Verfügung stehende chemische Dekontaminationsverfahren werden grundsätzlich derzeit mit folgender Verfahrens-Sequenz (= Dekontaminations-Zyklus) durchgeführt:

- Schritt I: Voroxidations-Schritt
- Schritt II: Reduktions-Schritt
- Schritt III: Dekontaminations-Schritt
- Schritt IV: Zersetzungs-Schritt
- Schritt V: Endreinigungs-Schritt.

**[0009]** Die Schrittfolge I bis V wird hierbei drei bis sechs Mal (drei bis sechs Dekontaminations -Zyklen) hintereinander durchgeführt.

**[0010]** Alle Verfahren verwenden Permanganate (Kaliumpermanganat, Permangansäure) zur Voroxidation (I) und Oxalsäure zur Reduktion (II). Unterschiede weisen die Verfahren nur im Dekontaminationsschritt (III) auf. Hier werden unterschiedliche Chemikalien und Chemikalienmischungen eingesetzt.

**[0011]** Die bisherigen Dekontaminationsverfahren bauen auf das zuvor erläuterte Konzept auf. Die schwerlöslichen oxidischen Schutzschichten werden im Zuge eines Voroxidationsschrittes in leichter lösliche Oxidverbindungen umge-

wandelt und verbleiben auf der Systemoberfläche. Während der Voroxidation erfolgt daher kein Aktivitätsaustrag aus den zu dekontaminierenden Systemen. Ein Abbau der Dosisleistung findet in dieser Zeitphase einer Dekontamination bisher nicht statt.

**[0012]** Erst nach dem zweiten Verfahrensschritt (II) der Reduktion der Permanganate und des gebildeten Braunsteins mittels Oxalsäure sowie im Dekontaminationsschritt (III) werden die Oxide gelöst und die gelösten Kationen/Radionuklide ausgetragen und auf Ionenaustauscherharze gebunden.

**[0013]** Während der Voroxidation (I) bildet sich bei allen bisher zum Einsatz gelangten Dekontaminations-Technologien Manganoxihydrat  $[\text{MnO}(\text{OH})_2]$  bzw. Braunstein ( $\text{MnO}_2$ ), wie Gleichungen (2) verdeutlicht.

**[0014]** Das Manganoxihydrat/Mangandioxid ist unlöslich und scheidet sich auf der Innenoberfläche der Komponenten / Systeme ab. Mit zunehmender Manganoxihydrat / Mangandioxid Abscheidung wird die gewünschte Oxidation der oxidischen Schutzschicht behindert. Zusätzlich verbleiben die umgewandelten Eisen und Nickeloxide ungelöst auf der Oberfläche, so dass sich die Sperrschicht auf der Oberfläche weiter verstärkt.

**[0015]** Am Ende des Voroxidationsschrittes liegen im zu dekontaminierenden System folgende neue, im Verfahrensschritt (I) eingebrachte bzw. entstandene chemische Verbindungen vor:

auf der Systemoberfläche:  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

in der Voroxidationslösung:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  bzw.  $\text{HNO}_3$ , kolloidales  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  bzw.  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

**[0016]** Am Ende des Voroxidationsschrittes liegen demnach noch sämtliche Metalloxide einschließlich der Radionuklide im zu dekontaminierenden System vor. Das sich gebildete Manganoxihydrat/Mangandioxid wurde teilweise in nicht durchströmte Systembereiche eingetragen und kann in den weiterführenden Verfahrensschritten nicht mehr ausgetragen/entfernt werden.

**[0017]** Nach dem Stand der Technik erfolgt im Zuge der Oxidation der Oxidschicht kein Abbau von Radioaktivität, also keine Dekontamination, da praktisch keine Kationen aus der Oxidschicht heraus gelöst werden, welche mit Hilfe eines Kationentauschers entfernt werden könnten. Die Auflösung der Oxidschicht erfolgt vielmehr in einem zweiten Verfahrensschritt mit Hilfe von Oxalsäure, dem ein Reduktionsschritt zur Reduktion überschüssiger Permangansäure sowie von Manganoxihydrat vorgeschaltet ist. Erst nach diesen Verfahrensschritten werden Kationen durch Ionentausch aus der Reinigungslösung (Dekontaminationslösung) entfernt.

**[0018]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden, insbesondere eine Vereinfachung des Verfahrensablaufs zu ermöglichen, wobei die Bildung von Braunstein und Metall-Oxalate vermieden werden soll. Das Entstehen von  $\text{CO}_2$  soll ausgeschlossen werden. Auch soll das Freisetzen oxidischer Partikel weitgehend vermieden werden.

**[0019]** Zur Lösung der Aufgabe ist im Wesentliche vorgesehen, dass das Auflösen der Oxidschicht in einem einzigen Behandlungsschritt mit Hilfe einer wässrigen in einem ersten Kreislauf (K1) strömenden Dekontaminationslösung mit Methansulfonsäure als Säure erfolgt, dass Methansulfonsäure während der gesamten Dekontaminationsdurchführung sowohl als Protonenlieferant zur Einstellung der Dekontaminationslösung auf einen pH-Wert  $\leq 2,5$  als auch als Oxidlösemittel in der Dekontaminationslösung verbleibt, dass der Aufschluss von chromhaltigen Oxidschichten mit Permangansäure erfolgt und dass nach Abbau der Permangansäure die Lösung bei Aufrechterhaltung des Betriebs des ersten Kreislaufs (K1) über eine Bypass-Leitung in einem zweiten Kreislauf (K2) einen Ionenaustauscher (IT) durchströmt, in dem die in der Dekontaminationslösung vorhandenen 2- und 3 wertigen Kationen sowie die gelösten Radionuklide fixiert werden, bei gleichzeitiger Freisetzung von Methansulfonsäure.

**[0020]** Erfindungsgemäß wird die Aufgabe im Wesentlichen dadurch gelöst,

- dass die Oxidation der Oxidschicht und deren Auflösung in einem einzigen Behandlungsschritt mit Hilfe einer wässrigen Dekontaminationslösung erfolgt,
- dass Methansulfonsäure als Dekontaminationssäure eingesetzt wird,
- dass die Methansulfonsäure sowohl zum Einstellen des pH-Wertes als auch zum Auflösen der Metalloxide verwendet wird, und
- dass die löslichen Methansulfonate, nach Abbau der Permangansäure, über eine Bypass-Leitung einen Ionenaustauscher durchströmt, in dem die gelösten Kationen und Radionuklide fixiert werden, bei gleichzeitiger Freisetzung von Methansulfonsäure.

