



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
05.06.2019 Patentblatt 2019/23

(51) Int Cl.:
G21F 9/14 (2006.01) **G21F 9/16 (2006.01)**
G21F 9/30 (2006.01) **G21F 9/32 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **18206366.9**

(22) Anmeldetag: **15.11.2018**

(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
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(72) Erfinder:
• **BÜTTNER, Klaus**
61352 Bad Homburg (DE)
• **BRÄHLER, Georg**
63579 Freigericht (DE)
• **SLAMETSCHKA, Rainer**
63526 Erlensee (DE)

(30) Priorität: **28.11.2017 DE 102017128149**

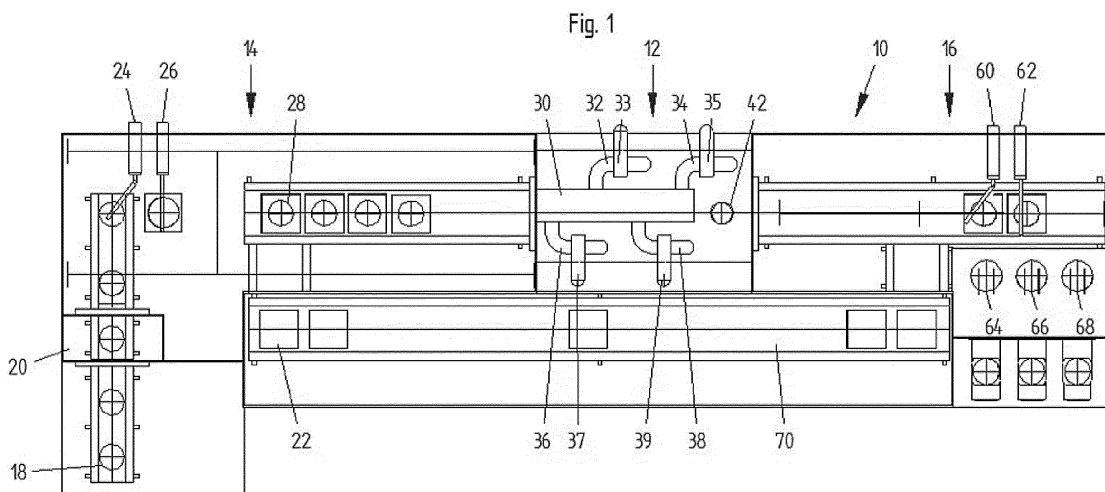
(74) Vertreter: **Stoffregen, Hans-Herbert**
Patentanwalt
Friedrich-Ebert-Anlage 11b
63450 Hanau (DE)

(71) Anmelder: **Nukem Technologies Engineering Services GmbH**
63755 Alzenau (DE)

(54) **VERFAHREN UND ANORDNUNG ZUR AUFBEREITUNG VON RADIOAKTIVEN ABFÄLLEN**

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Anordnung zur Aufbereitung von in einer Matrix eingelagerten radioaktiven Abfällen mittels Pyrolyse, umfassend die Verfahrensschritte Einbringen der sich in einer Aufnahme befindenden radioaktiven Abfälle in einen Reaktionsraum, in dem eine wasserdampfhaltige Atmosphäre einer Temperatur T mit $T \geq 200$ °C eingestellt ist oder wird, Durchführung der Pyrolyse, Abführen von Gasen (Abgas) aus dem Reaktionsraum, Ausbringen der Aufnahmen aus dem Reaktionsraum, wobei ergänzend durchgeführt wird zumindest ein Verfahrensschritt aus der Gruppe Einleiten von Sauerstoff und/oder CO_2 in den Reaktionsraum während der Pyrolyse, in unterstöchio-

metrischer oder maximal stöchiometrische Menge, Einstellen von in den Reaktionsraum einzuleitendem Wasserdampf in Abhängigkeit von oxidierbarer Substanz in dem Abgas, Einstellen von in den Reaktionsraum einzuleitendem Sauerstoff und/oder CO_2 in Abhängigkeit von oxidierbarer Substanz in dem Abgas, Ausschalten der Pyrolyse in Abhängigkeit von in dem Abgas vorhandener oxidierbarer Substanz, gezieltes Einleiten von Wasserdampf und/oder Sauerstoff und/oder CO_2 in die radioaktiven Abfälle oder im Bereich von diesen, gezieltes Führen von Wasserdampf und/oder Sauerstoff und/oder CO_2 innerhalb des Reaktionsraums.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Aufbereitung von in einer Matrix eingelagerten radioaktiven Abfällen. Auch bezieht sich die Erfindung auf eine Anordnung zur Aufbereitung von in einer Matrix eingelagerten radioaktiven Abfällen.

[0002] In der Kerntechnik, wie in Kernkraftwerken oder sonstigen radioaktive Materialien benutzenden Arbeitsstätten, fallen anorganische und organische radioaktiv kontaminierte Abfälle an, die zu entsorgen sind. Hierzu gehören z.B. Ionenaustauscher, Verdampferkonzentrate, Schlamm, metallische Bauteile, Gummi, Kunststoff oder auch Bekleidungsstücke.

[0003] Zur Entsorgung entsprechender radioaktiv kontaminierter Abfälle werden diese üblicherweise in einen Behälter gegeben, in dem die radioaktiven Abfälle von einer Matrix umgeben, also in dieser eingebettet sind. Dabei ist man in der Vergangenheit davon ausgegangen, dass bei der Verwendung von Bitumen als Matrix eine problemlose Endlagerung erfolgen kann.

[0004] Es besteht auch die Möglichkeit, Abfälle und Bitumen extern zu vermischen, z.B. mit einem Extruder, und sodann in Fässern abzufüllen.

[0005] Bitumen wird auch verwendet, wenn die Abfälle nicht in Fässern, sondern z.B. in Containern oder Kammern, sogenannten Compartments, gelagert werden.

[0006] Überprüfungen von Fässern haben nun ergeben, dass wider Erwarten Abfallstoffe durch Radiolyse zersetzt werden, so dass das dabei entstehende Gas dazu führt, dass in Folge Druckanstiegs Fässer ausbeulen und gegebenenfalls bersten können. Somit ist es erforderlich, dass entsprechend eingebettete radioaktive Abfälle aufbereitet werden. Hierzu ist es bekannt, eine Aufbereitung mittels Pyrolyse und Wasserdampf, einer sogenannten Hydropyrolyse durchzuführen, wodurch das Bitumen und die organischen Bestandteile sowie Nitrate in einem Ofen, also Reaktionsraum pyrolysiert, d.h. vergast werden, um sodann das Abgas einer Nachverbrennung zuzuführen.

[0007] Bekannte Verfahren zeigen jedoch den Nachteil, dass eine entsprechende Hydropyrolyse relativ lange dauert, um das gesamte organische Einbettmaterial sowie die organischen Bestandteile der radioaktiven Abfälle zu entfernen.

[0008] Die DE 26 41 264 A1 bezieht sich auf ein Verfahren zur Beseitigung radioaktiver organischer Abfälle mittels pyrohydrolytischer Veraschung. Die zu pyrohydrolysierenden Produkte werden dabei mittels Schalen durch einen Ofen transportiert. Wasserdampf wird über ein geschlossenes Rohrsystem im Kreislauf geführt. Dabei erfolgt in dem geschlossenen Ofen ein Behandeln mit Wasserdampf bei einer Temperatur zwischen 600 und 1100°C.

[0009] Gegenstand der DE 600 24 306 T2 ist ein Verfahren zur Behandlung von radioaktivem Graphit durch Reaktion bei einer Temperatur oberhalb von 350°C mit überhitzten Dampf oder Wasserdampf enthaltenden Ga-

sen.

[0010] Der DE 28 19 059 A1 ist ein Ofen zur Veraschung nuklearer Spalt- und Brutstoffabfälle zu entnehmen. Als Reaktionsgas für eine Pyrohydrolyse wird überhitzter Wasserdampf eingesetzt.

[0011] Aus der DE 26 28 169 A1 sind ein Verfahren und Vorrichtung zur Überführung von radioaktiven Ionenaustauscherharzen in eine lagerfähige Form bekannt. Hierzu erfolgt ein thermisches Zersetzen unterhalb der Verdampfungs- bzw. Sublimationstemperatur der gebundenen Schadstoffe, wobei eine Temperatur von 500°C nicht überschritten wird.

