

Fe(II)EDTA²⁻ 흡수액을 이용한 배가스내 NO, SO₂ 동시 흡수 및 재흡수를 위한 전기화학적 회수기술 연구

김윤희^a, 김지율^b, 김상빈^a, 주지봉^{c†}

Simultaneous Absorption of NO and SO₂ in Flue gas Using Fe(II)EDTA²⁻ absorbent and Electrochemical Recovery Technology for Gas Reabsorption

Yoon Hee Kim^a, Jiyull Kim^b, Sang Bin Kim^a, Ji Bong Joo^{c†}

(Received: Aug. 7, 2024 / Revised: Aug. 30, 2024 / Accepted: Sep. 14, 2024)

ABSTRACT: In this study, we investigate wet absorption process and the performance and regeneration of Fe(II)EDTA²⁻ absorbents, electrodeposition of the reducing agent for recovery of metal powder and re-absorption performance using regenerated absorbent for the simultaneous removal of nitrogen oxides (NO) and sulfur oxides (SO₂) emitted from flue gas. As a result of a simultaneous absorption experiment of NO and SO₂ under the presence of oxygen, the antagonistic effects of SO₂ and O₂ in the absorption solution resulted in the regeneration of Fe(III)EDTA⁻ and Fe(II)EDTA-NO²⁻ to Fe(II)EDTA²⁻, inducing the maintained neutral pH and maintained NO₂ absorption, thereby greatly improving the simultaneous absorption performance of NO and SO₂. In addition, after regenerating the Fe(II)EDTA²⁻ absorbent with Zn metal powder as a reducing agent, electrodeposition was performed to recover the remaining reducing agent. During the electrodeposition process, the high Zn recovery efficiency (approximately 57.50%) was observed at an applied voltage of 4 V, and the total absorption amount of NO was also significantly improved.

Keywords: NO, SO₂, Fe(II)EDTA²⁻ Absorbent, Reabsorption, Electro-deposition

초록: 본 연구에서는 배가스에서 배출되는 질소산화물 (NO) 및 황산화물 (SO₂)를 동시에 제거를 위하여, 습식 흡수공정과 Fe(II)EDTA²⁻ 흡수제 성능 및 재생, 전기증착을 통한 환원제 회수 및 재생된 흡수제를 이용한 재흡수 성능에 대하여 연구하였다. 산소가 존재하는 조건에서 NO와 SO₂의 동시흡수 실험한 수행한 결과, 흡수용액 속의 SO₂와 O₂의 길항적 효과에 의해서, Fe(III)EDTA⁻와 Fe(II)EDTA-NO²⁻의 Fe(II)EDTA²⁻로 재생이 잘 일어나며, 중성의 pH를 유지하는데 도움을 주며, NO₂ 흡수를 유지시켜, NO와 SO₂의 동시 흡수 제거성능을 크게 향상되었다. 또한 Fe(II)EDTA²⁻ 흡수제를 환원제인 Zn 금속분말로 재생한 후, 남아 있는 환원제를 회수하기 위해, 전기증착을 수행하였다. 전기증착 과정에서, 4 V의 인가전압에서 가장 높은 Zn 회수효율(약 57.50 %)을 나타냈으며, NO의 총 흡수량도 현저히 향상되었다.

주제어: NO, SO₂, Fe(II)EDTA²⁻ Absorbent, Reabsorption, Electro-deposition

^a 건국대학교 화학공학과 석사과정 (Master Course, Department of Chemical Engineering, Konkuk University)

^b 건국대학교 화학공학과 박사과정 (Ph.D. Candidate, Department of Chemical Engineering, Konkuk University)

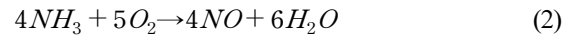
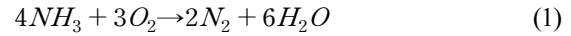
^c 건국대학교 화학공학과 부교수 (Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Konkuk University)

† Corresponding author(e-mail: jbjoo@konkuk.ac.kr)

1. 서론

인류는 산업혁명 이후 지속적으로 다량의 화석연료를 소비하며 살아가고 있으며, 문명의 발전, 산업의 고도화와, 지속적인 경제 성장에 의해 더 많은 에너지 소비가 있을 것으로 예상되어지고 있다. 이러한 화석연료 에너지원의 지속적인 사용은 다량의 온실가스 및 대기오염물질 배출을 야기하고 있으며, 이로 인해 환경오염, 기후변화 문제가 발생하고 있다. 이에 따라, 전 세계적으로 기후변화에 대응하고자 온실가스를 줄이고 지속 가능한 사회를 만들기 위해 많은 연구들이 진행되고 있다. 특히 대표적인 온실가스인 이산화탄소 배출 없이 에너지를 생산할 수 있는 기술이 실험실 규모에서부터 실증연구들까지 광범위하게 연구되고 있으며, 기술개발이 이루어지고 있다^{1,2)}.

수소, 암모니아는 연소 시 이산화탄소와 같은 온실가스를 배출하지 않는 연료 화학물로, 최근 무탄소 연료로 각광받고 있다. 특히, 수소의 경우 물의 형태로 풍부하게 존재하고 있으며, 단위질량당 연소열이 높고 연소 생성물로 무해한 물만 생성시킨다는 장점이 있으나, 수소는 액체 상태로 저장이 어렵고 기체 상태로 보관 시 부피가 상당히 크기 때문에 운송이 어렵다는 단점이 있다. 이러한 수소의 저장과 운송 시 단점을 보완하기 위해, 수소를 NH_3 로 전환한 후, 압축 냉각하여 액체인 NH_3 형태로 운반한 뒤 다시 개질 반응을 통하여 수소로 전환하여 사용하고자 하는 연구가 이루어지고 있다³⁾. 암모니아 사용의 또다른 사용처로, 암모니아 연소를 통한 에너지를 얻는 방법도 연구되고 있다⁴⁾. 암모니아의 경우 연소 시 높은 에너지 밀도로 기존 화석연료인 천연가스에 암모니아를 혼합하여 연소하거나 암모니아 자체 연소를 통하여 발전을 하거나 열에너지를 생산하여 이산화탄소 배출이 적은 청정 에너지 생산 방안이 추진되고 있다. 하지만, 암모니아의 수소로 전환 및 NH_3 연소 시 불완전 연소에 대한 고농도의 질소산화물(식 1과 2), 특히, 일산화질소 배출에 대한 문제가 발생할 가능성이 있기 때문에, 이에 대한 적절한 방안이 필요하다.



일산화질소(NO)는 대기 중에 배출될 경우, 공기 중에서 광화학 반응으로 2차 미세먼지를 발생시킴⁵⁾, 이는 인간의 호흡기 질환, 대기 환경오염, 산성비 등과 같은 문제를 야기하기 때문에^{6,7)} 대기로 배출 중에 제거해야 한다. 또한, 화석연료인 천연가스 내에는 황 원소가 존재하기 때문에, 이 또한 연소 시 황산화물(SO_2)을 동시에 배출되며, 이 또한 대기로 배출 전 규제치 이하로 저감되어 배출되어야 한다. 일산화질소와 황산화물을 동시에 제거할 수 있을 경우 대기오염 저감 플랜트 설치가 간단해져서, 설치비용이 적게 들고, 운영비용도 저감될 것이다.

본 연구에서는 NO와 SO_2 를 동시에 제거할 수 있는 액상 흡수에 대하여 논의하고자 한다. 일산화질소(NO, Solubility: 5.6×10^{-3} g/100 ml at 20 °C, 1 atm)의 경우 이산화황(SO_2 , Solubility: 11.28 g/100 ml at 20 °C, 1 atm)에 비해 낮은 용해도를 가지기 때문에 용해도를 높이는 방안이 필요하다⁷⁾. 많은 연구에서 산화제 또는 철-킬레이트 물질을 이용하여 NO의 흡수율을 높이기 위해 많은 연구가 진행되었다⁷⁻¹²⁾. 특히, 본 연구에서는 Fe(II)EDTA²⁻의 NO에 대한 높은 착화 능력으로 Ferrous nitrosyl 화학종을 생성하여 용해도를 높이는 방법을 이용하였다. 하지만, Fe(II)EDTA²⁻는 O_2 에 의해 쉽게 산화되어 Fe(III)EDTA⁻로 변환되고, 이는 NO에 대한 착화능력을 잃어버리며, Fe(II)EDTA-NO²⁻의 생성 평형상수가 약 10^7 M⁻¹ (25 °C)의 일정한 값을 가지기 때문에⁷⁾ 일정양의 Fe(II)EDTA-NO²⁻가 형성되면 더 이상 NO를 흡수하기 어렵다는 단점이 있다¹³⁾.

