

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **239203**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **434126**

(22) Data zgłoszenia: **29.05.2020**

(51) Int.Cl.

B09B 3/00 (2006.01)

B65F 5/00 (2006.01)

A62D 3/33 (2007.01)

A62D 101/24 (2007.01)

(54)

Sposób stabilizacji przemysłowych odpadów niebezpiecznych

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

14.12.2020 BUP 26/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

15.11.2021 WUP 33/21

(73) Uprawniony z patentu:

**GŁÓWNY INSTYTUT GÓRNICTWA,
Katowice, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MARCIN GŁODNIOK, Mysłowice, PL
ALEKSANDRA ZGÓRSKA, Mikołów, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Magdalena Filipek-Marzec

PL 239203 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób stabilizacji przemysłowych odpadów niebezpiecznych, zwłaszcza odpadów niebezpiecznych oraz innych niż niebezpieczne.

Znany jest z polskiego zgłoszenia P.410886 sposób unieszkodliwiania materiałów odpadowych, zwłaszcza niebezpiecznych, w którym materiał odpadowy poddaje się zestalaniu i stabilizacji. Polega on na tym, że podsuszony materiał odpadowy miesza się do uzyskania jednorodnej mieszaniny z suchą kompozycją składającą się ze smektytu i/lub haloizytu w ilości od 5 do 45% wag., perlitu, korzystnie ekspandowanego w ilości od 5 do 45% wag., pucolany i/lub cementu wolnowiążącego w ilości od 7 do 45% wag. oraz suchego krzemianu metali alkalicznych, korzystnie sodu i/lub potasu w ilości od 5 do 15% wag., przy czym ilość użytej kompozycji wynosi od 5 do 25% wag. w stosunku do całości odpadów, a następnie do mieszaniny dodaje się wody, mieszając do uzyskania półpłynnej konsystencji, po czym w znany sposób mieszaninę dostarcza się na przeznaczone miejsce i pozostawia do zestalania. W odmianie wynalazku do wilgotnego lub o konsystencji płynnej materiału odpadowego, kolejno podaje się i każdorazowo miesza poszczególne składniki kompozycji o składzie jak wyżej, a następnie ewentualnie do mieszaniny dodaje się wody do uzyskania półpłynnej konsystencji, po czym w znany sposób mieszaninę dostarcza się na przeznaczone miejsce i pozostawia do zestalania.

Znane są z dokumentu: PL192267 kompozycja, sposób obróbki materiałów odpadowych oraz zastosowanie tej kompozycji do obróbki materiałów odpadowych jak również materiałów odpadowych poddawanych obróbce za pomocą tej kompozycji. Kompozycja do obróbki materiałów odpadowych zawiera: (a) co najmniej jedną sól cynkową nasyconego lub nienasyconego alifatycznego lub aromatycznego kwasu karboksylowego, (b) co najmniej jedną sól wapniową nasyconego lub nienasyconego, alifatycznego lub aromatycznego kwasu karboksylowego, (c) co najmniej jeden środek o działaniu hydrofobowym, (d) co najmniej jeden aminoalkohol oraz (e) NH_3 .

Znany jest z dokumentu PL203271 sposób likwidacji odpadów niebezpiecznych zawierających metale ciężkie, takie jak kadm, ołów, cynk, miedź, żelazo, chrom, kobalt, nikiel i inne, przy czym odpady miesza się z materiałami z właściwościami pucolanowymi i buforującymi, w wyniku czego powstaje materiał nierozpuszczalny, w którym metale ciężkie są chemicznie i fizycznie związane w formie nierozpuszczalnych hydroksydów.

Zestalanie odpadów niebezpiecznych oraz innych niż niebezpieczne za pomocą spoiw hydraulicznych jest jedną z najczęściej stosowanych technik w przypadku przetwarzania i ostatecznego usuwania odpadów niebezpiecznych i odpadów promieniotwórczych niskiego poziomu. Technika ta jest powszechnie nazywana solidyfikacją. Zestalanie i stabilizacja odpadów to proces, w którym zatrzymujemy wszystkie odpady płynne i zanieczyszczenia w stałym bloku (zestalonej masie), z którego jony metali ciężkich nie przedostają się poprzez wymywanie do wód gruntowych lub środowiska gruntowo-wodnego. Proces może obejmować wykorzystanie substancji takich jak cement, asfalt lub inne spoiwa w tym polimerowe. Obecnie technologia stabilizacji / zestalania odpadów na bazie cementu jest szeroko stosowana na całym świecie od 60 lat i stała się ekonomicznym podejściem do unieruchomienia toksycznych i szkodliwych metali ciężkich w odpadach poprzez utrwalanie w produktach hydratacji, które zostały utworzone przez reakcję chemiczną między cementem a wodą. Zalety stabilizacji odpadów na bazie cementu to prosta obsługa procesu i niskie koszty przetwarzania, ale także znacząca korzyść środowiskowa polegająca na zmniejszeniu przesiąkania jonów metali ciężkich ze składowiska odpadów niebezpiecznych lub innych niż niebezpieczne do środowiska, tak aby spełnić normy dotyczące wymywalności metali. Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (EPA) uznała metodę zestalania jako najlepszy sposób radzenia sobie z trującymi i szkodliwymi odpadami na świecie.

Utylizacja odpadów stałych jest poważnym problemem na całym świecie. Zapotrzebowanie na recykling i wykorzystanie tych materiałów odpadowych rośnie na całym świecie, szczególnie w budownictwie. Wykorzystywanie materiałów i odpadów z recyklingu w budownictwie staje się coraz bardziej popularne z powodu niedoborów naturalnych zasobów mineralnych i rosnących kosztów utylizacji odpadów. Jednak wraz ze wzrostem wykorzystania odpadów w zastosowaniach inżynierskich konieczne jest dalsze rozwijanie technologii ze szczególnym naciskiem na jakość powstających produktów w wyniku zestalania odpadów. Jedną z możliwości jest zastosowanie nowych rodzajów spoiwa do procesu zestalania odpadów, a w szczególności żywic syntetycznych wykorzystywanych do produkcji betonu polimerowego.

