

사위가스 처리기술 및 제거기술

김영철 · 조진동 · 오창섭[†]

한국과학기술정보연구원

(2015년 9월 25일 접수, 2016년 2월 2일 수정, 2016년 2월 5일 채택)

The Sour Gas Treatment and Removal Technology

Y.C.Kim, J.D.Cho, C.S.Oh[†]

KISTI, ReSEAT Program

(Received 25 September 2015, Revised 2 February 2016, Accepted 5 February 2016)

요 약

신흥 선진국들의 급격한 에너지소비 증가와 청정에너지 자원의 고갈로 인해 현재 개발 단가가 높은 미개발 오일·가스 저유지를 개발하고 있는데 이들 오일·가스전은 다량의 부식성 황 화합물(H₂S)과 CO₂, 부탄, 메르캡탄(mercaptan)등을 함유하고 있다. H₂S 가스는 인체에 치명적인 영향을 미치는 독성가스 중 하나이며, CO₂ 가스는 지구 온난화에 영향을 가장 많이 미치고 있는 온실가스 중 하나이다. 이러한 유전과 가스전 개발에는 특수 장비와 작업을 안전하게 할 수 있는 고도의 기술력이 필수적이기 때문에 선진국들은 H₂S/CO₂ 가스를 함유하고 있는 사위가스/산성가스 처리와 제거기술을 개발하고 있다. 가스전의 가스(raw gas) 처리기술은 저유지의 특성 및 가스에 함유된 H₂S의 구성요소들에 의해 좌우된다. 여기서는 많은 양의 황산을 함유하고 있는 오일과 가스에 대한 효율적인 처리 및 처리 비용 그리고 분리장치 기술 및 생산시스템에 관한 문제에 대해서 서술하고자 한다.

주요어 : 사위가스, 황화수소, 이산화탄소, 산성가스, 사위가스처리

Abstract - Sour gas is natural gas or any other gas containing significant amounts of hydrogen sulfide (H₂S). Natural gas is usually considered sour gas if there are more than 5.7 milligrams of H₂S per cubic meter of natural gas, which is equivalent to approximately 4 ppm by volume under standard temperature and pressure. We have surveyed on the treatment and removal technology of sour gas, sour gas include a lot of hydrogen sulfide(H₂S), Carbon dioxide(CO₂), utane(C₄H₁₀) and mercaptan(C_nH_{4n-1}SH) etc. We need high technology for development for these kinds of raw gases and we should specially take care of treating and removal of theses raw gases. Therefore we are going to describe about these kinds of raw gases and about methods how to treat these kinds of gases.

Key words : sour gas, hydrogen sulfide, carbon dioxide, acid gas, mercaptan

1. 서론

지구상에 살고 있는 인간들에게 필수적인 것 중의 하나는 에너지이며 이를 얻을 수 있는 자원을 에너지 자원이라고 부른다. 신흥 선진국의 급진적인 에너지

소비와 점진적인 청정에너지 자원의 고갈로 인해서 오늘날에 들어와서 개발 단가가 높은 미개발 오일·가스 저유지 개발을 하고 있다. 이들 오일·가스전은 다량의 부식성 황 화합물, 즉 H₂S, CO₂, 부탄, 메르캡탄(mercaptan) 등등을 함유하고 있다. H₂S 가스는 인체에 치명적인 독성을 가지고 있는 산업가스 중의 하나이며, CO₂ 가스는 지구 온난화를 일으키고 있는 온실

[†]To whom corresponding should be addressed.
KISTI, ReSEAT Program, Daejeon 305-806, KOREA
Tel : 042-869-0767 E-mail : chspoh@daum.net

가스이다. 이러한 오일·가스전 개발에는 특수 장비와 작업을 안전하게 할 수 있는 고도의 기술력들이 필수적이다. 따라서 선진국들은 H₂S/CO₂ 가스를 함유하고 있는 사위가스/산성가스 개발처리를 위한 가스 제거 기술들을 개발하여 활용을 하고 있다. 저유지의 처리 가스(raw gas) 처리기술은 저유지의 특성 및 가스에 함유된 H₂S와 같은 불필요한 구성요소들에 의해서 좌우된다. 많은 함량의 황을 함유하고 있는 오일가스에 대한 효율적인 에너지 개발, 생산 및 처리를 위한 처리 비용, 분리장치 기술 및 생산 체계에 영향을 주는 문제들을 만나게 된다. 즉 복잡성을 가진 천연가스의 특성, 단기적인 운영자의 벌크(bulk) 분리 및 경제성 개선을 위한 사위가스 개발에 대한 고급 전환을 위한 기술개발 연구를 위하여 장기적인 투자가 필요하다.