이를 해결하기 위해 금속 분말입자, $Na_2S_2O_4$ 와 Biomass 등의 환원인자를 이용하여 Fe(II)EDTA-NO²⁻ 및 Fe(III)EDTA⁻를 Fe(II)EDTA²⁻로 재생하는 연구가 진행되고 있다^{12,14)}. 특히, 금속 분말 입자(예시: Zn 혹은 Fe)를 이용하여 흡수액 재생을 진행한 결과 매우 단기간에 재생효율이 높다는 장점이 있다. 하지만, Fe 이외의 다른 금속을 사용하여 재생할 시 흡수액 내 존재하는 EDTA⁴⁻ 리간드가 Fe 이외의 금속과 결합하여 M-EDTA⁴⁻ (e.g. Zn-EDTA⁴⁻)을 생성할 가능성

이 있다^{11,15-17}). 이는 NO를 흡수할 수 있는 Fe(II) EDTA²⁻의 농도가 감소하기 때문에 NO 재흡수에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 또한 EDTA⁴⁻ 보다 과량의 존재하는 금속의 경우, 회수되지 않을 경우, 추후 2차 수중오염물질로 작용할 수 있다. 결과적으로, Fe(II)EDTA-NO²⁻ 및 Fe(III)EDTA⁻를 Fe(II)EDTA²⁻로 재생하는 동안 사용된 금속 (Zn 혹은 Fe) 등은 반드시 회수되어야 한다. 본 연구에서는 Fe(II)EDTA²⁻ 흡수액을 이용하여 NO, SO₂를 동시에 흡수하고 NO로 완전히 포화된 흡수액을 Zn 금속으로 단기간에 재생하였다. 이후 금속으로 재생시킨 흡수액을 전기 침전법을 통하여 Fe(II)EDTA²⁻ 형성에 부정적인 영향을 주는 Zn 금속을 회수한 후, NO, SO₂ 재흡수 한 결과와 NO, SO₂ 동시 흡수/재흡수 기술에 대해 보고하고자 한다.

2. 실험

2.1. NO & SO₂ 동시 흡수 및 재흡수

NO, SO₂ 흡수 및 재흡수 실험은 Fe(II)EDTA²⁻ 흡수액을 이용한 동시 흡수, Zn 분말입자 투입을 통한 흡수액 재생, 흡수액내 Zn의 전기 침전의 일련의 과정을 통하여 수행하였다. Fig. 1은 본 연구에서 수행한 NO, SO₂ 동시흡수, 흡수액 재생, Zn 전기 침전의 과정 및 사용된 반응 시스템의 스킴을 나타낸 그림이다. Fe(II)EDTA²⁻ 흡수액은 다음과 같이 제조하였다. 10 mM의 Fe(II)EDTA²⁻ 흡수액은 Fe(II) : EDTA의 몰랄 비가 1 : 1이 되도록 Na₂EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt dihydrate, YAKURI)와 FeSO₄ · 7H₂O (Ferrous sulfate heptahydrate, DAEJUNG)를 자석 교반기로 500 rpm으로 교반하여 준비하였다. Fe(II)의 산화를 방지하기 위해 Fe(II)의 3배 몰비로 L(+)-Ascorbic acid (C₆H₈O₆, DAEJUNG)를 주입하였다. 이후 흡수액의 pH 값이 6이 되도록 1 M NaOH (NaOH, 98 %, bead, SAMJUN)와 1 M H₂SO₄ (H₂SO₄, 98 %, DAEJUNG) 용액을 조절하여 주입하

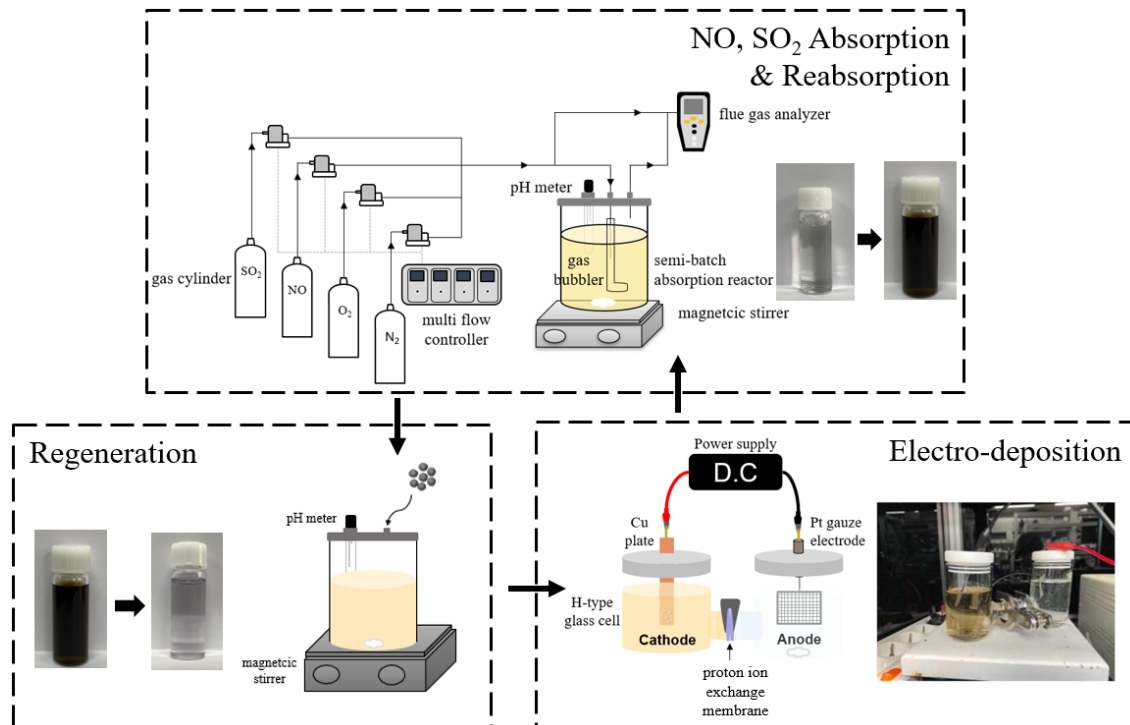


Fig. 1. Schematic diagram and image of experiment process for NO, SO₂ absorption and re-absorption.

였다. NO, SO₂ 동시흡수 반응은 앞서 제조한 Fe(II) EDTA²⁻ 흡수액 300 ml를 충전한 반회분식 시스템에서 진행하였으며, 모든 조건 별 흡수 실험은 반응 전체 기체 유량이 1 L/min로 동일하게 진행하였다. 반응기로 유입되는 기체의 NO, SO₂의 농도는 흡수 반응기로 유입되는 NO, SO₂, O₂, CO₂ 및 N₂의 기체 유량을 조절하여 결정하였으며, 모든 기체의 유량은 질량 흐름 제어기 (MFC, Mass Flow Controller)로 조절하였다. 유입되는 기체와 배출되는 기체의 농도는 Testo 연소 기체 분석기에 의해 분석되었다 (Testo model 340, Germany).

NO와 SO₂의 제거율 및 Fe와 Zn의 회수율은 다음의 식으로 계산되어졌다¹⁷⁾.

$$\frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100$$

C_{in}은 흡수 및 전기침전 반응 전 농도, C_{out}은 흡수 및 전기침전 반응 후 측정되는 농도이다. 총 흡수된 NO의 총량은 특정 구간의 시간 내의 적분을 통해 계산되었다. 재흡수 실험은 흡수액의 재생 및 전기 회수 단계를 지난 흡수액 300 ml에 회수된 Fe(II) 양 만큼 FeSO₄ · 7H₂O와 1.5 g의 L(+)-Ascorbic acid를 다시 용해시킨 후 NO (350 ppm), SO₂ (350 ppm), 5 % O₂, N₂ 기체 1 L/min을 유입하여 진행하였다.

2.2. Fe(II)EDTA²⁻ 흡수액 재생

Fe(II)EDTA²⁻의 재흡수 성능을 평가하기 위해 NO, SO₂, O₂의 가스로 흡수 실험을 진행한 흡수용액을 대상으로 재생 실험을 진행하였다. NO, SO₂, O₂ 흡수가 끝난 흡수액에 Zn 금속 분말입자 (Zinc powder, ≥ 99 %, 200 mesh ≥ Zn ≥ 100 mesh, DAEJUNG)을 넣은 후 1000 rpm의 자력교반을 통해 수행하였다. 재생 시 흡수액의 pH는 1 M H₂SO₄을 이용하여 4.0으로 조절하였다. 재생 실험은 금속이 완전히 용해될 때까지 진행하였다. 재생 시, 용액속에 남아 있는 Fe(II)EDTA-NO²⁻의 농도는 자외선/가시광선 분광기 (UV/Vis spectrophotometer, UV-750, JASCO)를 통하여 434 nm에서 측정되었다. Fe(II)EDTA-NO²⁻의 검량선은 완전히 포화된 Fe(II)EDTA-NO²⁻ 용액에 증

류수를 일정한 비율로 첨가하여 원하는 농도의 기준용액(Standard solution)을 제조하여 구하였다. 흡수액 내 존재하는 Fe(III)EDTA⁻의 농도는 흡수액을 공기 중에서 완전히 산화시킨 후 자외선/가시광선 분광기를 통하여 225 nm에서 측정되었다. Fe(III)EDTA⁻의 검량선은 Fe(II)EDTA²⁻ 용액을 공기 중에 완전히 산화시킨 후 원하는 농도의 기준용액(Standard solution)을 제조하여 얻었다.