[0012] Gegenstand der US 2008/0039674 A1 ist ein Verfahren zur Verarbeitung gefährlicher Abfälle, die in Fässern gelagert sind. Zum Verdampfen der in den Fässern vorhandenen organischen Stoffe wird die Pyrolyse durchgeführt, um sodann die entstehenden Gase mittels eines Spülgasstroms, der eine Pyrolysekammer durchsetzt, zu entfernen und einem Dampfreformer zuzuleiten.

[0013] Die US 6,280,691 B1 bezieht sich auf ein einstufiges Verfahren zum Entfernen von NOx-Verbindungen aus insbesondere radioaktiven Abfallprodukten. Hierzu wird ein Reaktor benutzt, der in mehrere Zonen unterteilt ist, wobei nach einem Ausführungsbeispiel in einer untersten Zone oxidierende Bedingungen durch Zugabe von überhitztem Dampf mit Sauerstoff, in einer Mittelzone stark reduzierende Bedingungen und in einer Oberzone oxidierende Bedingungen herrschen.

[0014] Gegenstand der US 4,628,837 ist ein Verfahren zur Aufbereitung von verbrauchten Ionenaustauscherharzen umfassend einen ersten Schritt, in dem das verbrauchte Ionenaustauscherharz in einer Inertgasatmosphäre pyrolysiert und ein während der ersten Pyrolyse erzeugtes Zersetzungsgas abgeschieden wird, und einen zweiten Schritt, in dem das verbrauchte Ionenaustauscherharz, das den ersten Schritt durchlaufen hat, in oxidierender Atmosphäre pyrolysiert und ein in der zweiten Pyrolyse erzeugtes Zersetzungsgas abgeschieden wird.

[0015] Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Aufbereitung von in einer Matrix eingelagerten radioaktiven Abfällen mittels Pyrolyse, umfassend die Verfahrensschritte

- Einbringen der sich in einer Aufnahme befindenden radioaktiven Abfälle in einen Reaktionsraum, in dem eine wasserdampfhaltige Atmosphäre einer Temperatur T mit $T \geq 200$ °C eingestellt ist oder wird,
- Durchführung der Pyrolyse,
- Abführen von Gasen (Abgas) aus dem Reaktionsraum,
- Ausbringen der Aufnahmen aus dem Reaktionsraum,

derart weiterzubilden, dass eine überaus effektive Pyrohydrolyse durchführbar ist.

[0016] Zur Lösung der Aufgabe wird vorgeschlagen, dass ergänzend zumindest ein Verfahrensschritt aus der

Gruppe durchgeführt wird:

- Einleiten von Sauerstoff und/oder CO₂ in den Reaktionsraum während der Pyrolyse vorzugsweise in unterstöchiometrischer, gegebenenfalls bis maximal stöchiometrischer Menge,
- Einstellen von in den Reaktionsraum einzuleitendem Wasserdampf in Abhängigkeit von oxidierbarer Substanz in dem Abgas,
- Einstellen von in den Reaktionsraum einzuleitendem Sauerstoff und/oder CO₂ in Abhängigkeit von oxidierbarer Substanz in dem Abgas,
- Ausschalten der Pyrolyse in Abhängigkeit von in dem Abgas vorhandener oxidierbarer Substanz,
- gezieltes Einleiten von Wasserdampf und/oder Sauerstoff und/oder Kohlendioxid in die radioaktiven Abfälle oder im Bereich von diesen,
- gezieltes Führen von Wasserdampf und/oder Sauerstoff und/oder Kohlendioxid innerhalb des Reaktionsraums.

[0017] Erfindungsgemäß sind eine oder mehrere zusätzliche Maßnahmen bei der Pyrohydrolyse vorgesehen, um sich verflüchtigende radioaktive Abfälle sowie organisches Einbettmaterial zu vergasen. Dabei ist insbesondere vorgesehen, dass Sauerstoff und/oder CO₂ in den Reaktionsraum während der Pyrolyse eingeführt wird, wobei der Anteil von Sauerstoff vorzugsweise unterstöchiometrisch, gegebenenfalls bis maximal stöchiometrisch ist.

[0018] Es besteht die Möglichkeit, dass der einzuleitende Wasserdampf, der eine Temperatur aufweisen sollte, die der im Reaktionsraum entspricht, in Abhängigkeit von oxidierbarer Substanz in dem Abgas (Pyrolysegas) eingestellt wird. Ein Regelprozess wird ermöglicht.

[0019] Eine entsprechende Regelung kann auch für den einzuleitenden Sauerstoff- und/oder CO₂-Anteil erfolgen.

[0020] Um eine Gefährdung insbesondere durch Explosion auszuschließen, kann auch oder alternativ vorgesehen sein, dass die Pyrolyse in Abhängigkeit von in dem Abgas vorhandener oxidierbarer Substanz ausgeschaltet wird.

[0021] Insbesondere kann vorgesehen sein, dass der überhitzte Wasserdampf bzw. überhitzter Wasserdampf mit O₂ und/oder CO₂ gezielt zu den Bereichen im Reaktionsraum, also Ofeninneren, geführt wird, in dem sich die radioaktiven Abfälle befinden. Insbesondere ist vorgesehen, dass dann, wenn sich die Abfälle in einem Behälter, wie Normfass, befinden, unmittelbar Wasserdampf in den Behälter eingeführt wird, und zwar vorzugsweise über die vor Einbringen der Behälter in den Reaktionsraum eingebrachte Löcher zur Perforierung der Behälter oder über eine sonstige in die Behälterwandung eingebrachte Öffnung oder z.B. über die Öffnung des deckellosten Behälters.

[0022] Des Weiteren kann der Wasserdampf gezielt innerhalb des Reaktionsraums im Kreislauf geführt wer-

den, wodurch ein Volumenstrom erzeugt wird, der ein Mehrfaches der Einspeisung entspricht.

[0023] Die Erfindung zeichnet sich auch dadurch aus, dass die Atmosphäre in dem Reaktionsraum mittels eines oder mehrerer Ventilatoren verwirbelt wird. Der bzw. die Ventilatoren können in dem Reaktionsraum mittels des eingeleiteten gasförmigen Fluids wie Wasserdampf und/oder O₂ und/oder CO₂ in Drehbewegung versetzt werden.

[0024] Hervorzuheben ist des Weiteren, dass der Reaktionsraum Innenraum eines einfachen Kammerofens sein kann.

[0025] Es ist insbesondere vorgesehen, dass radioaktiver Abfall aufbereitet wird, der in einer organischen Matrix eingebettet ist, wie Bitumen, Epoxidharz, Harnstoffharz.

[0026] Es besteht auch die Möglichkeit, Abfälle in einer anorganischen Matrix wie Zement zu behandeln. Dabei erfolgt zwar kein vollständiges Pyrolysieren, also Vergasen der Matrix. Allerdings wird der Abfall aufgrund der Pyrolyse inert.

[0027] Die Erfindung ist selbstverständlich nicht dadurch eingeschränkt, dass ein homogenes Vermischen der radioaktiven Abfälle mit Bitumen erfolgt war. Auch ein heterogenes Einlagern in einer Matrix kann erfolgt sein. Dies betrifft insbesondere Metalle, Baustoffe, Tierkörper oder Glas, die mit einem Matrixmaterial, wie Bitumen, übergossen sind.

[0028] Wird insbesondere das radioaktive Material mit der Matrix in einem Behälter wie einem Normfass, wie 200l-Fass, eingefüllt, so können auch Teile von größeren Lägern, sogenannten Compartments, pyrolysiert werden, die in dem Reaktionsraum auf geeigneten Aufnahmen angeordnet sind.

[0029] Es besteht auch die Möglichkeit, vor der Pyrolyse zunächst zumindest einen Teil der Matrix zu schmelzen und zu entfernen, die sodann gesondert verbrannt wird.

[0030] Unabhängig hiervon ist, dass bei der Verwendung von Fässern diese vor Einbringen in die Reaktionskammer perforiert werden.

[0031] Die Behälter mit den eingebetteten radioaktiven Abfällen werden üblicherweise zunächst in einen abgeschirmten Beladerraum eingebracht, um in diesem mittels Manipulatoren den Behälterdeckel zu entfernen und die Perforation in die Umfangswandung einzubringen. Hierzu befinden sich die Behälter auf Trägern, mittels der die Behälter durch den Beladerraum, den nachfolgenden Reaktionsraum (Ofen) und sodann in einen nachgeordneten Sortierraum gefördert werden. Anschließend können die Träger erneut verwendet werden.

