(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Juni 2004 (10.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/049352 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: G21F 9/00, 9/04, 9/28, C02F 1/00, B01D 61/00, C02F 9/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013242

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. November 2003 (25.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 55 064.6 25. November 2002 (25.11.2002) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **RWE NUKEM GMBH** [DE/DE]; Industriestrasse 13, 63754 Alzenau (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **ROSENBERGER, Stefan** [DE/DE]; Im Breitfeld 33, 63776 Mömbris (DE). **HESSE, Klaus** [DE/DE]; Grüntalweg 10, 57462 Olpe (DE).

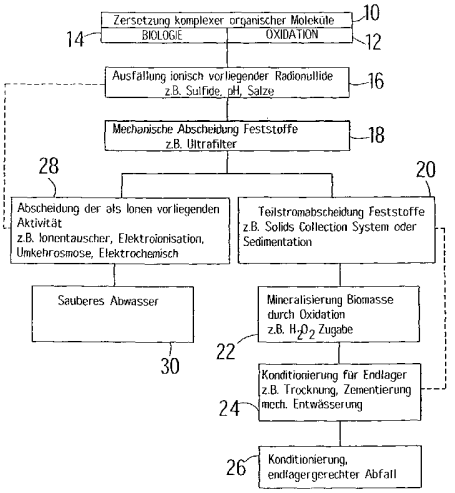
(74) Anwalt: **STOFFREGEN, Hans-Herbert**; Friedrich-Ebert-Anlage 11b, 63450 Hanau (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR TREATING RADIOACTIVE WASTE WATER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM BEHANDELN VON RADIOAKTIVEM ABWASSER



10... DECOMPOSITION OF COMPLEX ORGANIC MOLECULES
12... OXIDATION
14... BIOLOGY
16... PRECIPITATION OF IONIC RADIONUCLIDES E.G. SULFIDES, PH, SALTS
18... MECHANICAL SEPARATION OF SOLIDS E.G. ULTRAFILTER
28... SEPARATION OF IONIC ACTIVITY E.G. ION EXCHANGER, ELECTROIONISATION, REVERSE OSMOSIS, ELECTROCHEMICAL
30... CLEAN WASTE WATER
20... PARTIAL-FLOW SEPARATION OF SOLIDS E.G. SOLIDS COLLECTION SYSTEM OR SEDIMENTATION
22... MINERALISATION OF BIOMASS BY OXIDATION E.G. H202 ADDITION
24... CONDITIONING FOR END STORAGE E.G. DRYING, CEMENTING, MECHANICAL DRAINAGE
26... CONDITIONING OF WASTE FOR END STORAGE

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for treating radioactive waste water and water loaded with solids. According to said method, the waste water from at least one collecting basin is supplied to a cross-flow filtration and to a partial-flow filtration mounted parallel to said cross-flow filtration, in a treatment stage, and optionally flows through an ion exchanger, part of the waste water, concentrated by the cross-flow filtration, being supplied to the partial-flow filtration. The aim of the invention is to enable an almost complete separation of unharmful substances and radionuclides. To this end, a first reactor is used as a collecting basin for the waste water, in which, in a first treatment stage, the volume of the waste water is reduced by either aerobic treatment or oxidation of organic constituents, and in a subsequent second treatment stage, the waste water is treated in the cross-flow filtration and in the partial-flow filtration in such a way that the filtrate/permeate extracted from the cross-flow filtration is either directly used or supplied to the or another reactor.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Behandeln von radioaktivem Abwasser und von mit Feststoff beladenem Wasser, wobei das Abwasser von einem oder mehreren Sammelbehältern kommend in einer Behandlungsstufe einer Querstromfiltration sowie einer parallel zu dieser geschalteten Teilstromfiltration zugeführt wird sowie gegebenenfalls einen Ionenaustauscher

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2004/049352 A1

CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

durchströmt, wobei der Teilstromfiltration ein durch die Querstromfiltration aufkonzentrierter Teil des Abwassers zugeführt wird. Um eine nahezu vollständig Trennung zwischen unschädlichen Inhaltsstoffen und Radionukliden zu ermöglichen, wird vorgeschlagen, dass als Sammelbehälter für das Abwasser ein erster Reaktor verwendet wird, in dem in einer ersten Behandlungsstufe das Abwasser durch entweder aerobe Behandlung oder Oxidation organischer Bestandteile volumenreduziert wird und dass in einer nachfolgenden zweiten Behandlungsstufe das Abwasser in der Querstromfiltration und in der Teilstromfiltration derart behandelt wird, dass der Querstromfiltration entnommenes Filtrat/Permeat entweder unmittelbar genutzt oder dem oder einem weiteren Reaktor zugeführt wird.

Verfahren zum Behandeln von radioaktivem Abwasser

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Behandeln von radioaktivem Abwasser.

Aus der WO 01/44115 A2 ist ein Verfahren zum Behandeln radioaktiver Abwässer bekannt, bei dem das Abwasser von einem ersten Behälter kommend in einer Behandlungsstufe einer Querstromfiltration sowie einer parallel zu dieser geschalteten Teilstromfiltration zugeführt wird sowie gegebenenfalls einen Ionenaustauscher durchströmt, wobei der Teilstromfiltration ein durch die Querstromfiltration aufkonzentrierter Teil des Abwassers zugeführt wird. Dabei kann in dem Behälter eine Volumenreduzierung durch Zugabe chemischer Stoffe wie Sulfide erfolgen. Bei dem bekannten Verfahren besteht auch die Möglichkeit, Ultrafiltrationsanlagen in Kombination mit einer Mikrofilter aufweisenden Teilstromfiltration so zu betreiben, dass weitere Flüssigabfälle, die mit einem zusätzlichen Verfahren konditioniert werden müssten, grundsätzlich nicht mehr anfallen.

Flüssigabfälle insbesondere aus kerntechnischen Anlagen enthalten suspendierte und gelöste Stoffe mit Radionukliden, die nicht in die Umwelt gelangen dürfen. Entsprechende Flüssigabfälle fallen zum Beispiel durch Wässer, wie beispielsweise Komponentenspülwässer, Laborwasser, Kondensatreinigung, Dekontamination, Sumpfwasser, Harzreinigungswässer, Reinigungswässer, Wäschereiabwässer oder ähnliches an. Dabei existieren nach dem Stand der Technik verschiedene etablierte Verfahren, mittels der

BESTÄTIGUNGSKOPIE

die Flüssigabfälle möglichst volumenreduzierend behandelt und so entstehender Rückstand für ein Endlager konditioniert werden.

Relativ große Abwasservolumina werden im Regelfalle mittels großer Verdampferanlagen - häufig auch parallel zueinander geschaltete Verdampferanlagen - auf Feststoffkonzentrationen zwischen 20 % und 30 % aufkonzentriert. Dieses Konzentrat enthält sowohl gelöste als auch suspendierte Stoffe. Zur Konditionierung werden diese Konzentrate im Regelfall in speziellen Konzentrattrocknern ergänzend getrocknet (Salzblock oder trockenes Pulver) oder mit Zuschlagstoffen (z. B. Zement oder anderen Verfestigern) in stabile Formen überführt. Eine Trennung der Nuklide von dem Feststoffgemisch, das häufig große Anteile an inaktiven Stoffen (z. B. Salze) enthält, erfolgt nicht. Die Verdampfer werden häufig durch Mischbettfilter (Anionen und Kationenaustauscher für gelöste Stoffe) sowie Zentrifugen (suspendierte Stoffe) unterstützt bzw. ergänzt.

Wässer aus nuklearen Wäschereien oder anderen Bereichen mit organischen Inhaltsstoffen können mittels Bakterien biologisch vorbehandelt und die suspendierten Feststoffe teilweise mittels Zentrifugen abgeschieden werden.

Bei denen bekannten Verfahren werden suspendierte Stoffe ohne Vorkonzentration mit verschiedenen Filtern mit unterschiedlichen Porengrößen abgetrennt. Zum Einsatz gelangende Filter sind Anschwemmfilter (Kieselgur), Einwegfilterpatronen, rückspülbare Filterpatronen und Querstromfiltrationsanlagen, z. B. Nanofiltration oder Ultrafiltration.

Gelöste Stoffe (Ionen) werden im Regelfall mittels Umkehrosmose, Ionenaustauschern oder anderen Medien abgetrennt.

Organische Stoffe wie Öle können z. B. mit Aktivkohle abgeschieden werden.

Einige Verfahren kombinieren die Abscheidung von suspendierten Stoffen (mittels Filtern) und gelösten Stoffen (mittels Ionenaustauschern) und setzen zur Unterstützung der Abscheidung Flockungshilfsmittel ein.

Um die Abfallvolumina zu reduzieren, sind weitere Verfahren entwickelt worden, die die inaktiven Salze (z. B. Borate) chemisch-thermisch von den Radionukliden in den Konzentraten abtrennen (z. B. Borsäurerückgewinnung) und recyklieren, bzw. es gelangen Verfahren zum Einsatz, die erschöpfte Ionenaustauscher zersetzen (z. B. Pyrolyse). All diese bekannten Verfahren haben erhebliche Nachteile.

Die Konzentrierung von radioaktiven und nicht radioaktiven Stoffen (Verdampfer) ergibt ein relativ hohes Abfallvolumen im Vergleich zum tatsächlichen radioaktiven Volumen und erfordert somit größere Abfallbehälter, größere Lager, aufwendigeren Transport und höhere Endlagerkosten. Allerdings bilden die inaktiven Salze oft in dem fertig konditionierten Abfall eine feste (lösliche) Matrix, die die Radionuklide einschließen und damit in Endlagergebinde immobilisieren.

Abwässer nuklearer Wäschereien aber auch Duschen und Waschbecken werden größtenteils mittels Filterkerzen und teilweise Ionenaustauschern gereinigt. In einigen Anwendungen wird der Inhalt von Waschwasserbehältern auch durch Zugabe von z. B. Powex-Ionenaustauschern ausgeflockt. Hierdurch fallen ebenfalls relativ große Abfallvolumina an. Dies kann durch die biologische Behandlung mit Zentrifugen minimiert werden, zeigt jedoch - bedingt durch die schlechten Trenneigenschaften der Zentrifuge für kolloidale Feststoffe - eindeutige Grenzen in ihrer Abscheiderate.

Einweg- und rückspülbare Filter haben - bedingt durch die Porengröße - nur unzureichende Abscheideraten für kleine kolloidale Partikel. Zusätzlich setzen sich die Filter durch Aufbau eines Filterkuchens gegebenenfalls sehr schnell zu. So ist z. B. bei Filtrierung von biologisch behandeltem Abwaschwasser ein Filter mit 10 µm Porengröße innerhalb weniger Minuten verstopft. Gleichzeitig passieren mehr als 50 % der Feststoffe den Filter, da diese eine Größe von weniger als 10 µm aufweisen. Im Falle von Einwegfiltereinsätzen werden hohe Mengen an Sekundärabfall erzeugt. Mehrere hundert verbrauchte Filtereinsätze pro Jahr und Kernkraftwerk sind erforderlich.

