

## 이산화탄소 흡수제 MEA와 AMP의 부식특성

한근희, 이종섭, 남성찬, 민병무\*  
한국에너지기술연구원 청정에너지연구부  
(bymin@kier.re.kr\*)

### Corrosion Characteristics of AMP and MEA used for Carbon Dioxide Absorbent

Han Keun-Hee, Lee Jong-Sub, Nam Sung-Chan, Min Byoung-Moo\*  
Department of Clean Energy Research, Korea Institute of Energy Research  
(bymin@kier.re.kr\*)

#### 서 론

지구온난화가스로 잘 알려진 이산화탄소의 배출량을 억제하기 위하여 많은 기술이 개발되고 있다. CO<sub>2</sub>회수기술은 화석연료의 전환으로 발생된 CO<sub>2</sub>를 발생원 또는 대기로부터 포획하여 처리하는 기술로 흡수법, 흡착법, 막분리법등이 개발 또는 적용되고 있지만 현재 실제 공정에 적용되고 있는 기술 중 하나가 흡수분리기술이다<sup>1)</sup>. 아민은 오랫동안 산업분야에서 가스를 처리하기 위한 방법으로 이용되어 왔으며, 연소배가스중의 이산화탄소는 알카놀 아민계 흡수제의 수용액에 잘 흡수하는 것으로 알려져 있다. 연소배가스중의 CO<sub>2</sub>는 흡수탑에서 흡수액인 아민과 반응하고, 아민 탄산염을 형성하여 흡수된다. 아민 탄산염 수용액은 재생탑에서 열에 의해 가열(110-130℃)되어 아민과 CO<sub>2</sub>로 분리된다. 상온영역에서 적용 가능하고, CO<sub>2</sub>분압이 낮은 경우에도 높은 흡수율을 얻을 수 있지만, CO<sub>2</sub>를 탈거할 때 다량의 에너지가 필요한 것이 문제점이다. 이때 얻은 CO<sub>2</sub>의 회수율은 90%, 순도는 99.9%이다. 이 기술은 화력발전소와 같이 상압에서 비교적 저 농도의 CO<sub>2</sub>를 포함한 가스에 적합하고, 대규모화가 비교적 용이하여 현재 상용공정에서 많이 사용되고 있다<sup>1)</sup>.

그러나 흡수분리기술은 흡수액의 재생(CO<sub>2</sub> 회수)에 다량의 열이 필요하여 화력발전소에 적용할 경우 회수를 위한 에너지가 발전출력의 10-20%가 소비되는 등 CO<sub>2</sub>흡수분리의 전체공정에 총 발전출력 대비 20-30%의 소요된다는 점과 고가인 흡수제가 다량으로 소모되는 점 그리고 흡수제의 열화 및 장치의 부식에 대한 문제점 등을 가지고 있다. 아민계 수용액에 연소배가스중의 CO<sub>2</sub>를 흡수하는 반응에서 산성가스(NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>)와 반응하여 열적으로 안정적인 NO<sub>x</sub>염, SO<sub>x</sub>염을 생성하여 아민의 열화 및 장치 재질인 steel에 대한 부식의 원인이 된다. 이 때문에 일반적으로 용매 농도로서는 MEA 15%정도로 사용되고 있다. 만약 흡수제의 아민농도를 높이게 되면 장치의 소형화가 가능하고, 경제성의 향상과 수용액의 사용량을 줄일 수 있지만, 흡수용액의 열화에 따른 수명단축과 더불어, 처리 장치의 부식이 가속화되는 것이 문제점으로 지적되고 있다<sup>2)</sup>.

본 연구에서는 연소배가스용 alkanol amine계 흡수제의 내부식성을 향상시키고, 흡수제의 엔지니어링 자료 확보를 목적으로 흡수용액에 대한 운전상 문제점의 하나로 지적되고 있는 부식특성에 대한 연구를 수행하였다. 부식 매질로서는 현재 많이 사용되고 있는 alkanolamine계 CO<sub>2</sub> 흡수제인 monoethanolamine(MEA)과 sterically hindered amine인 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP)에 대하여 농도 및 온도를 변화시켜 가면서 부식 특성을 고찰하였다.

