



54

Sposób przygotowania zasiarczonych odpadów ołowionośnych do dalszej przeróbki na ołów metaliczny

43 Zgłoszenie ogłoszono:  
03.07.2000 BUP 13/00

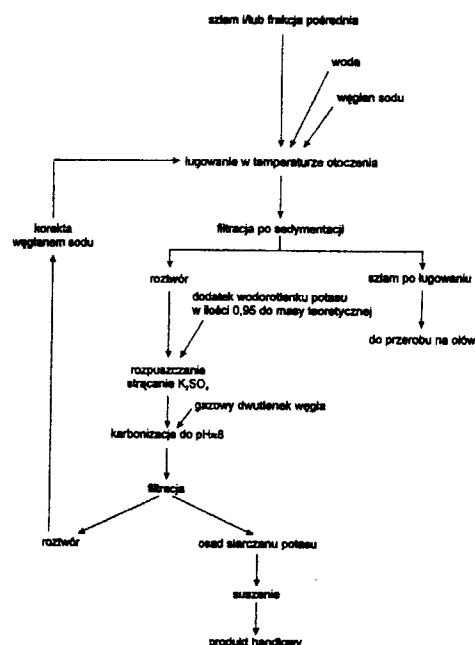
45 O udzieleniu patentu ogłoszono:  
31.08.2005 WUP 08/05

73 Uprawniony z patentu:  
Zakłady Górniczo-Hutnicze ORZEŁ BIAŁY SA,  
Bytom, PL  
Malinowski Czesław, Kraków, PL  
Małecki Stanisław, Kraków, PL  
Koprowski Wiesław, Kraków, PL  
Porembski Jan, Radlin, PL  
Pawłowski Jerzy, Bytom, PL  
Lipiński Jerzy, Bytom, PL  
Dąbrowicz Wiesław, Bobrowniki, PL

72 Twórcy wynalazku:  
Czesław Malinowski, Kraków, PL  
Stanisław Małecki, Kraków, PL  
Wiesław Koprowski, Kraków, PL  
Jan Porembski, Radlin, PL  
Jerzy Pawłowski, Bytom, PL  
Jerzy Lipiński, Bytom, PL  
Wiesław Dąbrowicz, Bobrowniki, PL

74 Pełnomocnik:  
Zieliński Stefan

57 1. Sposób przygotowania zasiarczonych odpadów ołowionośnych do dalszej przeróbki na ołów metaliczny, zwłaszcza szlamu ołowionośnego o konsystencji pasty z przerobu akumulatorów, polegający na ługowaniu w roztworze węglanu sodu, **znamienny tym**, że proces ługowania prowadzi się w temperaturze otoczenia przy stosunku fazy ciekłej do stałej wynoszącym co najmniej 4:1, przy wprowadzeniu węglanu sodu do roztworu ługującego w granicach od 1,1 do 1,6 w stosunku do ilości teoretycznej dla związania siarki z siarczanu a oddzielony po procesie ługowania od ołowionośnego osadu roztwór zawierający siarczan sodu traktuje się wodorotlenkiem potasu aż do wytrącenia osadu siarczanu potasu, po czym pozostający roztwór poddaje się karbonizacji gazowym dwutlenkiem węgla, a uzyskaną mieszaninę filtruje się z tym, że roztwór pozostały po oddzieleniu osadu siarczanu potasu, korzystnie po korekcie za pomocą węglanu sodu zwraca się do ługowania zasiarczonych odpadów ołowionośnych, a osad oddzielony od roztworu po procesie ługowania kieruje się do przerobu znanym sposobem na ołów metaliczny.



