

再生鉛 製鍊 副産物인 黃酸鉛으로부터 精製 窒酸鉛의 製造

李珍榮 · 韓 椿 · 愼重極* · 金成奎** · 李華永** · 吳鐘基**

光云大學校 化學工學科, *大韓電池鉛(株), **韓國科學技術研究院 金屬工程研究 Center.

Preparation of Purified Lead Nitrate from Lead Sulfate Generated from the Lead-acid Battery Smelter as By-products

Jin-Young Lee, Choon Han, Joong-Kuk Shin*, Sung-Gyu Kim**,
Hwa-Young Lee** and Jong-Kee Oh**

Department of Chem. Eng., Kwangwoon University

*Korea lead recycling Inc.

** Metal process research center, KIST

요 약

2 차납 제련공정에서 발생한 주성분이 황산납인 연진으로부터 고부가가치제품인 정제 질산납을 생산하는 습식공정을 개발하였다. 본 공정은 탄산염에 의한 탄산화 공정과 저농도 질산용액을 이용한 침출공정 및 정제 공정으로 구성되어 있으며 본 공정을 통하여 99%이상의 순도를 가진 질산납을 제조할 수 있었다.

ABSTRACT

Hydrometallurgical process was developed to produce the purified lead nitrate from lead dust mainly composed of lead sulfate generated from lead-acid battery smelter as by-product. This process consisted of carbonation process with carbonate salts, leaching and purification processes. Finally crude lead nitrate purified to produce high-purity product with over 99% Pb (NO₃)₂.

Key word: Carbonation, leaching, lead dust, lead sulfate, lead nitrate lead carbonate, lead recycle

1. 서 론

산업의 고도화로 인하여 각종 내연기관의 점화동력원인 납축전지의 수요가 날로 증가하고 있어 전세계 납생산량의 60% 이상이 납축전지 제조에 이용되고 있다. 한편 납축전지의 평균 수명이 약 2년 정도이어서 매년 상당량의 폐납축전지가 발생하고 있다. 국내의 경우 1998년에는 연간 400만개(중량기준 약 68,000톤)의 자동차용 폐납축전지가 발생할 것으로 예상되며, 산업용 대용량 납축전지를 감안하면 폐납축전지의 발생량은 더욱 늘어날 전망이다. 따라서 폐납축전지로부터 금속납의 회수는 자원 재활용 및 공해물질 처리 측면에서 필수적이며, 다행히도 국내에서는 폐납축전지 발생량의 95% 이상이 수거되어 2차 금속납으로 재생

되고 있다.

국내의 폐납축전지 재생공정은 대부분 건식 제련공정으로, 황산납, 산화납, 금속납등으로 구성된 폐납축전지를 재생할때 전량 제련되지 못하고 상당량의 납화합물이 분진(연진)의 형태로 배출되며 cupola조업에서는 황화납(PbS)의 형태로 발생한다. 그러나 발생 당시 고온의 cupola공정에서 배출된 황화납이 대기중에 노출되면 산화되어 황산납(PbSO₄)의 형태로 전환된다. 일반적으로 국내 제련공정의 납분진 발생량은 2차 제련 금속납 톤당 약 3.7%로, 선진국의 1.5~2.0% 수준에 비해 높은 편이며 95년 기준으로 제련용량이 금속납 기준 5만톤 이상이고 가동율이 60%임을 감안할 때 연간 1100여톤의 연진이 발생하는 것으로 추정된다. 이러한 연진은 현재 각 제련업체에서 개별적으로 처리

하고 있으며 대부분 제련공정에 재투입하여 처리하고 있는 실정이다. 그러나 제련공정에 재투입된 연진이 미세한 분말의 형태이므로 원활하게 제련되지 못하고 연진의 형태로 재 방출되기도 하고 부분적으로 산화되어 금속납속에 litharge의 형태로 혼입되어 제련된 금속납에 불순물로 작용한다. 이러한 이유로 제련공정중 발생한 연진의 처리가 국내 2차 납 제련업체의 큰 부담으로 작용하고 있으나 현재까지 국내의 경우 연진의 처리에 관련된 연구가 진행된 바 없으며, 외국의 경우 황산납의 탈황을 목적으로 탄산나트륨 또는 탄산 암모늄을 이용한 개별적인 연구가 진행된 바 있다.¹⁻³⁾

따라서 본 연구에서는 국내의 주요 금속납 제련공정인 cupola공정에서 발생하는 연진중 황산납을 주성분으로 하는 연진으로부터 탄산염을 이용한 탄산화 공정과 저농도

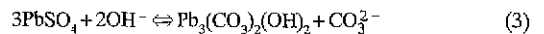
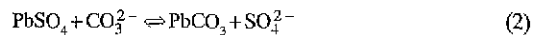
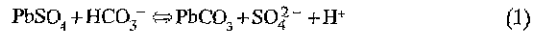
질산침출 및 정제 공정을 거쳐 정제 질산납을 제조하는 일관된 습식공정을 개발하고자 하였다.