#### 실험장치 및 방법

Fig. 1은 알카놀 아민과 이산화탄소가 부식속도에 어느 정도의 영향을 미치는지 조사하

기 위한 부식측정 장치의 개략도를 나타낸 것이다. 본 연구에서 사용한 부식 측정장치는 EG&G Princeton Applied Research에서 제작한 Model 273A(Potentiostat /Galvanostat)로 이산화탄소 흡수분리공정에서 알카놀 아민에 의한 부식의 영향을 고찰하기 위한 수단으로 분리흡수공정에 주로 사용되는 탄소강의 부식특성을 규명하기 위하여 본 장치를 사용하였다. 장치는 반응온도를 유지하기 위해 항온조안에 담겨진 반응조와 가스주입부 그리고 electrometer와 data분석을 위한 PC로 구성된다. 전해조 내에 준비된 측정용 용액을 채우고, 시편걸이에 시편을 장착 후 용액에 시편을 담근다. 전해조 안에는 질소를 일정한 속도(100cc/min)로 주입시켜 부식매질의 순환에 의한 균일상을 유지하여, 공기나 산소와 같은 부식에 영향을 주는 요인을 사전에 제거하여 실험을 수행하였다.

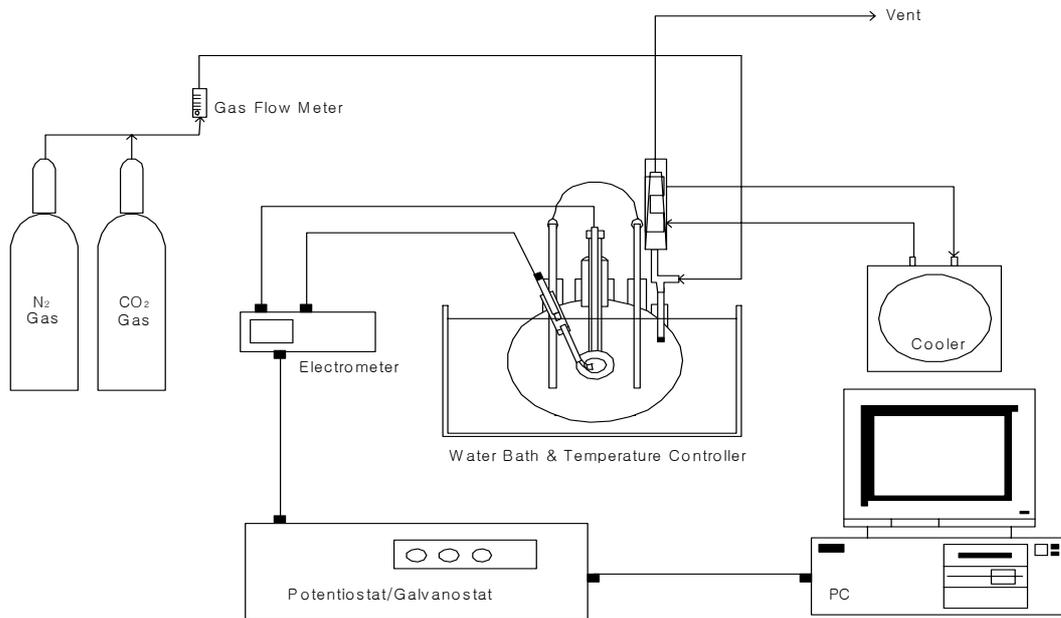


Fig. 1 Schematic diagram of Corrosion Measurement Apparatus

전해조에는 응축기(condenser)를 이용하여 증발에 의한 용액의 감소와 농도의 변화가 없도록 하였으며, 실험 중 용액의 추가 공급은 하지 않는다. 또한 측정온도를 일정하게 유지하기 위하여 water bath를 이용하여 측정온도를 상온에서 65℃까지 조절이 가능하도록 하였다. 다음으로 포화 Calomel 표준전극을 플라스크에 설치하고, 실험도중 작업전극에서 흐르는 전류를 공급하기 위해 Graphite Rods(보조전극)를 2개 설치하였고, 측정시편 holder를 반응 플라스크에 장착한다. 이때 시편 holder는 부식매질이 시편의 한쪽 면만 접촉되도록 다른 면은 잘 밀봉하여야 한다. Calomel 표준전극에 사용된 충전용액은 포화된 KCl-AgCl용액을 사용하였고, 포화 Calomel 표준전극의 막은 4 mm 직경의 Vycor frits과 테프론 튜브 그리고 Polyethylene frits를 사용하였다.