[0032] Dabei sind die Träger, die eine Wannengeometrie aufweisen, dimensionsmäßig derart ausgebildet, dass der gesamte Inhalt der Behälter bzw. Fässer aufgenommen werden kann.

[0033] Innerhalb des Reaktionsraums wird eine Temperatur insbesondere im Bereich zwischen 200 °C und vorzugsweise bis 800 °C eingestellt. Dem Raum wird so-

dann überhitzter Wasserdampf zugeführt.

[0034] Erfindungsgemäß kann dem Reaktionsraum zusätzlich Sauerstoff und/oder CO₂ zugeführt werden. Der Sauerstoffgehalt liegt insbesondere unterstöchiometrisch, gegebenenfalls bis maximal stöchiometrisch vor.

[0035] Damit die Pyrolyse gezielt im Bereich der radioaktiven Abfälle erfolgt, ist nach einem eigenerfindersichen Vorschlag vorgesehen, dass das gasförmige Fluid wie Wasserdampf und/oder O₂ und/oder CO₂ im Reaktionsraum gezielt geführt wird. Hierzu können sogenannte Dampfjets eingesetzt werden, die als Düsen ausgebildet werden, über die der Wasserdampf in den Reaktionsraum eingeführt wird. Die Düsen saugen gleichzeitig Atmosphäre aus dem Reaktionsraum an, so dass ein interner Kreislauf erzeugt wird und somit ein Volumenstrom, der ein Mehrfaches der Einspeisung entspricht.

[0036] Die Düsen arbeiten wie Venturidüsen.

[0037] Ergänzend oder alternativ besteht die Möglichkeit, Wasserdampf bzw. Wasserdampf und O₂ und/oder CO₂ über Düsen bzw. Sprühköpfe unmittelbar in die Behälter einzuleiten, also dort, wo sich der radioaktive Abfall befindet. Hierzu können Stangenelemente, wie Lanzen, benutzt werden, die endseitig eine das gasförmige Fluid abgebende Düse bzw. einen Sprühkopf aufweisen, der durch eine Öffnung eines Fasses in dessen Innere eingeführt wird.

[0038] Selbstverständlich bestehen weitere Möglichkeiten, um die Atmosphäre innerhalb des Reaktionsraums zu führen wie zu durchmischen. Es könnten sogar Ventilatoren verwendet werden, die von dem Wasserdampf selbst angetrieben werden.

[0039] Von dem Reaktionsraum geht eine Abgasleitung aus, die zu einer Nachverbrennung führt. Vor Eintritt des Abgases in die Nachverbrennung wird der Anteil an oxidierbaren Substanzen bestimmt. Je höher der Anteil ist, desto höher ist der Anteil der noch nicht pyrolysierten organischen Stoffe. Dies kann z.B. mittels der Bestimmung der Wärmetönung bei der Oxidation des Abgases ermittelt werden. In Abhängigkeit von dem Anteil der organischen Stoffe kann sodann die Wasserdampfzufuhr bzw. die Temperatur in dem Reaktionsraum bzw. die Sauerstoff- bzw. CO₂-Zufuhr geregelt werden.

[0040] In der Nachverbrennung selbst wird das Abgas mit Luft gemischt und verbrannt. Nach Austritt aus der Nachverbrennung wird der Sauerstoff gemessen. Dieser sollte auf einem konstanten Wert gehalten werden, wie z.B. 5 % bis 7 %, insbesondere 6 %. Um den konstanten Wert des Sauerstoffgehalts des aus der Nachverbrennung austretenden Gases einzustellen, wird entsprechend die der Nachverbrennung zugeführte Luft geregelt. Erfindungsgemäß ist sodann vorgesehen, dass in Abhängigkeit von der zugeführten Luft die Temperatur und/oder Wasserdampfmengenzufuhr und/oder Sauerstoff- bzw. CO₂-Zufuhr in den Reaktionsraum, also in das Ofeninnere, geregelt wird oder sogar ein Abschalten erfolgt, um z.B. die Gefahr einer Explosion auszuschließen.

[0041] Die Menge der der Nachverbrennung zugeführ-

ten Luft ist ein Maß für den im Pyrolysegas vorhandenen verbrennbaren Anteil wie Organik, H₂, CO.

[0042] Eigenerfindersich zeichnet sich die Erfindung folglich aus durch ein Verfahren zum Regeln der dem Reaktionsraum zuzuführenden Wasserdampf und/oder O₂ und/oder CO₂ und/oder Temperatur im Reaktionsraums durch Bestimmung von der Nachverbrennung zuzuführender Luft, wobei Sauerstoff des der Nachverbrennung entnommenen Gases konstant oder nahezu konstant gehalten wird.

[0043] Auch zeichnet sich die Erfindung durch ein Verfahren zum Regeln der dem Reaktionsraum zuzuführenden Wasserdampf und/oder O₂ und/oder CO₂ und/oder Temperatur im Reaktionsraum durch Bestimmung von im Pyrolysegas enthaltener brennbaren Substanz aus.

[0044] Insbesondere zeichnet sich die Erfindung eigenerfindersich dadurch aus, dass die Regelung des dem Reaktionsraum zuzuführendem gasförmigen Fluids redundant und diversitär durchgeführt wird, also zum einen in Abhängigkeit von der der Nachverbrennung zuzuführenden Luft und zum anderen des Sauerstoffgehalts im Pyrolysegas.

[0045] Gasförmiges Fluid beinhaltet dabei Wasserdampf und/oder O₂ und/oder CO₂, wobei gegebenenfalls anstelle von Wasserdampf CO₂ eingesetzt werden kann.

[0046] Die Erfindung zeichnet sich auch dadurch aus, dass in einer organischen Matrix, wie Bitumen, Epoxidharz, Harnstoffharz, eingebetteter radioaktiver Abfall aufbereitet wird.

[0047] Alternativ ist vorgesehen, dass in einer anorganischen Matrix, wie Zement, eingebetteter radioaktiver organischer Abfall aufbereitet wird.

[0048] Insbesondere sieht die Erfindung vor, dass radioaktiver Abfall in ein geöffnetes, insbesondere umfangsseitig Durchbrechungen aufweisendes Gebinde, wie Behälter, insbesondere 200 l-Normfass, eingebracht ist, wobei mittels eines eine Öffnung durchsetzenden einen Sprühkopf oder eine Düse aufweisendes Stangenelement, wie Lanze, Wasserdampf unmittelbar in den Bereich des radioaktiven Abfalls eingebracht wird.

[0049] Eine weitere Möglichkeit sieht vor, dass gasförmiges Fluid wie zumindest Wasserdampf über eine Atmosphäre aus dem Reaktionsraum ansaugende Düse, wie Venturidüse, in den Reaktionsraum eingeleitet wird.

[0050] Ergänzend oder alternativ ist vorgesehen, dass gasförmiges Fluid wie zumindest Wasserdampf innerhalb des Reaktionsraums derart geführt wird, dass gezielt radioaktiver Abfall bzw. die Matrix mit Wasserdampf beaufschlagt wird.

[0051] Insbesondere zeichnet sich die Erfindung auch dadurch aus, dass das Abgas einer Nachverbrennung zugeführt wird, wobei vor der Nachverbrennung des Abgases dessen oxidierbarer Anteil bestimmt und in Abhängigkeit von dem oxidierbaren Anteil Zufuhr von gasförmigem Fluid wie Wasserdampf und/oder Sauerstoff und/oder CO₂-Zufuhr zu dem Reaktionsraum und/oder Temperatur im Reaktionsraum geregelt wird, wobei die Regelung auch ein Abschalten der Pyrolyse einschließt.

[0052] Alternativ oder ergänzend ist insbesondere vorgesehen, dass die Nachverbrennung in einem Nachverbrennungsraum durchgeführt wird, dem das Abgas sowie Luft zugeführt wird, und dass in Abhängigkeit von im aus der Nachverbrennungskammer austretendem Gas enthaltenen Sauerstoff Luftzufuhr geregelt und in Abhängigkeit von der Luftzufuhr Wasserdampfbefuhr und/oder Sauerstoff- und/oder CO₂-Zufuhr zum Reaktionsraum und/oder Temperatur im Reaktionsraum geregelt wird, wobei die Regelung auch ein Abschalten der Pyrolyse einschließt.