2. 열역학적 고찰

황산납의 탄산화 반응의 가능성을 확인하기 위하여 탄산이온과 황이온이 존재하는 용액중에 안정한 납화합물에 대한 열역학적 data를 고찰하였다.^{4,5)}

본 연구의 실험환경과 비슷한 25°C에서 탄산이온과 황이온의 activity(a)가 각각 10⁻¹⁵, 10⁻¹⁰인 상황에서 Eh-pH 상태도에 대한 납화합물의 안정도 관계를 Fig. 1에 나타내었다.⁶⁾ 이 그림에서 알 수 있듯이 pH 6~10범위에서 탄산납(cerussite, PbCO₃)이 안정한 상태이지만, pH 10 이상에서는 염기성 탄산납(hydrocerussite, Pb₂(OH)₂(CO₃)₂)이 안정한 상태로 되는것을 알 수 있다.

따라서 Pb-S-CO₃-H₂O system의 Eh-pH diagram에 의하면 반응용액의 pH에 따라 아래의 반응식에 의해 황산납이 탄산납 또는 염기성 탄산납으로 전환될 수 있음을 확인하였다.



3. 실험

3.1. 시료

본 실험에 이용된 시료는 국내 최대 2차 금속납 제련업체인 대한전지연(주)의 cupola공정에서 발생한 연진중 주성분

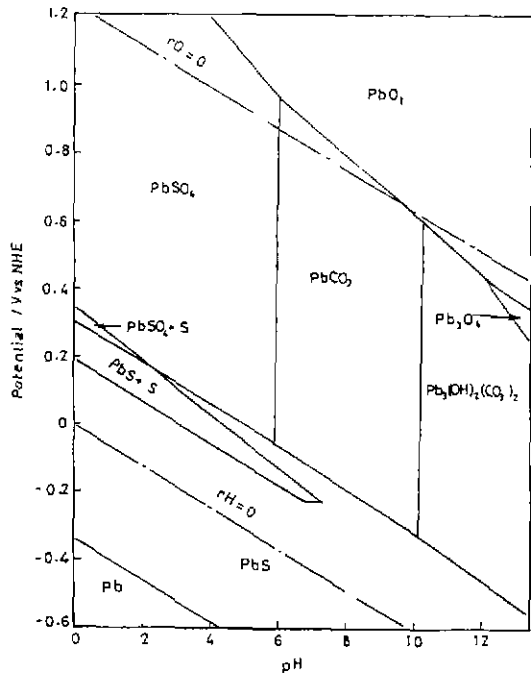


Fig. 1. Stability relation between lead compounds in water at 298 K (Total sulfur species; α=10⁻¹⁵, Total carbonate species; α=10⁻¹⁰)

Table 2. Chemical composition of the sizing samples

Component	Size				
	80/100	100/200	200/325	325/400	400
Pb	68.2	70.4	70.0	70.3	70.4
S	7.8	8.4	8.2	8.4	8.4
C	0.73	0.57	0.25	0.32	0.30
mean size (μm)	157	110	59	40	17

Table 1. Chemical composition of the lead dust

(unit : wt%)

Element	Fe	Ni	Si	Mg	Sn	Sb	Pb	Mn	Cu	Na	Zn
Content	0.13	0.001	0.53	0.0088	0.91	0.22	74.0	0.0025	0.015	0.31	0.18
Element	Ti	Ca	Al	K	Cr	Bi	As	Cd	C	S	Cl
Content	0.0011	0.11	0.014	0.29	0.00078	0.0035	0.046	0.076	0.36	11.0	2.29

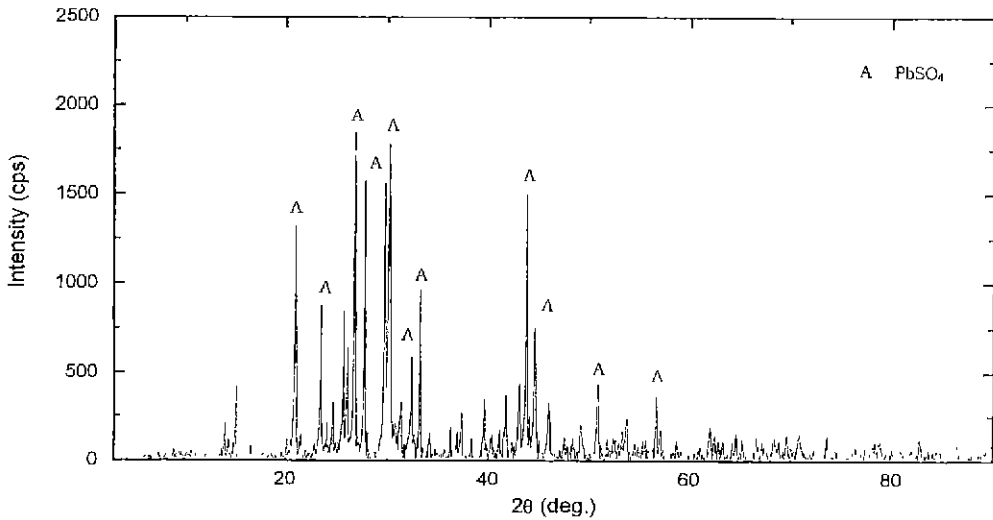


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the lead dust used for experiment.