## Sposób przygotowania zasiarczonych odpadów ołowionośnych do dalszej przeróbki na ołów metaliczny

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przygotowania zasiarczonych odpadów ołowionośnych do dalszej przeróbki na ołów metaliczny, zwłaszcza szlamu ołowionośnego o konsystencji pasty z przerobu akumulatorów, polegający na ługowaniu w roztworze węglanu sodu, **znamienny tym**, że proces ługowania prowadzi się w temperaturze otoczenia przy stosunku fazy ciekłej do stałej wynoszącym co najmniej 4:1, przy wprowadzeniu węglanu sodu do roztworu ługującego w granicach od 1,1 do 1,6 w stosunku do ilości teoretycznej dla związania siarki z siarczanu a oddzielony po procesie ługowania od ołowionośnego osadu roztwór zawierający siarczan sodu traktuje się wodorotlenkiem potasu aż do wytrącenia osadu siarczanu potasu, po czym pozostający roztwór poddaje się karbonizacji gazowym dwutlenkiem węgla, a uzyskaną mieszaninę filtruje się z tym, że roztwór pozostały po oddzieleniu osadu siarczanu potasu, korzystnie po korekcie za pomocą węglanu sodu zawraca się do ługowania zasiarczonych odpadów ołowionośnych, a osad oddzielony od roztworu po procesie ługowania kieruje się do przerobu znanym sposobem na ołów metaliczny.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w kolejnych cyklach ługowania roztwór ługujący zawiera oprócz węglanu sodu, siarczan potasu, a także w niewielkich ilościach siarczan sodu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że siarczan potasu wytrąca się w kolejnych cyklach po osiągnięciu w roztworze stężenia około  $60 \text{ g/dm}^3$ .

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że karbonizację prowadzi się w temperaturze otoczenia do momentu aż pH roztworu osiągnie wartość w granicach 8-8,5.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 3, **znamienny tym**, że proces filtracji osadu siarczanu potasu prowadzi się korzystnie po karbonizacji roztworu.

\* \* \*

Przedmiotem wynalazku jest sposób przygotowania zasiarczonych odpadów ołowionośnych do dalszej przeróbki na ołów metaliczny, przeznaczony do wstępnej obróbki szczególnie szlamu ołowionośnego oraz frakcji pośredniej pochodzących z przerobu akumulatorów ołowiowych na drodze odsiarczania nie przez prażenie dla przerobu na ołów zwłaszcza w piecach obrotowo-wahadłowych lub krótkich piecach obrotowych.

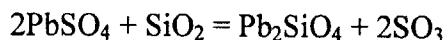
Znany jest sposób przerobu złomu akumulatorowego i odpadów przemysłu chemicznego z książki Jerzego Perlińskiego pt. „Przerób złomu i odpadów metali nieżelaznych”, Wyd. „Śląsk” Katowice 1957 r. str. 168-170.

Złom akumulatorowy stanowią płyty i szlam akumulatorowy. Wstępna przeróbka zużytych akumulatorów polega na usunięciu resztek naczyń, przekładek, odcięciu i odrzuceniu części mosiężnych i rozdzieleniu złomu na partie zależnie od zawartości nie utlenionego metalu z ramek i stopnia ich korozji. Kwas ze szlamem zlewa się do odstojników. Szlam przemyla się aż do całkowitego usunięcia wolnego kwasu i suszy. Dobrze zachowane, nieskorodowane płyty anodowe i katodowe akumulatorów, nie zawierające dużych ilości szlamu, roztopia się w kotle lub piecu płomieniowym. Otrzymuje się ołów zawierający antymon i dużą ilość zgarów, które pochodzą z resztek masy wypełniającej ramki. Zgary te poddaje się przeróbce razem ze szlamem akumulatorowym i z silnie skorodowanymi płytami akumulatorowymi.

Szlamy akumulatorowe przerabia się przez poddanie ich redukcji i wytapianiu z nich ołowiu surowego w piecu szybowym lub płomieniowym. Przerób ten jest stosunkowo trudny do przeprowadzenia ze względu na dużą zawartość siarczanu ołowiu ( $\text{PbSO}_4$ ). Przy redukcji siarczanu ołowiu można przy niewłaściwym prowadzeniu pieca i przy złym stosunku materia-

łów wsadowych otrzymać siarczek ołowiu, tworzący z siarczkiem żelaza trudny do przerobu kamień ołowiowy lub też związać znaczną część ołowiu w żużlu w postaci krzemianów.

Rozkład siarczanu ołowiu przebiega w temperaturze około 1050°C i użyciu krzemionki według reakcji



Rozkład powstałego krzemianu ołowiu zachodzi pod wpływem tlenku żelaza i wapna wypierających z krzemionki tlenek ołowiu, który przy temperaturze około 1000°C zostaje zredukowany do metalu.

Przy ustaleniu wsadu stosunek wagowy  $\text{PbSO}_4 : \text{SiO}_2$  wynosi 3:1. Przy wytapianiu ołowiu ze szlamów akumulatorowych w piecu płomieniowym stosuje się 10% topnika składającego się ze 100 części piasku, 50 części zgorzeliny ze stali, 25 części wapna i 10 części fluorytu. Procent dodawanego węgla do redukcji waha się od 3 do 10 w zależności od stopnia utlenienia przerabianego materiału. Często stosuje się przy wytapianiu ołowiu dodatek sody.