[0053] Die Erfindung zeichnet sich insbesondere auch durch eine Anordnung zur Aufbereitung von in einer Matrix eingelagerten radioaktiven Abfällen aus, umfassend einen Reaktionsraum zur Durchführung einer Pyrolyse, wobei in dem Reaktionsraum eine Atmosphäre und eine Temperatur T mit $T \geq 200 \text{ °C}$, insbesondere $T > 400 \text{ °C}$, bevorzugt $400 \text{ °C} < T < 800 \text{ °C}$, einstellbar ist und wobei dem Reaktionsraum ein Beladerraum vorgeordnet und ein Sortierraum nachgeordnet ist, wobei in dem Reaktionsraum zumindest eine Einrichtung vorgesehen ist, über die die Atmosphäre innerhalb des Reaktionsraums im Kreislauf führbar ist oder Atmosphäre gezielt den radioaktiven Abfällen zuführbar ist.

[0054] Atmosphäre ist insbesondere Wasserdampfatmosphäre, der gegebenenfalls gezielt Sauerstoff und/oder Kohlendioxid zugeführt wird.

[0055] Alternativ besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass der Wasserdampf durch CO₂ ersetzt wird.

[0056] Aus Gründen der Vereinfachung wird nachstehend grundsätzlich vom Wasserdampf gesprochen, gleichwenn - wie zuvor erläutert - auch andere gasförmige Fluide die Atmosphäre bilden können.

[0057] Die Einrichtung kann eine Düse sein, über die von außen dem Reaktionsraum Wasserdampf bei gleichzeitigem Ansaugen von Wasserdampfatmosphäre aus dem Reaktionsraum zuführbar ist. Das Venturiprinzip wird benutzt.

[0058] Alternativ besteht die Möglichkeit, dass die Einrichtung ein Stangenkörper, wie Lanze, mit Düse und/oder Sprühkopf ist, über die bzw. den die radioaktiven Abfälle gerichtet mit Wasserdampf beaufschlagt werden.

[0059] Ein Durchmischen bzw. Verwirbeln der im Reaktionsraum vorhandenen Atmosphäre mittels eines oder mehrerer Ventilatoren ist gleichfalls möglich.

[0060] Die Erfindung zeichnet sich auch dadurch aus, dass der Reaktionsraum einen Anschluss für dem Reaktionsraum zuzuführenden Sauerstoff und/oder Kohlendioxid in vorzugsweise unterstöchiometrischer, gegebenenfalls bis maximal stöchiometrischer Menge aufweist. Dieser Anschluss kann derjenige sein, über den Wasserdampf dem Reaktionsraum zugeführt wird.

[0061] Es besteht auch die Möglichkeit, dass der Reaktionsraum mit einer Abgasverbrennungskammer verbunden ist, der eine Messeinrichtung zur Bestimmung oxidierbarer Bestandteile in dem Abgas vorgeordnet und/oder eine Messeinrichtung zur Bestimmung von aus

der Nachverbrennungskammer austretendem Gas enthaltenen Sauerstoff nachgeordnet ist, wobei über die Messeinrichtung der Nachverbrennungskammer zuzuleitende Luftmenge geregelt wird, die ihrerseits Regelgröße für dem Reaktionsraum zuzuführendem gasförmigen Fluid und/oder einzustellende Temperatur im Reaktionsraum ist.

[0062] Weitere Einzelheiten, Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich nicht nur aus den Ansprüchen, den diesen zu entnehmenden Merkmalen - für sich und/oder in Kombination -, sondern auch aus der nachfolgenden Beschreibung von der Zeichnung zu entnehmenden bevorzugten Ausführungsbeispielen.

[0063] Es zeigen:

Fig. 1 eine Prinzipdarstellung einer Anordnung zum Aufbereiten von radioaktiven Abfällen,

Fig. 2 eine erste Ausführungsform zum Zuführen von Wasserdampf in einen Reaktionsraum,

Fig. 3 eine zweite Ausführungsform einer Wasserdampfbefuhrung in einen Reaktionsraum,

Fig. 4 eine dritte Ausführungsform einer Wasserdampfbefuhrung in einen Reaktionsraum,

Fig. 5 eine vierte Ausführungsform einer Wasserdampfbefuhrung in einen Reaktionsraum,

Fig. 6 eine fünfte Ausführungsform einer Wasserdampfbefuhrung in einen Reaktionsraum,

Fig. 7 einen ersten Regelkreis und

Fig. 8 einen zweiten Regelkreis.

[0064] In Fig. 1 ist rein prinzipiell eine Anlage oder Anordnung 10 zur Aufbereitung von in einer Matrix eingelagerten radioaktiven Abfällen mittels Pyrolyse dargestellt. Dabei wird die Erfindung anhand einer Hydropyrolyse beschrieben, also einer Pyrolyse mit Wasserdampf. Anstelle von Wasserdampf kann jedoch auch CO₂ verwendet werden. Aus Gründen der Vereinfachung wird jedoch nachstehend von Wasserdampf gesprochen, gleichwenn insoweit Wasserdampf auch als Synonym für CO₂ zu verstehen ist.

[0065] Die Anordnung 10 umfasst einen Reaktionsraum 40 zur Verfügung stehenden Ofen 12, insbesondere einfachen Kammerofen, in dem die Hydropyrolyse durchgeführt wird. Der Ofen 12 wird auf eine Temperatur zwischen vorzugsweise 400°C und 800°C aufgeheizt. Über nachstehend beschriebene Zuleitungen wird in den Ofen 12 sodann überhitzter Wasserdampf eingeleitet, wobei der Wasserdampf beim Einleiten eine Temperatur besitzt, die der im Ofeninneren entsprechen sollte. Dem Pyrolyseofen 12 ist ein Beladerraum 14 vorgeordnet und ein Sortierraum 16 nachgeordnet, die beide

abgeschirmt sind.

[0066] Insbesondere ist der Ofen 12 derart ausgelegt, dass zumindest gleichzeitig für zumindest vier Fässer 18 eine Hydrolyse durchgeführt werden kann.

[0067] Im Ausführungsbeispiel sind die aufzubereitenden radioaktiven Abfälle in einer Matrix eingebettet, die sich in Fässern 18 befindet, ohne dass hierdurch eine Einschränkung der erfindungsgemäßen Lehre erfolgt. Andere organische Matrixmaterialien oder sogar anorganische Matrixmaterialien kommen gleichfalls in Frage. Die entsprechend befüllten Fässer 18 werden in einem Vorraum 20 auf wannenförmigen Trägern 22 positioniert, um sodann in dem Beladeraum mittels Manipulatoren 24, 26 perforiert zu werden. Auch wird der obere Deckel entfernt.

[0068] Entsprechend geöffnete und perforierte Behälter 28 werden sodann mittels eines Förderers durch den Beladeraum 14 in den Innenraum des Ofens 12, also in den Reaktionsraum 40 transportiert, in dem die Hydrolyse durchgeführt wird. Reaktionsraum und Ofeninnenraum werden mit dem Bezugszeichen 40 gekennzeichnet.

[0069] Gegebenenfalls besteht auch die Möglichkeit, zuvor die Matrix zu schmelzen, um sodann den Behälter in den Ofen 12 zu fördern. Das geschmolzene Matrixmaterial wird gesondert verbrannt.

[0070] Oberhalb des Ofens 12 befindet sich eine Wasserdampfzuleitung 30, von der Leitungen 32, 34, 36, 38 ausgehen, über die gegebenenfalls über Ventilatoren 33, 35, 37, 39 der Wasserdampf in den Ofeninnenraum 40 geführt wird. Ferner geht von dem Ofen 12 eine Abgasleitung 42 aus, über die das Pyrolysegas einer Nachverbrennung zugeführt wird.

[0071] Wichtig ist, dass der Wasserdampf nah an die radioaktiven Abfälle gelangt, damit die organischen Bestandteile pyrolysiert, also vergast werden können. Hierbei handelt es sich um organische Bestandteile, wie Salze von organischen Säuren, Komplexbildnern, Ionenaustauschern etc. Die anorganischen Bestandteile reagieren mit Ausnahme der Nitrate nicht. Zu den anorganischen inerten Materialien gehören Feststoffe z.B. aus Verdampferkonzentraten, Phosphate, Sulfate oder Borate von Natrium, Calcium etc.