Querstromfilteranlagen (Nanofiltration, Ultrafiltration, Umkehrosmose) sind in der Lage Feststoff abzuscheiden, zeigen jedoch den Nachteil, dass ein relativ hohes Volumen an noch zu konditionierendem Konzentrat erzeugt wird. Bei Konzentratvolumen entsprechender Querstromfiltrationsanlagen von bis zu mehreren hundert Kubikmetern pro Jahr und Kernkraftwerk bereitet dies erhebliche Probleme.

Es sind auch Verfahren bekannt, die die zuvor beschriebenen Maßnahmen kombinieren. Zum Beispiel werden üblicherweise Abwasserströme mittels Verdampfer behandelt, die auf andere Weise nicht gereinigt werden können, während andere mittels verschiedener Filtrationsverfahren gereinigt werden. So werden z. B. Einweg- oder rückspülbare Filter mit Ionenaustauschern kombiniert. Zur Erhöhung der Effektivität der Filtration kleiner Partikel werden Flockungshilfsmittel wie z. B. Polyacrylamide zugegeben. Hierdurch besteht das Problem, dass neben teilweise üblichem Sekundärabfall die genaue Dosierung der Flockungshilfsmittel nahezu nicht möglich ist. Die Passage kleiner Partikel und/oder Flockungshilfsmittel durch die Filter ist die Folge. Diese Feststoffe lagern sich auf die Oberfläche der nachfolgenden Ionenaustauscher an und stellen eine Barriere für einen effizienten Ionenaustausch dar. Die Ionenaustauscher erschöpfen sich früher. Somit ist zusätzlicher Sekundärabfall entstanden.

Aus der DE 195 21 959 C2 ist ein Verfahren zur Aufbereitung von tensidhaltigen und organisch belasteten radioaktiven Waschwässern aus kerntechnischen Einrichtungen bekannt. Dabei werden die Waschwässer unter aeroben Bedingungen einem mikrobiellen Abbau der abbaubaren Inhaltsstoffe unterworfen. Sodann werden die enthaltenen Feststoffe abgetrennt. Dies kann in einer kombinierten Dekanter/Separator-Anlage erfolgen.

Der vorliegenden Erfindung liegt das Problem zu Grunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art so weiterzubilden, dass eine möglichst vollständige Separierung von Flüssigkeit und anderen unschädlichen Inhaltsstoffen, wie z. B. inaktiven Salzen, von Radionukliden ermöglicht wird, so dass der Anfall von zu entsorgenden Substanzen minimiert wird.

Erfindungsgemäß wird das Problem im Wesentlichen durch die Verfahrensschritte gelöst:

- Zuführen des Abwassers in einen ersten Behälter,
- Reduzierung von organischem Anteil des Abwassers in dem ersten Behälter durch Oxidation oder durch aerobe Behandlung,
- Querstromfiltration des feststoffbeladenen Wassers derart, dass zum einen der Querstromfiltration entnommenes Filtrat/Permeat entweder unmittelbar genutzt oder dem ersten oder einem weiteren Behälter zugeführt wird und zum anderen in der Querstromfiltration abgeschiedene und/oder zurückgehaltene Feststoffe in einer Teilstromfiltration einem zweiten Behälter zugeführt werden, in dem Feststoffe gravimetrisch abgeschieden werden und
- Wiederzuführen von dem zweiten Behälter entnommenen und von Feststoffen teilgereinigtem Abwasser in die Querstromfiltration.

Dabei kann der Querstromfiltration gegebenenfalls ein Ionenaustauscher oder eine Elektrodeionisationsstufe nachgeschaltet werden, um von diesem gesammelte ionische Radionuklide erneut dem ersten Behälter oder einem Behälter oder Reaktor zuzuführen.

Insbesondere ist vorgesehen, dass mit Radionukliden angereicherte Feststoffe in der Teilstromfiltration gravimetrisch abgeschieden werden.

Die Teilstromfiltration wird in einem zweiten Behälter durchgeführt, in dem gravimetrisch in einer bodenseitigen ersten Zone Feststoffe abgeschieden werden, in einer nachfolgenden über der ersten Zone verlaufenden zweiten Zone das von der Querstromfiltration stammende aufkonzentrierte Abwasser über einen Zulauf zuströmt und oberhalb der zweiten Zone in oder nach einer dritten Zone über einen Ablauf abströmt. Dabei werden die Steiggeschwindigkeit und die Gestaltung des Behälters zwischen dem Zulauf und dem Ablauf derart eingestellt, dass eine Sedimentation und teilweise Agglomeration von Partikeln ermöglicht wird. Insbesondere beläuft sich die Steiggeschwindigkeit V zwischen in etwa 0,1 cm/min bis in etwa 5,5 cm/min, insbesondere in etwa 2 cm/min.

Die der ersten Zone des zweiten Behälters entnommenen Feststoffe in Form von Flüssigkeitsschlamm werden sodann bei der Abscheidung von Bakterien mit H_2O_2 oxidiert und – wenn notwendig - entwässert und sodann getrocknet. Durch die H_2O_2-Zugabe kann der Flüssigkeitsschlamm vor der Trocknung mineralisiert werden, und zwar dann, wenn in dem Reaktor ein aerober Abbau von organischen Stoffen erfolgt und mit Radionukliden angereicherte Biomasse entsteht, welche mittels Querstromfiltration abgeschieden wurde.

Zwischen der ersten Zone und dem Zulauf wird eine Sedimentationsstufe ausgebildet, die die zweite Zone sein kann. Der Bereich zwischen Zulauf und Ablauf ist als Umkehrzone ausgebildet und kann die dritte Zone oder ein Abschnitt dieser sein.

Des Weiteren sieht die Erfindung vor, dass das aufkonzentrierte Abwasser der Teilstromfiltration über einen parallel zu der Querstromfiltration verlaufenden gegebenenfalls ein Förderaggregat aufweisenden Bypass zugeführt wird, in dem ein Teil des aufkonzentrierten Abwassers unmittelbar in die Querstromfiltration zurückströmt.

Erfindungsgemäß wird ein Modularverfahren vorgeschlagen, das auf die jeweiligen Reinigungsaufgaben in ihrer Gesamtheit durch Einsatz aller Module oder ausgewählter sinnvoll kombinierter Einzelmodule ausgelegt werden kann. Dabei ist eines der Module der Reaktor, in dem eine Volumenreduzierung des zu behandelnden Abwassers erfolgt, und zwar entweder durch eine sogenannte kalte Oxidation z. B. mit Ozon oder einem anderen geeigneten Oxidationsmittel sowie Fällung oder durch biologischen Abbau. Ein weiteres Modul kann die Ionisierung von einem die Querstromfiltration verlassendes Filtrat/Permeat bei noch vorhandenen Radionukliden sein, gleichwenn die erfindungsgemäße Lehre grundsätzlich darauf abzielt, durch das erste und zweite Modul und gegebenenfalls eine Kaskadierung dieser oder zumindest eines der Module vollständig gereinigtes und unmittelbar verwertbares Filtrat bzw. Permeat zu erlangen.

Erfindungsgemäß ist eine sequentielle Kombination biologischer, chemischer und physikalischer Effekte gegeben, wodurch durch Modularität eine klare zielgerichtete verfahrenstechnische Lösung für nahezu alle radioaktiven Flüssigabfälle ermöglicht wird.

Ein wesentlicher Vorteil des modularen Verfahrens ist die verfahrenstechnische Adaptierbarkeit der einzelnen Module ohne Beeinflussung der anderen. Dies wird durch die Konzentrierung von verfahrenstechnischen Einzelaufgaben (z. B. Trennen suspendierter Partikel) auf singuläre Module erreicht. Die Kombination von mehreren verfahrenstechnischen Aufgaben (z. B. Trennen von suspendierten Stoffen und gelösten Stoffen) in einem Modul wird bewusst vermieden.

Insbesondere durch die Weiterentwicklung der aus der WO 01/44115 bekannten Teilstromfiltration aus dem Kreislauf der Querstromfilteranlage erlaubt eine technisch wirtschaftliche Verknüpfung der einzelnen biologischen, chemischen und physikalischen Module und ermöglicht eine Vielzahl noch zu erläuternder Vorteile.

Die sequentiell zu kombinierenden Einzelmodule und deren Funktionen sollen rein prinzipiell anhand der Fig. 1 erläutert werden.

In einem ersten Modul 10 erfolgt eine Zerstörung bzw. Zersetzung organischer Bestandteile radioaktiver Flüssigkeit, wobei alternativ eine Oxidation 12 oder eine biologische Behandlung 14 erfolgen kann. So können z. B. eine Ozonierung bei Verdampferkonzentraten oder andere kalte Oxidationsmethoden bzw. eine biologische Behandlung bei sonstigen Abwässern, wie z. B. Dekontaminationsflüssigkeiten oder Waschwässern aus der nuklearen Wäscherei, erfolgen. Die entsprechende Abwasserbehandlung erfolgt dabei in einem Sammelbehälter, der auch als Reaktor zu bezeichnen ist. Durch die Verfahrensweise in dem ersten Modul 10 bzw. 12 oder 14 wird eine Volumenreduktion des Feststoffes im Abwasser erzielt und organische Masse, da diese im Endlagergebinde faulen und gären könnte, wird entfernt. Mit der Zerstörung der organischen Bestandteile bzw. komplexer Molekülketten wird eine bessere Abscheidung der Radionuklide in den nächsten Modulen vorbereitet, insbesondere in einer mechanischen und gegebenenfalls darauf folgend einer ionischen Abscheidestufe.

Bei den biologischen Behandlungen werden auch gelöst vorliegende Radionuklide durch Biosorption an die Biomasse gebunden und in abscheidbare Formen überführt.

Im Falle, dass die organischen Bestandteile durch Oxidation zerstört werden, ist eine Ausfällung ionisch vorliegender Radionuklide durch Zugabe von entsprechenden Chemikalien wie Sulfiden und/oder inaktiven Metallsalzen zur Konzentrationserhöhung von spezifischen Nukliden (z. B. Kobalt) und/oder pH-Verschiebung (z. B. pH 8 bis pH 9) möglich. Falls eine biologische aerobe Behandlungsstufe als Modul 14 vorgesehen ist, kann dieser Schritt, der in Fig. 1 mit dem Bezugszeichen 16 versehen ist, gegebenenfalls entfallen, da in der biologischen Vorbehandlung mit der beschriebenen geeigneten Fahrweise des Bioreaktors der überwiegende Anteil der gelösten Aktivität durch Biosorption in die Bakterienmatrix aufgenommen wird und somit mechanisch in nachfolgenden Modulen abgeschieden werden kann.