**[0021]** Dabei ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass zu Beginn des Verfahrensablaufs der pH-Wert durch Zudosieren der Methansulfonsäure vorgegeben wird. Während des oxidativen Abbaus der Schicht und der in diesem Zusammenhang durchgeführten Verfahrensschritte bedarf es keiner weiteren Zugabe von Methansulfonsäure. Erfindungsgemäß ist ein

Verfahren zum Abbau des Aktivitätsinventars in Komponenten und Systemen vorgesehen, wobei mit einer Dekontaminationslösung die Oxidschichten der mediumbenetzten Innenflächen entfernt werden. Dabei können die Dekontamination mit kraftwerkseigenen Systemen ohne Hilfe von externen Dekontaminationshilfssystemen durchgeführt werden, der Aktivitätsabbau ohne Braunstein-Bildung und sonstige Kationen-Ausfällungen sowie ohne CO<sub>2</sub>-Anfall und ohne Freisetzung von oxidischen Partikeln stattfinden und die Metalloxide zeitgleich chemisch gelöst werden und als Kationen / Anionen zusammen mit dem Mangan und den Nukliden (Co-60, Co-58, Mn-54 etc.) auf Ionenaustauscherharzen fixiert werden.

**[0022]** Das Verfahren kann unter Verwendung des Kreislaufs oder eines Teilkreislaufs durchgeführt werden, der in einer kerntechnischen Anlage wie Kernkraftwerk vorhanden ist. Insoweit werden anlageeigene wie kraftwerkseigene Systeme genutzt.

**[0023]** Im Gegensatz zu den bisherigen zuvor erläuterten Dekontaminations-Konzepten erfolgt erfindungsgemäß die chemische Umwandlung der schwerlöslichen Oxide in leichtlösliche Oxide, das Auflösen der Oxide/Radionuklide und der Austrag und das Fixieren der gelösten Kationen an Ionenaustauscher in einem einzigen Verfahrensschritt.

**[0024]** Des Weiteren und im Gegensatz zum Stand der Technik wird erfindungsgemäß im Zuge des Voroxidations-schrittes die eingesetzten Permangansäure vollständige zum Mn<sup>2+</sup>-Kation umgewandelt. Eine Manganoxhydroxid/Braunstein-Ausfällung findet nicht statt.

**[0025]** Durch die Reaktion von Mn-VII zu Mn-II stehen 5 Äquivalente (Elektronen) für die Oxidation von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zur Verfügung. Dies bedeutet, dass im Vergleich mit den bisherigen Dekontaminationsverfahren entsprechend der erfindungsgemäßen Lehre nahezu die doppelte Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Menge zu Chromat/Dichromat aufoxidiert werden kann.

**[0026]** Bei den bisherigen permanganatbasierten Dekontaminations-Konzepten werden pro 100 g eingesetzter Permanganat-Ionen:

43 g Cr-III zu Cr-VI aufoxidiert  
72,5 g MnO(OH)<sub>2</sub> fallen aus.

**[0027]** Beim Dekontaminations-Konzept entsprechend der vorliegenden Erfindung werden pro 100 g eingesetzter Permanganat-Ionen

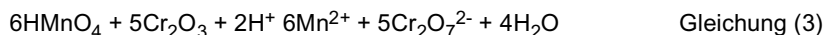
73 g Cr-III zu Cr-VI aufoxidiert  
es treten keine MnO(OH)<sub>2</sub> / MnO<sub>2</sub> - Ausfällungen auf.

**[0028]** Nach der erfindungsgemäßen Lehre werden sowohl der pH-Wert als auch die Permangansäure und der Protonenlieferant (Methansulfonsäure) nach einem festen logistischen Schema so aufeinander abgestimmt, dass im Zuge der Dekontamination-Durchführung:

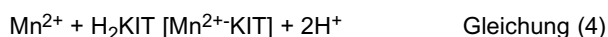
- kein Braunstein entstehen kann
- die, durch den Zerfall der schwerlöslichen Spinell- / Magnetit-Oxide entstehenden Einzeloxide (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO) zeitgleich chemisch gelöst werden
- die sich bildende Mangan-, Eisen- und Nickel-Methansulfonate eine hohe Löslichkeit aufweisen
- die gelösten Kationen (Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> und Mn<sup>2+</sup>) sowie die Radionuklide auf Ionenaustauscher fixiert werden.

**[0029]** Die zuvor beschriebene Bildung von Mangandioxid nach der NP-, AP- bzw. HP-Oxidation wird erfindungsgemäß durch Einsatz von Permangansäure im sauren Bereich (pH < 2,5, vorzugsweise pH ≤ 2,2, insbesondere pH ≤ 2) vermieden. Das sich im sauren Medium bildende Mn<sup>2+</sup> wird entsprechend der Erfindung mittels Ionenaustauscher bereits während des "Dekontaminations-Schritts" aus der Lösung entsprechend Gleichung (3) entfernt:

a)



b)



**[0030]** Die Fig. 1 zeigt das Zusammenspiel zwischen dem pH-Wert (= Säurekonzentration) und des Permanganat-Gehalts. Wird der pH-Wert in der dargestellten Kurve überschritten, entsteht bei der Oxidation-Reaktion Braunstein [Gleichungen (2) und (3)]. Wird die Kurve unterschritten, läuft die Reaktion zum Mn<sup>2+</sup> Kation [Gleichung (4)].

**[0031]** Entsprechend vorliegender Erfindung wird der erforderliche pH-Wert von < 2,5, insbesondere ≤ 2,2, bevorzugt pH ≤ 2,0 durch Zugabe von Methansulfonsäure eingestellt. Von allen zur Verfügung stehenden Säuren erfüllt Methan-

sulfonsäure die für den erfindungsgemäßen Dekontaminationsprozess erforderlichen Bedingungen, wie

- Methansulfonsäure ist gegenüber Permanganat beständig
- sie wird weder oxidativ zerstört noch chemisch verändert
- Permangansäure wird durch Methansulfonsäure nicht reduziert, eine Braunsteinbildung ( $\text{MnO}_2$ ) findet nicht statt
- Metalloxide werden aufgelöst und bilden leichtlösliche Methansulfonate
- eine zusätzliche Zugabe von Mineralsäuren (Schwefelsäure, Salpetersäure), organischen Carbonsäuren (Oxalsäure, Ascorbinsäure etc.) und Komplexbildner ist nicht erforderlich
- die gelösten Kationen werden auf Kationenaustauscherharze gebunden, die Methansulfonsäure steht dem Prozess wieder zur Verfügung
- ein Grundmaterialangriff findet nicht statt.

**[0032]** Aufgrund der vorstehend aufgeführten Eigenschaften steht Methansulfonsäure am Ende des "oxidativen Dekontaminations-Schrittes" für die Folgeschritte weiterhin zur Verfügung.

**[0033]** Die im Zuge des "oxidativen Dekontaminations-Schrittes" entstehenden Oxide ( $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,) werden von der Methansulfonsäure bereits während der " $\text{HMnO}_4$ -Phase" aufgelöst.

