

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84890082.5

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **G 21 F 9/30**  
**G 21 F 9/16, G 21 F 9/34**

22 Anmeldetag: 10.05.84

30 Priorität: 11.05.83 AT 1738/83  
11.05.83 AT 1739/83

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
21.11.84 Patentblatt 84/47

84 Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: VEREINIGTE EDELSTAHLWERKE  
AKTIENGESELLSCHAFT (VEW)  
Elisabethstrasse 12  
A-1010 Wien(AT)

71 Anmelder: Österreichisches Forschungszentrum  
Seibersdorf Ges.m.b.H.  
Lenaugasse 10  
A-1082 Wien(AT)

72 Erfinder: Knotik, Karl, Dr.  
Jänergasse 14  
A-7000 Eisenstadt(AT)

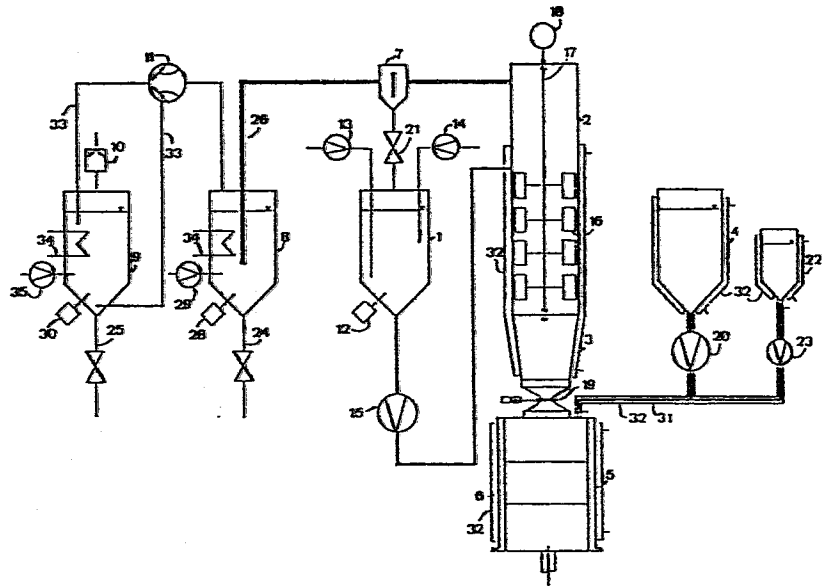
72 Erfinder: Leichter, Peter  
Saikogasse 8/59/7/15  
A-1220 Wien(AT)

72 Erfinder: Winkelhofer, Walter, Dipl.-Ing.  
Bernardgasse 12/10  
A-1070 Wien(AT)

74 Vertreter: Widtmann, Georg, Dr.  
Vereinigte Edelstahlwerke Aktiengesellschaft (VEW)  
Elisabethstrasse 12  
A-1010 Wien(AT)

54 Überführung von, insbesondere Schadstoffe enthaltenden, Ionenaustauscherharzen in lagerfähige Form.

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Überführung von, insbesondere Schadstoffe enthaltenden Anionenaustauscherharzen bzw. diese enthaltenden Gemischen unter Wärmebehandlung in einen umweltfreundlich lagerbaren Zustand, wobei zur Erreichung einer hochstabilen Endlagerform die Harze bzw. Gemische in Gegenwart von bzw. im Kontakt mit Wasser und einer alkalisch reagierenden Substanz, zumindest bis zu beginnender Zersetzung der Anionenaustauscher erhitzt werden und die dabei gebildete, im wesentlichen trockene Masse in einem für Zwischen und/oder Endlagerung vorgesehenen, vorzugsweise eine Einbettungsmasse enthaltenden, Behälter abgefüllt werden, sowie eine Einbettungsmasse für Anionenaustauscherharze und diese enthaltende Gemische, die Bitumen und/oder Paraffin und/oder Tallölpech als Grundmasse aufweist und mit mindestens 0,5 Gew.-% reaktiven aminbindenden Zusatzstoffen versetzt ist.



Überführung von, insbesondere Schadstoffe enthaltenden,  
Ionenaustauscherharzen in lagerfähige Form

Die Erfindung betrifft die Überführung von insbesondere  
Schadstoffe enthaltenden Anionenaustauscherharzen bzw.  
diese enthaltenden Gemischen unter Wärmebehandlung in  
einen, insbesondere umweltfreundlich und langzeit-lager-  
5 baren Zustand.

Ein großer Teil aller radioaktiven und/oder toxischen  
Abfälle in Kernkraftwerken, Kernbrennstoffaufbereitungs-  
anlagen, chemisch-technischen Betrieben, usw. fällt in  
10 Form von wässrigen Lösungen an. Es ergibt sich daher  
stets die Notwendigkeit, die relativ kleinen Mengen an  
Schadstoffen von den großen Anteilen Wasser so abzu-  
trennen, daß dieses gefahrlos in den ökologischen Kreis-  
lauf rückgeführt werden kann. Dafür bietet sich der Ionen-  
15 austauschprozeß in ganz hervorragender Weise an. Aus großen  
Volumina verdünnter Lösungen können durch einen einfachen  
Arbeitsschritt die gelösten Schadstoffe weitestgehend ent-  
fernt und im Verhältnis von Größenordnungen im Ionenaus-  
tauscherharz aufkonzentriert werden. Für einen mehrmaligen  
20 Einsatz eines Ionenaustauscherharzes muß dieses nach jedem  
Beladen regeneriert werden, wobei die gebundenen Ionen  
wieder gelöst und damit wieder verdünnt werden. Besonders  
bei der Bindung von Schadstoffen wird daher auf den Mehr-  
fach-Einsatz des Ionenaustauscherharzes, das dem Prinzip  
25 der Konzentrierung entgegenwirkt und damit den Arbeits-  
aufwand unökonomisch steigert, zumeist verzichtet. Zum  
Einsatz gelangen hier vorwiegend sogenannte Einwegionen-  
austauscherharze, das sind gemahlene Ionenaustauscher-  
harze mit einer Korngröße von ca. 4  $\mu\text{m}$ . Sie werden in  
30 dünnen Schichten - einige Millimeter bis einige Zenti-  
meter - auf geeigneten Filterelementen angeschwemmt, bei

relativ hohen Strömungsgeschwindigkeiten beladen und vor dem Durchbruch der Schadstoffe durch die Schichten durch Rückspülen aus dem Anschwemmfilter wieder entfernt.

- 5 Die so beladenen, in erheblichen Mengen anfallenden Pulverharze oder auch die in Säulen beladenen erschöpften Kugelharze werden zumeist vom anhaftenden Wasser abzentrifugiert und über Abfüllbehälter in loser Form in Lagerbehälter überführt und zwischengelagert. Da bei einer Lagerung in loser Form eine mögliche Belastung der Umwelt,  
10 z.B. durch Ausschleppung der Behälter und/oder Auslaugung der Ionenaustauscher bei Wassereinbrüchen in Katastrophenfällen nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann, ist man bemüht, die mit Schadstoffen beladenen Ionenaustauscherharze, insbesondere die Anionenaustauscherharze,  
15 in eine stabile, endlagerbare Form zu überführen.

Die verschiedenen Verfahren, die in diesem Zusammenhang vorgeschlagen wurden, sind stets mit erheblichen Nach-  
20 teilen behaftet:

Direktes Verbrennen von Ionenaustauscherharzen führt zu einer starken Belastung der Verbrennungsanlage und widerspricht dem Grundsatz der Konzentrierung von Schadstoffen,  
25 weil erhebliche Anteile der Schadstoffe in Form von Flugasche und -staub freigesetzt werden. Die Standzeit der für den Betrieb derartiger Verbrennungsöfen notwendigen großvolumigen Filter wird dabei erheblich verkürzt. Die verbrauchten Filter müssen ebenfalls entsorgt werden, so  
30 daß im Endeffekt nur eine unwesentliche Volumsreduktion erzielt wird.