2.3. Fe(II)EDTA²⁻ 흡수액 내 Zn 전기침전

재생 이후 Fe-EDTA 흡수액 내 Zn 이온의 회수를 위하여 전기침전 방법을 이용하였다. Zn 이온의 전기 침전은 이전극 시스템에서 Cu 기판을 이용하여 수행하였다. 구리 기판은 (3 x 5 cm²)으로 환원전극으로 사용하였다. 동시에, Platinum gauze electrode (2.5 x 3.5 cm², 80 mesh)으로 산화전극으로 사용하였다. 전기침전은 Fig. 1과 같이 H-type membrane electrolytic cell에서 수행하였다. 산화전극 용액과 환원전극 용액은 양이온 교환막 (Nafion 115 membrane)을 사용하여 분리하였다. 산화전극 용액은 0.5 M CH₃OH을 포함한 1 M H₂SO₄ 전해질 100 ml를 사용하였다. 환원전극 용액으로는 재생 후 pH를 3.5로 조절한 Fe(II)EDTA²⁻ 용액을 100 ml를 사용하였다. DC 전원공급기를 사용하여 두 전극 사이의 인가 전압을 조절하였다. 전기 침전 시, 용액 내 존재하는 Zn(II)의 농도는 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광기(ICP-OES, 5100 SVDV, Agilent)를 통해 분석되었고 Fe(II)의 농도는 1,10-phenanthroline 지시약을 사용하여 자외선/가시광선 분광기에 의해 510 nm에서 측정되었다. Fe(II) 검량선은 1,10-phenanthroline 지시약과 Fe(II) 전구체를 원하는 농도의 기준용액(Standard solution)을 제조하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

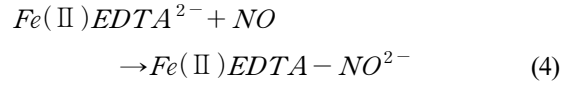
3.1. NO, SO₂ 동시 흡수 실험

Fig. 2는 Fe(II)EDTA²⁻ 흡수액을 통해 NO, SO₂를 동시제거 시 유입되는 일정 농도의 NO (350 ppm)와

다른 농도의 SO₂가 반응기로 유입되었을 때, 시간에 따른 NO의 제거효율, 총 흡수된 NO의 몰 수, 흡수액 pH와 SO₂의 제거효율을 측정된 결과이다. 초기 NO의 제거 효율은 SO₂의 0, 175, 350, 700과 2500 ppm의 농도에서 모두 74 - 82.1 % 내에서 유사한 NO 제거효율이 나타났으며 모든 반응시간에서 유사한 NO 제거 효율을 보였다 (Fig. 2(a)). 흡수반응 시간동안 흡수용액에 흡수된 총 NO 양이 거의 유입되는 SO₂ 농도와 무관하게 유사하게 나타난 것을 확인할 수 있다 (Fig. 2(b)). 하지만 175 ppm의 SO₂ 조건에서 총 흡수된 NO의 양이 살짝 증가한 것을 관찰할 수 있다. 이는 SO₂의 Fe(II)EDTA-NO²⁻의 재생효과 때문이라고 판단된다.

선행논문에서 보고하였듯이, 식 3, 4에 따라 Fe(II)EDTA²⁻와 NO는 직접적으로 반응하여 Fe(II)EDTA-NO²⁻

를 형성한다^{18,19)}.



Fe(II)EDTA²⁻에 의한 NO의 흡수 제거효율은 흡수액 내 존재하는 Fe(II)EDTA²⁻와 용해되는 NO의 농도에 직접적인 영향을 받는다. 흡수액 내 존재하는 Fe(II)EDTA²⁻의 농도는 10 mM로 일정하고 NO의 유입 농도도 동일하기 때문에 헨리의 법칙에 의해 용해되는 NO의 농도도 유사하다고 볼 수 있다. 그러나, SO₂를 동시에 흡수하는 경우 식 5와 6에 따라 SO₂가 용해 시 SO₃²⁻ 형태로 전환되게 되고 SO₃²⁻는 Fe(II)EDTA-NO²⁻의 NO를 N₂O 형태로 전환시켜

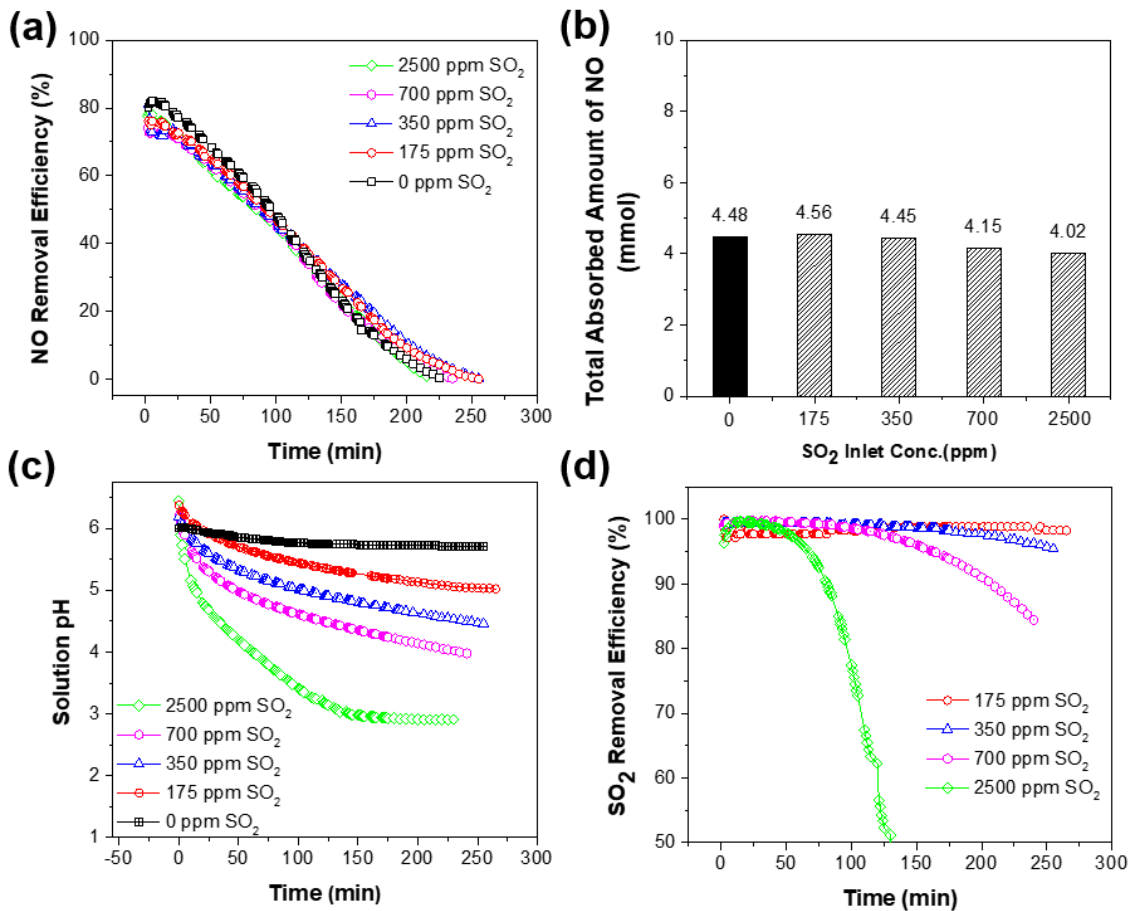
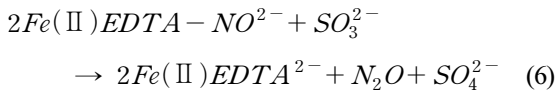
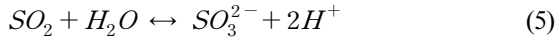


Fig. 2. (a) NO removal efficiency, (b) Total absorbed amount of NO, (c) solution pH and (d) SO₂ removal efficiency for different SO₂ inlet concentration at 350 ppm NO in 10 mM Fe(II)EDTA²⁻.

Fe(II)EDTA²⁻로 재생이 가능하다¹¹⁾.