Im Falle einer Oxidation können die sequentiell aufeinander folgenden Verfahrensschritte 12 und 16 auch insoweit zusammengefasst werden, dass diese in ein- und demselben Reaktor durchgeführt werden. Insoweit sind Oxidation und Ausfällung als ein Modul zu bewerten. Alternativ besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass die Ausfällung außerhalb des Reaktors, und zwar während des Förderns des Abwassers zu den nachfolgend zu erläuternden Modulen erfolgt.

Um die Umsetz-/Sorptionsgeschwindigkeit der radioaktiven Ionen bei einer aeroben Biosorption zu beschleunigen, kann Ultraschall eingesetzt werden.

In einem nachfolgenden Modul 18 erfolgt eine mechanische Abscheidung der Feststoffe aus der Suspension, und zwar bevorzugterweise mit einer Querstromfiltrationsanlage. Dabei bestimmt die Porengröße des Filters die Abscheidequalität, wobei bevorzugt Ultrafilter zum Einsatz gelangen. Die Porengröße sollte dabei insbesondere in etwa 0,03 µm betragen, so dass gelöste Stoffe hindurchtreten, jedoch feste, insbesondere Bakterien, die die radioaktiven Stoffe gebunden haben, zurückgehalten werden.

Die abgeschiedenen bzw. zurückgehaltenen Feststoffe in der Querstromfiltrationsstufe bzw. dem Modul 18 werden sodann mittels einer Teilstromabscheidung 20 behandelt, wobei grundsätzlich eine Abscheidung mittels Mikrofilter für bestimmte Abwässer er-

folgen kann, wie diese in der WO 01/44115 beschrieben worden ist, auf deren Offenbarung ausdrücklich Bezug genommen wird, oder aber bevorzugter Weise durch fraktionale Sedimentation.

Sofern eine Vorbereitung des Abwassers auf die mechanische Abscheidung durch eine Bioreaktor-Vorbehandlung erfolgt, wird eine endlagergerechte Konditionierung der teilstromabgeschiedenen Feststoffe mittels kalter Oxidation z. B. durch H_2O_2 zur Zerstörung der Bakterienmasse und endlagergerechten Mineralisierung des Konzentrats vorgenommen. Entsprechende Verfahrensschritte werden auch dann durchgeführt, wenn eine Zerstörung sonstiger abgeschiedener organischer Bestandteile (z. B. Öle, Fette, Haare u. a.) erforderlich ist. Die mineralisierte Suspension wird zur Lagerung getrocknet.

Ist eine Vorbehandlung mittels Oxidation durchgeführt worden, so können die teilstromabgeschiedenen Feststoffe unmittelbar der nachgeschalteten Trocknung zugeführt werden, um endlagergerechte Restwassergehalte einzustellen.

Alternativ zur Trocknung ist eine mechanische Entwässerung auf zulässige Restwassergehalte oder auf Verfestigung (z. B. Zementierung) möglich. Die entsprechenden Verfahrensschritte und deren Abfolge sind in der Fig. 1 mit den Bezugszeichen 22 und 24 versehen. Als Ergebnis erlangt man konditionierten endlagergerechten Abfall, der im Wesentlichen aus den Radionukliden und mineralischen Stoffen besteht (Bezugszeichen 26). Ein Faulen und Gären wird vermieden, da keine organischen Stoffe im Abfall vorliegen.

Sofern das der Querstromfiltration, bevorzugt Ultrafiltration, entnommene Filtrat/Permeat noch Radioaktivität aufweisen sollte, ist eine Trennung der sodann nahezu 100 % als Ionen vorliegenden Radioaktivität mittels geeigneter Verfahren wie Ionentauscher, Elektrodeionisation, elektrolytische Abscheidung, Umkehrosmose oder Nanofiltration möglich (Verfahrensschritt 28). Die in diesem Verfahren anfallenden ionenreichen Konzentrate können gegebenenfalls dem Modul 10 bzw. dem Verfahrensschritt Fällung 16 entsprechend der zuvor erfolgen Erläuterungen wieder zugeführt werden.

Erfolgt eine biologische Abwasserbehandlung, so wird das Permeat mit den Radionukliden dem Reaktor unmittelbar zugeführt. Alternativ kann das Permeat auch einem weiteren Reaktor wie Bioreaktor zugeführt werden. Unabhängig hiervon können bei Einschleusung in den gleichen oder einen weiteren Bioreaktor weitere z. B. waschaktive oder andere Substanzen zugesetzt werden, die radioaktive Ionen anlagern und anschließend den Bakterien als Nahrung oder zur Besiedelung dienen. Bei der Zersetzung dieser Substanzen werden die Radionuklide in die Bakterien aufgenommen bzw. angelagert werden und können mechanisch mittels Querstromfiltration abgeschieden werden. Mit dieser Abscheide-/Recyclingkaskade lassen sich hohe Abscheideraten ohne zusätzliche Komponenten erzielen.

Die aus dem Ionentauscher, der Elektrodeionisationanlage etc. austretende Flüssigkeit ist im Normalfall von allen Radionukliden bis zur technischen Nachweisgrenze z. B. 2,5 Bq/l für CO_{60} befreit und kann somit als industrielles Abwasser abgegeben werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Vorgehensweise haben folgende wesentlichen Vorteile. Es erfolgt ein Eliminieren aller organischen Bestandteile, die die mechanische Filtration erschweren bzw. verhindern und zum Endlagervolumen bzw. mikrobiologischen Zersetzung im Endlagergebinde beitreten könnten (Inertisierung). Das Verfahren, d. h. die erfolgte Kombination der einzelnen Verfahrensschritte gestattet die Separierung der Radionuklide oder andere anorganische Stoffe und eine volumenminimierende endlagergerechte Konditionierung von Verdampferkonzentraten, für die zur Zeit keine Behandlungsmethode bekannt ist. Es erfolgt keine Zurückhaltung inaktiver Salze in dem System, die das Endlagervolumen erhöhen. Es entsteht ein minimales endzulagerndes Abfallvolumen, da das erfindungsgemäße Verfahren im Wesentlichen auf Metallabscheidung (Radionuklide) ausgelegt ist. Die Erfindung zeichnet sich durch ein modulares System aus, das in der Gesamtheit bzw. als Einzelmodule je nach Aufgabenstellung zusammengestellt bzw. ergänzt werden kann. Durch die klare Aufgabenzuweisung der einzelnen Funktionseinheiten können diese verfahrenstechnisch optimal an die jeweilige Aufgabe angepasst werden, ohne dass andere Aufgaben negativ beeinflusst werden. Das Verfahren bzw. die Kombination der Verfahrensschritte kann sowohl für Betriebsabwässer als auch für Schlämme und Wässer aus dem Rückbau

von kerntechnischen Anlagen eingesetzt werden, um nur einige Beispiele zu nennen. Falls erforderlich, können die inaktiven Salze abgegeben, gegebenenfalls auch z. B. wertvoll recykliert werden. So kann z. B. Borsäure als inaktives Medium mittels bekannter Verfahren aus der flüssigen Phase zurückgewonnen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren, soweit das ergänzende Modul zur mechanischen Querstromabscheidung und die Teilstromfiltration nach den Verfahrensschritten 18 und 20 der Fig. 1 betroffen ist, soll anhand der Fig. 2 bis 4 näher erläutert werden.

Eine Suspension mit z. B. 0,1 bis 1 Vol.-% Feststoff aus einer aeroben biologischen Waschwasserreinigungsstufe sedimentiert teilweise in mehreren Stunden. Es verbleibt jedoch weiterhin ein hoher Feinanteil, der auch nach vielen Tagen nicht sedimentiert. Dieser hohe Anteil an Kolloidalen verhindert die ausreichende Abscheidung der Feststoffe/Radionuklide und damit Reinigung der Flüssigkeit in einem noch akzeptabel großen Sedimentationsbehälter. Nach dem Stand der Technik wird die Feststoffabscheidung üblicherweise mittels einer Zentrifuge unter Anwendung hoher Zentrifugalkräfte vorgenommen, wobei z. B. Normalbeschleunigungen zwischen 30.000 m/s^2 und 60.000 m/s^2 auftreten. Obwohl hohe Abscheideraten dabei erzielt werden können, ist festzustellen, dass besonders kleine Feststoffpartikel (Abscheiderate ist abhängig von Größe und Dichte des Feststoffes) die Zentrifuge durchdringen. Die hohen Scherspannungen und Kräfte bewirken auch ein Auseinanderbrechen in kleinere schlecht abscheidbare Teilchen bzw. Zerstörung der Bakterienhüllen und damit erneutes Freisetzen der durch Biosorption in den Bakterien aufgenommenen bzw. angelagerten ionischen Radionuklide. Damit wird bei radioaktiven Abwässern eine gegebenenfalls unzulässig hohe Radioaktivität ausgetragen bzw. es wird verhindert, dass höher aktive Wässer auf diese Weise behandelt werden können.

Durch die erfindungsgemäß zum Einsatz gelangende Querstromfiltration 20 können entsprechende Suspensionen aus der aeroben Behandlung mit z. B. 0,1 bis 1 Vol.-% Feststoffe auf höhere Konzentrationen von z. B. 4 Vol.-% Feststoffe aufkonzentriert werden. Durch Koagulationsmechanismen wie z. B. Van der Waal'sche Kräfte, Brownsche Molekularbewegung, elektrostatische Anziehung und/oder chemische Bindung

koagulieren kleine kolloidale Teilchen zu größeren Agglomeraten. Sodann wird ein Teilstrom - beispielhaft 20 % des Anlagendurchsatzes der Querstromfiltrationsanlage - aus dem Hauptumlaufstrom der Querstromfiltrationsanlage zur Teilstromfiltration entnommen, unter geringer Scherkraftbeanspruchung der Flüssigkeit und des Feststoffes gereinigt und nach teilweiser Feststoffabtrennung durch die Sedimentation ersterer wieder zugeführt. Dies ergibt sich auch rein prinzipiell aus Fig. 2.

So führt eine Leitung 32, die von einem nicht dargestellten Reaktor ausgeht, in dem entweder eine Vorbehandlung des Abwassers durch Biologie oder durch kalte Oxidation erfolgen kann, zu einem Querstromfilter 34 wie Ultrafilter, dessen Filtrat/Permeat über eine Leitung 36 entnommen wird. Aus der Schmutzseite des Querstromfilters 34 wird somit aufkonzentriertes Abwasser über eine Leitung 36 abgeführt und über eine Pumpe 42 oder sonstiges Förderaggregat über die einen Hauptkreislauf bildenden Rohrleitungen 36, 40, 52, 32 zur Spülung des Querstromfilters wie insbesondere Ultrafilters umgewälzt. Die Geschwindigkeit in dem Hauptkreislauf kann 3m/sec oder mehr betragen. Am Verzweigungspunkt 48 wird durch eine Zweigleitung 50 ein Teilstrom zur Teilfiltration entnommen und dem Teilstromfilter 46 zugeführt und über die Leitung 44 im Verzweigungspunkt 38 dem Hauptkreislauf wieder zu geführt. In der Leitung 50 oder der Leitung 44 kann zusätzlich ein Förderaggregat eingebaut sein. Ferner kann im Verzweigungspunkt 48 zusätzlich ein Zentrifugalabscheider vorgesehen sein, um größere Feststoffe in den Sammelbehälter der Teilstromabscheidung umzuleiten.