Szlamy akumulatorowe przerabia się w dwóch etapach. Pierwszy wytop prowadzi się w piecach płomiennych otrzymując większą część zawartego w odpadach ołowiu, a zawartą w żużlach resztkę wytapia się w piecu szybowym.

Odpady z przemysłu chemicznego, szlamy siarczanu ołowiu i inne materiały przerabia się podobnie jak szlam akumulatorowy. Odpady te oczyszcza się z kwasów. Jeżeli zawierają resztki kwasów, chlorek ołowiu lub inne rozpuszczalne sole przemycza się je gorącą wodą, a z roztworów ołów strąca się za pomocą wapna gaszonego.

Do przerobu drobnoziarnistych i pylastych odpadów stosuje się także krótkie piece obrotowe konstrukcji Dörschla, pracujące okresowo. Stosowane są powszechnie do wytapiania ołowiu z materiałów ołowionośnych, głównie  $\text{PbSO}_4$  zawierających domieszki związków kadmu.

Znany sposób przerobu złomu akumulatorowego i odpadów przemysłu chemicznego umożliwia otrzymywanie ołowiu metalicznego ze szlamów ołowionośnych zawierających znaczne ilości siarki związanej w postaci siarczanów. Proces ten prowadzony w piecu szybowym lub płomienym wymaga użycia znacznej ilości krzemionki, złomu żelaza i wapnia. Znaczne użycie do wsadu złomu żelaza z dodatkiem sody nie wiąże całej siarki w przerabianym wsadzie i nie unika się emisji siarki w postaci  $\text{SO}_2$  do atmosfery. Ponadto część ołowiu pozostaje w żużlu. Może wynosić w granicach od 4 - 6% wagowych Pb. Żużel ten może być odkładany jedynie na stanowiskach o podłożu zabezpieczającym środowisko wodne z domieszką materiałów tworzących z ołowiem nierozpuszczalne związki w wodach deszczowych.

Znany sposób przygotowania wsadu do wytopu ołowiu w obrotowo-wahadłowym piecu, zwłaszcza z zezłomowanych obudów zużytych akumulatorów ołowiowych z polskiego opisu patentowego nr 124188 polega na przygotowaniu na składowisku zwału złomowanych bakelitowych obudów po zużytych akumulatorach ołowiowych, a obok tego zwału zapasu drobnoziarnistego złomu żelaznego. Materiały te za pomocą ładowarek mieszane są w proporcji 300 t bakelitu i 15 t złomu, a następnie nadawane z zasobnika z podajnikiem wibracyjnym na przenośnik podający na pierwszy stopień kruszenia. Produkt pierwszego rozdrabniania podawany jest na przenośnik, a następnie do drugiego kruszenia. Pierwsze i drugie rozdrabnianie przebiega przy szczelinie 80 mm i 50 mm. Ostateczny produkt rozdrabniania ma 80% ziarn powyżej 30 mm. Produkt ten przenośnikiem kierowany jest do obrotowego bębna z wodą, w którym zachodzi przemieszczanie złomu żelaznego względem rozdrobnionego kawałkowego bakelitu z obudów akumulatorów i ścieranie z powierzchni bakelitu przylegających do niej związków ołowiu. Przemieszczanie i ścieranie się składników mieszaniny w przemywaczu obrotowym trwa 3 minuty. Wytworzona w bębnie zawiesina wyprowadzana jest z niego przez przelew, natomiast grubsze ziarna siarczanu ołowiowego, złomu żelaznego i bakelitu wynoszone są i wyprowadzane na zewnątrz za pomocą kubełków zabudowanych na wewnętrznym obwodzie wylotowej części bębna.

Obydwa produkty przemywania i ścierania w bębnie kierowane są na przesiewacz w celu uwolnienia zawiesiny tlenku ołowiu, siarczanu ołowiowego i drobnoziarnistego złomu żelaznego od dużych ziarn bakelitu. Przesuwające się po sicie przesiewacza o oczkach  $\phi$  20 mm ziarna bakelitu splukiwane są obficie natryskami wodnymi w wyniku czego usuwa się osadzone na tych ziarnach cząstki materiałów ołowionośnych. Cały dolny produkt przesiewania na przesiewaczu, w postaci zawiesiny związków ołowiu w wodzie, zawierający również

drobnoziarnisty złom żelazny, ściery i odpryski bakelitu jest materiałem, który po odwodnieniu nadaje się jako składnik wsadowy do wytopu ołowiu w obrotowo-wahadłowym piecu.