결과적으로 Fe(II)EDTA-NO²⁻가 Fe(II)EDTA²⁻로 재생되어 많은 NO를 흡수할 수 있어 NO의 총 흡수된 양이 증가한 것으로 판단된다. 하지만, SO₂의 농도가 유입되는 NO의 농도 이상(>350 ppm)으로 높아지는 경우 총 흡수된 NO의 양이 감소하는 경향을 보였다. 이는 유입되는 SO₂ 농도가 높아짐에 따라 흡수액의 산성화가 일어나고, 낮은 pH 환경으로 변하여, Fe(II)EDTA²⁻의 형태가 바뀌기 때문이다. Messelse et al.에 의하면 Fe(II)와 EDTA⁴⁻이 용액 내에 동시에 존재할 경우, pH 3 이하에서는 Fe-H-EDTA와 Fe(II)EDTA²⁻가 형성되어 주로 존재한다고 보고하였다²⁰⁾. Fig. 2(c)에서 확인되는 바와 같이, SO₂의 유입 농도가 높아짐에 따라 SO₂가 용해되면서 수소 양이온(H⁺)이 생성되고 흡수액의 pH가 급격히 산성 환경으로 변화되는 것을 확인할 수 있다. 이에 의해, 산성환경으로 변한 흡수 용액은 Fe(II)EDTA²⁻가 NO와 결합이 불가능한 형태로 일부 전환되기 때문에 총 흡수된 NO의 양이 살짝 감소하는 경향을 나타낸 것으로 판단된다.

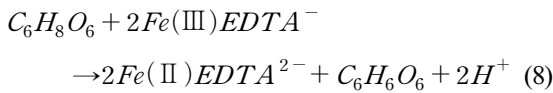
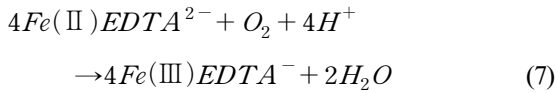
Fig. 2(d)의 결과와 같이 모든 SO₂ 농도에서 흡수 초기에는 SO₂의 제거효율이 99 % 이상을 보였지만 시간이 지남에 따라 흡수액의 pH가 감소하고 그에 따라 SO₂ 제거효율이 낮아지는 경향을 보였다. 선행 연구에서 많이 보고하였듯이, 수용액상 SO₂ 흡수반응도, 흡수액의 pH 영향을 많이 받는 가역반응이라고 알려져 있다²⁹⁾. 식 5에 의하면 SO₂ 흡수 반응이 진행되면서, SO₂가 용해되면서 수소이온을 배출하게 된다. 따라서, 흡수액 내 수소이온이 다량으로 존재하게 되면 SO₂의 흡수에 저항성이 생겨 SO₂ 흡수가 일어나지 않게 된다. 본 실험 결과에 따라서, NO, SO₂ 동시 흡수에서는 흡수액의 pH 조건이 흡수 성능에 영향을 미치는 중요한 인자임을 알 수 있다.

실제 석탄, 천연가스, 바이오매스, 폐기물 연료 등과 같은 화석 및 가연성 연료를 연소하는 경우, 연소 배가스내 NO, SO₂, N₂ 이외에도 일정양의 CO₂, O₂가 함께 존재하게 된다²¹⁾. 다양한 연소 플랜트에서 발생하는 정확한 배가스의 조성은, 플랜트의 종류, 연소 온도, 사용되는 연료, 과잉공기 양 등에 따라 달라진다. 다양한 연소 조건에서 배가스 내 존재하는 NO, SO₂, CO₂, O₂의 농도를 조사한 결과, 어느정도 오차는 존재하나, 평균적으로 350 ppm NO, 350 ppm SO₂, 12 % CO₂, 5 % O₂가 배출됨을 확인하였다^{21,22)}. 따라서, 본 연구에서는 상기 농도를 기준으로 NO, NO/SO₂, NO/O₂, NO/SO₂/O₂, NO/SO₂/CO₂/O₂의 5가지 경우에 대해서 NO, SO₂의 제거 효율을 조사하였다.

Fig. 3(a) 에서 관찰 할 수 있듯이, NO, NO/SO₂, NO/O₂, NO/SO₂/O₂와 NO/SO₂/CO₂/O₂ 조건에서 초기의 NO 제거효율이 각각 80.9, 77.4, 77.8과 76.1 %로 나타남을 확인하였다. NO, NO/SO₂의 경우에는 NO 흡수가 시작됨에 따라 높은 NO 제거효율을 보였지만, Fe(II)EDTA²⁻가 Fe(II)EDTA-NO²⁻로 전환되면서 NO와 결합할 수 있는 형태인 Fe(II)EDTA²⁻의 농도가 감소하게 되어 시간이 지남에 따라 NO 제거효율이 급격하게 낮아지는 경향을 나타내었다. 하지만, NO/O₂, NO/SO₂/O₂와 NO/SO₂/CO₂/O₂와 같이 산소가 존재하는 경우에는 초기 NO 제거효율은 다소 낮으나, 약 150분부터 NO, NO/SO₂ 보다 높은 NO 제거효율을 나타내는 것을 확인하였다. 그 결과, 흡수액에 흡수된 총 NO의 양은 NO, NO/SO₂에 비해 NO/O₂, NO/SO₂/O₂와 NO/SO₂/CO₂/O₂의 경우가 더 높은 결과를 보이는 것을 확인하였다.

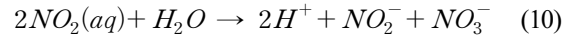
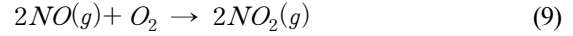
배가스내 NO/O₂가 동시에 존재할 경우, 식 7에 의해 Fe(II)EDTA²⁻는 Fe(III)EDTA⁻로 빠르게 산화된다¹¹⁾. Fe(III)EDTA⁻는 NO와 결합할 수 없는 형태로 NO 제거에 부정적인 영향을 미친다. 하지만, 본 연구에서는, NO 흡수 시작 전 O₂에 의한 Fe(II)EDTA²⁻의 산화를 방지하기 위해 충분한 양의 L(+)-Ascorbic acid를 넣어 주었으며, 식 8과 같이 Fe(III)EDTA⁻를 Fe(II)EDTA²⁻로 환원됨을 추측할 수 있다¹⁹⁾. 실제로 Fig. 3(c)의 NO/O₂의 pH 변화 값을 보면, pH 값이 상승하였다가 감소되는 것을 나타내었다. 이는 식 7과 같이 먼저 Fe(II)EDTA²⁻가 Fe(III)EDTA⁻로 산화

되면서 H⁺를 소모하게 되어 pH 값이 상승하고 이후 식 8과 같이 L(+)-Ascorbic acid에 의해 Fe(III)EDTA⁻가 Fe(II)EDTA²⁻로 환원됨에 따라 H⁺가 배출되어 pH값이 감소하는 경향을 보이는 것으로 판단할 수 있다⁷⁾.



뿐만 아니라, 유입기체 내에 존재하는 O₂에 의해 NO는 NO₂로 산화되고 산화된 NO₂는 NO에 비해 높은 용해도를 가져 NO₂, NO₃⁻ 형태로 용해되어 총 흡수된 NO의 양이 6.41 mmol로 향상된 결과값을 보

이는 것을 예상할 수 있다 (식 9, 10).



배가스내 NO/SO₂/O₂가 존재하는 경우, 총 흡수된 NO의 양이 가장 큰 향상 값을 보이는 것을 확인하였다. 이는 NO/SO₂/O₂가 Fe(II)EDTA²⁻에 동시에 유입되면서 다양한 반응들이 일어나 NO 흡수에 긍정적인 영향을 미친 것으로 판단된다. 우선적으로, Fig. 3(c)를 보면, 흡수가 진행되는 동안 흡수액의 pH가 중성에서 약염기 범위에서 유지하는 것을 확인하였다. 이는 앞의 설명과 같이, O₂에 의해 Fe(II)EDTA²⁻가 Fe(III)EDTA⁻로 산화되면서 pH가 증가하고, SO₂의 흡수과정에서 H⁺가 배출되어 pH가 낮아지려고