[0072] Damit der Wasserdampf hinreichend nahe an die zu vergasenden Abfälle gelangt, sind insbesondere Maßnahmen vorgesehen, wie diese den Fig. 2 und 4 zu entnehmen sind.

[0073] So besteht die Möglichkeit, über eine Lanze 44 oder ein gleichwirkendes Element, das an seinem freien Ende eine Düse oder einen Sprühkopf 46 aufweist, in das Innere des Behälters 28, also z.B. eine Öffnung der Perforation durchsetzend, unmittelbar Wasserdampf einzuleiten, wie dies der Fig. 2 zu entnehmen ist.

[0074] Nach dem Ausführungsbeispiel der Fig. 4 wird eine entsprechende Lanze über die von einem Deckel befreite Öffnung des Behälters 28 in dessen Inneres geführt, so dass eine unmittelbare Wasserdampfabgabe erfolgt.

[0075] Der Fig. 5 ist eine Maßnahme zu entnehmen, bei der der Wasserdampf über Öffnungen 48, 49 in den Innenraum 40 des Ofens 12 geführt wird und in dem Ofen 12 selbst über Düse 50, 51 abgegeben wird, die in etwa einer Venturidüse von der Funktion her entsprechen, d.h., dass der die Düsen 50, 51 durchströmende Wasserdampf Atmosphäre aus dem Innenraum 40 des Ofens 12 ansaugt, so dass ein Kreislauf entsteht, der durch die Pfeile 52 angedeutet ist. Somit gelangt eine große Menge an Wasserdampf in den unmittelbaren Bereich der perforierten und geöffneten Behälter 28, so dass die Pyrolyse optimal durchführbar ist.

[0076] Die Erfindung wird selbstverständlich auch dann nicht verlassen, wenn in üblicher Weise über Öffnungen 54, 56 in den Innenraum 40 des Ofens 12 Wasserdampf eingeleitet wird. Zur Unterstützung können Ventilatoren 33, 37 benutzt werden (Fig. 3).

[0077] Gemäß Fig. 6 kann in dem Ofen 12 vorhandene Atmosphäre mittels einer oder mehrerer Ventilatoren 70 verwirbelt werden. Der bzw. die Ventilatoren 70 werden in dem Ofen 12 über z.B. über eine Öffnung 72 eingeleiteten Wasserdampf in Drehbewegung versetzt.

[0078] Des Weiteren besteht die Möglichkeit, über einen nicht dargestellten Anschluss oder über den Anschluss, über den Wasserdampf in den Raum 40 eingeleitet wird, Sauerstoff und/oder CO₂ in den Innenraum 40 (Reaktionsraum) des Ofens 12 einzuleiten. Dabei ist der Anteil des Sauerstoffs vorzugsweise unterstöchiometrisch, um die Gefahr eines Brennens bzw. einer Explosion zu vermeiden.

[0079] Anhand der Fig. 7 und 8 werden Regelkreise erläutert, um die dem Innenraum 40 zuzuleitende Menge an Wasserdampf und/oder Sauerstoff und/oder Kohlendioxid bzw. die Temperatur in dem Reaktionsraum 40 einzustellen bzw. zu regeln.

[0080] So ist in Fig. 8 rein prinzipiell der Ofen 12 dargestellt, der über die Abgasleitung 42 mit einer Nachverbrennungskammer 74 verbunden ist, der über eine Leitung 76 Luft zugeführt wird.

[0081] Der Sauerstoffgehalt des die Nachverbrennungskammer 74 verlassenden Gases (Leitung 78) wird über eine erste Messeinrichtung 80 bestimmt, wobei die Luft, die über die Leitung 76 zugeführt wird, derart eingestellt wird, dass der Sauerstoffgehalt des ausströmenden Gases konstant oder nahezu konstant ist. Der Sauerstoffgehalt sollte in etwa 6 % betragen. In Abhängigkeit von der der Nachverbrennungskammer 74 zugeleiteten Luftmenge wird wiederum die dem Ofen 12 zugeführte Menge an gasförmigen Fluid, also Wasserdampf, geregelt, wobei auch der Anteil an O₂ und CO₂ geregelt werden kann. Dies wird durch die Verbindung 84 verdeutlicht.

[0082] In der zu der Nachverbrennungskammer 74 führenden Pyrolyseabgasleitung 42 ist eine weitere Messeinrichtung 86 vorhanden, um z.B. durch ein die Wärmetönung bei der Oxidation messenden Sensor den Anteil an oxidierbaren Bestandteilen im Pyrolysegas zu bestimmen. Dieser Anteil kann gleichfalls eine Stellgröße

(Verbindung 88) für dem Ofen 12 zuzuführenden Wasserdampf und/oder Sauerstoff und/oder CO₂ und/oder die Einstellung der Temperatur im Ofen 12 benutzt werden.

[0083] Insbesondere werden sowohl die der Nachverbrennungskammer 74 zuzuleitende Luftmenge als auch der Anteil der in dem Pyrolysegas enthaltenden oxidierbaren Bestandteile als Stellgrößen benutzt, so dass eine redundante diversitäre Regelung möglich ist.

[0084] Eine diesbezügliche Einstellung bzw. Regelung kann auch in Abhängigkeit von dem der der Nachverbrennung zugeführten Luft erfolgen.

[0085] Nachdem die Pyrolyse durchgeführt worden ist, wird der Ofen 12 abgekühlt, um sodann die Fässer dem Sortierraum 16 zuzuführen, in dem ein Sortieren der verbliebenen anorganischen Bestandteile und ein Zerschneiden der Fässer mittels Manipulatoren 60, 62 erfolgt. Die Bestandteile werden entsprechend der ermittelten Radioaktivität an Behälter 64, 66, 68 übergeben, die nach den jeweiligen Vorschriften sodann entsorgt werden.

[0086] Die wannenförmigen Träger 22 werden über eine Fördereinrichtung 70 zu dem Beladeraum 14 zur Aufnahme von neuen Fässern 18 zurückgeführt, wie sich aus der Darstellung ergibt.

[0087] Von der Erfindung wird auch erfasst, wenn anstelle von Wasserdampf CO₂ zur Pyrolyse benutzt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufbereitung von in einer Matrix eingelagerten radioaktiven Abfällen mittels Pyrolyse, umfassend die Verfahrensschritte:

- Einbringen der sich in einer Aufnahme (18, 28) befindenden radioaktiven Abfälle in einen Reaktionsraum (40), in dem eine wasserdampfhaltige Atmosphäre einer Temperatur T mit $T \geq 200$ °C eingestellt ist oder wird,
- Durchführung der Pyrolyse,
- Abführen von Gasen (Abgas) aus dem Reaktionsraum,
- Ausbringen der Aufnahmen aus dem Reaktionsraum,

wobei ergänzend durchgeführt wird zumindest ein Verfahrensschritt aus der Gruppe:

- Einleiten von Sauerstoff und/oder CO₂ in den Reaktionsraum (40) während der Pyrolyse, in unterstöchiometrischer oder maximal stöchiometrische Menge,
- Einstellen von in den Reaktionsraum (40) einzuleitendem Wasserdampf in Abhängigkeit von oxidierbarer Substanz in dem Abgas,
- Einstellen von in den Reaktionsraum (40) einzuleitendem Sauerstoff und/oder CO₂ in Abhän-

gigkeit von oxidierbarer Substanz in dem Abgas, - Ausschalten der Pyrolyse in Abhängigkeit von in dem Abgas vorhandener oxidierbarer Substanz,

- gezieltes Einleiten von Wasserdampf und/oder Sauerstoff und/oder CO₂ in die radioaktiven Abfälle oder im Bereich von diesen,

- gezieltes Führen von Wasserdampf und/oder Sauerstoff und/oder CO₂ innerhalb des Reaktionsraums (40).

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** in einer organischen Matrix, wie Bitumen, Epoxidharz, Harnstoffharz, eingebetteter radioaktiver Abfall aufbereitet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** in einer anorganischen Matrix, wie Zement, eingebetteter radioaktiver Abfall aufbereitet wird.

4. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass radioaktiver Abfall in ein geöffnetes, insbesondere in ein Durchbrechungen aufweisendes Gebinde, wie Behälter (28), insbesondere 200 l-Normfass, eingebracht ist, wobei über eine Öffnung durchsetzendes einen Sprühkopf oder eine Düse aufweisendes Stangenelement (44), wie Lanze, zumindest Wasserdampf, gegebenenfalls zusätzlich O₂ und/oder CO₂ in den radioaktiven Abfall eingebracht wird.

5. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass Wasserdampf über eine Atmosphäre aus dem Reaktionsraum ansaugende Düse (50), wie Venturidüse, in den Reaktionsraum (40) eingeleitet wird.

6. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Atmosphäre im Innenraum (40) mittels zumindest eines von dem dem Innenraum zugeführten Wasserdampf angetriebenen Ventilator (70) durchmischt wird.

7. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,

dass Wasserdampf innerhalb des Reaktionsraums (40) derart geführt wird, dass gezielt radioaktiver Abfall bzw. die Matrix mit Wasserdampf beaufschlagt wird.

8. Verfahren nach vorzugsweise zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Abgas einer Nachverbrennung zugeführt wird, wobei vor der Nachverbrennung des Abgases dessen oxidierbarer Anteil bestimmt und in Abhängigkeit von dem oxidierbaren Anteil Wasserdampfzufuhr und/oder Sauerstoff- und/oder CO₂-Zufuhr zu dem Reaktionsraum (40) und/oder Temperatur im Reaktionsraum geregelt wird, wobei die Regelung ein Abschalten der Pyrolyse einschließt. 5
9. Verfahren nach vorzugsweise zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Nachverbrennung in einem Nachverbrennungsraum (74) durchgeführt wird, der das Abgas sowie Luft zugeführt wird, und dass in Abhängigkeit von der Nachverbrennungskammer zugeführter Luft Wasserdampfzufuhr und/oder Sauerstoff- und/oder CO₂-Zufuhr zum Reaktionsraum (40) und/oder Temperatur im Reaktionsraum geregelt wird, wobei die Regelung auch ein Abschalten der Pyrolyse einschließt. 10
10. Verfahren nach zumindest Anspruch 8 und 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass Regelung der dem Reaktionsraum zuzuführender Wasserdampf und/oder O₂ und/oder CO₂-Zufuhr und/oder Temperatur im Reaktionsraum redundant und diversitär durchgeführt wird. 15
11. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Wasserdampf durch CO₂ ersetzt wird. 20
12. Anordnung (10) zur Aufbereitung von in einer Matrix eingelagerten radioaktiven Abfällen, umfassend einen Reaktionsraum (40) zur Durchführung einer Pyrolyse, wobei in dem Reaktionsraum eine Atmosphäre und eine Temperatur T mit $T \geq 200 \text{ °C}$, insbesondere $T > 400 \text{ °C}$, bevorzugt $400 \text{ °C} < T < 800 \text{ °C}$, maximal 950°C, einstellbar ist und wobei dem Reaktionsraum ein Beladeraum (14) vorgeordnet und ein Sortierraum (16) nachgeordnet ist,
dadurch gekennzeichnet,
dass in dem Reaktionsraum (40) zumindest eine Einrichtung (44, 50) vorgesehen ist, über die die Atmosphäre innerhalb des Reaktionsraums im Kreislauf führbar ist und/oder gasförmiges Fluid wie Wasserdampf und/oder CO₂ und/oder O₂ gezielt den radioaktiven Abfällen zuführbar ist. 25
13. Anordnung nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Einrichtung eine Düse (50) ist, über die von außen dem Reaktionsraum (40) gasförmiges Fluid bei gleichzeitigem Ansaugen von Atmosphäre aus dem Reaktionsraum zuführbar ist, und/oder dass die Einrichtung ein Stangenkörper (44), wie Lanze, mit Düse (46) und/oder Sprühkopf ist, über die bzw. den die radioaktiven Abfälle gerichtet mit gasförmigem Fluid beaufschlagbar sind. 30
14. Anordnung nach zumindest einem der Ansprüche 12 oder 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass die gasförmigen Fluide, insbesondere überhitzter Wasserdampf, über einen Anschluss dem Reaktionsraum (40) zuführbar ist, wobei über den Anschluss oder zumindest einen weiteren Anschluss Kohlendioxid und/oder Sauerstoff in unterstöchiometrischer bis maximal stöchiometrischer Menge zuführbar ist, 35
15. Anordnung nach zumindest einem der Ansprüche 12 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Reaktionsraum (40) über eine Pyrolysegasleitung (42) mit einem Nachverbrennungsraum (74) verbunden ist, dass die Pyrolysegasleitung mit einer ersten Messeinrichtung (86) zur Bestimmung oxidierbarer Bestandteile in dem Pyrolysegas verbunden ist und/oder dass von dem Nachverbrennungsraum eine zweite Leitung (78) ausgeht, in der mittels einer zweiten Messeinrichtung (80) Sauerstoffgehalt des aus dem Nachverbrennungsraum abgeführten Gases messbar ist, dass in Abhängigkeit von dem gemessenen Sauerstoffgehalt Menge von dem Nachverbrennungsraum zugeführter Luft regelbar ist und dass Luftmenge und/oder Anteil oxidierbarer Bestandteile im Pyrolysegas Stell- bzw. Regelgröße bzw. Stell- bzw. Regelgrößen für dem Reaktionsraum zuzuführendem gasförmigem Fluid und/oder Sauerstoff und/oder Kohlendioxid ist bzw. sind. 40
- 45
- 50
- 55