이 황산납인 연진을 사용하였으며 Table 1에 화학분석 결과를 나타내었다. 한편 cupolar공정에서 발생한 연진은 발생 후 연소과정에서 소성되어 일부가 피상의 형태로 존재하므로 이를 rod mill로 분쇄하여 분급후 사용하였으며 각 입도별 조성은 Table 2에 나타낸 바와 같다. 입도별 조성분석 결과 특정성분이 특정 입단(size fraction)에 편중되는 현상은 없는 것으로 확인되었다.

Fig. 2는 XRD분석 결과로 시료의 주성분은 황산납이며 그 외에 황화납, 산화납등의 납 화합물과 실리카, cupola 공정에서 투입된 미연소 탄소, 그리고 납축전지 성능향상을 위해 첨가되었던 저용점 중금속등이 미량 포함되어 있다.

한편, 시료중 100/200 mesh 입도의 시료를 탄산화 실험에 주로 사용하였으며, 다른 입도의 시료는 입자크기가 탄산화 반응에 미치는 영향을 실험할 경우에만 이용하였다. 본 실험에 사용된 모든 시약은 1급 시약이며 용액 제조시 증류수를 이용하였다.

3.2. 실험장치 및 실험 방법

3.2.1. 실험장치

탄산화 및 질산 침출 실험을 실시하기 위하여 baffle이 설치된 1000 ml의 반응기를 항온조에 장착하여 반응온도를 조절하였으며, 반응기는 3 neck 뚜껑을 덮었고 중앙 neck에 교반기를 mercury seal을 이용하여 장착하고 다른 neck에 냉각 응축기를 부착하여 고온 실험시 용액의 증발에 의한 반응물의 농도 변화를 억제하였으며 또 다른 neck은 시료 채취구로 이용하였다.

3.2.2 실험방법

반응기 내에 소정 농도의 탄산염 용액 또는 질산 용액을 넣은 후 일정 온도로 조절한 후 연진이나 탄산연등을 투입하여 정해진 시간동안 반응하였다. 반응이 진행되는 과정에서 일정 시간별로 시료를 채취하여 고액 분리후 각각의 황 성분 및 납성분을 분석하였으며, 황성분 분석은 Carbon/sulfur determinator(LECO Co. CS-344), 납성분 분석은 원자흡광분석기(AAS, Varian Co SpectrAA-50)를 이용하였다.

한편, XRD 분석에서도 확인된 바와 같이 시료중의 황성분은 대부분 황산납의 형태로 존재하므로, 반응후 시료를 충분히 세척하고 황성분을 분석하여 탄산화 반응율을 계산하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 탄산화 반응특성

연진의 주성분인 황산납은 화학적 안정성이 높으므로 화학적 처리가 쉽지 않다. 따라서 황산납을 탄산염을 이용하여 저농도 산용액에도 쉽게 용해될 수 있는 탄산납을 제조하기 위한 탄산화 반응특성을 규명하고자 탄산나트륨, 탄산암모늄등 2종의 탄산염을 이용하여 탄산염 농도, 반응시간, 반응온도, 황산납 입자크기 변화에 대한 탄산화 반응실험을 실시하였다.

4.1.1. 탄산염 농도 및 반응시간 영향

반응시간과 황산납의 탄산화 반응율과의 관계를 파악하

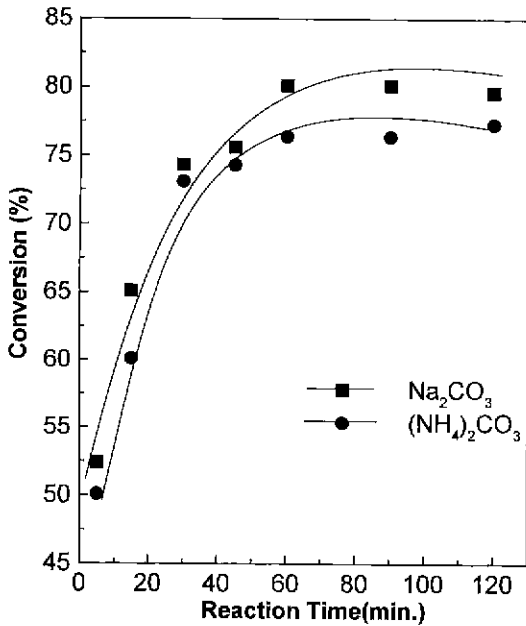


Fig. 3. Effect of reaction time on the conversion of lead sulfate into lead carbonate (CO₂/Pb : 2, temp · 30°C).

기 위하여 CO₂/Pb의 화학당량비 2, 반응온도 30°C, 시료 입자 크기 100/200 mesh, 고체농도 10 wt%의 조건에서 반응시간 경과에 따른 탄산화 반응율을 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림에서와 같이 탄산나트륨의 경우 반응시간 5분 경과시 반응율 53%, 탄산암모늄의 경우 50%를 나타내어 초기 반응 속도가 매우 빠른 것을 알 수 있다. 그러나 반응 시간이 경과함에 따라 반응속도가 급감하였으며 반응시간 60분 경과시 반응 평형을 이루어 더 이상 반응율이 증가하지 않았다. 이때 반응율은 탄산암모늄의 경우 76%, 탄산나트륨의 경우 80%로 탄산나트륨에 의한 반응율이 다소 높았다.