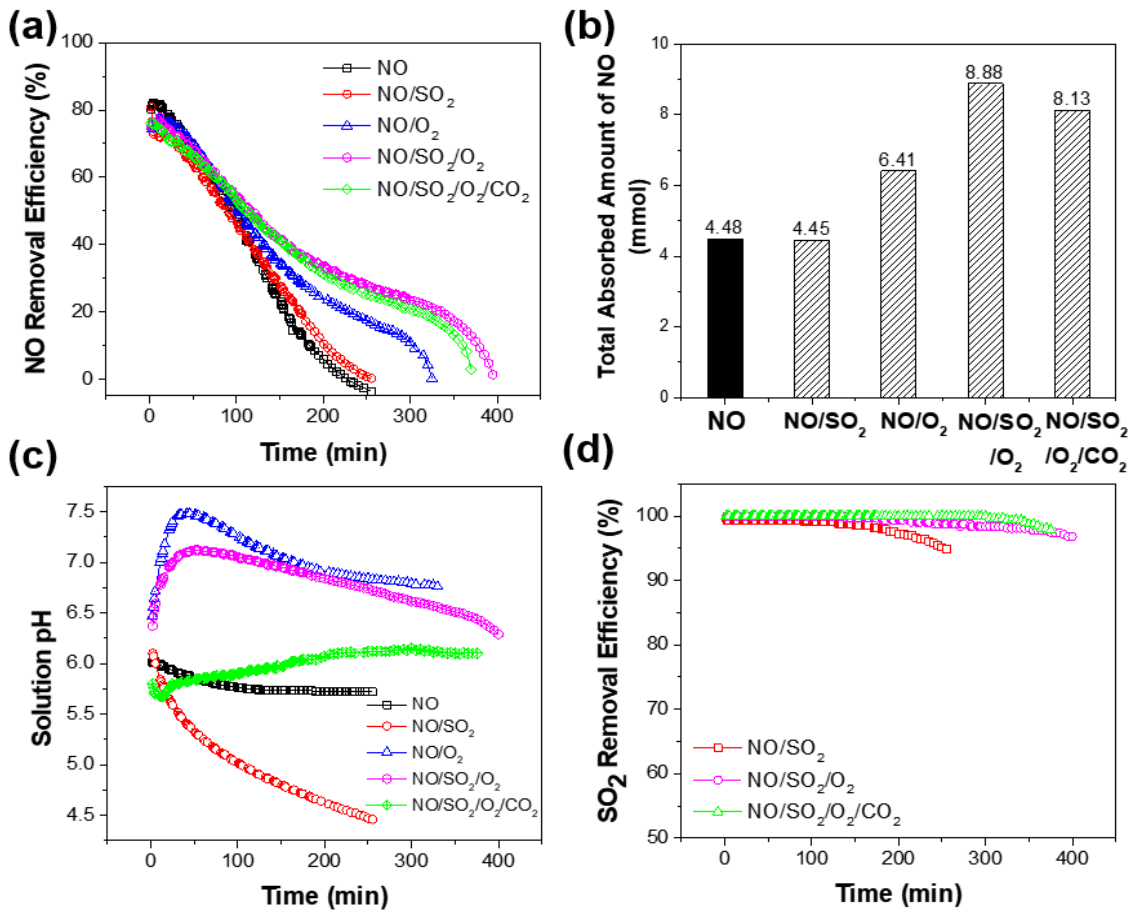


Fig. 3. (a) NO removal efficiency, (b) Total absorbed amount of NO, (c) solution pH and (d) SO₂ removal efficiency of model flue gas (NO = 350 ppm, SO₂ = 350 ppm, O₂ = 5 %, CO₂ = 12 %) in 10 mM Fe(II)EDTA²⁻.

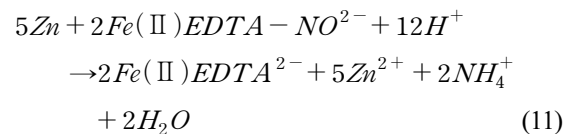
하여, 상호 보완적인 효과에 의해 중성에서 약염기 환경으로 유지되는 것을 알 수 있다. 따라서, pH가 지속적으로 중성환경에 존재하기 때문에 Fe(II)EDTA²⁻가 NO를 흡수할 수 있는 형태로 존재하는 것을 알 수 있다. 또한, 식 6에 의해 흡수된 SO₂에 의해, Fe(II)EDTA-NO²⁻를 Fe(II)EDTA²⁻로 재생시킬 수 있다. 따라서, 흡수가 진행됨에 따라, Fe(II)EDTA²⁻의 농도가 높게 유지되어 NO의 제거효율이 지속적으로 유지될 뿐만 아니라 식 9, 10과 같이 NO가 NO₂로 흡수될 수 있어 NO 흡수에 긍정적인 영향을 주는 것으로 판단된다. 배가스내 NO/SO₂/CO₂/O₂가 존재하는 경우, NO/SO₂/O₂에 비해 총 흡수된 NO의 양이 살짝 줄어든 것을 알 수 있다 (Fig. 3b). 앞서 언급하였듯이, NO 흡수는 흡수액의 pH 영향을 많이 받으며 중성보다 약염기의 환경을 선호됨을 알 수 있었다. NO/SO₂/CO₂/O₂의 경우 흡수용액의 pH가 NO/SO₂/O₂에 비해 다소 낮은 pH 5.67에서 pH 6.14 정도에서 유지됨을 알 수 있다. 이는 CO₂가 물속에서 용해됨에 따라 탄산의 약 산에서의 완충작용 때문이며²³⁾, 이로 인하여 흡수된 NO의 양이 NO/SO₂/O₂ 경우 보다 적은 것을 알 수 있다. SO₂ 제거효율은 NO/SO₂, NO/SO₂/O₂, NO/SO₂/CO₂/O₂경우에서 흡수 진행 기간 동안 모두 95 % 이상의 제거효율을 보였다. 이는 앞서 언급하였듯이, SO₂ 흡수도 흡수액의 pH의 영향을 많이 받는데, 흡수액의 pH가 중성, 약염기, 혹은 약산성 조건으로 오랫동안 유지되어 높은 SO₂의 제거효율을 보이는 것을 확인하였다.

3.2. Fe(II)EDTA²⁻ 흡수액 재생

배가스내 NO의 반복적인 흡수를 통한 흡수공정 효율 증대 및 Zn 이온에 의한 2차적인 오염물질 발생을 방지하기 위해서는 흡수액의 재생에 필수적이다¹⁵⁾. 흡수용액 반복적 재사용을 위하여 금속 분말 입자를 투입하여 흡수용액 재생을 진행하였다. 앞서도 언급하였듯이, NO는 Fe(II)EDTA²⁻와 직접적으로 반응하기 때문에 흡수액 내의 Fe(II)EDTA²⁻의 농도가 NO의 흡수 성능에 직접적인 영향을 미치는 것을 알 수 있다. (식 4). 하지만, 흡수가 진행됨에 따라 Fe(II)EDTA²⁻가 Fe(II)EDTA-NO²⁻ 형태로 전환되게 되고 NO를 흡수할 수 있는 Fe(II)EDTA²⁻의 농도

가 감소하게 됨을 알 수 있다. 본 연구에서는 Fe(II)EDTA-NO²⁻를 Fe(II)EDTA²⁻로 재생하고자 하였다. 많은 선행연구에 의하면, 금속^{9,15-17)}, Na₂S₂O₄^{13,24,25)}, Biomass^{14,26)} 등의 환원인자를 이용하여 Fe(II)EDTA-NO²⁻, Fe(III)EDTA⁻를 Fe(II)EDTA²⁻로 재생할 수 있다는 연구결과가 많이 보고되고 있다. 이 중에서, 금속 분말에 의한 Fe(II)EDTA²⁻의 재생은 가장 단기간에 높은 재생 효율을 보인다고 알려져 있고 본 연구에서는 Zn 금속 분말입자를 이용하여 Fe(II)EDTA²⁻를 재생하고자 하였다.

Fig. 4(a)는 Fe(II)EDTA²⁻의 재생을 위하여 Zn 금속 분말입자 투입 후, Fe(II)EDTA-NO²⁻의 농도를 측정 한 결과를 나타내었다. 모델 배가스 NO/SO₂/O₂를 이용하여 NO 흡수 실험 결과, 흡수액 내 Fe(II)EDTA-NO²⁻, Fe(II)의 농도를 각각의 검량선을 이용하여 계산한 결과 각각 3.50, 9.84 mM로 측정되었다. He et al.¹⁵⁾에 의하여 보고된 것 같이, Zn 금속에 의한 재생 반응식은 식 11에 의해 Fe(II)EDTA-NO²⁻ 대비 2.5배의 Zn가 필요하다고 알려져 있다.



또한, 총 Fe(II) 농도가 초기에 넣어준 10 mM의 농도와 거의 유사하게 나타나므로 흡수 반응 후 흡수용액 내 Fe(III)EDTA⁻는 무시할 정도로 작은 농도로 존재함을 추측 가능하다. 그러므로 본 연구에서는 Fe(II)EDTA-NO²⁻ 농도에 3배의 Zn를 이용하여 재생실험을 진행하였다. Fig. 4(a)를 보면, Fe(II)EDTA-NO²⁻의 농도는 0, 20, 50 분에서 3.5, 0.72, 0.33 mM의 농도로 측정되었다. 결과적으로, Zn 분말입자 투입으로 약 50 분 후, Fe(II)EDTA-NO²⁻를 Fe(II)EDTA²⁻로 90 % 이상의 높은 효율로 재생할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 4(b)는 Zn 분말입자를 이용하여 Fe(II)EDTA²⁻ 재생 전, 후 Fe(III)EDTA⁻ 농도를 측정한 결과이다. Zn 금속 분말로 재생 이후, 흡수액에 존재하는 화합물의 종류는 Fe(II)EDTA²⁻, Fe(III)EDTA⁻, Zn(II)EDTA²⁻,

Fe(III), Fe(II), Zn(II)의 성분을 예측할 수 있다. 이 성분들 중 Fe(II)EDTA²⁻를 이용한 NO 흡수 시, NO는 Fe(II)EDTA²⁻에 의해서 직접적으로 반응하기 때문에 NO의 흡수량 증대를 위해서는 Fe(II)EDTA²⁻의 양이 중요하다. 하지만 본 연구에서는 Fe(II)EDTA²⁻는 직접적으로 측정하기 어렵기 때문에, 간접적으로 완전히 산화시킨 흡수액의 Fe(III)EDTA⁻의 확인을 통하여 다른 금속과의 결합한 EDTA 화합물종을 확인하였다.