Do postaci nadającej się jako składnik wsadowy doprowadza się ten produkt przez jego klasyfikację i odwodnienie w mechanicznym klasyfikatorze zwojowym. Zwój tego klasyfikatora wynosi ku górze większe cząstki związków ołowiu i drobnoziarnisty złom żelazny oraz drobne cząstki bakelitu, przy czym równocześnie z wynoszeniem materiału zachodzi jego odwodnienie. Odwodniony produkt wylewowy klasyfikatora schodzi do podstawionego kontenera. Produkt przelewowy klasyfikatora odwadnia się w zagęszczaczu przez odprowadzenie przelewem sklarowanej wody, po czym zagęszczony wylew zagęszczacza filtruje się na próżniowym filtrze bębnowym. Odwodnione produkty klasyfikatora i filtra łączy się razem. Mieszanka zawiera 30% Pb i 35% Fe.

Do porcji wsadu do każdorazowej szarzy pieca obrotowo-wahadłowego odmierza się taką ilość przygotowanego materiału, aby w całej masie tej porcji wsadu udział metalicznego żelaza wynosił 11% wagowych.

Znany sposób przygotowania wsadu do wytopu ołowiu z ześlomowanych zużytych akumulatorów ołowiowych odznacza się dużą wydajnością i wysokim wskaźnikiem odzysku ołowiu w wyplukanej zawieszynie. Drobnoziarnisty złom żelaza za pomocą którego usunięto przylegające do bakelitu związki ołowiu, przechodzi do zawieszyny i po odwodnieniu jest równocześnie komponentem wsadu do wytopu ołowiu. Przygotowany wsad do wytopu ołowiu zawiera znaczne ilości siarczanu ołowiawego, co przy użyciu do wsadu, kierowanego do pieca obrotowo-wahadłowego, - żelaza i sody nie eliminuje emisji siarki w postaci  $\text{SO}_2$  do atmosfery. Powstały przy wytopie ołowiu żużel zawiera do 6% wagowych Pb i wymaga składowania na składowiskach bezpiecznych dla środowiska.

Znany jest sposób odzysku metali ze szlamów bogatych w ołów z polskiego opisu patentowego nr 149507, w którym odmiedziowane szlamy do zawartości 2% Cu, zawierające ołów głównie w postaci siarczanu oraz inne metale, traktuje się roztworem węglanu sodu o stężeniu od 10 do 150 g/dm<sup>3</sup> w takiej ilości, aby molowa proporcja węglanu do zawartości w szlamie ołowiu nie była niższa niż 0,8:1. Następnie szlam oddziela się od roztworu sody, traktuje się go kwasem octowym o stężeniu nie mniejszym niż 0,1 mola/dm<sup>3</sup>, przy czym kwas octowy dodaje się w takiej ilości, aby po przereagowaniu z kwasem związków ołowiu zawartych w szlamie, proporcja molowa ołowiu do wolnego kwasu w roztworze poreakcyjnym nie była niższa niż 5:1. Z kolei ponownie oddziela się szlam od powstałego roztworu i przetapia go w piecu hutniczym, natomiast powstały roztwór traktuje się kwasem siarkowym, oddziela się od niego wytrącony siarczan ołowiu, a sam roztwór zawraca się do procesu traktując nim szlam.

Znany sposób odzysku metali ze szlamów umożliwia zmniejszenie zawartości ołowiu w poddawany obróbce szlamie oraz odsiarczenie tego szlamu. Szlam ten może być przetapiany w piecu hutniczym. Niedogodnością tego postępowania jest wytrącanie ołowiu w postaci siarczanu ołowiu, który wymaga oddzielnego odsiarczenia. Powstający siarczan sodowy w czasie ługowania szlamu roztworem węglanu sodu można przerabiać poprzez zagęszczenie i krystalizację na uwodniony siarczan sodowy. Postępowanie to jest w praktyce kłopotliwe, bowiem roztwór siarczanu sodowego musi być odparowany do suchości.