**[0034]** Entsprechend vorliegender Erfindung wird für die pH Einstellung Methansulfonsäure verwendet. Die Menge der Methansulfonsäure, die zur Vermeidung der  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  Bildung erforderlich ist, orientiert sich an der Permanganat-Konzentration. Mit steigender Permanganat-Konzentration muss der pH Wert erniedrigt, das heißt eine höhere Säurekonzentration eingestellt werden (Fig. 1).

**[0035]** Als Richtwert gelten folgende pH-Werte:

- bei 0,1 MOL Permangansäure pro Liter ein pH-Wert von ca. 1
- bei 0,01 MOL Permanganat pro Liter ein pH-Wert von ca. 2.

**[0036]** Während der Durchführung der " $\text{HMnO}_4$ -Phase" wird die Konzentration der freien Protonen ( $\text{H}^+$ ) durch die Bildung von Metall-Methansulfonate reduziert. Die Menge der gelösten Fe, Ni, Zn, Mn-Kationen werden daher in die Ermittlung des zusätzlichen Methansulfonsäure-Bedarfs entsprechend folgender Formeln mit einbezogen:

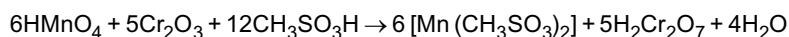
$$\text{mg CH}_3\text{SO}_3^{-1}/\text{Liter} = [\text{mg Kation}/\text{Liter}] \times [\text{Kationen-spezifischer Faktor}].$$

**[0037]** In Abhängigkeit von der Fe/Cr/Ni/Zn - Zusammensetzung der Schutzschicht kann entsprechend vorliegender Erfindung in Abhängigkeit von der eingesetzten  $\text{HMnO}_4$  - Menge jeweils vorlaufend exakt die Menge der Einzelkationen berechnet werden, die in der jeweiligen " $\text{HMnO}_4$ -Phase" freigesetzt werden. Dies ist möglich, da sich die eingesetzte  $\text{HMnO}_4$ -Menge zu 100% in  $\text{Mn}^{2+}$  umwandelt und dabei die erzeugte Dichromat-Menge stöchiometrisch entsteht. Die Menge des oxidierten Cr-III gibt wiederum die Menge der umgewandelten Fe-/Cr-/Ni-/Zn - Oxide und somit der in der " $\text{HMnO}_4$ -Phase" entstehenden Fe-/Ni-/Zn-/Mn - Ionen vor.

**[0038]** Während der Oxidumwandlung in der " $\text{HMnO}_4$ -Phase" und des zeitgleich ablaufenden Auflöserns der neuen Oxidstrukturen wird das zu dekontaminierende System im Kreislauf K1 ohne Ionenaustauscher - Einbindung, also ohne Kreislauf K2 betrieben. Dies soll prinzipiell anhand Fig. 3 verdeutlicht werden. Während der gesamten Dekontaminations-durchführung ist der Kreislauf K1 in Betrieb. Der Kreislauf K2 wird im Bypass zu Kreislauf 1 zugeschaltet, wenn die Umwandlung der  $\text{HMnO}_4$ -Menge zu 100% in  $\text{Mn}^{2+}$  beendet ist.

**[0039]** Um den erforderlichen Einsatz von Methansulfonsäure zu minimieren, wird die oxidative " $\text{HMnO}_4$ -Phase" vorzugsweise mit einer  $\text{HMnO}_4$ -Konzentration von  $\leq 50$  ppm  $\text{HMnO}_4$  durchgeführt. Während des " $\text{HMnO}_4$ -Phase" laufen folgende chemische Teilreaktionen ab (Gleichungen (4) bis (7)):

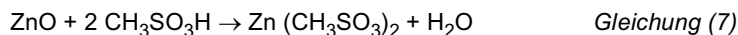
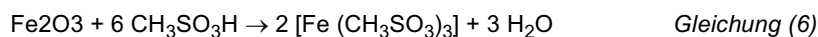
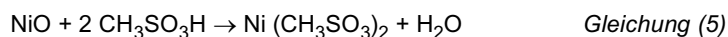
Oxidieren und Lösen des in der Schutzschichte ( $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ ) eingebundenen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :



(4)

Gleichung

**[0040]** Durch die Oxidation des Cr-III-Oxids unter Bildung von wasserlöslichem Dichromat werden Ni-II-Oxid ( $\text{NiO}$ ), Fe-III-Oxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und Zn-II-Oxid ( $\text{ZnO}$ ) aus der Oxidmatrix freigesetzt und von der Methansulfonsäure aufgelöst (Gleichung (5) bis (7)).



**[0041]** Die vorstehend dargestellten chemischen Reaktion (Gleichungen (4) bis (7)) laufen zeitgleich ab.

**[0042]** Zur Beschleunigung der "HMnO<sub>4</sub>-Reaktion" sowie der "Methansulfonsäure-Reaktionen" wird eine Prozesstemperatur von vorzugsweise 60°C bis 120°C eingestellt.

**[0043]** Entsprechend vorliegender Erfindung erfolgt die Dekontamination vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 85°C bis 105°C.

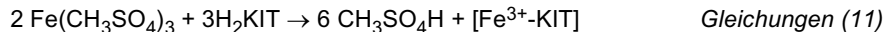
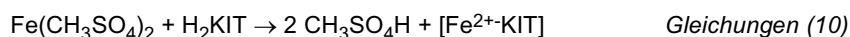
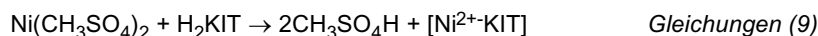
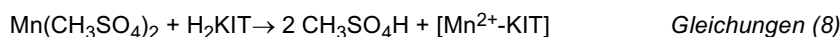
**[0044]** Dies soll auch anhand des Schaubilds in Fig. 3 verdeutlicht werden. Während der Umwandlung des Permanganats zu Mn<sup>2+</sup> wird die Lösung im zu dekontaminierenden System (Kreislauf K1) umgewälzt. Nach der Umwandlung des Permanganats wird die Lösung durch den Ionenaustauscher IT im Bypass über einen Reinigungskreislauf K2 geführt.

**[0045]** Voraussetzung für die Einbindung eines Ionenaustauschers ist, dass sich das Permanganat vollständig oder im Wesentlichen vollständig zu Mn<sup>2+</sup> umgesetzt hat und die Lösung frei von MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ionen ist (Richtwert < 2 ppm MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>).

**[0046]** Während des Betriebes des Ionenaustauschers IT werden die zwei- und dreiwertigen Kationen (Mn-II, Fe-II, Fe-III, Zn-II und Ni-II) sowie die Radionuklide (Co-58, Co-60, Mn-54 etc.) aus der Lösung entfernt. Zeitgleich wird die Methansulfonsäure freigesetzt und steht dem Prozess wieder zur Verfügung. Siehe Gleichungen (8) bis (11).