Beton polimerowy to materiał kompozytowy, w którym do łączenia kruszyw stosuje się zamiast cementu portlandzkiego materiały polimerowe, tj. żywice termoutwardzalne lub chemoutwardzalne. Zwiększona wytrzymałość mechaniczna i odporność chemiczna to podstawowe zalety polimerobetonu w porównaniu ze zwykłym betonem cementowym. Chociaż trzy do pięciu razy mocniejszy niż konwencjonalny beton, beton polimerowy jest stosunkowo kruchy co ograniczyło jego przydatność do zastosowań nośnych.

Proces stabilizacji i odzyskiwania niebezpiecznych odpadów przemysłowych w betonie polimerowym jest szczególnie odpowiedni do stabilizacji odpadów zawierających metale ciężkie, takie jak ołów, kadm, chrom, nikiel, bar, cynk, miedź, wapń, żelazo, arsen, mangan, glin, magnez oraz popioły ze spalarni odpadów lub obiektów energetycznych. Zestawianie odpadów, szczególnie niebezpiecznych zawierających metale ciężkie, polega na tworzeniu z żywicami syntetycznymi szczelnych struktur zatrzymujących związki metali w masie nierozpuszczalnej w wodzie.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu stabilizacji i przekształcania odpadów niebezpiecznych, zwłaszcza odpadów niebezpiecznych oraz innych niż niebezpieczne poprzez zastosowanie żywic syntetycznych oraz strukturyzujących mieszanek mikrowłókien do zestawiania suchych lub wysuszonych odpadów niebezpiecznych w celu ich stabilizacji i dalszego wykorzystania bądź bezpiecznego składowania oraz tworzenia elementów prefabrykowanych do zastosowań budowlanych.

Istotą wynalazku sposób stabilizacji przemysłowych odpadów z grupy niebezpiecznych, zawierających wysokie stężenia metali ciężkich od 1000 do 10000 ppm i o uziarnieniu nie większym niż 30 mm, który charakteryzuje się tym, że odpady miesza się w mieszalniku korzystnie w czasie od 30 do 60 s, najkorzystniej 60, następnie dodaje włókna celulozowe w ilości 0,1 do 5%, korzystnie 0,5% wagowo i żywicę z utwardzaczem w ilości 1 do 8%, korzystnie 3% wagowo, a następnie miesza w czasie od 30 do 90 s, korzystnie 60 s, a następnie masa ustabilizowanych odpadów jest odbierana i suszona. Korzystnie mieszanie prowadzi się w mieszalniku przeciwbieżnym. Korzystnie po etapie suszenia masę formuje się w bloki, korzystnie o nieregularnym lub regularnym kształcie, a najkorzystniej w sześciiany. Korzystnie odpady przed procesem mieszania poddaje się osuszaniu aż do osiągnięcia suchej masy min. 90%. Korzystnie żywica jest żywicą polimerową lub epoksydową, a utwardzacz to nadtlenek dibenzolowy. Korzystnie dodaje się preparat wapniowy zawierający: 29–70% NaOH, 29–70% Na₂S i 1–10% CaCO₃. Korzystnie preparat zawiera 5–10% CuSO₄. Korzystnie preparat zawiera 10–30% CaSO₄. Korzystnie preparat wapniowy dodaje się z włóknami celulozowymi lub po pierwszym mieszaniu. Korzystnie włókna celulozowe są włóknami z przeróbki materiałów bogatych w celulozę, korzystnie z drewna lub makulatury, lub drewna odpadowego. Korzystnie mieszanie po dodaniu włókien poddaje się mieszaniu korzystnie w czasie od 3 do 15 s.

Na podstawie niniejszego wynalazku sposób stosuje się do odpadów lub ich mieszanin przedstawionych w poniższej tabeli.

L.p.	Kod odpadu	Nazwa odpadu
1	01 03 04*	Odpady z przeróbki rud siarczkowych powodujące samoczynne zakwaszenie środowiska w czasie składowania
2	01 03 05*	Inne odpady poprzemysłowe zawierające substancje niebezpieczne (z wyłączeniem 01 03 08)
3	01 03 07*	Inne odpady zawierające substancje niebezpieczne z fizycznej i chemicznej przeróbki rud metali
4	01 03 80*	Odpady z flotacyjnego wzbogacania rud metali nieżelaznych zawierające substancje niebezpieczne
5	01 04 07*	Odpady zawierające niebezpieczne substancje z fizycznej i chemicznej przeróbki kopalin innych niż rudy metali
6	01 04 82*	Odpady z flotacyjnego wzbogacania rud siarczkowych zawierające substancje niebezpieczne
7	04 02 19*	Odpady z zakładowych oczyszczalni ścieków zawierające substancje niebezpieczne
8	05 01 15*	Zużyte naturalne materiały filtracyjne (np. gliny, ropy)
9	06 03 15*	Tlenki metali zawierające metale ciężkie
10	06 04 03*	Odpady zawierające arsen
11	06 04 04*	Odpady zawierające rtęć

12	06 04 05*	Odpady zawierające inne metale ciężkie
13	06 05 02*	Osady z zakładowych oczyszczalni ścieków zawierające substancje niebezpieczne
14	06 06 02*	Odpady zawierające niebezpieczne siarczki
15	06 07 02*	Węgiel aktywny z produkcji chloru
16	06 07 03*	Odpady siarczanu baru zawierające rtęć
17	06 09 03*	Poreakcyjne odpady związków wapnia zawierające lub zanieczyszczone substancjami niebezpiecznymi
18	06 10 02*	Odpady zawierające substancje niebezpieczne
19	06 13 02*	Zużyty węgiel aktywny (z wyłączeniem 06 07 02)
20	06 13 05*	Sadza zawierająca lub zanieczyszczona substancjami niebezpiecznymi
21	07 01 11*	Osady z zakładowych oczyszczalni ścieków zawierające substancje niebezpieczne
22	07 01 80	Wapno pokarbidowe niezawierające substancji niebezpiecznych (inne niż wymienione w 07 01 08)
23	07 02 11*	Osady z zakładowych oczyszczalni ścieków zawierające substancje niebezpieczne
24	07 03 11*	Osady z zakładowych oczyszczalni ścieków zawierające substancje niebezpieczne
25	07 04 11*	Osady z zakładowych oczyszczalni ścieków zawierające substancje niebezpieczne
26	07 04 13*	Odpady stałe zawierające substancje niebezpieczne
27	07 05 11*	Osady z zakładowych oczyszczalni ścieków zawierające substancje niebezpieczne
28	07 06 11*	Osady z zakładowych oczyszczalni ścieków zawierające substancje niebezpieczne
29	07 07 11*	Osady z zakładowych oczyszczalni ścieków zawierające substancje niebezpieczne
30	07 07 12*	Osady z zakładowych oczyszczalni ścieków inne niż wymienione w 07 07 11
31	10 01 01	Żużle, popioły paleniskowe i pyły z kotłów (z wyłączeniem pyłów wymienionych w 10 01 04)