Nasses Verbrennen, z.B. gemäß GB-PS 1 418 330, mit flüssigen Oxidationsmitteln, wie z.B. Gemischen von

konzentrierter Schwefelsäure mit starken Oxidationsmitteln, wie Salpetersäure oder Stickstoffdioxid usw., liefert gleichfalls große Mengen schadstoffhaltiger Lösungen mit hohem Säure- bzw. Salzgehalt. Die notwendige Weiterverarbeitung derartiger Lösungen ist aufwendig.

Direktes Einbetten von nach dem Zentrifugieren noch feuchtem Ionenaustauscherharz in Matrixmaterialien wie Zement, Bitumen oder Kunstharz, wie dies derzeit zumeist praktiziert wird, ist aus mehreren Gründen problematisch. Zuerst wegen des bei Wasserzutritt zum verfestigten Material vom Austauschharz verursachten Quelldruckes auf die Matrix, der zur Zerstörung jeder Matrix führen kann und wegen folgender bei den angeführten Verfestigungsmitteln individuell unterschiedlichen Probleme:

Schlechtes Einbinden von Ionenaustauscherharzen im zementierten Produkt führt bei Austrocknung des Harzes zur Lockerung der Matrix sowie zur Freisetzung von niedermolekularen Aminen in die Atmosphäre.

Das Freisetzen von gasförmigen Verbindungen aus dem Harzgerüst des Anionenaustauschers beim Einbringen in eine erhitzte Bitumenschmelze führt durch Schaumbildung zu inhomogenen Produkten und durch die Toxizität einzelner Gase, z.B. der Amine, zu einer erhöhten Arbeitsplatz- und Lagerraumbelastung.

Das Einbetten größerer Mengen feuchter Austauschharze in eine Kunstharzmatrix führt besonders durch Freisetzung von Wasserdampf durch die Reaktionswärme, wobei es bei radioaktiven Materialien zusätzlich zu einem vermehrten radiolytischen Angriff auf das Restwasser, das Harzgerüst des Ionenaustauschers und das Matrixmaterial kommt, zu Homogenitätsproblemen. Als besonderer Nachteil muß

dabei der wesentlich höhere Anteil an Materialkosten gegenüber der Verfestigung mit Zement oder Bitumen in Rechnung gestellt werden.

- 5 Eine Weiterentwicklung gegenüber den bisher angeführten Methoden stellt das Verfahren nach der AT-PS 338.388 dar, bei dem Ionenaustauscherharze in einem eine Ver-  
brennung nicht unterhaltendem Medium thermisch zersetzt  
werden. Die thermische Zersetzung von Anionenaustauscher-  
10 harzen setzt bei einer Temperatur von oberhalb 280<sup>0</sup>C ein. Demzufolge werden gemäß dieser AT-PS für die Zersetzung  
Temperaturen von weniger als 500<sup>0</sup>C, vorzugsweise zwischen  
280 und 500<sup>0</sup>C gewählt. Damit werden die Harze in eine  
auch gegen racolytische Zersetzung ausreichend stabile  
15 und lagerfähige Form überführt. Dieses Produkt kann in  
der erhaltenen Form, oder zusätzlich in Beton oder Bi-  
tumen eingebettet und gegen eine mögliche Auslaugung ge-  
schützt, auf entsprechenden Deponien gelagert werden, da  
die Harze oberhalb ihrer Zersetzungstemperatur erhitzt  
20 wurden.

Überlegungen, wie die energieaufwendigen Zersetzungs-  
temperaturen von 280 bis 500<sup>0</sup>C sowie die chargenweise  
Verarbeitung des eingesetzten Materials, die Belastung  
25 des Arbeitsplatzes mit toxischen Abgasen, insbesondere  
mit freigesetzten Aminen, vermieden werden können, führten  
zur Entwicklung des erfindungsgegenständlichen Verfahrens  
der eingangs genannten Art, das dadurch gekennzeichnet  
ist, daß die Anionenaustauscherharze bzw. diese enthal-  
30 tende Gemische in Gegenwart von bzw. im Kontakt mit Was-  
ser und einer alkalisch reagierenden Substanz, vorzugs-  
weise bei pH-Werten von mindestens 9, und bevorzugt in  
dünner Schicht, zumindest bis zu beginnender Zersetzung  
der Anionenaustauscher erhitzt werden und die dabei ge-

bildete, im wesentlichen trockene Masse in einen für Zwischen- und/oder Endlagerung vorgesehenen, vorzugsweise eine Einbettungsmasse enthaltenden, Behälter abgefüllt werden.

5

Besonders günstig ist die Verfahrensführung, wenn auf eine Temperatur bis zu 280<sup>0</sup>C, vorzugsweise zwischen 110 und 270<sup>0</sup>C, bevorzugt zwischen 140 und 250<sup>0</sup>C, besonders vorteilhaft auf etwa 210<sup>0</sup>C, erhitzt wird, wobei es zur Effektivität vorteilhaft beitragen kann, wenn die Gemische rasch, vorzugsweise in weniger als 5 min, bevorzugt in weniger als 2 min, insbesondere in weniger als 40 s auf diese Temperaturen erhitzt werden. Im Hinblick auf die Schadstoffe ist es vorteilhaft, wenn die Er-

10

15

hitzung der Harze bzw. Gemische, und gegebenenfalls auch die danach folgende Abfüllung und die Einbettung bei unterhalb des Umgebungsgasdruckes liegendem Druck, vorzugsweise bei 50 - 300 mb, insbesondere bei 120 - 180 mb, absolut vorgenommen wird.

20

Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei Erhitzen der genannten Harze bzw. von diese enthaltenden Gemischen, z.B. bei Drücken von 50 - 300 mb absolut und Temperaturen unterhalb von 280<sup>0</sup>C, z.B. im Dünnschicht-

25

trockner, die Harze so weit abgebaut werden, daß sie ihre Quellfähigkeit und die damit verbundenen Nachteile für eine sichere Lagerung, lose oder eingebettet in einer Matrix, weitestgehend verlieren. Mit dem Abbau der Quellfähigkeit wird auch die Austauschbarkeit der

30

gebundenen Ionen, meist von Schadstoffen, minimiert.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird somit eine rasche, energiegünstige Entsorgung bzw. Endlagerungsform von freie reaktionsfähige Amine enthaltenden

Anionenaustauscherharzen bzw. von diese enthaltenden Gemischen möglich. Unter Gemische werden alle Arten von Materialien, z.B. Schlämme, Suspensionen, usw. verstanden, die derartige Anionenaustauscherharze enthalten, wobei die Harze wiederum mit beliebigen Stoffen, insbesondere Schadstoffen, z.B. toxischen und/oder radioaktiven Substanzen u.Dg., beladen sein können.

Bevorzugt ist es, wenn die nach dem Erhitzen unter alkalischen Bedingungen erhaltene Masse in eine verflüssigte hochmolekulare organische Einbettungsmasse mit mindestens ein(e) aminhärtendes Polymer und/oder andere aminbindende organische Verbindung enthaltendem Bitumen und/oder Tallölpech und/oder Paraffinen und/oder im wesentlichen nichtaminhärtendem Polymer eingebracht, vorzugsweise unter Wirkung ihres Eigengewichtes sedimentativ einsinken gelassen, wird. Das Bitumen kann teilweise oder ganz durch Montanwachs, Erdpech, Ozokerit od. dgl. substituiert sein. Im folgenden wird dafür meist nur der Ausdruck Bitumen verwendet. Damit wird eine feste und dichte Matrix für die eingebetteten Harz-Abbauprodukte erreicht.