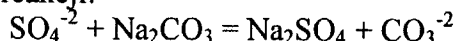
Zagadnieniem technicznym wymagającym rozwiązania jest opracowanie sposobu odsiarczenia odpadów ołowionośnych, zawierających siarkę w postaci siarczanu ołowiu metodą ługowania w roztworze węglanu sodu w obiegu zamkniętym bez wydzielania odpadów.

Istota wynalazku polega na tym, że proces ługowania zasiarczonych odpadów ołowionośnych prowadzi się w temperaturze otoczenia przy stosunku fazy ciekłej do stałej wynoszącym co najmniej 4:1, przy wprowadzaniu węglanu sodu do roztworu ługującego w granicach od 1,1 do 1,6 w stosunku do ilości teoretycznej dla związania siarki z siarczanu, a oddzielony po procesie ługowania od ołowionośnego osadu roztwór zawierający siarczan sodu traktuje się wodorotlenkiem potasu aż do wytrącenia osadu siarczanu potasu, po czym pozostający roztwór poddaje się karbonizacji gazowym dwutlenkiem węgla, a uzyskaną mieszaninę filtruje się z tym, że roztwór pozostały po oddzieleniu osadu siarczanu potasu, korzystnie po korekcie za pomocą węglanu sodu zawraca się do ługowania zasiarczonych odpadów ołowionośnych, a osad oddzielony od roztworu po procesie ługowania kieruje się do przerobu znanym sposobem na ołów metaliczny. W kolejnych cyklach ługowania roztwór ługujący zawiera ko-

rzystnie oprócz węglanu sodu, siarczan potasu, a także w niewielkich ilościach siarczan sodu. Siarczan potasu wytrąca się w kolejnych cyklach po osiągnięciu w roztworze stężenia około  $60 \text{ g/dcm}^3$ . Karbonizację prowadzi się korzystnie w temperaturze otoczenia do momentu aż pH roztworu osiągnie wartość w granicach 8-8,5. Proces filtracji osadu siarczanu potasu prowadzi się korzystnie po karbonizacji roztworu.

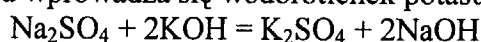
Sposób przygotowania zasiarzonych odpadów ołowionośnych do dalszej przeróbki na ołów metaliczny według wynalazku umożliwia uzyskanie osadu o zawartości siarki siarczanowej około 0,5 wagowych. Materiał ten można przerabiać w piecu obrotowo-wahadłowym przy niewielkim dodatku sody i złomu żelaza. Przerób materiału przygotowanego sposobem według wynalazku zmniejsza emisję siarki do atmosfery, a także zmniejsza zawartość siarki oraz ołowiu w żużlach odpadowych. Przerób w procesie ogniowym uzyskiwanego metalu, zmniejsza ilość żużli na 1 tonę otrzymanego metalu, co w efekcie powoduje zwiększenie odzysku ołowiu. Nieoczekiwanym efektem techniczno-użytkowym jest wytwarzanie dodatkowo użytecznego dla rolnictwa nawozu w postaci siarczanu potasu przy jednoczesnym zawracaniu środka do ługowania zasiarzonych odpadów ołowionośnych to jest roztworu węglanu sodu.

Sposób przygotowania zasiarzonych odpadów ołowionośnych do dalszej przeróbki na ołów metaliczny, przedstawiony na załączonym schemacie technologicznym polega na tym, że w pierwszej kolejności przygotowuje się roztwór do ługowania. Do określonej objętości wody wprowadza się odważoną ilość węglanu sodowego. Do roztworu węglanu sodowego wprowadza się szlam ołowionośny i/albo frakcję pośrednią pochodzących z przerobu akumulatorów utrzymując stosunek roztworu do masy stałej co najmniej jak 5:1, po czym w reaktorze przy ciągłym mieszaniu za pomocą mieszadła mechanicznego ługuje się zgodnie z reakcją:  $\text{PbSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{PbCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  przy jednoczesnym utrzymaniu nadmiaru węglanu sodu w stosunku do zawartego w odpadach  $\text{PbSO}_4$  w ilości od 1,2 do 1,5 w porównaniu do ilości teoretycznej wynikającej z równania reakcji:



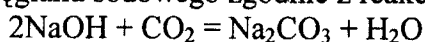
Proces ługowania prowadzi się w temperaturze otoczenia ( $25^\circ\text{C}$ ) w ciągu 1 godziny. Po procesie ługowania pulpę pozostawia się na krótki okres czasu dla sedymentacji, po czym poddaje się filtracji. Odfiltrowany osad w którym ołów związany jest w postaci węglanu i tlenku, a zawartość siarki z siarczanu wynosi 0,5% wagowych kieruje się do przerobu w piecu obrotowo-wahadłowym.