Durch die Entnahme von Teilmengen entstehen ausreichend geringe Strömungsgeschwindigkeiten in einem als Sammelbehälter zu bezeichnenden zweiten Behälter, der in Fig. 3 mit dem Bezugszeichen 54 versehen ist und prinzipiell dargestellt ist, wohingegen in Fig. 4 eine bevorzugte Ausführungsform wiedergegeben ist. Diese trägt das Bezugszeichen 56.

Die über eine Zuleitung 58, 60 dem zweiten Behälter als Sammelbehälter 54, 56 zugeführte Flüssigkeit strömt erwähntermaßen mit einer ausreichend geringen Strömungsgeschwindigkeit in den Sammelbehälter 54, 56, so dass ausreichend koagulierte Feststoffe z. B. > 0,01 mm Korngröße mittels Sedimentation gravimetrisch abgeschieden werden.

Es bildet sich eine Sedimentationszone 62, 63, die in eine Feststoffzone 64, 66 übergeht. Der Feinanteil der Suspension, der nicht sedimentiert, wird über Rücklaufleitungen 68, 70 in den Hauptkreislauf zurückgeführt, d. h. über die Leitung 44 gemäß Fig. 2. Hierdurch kann ein weiteres Wachstum dieses Feinanteils durch Anlagerung neu durch die Querstromfiltration 34 abgeschiedener Feststoffteilchen erfolgen. Diese werden sodann in einem späteren Durchfließen der Teilstromfiltration 46 abgeschieden.

Der Sammelbehälter 54, 56 ist dabei vorzugsweise derart geometrisch aufgebaut, dass eine erste bodenseitig verlaufende trichterförmige Bereich 72 eine Feststoff- oder Verdichtungszone 64, 66 ist, dass in einer sich anschließenden Zone 74 der Zulauf 58, 60 mündet und dass oberhalb von diesem von einer zweiten Zone 76 der Rücklauf 68, 70 ausgeht.

Dabei erfolgt insbesondere die Flüssigkeitszugabe, also die Mündung der Leitung 58, 60 im oberen Drittel. Die Länge der entsprechenden Sammelbehälter 54, 56 sollte ferner derart sein, dass der Abstand zwischen dem Zulauf 58,60 und dem Rücklauf 68, 70 zumindest im Bereich von 30 cm liegt. Hierdurch bedingt entsteht eine Sedimentationszone 62, 63 unterhalb des Zulaufs 58, 60. Erfindungsgemäß ist auch eine horizontale Durchströmung zur Sedimentation möglich, d. h. Zu- und Ablauf befinden sich in einer oder in etwa einer gemeinsamen horizontalen Ebene. Wichtig ist die Reduktion der Strömungsgeschwindigkeit.

Unterhalb der Flüssigkeitszugabe 58, 60, die durch Strömungsvorgänge nicht oder nicht wesentlich beeinflusst wird, wird eine ungestörte gravimetrische Sedimentation ermöglicht. Durch geeignete Behältergeometrie kann auch eine Konvektionsbeeinflussung innerhalb der Sedimentationszone 62, vermindert werden.

Die Flüssigkeitszugabe wird bevorzugt zum Zentrum des Behälters, also im Bereich dessen Längsachse 78 und zum Boden hin gerichtet ausgeführt. Eine andere wie seitliche Zuführung ist gleichfalls denkbar. Dadurch wird insbesondere für kleinere Feststoffteilchen ein Geschwindigkeitsvektor erzeugt, der die Abscheidung verbessert und

zusätzliche Koagulationseffekte unmittelbar nach dem Austritt in die Sedimentationszone 62 ermöglicht.

Zwischen dem Zulauf 58, 60 und dem Rücklauf 68,70 bildet sich eine sogenannte Umkehrzone (Zone 78) aus, in der die Flüssigkeit, die über die Zulaufleitung 58, 60 eingespeist wird, zum Ablauf 68,70 strömt. In dieser Umkehrzone 78 befinden sich zum größten Teil die Feststoffteilchen, die durch die Strömung nach oben getragen werden können. Bedingt durch die bewusst niedrig ausgelegte Scherbeanspruchung der Flüssigkeitsströmung können weitere Kolloide über die zuvor beschriebenen Anlagerungskräfte in dieser Zone 78 koagulieren und sich zu Agglomeraten aneinanderreihen. Dadurch wird eine gravimetrische Richtungsumkehr nach unten bewirkt und damit ein Sedimentieren. Künstliche Strömungsbarrieren und Verzögerungen unterstützen die Bildung entsprechender Agglomerationskeime. Diese der allgemeinen Kolloidströmung entgegengerichtete Sedimentation bewirkt eine weitere Anlagerung von Kolloiden und strömungsgetragenen Feststoffteilchen am Agglomerat und damit zusätzliche Abscheidung bzw. Transport in die Feststoffzone.

Stoffe, die leichter als die Suspension sind, werden die Sedimentationszone 62, 63 entgegen der Schwerkraft die Umkehrzone 78 durchwandern und im Bereich 80 des Behälters 56 gesammelt und dort von Zeit zu Zeit entfernt. Im Kopfbereich sammeln sich auch Öle und sonstige Medien, die leichter als die Flüssigkeit sind. Allerdings können die in den Kopfbereich wandernden Stoffe aufgrund des weiteren Kontaktes mit dem Bakterienkonzentrat umgesetzt werden und können somit agglomerieren, so dass diese zum Teil nach unten in die Sedimentationsstufe bzw. Feststoffzone 64 absinken.

Die Feststoffe, die schneller sedimentieren als die vorgegebene Geschwindigkeit der nach oben gerichteten Strömung in der Umkehrzone 78, können aufgrund der gewählten Ausbildung des Behälters 54, 56 ungestört in die Sedimentationszone 62, 63 gelangen und abgeschieden werden. Da mit zunehmendem Abstand vom Austritt der Zuführleitung 58, 60 die Suspension diffus zerstreut wird, werden zu jedem Zeitpunkt auch kleinste Teilchen in der Sedimentationsstufe 63 abgeschieden. Hierbei treten ebenfalls Effekte wie in der Umkehrzone beschrieben auf.

Unterhalb der Sedimentationszone 62, 63 bildet sich die Feststoffzone 64, 66 aus, in der die Feststoffe sich durch immer neu von oben eintreffende Schichten weiter aufgeschichtet und damit verdichtet werden. Die Verdichtung kann durch geeignete Maßnahmen wie z. B. Rütteln oder niederfrequentes Beschallen mit der Eigenfrequenz der Teilchen verstärkt werden. Erfindungsgemäß kann aus dieser Feststoffzone 64, 66 regelmäßig oder kontinuierlich eine Teilmenge zur weiteren Behandlung z. B. Trocknung entnommen werden, ohne dass eine Störung der Teilstromfiltration stattfindet.

Bei der Abscheidung von Bakterien entstehen Gase. Diese werden in der Regel in der Flüssigkeit gelöst und über die Querstromfiltrationsanlage ausgetragen.

Es ist ebenfalls möglich, dass bei entsprechender Auslegung und Fahrweise in der Feststoffzone 64, 66 die noch vorhandene bakterielle Aktivität zur vollständigen Mineralisierung des ursprünglich noch vorhandenen Nahrungsangebotes und damit Volumenreduktion genutzt wird. Entstehende Ausscheidungsprodukte der Bakterien wie CO, SO.. werden mit der Flüssigkeit aus dem System herausgespült. Es ist ebenso möglich, dass in dieser Zone, in welcher ein Umschwung von aerober zu anaerober bakterieller Aktivität stattfindet, die wieder in Lösung gehenden Radionuklide und Schwermetalle durch Reaktion wie z. B. durch Bakterienaktivität freigesetzte Schwefelionen zu unlöslichen Teilchen reagieren und damit als Feststoff ausfallen.

Die sich auf der Feststoffzone 64, 66 immer neu anlagernden Feststoffe bzw. aeroben Bakterien- und Feststoffschichten wirken als Barriere, so dass durch anaerobe Vorgänge gelöste Radionuklide und Schwermetalle nicht nach oben in die Sedimentationsstufe 62, 63 ausgewaschen werden können.

In der Feststoffzone 64, 66 ist bei entsprechender Verweildauer und geeigneten Lebensbedingungen für das Bakterienkonzentrat eine nahezu vollständige Mineralisierung möglich, die die endlagergerechte Konditionierung und Volumenreduktion unterstützt.

Die Koagulation kann – falls erforderlich – durch andere physikalische (z. B. Distanz des Sammelbehälters der Teilstromfiltration von der Querstromfiltrationsanlage) oder chemische Mechanismen wie z. B. elektrische Ionisation, Flockungshilfsmittel usw. verbessert werden. Es ist ebenso denkbar, einen Teil oder die vollständige Querstromfiltrationsanlage oder Ladungsträger erzeugende Materialien (z. B. PVC) zu fertigen oder diese in das Strömungsfeld zu geben.

Durch die immer größer werdende Feststoffzone kann aus der mittels Teilstromfiltration komplettierten Querstromanlage ein Konzentrat (Abfall oder Wertstoff) mit relativ hohem Feststoffanteil und damit geringerem Aufwand in der nachfolgenden Konditionierung bzw. in der Verwertung abgeschieden werden.

Durch das Prinzip der wiederholten Entnahme und Zugabe eines Teilstroms aus dem Hauptstrom ist es nicht erforderlich, dass eine hohe Abscheiderate durch Sedimentation in dem Sammelbehälter erreicht wird. Solange eine Abscheiderate vorliegt, wird sich der Kreislauf der Querstromfiltration von selbst stabilisieren und einen bestimmten Wert einnehmen.

Wird beispielhaft in einer Querstromanlage ein biologisch vorbehandelter Feststoff auf ca. 2,6 Vol % angereichert und in einer entsprechend ausgeführten Teilstromfiltration auf ca. 0,8 Vol % abgereichert, werden in der Teilstromfiltration etwa 70 Vol % des Feststoffes abgeschieden. Etwa 30 Vol % des Feststoffs wird als kolloidale Teilchen zurück in den Kreislauf der Querstromfiltration zur weiteren Koagulation und späteren Abscheidung geführt. Mit diesem Verfahren sind bisher nie erreichte Ausbeuten > 99 % möglich geworden.