이러한 현상은 초기 반응시 반응식 (1)~(3)등에 의해 생성된 탄산납 또는 열기성 탄산납이 시료 입자 표면에 생성물 층(product layer)을 형성하여 입자 내부의 황산납이 탄산 이온과 반응하기 위한 확산이동의 저항으로 작용하기 때문으로 사료된다.

탄산염 농도변화와 탄산화 반응을 변화의 관계를 파악하기 위하여 Fig. 3과 동일한 조건에서 CO₂/Pb의 화학당량비를 1, 1.5, 2.0, 3.0으로 변화시키며 실험하였으며 Fig. 4에 결과를 나타내었다. 실험결과 탄산암모늄의 경우 CO₂/Pb의 화학당량비가 1일 때 반응율 62%에서 화학당량비 3일 때 반응율 79%로 17%가량 반응율이 증가하였으나, 탄산나트륨의 경우 CO₂/Pb의 화학당량비가 1에서 3으로 증가하여

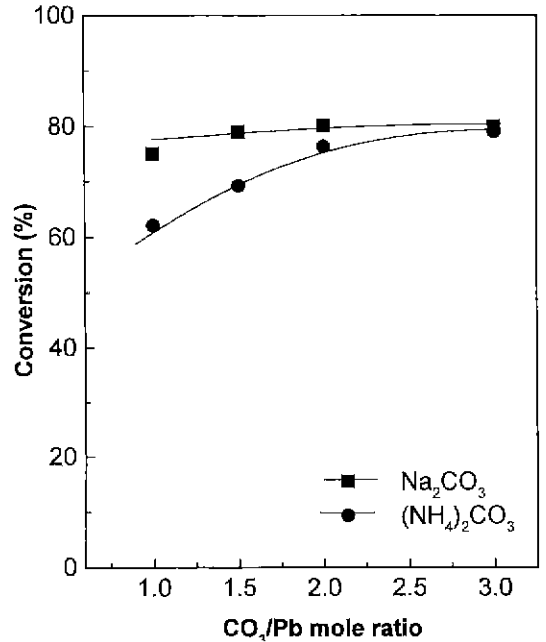
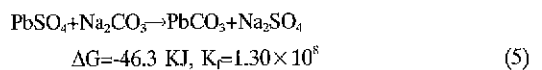
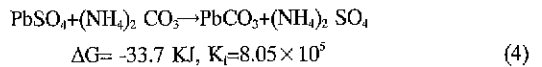


Fig. 4. Effect of CO₂/Pb mole ratio on the conversion of lead sulfate into lead carbonate (time : 1 hr, CO₂/Pb 2, temp · 30°C).

도 반응율은 76%에서 81%로 그 증가폭이 크지 않지만 당량비 1인 경우에서도 비교적 높은 반응율을 나타내어 전체적으로 탄산암모늄에 비해 반응율이 높은 것을 확인하였다. 또한 각 탄산염에 대하여 반응종료후 용액의 pH를 측정할 결과 탄산암모늄용액은 pH 5~6.5인 반면에 탄산나트륨의 경우는 pH 10~11로서 강알칼리영역이었다.

이상과 같이 PbSO₄를 탄산화하는데는 탄산암모늄보다 탄산나트륨이 눈에 띄게 우수함을 알 수 있다. 이러한 현상은 (4) 및 (5)식과 같은 반응에서 강알칼리성의 탄산나트륨과의 반응인 (5)식의 자유에너지 값이 음으로 더 크고 평형상수도 더 크기 때문에 보다 자발적인 반응으로서 탄산화 효과가 크다고 해석된다. 또한 탄산화 반응은 모두 자발적 반응으로 황산납이 탄산납으로 전환되는 것은 당연한 결과이다.



4.1.2. 반응 온도 및 황산납 입자크기 영향

2종의 탄산염에 대한 온도 변화시 반응초기의 속도 변화

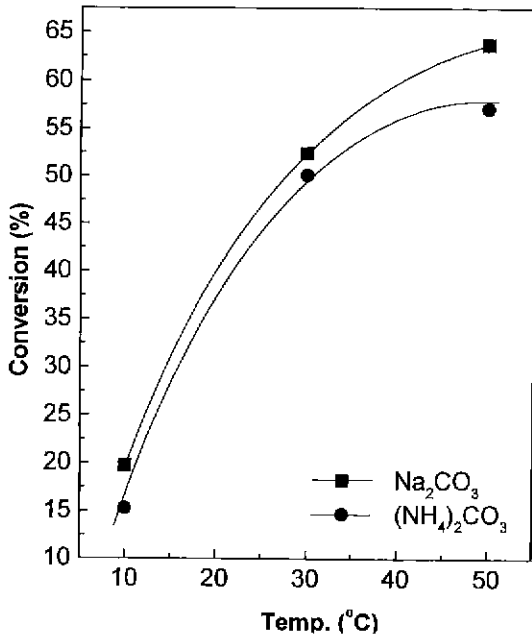


Fig. 5. Effect of temperature on the conversion of lead sulfate into lead carbonate (CO₂/Pb : 2, time : 5 min.).