Freisetzung der Methansulfonsäure

**[0047]**



**[0048]** Der Betrieb des Ionenaustauschers IT erfolgt bei einer Prozesstemperatur von ≤ 100°C.

**[0049]** Der Betrieb des Ionenaustauschers IT erfolgt solange im Bypass, bis alle gelösten Kationen, Anionen und Radionuklide auf dem Ionenaustauscherharz fixiert sind.

**[0050]** Entsprechend der vorliegenden Erfindung wird nach erfolgter Ionenaustauscher-Reinigung der Pypass Kreislauf K2 geschlossen und in den Kreislauf K1 erneut Permangansäure zugegeben. Die zuvor erläuterten Verfahrensschritte werden solange wiederholt, bis kein weiterer Aktivitätsaustrag aus dem zu dekontaminierenden System K1 mehr erfolgt.

**[0051]** Fig. 2 zeigt die zwei Phasen des Dekontaminations-Verfahrens, wobei die einzelnen Phasen wie folgt definiert sind:

- HMnO<sub>4</sub>-Phase = Aufbrechen und Auflösen der Oxidmatrix, Kreislaufbetrieb K1  
Methansulfonsäure + Permangansäure
- IT-Betrieb = Fixieren der gelösten Kationen und Radionuklide an Ionenaustauscherharze  
Kreislaufbetrieb K1 + paralleler Kreislaufbetrieb K2 Methansulfonsäure / Methansulfonate

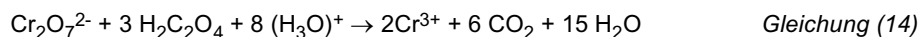
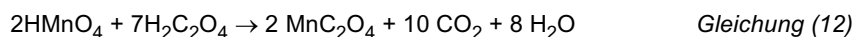
**[0052]** Fig. 2 zeigt beispielhaft die Verläufe der Kationenkonzentrationen bei einer viermaligen HMnO<sub>4</sub>-Dosierung im Zuge einer DWR-Primärsystemdekontamination.

**[0053]** Nach dem Stand der Technik ist es üblich, nach Ablauf der Voroxidation, das überschüssige Permanganat mit Oxalsäure zu reduzieren (Schritt II) und anschließend durch eine Zugabe von weiteren Dekontaminationschemikalien den Dekontaminationsschritt (Schritt III) einzuleiten.

**[0054]** Zum Zeitpunkt der Reduktion (Schritt II) befinden sich bei diesen herkömmlichen Verfahren in der Lösung noch sämtliche Inhaltsstoffe des Voroxidationsschrittes (Rest-Permanganat, kolloidales MnO(OH)<sub>2</sub>, Chromat und Nickel-Permanganat) sowie alle umgewandelten Metall-Oxide auf der System- bzw. Komponentenoberfläche.

**[0055]** Da die Metall-Ionen teilweise in gelöster Form (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) als auch als leichtlösliche Metalloxide (NiO, FeO, MnO<sub>2</sub>/MnO(OH)<sub>2</sub>) vorliegen, treten bereits im Zuge des zweiten Verfahrensschrittes der Reduktion (Schritt II) hohe Kationengehalte in der Lösung auf.

**[0056]** Zeitgleich entstehen durch die Reduktion des Permanganats, des Chromats und des Braunsteins mit der Oxalsäure große Mengen an  $\text{CO}_2$  (s. Gleichungen (12 bis 14)). Diese an der Oberfläche ablaufende  $\text{CO}_2$ -Bildung führt zu einer Mobilisierung von Oxidpartikeln, die sich dann in strömungsarmen Zonen des Systems absetzen und dort zu einer Erhöhung der Dosisleistung führen.



**[0057]** Die vorstehend beschriebene  $\text{CO}_2$ -Bildung und Freisetzung von Oxidpartikeln tritt bei der vorliegenden Erfindung nicht auf. Die Oxalat-Verbindungen, die aus zweiwertigen Kationen und der Reduktionschemikalie "Oxalsäure" gebildet werden, haben nur eine begrenzte Löslichkeit in Wasser. Je nach der Verfahrenstemperatur liegt die Löslichkeit der zweiwertigen Kationen bei:

|                          | 50°C    | 80°C    | Einheit         |
|--------------------------|---------|---------|-----------------|
| $\text{NiC}_2\text{O}_4$ | ca. 3   | ca. 6   | mg Ni-II/ Liter |
| $\text{FeC}_2\text{O}_4$ | ca. 15  | ca. 45  | mg Fe-II/Liter  |
| $\text{MnC}_2\text{O}_4$ | ca. 120 | ca. 170 | mg Mn-II/Liter  |

**[0058]** Rechnerisch werden bei einer Primärsystemdekontamination bei Einsatz der bisherigen Dekontaminationsverfahren pro Dekontaminationszyklus große Kationenmengen freigesetzt. Dies führt bereits im Reduktions-Schritt zu Oxalat-Ausfällungen auf den Innenflächen der Systeme.

**[0059]** Die oxidischen Schutzschichten eines Primärsystems eines Druckwasserkernkraftwerkes ergeben üblicherweise in Summe ein Gesamtoxidinventar von 1.900 kg bis 2.400 kg [Fe,Cr,Ni-Oxid].

**[0060]** Bei der Dekontamination eines Primärsystems eines Druckwasserreaktors muss daher mit folgender maximaler Kationenfreisetzung gerechnet werden: Chrom  $\rightarrow$  70 bis 80 kg Cr

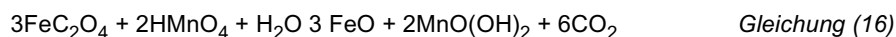
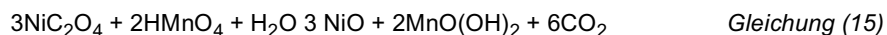
Nickel  $\rightarrow$  100 bis 120 kg Ni  
Eisen  $\rightarrow$  190 bis 210 kg Fe

**[0061]** Bei der Primärsystemdekontamination werden üblicherweise 3 Dekontaminationszyklen durchgeführt. Bei einem Gesamtvolumen von ca. 600 m<sup>3</sup> und einer gleichmäßigen Verteilung der Kationen über 3 Zyklen ist pro Zyklus mit folgenden Konzentrationen an zweiwertigen Kationen zu rechnen:

Nickel  $\rightarrow$  67 ppm Ni  
Eisen  $\rightarrow$  117 ppm Fe

**[0062]** Diese Übersichtsrechnung zeigt auf, dass bei allen bisherigen Dekontaminationsverfahren, die zur Reduktion und/oder Dekontamination Oxalsäure einsetzen, eine  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Ni}^{2+}$ -Oxalatbildung nicht vermieden werden kann.