Dabei kann es z.B. zur Hintanhaltung von weiterer Aminfreisetzung vorteilhaft sein, wenn die erhaltene Masse in eine verflüssigte Einbettungsmasse, vorzugsweise eine Bitumenschmelze, eingebracht wird, deren Temperatur geringer als jene bei Erhitzung der Anionenaustauscher bzw. diese enthaltender Gemische, insbesondere auf 120 bis 210<sup>0</sup>C, vorzugsweise auf 160 bis 190<sup>0</sup>C gehalten wird.

Um weitere Restamin-Bindung zu sichern, kann man so vorgehen, daß nach erfolgter Einbettung die Einbettungsmasse auf eine Temperatur gebracht wird, die höher ist als die Einbettungstemperatur.



Gemäß einer weiteren besonders bevorzugten Verfahrensvariante ist vorgesehen, daß die bei der Erhitzung der Anionenaustauscherharze bzw. der diese enthaltenden Gemische freiwerdenden Amine bzw. die diese enthaltenden  
5 Brüden, vorzugsweise bei unterhalb des Umgebungsgasdruckes liegendem Druck mit einer, vorzugsweise einen pH-Wert von höchstens 4, aufweisenden, wässrigen Lösung mindestens einer Säure, die gegebenenfalls zumindest teilweise eine Säure ist, deren Amine Salze biologisch  
10 abbaubar sind, vorzugsweise mit Zitronensäure und/oder Weinsäure und/oder Essigsäure, in Kontakt gebracht, vorzugsweise durch diese durchgeleitet, werden, wodurch Gefährdung und Umweltverschmutzung durch die Brüden des Erhitzungsprozesses vermieden werden kann.

15

Ebenfalls, insbesondere zur Senkung der Umweltbelastung ist es günstig, wenn die nach Inkontaktbringen der Amine bzw. der diese enthaltenden Brüden mit der Lösung zumindest einer Säure anfallenden Gase und/oder Dämpfe anschließend mit  
20 einer alkalischen Lösung in Kontakt gebracht werden.

Eine besonders bevorzugte Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens weist eine Erhitzungseinrichtung und eine Einrichtung zur bei unterhalb des  
25 Umgebungsgasdruckes liegendem Druck erfolgenden Absaugung von Gasen und/oder Dämpfen aus der Erhitzungseinrichtung auf, wobei die Erhitzungseinrichtung mit mindestens einer Einrichtung zur Abscheidung von dort gebildeten Gasen und/oder Dämpfen verbunden ist, und ist dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Erhitzungseinrichtung und Absaug-  
30 einrichtung ein von bei Erhitzung von Anionenaustauschern bzw. diese enthaltenden Gemischen freigesetzte Amine enthaltenden Gasen bzw. Dämpfen durchströmbarer Reaktor, mit einer, bevorzugt wässrigen, Lösung einer, vorzugs-  
35 weise biologisch abbaubaren, Säure angeordnet ist.

Der Reaktor kann, z.B. ein Absorptionsgefäß, Brüden-  
Wäscher, Mischreaktor od.dgl. sein, der die Lösung der  
Säure enthält, in welche die Amine bzw. Brüden im Zuge  
ihrer Absaugung mit der Evakuiereinrichtung, z.B. einer  
5 Saugstrahlpumpe, eingeleitet werden. Als Erhitzungsvor-  
richtung besonders geeignet haben sich Dünnschichttro-  
cker erwiesen, die ebenso wie die Evakuiereinrichtungen bei-  
spielsweise in den AT-PS 336.739 und 336.146 beschrieben  
sind.

10

Bei der beschriebenen Vorrichtung wird ein Austreten von  
aus den Austauschharzen freigesetzten toxischen Stoffen,  
insbesondere von Aminen, in die umgebende Atmosphäre völ-  
lig vermieden, da sie in dem in die Anlage integrierten  
15 Reaktor von der Säure gebunden werden.

Ebenfalls aus umwelttechnischen Gründen vorteilhaft kann  
es sein, wenn dem genannten Reaktor ein weiterer Reaktor  
nachgeschaltet ist, der ein alkalisches Medium zur Bindung  
20 der aus dem Säurereaktor kommenden sauren Gase und/oder  
Dämpfe enthält, wobei günstigerweise vorgesehen wird,  
daß die Absaugeinrichtung bevorzugt eine mit einem Strahl  
von dem zweiten Reaktor entnommenem Medium beschickte Ejektor-  
pumpe ist. Zur Verfahrensüberwachung sind günstiger-  
25 weise Kontroll- und Steuer-Einrichtungen für die pH-Werte  
in den Reaktoren vorgesehen, ebenso für die Eintragvor-  
richtung für die Anionenaustauscherharze und die Erhit-  
zungseinrichtung.

30

Die erfindungsgemäß in alkalischem Milieu thermisch ab-  
gebauten Austauscher können, z.B. kontinuierlich, durch  
einen Vertikal-Dünnschichttrockner als Erhitzungsein-  
richtung über ein Schleusensystem bei Unterdruck in den  
in einen Rezipienten eingesetzten Lagerbehälter ausge-

bracht werden. Die während des Abfüllbehälterwechsel  
anfallenden getrockneten Substanzen werden in der Schleuse  
gesammelt und dann in den den Betriebsbedingungen ange-  
paßten Behälter abgelassen. Insbesondere für eine End-  
5 lagerung enthält der Lagerbehälter vorteilhaft ein Ma-  
trixmaterial.

Dem Lagerbehälter kann über eine Zufuhrleitung die fer-  
tige verflüssigte Einbettungsmasse mit den aminbindenden  
10 Zusätzen zugeführt werden. Vorteilhaft ist eine in die  
Zufuhrleitung zum Lagerbehälter oder in einen Einbettungs-  
masse-Vorratsbehälter mündende Zufuhreinrichtung für die  
Zusätze vorgesehen. Die so eingebetteten Substanzen  
setzen keine Gase mehr frei, sind daher homogen ohne  
15 Gasblasen und Schaumbildung in der Matrix verteilt und  
für eine gegenüber Auslaugung sichere Lagerung besonders  
geeignet. Die Zusätze, insbesondere bitumenlösliche  
Epoxidverbindungen und/oder Säureanhydride und/oder Phenol-  
harze zur vorgelegten Einbettungsschmelze bewirken gerade  
20 bei Bitumina nach Einbau der Amine in die Kunstharze sig-  
nifikante Verfestigung. Dabei werden Penetration und Er-  
weichungspunkt der erstarrten Matrix deutlich zu höheren  
Werten hin verlagert, wodurch auch die thermische Belast-  
barkeit der Endmasse erheblich verbessert wird. An sich  
25 ist es möglich, die Materialien nach Verlassen der Erhitzungs-  
einrichtung zwischenzulagern. Derartige zwischengelagerte  
Produkte können erforderlichenfalls zu einem späteren  
Zeitpunkt unter Bedingungen, wie oben beschrieben, vor-  
teilhafterweise nach Wiedererhitzen, in das Matrixma-  
30 terial eingebettet werden.

Die Erfindung betrifft weiters eine verflüssigbare Ein-  
bettungsmasse mit Bitumen und/oder Paraffin und/oder

Tallölpech als Grundmasse sowie gegebenenfalls Zuschlagstoffen, zur Einbettung von insbesondere Schadstoffe, enthaltenden, aminhaltigen, vorzugsweise freie reaktionsfähige Amine enthaltenden, und/oder freisetzenden Anionenaustauscherharzen bzw. diese und/oder deren Zersetzungsprodukte enthaltenden Gemischen, die insbesondere zur Verwendung im vorher beschriebenen neuen Verfahren und in der beschriebenen Vorrichtung geeignet ist.