재생 반응 직후 EDTA 기준으로, Fe(II)EDTA²⁻, Fe(III)EDTA⁻, Zn(II)EDTA²⁻가 형성되며 Total EDTA = Fe(II)EDTA²⁻ + Fe(III)EDTA⁻ + Zn(II)EDTA²⁻ 이다. 이 흡수액을 완전히 산화시키면 용액에는 EDTA 기준 Fe(III)EDTA⁻와 Zn(II)EDTA²⁻가 있으며, Total EDTA = Fe(III)EDTA⁻ + Zn(II)EDTA²⁻로 나타낼 수 있다. Fe(III)EDTA⁻를 정량한 결과, 측정된 Fe(III)EDTA⁻ 농도는 Zn 금속으로 재생 전 10 mM이고 Zn 금속으로 재생 후 3.50 mM로 측정되었다. 따라서, Zn 금속으로 재생 시 Fe(III)EDTA⁻의 농도가 줄어든 것을 보아, 상당량의 Zn(II)EDTA²⁻가 형성됨을 판단할 수 있다. 이는 NO와 직접적으로 반응하는 Fe(II)EDTA²⁻의 농도가 줄어든 것이기 때문에, NO 재흡수에도 좋지 않은 영향을 미칠 수 있다. Zn(II)EDTA²⁻ 형성을 줄이려면, Zn 분말입자로 인한 흡수용액 재생이후 Zn 이온을 제거해야 한다. 본 연구에서는 재생 시 사용한 Zn 분말입자의 용해된 금속 이온 (Zn²⁺)

을 전기침전을 이용하여 회수하고자 하였다.

3.3. Fe(II)EDTA²⁻ 흡수액 내 Zn 전기침전

Fig. 5는 Zn 금속 분말입자로 Fe(II)EDTA-NO²⁻를 Fe(II)EDTA²⁻로 재생한 후, 흡수액에서부터 Zn 이온을 추출하기 위하여, 다른 인가전압으로 전기침전을 진행 시 흡수액 내 존재하는 (a) Fe와 (b) Zn 금속의 회수율을 나타낸 결과이다. 전기침전을 24 시간 동안 진행한 결과, Fe 회수율은 4 V, 6 V와 8 V에서 각각 30.6, 42.3와 78.8 %로 관찰되었으며, Zn 회수율은 4 V, 6 V와 8 V에서 각각 57.5, 44.7와 40.0 %로 관찰되었다. 앞서 설명했듯이 NO의 흡수는 Fe(II)EDTA²⁻와 직접적으로 반응하여 일어나기 때문에 흡수액 내 Fe(II)EDTA²⁻의 농도가 중요한 인자이다. 선행 연구에서, Norvell et al.²⁷⁾에 의하면 Zn(II)EDTA²⁻는 중성 및 약 염기 환경에서 안정한 형태를 유지한다고 보고하였다. 또한, 앞선 흡수 실험에서 약 염기 환경에서 NO의 흡수 성능이 안정적으로 우수하였다. 따라서, 본 실험에서는 수행하는 NO/SO₂/O₂ 재흡수 실험 시 초기 흡수액의 pH를 6에서 진행되기 때문에 NO/SO₂/O₂ 재흡수 시 Zn(II)EDTA²⁻가 안정적으로 형성되어 NO와 결합 가능한 Fe(II)EDTA²⁻의 형성에 불리한 영향을 미칠 것을 예상 가능하다. 그러므로, 재생된 Fe(II)EDTA²⁻ 흡수액을 이용하여 NO의 재흡수시 높은 재흡수율을 달성하기 위해서는 Zn를 선택적으로 회수하는 것이 중요하다. 결과

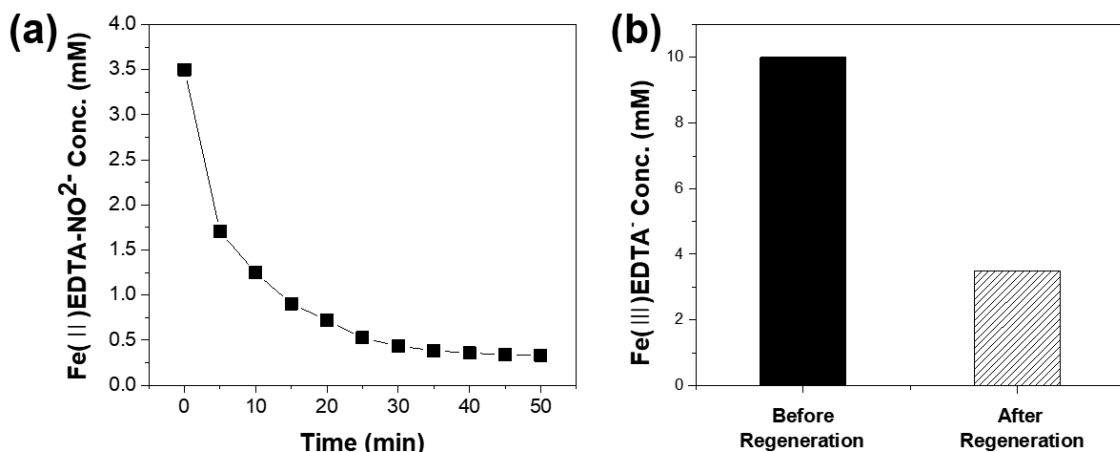


Fig. 4. (a) Concentration of Fe(II)EDTA-NO²⁻ using Zn metal and (b) Fe(III)EDTA⁻ concentration after regeneration using Zn metal powder.

적으로 4 V에서 가장 Zn 회수율이 높고 Fe 회수율이 낮았으며, 인가전압이 높아질수록 Zn 회수율이 낮아지고 Fe 회수율이 높아지는 경향을 보였다. 재생된 흡수액에는 Fe(III), Zn(II), Fe(III)EDTA⁻, Zn(II)EDTA²⁻가 존재하고 있을 것으로 판단된다. Table 1은 Fe(III)과 Zn(II)의 표준 환원 전위를 나타낸 것으로, Fe가 Zn에 비해 환원 전위가 높기 때문에 쉽게 환원되는 것을 알 수 있다²⁸⁾.

하지만 4 V 인가전압에서는 Zn 금속의 회수율이 Fe 금속보다 높았다. 이는 EDTA⁴⁻가 용액에 존재하여 Fe(III)EDTA⁻, Zn(II)EDTA²⁻를 형성하기 때문에 표준환원전위와 다른 결과를 나타냈다. Sillen et al.에 의하면, Fe(III)와 Zn(II) 금속이 EDTA⁴⁻와 결합하는 형성상수는 Table 2와 같다²⁹⁾. Fe³⁺가 Zn²⁺보다 EDTA와 결합에 대한 형성상수 값이 크며, 이는 EDTA⁴⁻는 Zn(II)에 비해 Fe(III)와의 결합을 선호한다는 것을 의미한다. 따라서, 낮은 전압 환경에서 강한 결합을 하고 있는 Fe(III)와 EDTA⁴⁻의 결합을 해리한 후, Fe(III)를 회수하는 것 보다 Zn(II)를 회수하는 것이 유리하기 때문에 Zn의 회수율이 높다고 판단된다. 하지만 8 V의 높은 인가전압에서는 높은 에

너지의 전압을 가해주기 때문에 금속-EDTAⁿ⁻의 결합을 깨고 Fe를 회수하기에 충분한 전압이다. 따라서, Fe 금속이 Zn 금속에 비해 빠른 속도로 회수되고 용액에 존재하는 EDTA⁴⁻는 남은 Zn와 결합이 형성되어 Zn의 회수율이 4 V에 비해 낮은 것이다.