32	10 01 02	Popioły lotne z węgla
33	10 01 04*	Popioły lotne i pyły z kotłów z paliw płynnych
34	10 01 13*	Popioły lotne z emulgowanych węglowodorów stosowanych jako paliwo
35	10 01 14*	Popioły paleniskowe, żużle i pyły z kotłów ze współspalania zawierające substancje niebezpieczne
36	10 01 15	Popioły paleniskowe, żużle i pyły z kotłów ze współspalania inne niż wymienione w 10 01 14
37	10 01 16*	Popioły lotne ze współspalania zawierające substancje niebezpieczne
38	10 01 17	Popioły lotne ze współspalania inne niż w 10 01 16
39	10 01 18*	Odpady z oczyszczania gazów odlotowych zawierające substancje niebezpieczne
40	10 01 19	Odpady z oczyszczania gazów odlotowych inne niż wymienione w 10 01 05, 10 01 07 i 10 01 18
41	10 01 20*	Osady z zakładowych oczyszczalni ścieków zawierające substancje niebezpieczne
42	10 01 22*	Uwodnione szlamy z czyszczenia kotłów zawierające substancje niebezpieczne
43	10 01 80	Mieszanki popiołowo-żużłowe z mokrego odprowadzania odpadów paleniskowych
44	10 01 82	Mieszaniny popiołów lotnych i odpadów stałych z wapniowych metod odsiarczania gazów odlotowych (metody suche i półsuche odsiarczania spalin oraz spalanie w złożu fluidalnym)
45	10 02 07*	Odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych zawierające substancje niebezpieczne
46	10 02 13*	Szlamy i osady pofiltracyjne z oczyszczania gazów odlotowych zawierające substancje niebezpieczne
47	10 03 04*	Żużle z produkcji pierwotnej
48	10 03 08*	Słone żużle z produkcji wtórnej
49	10 03 09*	Czarne kożuchy żużłowe z produkcji wtórnej
50	10 03 19*	Pyły z gazów odlotowych zawierające substancje niebezpieczne

51	10 03 21*	Inne cząstki stałe i pyły (łącznie z pyłami z młynów kulowych) zawierające substancje niebezpieczne
52	10 03 23*	Odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych zawierające substancje niebezpieczne
53	10 03 25*	Szlamy i osady pofiltracyjne z oczyszczania gazów odlotowych zawierające substancje niebezpieczne
54	10 04 01*	Żużle z produkcji pierwotnej i wtórnej
55	10 04 02*	Zgary z produkcji pierwotnej i wtórnej
56	10 04 03*	Wapno zawierające związki arsenu (arsenian wapniowy)
57	10 04 04*	Pyły z gazów odlotowych
58	10 04 05*	Inne cząstki i pyły
59	10 04 06*	Odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych
60	10 04 07*	Szlamy i osady pofiltracyjne z oczyszczania gazów odlotowych
61	10 05 03*	Pyły z gazów odlotowych
62	10 05 05*	Odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych
63	10 05 06*	Szlamy i osady pofiltracyjne z oczyszczania gazów odlotowych
64	10 06 03*	Pyły z gazów odlotowych
65	10 06 06*	Odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych
66	10 06 07*	Szlamy i osady pofiltracyjne z oczyszczania gazów odlotowych
67	10 08 08*	Słone żużle z produkcji pierwotnej i wtórnej
68	10 08 15*	Pyły z gazów odlotowych zawierające substancje niebezpieczne
69	10 08 17*	Szlamy i osady pofiltracyjne z oczyszczania gazów odlotowych zawierające substancje niebezpieczne
70	10 09 05*	Rdzenie i formy odlewnicze przed procesem odlewania zawierające substancje niebezpieczne
71	10 09 07*	Rdzenie i formy odlewnicze po procesie odlewania zawierające substancje niebezpieczne
72	10 09 09*	Pyły z gazów odlotowych zawierające substancje niebezpieczne
73	10 09 11*	Inne cząstki stałe zawierające substancje niebezpieczne
74	10 09 13*	Odpadowe środki wiążące zawierające substancje niebezpieczne

75	10 10 05*	Rdzenie i formy odlewnicze przed procesem odlewania zawierające substancje niebezpieczne
76	10 10 07*	Rdzenie i formy odlewnicze po procesie odlewania zawierające substancje niebezpieczne
77	10 10 09*	Pyły z gazów odlotowych zawierające substancje niebezpieczne
78	10 10 10	Pyły z gazów odlotowych inne niż wymienione w 10 10 09
79	10 10 11*	Inne cząstki stałe zawierające substancje niebezpieczne
80	10 11 13*	Szlamy z polerowania i szlifowania szkła zawierające substancje niebezpieczne
81	10 11 15*	Odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych zawierające substancje niebezpieczne
82	10 11 17*	Szlamy i osady pofiltracyjne z oczyszczania gazów odlotowych zawierające substancje niebezpieczne
83	10 11 19*	Odpady stałe z zakładowych oczyszczalni ścieków zawierające substancje niebezpieczne
84	10 12 09*	Odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych zawierające substancje niebezpieczne
85	10 13 12*	Odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych zawierające substancje niebezpieczne
86	10 14 01*	Odpady z oczyszczania gazów odlotowych zawierające rtęć
87	11 01 08*	Osady i szlamy z fosforanowania
88	11 01 09*	Szlamy i osady pofiltracyjne zawierające substancje niebezpieczne
89	11 01 10	Szlamy i osady pofiltracyjne inne niż wymienione w 11 01 09
90	11 01 11*	Wody popłuczne zawierające substancje niebezpieczne
91	11 01 12	Wody popłuczne inne niż wymienione w 11 01 11
92	11 02 02*	Szlamy z hydrometalurgii cynku (w tym jarozyt i getyt)
93	11 02 05*	Odpady z hydrometalurgii miedzi zawierające substancje niebezpieczne
94	11 02 07*	Inne odpady zawierające substancje niebezpieczne
95	11 05 03*	Odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych
96	11 05 04*	Zużyty topnik