를 파악하기 위하여 CO₂/Pb의 당량비가 1일때 반응온도를 10, 30, 50°C로 변화시키며 반응시간 5분 경과시 반응율을 측정하여 Fig 5에 나타내었다. 실험결과 반응온도가 10°C로 낮은 경우, 반응율이 20%이하로 매우 낮으며, 50°C로 증가시킨 경우 탄산나트륨에 의한 연진의 탄산화 반응율은 61.5%, 탄산암모늄 용액은 56.7%로 온도에 매우 민감한 반

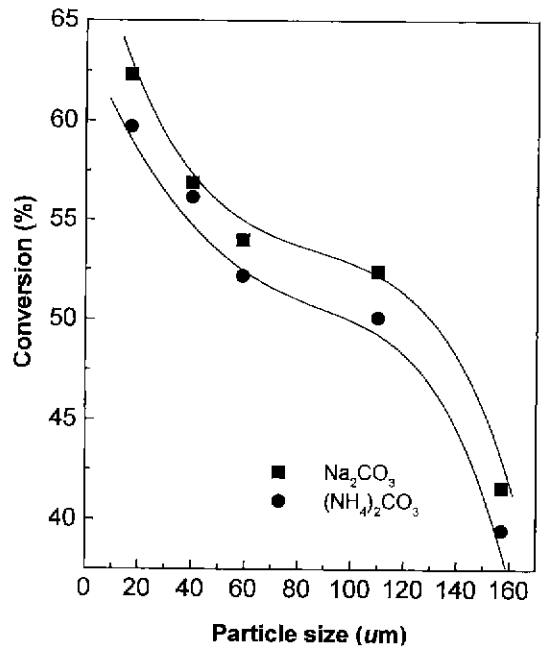


Fig. 6. Effect of particle size on the conversion of lead sulfate into lead carbonate (CO₂/Pb : 2, temp : 30°C, time : 5 min.).

응을 보였다.

입자 크기 즉, 연진의 표면적 변화에 의한 반응초기속도 변화를 파악하기 위한 입자크기를 80/100, 100/200, 200/325, 325/400, -400 mesh로 변화시키며 반응시간 5분 경과시 반응율을 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 실험결과 입자

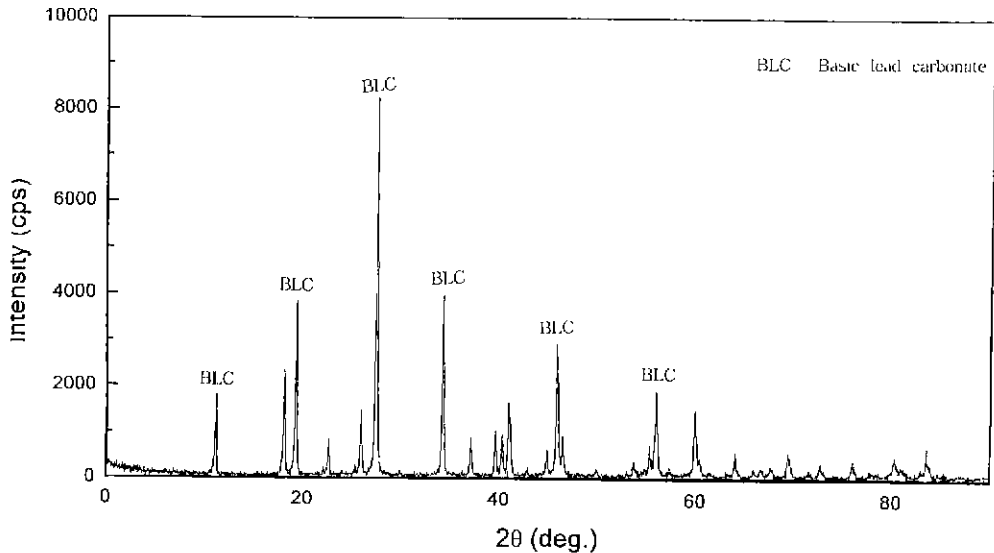


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of the lead carbonate produced from carbonation process.

크기가 80/100 mesh로 가장 큰 경우 탄산나트륨에 의한 반응율이 42%인 반면에 입자크기가 400 mesh인 경우 반응율이 62%로서 입자크기가 감소할수록 반응율이 증가하였으며 탄산암모늄의 경우도 비슷한 결과를 나타내었다. 이는 입자크기가 감소함에 따라 단위 질량당 시료의 표면적이 증가하여 반응속도가 증가한 것으로 사료된다.

상술한 바와 같이 황산납의 탄산화 반응실험 결과를 종합하여보면, 탄산나트륨이 탄산암모늄에 비하여 황산납의 탄산화 속도가 빠르고 탄산화율도 높으며, 국내의 거대가격도 염가이기 때문에 탄산(CO₂)공급원은 탄산나트륨이 효과적이며, 반응 특성 및 경제성을 고려할 때 황산납의 탄산화 반응의 적정조건은 CO₂/Pb : 1~2, Temp. : 30°C 및 반응시간 : 60 min으로 판단된다.