Zn 금속으로 Fe(II)EDTA-NO²⁻를 재생한 흡수용액을 4 V, 6 V, 8 V의 인가전압으로 금속 전기회수를 진행한 이후 NO/SO₂/O₂ 조건에서, NO/SO₂ 동시 재흡수 진행하였다 (Fig. 6). Fig. 6(a)는 다른 인가전압으로 24시간 동안 전기회수를 진행한 흡수용액을 이용하여 NO/SO₂/O₂ 유입에 따른 NO 제거효율을 나타낸 것이다. 전기침전을 진행하지 않은 0 V의 경우, 초기 NO 제거효율은 28.5 %를 나타내었으나, NO 흡수가 진행됨에 따라 약 1시간 후 7.3 %로 급격하게 감소하였다. 하지만 전기 침전을 4 V, 6 V, 8 V에서 진행하여 Zn를 제거한 경우, 각 흡수액의 초기 NO 제거효율 42.7, 38.6, 37.9 %의 결과 값을 보였다. 추가적으로, 0 V의 경우 NO의 제거 효율이 거의 0에 가까워진 시간은 약 115분이었지만 4 V, 6 V, 8 V의 경우 280, 260, 310분으로 상당히 지연되었다. 따라서, 전기침전을 수행하지 않은 0 V의 경우 총

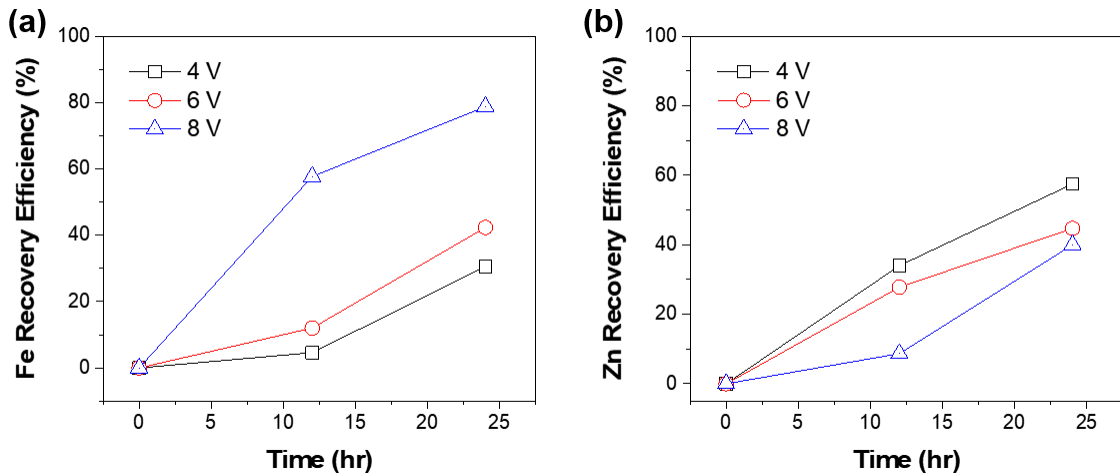


Fig. 5. (a) Fe (b) Zn recovery efficiency in absorption solution at electrodeposition with different voltage for 24 hr.

Table 1. Standard reduction potential of Fe(III), Zn(II)

Reaction	Standard Potential (V)
$Fe^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Fe$	-0.036
$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn$	-0.76

Table 2. Formation constant for EDTA binding of Fe(III), Zn(II)

Ion species	$\log K^f$
Fe^{3+}	25.1
Zn^{2+}	16.5

흡수된 NO의 몰 수는 가장 적었으며 다른 인가전압으로 24시간 동안 전기침전을 진행한 후 NO/SO₂/O₂ 유입에 따른 재흡수 실험에서 총 흡수된 NO의 몰 수의 값은 상당히 증가된 것을 알 수 있다. 전기침전을 각각 0 V, 4 V, 6 V와 8 V에서 수행한 흡수용액으로 재흡수한 결과, 총 흡수된 NO의 몰 수는 각각 0.61, 3.32, 3.10과 3.09 mM로 나타났다. 전기침전을 수행하지 않은 0 V에서 총 흡수된 NO의 몰 수가 가장 낮은 것은 Zn(II)가 용액 내 높은 농도로 존재하기 때문이다. 앞서 언급하였듯이, Zn(II)는 중성 pH 환경에서 EDTA⁴⁻와 안정하게 결합하는 것으로 알려져 있다. 즉, Zn(II)EDTA²⁻의 형성으로 NO와 결합할 수 있는 Fe(II)EDTA²⁻의 비율이 줄어들어 NO 흡수가 줄어든 것으로 판단된다. 하지만, 전기침전 4 V에서 수행하여, Zn를 회수한 경우, 총 흡수된 NO의 몰 수가 상당히 증가되었다. 이는 Fig. 5(b)에서 보이는 것과 같이, 가장 Zn(II)의 회수율이 높아 NO와 결합할 수 있는 형태인 Fe(II)EDTA²⁻의 형성에

보다 긍정적인 영향을 준 것으로 판단된다. 반면, 전기침전으로 Zn를 회수하는 동안 인가전압이 높아질 수록 Zn의 회수율이 낮아져 많은 Zn(II)EDTA²⁻ 존재할 수 있고, Fe(II)EDTA²⁻의 형성이 원활하지 않아 총 흡수된 NO의 몰 수가 줄어든 것으로 판단된다. 또한 Fig. 6(c)는 SO₂ 제거율은 나타낸 것으로 모든 조건에서 NO 흡수가 진행되는 동안 약 97 % 이상의 SO₂ 제거율을 유지하였다. 이는 재흡수가 진행되는 동안 흡수액은 pH가 중성 조건이 유지되었기 때문에 높은 SO₂ 제거율을 보이는 것으로 확인되었다.

4. 결론

본 연구에서는 Fe(II)EDTA²⁻ 흡수액을 이용하여 NO와 SO₂ 동시 흡수를 진행하였으며, NO와 SO₂ 동시 흡수 시, SO₂ 농도, O₂, CO₂ 영향에 따른 탈질, 탈황 성능을 조사하였다. 또한, Zn 금속 분말입자를

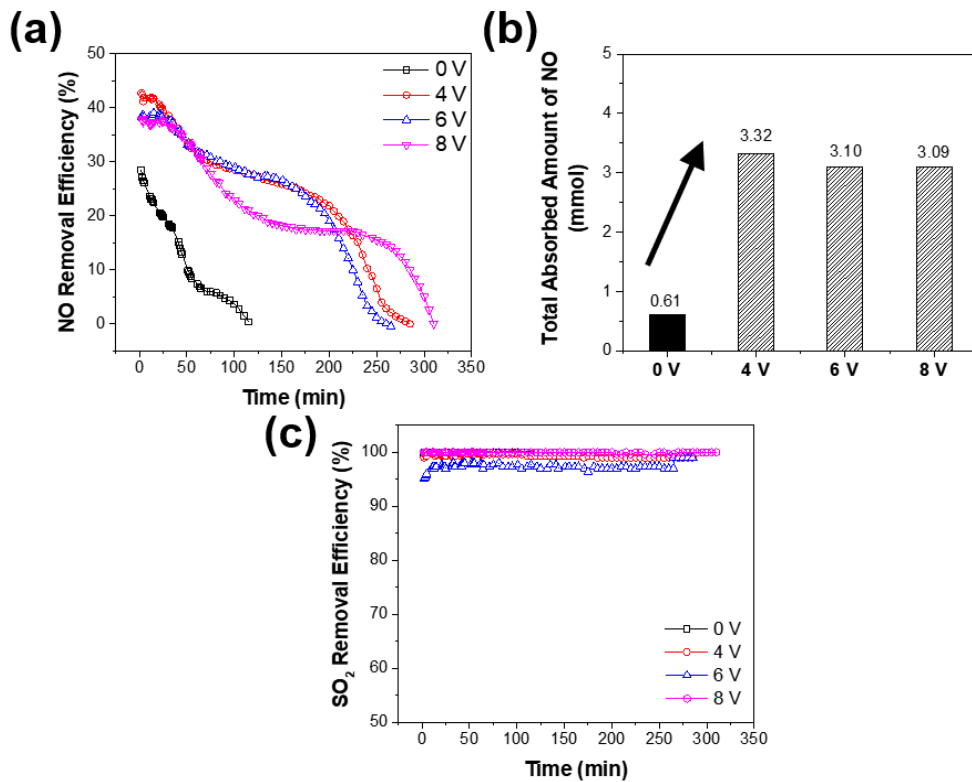


Fig. 6. (a) NO removal efficiency, (b) Total absorbed amount of NO, (c) SO₂ removal efficiency for NO/SO₂/O₂ reabsorption after electro-deposition with different applied voltage (NO = 350 ppm, SO₂ = 350 ppm, O₂ = 5 %).