Die neue Einbettungsmasse ist dadurch gekennzeichnet, daß in der Bitumen und/oder Paraffin und/oder Tallölpech, bevorzugt Bitumen, enthaltenden Grundmasse der Einbettungsmasse, mindestens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 2 Gew.-% reaktive, aminbindende Zusatzstoffe, vorzugsweise Epoxidverbindungen, insbesondere Glycide und/oder Epoxidharze, und/oder, vorzugsweise organische, Säureanhydride, insbesondere Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid, und/oder reaktive Phenolharze, vorzugsweise gelöst, enthalten sind. Die neue Masse enthält also in der organischen Matrix, vorzugsweise lösliche, reaktive Verbindungen, die mit den freien Aminen bzw. Amingruppen unter Bildung stabiler Verbindungen reagieren können. Die neue Masse eignet sich, wie gefunden wurde, auch bestens für thermisch nicht vorbehandelte oder lediglich getrocknete Anionenaustauscherharze bzw. diese enthaltende Gemische. Obwohl sich in diesem Fall Verbindungen mit kleineren Molekülen bilden und die Menge der anzuwendenden reaktiven Verbindungen größer ist, sind die erhaltenen Produkte stabiler als solche, die in eine Matrix ohne reaktive Zusätze eingebettet werden.

Unter Anionenaustauscherharze enthaltende Gemische sind z.B. Anionen-Kationenaustauscherharze, Anionenaustauscherharze enthaltende Schlämme, Gemische von Anionenaustauscherharzen mit Schadstoffen u. dgl. zu verstehen, insbesondere in wässriger, alkalischer Suspension vorliegende Anionenaustauscherharze bzw. diese enthaltende Gemische.

Wird als Grundmasse der Einbettungsmasse Bitumen gewählt, ergibt sich der Vorteil, daß die erhaltenen Produkte plastisch bleiben und bei mechanischer Beanspruchung entstehende Risse von selbst ausheilen.

Weitere Vorteile derartiger Einbettungsmassen sind hohe Beständigkeit gegen radiolytische Zersetzung, die wasserabweisenden Eigenschaften sowie hohe Beständigkeit gegen Auslagung und thermische Zersetzung. Im Gegensatz dazu weisen nur in Kunstharz eingebettete Ionen-austauscherharze lediglich höhere mechanische Festigkeit auf. Als Grundmasse eignen sich insbesondere Erdölbitumen, aber auch natürliche Bitumina, wie Naturasphalt, Montanwachse, Erdpech, Ozokerit und/oder dgl. Die Auswahl der Anteile der einzelnen in der Grundmasse enthaltenen Stoffe hängt unter anderem auch vom Grad der thermischen Vorbehandlung der Anionenaustauscherharze ab.

Es ist vorteilhaft, wenn Anionenaustauscherharze nach einer bei höherer Temperatur vorgenommenen Vorbehandlung eingesetzt werden, als sie für das Einbringen in die Bitumenschmelze angewendet wird, um ein Aufschäumen bzw. Ausgasen der Schmelze zu vermeiden. Sinngemäß sollen die aminreaktiven Verbindungen so ausgewählt werden, daß bei den gewählten Temperaturen eine Reaktion im erforderlichen Umfang stattfindet. Der Zusatz von bitumenlöslichen Epoxidverbindungen und/oder Säureanhydriden und/oder reaktiven Phenolharzen als aminbindende Substanz zu Bitumen bewirkt, daß die Einbettungsmasse nach Amineinbau in das jeweilige Kunstharzgerüst deutlich verfestigt wird. Dabei werden Penetration und Erweichungspunkt der Matrix zu deutlich höheren Werten hin verlagert, wodurch die thermische Belastbarkeit des verfestigten Produktes erheblich verbessert wird.

Eine weitere Strukturstärkung der Matrix kann durch Zusatz von faserigen Zuschlägen erfolgen. Vorteilhafterweise werden hierfür mineralische Fasern, wie z.B. Asbest-, Steinwolle-, oder Glasfasern, oder organische Fasern, wie z.B. Fasern mit Zellulose sowie deren Derivaten, oder Kunststofffasern, wie z.B. mit Polyester, Polyamiden oder

dgl. oder Kohlenstoffasern verwendet. Insbesondere lassen sich für diesen Zweck auch Abfallfasern oder Abfälle aus der Faserproduktion einsetzen.

- 5 Die aminreaktiven Zusatzstoffe werden vorteilhaft in solchen Mengen der Grundmasse beigesetzt, daß deren gegebenenfalls negative Eigenschaften die Eigenschaften der Grundmasse nicht verschlechtern. Deren Menge wird ferner vorteilhaft etwas größer gewählt als sie zur  
10 Aminbindung notwendig ist.

Hinsichtlich ihrer Eigenschaften für Erdlagerung besonders bevorzugt sind Einbettungsmassen, bei welchen die reaktiven aminbindenden Zusatzstoffe in Gesamt-  
15 Mengen von höchstens 50 Gew.-%, vorzugsweise von höchstens 30 Gew.-% jeweils bezogen auf Grundmasse enthalten sind.

Hohe Festigkeit der Massen läßt sich besonders günstig erzielen, wenn, jeweils bezogen auf die Grundmasse, 2 bis  
20 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% Epoxidharze bzw. 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, niedrigmolekulare Epoxidverbindungen, vorzugsweise Glycide, bevorzugt Butylenglykoldiglycidäther, enthalten sind.

25 Weiters hat es sich als wirtschaftlich vorteilhaft erwiesen, wenn, jeweils bezogen auf die Grundmasse, 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, Säureanhydrid, bevorzugt Dodecenylnbernsteinsäurehydrid, bzw. 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, Phenolharz ent-  
30 halten sind.

Die Grundmasse enthält besonders bevorzugt zumindest 50 Gew.-%, insbesondere 75 Gew.-% Bitumen. Auch Bitumen-Basis-Massen mit bis 30 Gew.-%, insbesondere bis 10 Gew.-%

Tallölpech, bezogen auf Bitumen haben sich bewährt.

Vorteilhaft kann es sein, wenn zumindest ein aminre-  
aktiver Zusatzstoff erst in der, gegebenenfalls be-  
5 reits mit anderen reaktiven Zuschlagstoffen versetzten,  
geschmolzenen Grundmasse aus dieser zugesetzten Aus-  
gangsstoffen gebildet wird.

Beim Einbetten selbst geht man bevorzugt so vor, daß  
10 man in die mit höhermolekularen Stoffen bzw. deren Ge-  
mischen, insbesondere Bitumen und/oder Montanwachs und/  
oder Ozokerit und/oder Paraffin und/oder Tallölpech,  
gebildete Grundmasse vor und/oder während und/oder nach  
der Zugabe des einzubettenden, gegebenenfalls wie weiter  
15 oben beschrieben, in alkalischer Form thermisch vor-  
behandelten, Materials reaktive, insbesondere die vor-  
her beschriebenen aminbindenden Zusatzstoffe und ge-  
gebenenfalls die, wie ebenfalls schon genannten, die  
mechanische Struktur der Matrix verstärkenden Zuschlags-  
20 stoffe zusetzt. Vorteilhafte Einbettungstemperaturen  
liegen unter  $280^{\circ}\text{C}$ , insbesondere bei  $120$  bis  $220^{\circ}\text{C}$ , be-  
vorzugt bei  $160$  bis  $220^{\circ}\text{C}$ .