Fig. 7은 상기의 적정조건에서 제조된 탄산납의 XRD 분석결과로서, 분석결과 염기성 탄산납이 주성분인 것이 확인되었다. 이러한 현상은 본 적정조건에서 반응액의 pH가 10~11이므로 앞서 고찰한 탄산이온과 황 이온의 Eh-pH 평형상태도에서 확인한 바와 같이 염기성 탄산납 생성반응이 우세하게 진행되기 때문이다

4.2. 탄산납의 질산 침출

탄산화 반응에 의해 탄산납으로 전환된 연진은 저농도 질산에서 쉽게 침출되며 다른 중금속이나 무기물의 침출율은 매우 낮으므로 이러한 과정을 통해 정제 효과가 높게

나타난다. 따라서 탄산화 공정을 거쳐 제조된 탄산납에 대한 질산의 침출 특성 및 불순물 특히, 황성분의 거동을 파악하기 위하여 질산농도, 고체농도 및 반응온도등의 조건을 변화시키며 질산 침출실험을 수행하였다.

4.2.1. 질산 농도 및 고체농도의 영향

먼저 질산 농도가 탄산납 침출에 미치는 영향을 조사하기 위하여 실험 조건은 반응온도 30°C, 반응시간 30분, 고체농도 100 g/L에서 질산 농도를 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 N로 변화시키며 실험한 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

실험 결과, 질산 농도 0.5N인 경우 침출율이 65.7%로 낮았으나 1.0N 이상의 농도에서는 침출율이 100%에 육박하여 거의 전량이 침출됨을 알 수 있다. 그러나 황성분의 경우 질산 농도 0.5N일때 4.9 ppm으로 매우 낮으나, 질산농도가 1.0N에서 2.0N로 증가함에 따라 질산납 용액중 황성분은 23 ppm에서 137.5 ppm으로 급격히 증가하였다. 이와 같이 질산농도가 증가하면 연진에 함유되어 있던 PbS가 침출되어 황성분이 증가되고 있다고 설명된다. 따라서 질산농도 1.0 N의 경우가 침출율 및 불순물 함량을 고려할 때 가장 적절한 조건으로 판단되었다.

탄산납의 질산 침출시 고체농도의 증대는 생산성 향상과 직접적인 관계가 있으므로 고체농도가 침출율에 미치는 영향을 확인하기 위하여 고체농도를 50, 100, 150, 200 g/L로 변화시키며 실험하여 Fig. 9에 그 결과를 나타내었다. 이때 실험 조건은 질산 농도 영향 실험과 동일하며 질산농도만

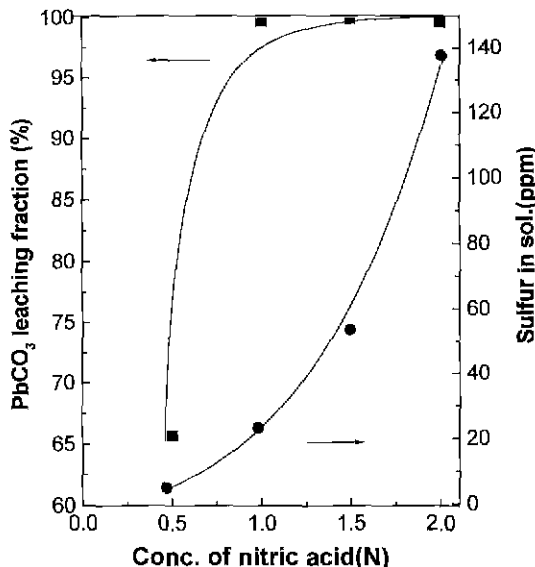


Fig. 8. Effect of conc. of nitric acid on the leaching of PbCO₃ (time : 30 min., temp. : 30°C).

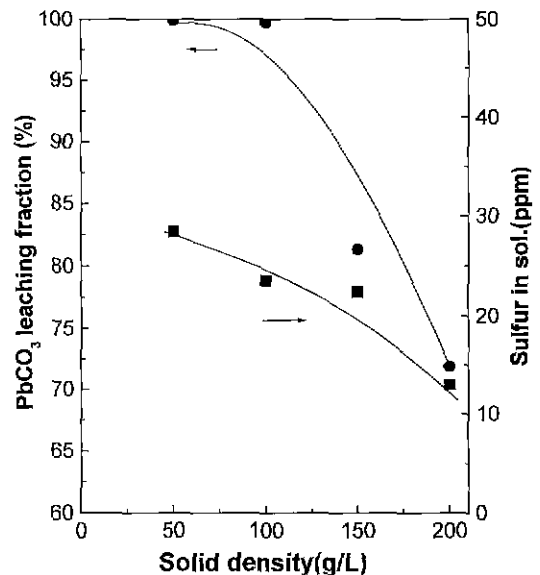


Fig. 9. Effect of solid density on the leaching of PbCO₃ (time : 30 min., temp. : 30°C, HNO₃ : 1N).