97	12 01 02	Cząstki i pyły żelaza oraz jego stopów
98	12 01 03	Odpady z toczenia i pilowania metali nieżelaznych
99	12 01 14*	Szlamy z obróbki metali zawierające substancje niebezpieczne
100	12 01 15	Szlamy z obróbki metali inne niż wymienione w 12 01 14
101	12 01 16*	Odpady poszlifierskie zawierające substancje niebezpieczne
102	12 01 20*	Zużyte materiały szlifierskie zawierające substancje niebezpieczne
103	12 01 21	Zużyte materiały szlifierskie inne niż wymienione w 12 01 20
104	12 03 01*	Wodne ciecze myjące
105	16 03 03*	Nieorganiczne odpady zawierające substancje niebezpieczne
106	16 03 04	Nieorganiczne odpady inne niż wymienione w 16 03 03, 16 03 80
107	16 08 02*	Zużyte katalizatory zawierające niebezpieczne metale przejściowe lub ich niebezpieczne związki
108	16 10 01*	Uwodnione odpady ciekłe zawierające substancje niebezpieczne
109	16 10 02	Uwodnione odpady ciekłe inne niż wymienione w 16 10 01
110	16 11 01*	Węglowodnyne okładziny piecowe i materiały ogniotrwałe z procesów metalurgicznych zawierające substancje niebezpieczne
111	16 11 03*	Inne okładziny piecowe i materiały ogniotrwałe z procesów metalurgicznych zawierające substancje niebezpieczne
112	16 11 05*	Okładziny piecowe i materiały ogniotrwałe z procesów niemetalurgicznych zawierające substancje niebezpieczne
113	16 81 01*	Odpady wykazujące właściwości niebezpieczne
114	16 82 01*	Odpady wykazujące właściwości niebezpieczne
115	17 01 06*	Zmieszane lub wysegregowane odpady z betonu, gruzu ceglanego, odpadowych materiałów ceramicznych i elementów wyposażenia zawierające substancje niebezpieczne
116	17 02 04*	Odpady drewna, szkła i tworzyw sztucznych zawierające lub zanieczyszczone substancjami niebezpiecznymi (podkłady kolejowe)
117	17 04 09*	Odpady metali zanieczyszczone substancjami niebezpiecznymi
118	17 05 03*	Gleba i ziemia, w tym kamienie, zawierające substancje niebezpieczne (np. PCB)

119	17 05 04	Gleba i ziemia, w tym kamienie, inne niż wymienione w 17 05 03*
120	17 05 05*	Urobek z pogłębiania zawierający lub zanieczyszczony substancjami niebezpiecznymi
121	17 05 06	Urobek z pogłębiania inny niż wymieniony w 17 05 05
122	17 05 07*	Tłuczeń torowy (kruszywo) zawierający substancje niebezpieczne
123	17 05 08	Tłuczeń torowy (kruszywo) inny niż wymieniony w 17 05 07
124	17 08 01*	Materiały konstrukcyjne zawierające gips zanieczyszczone substancjami niebezpiecznymi
125	17 08 02	Materiały budowlane zawierające gips inne niż wymienione w 17 08 01
126	17 09 03*	Inne odpady z budowy, remontów i demontażu (w tym odpady zmieszane) zawierające substancje niebezpieczne
127	19 01 05*	Osady filtracyjne (np. placek filtracyjny) z oczyszczania gazów odlotowych
128	19 01 06*	Szlamy i inne odpady uwodnione z oczyszczania gazów odlotowych
129	19 01 07*	Odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych
130	19 01 11*	Żużle i popioły paleniskowe zawierające substancje niebezpieczne
131	19 01 12	Żużle i popioły paleniskowe inne niż wymienione w 19 01 11
132	19 01 13*	Popioły lotne zawierające substancje niebezpieczne
133	19 01 14	Popioły lotne inne niż wymienione w 19 01 13*
134	19 01 15*	Pyły z kotłów zawierające substancje niebezpieczne
135	19 01 17*	Odpady z pirolizy odpadów zawierające substancje niebezpieczne
136	19 02 05*	Szlamy z fizykochemicznej przeróbki odpadów zawierające substancje niebezpieczne
137	19 02 06	Szlamy z fizykochemicznej przeróbki odpadów inne niż wymienione w 19 02 05
138	19 03 04*	Odpady niebezpieczne częściowo stabilizowane
139	19 03 05	Odpady stabilizowane inne niż wymienione w 19 03 04
140	19 03 06*	Odpady niebezpieczne zestalone
141	19 03 07	Odpady zestalone inne niż wymienione w 19 03 06

142	19 0 01	Zeszkłone odpady
143	19 04 02*	Popioły lotne i inne odpady z oczyszczania gazów odlotowych
144	19 04 03*	Nieczeszkłona faza stała
145	19 08 08*	Odpady z systemów membranowych zawierające metale ciężkie
146	19 08 11*	Szlamy zawierające substancje niebezpieczne z biologicznego oczyszczania ścieków przemysłowych
147	19 08 13*	Szlamy zawierające substancje niebezpieczne z innego niż biologiczne oczyszczania ścieków przemysłowych
148	19 08 14	Szlamy z innego niż biologiczne oczyszczania ścieków przemysłowych inne niż wymienione w 19 08 13
149	19 09 02	Osady z klarowania wody
150	19 09 03	Osady z dekarbonizacji wody
151	19 10 03*	Lekka frakcja i pyły zawierające substancje niebezpieczne
152	19 10 05*	Inne frakcje zawierające substancje niebezpieczne
153	19 11 05*	Osady z zakładowych oczyszczalni ścieków zawierające substancje niebezpieczne
154	19 11 06*	Osady z zakładowych oczyszczalni ścieków inne niż wymienione w 19 11 05
155	19 11 07*	Odpady z oczyszczania gazów odlotowych
156	19 12 06*	Drewno zawierające substancje niebezpieczne
157	19 12 09	Minerały (np. piasek, kamienie)
158	19 12 11*	Inne odpady (w tym zmieszane substancje i przedmioty) z mechanicznej obróbki odpadów zawierające substancje niebezpieczne
159	19 13 01*	Odpady stałe z oczyszczania gleby i ziemi zawierające substancje niebezpieczne
160	19 13 03*	Szlamy z oczyszczania gleby i ziemi zawierające substancje niebezpieczne
161	19 13 05*	Szlamy z oczyszczania wód podziemnych zawierające substancje niebezpieczne
162	19 13 06	Szlamy z oczyszczania wód podziemnych inne niż wymienione w 19 13 05