Für die Sedimentation ist es vorteilhaft, wenn die Zu-  
25 mischung der Zusatzstoffe und/oder das Einbringen der  
Anionenaustauscherharze bzw. deren Abbauprodukte bzw.  
der Abbauprodukte der diese enthaltenden Gemische, die  
in fester Form vorliegen, bei vermindertem Druck, vor-  
zugsweise bei  $50 - 300$  mb, insbesondere  $120 - 180$  mb,  
30 absolut, erfolgt.

Eine weitere vorteilhafte Verfahrensausführung besteht  
darin, die gegebenenfalls thermisch abgebauten Ionenaus-  
tauscherharze bzw. die diese enthaltenden Gemische mit

der Grundmasse und den reaktiven Zusätzen, gegebenenfalls unter Zusatz der Zuschläge, vorzugsweise mittels Schneckenextruder, zu extrudieren.

- 5 Im folgenden wird die Erfindung an Hand der Zeichnung beispielhaft beschrieben. Die dort gezeigte Anlage geht von einer bekannten Anlage aus, wie sie für Vakuum-Sedimentation zur Einbettung von getrockneten, bio-schädlichen Abfallprodukten gemäß AT-PS 336.739 und  
10 336.146 eingesetzt wird.

Einem Vertikal-Dünnschichttrockner 2 werden aus einem Behälter 1, gegebenenfalls gemahlene, Anionenaustauscherharze bzw. diese enthaltende Gemische in basischer,  
15 wässriger Form, z.B. als Suspension, zugeführt. Die Austauscher bzw. Gemische sind vorzugsweise mit NaOH versetzt, wobei der pH-Wert mittels einer Überwachungseinrichtung 12 auf 9 - 11 geregelt wird. Ferner mündet eine Zufuhreinrichtung 13 für alkalisches Medium, z.B. NaOH,  
20 in den Behälter 1. Die Austauscher bzw. Gemische werden mit einer Pumpe 14 od. dgl. dem Behälter 1 zugeführt. Über eine Pumpe 15 wird die Suspension in den Trockner 2, vorzugsweise kontinuierlich, eingebracht. Die eingetragenen Substanzen bilden an der Innenwand des Dünnschichttrockners 2  
25 einen dünnen Film, der sehr rasch getrocknet wird. Von einem Motor 18 über eine Welle 17 angetriebene Blätter 16 schaben die getrocknete Masse, die die festen Abbauprodukte der Austauscherharze bzw. der eingesetzten Gemische enthält und diese fallen in eine Schleuse 3 mit  
30 Sperrmechanismus 19. Beim Öffnen der Schleuse 3 gelangt die getrocknete Masse in einen Behälter 6, der in einem Rezipienten 5 angeordnet ist, so daß Behälter 6 ebenfalls unter der Wirkung einer Evakuierereinrichtung 11 steht und eine gute Sedimentation der Trocken-Masse in der im Be-



hälter 6 befindlichen Schmelze der Einbettungsmasse erzielt wird. Auch ein Einrühren der getrockneten Substanzen ist möglich. Die verflüssigte Einbettungsmasse wird dem Behälter 6 von einem Vorratsbehälter 4 über eine Pumpe 20 und eine Mengenmeßeinrichtung zugeführt. Ferner ist ein Behälter 22 vorhanden, von dem über eine Pumpe bzw. Dosiereinrichtung 23 der Grundmasse aminbindenden Zusätze zuführbar sind.

10 Im Behälter kann der getrocknete und abgebaute Austauscher-Rückstand samt enthaltenden Schadstoffen an sich auch lose gesammelt oder in eine erfindungsgemäß vorgesehene Matrix, insbesondere auf Basis von Bitumen mit den Zusätzen, eingebracht werden. Damit ist wahlweise der thermische Abbau, oder der thermische Abbau mit nachfolgender Einbettung in eine entsprechende Matrix, vorteilhafterweise Bitumenmatrix, durchführbar. Die während der Erhitzung im Trockner 2 aus den Harzen freiwerdenden Amine werden mittels Evakuierereinrichtung 11 aus diesen abgesaugt. Im Absaugweg ist ein Staubabscheider 7, aus dem die Rückführung von abgedrehtem Staub in den Behälter 1 über eine Schleuse 21 möglich ist. Nach dem Staubabscheider 7 gelangen die die Amine enthaltenden Gase und/oder Brüden in einen Reaktor 8, der eine wässrige Säurelösung zur Bindung der Amine enthält, deren pH-Wert mit Überwachungs-Einrichtung 28 kontrolliert wird. Reaktor 8 wird vorteilhaft gekühlt. Die gebildeten Reaktionsprodukte können über eine Leitung 24 abgeführt werden. Das Säure-Medium im Reaktor 8 kann z.B. mittels gesteuerter Dosierpumpe auf konstantem Niveau gehalten werden. Die Lösung kann mit Mineralsäuren, z.B. Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, usw. und/oder biologisch abbaubaren organischen Säuren, z.B. Essigsäure, Zitronensäure und/oder Weinsäure beschickt werden und

auf pH-Werte zwischen 0 und 4 mittels pH-Meter 28 und Dosiervorrichtung 29 eingeregelt werden. Für den Reaktor 9 ist in analoger Weise eine Dosiervorrichtung 35, die über ein pH-Meter 30 gesteuert wird, vorgesehen.

5 Aus Reaktor 8 mit Pumpe 11 abgesaugte saure Dämpfe und/oder Gase werden in den weiteren Reaktor 9 geleitet, der, vorzugsweise gekühlt ist und alkalisches Medium enthält. Die Reaktionsprodukte werden über eine Leitung 25 aus dem Reaktor 9 abgeführt. Vom Reaktor 9 geht weiters

10 ein zur Pumpe 11 führender Ast einer Umlauf-Leitung 33 aus, über die Medium aus dem Reaktor 9 als Strahlmedium in die nach dem Ejektorprinzip arbeitende Pumpe 11 gefördert wird. Ausgangsseitig von Pumpe 11 erfolgt eine innige Mischung des Reaktormediums mit den Gasen im

15 zweiten Ast der Leitung 33. Wie im Reaktor 8 wird der pH-Wert des Mediums des Reaktors 9 mit einer Kontroll-Einrichtung 30 überwacht und entsprechend alkalisches Medium nachgeliefert. Aus dem Reaktor 9 können schließlich die gereinigten Gase über einen Filter 10 in die

20 Atmosphäre gelangen. Auf diese Weise werden die bei der Erhitzung entstandenen und von der Saugstrahlpumpe 11 abgesaugten Amine in Gasen und/oder Brüden unschädlich gemacht.

25 Die dargestellte Anlage ist im wesentlichen ein geschlossens System, das während des Betriebes unter Grobvakuum steht. Dünnschichttrockner 2, Schleuse 3, Vorratsbehälter 4, Lagerbehälter 6 bzw. Rezipient 5 sowie die zugehörigen Leitungen 31 für Einbettungsmasse und

30 gegebenenfalls für die Zusätze sind mittels Heizung 32 beheizbar. Die Energiezufuhr kann elektrisch durch Heißdampf oder ein Wärmeträgermedium, das mittels Erhitzer auf die erforderliche Temperatur gebracht und im Kreislauf gepumpt wird, erfolgen. Die übrigen Anlagenteile

sind bevorzugt unbeheizt und ermöglichen so die restlose Kondensation wässriger Anteile und Bindung von Aminschadstoffen aus den Dämpfen und/oder Gasen. Reaktor 8 und/oder Reaktor 9 können mittels Kühleinrichtungen 34  
5 kühlbar sein. Die Reaktoren 8 und/oder 9 können weiters zweistufig ausgebildet sein und jeweils einen vorgeschalteten Kondensator aufweisen, aus dem das Kondensat in das jeweils Reaktorgefäß mit Säure bzw. Lauge geführt werden kann.