1.0 N로 고정하였다.

실험 결과, 고체농도가 50 g/L에서 200 g/L로 증가함에 따라 침출율은 99.9%에서 71.9%로 감소하였으며 황성분 함량은 28.4 ppm에서 13.0 ppm으로 오히려 감소하였다. 이는 침출반응후의 평형 pH가 높아 PbS나 PbSO₄의 침출이 억제되기 때문이다. 따라서 공정 설계시 과량의 황산납 slurry에 질산 용액을 첨가하는 방식을 채택하여 반응속도가 빠른 탄산납과 질산의 반응이 우세하도록 유지하면 불순물의 침출을 억제할 수 있을 것으로 판단된다.

이와 같이 PbSO₄는 질산으로 반응시키면 (6)식에 보인 바와 같이 그 반응이 비자발적 반응으로 탄산납의 직접 질산 침출이 곤란하다. 따라서 황산납중의 납을 쉽게 침출키시 위해서는 (7) 및 (8)식과 같이 질산으로 잘 침출될 수 있는 탄산납으로 전환시키는 것이다 그 중에서도 탄산납((7)식)보다 열기성 탄산납((8)식)이 질산에 의해 침출할 때 자유에너지 값이 음으로 더욱 커 열역학적으로는 (8) 식의 반응이 더 잘 일어날 확률이 크다. 그러므로 황산납을 습식처리하여 납을 침출하고자 할 때는 열기성 탄산납으로 전환시키면 매우 양호한 결과를 얻을 수 있다.

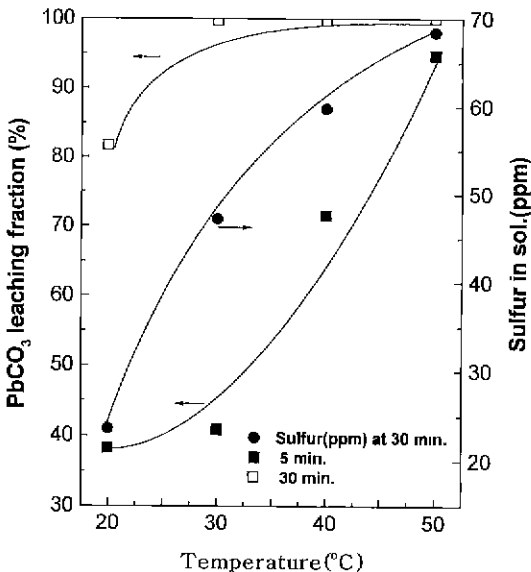
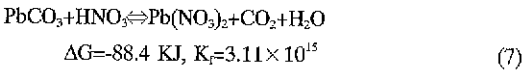
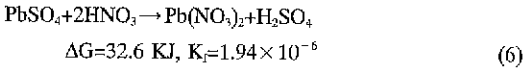
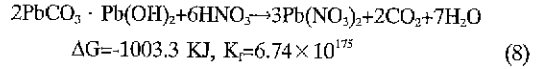


Fig. 10. Effect of temperature on the leaching of PbCO₃ (HNO₃ : 1N).



4.2.2. 반응온도의 영향

반응온도가 초기 침출 속도 및 불순물 거동에 미치는 영향을 조사하기 위하여 반응온도를 변화시키며 실험하였으며 Fig. 10에 반응초기 침출율(반응시간 5분), 반응 종료후 침출율(반응시간 30분) 및 황성분 함량 변화를 나타내었다.

실험 결과, 반응온도가 30°C에서 40°C로 상승함에 따라 초기 침출율이 41%에서 71%로 급격히 상승하였으며 40°C, 50°C의 경우도 92%로 상승하였다. 그러나 반응시간 30분이 경과하여 반응이 종료된 최종 침출율은 30°C 이상에서 대부분의 탄산납이 침출되며 전반적으로 반응온도 상승시 용액중 황성분 함량이 직선적으로 상승하므로 반응온도는 30°C가 적정한 것으로 판단된다.

따라서 조건별 질산 침출 실험 결과를 고찰한 적정조건은 질산 농도 : 1.0 N, 반응온도 : 30°C, 고체농도 : 100 g/L 이다.

4.3. 질산납 정제 특성

질산 침출공정에서 석출된 질산납은 XRD분석(Fig. 10) 및 emission 분석(Table 3)결과, 비교적 순도가 높은 질산납(99% 이상)으로 확인되었으나 Na 성분이 0.15%정도로 최종제품으로 제품화하기에는 다소 높은 것을 확인하였다. 따라서 석출된 질산납 결정을 정제하기 위하여 온도에 따른 용해도 차이를 이용하여 증류수에 재 용해한 후 재결정하는 과정을 통하여 정제하였다. 정제 실험 결과(Table 4). 용

Table 3. Emission of lead nitrate produced by dilute nitric acid leaching (unit : % order)

Element	Fe	Ni	Si	Mg	Sn	Sb	Pb	Mn	Cu	Zn
Content	10 ⁻³	×	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	10 ⁻⁴	×	100 ⁰⁻¹	10 ⁻⁴	×	10 ⁻³

Table 4. Effect of purification on the lead nitrate by washing and recrystallization