Es ist ein ähnliches Prinzip aus der WO 01/44115 bekannt. Jedoch werden nach diesem Verfahren zur Abscheidung ein mechanischer Filter (Mikrofilter) und der entstehende Filterkuchen zur Abscheidung des Feststoffes in dem Teilstrom vorgeschlagen. Können nach diesem Verfahren größere Abscheideraten erreicht werden, so können nach der erfindungsgemäßen Lehre weitere Feststoffe aus Querstromfiltrationsanlagen kostengünstig aufkonzentriert werden.

Bei Feststoffen, wie sie z. B. aus aerob biologischen Behandlungsstufen ausgetragen werden, können undurchlässige Filterkuchen entstehen, die erfindungsgemäß allein durch die zuvor beschriebene Teilstromfiltration mit Sedimentation abgeschieden werden können.

Es sind Ausführungen von Ultrafiltrationsanlagen - auch in Kombination mit biologischer Vorbehandlung - bekannt, denen ein Vorlagebehälter, in dem der Rohabfall eingegeben wird, vorgeschaltet ist. Diese Ultrafiltrationsanlagen recyklieren ihr Konzentrat kontinuierlich zurück in diesen Behälter. Insbesondere in Kombination mit einer biologischen Vorbehandlung in dem Vorlagebehälter (Reaktor) können die hohen Verweilzeiten der Biomasse im Reaktor optimal angepasste Bakterienstämme ausbilden, die Schadstoffe hervorragend mineralisieren können. Allerdings muss aus diesem System ein Überschussschlamm abgezogen werden, um eine Blockade des Querstromfilters zu verhindern. Bei diesen oft auch beheizten und belüfteten Reaktoren finden starke Durchmischungs- und Konvektionsvorgänge statt, die die oben beschriebene Sedimentation und Abscheidung kleiner Teilchen verhindern.

Das Gesamtprinzip der erfindungsgemäßen Lehre wird auch grundsätzlich durch Fig. 5 verdeutlicht. In einen als Reaktor zu bezeichnendem ersten Behälter 82 gelangt radioaktives Abwasser. In dem Behälter 82 erfolgt entweder eine biologische Behandlung, also eine aerobe Zersetzung oder eine kalte Oxidation z.B. mit O_3, um einerseits eine Volumenreduzierung der Flüssigkeit zu erzielen und andererseits insbesondere langkettige organische Moleküle zu zerstören. Sofern in dem Behälter bzw. Reaktor 82 eine biologische Behandlung erfolgt, kann über eine Leitung 84 Luft bzw. Sauerstoff zugeführt werden. Im Falle der kalten Oxidation wird O_3 zugeleitet.

Über eine Leitung 85 wird das vorbehandelte Abwasser von dem Behälter 82 einer Querstromfiltration 86 zuvor beschriebener Art zugeführt. Die Verbindung zwischen der Querstromfiltration 86 und einer nachgeschalteten parallel angeordneten Teilstromfiltration erfolgt in zuvor beschriebener Weise, so dass entsprechende Bezugszeichen in Bezug auf die Verbindungsleitungen benutzt werden.

Die Teilstromfiltration 90 weist dabei einen Behälter auf, wie dieser in den Fig. 3 und 4 erläutert worden ist. Aus der jeweiligen Feststoff- oder Verdichtungszone 64, 66 werden die Feststoffe, bei denen es sich vorzugsweise um einen Flüssigschlamm handelt, einem weiteren Behälter 92 zugeführt, in dem durch Oxidation eine Mineralisierung erfolgt, sofern dies notwendig ist. Im Falle, dass eine biologische Vorbehandlung erfolgte, ist dies grundsätzlich der Fall. Erfolgte jedoch ausschließlich eine Vorbehandlung mittels kalter Oxidation, so kann der Behälter 92 eingespart werden. Sodann gelangen die gegebenenfalls durch Oxidation mineralisierten Feststoffe in eine Trocknungs- und gegebenenfalls in eine vorgeschaltete Entwässerungseinrichtung 94, um hochkonzentrierten endlagerfähigen Abfall zu erhalten.

Das über eine Leitung 96 die Querstromfiltration 86 verlassene Filtrat bzw. Permeat kann entweder unmittelbar als sauberes Wasser über eine Leitung 98 entnommen oder aber dann, wenn gelöste Radionuklidionen in unzulässiger Konzentration vorhanden sind, einem Ionenaustauscher, einer Elektrodeionisation oder einem elektrolytischen Abscheider oder einer Umkehrosmose zugeführt werden. Dies wird in Fig. 5 durch das gestrichelt eingezeichnete Quadrat 100 symbolisiert.

Die abgeschiedenen ionischen Radionuklide werden sodann über eine Leitung 102 entweder dem ersten Behälter 82 oder einem weiteren Behälter oder Reaktor zugeführt, um entsprechend zuvor beschriebener Weise einer Querstromfiltration und einer Teilstromfiltration unterworfen zu werden. Entsprechend kann eine Kaskadierung erfolgen.

Auch besteht die Möglichkeit, die von dem Abscheider 100 stammenden und zu recyklierenden Stoffe unmittelbar in die Leitung 84 zurückzuführen, wie durch die Verbindung 104 verdeutlicht wird.

Im Falle, dass eine Aufkonzentration durch Fällung erforderlich ist, insbesondere bei einer kalten Oxidation des Abwassers, kann dem Reaktor 82 unmittelbar oder der Leitung 84 vor der Ultrafiltration 86 Fällmittel zugegeben werden.

Vorteile und wesentliche Merkmale der erfindungsgemäßen Lehre ergeben sich aus nachstehender, allerdings nicht gewichteter Auflistung:

- modulares Verfahren mit Modulen, die bestimmte biologische, chemische und physikalische Effekte kombinieren. Im Idealfall werden Module in sequentieller Kombination verbunden: kalte Oxidation, Fällung bzw. biologische Behandlung; mechanische Abscheidung durch Querstromfiltration sowie Teilstromfiltration; gegebenenfalls ionische Separierung; Konditionierung der Konzentrate;

- Auswahl und verfahrenstechnische Optimierung der Einzelmodule ohne Beeinflussung der Nachbarmodule;

- kalte Oxidation mittels O_3 zur Zerstörung komplexer organischer Moleküle;

- Aerobe biologische Behandlung zur Zersetzung organischer Moleküle und Biosorption von Radionukliden;

- Beschleunigung der Zersetzung und Biosorption der Radionuklide durch Einschallen von Ultraschall in den Reaktor;

- Recyklieren und/oder Hintereinanderschalten von mehreren Bioreaktoren, um alle ionischen gelösten Radioaktivitäten abzuscheiden;

- Wegfall von ionenselektiven Methoden bei ausreichender Biosorption und mechanischer Abscheidung der Feststoffe insbesondere der kolloiden Teilchen mittels Querstromfiltration, bevorzugt Ultrafiltration;

- Funktionsfähigkeit und Schutz der nachfolgenden mechanischen Abscheidung durch Oxidierung bzw. biologische Vorbehandlung komplexer Moleküle;

- Mechanische Abscheidung durch Separierung der Feststoffe aus Wässern einschließlich von biologisch vorbehandelten radioaktiven Waschwässern aus Wä-

scherei, Boden und anderen Reinigungsaufgaben mittels Querstromfiltration wie Ultrafiltration zur Vermeidung wesentlich teurerer Zentrifugen;

- Schonende Abscheidung/Aufkonzentration der Bakterienmasse mittels einer Querstromanlage, wodurch eine Zentrifuge vermieden wird, die durch hohe Kräfte die Zellmembran zerstört und damit biosorbierte Radionuklide wieder freisetzt;

- Aufkonzentration der Bakterien und biologisch aktiven Massen durch die Kombination Bioreaktor und Querstromfiltration - ohne dass zwingend die Teilstromfiltration zu betreiben ist – mit dem Effekt der schnelleren Aufnahme der radioaktiven Stoffe in die Biomasse;

- Zersetzung der Bakterienmatrix z.B. mit H_2O_2 und damit Mineralisierung des Konzentrats zur sicheren Lagerung;

- Durch die Verwendung der Querstromfiltration insbesondere Ultrafiltration kann inaktives Bor (Natriumborat), das in dem Abwasser gelöst vorliegt, aus dem System entfernt werden und trägt somit nicht zum Endlagervolumen bei, wohingegen bei der Verwendung von Verdampfern dieses zurückgehalten wird; eine Recyklierung/ Rückgewinnung ist möglich.

- Die Kombination Querstromfiltration (Ultrafiltration) und Ionenaustauscher erlaubt es, radioaktive Abwässer vollständig bis unter Nachweisgrenze von radioaktiven Stoffen zu befreien. Dies gelingt insbesondere durch die strikte Trennung von Feststoffen (Ultrafiltration) und gelösten Stoffen (Ionenaustauscher) und deren Separierungen.

- Recyklierung des Permeats/Filtrats aus der Querstromfiltrationsanlage in einen Bioreaktor zur weiteren Abscheidung der radioaktiven Ionen mittels Biosorption;

- Recyklierung, bis nach der Querstromfiltrationsanlage ausreichend geringe Radioaktivität gelöste gemessen wird;

- Es können Fällmittel dem Kreislauf der Querstromfiltrationsanlage, bevorzugt in der Zuleitung, zugesetzt werden. Damit kann durch die innige Vermischung in der turbulenten Strömung und bei erfindungsgemäßer Vorbehandlung durch kalte Oxidation eine ausreichend gute Fällreaktion und damit gute Abscheiderate für Radionuklide erzielt werden;

- Da das Filtrat/Permeat der Ultrafiltrationsanlage, sofern keine ausreichende Biosorption für radioaktive Stoffe erzielt wurde, ausschließlich gelöst (ionische) Stoffe enthält und damit die Oberflächen der nachfolgenden Anlageteile nicht zusetzt, erhöht sich die Effektivität der Ionenaustauscher bzw. Elektrodeionisationsanlage. Somit kann bei entsprechender Vorbehandlung von radioaktiven Abwässern auf teuere ionenselektive Ionenaustauscher verzichtet werden;

- Das rein ionische Vorliegen der Radionuklide ermöglicht es, dass diese auf Grund der elektrochemischen Spannungsreihe mittels Opferanoden bzw. Kathoden abgeschieden werden. Dazu wird das Ultrafiltrationseffluent ausreichend nahe über Oberflächen geleitet, die an Gleichspannung anliegen. Es entsteht eine Anlagerung und Konzentrierung der radioaktiven metallischen Ionen. Die Anlagerung ist allein durch die gewählte Geometrie und entstehende Dosisleistung begrenzt. Nach Erschöpfung der Anlagerungsflächen können diese im Endlagerbehälter ohne weitere Konditionierung der Endlagerung zugeführt werden. Diese Methode erlaubt hohe Aktivitätskonzentrationen auf engstem Raum und trägt damit zu einer weiteren Volumenreduktion bei;