Technologia stabilizacji i zestalania odpadów niebezpiecznych bazuje na autorskim rozwiązaniu Głównego Instytutu Górnicztwa. Głównym elementem procesu jest pełna homogenizacja mieszanek z reagentami według indywidualnie ustalanych receptur. Jakość receptur mieszanek zależy od energii wprowadzonej do mieszanki w jednostce czasu i stopnia homogenizacji różnych składników mieszanek. W pierwszej fazie procesu mieszania (dzięki stosownie dobranym reagentom, kontrolowanemu pH i temperaturze) dochodzi do przekształcenia związków chemicznych. W drugiej fazie dochodzi do zmiany fizycznej struktury mieszanki poprzez dodawanie odpowiednich spoiw.

W wyniku stosowania technologii stabilizacji i zestalania uzyskujemy znaczne zmniejszenie migracji substancji szkodliwych do środowiska oraz zmniejszenie ich toksyczności. W zależności od zastosowanych reagentów i techniki procesu chodzi tu o stabilizację lub/i solidyfikację. Przebieg procesów chemicznych i fizycznych przedstawiono poniżej.

Proces stabilizacji i odzyskiwania niebezpiecznych odpadów przemysłowych w betonie polimerowym jest szczególnie odpowiedni do stabilizacji odpadów zawierających metale ciężkie, takie jak kadm, chrom, bar, cynk, miedź, wapń, żelazo, nikiel, arsen, mangan, ołów, aluminium, magnez, popioły ze spalarni odpadów. Zestalanie odpadów, szczególnie niebezpiecznych zawierających metale ciężkie, polega na tworzeniu z siarką polimerowych siarczków tych metali nierozpuszczalnych w wodzie.

Migracja zanieczyszczeń z ustabilizowanego materiału jest uniemożliwiana poprzez wiązane zanieczyszczeń podczas zestalania odpadów przy użyciu spoiwa polimerowego, korzystnie żywicy poliestrowej. Migracja metali ciężkich i innych związków toksycznych jest uniemożliwiana dzięki ich związaniu w masie oraz zmniejszeniu przepuszczalności i zwiększeniu gęstości mieszanki.

Kluczowym elementem technologii jest pełna homogenizacja odpadów oraz immobilizacja zanieczyszczeń oparta na chemicznym przekształceniu zestalanego materiału.

Przedmiotowa technologia zakłada pełną homogenizację wsadu przed dalszym procesowaniem w dynamicznym mieszalniku przeciwbieżnym. Przygotowanie wsadu pod stabilizację chemiczną i dalsze zestalanie wymaga pełnej homogenizacji znacznej ilości wsadu z substratami wiążącymi i utwardzającymi (żywica, utwardzacz, mikrowłókna). Aby w pełni zhomogenizować znaczną objętość wsadu z niewielką ilością reagentów niezbędne jest zastosowanie dynamicznego procesu mieszania. Jest to nowatorskie podejście do przetwarzania odpadów, stąd możliwe było zastosowanie innowacyjnych rozwiązań. Istotnym elementem prowadzenia procesu jest wprowadzenie do mieszalnika odpadów suchych lub uprzednio wysuszonych (zawartość suchej masy minimum 90%).

Sposób przemieszczania materiału w mieszalniku i jego konstrukcja umożliwiają jednolite rozrowadzenie nawet milionowej części wagowej dodatku, co gwarantuje intensyfikację reakcji chemicznych niezbędnych do wiązania zanieczyszczeń w postaci nierozpuszczalnych związków. Mieszalnik intensywny umożliwia realizację procesu ujednoladniania wsadu, w trakcie jednej operacji technologicznej, uzyskując mieszaniny o bardzo wysokim stopniu homogeniczności z substancji drobnoziarnistych (np. pyły, szlamy). Narzędzie mieszające może poruszać się ze zróżnicowaną prędkością w szerokim zakresie umożliwia to optymalne dopasowanie ilości energii mieszania do właściwości mieszanych materiałów. Wysoka szybkość obrotowa wirnika może być zastosowana w celu np. produkcji zawieszin o wysokiej zawartości fazy stałej, idealnego rozdrobnienia aglomeratów np. pigmentów i rozproszenia mikrododatków, procesu dyspersji dodatków np. w postaci włókien. Średnich prędkości używa się głównie do wytwarzania mieszanek o wysokim stopniu homogeniczności. Niskie szybkości obrotowe narzędzia mieszającego są stosowane w przypadku specjalnych komponentów np. o niskiej gęstości nasykowej. Mieszanie suchych, drobno- i gruboziarnistych składników mieszanek wymaga energii około 2–3 kW/100 kg, natomiast mieszanie mas wilgotnych, które wymagają intensywności mieszania w zależności od lepkości spoiwa od 3 do 8 kW/100 kg i krótkich czasów mieszania nie przekraczających 30–40 sekund. Podczas homogenizacji mieszanek o konsystencji plastycznej i półplastycznej nakład energii mieszania wynosi 4–15 kW/100 kg. W przedmiotowej technologii konieczne jest zastosowanie mieszalnika dynamicznego przeciwbieżnego przeznaczonego do wykonywania różnych mieszanek z komponentów suchych, półsuchych i wilgotnych (w zależności od rodzaju odpadów). Mieszalnik powinien być wyposażony w przemiennik częstotliwości, który umożliwia płynną regulację prędkości obrotowej w zakresie 600 do 1200 obr./min.

Wynalazek został uwidoczniony w przykładach wykonania, przy czym przykłady nie wyczerpują wszystkich możliwości według wynalazku.

P r z y k ł a d I

Procesowi stabilizacji poddano następujące odpady zawierające wysokie stężenia metali ciężkich, 2000 ppm w przypadku cynku, miedzi, ołowiu i chromu.