부식실험을 수행하기 전에 우선 시편의 부동태막을 제거하기 위해 273A 부식장치의 프로그램중 ecorr vs. time을 실행시켜, 시편에 역전류를 흘려줌으로써 강제적으로 부동태막을 제거한다. 보통 시편의 부동태막의 형성 상태에 따라 실행시간의 차이는 있으나, 본 실험에서는 1,200초 동안 실시하여 수집된 data로부터 Tafel method에 의한 부식속도 (milli inch/year)를 측정하였다. Table 1에 부식속도 측정을 위한 실험조건을 나타냈다. 실험조건은 흡수제의 농도와 실험온도를 각각 10~30wt%와 35~65℃로 변화시키고, 아울

러 AMP수용액에 CO<sub>2</sub>를 주입하여 그 영향을 고찰하였으며, 부식시편은 carbon steel을 사용하였다.

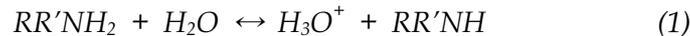
<Table 1> Experimental Conditions

Item	Conditions
Corrosion material	Carbon steel
Absorbent	MEA, AMP
Temperature(°C)	35, 50, 65
Concentration of Absorbent(wt%)	5~30%
Gas inlet	N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>

### 결과 및 고찰

Amornvadee<sup>3)</sup> 등에 의한 연구결과를 살펴보면 장치를 부식을 일으킬 수 있는 부식인자는 bicarbonate 이온(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)과 물(H<sub>2</sub>O)이 주된 산화제로 작용하였으며, hydrogen 이온(H<sup>+</sup>) 또는 hydronium 이온(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)은 환원반응에서 별로 중요하지 않는 역할을 하는 것으로 나타나 있다. 그러나, 본 연구에서와 같이 CO<sub>2</sub>를 주입하지 않은 경우 전해질인 알카놀 아민 흡수제가 물에 해리되었을 때 반응메커니즘

은 다음 식(1), (2)와 같이 예상할 수 있으며, 식(1)과 (2)에서 보는 바와 같이 아민과 물이 해리되었을 때 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 이온이 주로 형성되는 것으로 보아 주된 부식원인은 hydronium 이온으로 예상된다. 따라서, Fig. 2에서 보는 바와 같이 아민의 농도가 증가함에 따라 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>의 농도가 물만 존재하였을 때와 비교하여 상대적으로 빠르게 증가하였을 것으로 예상됨으로 부식속도도 함께 증가하였을 것으로 판단된다.



또한, 위의 결과는 식(3), (4)에서 보는 바와 같이 전기화학적으로도 예상되는 메커니즘으로 Fe에서 발생된 2개의 전자를 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>가 환원되면서 철의 부식을 일으킬 수 있는 인자로 작용함을 알 수 있다.

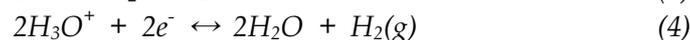


Fig 2.에서 아민의 농도가 30wt%에서 부식속도가 감소하는 경향을 나타내는데 이러한 이유는 두 가지 정도로 예상할 수 있는데 하나는 아민의 농도가 증가함에 따라 시편 표면에 부동태 막을 형성하여 부식을 방지하는 효과에 기인하거나 또는 아민의 농도가 높아짐에 따라 식(1)과 (2)에서 발생하는 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>와 식(5)에서 예상되는 OH<sup>-</sup>와의 상호 연관성에 의해 부식정도가 감소하였을 것으로 판단된다. 그러나, 아직까지 본 연구에서는 이러한 이유에 대한 정량적인 결과를 도출하지는 못했다.



그리고, MEA의 부식속도가 AMP보다 큰 것을 볼 수 있는데 이는 MEA의 분자구조가 입체장애아민인 AMP의 분자구조보다 단순하여 상대적으로 반응성이 우수함으로 부식속도도 큰 것으로 판단된다.

Fig 3.은 전해질에 CO<sub>2</sub>를 주입하였을 때의 부식영향을 살펴보기 위해 AMP의 농도변화에 따른 CO<sub>2</sub> 부하에 대한 부식속도를 나타낸 것이다. 아민의 농도 증가에 따라 흡수되는 CO<sub>2</sub>의 양은 상대적으로 증가할 것으로 예상되고 따라서 식(6)에서 보는 바와 같이 주된

부식의 원인인  $\text{HCO}_3^-$ 의 양이 증가하였을 것으로 예상된다. 이로 부터 아민의 농도와  $\text{CO}_2$  흡수량의 증가로 인해 부식속도는 증가됨을 볼 수 있다.