**[0063]** Liegen, wie zuvor beschrieben, nach Beendigung eines Dekontaminationszyklusses noch Oxalat Reste im System vor, muss im darauffolgenden Zyklus mehr Permanganat eingesetzt werden, wie die Gleichungen (15), (16) zeigen:



**[0064]** Dies führt, ohne dass das Dekontaminationsergebnis verbessert wird, zu einem höheren Permanganatbedarf und daraus resultierend zu einer erhöhten  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  Abscheidung auf den Oberflächen und letztendlich zu einem höheren Anfall an radioaktiven Abfall. Zusätzlich erhöht sich der Kationeneintrag im Folgezyklus, die Gefahr einer erneuten Oxalatbildung steigt und der Anfall an Ionenaustauscherharzen wird weiter erhöht.

**[0065]** Die bereits gelösten Radionuklide (Co-58, Co-60, Mn-54) werden in die Oxalat-Schicht mit eingebunden. Dies führt zu einer Rekontamination in den Systemen.

**[0066]** Wie bereits zuvor beschrieben, liegen entsprechend der vorliegenden Erfindung alle freigesetzten Kationen (Ni-II, Mn-II, Fe-II, Fe-III, Zn-II) sowie das Dichromat in der oxidativen "HMnO<sub>4</sub>-Phase" der Dekontamination gelöst vor

und die Fixierung der Kationen und Anionen erfolgt durch Zuschalten des Bypasses (Kreislauf K2) zeitnah auf Ionenaustauscherharze.

**[0067]** Jedes Kernkraftwerk [DWR, SWR etc.] hat eine eigene spezifische Oxidstruktur, Oxidzusammensetzung, Lösungsverhalten der Oxide und Oxid-/Aktivitätsinventar. Für die Vorplanung einer Dekontamination können nur Annahmen getroffen werden. Erst im Zuge der Durchführung der Dekontamination zeigt sich dann, ob die vorlaufend getroffenen Annahmen richtig waren.

**[0068]** Ein Dekontaminationskonzept muss daher in der Lage sein, während der Durchführung sich den jeweiligen Veränderungen anzupassen.

**[0069]** Mit vorliegender Erfindung kann gezielt auf alle nur denkbaren neuen Anforderungen reagiert werden. Die zuvor aufgezeigten Detailschritte können je nach Art und Menge des im System vorliegenden Oxid-/Aktivitätsinventars beliebig wiederholt werden.

**[0070]** Eine Dekontamination, entsprechend der vorliegenden Erfindung, benötigt im Vergleich zu den bisherigen Verfahrenstechniken eine sehr niedrige Chemikalien-Konzentration. Die benötigten Chemikalien-Mengen können daher mit in Kernkraftwerken (KKW) vorhandenen eigenen Dosiersystemen dosiert und die anfallenden Kationen mittels KKW eigenen Reinigungssystemen (Ionenaustauscher) entfernt werden. Große externe Dekontaminationseinrichtungen müssen nicht installiert werden.

**[0071]** Durch Steuerung des Gesamtprozesses von der Kraftwerkswarte des Kernkraftwerkes aus können die Prozessparameter schnell den jeweiligen neuen Anforderungen angepasst werden (Chemikaliendosierung, Chemikalienkonzentrationen, Prozesstemperatur, Zeitpunkt der IT-Tauscher-Einbindung, Schrittfolgen etc.).

**[0072]** Die Verfahrensvariationen können bei Bedarf solange durchgeführt werden, bis der gewünschte Aktivitätsaustrag bzw. die gewünschte Dosisleistungsreduktion erzielt wurde.

**[0073]** Die in der Lösung vorliegende Methansulfonsäure verbleibt während der Durchführung aller Verfahrensschritte in der Lösung. Die Konzentration wird dabei nicht verändert. Erst am Ende der Gesamtdekontaminations-Durchführung wird die Methansulfonsäure im Zuge der Endreinigung auf Ionenaustauscherharze gebunden.

**[0074]** Weitere Einzelheiten, Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich nicht nur aus den Ansprüchen - für sich und/oder in Kombination-, sondern auch sowohl aus den bereits zuvor beschriebenen als auch nachstehend ergänzend erläuterten Figuren 1 bis 3, die selbsterklärend sind.

**[0075]** Die Figuren zeigen:

Fig. 1 der pH-Arbeitsbereich nach der Erfindung im Vergleich zum Stand der Technik,

Fig. 2 Änderung der Permangansäure-Konzentration und der Kationen- und Dichromsäure-Konzentration in Abhängigkeit von der Prozessdauer,

Fig. 3 Prinzipdarstellung des Dekontaminationskreislaufes (K1) sowie des IT-Reinigungskreislaufes (K2)

**[0076]** Anhand des Schaubilds in Fig. 1 wird verdeutlicht, dass dann, wenn der pH-Wert in Abhängigkeit von der Permangansäure-Konzentration unterhalb der in Fig. 1 gezeichneten schräg verlaufenden Gerade liegt, sichergestellt ist, dass Braunstein sich nicht bilden kann. Nach dem Stand der Technik wird bei einem pH-Wert und einer Permangansäure-Konzentration gearbeitet, die oberhalb der Geraden liegt. Hierdurch bedingt, bildet sich Braunstein. Die Gerade bestimmt sich dabei nach der Gleichung (2) und (3).

**[0077]** Die erfindungsgemäße Dekontamination ist rein prinzipiell der Fig. 2 zu entnehmen. Während aller Phasen der Dekontamination ist die Dekontaminationslösung, um einen pH-Wert von  $\leq 2,5$  zu gewährleisten, mit Methansulfonsäure unterlegt. Im Verfahrensschritt "HMnO<sub>4</sub>-Phase" wird in die Lösung Permangansäure zudosiert, um den unlöslichen Fe,CrNi-Oxidverband in leichtlösliche Metalloxide umzuwandeln, die Metalloxide zeitgleich aufzulösen und leicht lösliche Methansulfonate zu bilden. Das Cr-III-Oxid wird zu Cr-VI oxidiert und liegt in der Lösung als Dichromsäure vor. Nachdem das Permanganat vollständig oder im Wesentlichen vollständig zu Mn<sup>2+</sup> umgesetzt worden ist und die Lösung im Wesentlichen frei von MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ionen ist, durchströmt im Verfahrensschritt "IT-Betrieb" die Lösung über einen Bypass den Ionenaustauscher IT (Kreislauf K2), in dem die gelösten Kationen und Radionuklide fixiert werden. Im Zuge des IT-Betriebes wird die Methansulfonsäure wieder frei und steht dem Prozess wieder zur Verfügung.

**[0078]** Sodann wird erneut der Lösung, die nicht mehr den Kationenaustauscher durchströmt, entsprechend des zu oxidierenden Cr<sup>3+</sup> im Fe,CrNi-Oxidverband erneut Permangansäure zugegeben.