10

Im folgenden wird die Erfindung weiters an Hand von Ausführungs-Beispielen näher erläutert; wobei sich die Gew.-%-Angaben auf Einbettungsmasse ohne Zuschläge, wie Fasern od. dgl. beziehen. Unter "Gemisch" werden im folgenden  
15 auch Anionen-Kationenharzgemische mit oder ohne Schadstoffbeladung mit anhaftenden Schlämme usw. verstanden.

Beispiel 1:

300 kg beladenes kugelförmiges Einweg-Ionenaustauscherharz mit annähernd gleichen Anteilen Kationenaustauscher, Lewatit SP 120, und Anionenaustauscher, Lewatit MP 500,  
20 werden nach Suspendierung in 1000 l Wasser in einer Durchlauf-Mühle für Naßmahlung vermahlen, wobei eine Suspension mit Partikeln mit etwa 50 µm gebildet werden. Diese Suspension wird mit 20 - 50 kg konz.techn. Natronlauge  
25 versetzt und die stark alkalische Suspension wird bei einer Durchflußrate von 60 l/h aus einem Sammelbehälter in einen Dünnschichtvertikalrockner eingefördert.

30 Die Heizzone des Trockners wird auf 210 - 220°C erhitzt, das Anlagenvakuum auf 130 - 150 mb eingestellt. Vor Beginn des thermischen Abbauprozesses wird in den Abfallbehälter-Rezipienten ein 200 l l-Stahlblechfaß eingebracht, in dem rund 100 l verflüssigte Einbettungsmasse

gemäß Erfindung mit 170<sup>0</sup>C vorgelegt sind. Die Schmelze enthält 85 kg Normbitumen B15, 10 kg Tallölpech und 5 kg Epoxidharz mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 190 (z.B. Epotuf 37 - 140 der Reichold Chemie AG).

5

Das im Trockner erhitzte, thermisch abgebaute Austauschharz bzw. Gemisch gelangt in die Schmelze der Einbettungsmasse und sedimentiert unter Wirkung der Gravitation, des verminderten Druckes und der Oberflächenkräfte in die Schmelze, die zum Ausreagieren 0,5 h lang auf 170<sup>0</sup>C gehalten wird, wobei jedes einzelne Korn mit einem dichten Belag aus Matrixmaterial überzogen wird. Bei dieser Einbettung werden alle reaktionsfähige Restamine vom Epoxidharz der Einbettungsmasse chemisch gebunden und die entstehenden Molekülkomplexe tragen zur zusätzlichen Verfestigung der Bitumenmatrix bei.

10  
15

Bei den angegebenen Arbeitsbedingungen fallen je nach Beladung des Harzgemisches, rund 100 kg abgebautes Harz an, die in 100 kg Einbettungsmasse vorliegen. Mit der Schleuse am Trockner ist ein kontinuierlicher Ablauf des Gesamtprozesses auch bei Behälterwechsel gewährleistet. Nach Erkalten der beladenen Masse kann diese, da optimal auslaugsicher, einer Langzeitlagerung in einer Deponie zugeführt werden, wobei weder eine Zerstörung der Matrix durch Quellung bei Wassereinbruch noch eine Beeinträchtigung der Deponie-Umluft durch giftige und explosive Amindämpfe auch bei Langzeitlagerung befürchtet werden muß.

20  
25  
30

#### Beispiel 2:

Eine wässrige Suspension mit 20 - 30 Gew.-% gemischten, gebrauchten Ionenaustauscherharzen in Pulverform, z.B.: Powdex-Harz aus gleichen Teilen Kationenaustauscherharz

PCH und Anionenaustauscherharz PAO, wird entsprechend Beispiel 1 mit konzentrierter Natron- oder Kalilauge auf einen pH-Wert von 9 - 11 eingestellt. Anschließend wird die vorbereitete Suspension mit der Dosierpumpe in  
5 einen Dünnschichtrotations-Verdampfer, wie bereits in Beispiel 1 beschrieben, entsprechend der Leistungsfähigkeit des Verdampfers, z.B. in Mengen von 55 - 60 l/h, eingefördert. Die in den Verdampfer eingebrachte Suspension wird bei 190<sup>0</sup>C und 100 mb absolut getrocknet und  
10 dabei werden die Austauscher thermisch abgebaut. Die flüchtigen Abbauprodukte werden mittels Gaswäsche gemäß Beispiel 1 gebunden, Brüden gegebenenfalls in einem eigenen Kondensator kondensiert. Die getrockneten, erhitzten Harzabbauprodukte samt weiteren festen Substanzen  
15 werden in Behältern gesammelt und gegebenenfalls nach einer Zwischenlagerung, in eine Einbettungsschmelze mit 92 Gew.-% Normbitumen B40 und 8 Gew.-% Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid bei 170<sup>0</sup>C eingebettet. Dabei werden im Harzabbauprodukt enthaltene reaktive Restamine vom  
20 Säureanhydrid in der Matrix gebunden.

Der reaktionsfähige Zusatzstoff, in diesem Fall das Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid, kann auch direkt in der Einbettung aus diesen zugesetzten Ausgangsstoffen ge-  
25 bildet werden. So kann man z.B. der Grundmasse oder auch einer Einbettungsmasse eine entsprechende Menge von Dodecenylnbernsteinsäure zusetzen und durch Erhitzen und gegebenenfalls Anwendung von Unterdruck Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid durch Wasserentzug in der Schmelze  
30 bilden.

Beispiel 3:

Gebrauchtes Ionenaustauscherharz wird aus einer kommerziellen Filteranlage mit Wasser rückgespült und gemeinsam mit der Rückspüllösung mit Lauge in ein stark alkalisches Gemisch überführt. Nach Abtrennen der Hauptmenge des Wassers, z.B. durch Zentrifugieren, wird das nasse Ionenaustauscherharz mit dem anhaftenden Hydroxidschlamm in einen Drehrohrofens, beispielsweise mit einem Unterdruckförderer, eindosiert und entsprechend Beispiel 1 bei 260<sup>0</sup>C und 150 mb absolut abgebaut. Die flüchtigen Abbauprodukte, insbesondere die Amine, werden in sauer und alkalisch beschickten Wascheinrichtungen festgehalten.

15 a) Das abgebaute Ionenaustauscherharz samt weiteren Reaktionsprodukten wird in ein vorgelegtes, aufgeschmolzenes Gemisch mit 91,5 Gew.-% Normbitumen B40, 8 Gew.-% Epoxidharz (Epoxid-Äquivalentgewicht ca. 350, z.B. Shell Epon 864) und 0,5 Gew.-% Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid bei 20 190<sup>0</sup>C und 180 mb absolut eingesedimentiert; reaktive Restamine werden von den Zusätzen gebunden.

b) Wenn keine nennenswerten Anteile Kondensat bei Erhitzung mehr anfallen, läßt man bis unterhalb 190<sup>0</sup>C abkühlen und überführt anschließend die thermisch abgebaute Masse der Harze, in eine Bitumenschmelze mit 25 96 Gew.-% Normbitumen B15 und 4 Gew.-% Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid. Die Einbringung kann mittels langsam laufendem Rührwerk erfolgen. Nach erfolgter Einbringung läßt man bei etwa 190<sup>0</sup>C das Gemisch bei 180 mb 30 absolut etwa eine Stunde reagieren, wobei die Restamine gebunden werden. Fasern können dem Austauscherharz vor dessen Einsatz in den Drehtrockner und/oder nach dessen Abbau im Trockner und/oder der Bitumengrundmasse und/

oder der Einbettmasse vor oder nach der Einbringung der Ionenaustauscherharze zugesetzt werden. Die Menge der zugesetzten Fasern beträgt bis zu etwa 15 Gew.-%.