19 01 11*	Żużle i popioły paleniskowe zawierające substancje niebezpieczne
19 01 13*	Popioły lotne zawierające substancje niebezpieczne
19 03 05	Odpady stabilizowane inne niż wymienione w 19 03 04
19 01 14	Popioły lotne inne niż wymienione w 19 01 13

W przykładzie odpady mają skład"

- żużle i popioły paleniskowe zawierające następujące substancje

Oznaczenie	Zawartość / Wartość oznaczona
[% wag. (% m/m)]	
sucha masa	100,00
[% wag. (% m/m) s.m.]	
substancja organiczna	<0,10
fosfor ogólny	0,54
węgiel C	0,19
TOC	0,10
siarka S	0,77
siarczany	0,54
chlorki	0,57
wapń Ca	10,54
magnez Mg	1,24
potas K	0,58
żelazo Fe	9,65
[mg/kg (ppm) s.m.]	
kadm Cd	2
chrom Cr	616
miedź Cu	2150
rtęć Hg	0,02
mangan Mn	1340
nikiel Ni	295
ołów Pb	7
cynk Zn	2250
pH wyciągu wodnego	10,3/ 19,6°C

– popioły lotne zawierające następujące substancje:

Oznaczenie	Zawartość / Wartość oznaczona
[% wag. (% m/m)]	
sucha masa	99,06
[% wag. (% m/m) s.m.]	
substancja organiczna	<0,10
fosfor ogólny	0,45
węgiel C	1,08
TOC	0,20
siarka S	9,68
siarczany	24,17
chlorki	4,63
wapń Ca	15,19
magnez Mg	0,27
potas K	1,63
żelazo Fe	0,24
[mg/kg (ppm) s.m.]	
kadm Cd	7
chrom Cr	56
miedź Cu	309
rtęć Hg	7
mangan Mn	49
nikiel Ni	43
ołów Pb	360
cynk Zn	2660
pH wyciągu wodnego	> 12,0/ 19,5°C

– odpady stabilizowane zawierające następujące substancje:

Oznaczenie	Zawartość / Wartość oznaczona
[% wag. (% m/m)]	
sucha masa	96,16
[% wag. (% m/m) s.m.]	
substancja organiczna	12,99
fosfor ogólny	0,15
węgiel C	9,32
TOC	0,93
siarka S	1,54
siarczany	3,61
chlorki	<0,08
wapń Ca	29,62
magnez Mg	0,88
potas K	0,77
żelazo Fe	0,63
[mg/kg (ppm) s.m.]	
kadm Cd	< 1
chrom Cr	28
miedź Cu	17
rtęć Hg	1,23
mangan Mn	514
nikiel Ni	12
ołów Pb	8
cynk Zn	112
pH wyciągu wodnego	8,0/19.8°C

– popioły lotne zawierające następujące substancje:

Oznaczenie	Zawartość / Wartość oznaczona
[% wag. (% m/m)]	
sucha masa	96,85
[% wag. (% m/m) s.m.l	
substancja organiczna	2,71
fosfor ogólny	8,01
węgiel C	1,48
TOC	0,18
siarka S	0,87
siarczany	2,01
chlorki	<0,08
wapń Ca	15,32
magnez Mg	2,49
potas K	1,27
żelazo Fe	5,03
[mg/kg (ppm) s.m.]	
kadm Cd	< 1
chrom Cr	78
miedź Cu	574
rteć Hg	0,28
mangan Mn	591
nikiel Ni	58
ołów Pb	66
cynk Zn	1790
pH wyciągu wodnego	8,5/ 19,7°C

W pierwszej fazie procesu odpady o uziarnieniu 30 mm zmieszano ze sobą w równych proporcjach wagowych po 215,5 kg, w mieszalniku dynamicznym przeciwbieżnym do pełnej homogenizacji w czasie 60 s. Następnie do mieszaniny odpadów dodano 4 kg włókien celulozowych otrzymanych z przeróbki materiałów bogatych w celulozę z lnu włóknistego oraz preparat wapniowy stabilizujący odpady w ilości 0,5 kg. Preparat miał skład: 30% NaOH, 60% Na₂S i 10% CaCO₃. Do mieszaniny dodano także żywicę poliestrową w ilości 141 kg zmieszaną z 4,5 kg utwardzacza w postaci pasty APP Harter Paste, o łącznej masie 145,5 kg. Następnie mieszano 60s. Po procesie mieszania zhomogenizowany materiał odbierany jest znanymi metodami, poprzez wylanie, i suszy, do pełnego ustabilizowania w procesie krzepnięcia. Ustabilizowany odpad formowany jest w postaci bloków prostopadłościanu. Mieszanie prowadzono przy 1000 obr./min.

W wyniku procesu stabilizacji otrzymano zestalony, nierozpuszczalny materiał z przetworzonego osadu i osiągnięto redukcję wymywalności z ustabilizowanej masy odpadów dla metali ciężkich na poziomie 90%.

Przykład II

Procesowi stabilizacji poddano następujące odpady zawierające wysokie stężenia metali ciężkich 2000 ppm w przypadku cynku, miedzi, ołowiu i chromu.

19 01 11*	Żużle i popioły paleniskowe zawierające substancje niebezpieczne
19 01 13*	Popioły lotne zawierające substancje niebezpieczne

W przykładzie odpady mają skład:

– żużle i popioły paleniskowe zawierające następujące substancje:

Oznaczenie	Zawartość / Wartość oznaczona
[% wag. (% m/m)]	
sucha masa	100,00
[% wag. (% m/m) s.m.]	
substancja organiczna	<0,10
fosfor ogólny	0,54
węgiel C	0,19
TOC	0,10
siarka S	0,77
siarczany	0,54
chlorki	0,57
wapń Ca	10,54
magnez Mg	1,24
potas K	0,58
żelazo Fe	9,65
[mg/kg (ppm) s.m.]	
kadm Cd	2
chrom Cr	616
miedź Cu	2150
rtęć Hg	0,02
mangan Mn	1340
nikiel Ni	295
ołów Pb	7
cynk Zn	2250
pH wyciągu wodnego	10,3/ 19,6°C

– popioły lotne zawierające następujące substancje:

Oznaczenie	Zawartość / Wartość oznaczona
[% wag. (% m/m)]	
sucha masa	99,06
[% wag. (% m/m) s.m.]	
substancja organiczna	<0,10
fosfor ogólny	0,45
węgiel C	1,08
TOC	0,20
siarka S	9,68
siarczany	24,17
chlorki	4,63
wapń Ca	15,19
magnez Mg	0,27
potas K	1,63
żelazo Fe	0,24
[mg/kg (ppm) s.m.]	
kadm Cd	7
chrom Cr	56
miedź Cu	309
rtęć Hg	7
mangan Mn	49
nikiel Ni	43
ołów Pb	360
cynk Zn	2660
pH wyciągu wodnego	> 12,0/ 19,5°C