- Teilstromkonzentration, d. h. Aufkonzentrierung der von der Querstromfiltrationsanlage zurückgehaltenen Feststoffe in einem Abscheidebehälter oder in einem als Kaskade aufgebauten Abscheidebehälter, durch den die koagulierenden Feststoffe mittels Teilstromfiltration geleitet werden. In dem Abscheidebehälter kann entweder eine mechanische Abscheidung oder eine Sedimentationsab-

scheidung stattfinden, wobei letztere bevorzugt ist. Ein Abscheidemechanismus bei der Sedimentation ist auf Grund der Querstromfiltration aufkonzentrierten und koagulierten kleinen Feststoffteilchen möglich;

- Unterstützung der Koagulation in der Querstromfiltrationsanlage durch elektrische Felder, Magnetfelder, geeignete Werkstoffwahl, z.B. Kunststoff wie PVC Rohrleitungssysteme zur Ladungsbildung auf Feststoffteilchen oder ähnlichem;

- Unterstützung der Koagulation durch ausreichend lange Zuführstrecken von Querstromfiltrationsanlage zum Sammelbehälter der Teilstromfiltrationsanlage;

- Bildung von Koagulationskeimen durch z.B. künstliche Strömungsbarrieren insbesondere in der Umkehrzone der Sammelbehälter;

- Sedimentation koagulierter Teilchen als alleiniger Abscheidemechanismus für Feststoffe aus Querstromfilteranlagen, insbesondere bei Feststoffen, die undurchlässige Filterkuchen bilden;

- Schaffung einer durchströmungsfreien Sedimentationszone in dem Behälter der Teilstromfiltration aus der Querstromfiltration (z. B. Ultrafiltration);

- Schaffung einer ungestörten Feststoffzone im Sedimentationsbehälter;

- Unterstützung der Verdichtung der abgeschiedenen Feststoffe durch mechanische Hilfen wie z. B. Rütteln oder niederfrequente Beschallung;

- Sedimentation zur nicht thermischen Konzentration von nicht radioaktiven Feststoffen wie z.B. Gefahrstoffen oder auch zum Gewinnen und Recycling von Wertstoffen aus Lösungen wie z.B. Bakterien zur pharmazeutischen Wirkstoffherstellung, Keramiken, Edelmetallen, Polymeren usw. als Konzentrierungsschritt vor der Weiterverarbeitung;

- Ausbildung und Funktion des Sedimentationsbehälters als Ölabscheider und andere Stoffe, deren Dichte geringer als Wasser ist;

- Teilweise oder vollständige Entnahme der Sediments zur Zuführung zu einer kalten Oxidation, Entwässerung, Trocknung, Zementierung oder sonstigen Konditioniermöglichkeit;

- Bewusstes Belassen der Feststoffe in der Feststoffzone als Nahrung für sich neu entwickelnde Bakterienstämme (von anaerob im unteren Bereich und aerob im oberen Bereich der Feststoffzone des Behälters). Diese Bakterien bauen sowohl kohlenstoffhaltige, schwefelhaltige (z. B. aus Dekontmitteln stammend) und anderen Verbindungen mineralisch ab. Es verbleiben ausschließlich die metallischen Nuklide und mineralischen Feststoffe in der unteren Feststoffzone;

- Schutz der nachfolgenden ionischen Abscheidestufen durch vollständige mechanische Abtrennung der Feststoffe in der mechanischen Querstromfiltration;

- Ionenabscheidung mittels Ausnutzung des elektrochemischen Potentials der Radionuklide vor oder bevorzugt nach der vollständigen Separierung der Feststoffe durch Querstromfiltration (bevorzugt Ultrafiltration);

- Recyklierung der mittels Umkehrosmose oder Elektrodeionisation abgeschiedenen Ionen in das Modul Fällung und Erhöhung der Abscheiderate;

- Kaskadenartige Kombination der Verfahren mit Recyklierung der konzentrierten Nuklide in vorgeschalteten Verfahrensstufen;

- Duplizierung einzelner Verfahrensmodule zur Erhöhung der Abscheideraten;

- Aufkonzentrierung des Teilstroms zur Teilstromfiltration durch Gestaltung der Entnahmestelle unter Ausnutzung der Zentrifugalkräfte.

- Die Ausbeute der Ultrafiltration kann aufgrund der erfindungsgemäßen Lehre auf > 99 % angehoben werden. Im Vergleich hierzu liegt der Wert nach dem Stand der Technik zwischen 90 % und 95 %.

- Durch die Ultrafiltration und Teilstromfiltration können nicht nur Bakterien, sondern sämtliche Feststoffe abgeschieden werden.

- Die Abreichung von Mineralien durch kontinuierliches Ausschleusen von Biomasse aus dem Bioreaktor führt zu Änderungen des Lebensraums und Anpassung und Aufnahme von z. B. gelöstem CS 137 in den Bakterien.

- Die Passage von gelösten Salzen, die von Feststoffen befreit sind, erlaubt die Recyklierung bzw. Rückgewinnung als Wertstoff.

- Kontinuierliche Abscheidung von Bakterien bzw. Biomasse aus einem Bioreaktor mittels Querstromfiltration, insbesondere Ultrafiltration in Kombination mit Teilstromfiltration nach der Erfindung verändert die Lebensbedingungen im Bioreaktor und führt dazu, dass gelöste Ionen insbesondere Metall- und radioaktive Ionen an die Biomasse verstärkt gebunden werden und anschließend mit dem Feststoff in der Teilstromfiltration abgetrennt werden können.

Patentansprüche

Verfahren zum Behandeln von radioaktivem Abwasser

1. Verfahren zum Behandeln von radioaktivem Abwasser sowie anderen Kraftwerkswässern und mit Feststoff beladenen Wässern, gekennzeichnet durch

die Verfahrensschritte:

- Zuführen des Abwassers in einen ersten Behälter,
- Reduzierung von organischem Anteil des Abwassers in dem ersten Behälter durch Oxidation oder durch aerobe Behandlung,
- Querstromfiltration des feststoffbeladenen Wassers derart, dass zum einen der Querstromfiltration entnommenes Filtrat/Permeat entweder unmittelbar genutzt oder dem ersten oder einem weiteren Behälter zugeführt wird und zum anderen in der Querstromfiltration abgeschiedene und/oder zurückgehaltene Feststoffe in einer Teilstromfiltration einem zweiten Behälter zugeführt werden, in dem Feststoffe gravimetrisch abgeschieden werden und
- Wiederzuführen von dem zweiten Behälter entnommenen und von Feststoffen teilgereinigtem Abwasser in die Querstromfiltration.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass der Querstromfiltration ein Ionenaustauscher und/oder eine Elektrodeionisationsstufe nachgeschaltet wird, von dem bzw. der ionische Radionuklide dem ersten Behälter oder einem weiteren Behälter zugeführt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass in einer bodenseitigen Zone des zweiten Behälters Feststoffe abgeschieden werden, in einer nachfolgenden über der ersten Zone verlaufenden Sedimentationsstufe oder über diese das von der Querstromfiltration stammende aufkonzentrierte das Abwasser über einen Zulauf zugeführt wird und oberhalb oder seitlich der Sedimentationszone Abwasser über einen Ablauf abgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass Steiggeschwindigkeit V der Flüssigkeit zwischen dem Zulauf und dem Ablauf derart eingestellt wird, dass eine Sedimentation von Partikeln ermöglicht wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass die Steiggeschwindigkeit V zwischen in etwa 0,1 cm/min bis in etwa ≤ 5 cm/min, insbesondere in etwa 2 cm/min eingestellt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 3,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass der Feststoffzone des zweiten Behälters Feststoffe in Form von Flüssigschlamm entnommen und sodann getrocknet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass vor Trocknen des Flüssigschlamms dieser durch Oxidation bei Bakterienabscheidung inertisiert wird.

8. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass aufkonzentriertes Abwasser der Teilstromfiltration über einen parallel zum Hauptkreislauf bzw. Spülstrom der Querstromfiltration verlaufenden gegebenenfalls ein Förderaggregat aufweisenden Teilstromkreis geführt wird, in dem ein Teil des aufkonzentrierten Abwassers unmittelbar in die Teilstromfiltration strömt.

9. Verfahren nach zumindest Anspruch 3,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass in der Teilstromfiltration ein von dem zu behandelnden Abwasser durchströmter Behälter verwendet wird, der eine bodenseitige Feststoffzone, eine sich an diese anschließende Sedimentationsstufe sowie eine über diese verlaufende Umkehrzone umfasst.

10. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass für die Durchführung des Verfahrens eine Abscheiderate > 0 in dem 2. Behälter ausreicht.

11. Verfahren nach zumindest Anspruch 9,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass das zu reinigende Abwasser in der Sedimentationsstufe oder zwischen der Sedimentationsstufe und der Umkehrzone einströmt.

12. Verfahren nach zumindest Anspruch 9,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass die Flüssigkeit in der Umkehrzone bei minimaler Einwirkung von Scherkräften auf in der Flüssigkeit vorhandene Partikel strömt.

13. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass Abscheidung der durch Biosorption angelagerten Radioaktivität aerob vorbehandelter radioaktiver Abwässer mittels Ultrafiltration und Teilstromfiltration erfolgt.

14. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass Zersetzung und/oder Biosorption von Radionukliden durch Einschallen von Ultraschall beschleunigt wird.

15. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass durch die Querstromfiltration, insbesondere Ultrafiltration in dem Abwasser gelöst vorliegendes inaktive Salze und Inhaltsstoffe aus dem Permeat zurückgewonnen werden.

16. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass radioaktives Abwasser vollständig oder nahezu vollständig bis unter die Nachweisgrenze von radioaktiven Stoffen dadurch befreit wird, dass mittels der Querstrom- bzw. Ultrafiltration Feststoffe und mittels Ionentauscher gelöste Stoffe aus dem Abwasser entfernt werden.

17. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass in einem weiteren Bioreaktor radioaktive Ionen von der Querstromfiltration entnommenem Permeat/Filtrat mittels Biosorption entfernt werden.

18. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass im Kreislauf der Querstromfiltration, insbesondere in einer Zuleitung Fäll- und koagulationsunterstützende Mittel zugesetzt werden.

19. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass der Querstromfiltration bzw. Ultrafiltration Filtrat/Permeat entnommen wird, das ausschließlich oder nahezu ausschließlich gelöste (ionische) Stoffe enthält.

20. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass von in einem Abscheidebehälter bzw. dem zweiten Behälter oder in einem als Kaskade aufgebauten Abscheidebehälter eine Aufkonzentrierung von der Querstromfiltration zurückgehaltenen Feststoffen erfolgt.

21. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass in dem Abscheidebehälter eine Aufkonzentration der Feststoffe durch mechanische Abscheidung oder Sedimentieren erfolgt.

22. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass in der Querstromfiltration eine Koagulation durch elektrische Felder, Magnetfelder, geeignete Werkstoffwahl wie z. B. Kunststoffe wie PVC-Rohrleitungssysteme, zur Ladungsbildung auf Feststoffteilchen unterstützt wird.

23. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass die Koagulation auf der Konzentratseite durch ausreichend lange Zuführstrecken von der Querstromfiltration bzw. Querstromfiltrationsanlage zum zweiten Behälter oder Sammelbehälter der Teilstromfiltration unterstützt wird.

24. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass Koagulationskeime durch z. B. künstliche Strömungsbarrieren insbesondere in Umkehrzone des zweiten Behälters der Teilstromfiltration gebildet wird.

25. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass als alleiniger Abscheidemechanismus für Feststoffe aus der Querstromfiltration die Sedimentation koagulierter Teilchen erfolgt.

26. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass in dem zweiten Behälter oder Sammelbehälter der Teilstromfiltration durchströmungsfreie Sedimentationszonen gebildet werden.

27. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass in dem zweiten Behälter oder Sammel- bzw. Sedimentationsbehälter der Teilstromfiltration ungestörte Feststoffzonen gebildet werden.

28. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass abgeschiedene Feststoffe durch mechanische Hilfen wie z. B. Rütteln oder niederfrequente Beschallung verdichtet werden bzw. deren Verdichtung unterstützt wird.

29. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass der zweite Behälter oder Sammel- bzw. Sedimentationsbehälter der Teilstromfiltration als Ölabscheider oder Abscheider für Stoffe, deren Dichte geringer als Wasser ist, ausgebildet wird.

30. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass aus dem zweiten Behälter bzw. Sammel- bzw. Sedimentationsbehälter Sediment zumindest teilweise entnommen und einer kalten Oxidation, Entwässerung, Trocknung, Zementierung oder sonstiger Konditionierung zugeführt wird.

31. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass vor, bevorzugterweise nach vollständiger Separierung der Feststoffe durch Querstrom- wie Ultrafiltration eine Ionenabscheidung mittels Ausnutzung von elektrochemischem Potential der Radionuklide erfolgt.

32. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass mittels Umkehrosmose und/oder Elektrodeionisation abgeschiedene Ionen in ein Fällungsmodul recycliert werden.

33. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass ein Teilstrom der Teilstromfiltration durch Gestaltung der Entnahmestelle und/oder der Ausnutzung von Zentrifugalkräften aufkonzentriert wird.

34. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass ein Sedimentieren zur nicht thermischen Konzentration von nicht radioaktiven Feststoffen und/oder ein Gewinnen und Recyceln von Wertstoffen aus Lösungen wie z. B. Bakterien zur pharmazeutischen Wirkstoffherstellung, Keramiken, Edelmetallen, Polymeren als Konzentrierungsschritt vor der Weiterverarbeitung erfolgt.

35. Verfahren nach zumindest Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass das Wiederzuführen des teilgereinigtes Abwassers in die Querstromfiltration wiederholt bzw. kontinuierlich erfolgt.