반응온도의 경우 Fig 2.와 3.에서 보는 바와 같이 온도가 상승함에 따라 부식속도도 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 전해질내에서 이온화된 원자들의 운동이 활발해지면서 부식이 가속화되고 이로 인해 부식영역은 넓어진 반면 부동태 영역이 좁아져 부식율이 증가하는 경향을 나타낸다.

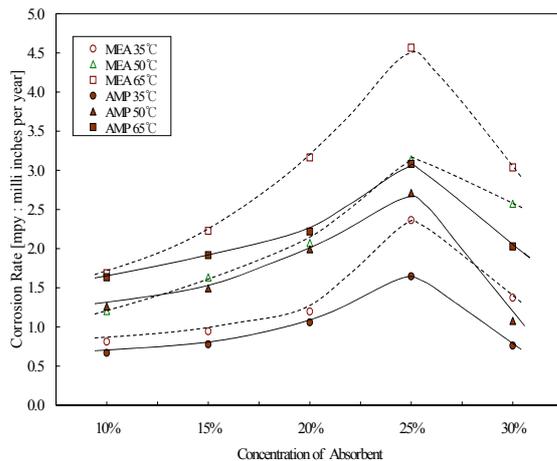


Fig. 2 MEA 와 AMP의 부식특성 비교

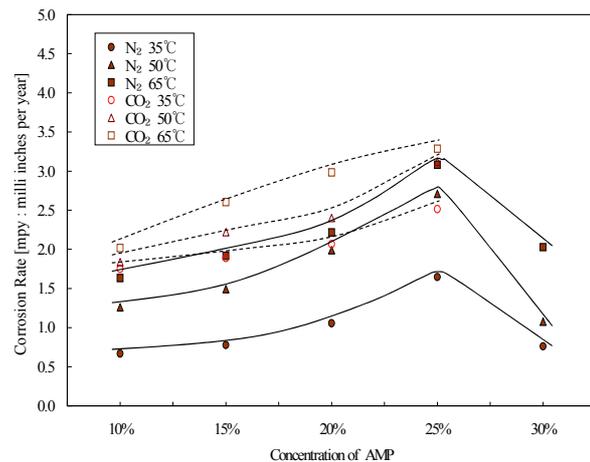


Fig. 3  $\text{CO}_2$  부하에 따른 AMP의 부식특성 비교

## 결론

연소배가스중의 이산화탄소를 흡수분리하기 위하여 사용되는 alkanol amine계 흡수제가 장치의 부식에 미치는 영향을 고찰하였다. 부식특성 규명 장치로는 부식 전극반응 장치인 273A(Potentiostat/Galvanostat)를 사용하였고, 그 결과는 다음과 같다.

1. AMP 흡수제가 MEA 흡수제 보다 일반적으로 부식성은 적었지만, 효과적인 부식억제제가 필요함을 알 수 있었다.
2. 흡수제의 농도와 수용액의 온도가 증가할수록 부식속도는 증가하는 영향을 보였다. 반응온도의 상승이나 용해도가 부식 반응속도의 증가에 상당한 변수로서 작용할 수 있다는 것을 알 수 있었다.
3.  $\text{CO}_2$ 를 주입한 AMP의 부식속도는 더 빠른 증가를 나타냈다. 이러한 결과는 aqueous amine- $\text{CO}_2$ 의 반응메커니즘에서 알 수 있듯이 bicarbonate 이온( $\text{HCO}_3^-$ )과 물( $\text{H}_2\text{O}$ )이 주요 산화제로서 작용함을 예상할 수 있었다.

## 참고문헌

1. 민병무, 남성찬, 최원길, 이종섭, "화력발전소 배출 이산화탄소 분리를 위한 흡수공정 설계기술 확보 및 특성파악," 전력연구원 연구보고서(KIER-3601), pp. 4-11(2003).
2. 노승욱, 유기풍, 오대균, 이종섭, 손재익, 민병무, "혼합 흡수제에 대한 이산화탄소의 흡수속도 및 흡수능," HWAHAK KONGHAK Vol. 35(5), pp. 673-677(1997).
3. Amornvadee Veawab and Adison Aroonwilas, "Identification of Oxidizing agents in aqueous amine- $\text{CO}_2$  systems using a mechanistic corrosion model", Corrosion Science, Vol. 44, 967-987(2002).