5 Beispiel 4:

420 l eines Verdampferkonzentrates, ähnlich dem, wie es nach der Abwasserdestillation bei Druckwasser-Kernkraftwerken anfällt, mit 40 kg Natriumborate, 6 kg Trinatriumphosphat, 19 kg Natriumsulfat, 3 kg Eisen-III-Hydroxid,  
10 6 kg Kieselgur und 52 kg gebrauchtem Ionenaustauschergemisch in Kugel- und Pulverform werden mit Baustoff-Kalk auf eine Basizität von ca. pH = 10 eingestellt. Anschließend wird das Gemisch in einer Durchlaufmühle so behandelt, daß insbesondere die Ionenaustauscherteilchen auf Korn-  
15 größen von unter 50  $\mu\text{m}$  zerkleinert werden. Die dickflüssige Suspension wird mit einer Dosierpumpe entsprechend der Verdampferleistung mit 60 l/h einem Dünnschicht-Trockner mit 210<sup>0</sup>C bei 160 mb absolut zudosiert. Dabei werden die Feststoffe getrocknet, das Ionenaustauscherharz wird ab-  
20 gebaut und die flüchtigen Abbauprodukte werden in der Anlage entsprechend Beispiel 1 festgehalten. Das getrocknete, mit dem abgebauten Ionenaustauscherharz vermischte Produkt wird direkt in eine vorgelegte Einbettungsschmelze mit 89 Gew.-% Normbitumen B80, 9 % bitumenlöslichem Epo-  
25 xidharz (Epoxid-Äquivalentgewicht von etwa 190, Epon 828, Shell AG) und 2 Gew.-% Butylenlykoldiglycidäther mit 120<sup>0</sup>C eingebracht, wobei restliche reaktive Amine fixiert werden.

Beispiel 5:

30 Entsprechend den Beispielen 1 und 2 wird ein Pulverharzgemenge mit Kationen- und Anionenaustauscherharz (Powdex PCH und Powdex PAO) thermisch abgebaut und zwischengelagert. 45 kg dieses abgebauten Harzgemenges werden kontinuierlich über eine Dosiervorrichtung in eine in einem

100 l-Stahlfaß vorgelegte Einbettungsmasse mit aus  
45 kg bei 70 - 80°C aufgeschmolzenem Phenolharz (Via-  
phen PA 101, Fa. Vianova) und 10 kg Epoxidharz (Epotuf  
37 - 140) erhaltenem Kunstharz eingerührt, wonach zur  
5 Ausreaktion Erhitzung der Masse auf etwa 100 - 110°C  
für 1 h erfolgt. Die reaktiven Restamine des Austausch-  
harzes werden in der Matrix fixiert, die nach Abkühlung  
und Aushärtung äußerst formbeständig, thermisch belast-  
bar und auslaugbeständig ist.

10

Beispiel 6:

Ein Gemenge aus verbrauchten kugelförmigen Ionenaus-  
tauscherharzen (Lewatit SP 120, Lewatit MP 500), das  
entsprechend Beispiel 1 abgebaut und danach entsprechend  
15 Beispiel 2 zwischengelagert wurde, wird in eine Bitumen-  
Kunstharzmatrix folgendermaßen eingebettet:

In einem 200 l-Stahlfaß werden 50 kg Normbitumen B 200  
(Erweichungspunkt: ca. 40°C) auf 80°C erwärmt. In die  
20 Schmelze werden 50 kg bitumenlösliches Phenolharz (Via-  
phen PA 101, Fa. Vianova) in Portionen eingebracht und  
aufgeschmolzen bzw. gelöst. 78 kg des thermisch abge-  
bauten Ionenaustauscherharzgemenges werden mit 10 kg  
Epoxid-Pulver (Araldit AT 1, Ciba/Geigy) innig vermischt.  
25 Die Mischung wird in die Bitumen-Phenolharz-Schmelze  
unter Rühren zudosiert, die bei 110°C 2 h lang erwärmt  
wird und dabei ausreagiert, wobei restliche reaktive  
Amine des Austauscherharzes durch das Epoxidharz in der  
Matrix abgebunden werden.

30

Nach dem Erkalten hat das Produkt ähnliche Eigenschaften  
wie das gemäß Beispiel 5 erhaltene; die Belastbarkeit  
gegen Bruch ist infolge gesteigerter Zähigkeit der Matrix  
erhöht.



Beispiel 7:

200 kg verbrauchtes Ionenaustauscherharz in Pulverform (Powdex PCH und Powdex PAO) werden entsprechend Beispiel 1 bzw. 2 thermisch abgebaut und, ohne daß das Abbauprodukt der Anlage entnommen wird, wird dieses bei herrschendem Anlagen-Druck von etwa 160 mb absolut bei 170 - 180°C in eine in einem 200 l-Behälter vorgelegte Matrixschmelze unter Sedimentation eingebettet, wobei die reaktiven Amine gebunden werden. Die Matrixschmelze enthält ein  
10 Gemisch mit 60 kg Rohmontanwachs und 60 kg Paraffin (Erstarrungspunkt 54 - 56°C), dem als aminbindende Substanz 10 kg Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid zugemischt sind. Nachdem die eingebrachten etwa 70 kg Abbauprodukte im Lagerbehälter einsedimentiert sind, wird nach Fluten des  
15 Rezipienten auf Normaldruck der Behälter mit dem Einbettungs-Produkt der Anlage entnommen. Nach dem Erstarren ist die Masse ebenfalls homogen, auslaugbeständig und formstabil.

20 Beispiel 8:

Ein Pulverharzgemenge aus Kationenaustauscherharz und Anionenaustauscherharz (Powdex PCH und Powdex PAO) wird in einer Trockenkammer bei 120°C getrocknet und zwischengelagert. 90 kg dieses abgebauten Harzgemenges werden  
25 kontinuierlich über eine Dosiervorrichtung in eine in einem 200 l-Blechfaß vorgelegte Einbettungsmasse mit 90 kg Normbitumen B200, 10 kg Phenolharz (Viaphen PA101 der Fa. Vianova) und 5 kg Epoxidharz (Epotuf 37-140 der Reichhold Chemie AG) und einer Temperatur von 80 bis 90°C  
30 eingerührt. Danach wird das Gemisch 1 h lang auf 100 - 110°C erhitzt. Die enthaltene Masse ist ebenfalls sehr formbeständig, thermisch belastbar und auslaugbeständig.

Beispiel 9:

Ein Ionenaustauscherharzgemisch unbekannter Provenienz, beladen mit teilweise flüchtigen Schadstoffen, wie Hg- und Se-Ionen, wird in einem Schaufelmischer bei 80<sup>0</sup>C  
5 behandelt. Sodann wird eine Einbettungsmasse von 70<sup>0</sup>C mit 57 Gew.-% Normbitumen B80, 30 Gew.-% Rohmontanwachs, 11 Gew.-% Epoxidharz (Shell Epon 828) und 2 Gew.-% Butylenglykoldiglycidäther, zugesetzt, wobei eine dickflüssige breiige Masse gebildet wird. Es wird 1 h lang  
10 bei 70<sup>0</sup>C weiter gemischt, wobei flüchtige reaktionsfähige Amine gebunden werden, wonach das Gemisch in Fässer abgefüllt wird. Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften können, Zuschlagstoffe, wie in Beispiel 3 angeführt, zugesetzt werden.