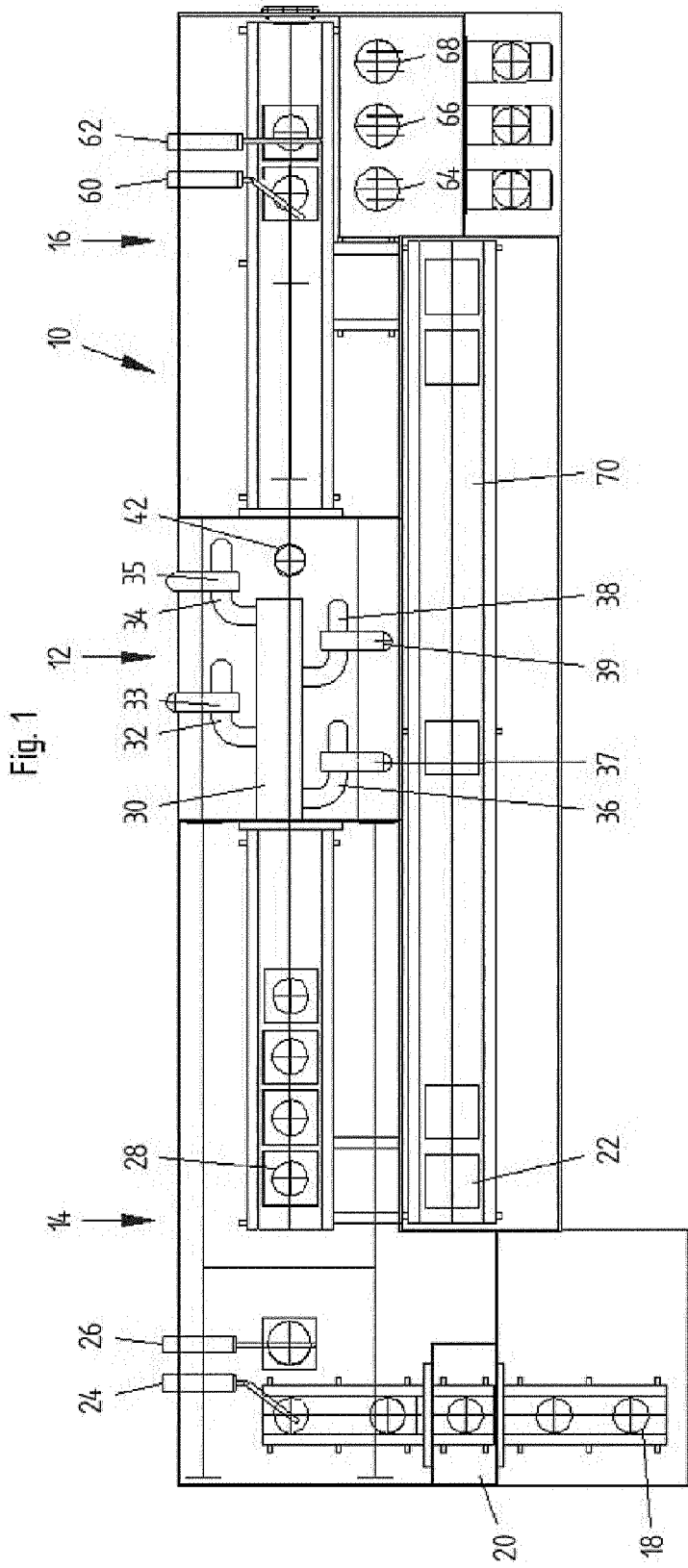


Fig. 1

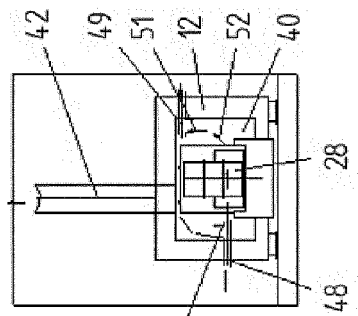


Fig. 2

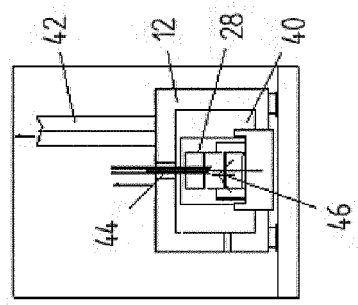


Fig. 3

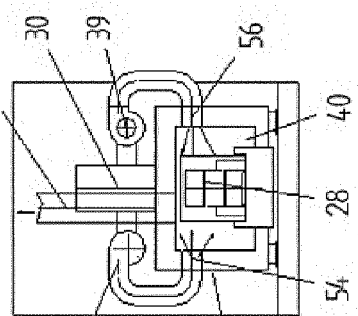


Fig. 4

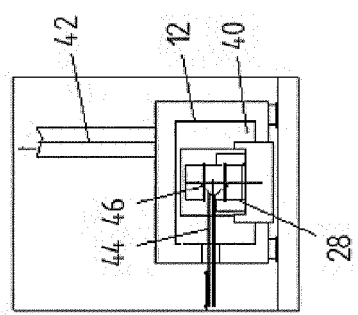


Fig. 5

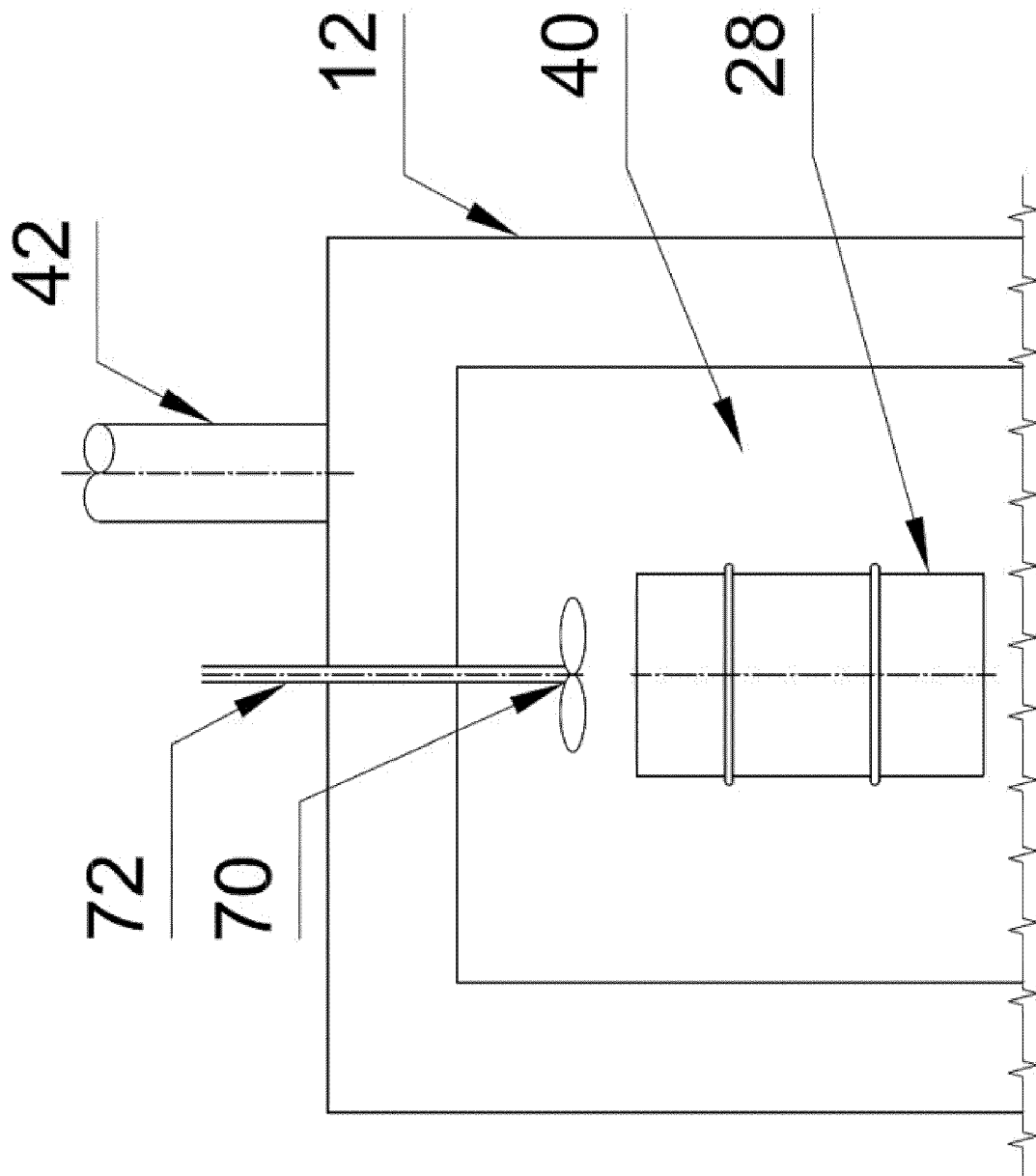
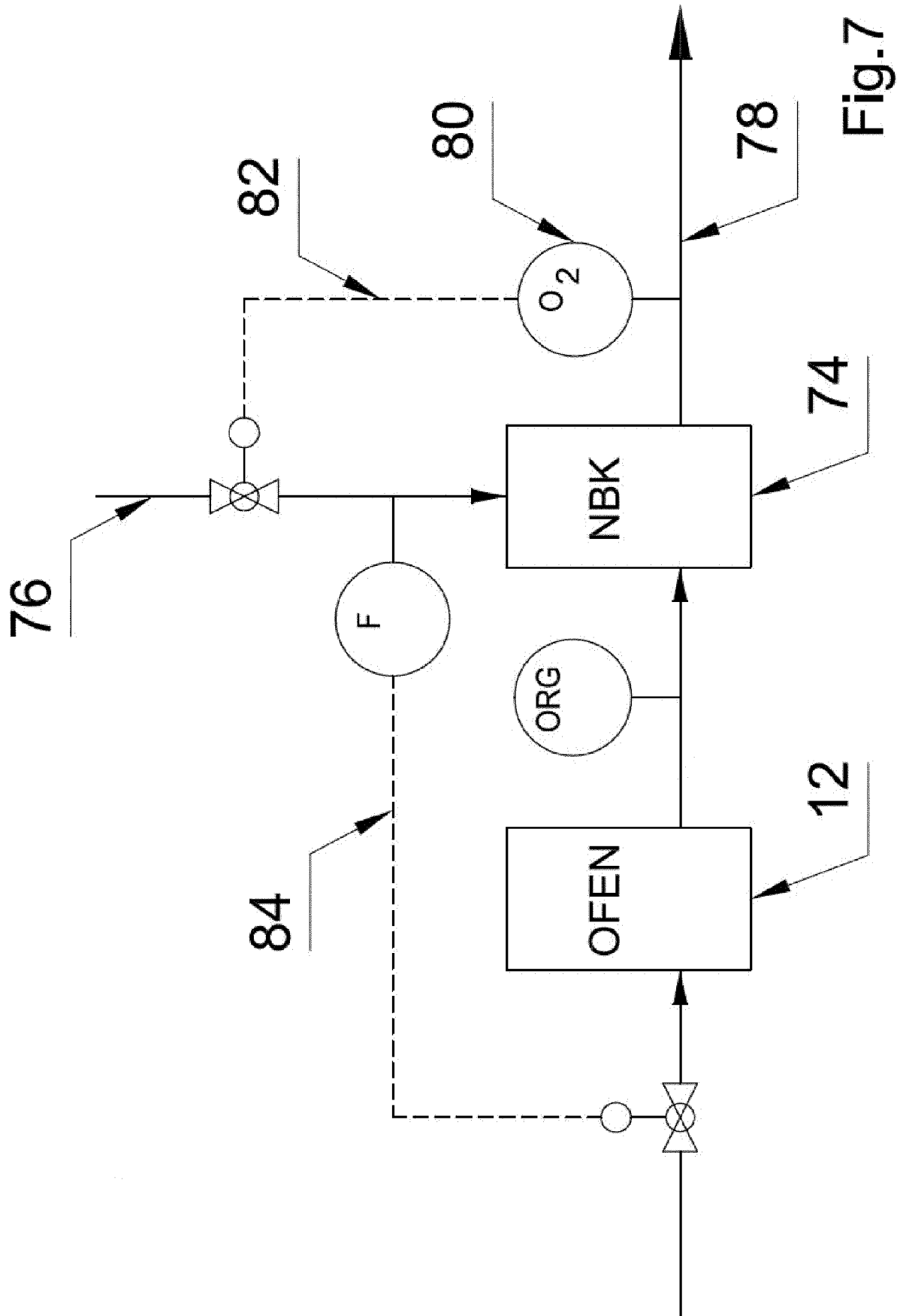