**[0079]** Im Verfahrensschritt "HMnO<sub>4</sub>-Phase" erfolgt chemisch eine Umwandlung der schwer löslichen Fe, Cr, Ni-Struktur in leichter lösliche Oxidformen mittels Permangansäure. Das Lösen der umgewandelten Oxidformen erfolgt mit Methansulfonsäure. Verfahrenstechnisch wird dies in einem Kreislaufbetrieb (Kreislauf K1) (Fig. 3) in einer Methansulfonsäure/Permangansäure-Lösung durchgeführt. Der Kreislaufbetrieb K1 bleibt solange aufrechterhalten, bis die Permangansäure vollständig verbraucht und zu Mn<sup>2+</sup> umgewandelt worden ist. Üblicherweise dauert die Umwandlung der Permangansäure zu Mn<sup>2+</sup>, wenn zu Beginn des Prozesses die Permangansäure-Konzentration im Bereich zwischen 30 und 50 ppm eingestellt wird, 2 bis 4 Stunden. Die Umwandlung der Oxidstruktur sowie das Auflösen der umgewandelten Oxide erfolgt zeitgleich. Die Endprodukte des Auflösungsprozesses sind Metallsalze der Methansulfonsäure.



Nach Abschluss der "HMnO<sub>4</sub>-Phase" beginnt die "IT-Phase". Dabei werden die als Methansulfonate vorliegende Metall-Kationen und Nuklide im Bypass (Kreislauf K2) über Ionenaustauscherharze gefahren und dort fixiert. Während der "IT-Phase" sind beide Kreisläufe K1 und K2 in Betrieb. Bei dem Tauschervorgang wird die Methansulfonsäure wieder freigestellt und steht der Dekontaminationslösung wieder zur Verfügung.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Abbau einer Chrom, Eisen, Nickel, Zink und Radionuklide enthaltenden Oxidschicht, insbesondere zum Abbau von auf Innenflächen von Systemen und Komponenten eines Kernkraftwerks abgeschiedenen Oxidschichten, mittels einer Säure enthaltenden wässrigen Dekontaminationslösung,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** das Auflösen der Oxidschicht in einem einzigen Behandlungsschritt mit Hilfe einer wässrigen in einem ersten Kreislauf (K1) strömenden Dekontaminationslösung mit Methansulfonsäure als Säure erfolgt, dass Methansulfonsäure während der gesamten Dekontaminationsdurchführung sowohl als Protonenlieferant zur Einstellung der Dekontaminationslösung auf einen pH-Wert  $\leq 2,5$  als auch als Oxidlösemittel in der Dekontaminationslösung verbleibt, dass der Aufschluss von chromhaltigen Oxidschichten mit Permangansäure erfolgt und dass nach Abbau der Permangansäure die Lösung bei Aufrechterhaltung des Betriebs des ersten Kreislaufs (K1) über eine Bypass-Leitung in einem zweiten Kreislauf (K2) einen Ionenaustauscher (IT) durchströmt, in dem die in der Dekontaminationslösung vorhandenen 2- und 3 wertigen Kationen sowie die gelösten Radionuklide fixiert werden, bei gleichzeitiger Freisetzung von Methansulfonsäure.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** in der Dekontaminationslösung eine Methansulfonsäure-Konzentration von  $\leq 3.500$  ppm eingestellt wird, vorzugsweise 500 bis 1000 ppm.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** in der oxidativen Phase des Dekontaminationsprozesses, in der die Dekontaminationslösung in den ersten Kreislauf (K1) strömt, die Permangansäure auf eine maximale Konzentration von 200 ppm, vorzugsweise 50 ppm, eingestellt wird.
4. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** die abzutragende Dicke der Oxidschicht durch die Menge des eingesetzten Permangansäure gesteuert wird.
5. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** alle Phasen der Dekontamination bei einer Temperatur zwischen 60 °C und 120 °C, besonders bevorzugt zwischen 85 °C und 105 °C, durchgeführt werden.
6. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** während des Strömens der Dekontaminationslösung durch die Ionenaustauscherharze im zweiten Kreislauf (K2) durch Entzug der Mn-II -/ Fe-II -/ Fe-III - /Ni-II -Ionen mittels der Ionenaustauscherharze die Methansulfonsäure regeneriert wird.
7. Verfahren nach vorzugsweise zumindest Anspruch 1,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
**dass** die auf den Innenflächen eines Kühlmittelkreislaufes eines Kernkraftwerks oder dessen Komponenten abgeschiedene Oxidschicht durch die im Kreislauf (K1) geführte Permangansäure und Methansulfonsäure enthaltende Dekontaminationslösung schichtweise oxidiert und aufgelöst wird, dass nach vollständigem Verbrauch der Permangansäure bei weiterem Kreislaufbetrieb die Dekontaminationslösung über einen Bypass durch einen Ionenaustauscher zum Binden der in der Lösung vorhandenen Fe-, Ni-, Zn-, Mn-Kationen und Radionuklide in einen zweiten Kreislauf (K2) geführt wird, dass anschließend der Methansulfonsäure-Lösung erneut Permangansäure zugeführt wird, dass zuvorige Verfahrensschritte (HMnO<sub>4</sub>-Phase, IT-Phase) in einem Umfang wiederholt werden, bis aus dem zu dekontaminierenden System (Kreislauf K1) kein Aktivitätsaustritt (Radionuklid-Freisetzung) mehr feststellbar

ist.

8. Verfahren nach zumindest Anspruch 1 oder Anspruch 7,

**dadurch gekennzeichnet,**

**dass** zu Beginn des Abbaus der Oxidschicht der pH-Wert mittels der Methansulfonsäure eingestellt wird und dass während des Abbaus der Oxidschicht und Durchführung der weiteren Verfahrensschritte ein weiteres Zugeben von Methansulfonsäure unterbleibt.

9. Verfahren nach zumindest Anspruch 1 oder Anspruch 7,

**dadurch gekennzeichnet,**

**dass** der pH-Wert mittels der Methansulfonsäure auf einen Wert  $< 2,5$ , vorzugsweise  $< 2,2$ , insbesondere  $\leq 2,0$ , eingestellt wird.

10. Verfahren nach zumindest Anspruch 1 oder Anspruch 7,

**dadurch gekennzeichnet ,**

**dass** als der erste Kreislauf (K1) ein Kreislauf oder ein Teilkreislauf von diesem von einer kerntechnischen Anlage, insbesondere ein Kühlmittelkreislauf oder der Teil von diesem, verwendet wird.