Do otrzymanego roztworu wprowadza się wodorotlenek potasu dla przebiegu reakcji:



Proces ten prowadzi się z niedomiarem KOH w ilości 0,95 do masy teoretycznej.

W wyniku tej operacji uzyskuje się roztwór siarczanu potasu i wodorotlenku sodu. Powstający wodorotlenek sodu poddaje się karbonizacji za pomocą gazowego dwutlenku węgla, celem otrzymania w roztworze węglanu sodowego zgodnie z reakcją:



Proces karbonizacji prowadzi się w temperaturze otoczenia do momentu aż pH roztworu osiągnie wartość w granicach 8-8,5.

Po nasyceniu roztworu siarczanem potasu wypadają z niego kryształy  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Uzyskaną mieszaninę poddaje się filtracji. Oddzielony osad siarczanu potasu poddaje się suszeniu i stanowi gotowy produkt handlowy.

Pozostały roztwór węglanu sodu po korekcie za pomocą 5-10% węglanu sodu zawraca się do ługowania szlamu ołowionośnego i/albo frakcji pośredniej pochodzących z przerobu akumulatorów. Warunki te zabezpieczają stopień przejścia siarki z  $\text{PbSO}_4$  do roztworu do 90% lub powyżej tej granicy.

Wynalazek zostanie opisany bardziej szczegółowo na podstawie następujących przykładów:

**P r z y k ł a d I.** Do reaktora zawierającego przygotowany roztwór do ługowania o objętości  $2,0 \text{ dcm}^3$ , w którym rozpuszczono 120 g węglanu sodu wprowadza się w czasie do 10 minut szlam ołowionośny z przerobu akumulatorów. Szlam ten zawiera 71,24% wagowych Pb, 0,68% wagowych Fe i 6,0% wagowych siarki z siarczanu. Zawartość węglanu sodu w roztworze do ługowania w stosunku do ilości siarki z siarczanu w szlamie poddawany ługowaniu wynosi 1,5 w stosunku do ilości teoretycznej. Proces ługowania szlamu prowadzi się przy ciągłym mieszaniu w temperaturze otoczenia ( $25^\circ\text{C}$ ) w czasie jednej godziny. Po lu-

gowaniu uzyskuje się 383 g szlamu zawierającego 0,18% wagowych  $S_{og}$ . Stanowi to wydajność ługowania powyżej 97% w stosunku do ilości siarki zawartej w szlamie kierowanym do procesu ługowania. W oddzielnym w czasie filtracji szlamu roztworze rozpuszcza się około 80 g wodorotlenku potasu, co stanowi 0,95% wartości teoretycznej dla uzyskania siarczanu potasu, po czym roztwór poddaje się karbonizacji za pomocą gazowego dwutlenku węgla w temperaturze otoczenia aż do uzyskania pH w granicach 8,0 do 8,5 oraz węglanu sodu. Roztwór węglanu sodu poddaje się korekcie przez dodanie 4,0 g węglanu sodu, co stanowi 5% wartości teoretycznej w stosunku do ilości  $PbSO_4$  w szlamie poddawany ługowaniu. Skorygowany roztwór węglanu sodu zawraca się do kolejnego cyklu ługowania. Następny drugi cykl ługowania prowadzi się w roztworze o objętości 2,02  $dm^3$ , do którego wprowadza się 400 g szlamu ołowionośnego z przerobu akumulatorów i uzyskuje się po ługowaniu masę szlamu 382 g, a trzeci cykl ługowania prowadzi się w roztworze węglanu sodu o objętości 1,9  $dm^3$  do którego wprowadza się 358 g szlamu z przerobu akumulatorów. Zawartość siarki w szlamie po ługowaniu wynosi po drugim cyklu 0,4% wagowych, a po trzecim cyklu 0,6% wagowych  $S_{og}$ , co stanowi powyżej 95% wydajności ługowania siarki. W drugim cyklu do roztworu po oddzieleniu szlamu z procesu ługowania dodaje się 75,5 g wodorotlenku potasu, a w trzecim cyklu 66,5 g wodorotlenku potasu. Roztwory następnie poddaje się karbonizacji i po korekcie zawartości węglanu sodu zawraca się do procesu ługowania. W czwartym i kolejnych cyklach zachowując stosunek fazy ciekłej do stałej wynoszący 5:1, dodatek korygujący do roztworu kierowanego do ługowania w ilości 5% węglanu sodu w stosunku do ilości teoretycznej uzyskano szlam odsiarczony zawierający średnio od 0,5 do 0,6 wagowych  $S_{og}$ , co daje stopień wyługowania w granicach 95%. Uzyskuje się w czwartym i kolejnych cyklach ługowania osad siarczanu potasu, zawierający średnio 44% wagowych potasu oraz od 0,16 do 0,20% wagowych Na. Zawartość ołowiu kształtowała się na poziomie zawartości tego metalu w stosowanych odczynnikach to jest 0,006% wagowych Pb. Uzyskiwany siarczan potasu zawiera 0,001% wagowych chloru.