W pierwszej fazie procesu odpady o uziarnieniu 25 mm mieszano w mieszalniku przeciwbieżnym ze sobą w równych proporcjach wagowych po 375,5 kg, do pełnej homogenizacji w czasie 45 s. Następnie do mieszaniny odpadów wprowadzono 9 kg włókien celulozowych z otrzymanych z przeróbki materiałów bogatych w celulozę z konopi siewnej raz preparat wapniowy stabilizujący odpady w ilości 1 kg. Preparat stabilizujący ma skład: 30% NaOH, 60 % Na₂S, 5% CaCO₃ i 5% CuSO₄. Następnie dodano żywicę poliestrową w ilości 232,8 kg zmieszaną z 7,2 kg utwardzacza w postaci pasty NOVOL Betox-50PC łącz nie 240 kg. Po procesie mieszania wynoszącym 45 s zhomogenizowany materiał odbierany jest znanymi metodami (wylewany) i suszy, do pełnego ustabilizowania w procesie krzepnięcia. Następnie otrzymaną masę poddaje się procesowi kruszenia. Mieszanie prowadzono przy 1200 obr./min.

W wyniku procesu stabilizacji otrzymano zestalony, nierozpuszczalny materiał z przetworzonego osadu i osiągnięto redukcję wymywalności z ustabilizowanej masy odpadów dla metali ciężkich na poziomie 90%.

Przykład III

Procesowi stabilizacji poddano następujące odpady o uziarnieniu 15 mm zawierające wysokie stężenia metali ciężkich 3000 ppm w przypadku chromu.

19 08 13*	Szlamy zawierające substancje niebezpieczne z innego niż biologiczne oczyszczania ścieków przemysłowych
11 01 09*	Szlamy i osady pofiltracyjne zawierające substancje niebezpieczne
19 01 07*	Odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych

W przykładzie odpady mają skład:

– szlamy zawierające następujące substancje:

Oznaczenie	Zawartość / Wartość oznaczona
[% wag. (% m/m)]	
sucha masa	97,00
[% wag. (% m/m) s.m.]	
substancja organiczna	63,19
fosfor ogólny	0,04
węgiel C	42,89
TOC	42,89
siarka S	0,12
siarczany	0,22
chlorki	1,15
wapń Ca	0,05
magnez Mg	0,33
potas K	0,04
żelazo Fe	2,61
[mg/kg (ppm) s.m.]	
kadm Cd	< 1
chrom Cr	27
miedź Cu	19
rtęć Hg	0,02
mangan Mn	70
nikiel Ni	15
ołów Pb	21
cynk Zn	1216
pH wyciągu wodnego	6,10/19,8°C

– szlamy i osady pofiltracyjne zawierające następujące substancje:

Oznaczenie	Zawartość / Wartość oznaczona
[% wag. (% m/m)]	
sucha masa	93,53
[% wag. (% m/m) s.m.]	
substancja organiczna	25,79
fosfor ogólny	1,16
węgiel C	12,37
TOC	10,52
siarka S	0,64
siarczany	1,59
chlorki	0,74
wapń Ca	3,40
magnez Mg	0,66
potas K	0,22
żelazo Fe	18,08
cynk Zn	30,00
[mg/kg (ppm) s.m.]	
kadm Cd	6
chrom Cr	5800
miedź Cu	493
rtęć Hg	0,06
mangan Mn	1175
nikiel Ni	258
ołów Pb	13
pH wyciągu wodnego	8,4/19,9° C

– odpady stałe z oczyszczania gazów odlotowych zawierające następujące substancje:

Oznaczenie	Zawartość / Wartość oznaczona
[% wag. (% m/m)]	
sucha masa	94,53
[% wag. (% m/m) s.m.]	
substancja organiczna	<0,10
fosfor ogólny	0,01
węgiel C	4,23
TOC	1,15
siarka S	4,76
siarczany	8,81
chlorki	<0,08
wapń Ca	45,93
magnez Mg	0,23
potas K	<0,01
zelazo Fe	0,11
[mg/kg (ppm) s.m.]	
kadm Cd	< 1
chrom Cr	3
miedź Cu	1
rtęć Hg	2,22
mangan Mn	147
nikiel Ni	2
ołów Pb	< 1
cynk Zn	54
pH wyciągu wodnego	> 12,0/ 19,8°C

W pierwszej fazie procesu odpady o uziarnieniu 20 mm zmieszano w mieszalniku przeciwbieżnym ze sobą w ilości po 266 kg, do pełnej homogenizacji w czasie 60 s. Następnie wprowadzono do układu 4,5 kg włókien celulozowych otrzymanych z przeróbki materiałów bogatych w celulozę (w przykładzie wykonania z drewna) oraz preparat wapniowy stabilizujący odpady, w ilości 0,5 kg w postaci suchej. Preparat stabilizujący zawierał 30% NaOH, 55% Na₂S, 5% CaCO₃ i 10% CaSO₄. Następnie mieszano, następnie do mieszaniny odpadów dodano żywicę poliestrową w ilości 190,5 kg zmieszaną z 4,5 kg utwardzacza w postaci nadtlenu ketonu metyloeoetylowego we ftalanie dimetylu, łącznie 195 kg. Następnie się miesza. Po procesie mieszania wynoszącym 90 s ustabilizowany materiał jest odbierany i suszony znanymi metodami. Powstałą masę formuje się w regularne bloki w formie sześciaków. Mieszanie prowadzono przy 1100 obr./min.

W wyniku procesu stabilizacji otrzymano zestalony, nierozpuszczalny materiał z przetworzonego osadu i osiągnięto redukcję wymywalności z ustabilizowanej masy odpadów dla metali ciężkich na poziomie 90%.

Przykład IV

Procesowi stabilizacji poddano następujące odpady o uziarnieniu 10 mm zawierające wysokie stężenia metali ciężkich, 1000 ppm w przypadku cynku.