Fig. 1

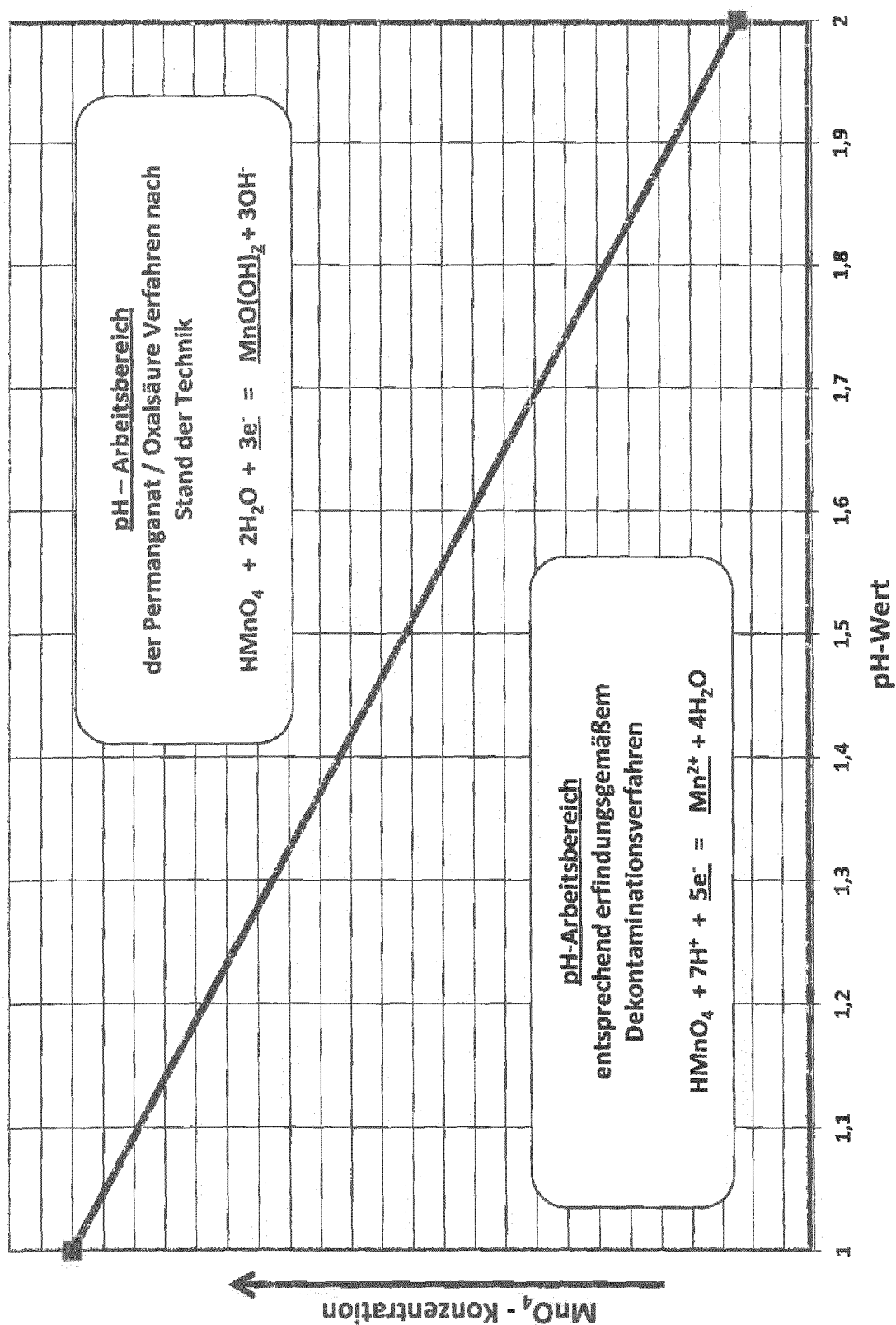


Fig. 2

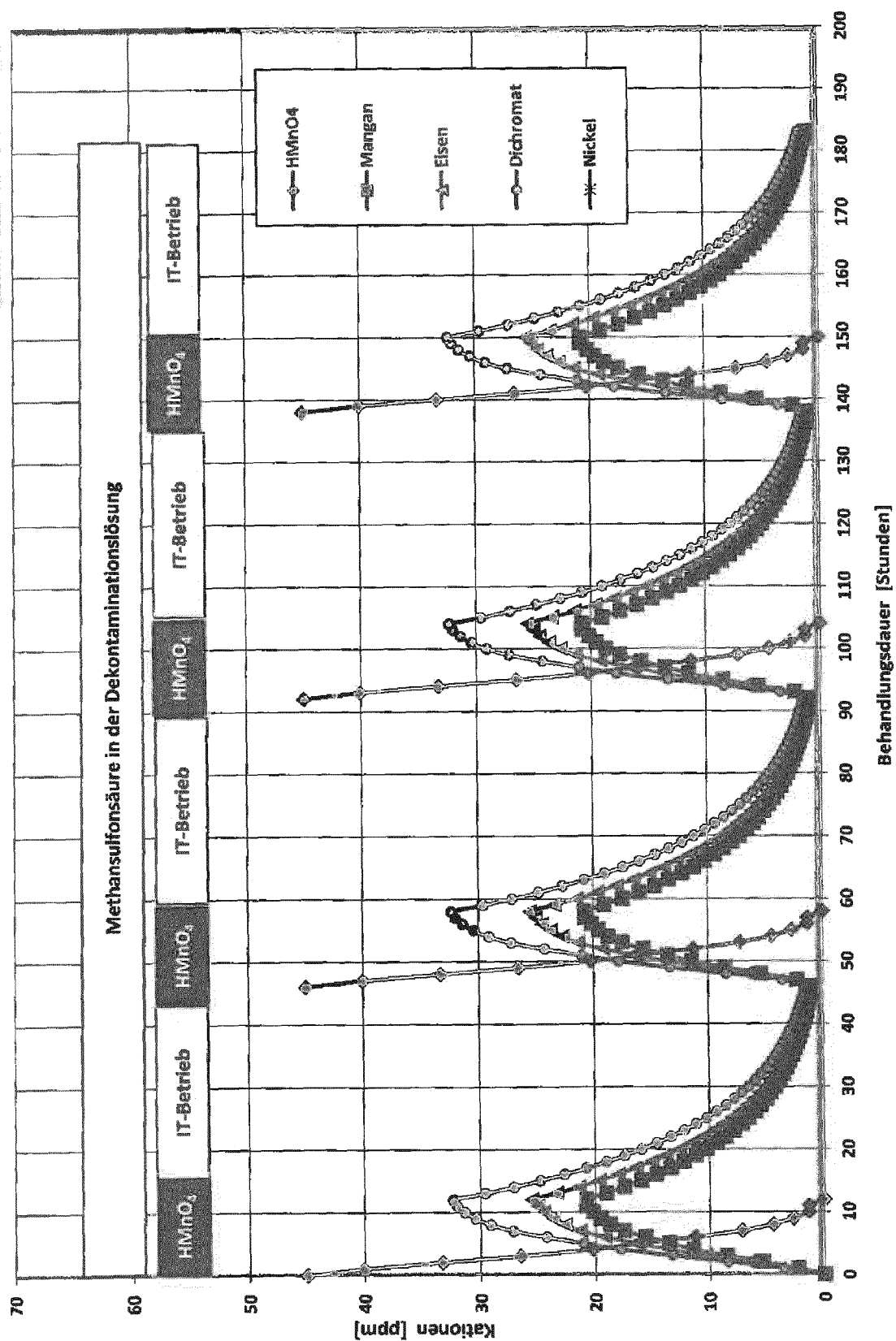
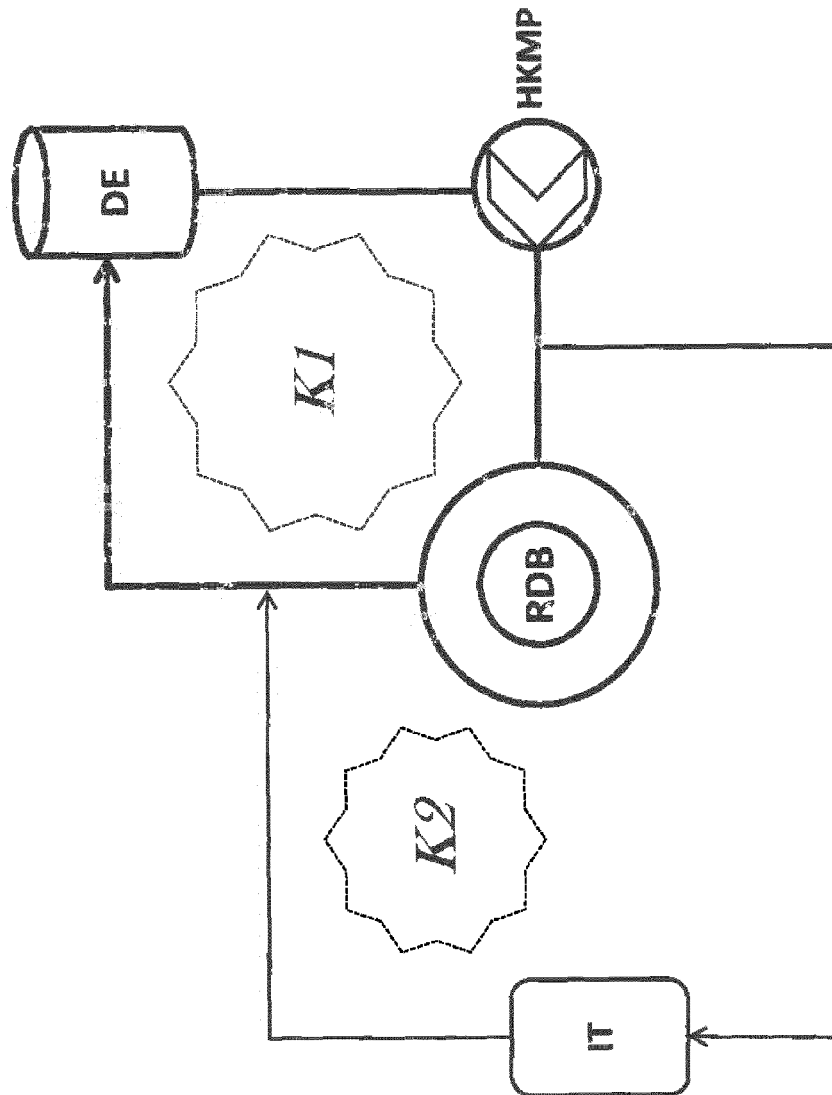