**P r z y k ł a d II.** W 2,0  $dm^3$  wody rozpuszcza się 80 g węglanu sodu. Do tego roztworu wprowadza się 400 g frakcji pośredniej z przerobu akumulatorów. Frakcja ta zawiera 68,4% wagowych Pb, 0,43% wagowych Fe, 5,00% wagowych siarki z siarczanu, 0,012% wagowych Na i 0,003% wagowych K. Zawartość węglanu sodu w roztworze do ługowania w stosunku do ilości siarki z siarczanu we frakcji pośredniej wynosi 1,2 w stosunku do ilości teoretycznej. Ługowanie prowadzi się przy intensywnym mieszaniu w czasie 1 godziny przy temperaturze otoczenia. Po ługowaniu uzyskano szlam w ilości 356 g. Stopień wyługowania siarki kształtował się na poziomie powyżej 90%. Roztwór po oddzieleniu szlamu traktowano wodorotlenkiem potasu w ilości 33  $g/dm^3$ , co stanowiło 0,95% wartości teoretycznej i poddawano karbonizacji. W czwartym i kolejnych cyklach po ługowaniu, które przeprowadzono w zawracanych roztworach po uprzednim skorygowaniu (10% węglanu sodu) i wprowadzeniu do roztworu po ługowaniu 33 g wodorotlenku potasu wydzielal się osad siarczanu potasu. Uzyskiwany siarczan potasu zawierał około 44% wagowych K i od 0,5 do 0,65% wagowych Na. Zawartość ołowiu kształtowała się na poziomie 0,006 do 0,011% wagowych, a chloru na poziomie około 0,001% wagowych.

**P r z y k ł a d III.** W 2,0  $dm^3$  wody rozpuszcza się 110 g węglanu sodu. Do tego roztworu wprowadza się 400 g mieszaniny szlamu i frakcji pośredniej z przerobu akumulatorów w stosunku masowym jak 1:1, o składzie jak w przykładzie I i II. Zawartość węglanu sodu w roztworze do ługowania w stosunku do ilości siarki siarczanowej w mieszaninie szlamu i frakcji pośredniej wynosi 1,5 w stosunku do ilości teoretycznej. Ługowanie prowadzi się przy intensywnym mieszaniu w czasie 2 godzin w temperaturze otoczenia. Po ługowaniu uzyskano odsiarczony szlam w ilości 365 g. Stopień przejścia siarki ze wsadu z  $PbSO_4$  do roztworu kształtował się na poziomie 95%. Do roztworu oddzielonego od szlamu wprowadzono wodorotlenek potasu w ilości 37  $g/dm^3$  i poddano powstały roztwór karbonizacji za pomocą gazowego dwutlenku węgla. W kolejnych cyklach ługowano mieszaninę wsadową przy zawracaniu roztworu węglanu sodu. Roztwór ten korygowano węglanem sodu w ilości 7,4 g, co stanowi 10% wartości teoretycznej. Dalej prowadzono następne cykle procesu jak w przykładzie I i II. Po nasyceniu roztworu obiegowego wydzielal się osad siarczanu potasu. Uzyskany siarczan potasu zawierał powyżej 44% wagowych K oraz od 0,5 do 0,6% wagowych Na. Zawartość ołowiu kształtowała się na poziomie 0,006% wagowych Pb, a chloru wynosiła około 0,001% wagowych  $Cl_2$ .