이용하여 Fe(II)EDTA²⁻ 흡수액 재생 및 전기침전 이후, NO와 SO₂ 동시 재흡수에 성능에 대해 보고하였다. NO와 SO₂ 동시 흡수 시, 일부 SO₂의 유입은 Fe(II)EDTA-NO²⁻를 Fe(II)EDTA²⁻로 재생시켜, NO 흡수에 긍정적인 영향을 준다. 또한, NO/SO₂/O₂를 Fe(II)EDTA²⁻ 흡수액에 주입한 결과, SO₂와 O₂의 길항 효과에 의해 Fe(III)EDTA와 Fe(II)EDTA-NO²⁻의 Fe(II)EDTA²⁻로의 환원 및 pH 중성 유지, 산화된 NO₂ 흡수와 같은 효과에 의해 총 흡수된 NO 몰 수가 매우 증대되는 것을 입증하였다. Zn 금속 분말입자를 이용한 흡수액 재생 및 전기침전을 통해 흡수액의 재생 및 Zn 회수율을 확인하였다. 해당 연구를 산업적으로 응용할 시, 화석연료로부터 야기된 배가스 내 존재하는 일산화질소(NO), 황산화물(SO₂), O₂ 사이의 상승효과로 대기오염물질을 동시에 저감하여 배출 규제치를 충족한다. 또한, 금속 분말입자를 통한 흡수액의 재생 및 전기침전으로 높은 저감 효율 및 산업 폐수의 문제에 대응할 수 있을 것으로 기대된다. 현재 연구는 금속 분말입자를 이용한 흡수액 재생 과정에서 발생할 수 있는 2차 수중오염물질 문제 및 실제 산업 환경에서의 적용 가능성에 대한 최적화 방법에 대한 탐색이 필요하며, 다양한 산업 배출 조건에 맞춘 최적화된 NO, SO₂ 동시 제거 기술 개발을 목표로 해야 할 것이다.

사 사

본 연구는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 연구재단의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. NRF-2022M3J2A1085554).

References

1. Aouini, I., Ledoux, A., Estel, L., and Mary, S., "Pilot plant studies for CO₂ capture from waste incinerator flue gas using MEA based solvent", *Oil Gas Sci. Technol.*, 69, 1091~1104. (2014).
2. Alalwan, H. A., and Alminshid, A. H., "CO₂ capturing methods: Chemical looping combustion (CLC) as a promising technique", *Science of The Total Environment*, 788, 147850. (2021).
3. Spatolisano, E., Pellegrini, L. A., de Angelis, A. R., Cattaneo, S., and Roccaro, E., "Ammonia as a Carbon-Free Energy Carrier: NH₃ Cracking to H₂", *Ind Eng Chem Res*, 62(28), 10813~10827. (2023).
4. Meng, X., Zhao, C., Qin, M., Zhang, M., Dong, D., Long, W., and Bi, M., "Study on chemical kinetics and NO behaviors in pre-chamber jet-induced ignition mode with ammonia", *Fuel Processing Technology*, 250, 107876. (2023).
5. Chien, T. W., Hsueh, H. T., Chu, B. Y., and Chu, H., "Absorption kinetics of NO from simulated flue gas using Fe(II) EDTA solutions", *Process Saf Environ Prot*, 87, 300~306. (2009).
6. Kang, D., and Kim, J.-E., "Fine, ultrafine, and yellow dust: emerging health problems in Korea", *J. Korean Med. Sci.*, 29(5), 621~622. (2014).
7. He, F., Zhu, X., Chen, X., and Ding, J., "Performance, mechanism, and kinetics of NO removal by combined ascorbic acid and FeIIEDTA reaction systems", *Fuel*, 284, 119070. (2021).
8. Van der Maas, P., Van den Brink, P., Utomo, S., Klapwijk, B., and Lens, P., "NO removal in continuous BioDeNO_x reactors: Fe(II) EDTA₂-regeneration, biomass growth, and EDTA degradation", *Biotechnology and bioengineering*, 94(3), 575~584. (2006).
9. Duo, Y., Wang, X., He, J., Zhang, S., Pan, H., Chen, J., and Chen, J., "Simultaneous removal of SO₂ and NO by FeII(EDTA) solution: Promotion of Mn powder and mechanism of reduction", *Environ Sci Pollut Res*, 26(28), 28808~28816. (2019).
10. Lefan, M., Zhiquan, T., and Junfeng, Z., "Removal of NO_x from flue gas with iron filings reduction following complex absorption in ferrous chelates aqueous solutions", *J Air Waste Manage Assoc*,

- 54(12), 1543~1549. (2004).
11. Zhu, H.-S., Mao, Y.-P., Yang, X.-J., Chen, Y., Long, X.-l., and Yuan, W.-k., "Simultaneous absorption of NO and SO₂ into FeII-EDTA solution coupled with the FeII-EDTA regeneration catalyzed by activated carbon", *Separation and Purification Technology*, 74(1), 1~6. (2010).
 12. Suchecki, T. T., Mathews, B., and Kumazawa, H., "Kinetic study of ambient-temperature reduction of FeIIIedta by Na₂S₂O₄", *Ind Eng Chem Res*, 44(12), 4249~4253. (2005).
 13. Adewuyi, Y. G., and Khan, M. A., "Nitric oxide removal from flue gas by combined persulfate and ferrous-EDTA solutions: Effects of persulfate and EDTA concentrations, temperature, pH and SO₂", *Chemical Engineering Journal*, 304, 793~807. (2016).
 14. Chen, M. X., Zhou, J. T., Zhang, Y., Wang, X. J., Shi, Z., and Wang, X. W., "Fe(III)EDTA and Fe(II)EDTA-NO reduction by a sulfate reducing bacterium in NO and SO₂ scrubbing liquor", *World J Microb Biot*, 31, 527~534. (2015).
 15. He, F., Deng, X., and Chen, M., "Evaluation of Fe (II) EDTA-NO reduction by zinc powder in wet flue gas denitrification technology with Fe (II) EDTA", *Fuel*, 199, 523~531. (2017).
 16. Han, J., Yao, X., Qin, L., Jiang, M., Xing, F., and Chen, W., "Simultaneous removing SO₂ and NO by ammonia-Fe II EDTA solution coupled with Iron regeneration", *Int J Environ Res*, 10(4), 519~524. (2016).
 17. Jiang, W., Wang, X., Xu, Q., Xiao, J., and Wei, X., "The regeneration of Fe-EDTA denitration solutions by nanoscale zero-valent iron", *RSC Adv*, 9(1), 132~138. (2019).
 18. He, F., Qian, Y., and Xu, J., "Performance, mechanism, and kinetics of Fe (III) EDTA reduction by thiourea dioxide", *Energy & Fuels*, 33(4), 3331~3338. (2019).
 19. Zhu, X., He, F., Xia, M., Liu, H., and Ding, J., "Evaluation of Fe (iii) EDTA reduction with ascorbic acid in a wet denitrification system", *RSC Adv*, 9(42), 24386~24393. (2019).
 20. Messele, S. A., Bengoa, C., Stuber, F. E., Giralt, J., Fortuny, A., and Fabregat, A., and Font, J., "Enhanced Degradation of Phenol by a Fenton-Like System (Fe/EDTA/H₂O₂) at Circumneutral pH", *Catalysts*, 9(5), 474. (2019).
 21. Asghar, U., Rafiq, S., Anwar, A., Iqbal, T., Ahmed, A., Jamil, F., Khurram, M. S., Akbar, M. M., Farooq, A., Shah, N. S., and Park, Y.-K., "Review on the progress in emission control technologies for the abatement of CO₂, SO_x and NO_x from fuel combustion", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106064. (2021).
 22. Scala, F., Lancia, A., Nigro, R., and Volpicelli, G., "Spray-dry desulfurization of flue gas from heavy oil combustion", *J Air Waste Manage Assoc*, 55(1), 20~29. (2005).
 23. Boniface, J., Shi, Q., Li, Y. Q., Cheung, J. L., Rattigan, O. V., Davidovits, P., Worsnop, D. R., Jayne, J. T., and Kolb, C. E., "Uptake of Gas-Phase SO₂, H₂S, and CO₂ by Aqueous Solutions", *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(32), 7502~7510. (2000).
 24. Narita, E., Sato, T., Shioya, T., Ikari, M., and Okabe, T., "Formation of hydroxylamidobis (sulfate) ion by the absorption of nitric oxide in aqueous solutions of sodium sulfite containing iron (II)-EDTA complex", *Ind. Eng. Chem. Res. Dev.*, 23(2), 262~265. (1984).
 25. Adewuyi, Y. G., and Khan, M. A., "Nitric oxide removal by combined persulfate and ferrous-EDTA reaction systems", *Chemical Engineering Journal*, 281, 575~587. (2015).
 26. Dong, X. Y., Zhang, Y., Zhou, J. T., Chen, M. X., Wang, X. J., and Shi, Z., "Fe(II)EDTA-NO reduction coupled with Fe(II)EDTA oxidation by a nitrate- and Fe(III)-reducing bacterium", *Bioresource Technol*, 138, 339~344. (2013).

27. Norvell, W., and Lindsay, W., Reactions of EDTA complexes of Fe, Zn, Mn, and Cu with soils, Wiley Online Library. (1969).
28. Hegde, A. C., Venkatakrishna, K., and Eliaz, N., "Electrodeposition of Zn-Ni, Zn-Fe and Zn-Ni-Fe alloys", Surface and Coatings Technology, 205(7), 2031~2041. (2010).
29. Sillen, L., and Martell, A., Stability Constants of Metal Ion Complexes, 1964, and its supplement No. 1, Chemical Society, London. (1971).