15

Die gemäß Beispielen 1 bis 4 und 7 bis 9 hergestellten Produkte können nach Belüftung der Anlage entnommen werden, und stellen nach Abkühlung genau so wie die durch Einrühren, Beispiel 5 und 6, hergestellten Produkte einen  
20 stabilen weitgehend auslaugbeständigen, nicht gasenden, homogenen Block dar. Wird ein derartiger Block mechanisch gespalten, so zeigt die Bruchfläche ein vollkommen homogenes Bild und es ist keinerlei Geruchsbelästigung durch flüchtige Amine feststellbar.

25

Die derartig erhaltenen Produkte bzw. Massen sind für eine Langzeitlagerung hervorragend geeignet und können auch zu einem späteren Zeitpunkt, bei Bedarf, einer Wiedergewinnung darin enthaltener Schadstoffe zugeführt  
30 werden.

## P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zur Überführung von insbesondere Schad-  
stoffe enthaltenden Anionenaustauscherharzen bzw. diese  
enthaltenden Gemischen unter Wärmebehandlung in einem  
umweltfreundlich lagerbaren Zustand, dadurch gekenn-  
5 zeichnet, daß die Anionenaustauscherharze bzw. diese ent-  
haltende Gemische in Gegenwart von bzw. im Kontakt mit  
Wasser und einer alkalisch reagierenden Substanz, vor-  
zugsweise bei pH-Werten von mindestens 9, und bevorzugt  
in dünner Schicht, zumindest bis zu beginnender Zer-  
10 setzung der Anionenaustauscher erhitzt werden und die  
dabei gebildete, im wesentlichen trockene Masse in einen  
für Zwischen- und/oder Endlagerung vorgesehenen, vorzugs-  
weise eine Einbettungsmasse enthaltenden, Behälter abge-  
füllt werden.  
15
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Anionenaustauscher bzw. diese enthaltende Ge-  
mische rasch, vorzugsweise in weniger als 5 min, bevorzugt  
in weniger als 2 min, insbesondere in weniger als 40 s.  
20 auf eine Temperatur unter  $280^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  
 $110$  und  $270^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt zwischen  $140$  und  $250^{\circ}\text{C}$ , insbe-  
sondere auf etwa  $210^{\circ}\text{C}$ , erhitzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-  
25 zeichnet, daß die Erhitzung und gegebenenfalls die Ab-  
füllung in den Behälter und die Einbettung bei unterhalb des Um-  
gebungsgasdruckes liegendem Druck, vorzugsweise bei 50 - 300 mb,  
insbesondere bei 120 - 180 mb, absolut vorgenommen wird.
- 30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch  
gekennzeichnet, daß die gebildete im wesentlichen trockene Masse  
in eine verflüssigte hochmolekulare organische Einbettungsmasse

mit mindestens ein(e) aminhärtendes Polymer und/oder andere aminbindende organische Verbindung enthaltendem Bitumen und/oder Tallölpech und/oder Paraffinen und/oder im wesentlichen nichtaminhärtendem Polymer eingebracht, vorzugsweise unter Wirkung ihres Eigengewichtes, sedimentativ einsinken gelassen, wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die gebildete im wesentlichen trockene Masse in eine verflüssigte Einbettungsmasse, vorzugsweise eine Bitumenschmelze, eingebracht wird, deren Temperatur geringer als jene bei Erhitzung der Anionenaustauscher bzw. diese enthaltenden Gemische, insbesondere auf 120 bis 210°C, vorzugsweise auf 160 bis 190°C gehalten wird, und daß gegebenenfalls nach erfolgter Einbettung die Einbettungsmasse auf eine Temperatur gebracht wird, die höher ist als die Einbettungstemperatur.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Erhitzung der Anionenaustauscherharze bzw. der diese enthaltenden Gemische freiwerdenden Amine bzw. die diese enthaltenden Brüden, vorzugsweise bei unterhalb des Umgebungsdruckes liegendem Druck mit einer, vorzugsweise einen pH-Wert von höchstens 4 aufweisenden, wässrigen Lösung mindestens einer Säure, die gegebenenfalls zumindest teilweise eine Säure ist, deren Amine Salze biologisch abbaubar sind, vorzugsweise mit Zitronensäure und/oder Weinsäure und/oder Essigsäure, in Kontakt gebracht, vorzugsweise durch diese durchgeleitet, werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die nach Inkontaktbringen der Amine bzw. der diese enthaltenden Brüden mit der Lösung zumindest einer

Säure anfallenden Gase und/oder Dämpfe anschließend mit einer alkalischen Lösung in Kontakt gebracht werden.

8. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach  
5 einem der Ansprüche 1 bis 7, mit einer Erhitzungseinrichtung und einer Einrichtung zur bei unterhalb des Umgebungsgasdruckes liegenden Druck erfolgenden Absaugung von Gasen und/oder Dämpfen aus der Erhitzungseinrichtung, wobei die Erhitzungseinrichtung mit mindestens einer Ein-  
10 richtung zur Abscheidung von dort gebildeten Gasen und/oder Dämpfen verbunden ist, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Erhitzungseinrichtung (2) und Absaugeinrichtung (11) ein von bei Erhitzung von Anionenaustauschern bzw. diese enthaltenden Gemischen freigesetzte Amine enthaltenden  
15 Gasen bzw. Dämpfen durchströmbarer Reaktor (8), mit einer, bevorzugt wässrigen, Lösung einer, vorzugsweise biologisch abbaubaren, Säure angeordnet ist.

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,  
20 daß der Absaug-Einrichtung (11) ein weiterer, von den abgesaugten Gasen bzw. Dämpfen durchströmbarer Reaktor (9) mit alkalisch reagierendem flüssigen Medium vor- oder nachgeschaltet ist, wobei die Absaugeinrichtung (11) bevorzugt eine mit einem Strahl von dem Reaktor (9) entnommenen Medium be-  
25 schichtete Ejektorpumpen ist.

10. Verflüssigbare Einbettungsmasse mit Bitumen und/oder Paraffin und/oder Tallölpech als Grundmasse sowie gegebenenfalls Zuschlagstoffen, zur Einbettung von insbe-  
30 sondere Schadstoffe, enthaltenden, aminhaltigen, vorzugsweise freie reaktionsfähige Amine enthaltenden, und/oder freisetzenden Anionenaustauscherharzen bzw. diese und/oder deren Zersetzungsprodukte enthaltenden Gemischen, insbesondere zur Verwendung in Verfahren und/oder Vor-

richtung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in der Bitumen und/oder Paraffin und/oder Tallölpech, bevorzugt Bitumen, enthaltenden Grundmasse der Einbettungsmasse, mindestens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 2 Gew.-% reaktive, aminbindende Zusatzstoffe, vorzugsweise Epoxidverbindungen, insbesondere Glycide und/oder Epoxidharze, und/oder, vorzugsweise organische, Säureanhydride, insbesondere Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid, und/oder reaktive Phenolharze, vorzugsweise gelöst, enthalten sind.

11. Verflüssigbare Einbettungsmasse nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktiven aminbindenden Zusatzstoffe in Gesamt-Mengen von höchstens 50 Gew.-%, vorzugsweise von höchstens 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf Grundmasse enthalten sind.

12. Verflüssigbare Einbettungsmasse nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß, jeweils bezogen auf Grundmasse, 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, Epoxidharze bzw. 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, niedrigmolekulare Epoxidverbindungen, vorzugsweise Glycide, bevorzugt Butylenglykoldiglycidäther, enthalten sind.

25

13. Verflüssigbare Einbettungsmasse nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß, jeweils bezogen auf Grundmasse, 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, Säureanhydrid, bevorzugt Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid, enthalten sind.

14. Verflüssigbare Einbettungsmasse nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß jeweils bezogen auf Grundmasse 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, Phenolharz enthalten sind