Purification step	Washing			Recrystallization	
	pH	wt.(g)	Na (ppm)	wt.(g)	Na (ppm)
		Yield (%)	Removal (%)	Yield (%)	Removal (%)
Oversaturation (100 ml+132 g)	0.43	30.7 46.5	290 80.0	9.99 13.6	27 98.2
Dissolution (100 ml+66 g)	0.76	0 0	0 0	9.61 29.1	37 97.5

* Pb(NO₃)₂ solubility · 66 g/100 g H₂O (at 30°C), 38.8 g/100 g H₂O (at 0°C)

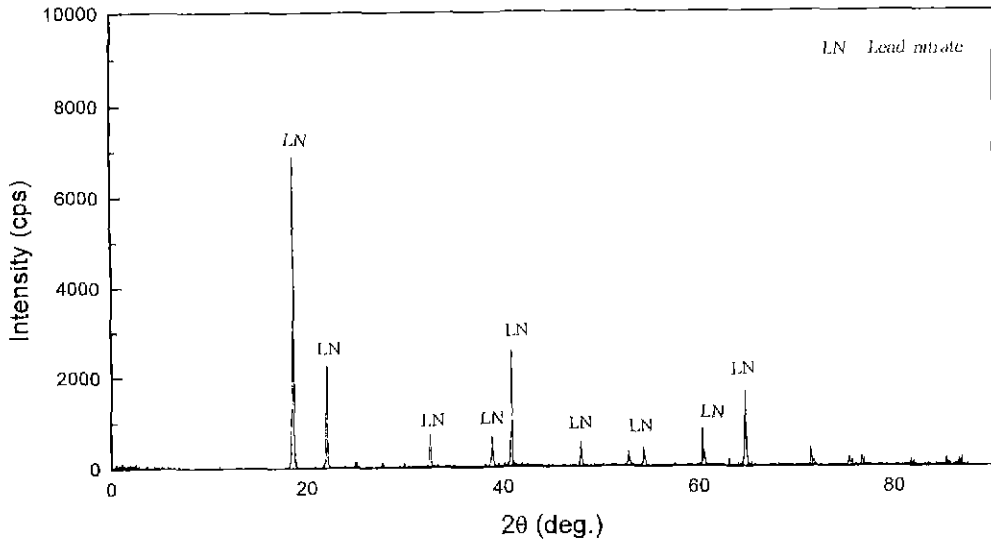


Fig. 11. X-ray diffraction pattern of primary product of lead nitrate.

해도 이상의 시료를 투입하여 과포화용액으로 만들었을 때 용해되지 않은 질산납이 세척 효과에 의해 80%가량의 Na이 제거되었으며 용해된 시료를 냉각하여 재결정하였을 때는 97%이상의 Na이 제거되었다

으나 나트륨 성분이 0.15%가량 잔존한다. 따라서 최종 제품화하기 위하여 온도에 따른 용해도 차이를 이용한 재결정법으로 정제한 결과 80~90%의 나트륨이 제거되어 정제된 질산납을 제조할 수 있었다.

5. 결 론

Cupola공정에서 발생하는 연진중 황산납을 주성분으로 하는 연진을 탄산염으로 전환하는 탄산화 공정과 저농도 질산침출 및 정제 공정을 거쳐 정제 질산납을 제조하는 일관된 습식공정의 연구를 통하여 아래의 결론을 얻었다.

1. 탄산나트륨 및 탄산암모늄 등 2종의 탄산염 종류에 따른 탄산화 반응실험 결과, 탄산나트륨이 탄산암모늄에 비해 효과적이었으며, 적정조건으로는 CO₂/Pb 몰비 1~2 정도, 온도 30°C, 반응시간 1시간 이상으로서 이러한 조건에서 80% 이상의 탄산화 반응을 나타내었다.
2. 탄산납의 질산 침출 실험 결과, 저농도의 질산 침출이 가능하여 불순물 침출이 매우 낮았으며 탄산납 침출물 및 불순물 침출을 고려할 때 질산 1N, 반응온도 30°C 이상이 적정조건이며 이 조건에서 95% 이상의 침출율을 나타내었다.
3. 질산침출공정에서 석출된 질산납은 비교적 순도가 높

참고문헌

1. Y. Gong, J.E. Dutrizac and T.T. Chen, "The conversion of lead sulphate to lead carbonate in sodium carbonate media", *Hydrometallurgy*, 28, 399 (1992).
2. K. Arai and J.M. Toguri, "Leaching of lead sulphate in sodium carbonate solution", *Hydrometallurgy*, 12, 49 (1984).
3. Jia-jun Ke and Shu-ming Chen, "The conversion of lead sulphate in the spent battery paste to lead carbonate on ammonium carbonate solution", *The 2nd Int. Sym. on East Asian resources Recycling Tech.*, Seoul, October, 14-16 (1993).
4. D. Ferri, I. Grenthe and F. Salvatore, "Studies on metal carbonate equilibria. (18). lead (II) carbonate complexes in Alkaline solutions", *Acta chemica Scandinavica*, A41, 349 (1987).
5. R.M. Garrels and C.L. Christ. "Solutions, minerals, and equilibria", Harper & Row, London, 237 (1965).