19 08 13*	Szlamy zawierające substancje niebezpieczne z innego niż biologiczne oczyszczania ścieków przemysłowych
19 03 05	Odpady stabilizowane inne niż wymienione w 19 03 04
19 01 14	Popioły lotne inne niż wymienione w 19 01 13

W przykładzie odpady mają skład:

– szlamy zawierające następujące substancje:

Oznaczenie	Zawartość / Wartość oznaczona
f% wag. (% m/m)l	
sucha masa	88,80
p/o wag. (% m/m) s.m.l	
substancja organiczna	17,30
fosfor ogólny	3,31
węgiel C	2,71
TOC	1,43
siarka S	5,71
siarczany	14,26
chlorki	1,06
wapń Ca	14,74
magnez Mg	0,36
potas K	0,28
żelazo Fe	5,49
cynk Zn	3,87
[mg/kg (ppm) s.m.]	
kadm Cd	1
chrom Cr	1105
miedź Cu	840
rtęć Hg	0,06
mangan Mn	623
nikiel Ni	880
ołów Pb	71
pH wyciągu wodnego	8,3/19.9°C

– odpady stabilizowane zawierające następujące substancje:

Oznaczenie	Zawartość / Wartość oznaczona
[% wag. (% m/m)]	
sucha masa	96,16
[% wag. (% m/m) s.m.]	
substancja organiczna	12,99
fosfor ogólny	0,15
węgiel C	9,32
TOC	0,93
siarka S	1,54
siarczany	3,61
chlorki	<0,08
wapń Ca	29,62
magnez Mg	0,88
potas K	0,77
żelazo Fe	0,63
[mg/kg (ppm) s.m.]	
kadm Cd	< 1
chrom Cr	28
miedź Cu	17
rtęć Hg	1,23
mangan Mn	514
nikiel Ni	12
ołów Pb	8
cynk Zn	112
pH wyciągu wodnego	8,0/19.8°C

– popioły lotne zawierające następujące substancje:

Oznaczenie	Zawartość / Wartość oznaczona
[% wag. (% m/m)]	
sucha masa	96,85
[% wag. (% m/m) s.m.]	
substancja organiczna	2,71
fosfor ogólny	8,01
węgiel C	1,48
TOC	0,18
siarka S	0,87
siarczany	2,01
chlorki	<0,08
wapń Ca	15,32
magnez Mg	2,49
potas K	1,27
żelazo Fe	5,03
[mg/kg (ppm) s.m.]	
kadm Cd	< 1
chrom Cr	78
miedź Cu	574
rteć Hg	0,28
mangan Mn	591
nikiel Ni	58
ołów Pb	66
cynk Zn	1790
pH wyciągu wodnego	8,5/ 19,7°C

W pierwszej fazie procesu odpady zmieszano ze sobą w równych proporcjach po 283,3 kg, do pełnej homogenizacji w czasie 60 s. Następnie wprowadzono do układu 4 kg włókien celulozowych otrzymanych z przeróbki materiałów bogatych w celulozę (w przykładzie wykonania z makulatury) oraz preparat wapniowy stabilizujący odpady w ilości 0,5 kg w postaci suchej. Preparat zawierał 32% NaOH, 40% Na₂S, 8% CaCO₃, 10% CuSO₄ i 10% CaSO₄. Następnie dodano żywicę epoksydową w ilości 141 kg zmieszaną z 4,5 kg utwardzacza Luperox – łącznie 145,5 kg. Mieszano. Po procesie mieszania wynoszącym 50 s zhomogenizowany materiał odbierany jest i suszony, do pełnego ustabilizowania w procesie krzepnięcia. Formuje się nieregularne bloki z osadów. Mieszanie prowadzono przy 1200 obr./min.

W wyniku procesu stabilizacji otrzymano zestalony, nierozpuszczalny materiał z przetworzonego osadu i osiągnięto redukcję wymywalności z ustabilizowanej masy odpadów dla metali ciężkich na poziomie 90%.

Przykład V różni się od I tym, że nie dodaje się preparatu wapniowego.

P r z y k ł a d VI

Przykład VI różni się od I tym, że odpady przed wprowadzeniem do mieszalnika osusza się aż do osiągnięcia suchej masy na poziomie 92%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób stabilizacji przemysłowych odpadów z grupy niebezpiecznych, zawierających wysokie stężenia metali ciężkich od 1000 do 10000 ppm i o uziarnieniu nie większym niż 30 min, **znamienny tym**, że odpady miesza się w mieszalniku korzystnie w czasie od 30 do 60 s, najkorzystniej 60, następnie dodaje włókna celulozowe w ilości 0,1 do 5%, korzystnie 0,5% wagowo i żywicę z utwardzaczem w ilości 1 do 8%, korzystnie 3% wagowo, a następnie miesza w czasie od 30 do 90 s, korzystnie 60 s, a następnie masa ustabilizowanych odpadów jest odbierana i suszona.
2. Sposób wg zastrz. 1, **znamienny tym**, że mieszanie prowadzi się w mieszalniku przeciwbieżnym.
3. Sposób wg zastrz. 1 lub 2, **znamienny tym**, że po etapie suszenia masę formuje się w bloki, korzystnie o nieregularnym lub regularnym kształcie, a najkorzystniej w sześciany.
4. Sposób wg zastrz. od 1 do 3, **znamienny tym**, że odpady przed procesem mieszania poddaje się osuszaniu aż do osiągnięcia suchej masy min. 90%.
5. Sposób wg zastrz. od 1 do 4, **znamienny tym**, że żywica jest żywicą polimerową lub epoksydową, a utwardzacz to nadtlenuk dibenzolowy.
6. Sposób wg zastrz. od 1 do 5, **znamienny tym**, że dodaje się preparat wapniowy zawierający: 29–70% NaOH, 29–70% Na₂S i 1–10% CaCO₃.
7. Sposób wg zastrz. 6, **znamienny tym**, że preparat zawiera 5–10% CuSO₄.
8. Sposób wg zastrz. 6 lub 7, **znamienny tym**, że preparat zawiera 10–30% CaSO₄.
9. Sposób wg zastrz. od 6 do 8, **znamienny tym**, że preparat wapniowy dodaje się z włóknami celulozowymi lub po pierwszym mieszaniu.
10. Sposób wg zastrz. o 1 do 9, **znamienny tym**, że włókna celulozowe są włóknami z przeróbki materiałów bogatych w celulozę, korzystnie z drewna lub makulatury, lub drewna odpadowego.
11. Sposób wg zastrz. od 1 do 10, **znamienny tym**, że mieszaninę po dodaniu włókien poddaje się mieszaniu, korzystnie w czasie od 3 do 15 s.