Fig.6



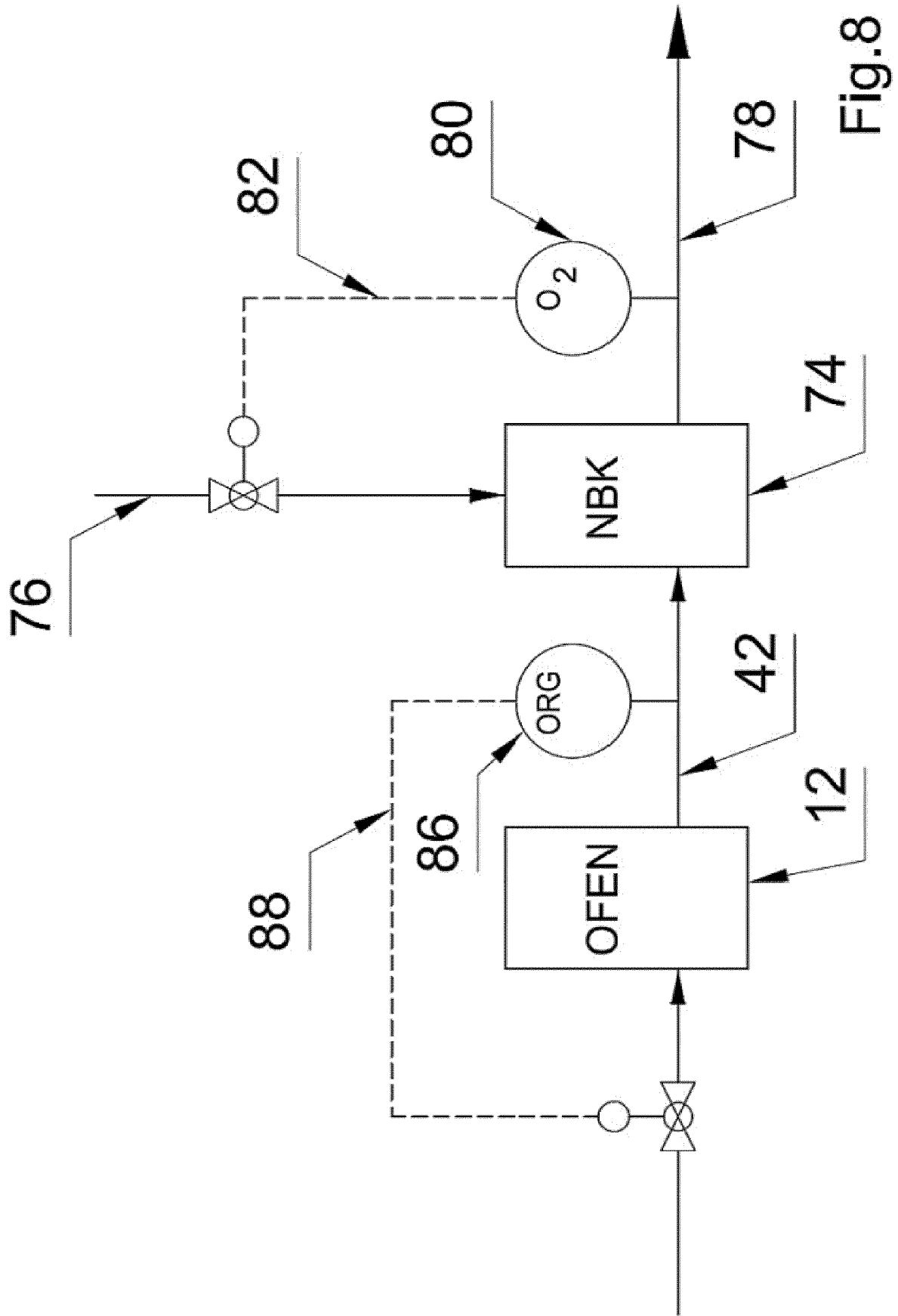


Fig. 8



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 18 20 6366

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 602 16 731 T2 (E E R ENV ENERGY RESRC ISRAEL [IL]) 4. Oktober 2007 (2007-10-04)	1-3,7-15	INV. G21F9/14 G21F9/16 G21F9/30 G21F9/32
A	* Absätze [0002] - [0084]; Ansprüche 1-35; Abbildungen 1-9 *	4-6	
Y	DE 28 19 059 A1 (NUKEM GMBH) 15. November 1979 (1979-11-15) * Seite 5, Zeile 27 - Seite 7, Zeile 20; Abbildung 1 *	1-15	
Y	WO 94/22604 A1 (AUSMELT LTD [AU]; MILLICE FLOYD JOHN [AU] ET AL.) 13. Oktober 1994 (1994-10-13) * Seite 1, Zeile 30 - Seite 15, Zeile 20; Abbildungen 1-3 *	1-15	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			G21F C03B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 25. April 2019	Prüfer Lohberger, Severin
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 : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 18 20 6366

5 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.

25-04-2019

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 60216731 T2	04-10-2007	AR 032940 A1	03-12-2003
		AT 348077 T	15-01-2007
		DE 60216731 T2	04-10-2007
		DK 1365998 T3	10-04-2007
		EP 1365998 A1	03-12-2003
		ES 2278012 T3	01-08-2007
		HK 1058351 A1	13-07-2007
		IL 141814 A	20-08-2006
		JP 4252800 B2	08-04-2009
		JP 2005500898 A	13-01-2005
		KR 20040052488 A	23-06-2004
		TW 513532 B	11-12-2002
		US 2006086294 A1	27-04-2006
WO 02070412 A1	12-09-2002		
DE 2819059 A1	15-11-1979	BE 875879 A	26-10-1979
		BR 7902484 A	30-10-1979
		DE 2819059 A1	15-11-1979
		ES 479956 A1	01-11-1979
		FR 2427667 A1	28-12-1979
		GB 2022800 A	19-12-1979
		IT 1118596 B	03-03-1986
		JP S557685 A	19-01-1980
		JP S6243159 B2	11-09-1987
		US 4276834 A	07-07-1981
WO 9422604 A1	13-10-1994	AT 202958 T	15-07-2001
		BR 9406327 A	26-12-1995
		CA 2159806 A1	13-10-1994
		CN 1120822 A	17-04-1996
		DE 69427692 D1	16-08-2001
		DE 69427692 T2	02-05-2002
		EP 0693005 A1	24-01-1996
		ES 2161242 T3	01-12-2001
		GR 3036843 T3	31-01-2002
		IN 184464 B	26-08-2000
		NO 308781 B1	30-10-2000
		NZ 263140 A	27-08-1996
		RU 2141076 C1	10-11-1999
		US 6066771 A	23-05-2000
WO 9422604 A1	13-10-1994		

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

- DE 2641264 A1 [0008]
- DE 60024306 T2 [0009]
- DE 2819059 A1 [0010]
- DE 2628169 A1 [0011]
- US 20080039674 A1 [0012]
- US 6280691 B1 [0013]
- US 4628837 A [0014]