Fig. 3



**K1 = Dekont-Kreislauf des Primärsystems**  
 DE = Dampfzerzeuger  
 RDB = Reaktordruckgefäß  
 HKMP = Hauptkühlmittelpumpe

**K2 = Bypass-Kreislauf zur Entfernung der gelösten Kationen, Anionen sowie Radionuklide**  
 IT = Ionenaustauscherharz-Behälter



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung  
 EP 14 15 8346

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |  |   |                                    |
|---|--|---|------------------------------------|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                  | Betrifft Anspruch   | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC) |
| A   | DE 10 2004 045297 A1 (BASF AG [DE])<br>23. März 2006 (2006-03-23)<br>* das ganze Dokument *          | 1-10  | INV.<br>G21F9/28<br>G21F9/00       |
| A   | US 4 678 552 A (CHEN JOHNSON C [US])<br>7. Juli 1987 (1987-07-07)<br>* das ganze Dokument *          | 1-10  |                                    |
| A,D   | EP 0 160 831 B1 (KRAFTWERK UNION AG [DE])<br>4. Dezember 1991 (1991-12-04)<br>* das ganze Dokument * | 1-10  |                                    |
|   |  |   | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)    |
|   |  |   | G21F<br>C02F<br>C23G               |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt   |  |   |                                    |
| Recherchenort<br>München  |  | Abschlußdatum der Recherche<br>12. August 2014  | Prüfer<br>Lohberger, Severin       |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |  | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                    |

 1  
 EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

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

EP 14 15 8346

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente 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.

12-08-2014

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| DE 102004045297 A1                                 | 23-03-2006                    | DE 102004045297 A1                | 23-03-2006                    |
|  |                               | WO 2006029823 A2                  | 23-03-2006                    |
| US 4678552 A                                       | 07-07-1987                    | AU 592630 B2                      | 18-01-1990                    |
|  |                               | AU 7098887 A                      | 29-10-1987                    |
|  |                               | BR 8701888 A                      | 02-02-1988                    |
|  |                               | CA 1294238 C                      | 14-01-1992                    |
|  |                               | DE 3763431 D1                     | 02-08-1990                    |
|  |                               | DK 202387 A                       | 23-10-1987                    |
|  |                               | EP 0242583 A1                     | 28-10-1987                    |
|  |                               | GR 3000587 T3                     | 31-07-1991                    |
|  |                               | IN 164856 A1                      | 17-06-1989                    |
|  |                               | JP S62257000 A                    | 09-11-1987                    |
|  |                               | MX 165328 B                       | 05-11-1992                    |
|  |                               | US 4678552 A                      | 07-07-1987                    |
| EP 0160831 B1                                      | 04-12-1991                    | BR 8501711 A                      | 10-12-1985                    |
|  |                               | CA 1254113 A1                     | 16-05-1989                    |
|  |                               | DE 3413868 A1                     | 17-10-1985                    |
|  |                               | EP 0160831 A2                     | 13-11-1985                    |
|  |                               | ES 8702726 A1                     | 16-03-1987                    |
|  |                               | FI 850780 A                       | 13-10-1985                    |
|  |                               | JP H0310919 B2                    | 14-02-1991                    |
|  |                               | JP S60235099 A                    | 21-11-1985                    |
|  |                               | US 4756768 A                      | 12-07-1988                    |

EPO FORM P0461

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

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- EP 0675973 B1 [0005]
- EP 0071336 A1 [0005]
- EP 0160831 B1 [0005]