Behandlungsmodule

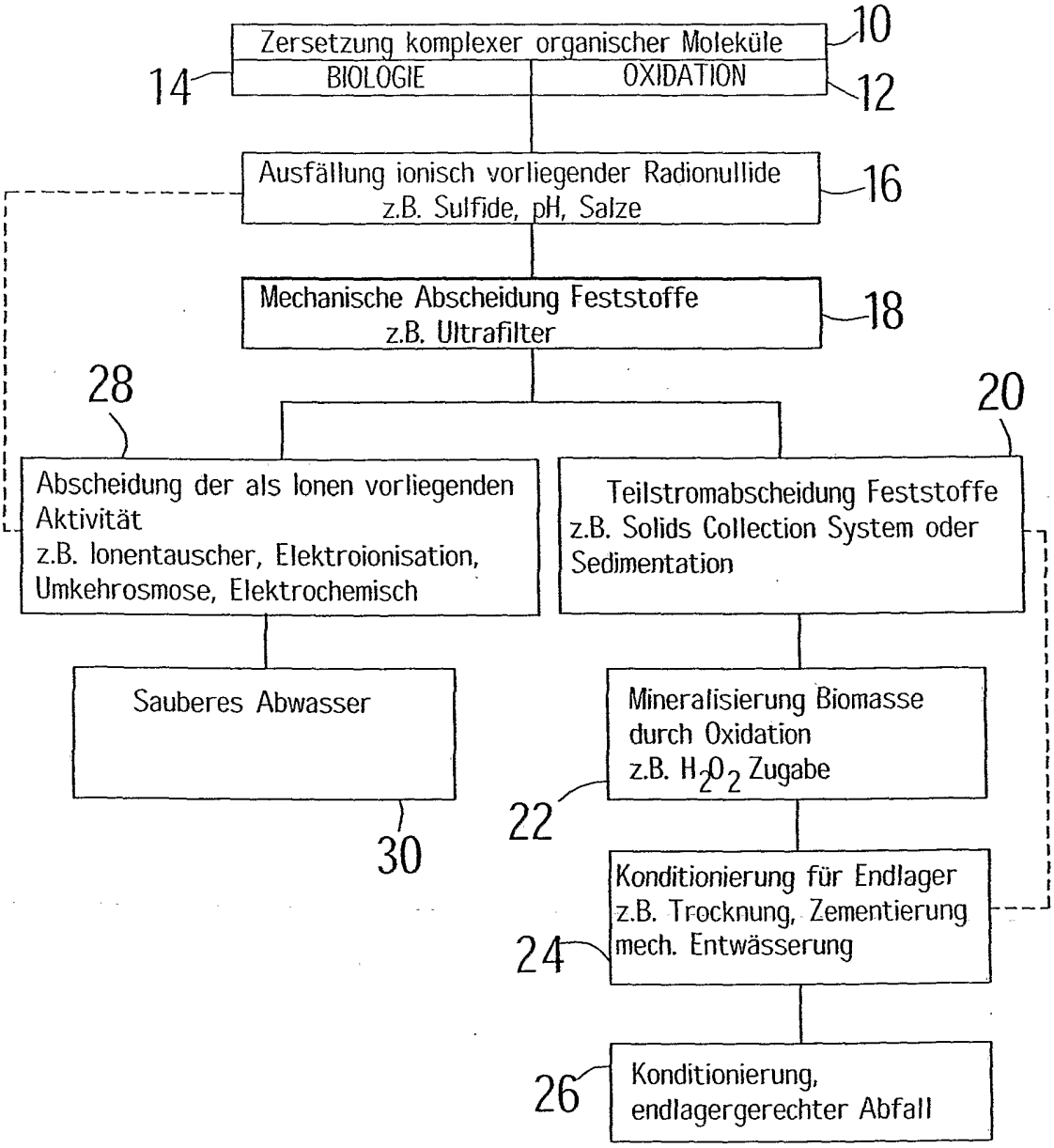


Fig.1

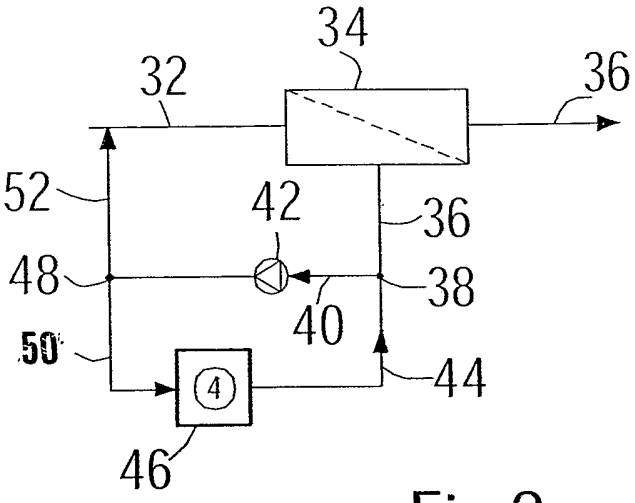


Fig.2

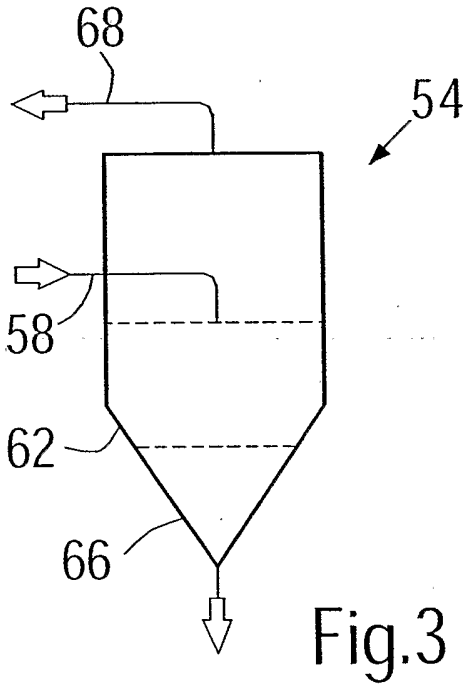


Fig.3

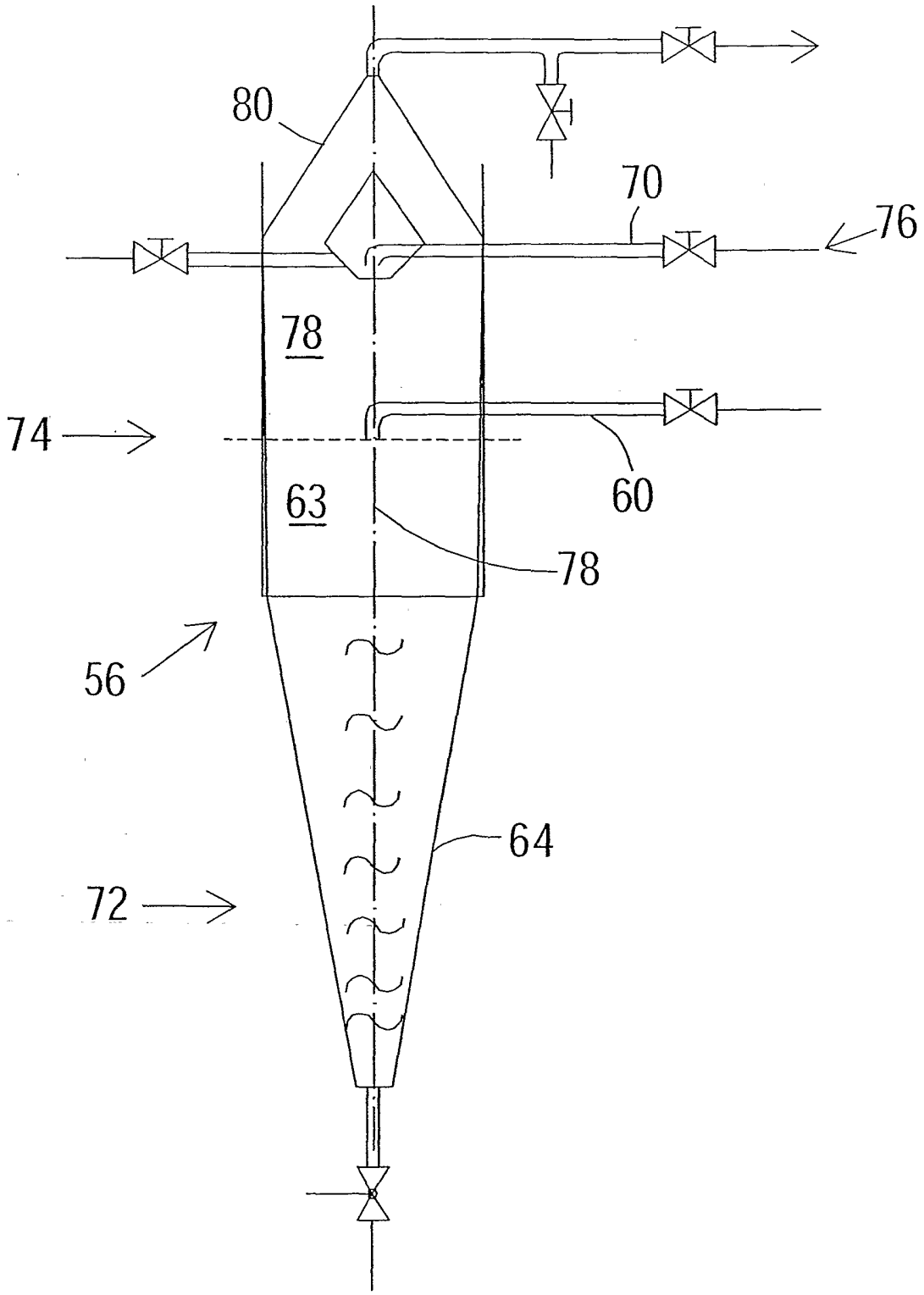


Fig.4

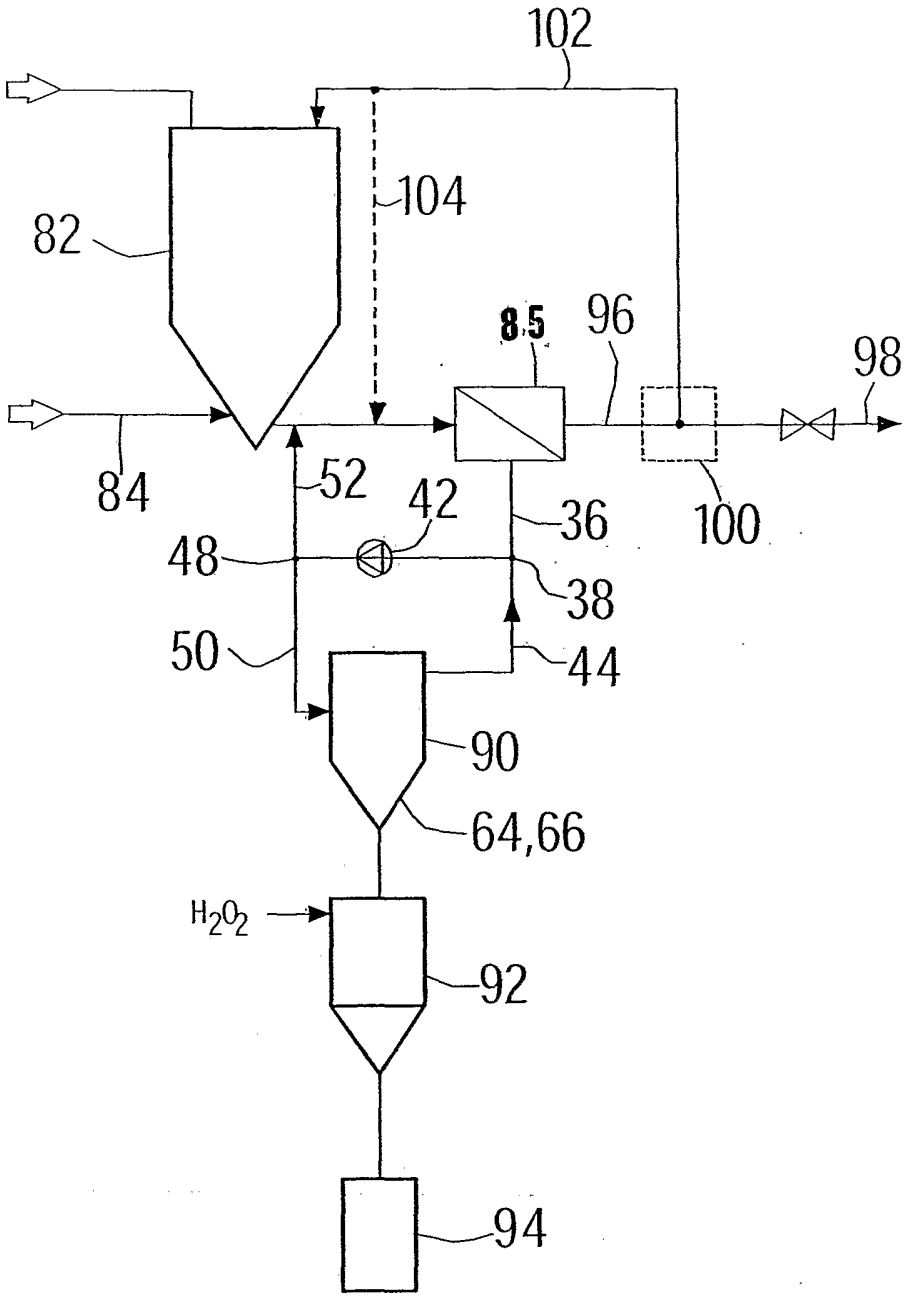


Fig.5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/13242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G21F9/00 G21F9/04 G21F9/28 C02F1/00 B01D61/00
C02F9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 G21F C02F B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 366 634 A (VIJAYAN SIVARAMAN ET AL) 22 November 1994 (1994-11-22) column 1, line 16 -column 10, line 34	1-4, 7-13,15, 16, 18-30, 33-35
Y	WO 92/03829 A (ELECTRIC POWER RES INST) 5 March 1992 (1992-03-05) page 3, line 22 -page 11, line 7	1,30
X	EP 0 819 649 A (ISKRA INDUSTRY CO LTD) 21 January 1998 (1998-01-21) page 3, line 1 -page 4, line 5	1,3,4, 15, 19-21, 26,27,30
	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 April 2004	12/05/2004

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Lohberger, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/13242

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/44115 A (UNDERWOOD RANDALL B ;WILSON JAMES H (US); NUKEM NUCLEAR TECHNOLOGI) 21 June 2001 (2001-06-21) the whole document	1-35
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 04, 31 May 1995 (1995-05-31) & JP 07 000961 A (TOSHIBA CORP), 6 January 1995 (1995-01-06) abstract	1,30
A	US 4 865 726 A (DE VRIES ISSE) 12 September 1989 (1989-09-12) the whole document	1-35
A	CH 673 957 A (BUCHER GUYER AG MASCH) 30 April 1990 (1990-04-30) the whole document	1-35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 03/13242

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5366634 A	22-11-1994	CA 2094103 A1	27-02-1994
WO 9203829 A	05-03-1992	WO 9203829 A1	05-03-1992
EP 0819649 A	21-01-1998	RU 2117517 C1	20-08-1998
		EP 0819649 A1	21-01-1998
		JP 10043775 A	17-02-1998
WO 0144115 A	21-06-2001	AU 5075701 A	25-06-2001
		CA 2389284 A1	21-06-2001
		EP 1242313 A2	25-09-2002
		WO 0144115 A2	21-06-2001
		US 6709599 B1	23-03-2004
		US 2002179545 A1	05-12-2002
JP 07000961 A	06-01-1995	NONE	
US 4865726 A	12-09-1989	NONE	
CH 673957 A	30-04-1990	CH 673957 A5	30-04-1990
		WO 8903240 A1	20-04-1989
		EP 0338043 A1	25-10-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/13242

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 G21F9/00 G21F9/04 G21F9/28 C02F1/00 B01D61/00
C02F9/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 G21F C02F B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 366 634 A (VIJAYAN SIVARAMAN ET AL) 22. November 1994 (1994-11-22) Spalte 1, Zeile 16 -Spalte 10, Zeile 34 ---	1-4, 7-13,15, 16, 18-30, 33-35
Y	WO 92/03829 A (ELECTRIC POWER RES INST) 5. März 1992 (1992-03-05) Seite 3, Zeile 22 -Seite 11, Zeile 7 ---	1,30
X	EP 0 819 649 A (ISKRA INDUSTRY CO LTD) 21. Januar 1998 (1998-01-21) Seite 3, Zeile 1 -Seite 4, Zeile 5 --- -/--	1,3,4, 15, 19-21, 26,27,30

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
29. April 2004	12/05/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Lohberger, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/13242

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01/44115 A (UNDERWOOD RANDALL B ;WILSON JAMES H (US); NUKEM NUCLEAR TECHNOLOGI) 21. Juni 2001 (2001-06-21) das ganze Dokument	1-35
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 04, 31. Mai 1995 (1995-05-31) & JP 07 000961 A (TOSHIBA CORP), 6. Januar 1995 (1995-01-06) Zusammenfassung	1,30
A	US 4 865 726 A (DE VRIES ISSE) 12. September 1989 (1989-09-12) das ganze Dokument	1-35
A	CH 673 957 A (BUCHER GUYER AG MASCH) 30. April 1990 (1990-04-30) das ganze Dokument	1-35

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/13242

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5366634	A	22-11-1994	CA	2094103 A1	27-02-1994
WO 9203829	A	05-03-1992	WO	9203829 A1	05-03-1992
EP 0819649	A	21-01-1998	RU	2117517 C1	20-08-1998
			EP	0819649 A1	21-01-1998
			JP	10043775 A	17-02-1998
WO 0144115	A	21-06-2001	AU	5075701 A	25-06-2001
			CA	2389284 A1	21-06-2001
			EP	1242313 A2	25-09-2002
			WO	0144115 A2	21-06-2001
			US	6709599 B1	23-03-2004
			US	2002179545 A1	05-12-2002
JP 07000961	A	06-01-1995	KEINE		
US 4865726	A	12-09-1989	KEINE		
CH 673957	A	30-04-1990	CH	673957 A5	30-04-1990
			WO	8903240 A1	20-04-1989
			EP	0338043 A1	25-10-1989