2. 사위가스의 특성

황화수소(H₂S)는 퇴적암에 갇힌 케로젠이라고 부르는 죽은 동식물성 소재의 분해로 생성되며, 90%의 H₂S는 자연적으로 대기로 배출되지만 인위적으로 공기 중으로 방출되는 H₂S는 산업공정에서 야기가 된다. 오일·가스 내에 축적되어 있는 H₂S의 주요 발생원은 <Table 1>과 같다. '사위(sour)'는 게르만 단어 'sauer' 혹은 'acidic'어원에서 유래되었으며, '사위가스'는 보통 천연가스에서 사용되는 용어로서, 이는 천연가스 내에 함유되고 있는 H₂S 농도가 4ppm 이상인 가스를 의미한다. 일반적으로 산성가스(acid gas)와 사위가스

(sour gas)는 구별을 하지 않고 혼용하여 사용하지만 엄격하게 정의를 하면 산성가스는 CO₂ 혹은 H₂S를 함유하고 있는 가스를 말하는 반면에 사위가스는 상당량의 H₂S를 함유하고 있는 가스를 의미한다. 미국 환경보호국(EPA: Environmental Protection Agency)은 천연가스 내에 H₂S가 5.7mg/Nm³ 이상일 때 사위가스로 분류를 한다. 사위가스 분류는 함유되어 있는 H₂S 농도에 의하면, 100ppm 미만인 가스를 스위트가스, 100ppm ~ 1% 미만인 가스를 저 사위가스라고 하며, 1 ~ 10%인 가스를 중간 사위가스, 10 ~ 25%인 가스를 고 사위가스라고 하며, 25% H₂S 이상인 가스를 초고 사위가스라고 한다. 황화수소가 인간 건강에 미치는 영향은 0.0057ppm인 경우는 눈과 코에 이상 증상이, 250ppm 인 경우는 기관과 신경계통에 문제가 발생되며 750ppm 이상일 경우 인간은 즉시 사망에 이른다<Table 2>. 따라서 사위가스 개발 시에 있어서 ① 부식 환경에 의한 기술적인 문제, ② 유해가스처리에 의한 경제적인 문제, ③ 환경문제, ④ 안정성 문제들이 생긴다.

3. 사위가스 개발 및 처리기술

1970년대 1·2차 석유파동 당시, 전문가들이 전 세계가 사용할 수 있는 석유는 30년 정도밖에 남지 않았다고 지적함으로써 우리들은 두려움에 떨었다. 그러나 우리는 현재 고갈될 줄 알았던 화석연료 때문에 계속 문명을 누리고 있으며 후쿠시마 원전사고로 인해 화

Table 1. Comparison of chemical and physical solvents

Chemical solvents	
Advantages	Disadvantages
Relatively insensitive to H ₂ S and CO ₂ partial pressure	High energy requirements for regeneration of solvent
Can reduce H ₂ S and CO ₂ to ppm levels Generally not selective between H ₂ S and CO ₂	Amines are in a water solution, and thus the treated gas leaves saturated with water
Physical solvents	
Advantages	Disadvantages
Low energy requirements for regeneration	May be difficult to meet H ₂ S specifications
Can be selective to H ₂ S and CO ₂	Very sensitive to acid gas partial pressure

Table 2. The main sources of 'H₂S' from the accumulation of oil gas

ORIGIN OF H ₂ S	H ₂ S GENERATION MECHANISM	MAIN CHARACTERISTICS
Biological sulphate reduction (BSR)	Petroleum + CaSO _{4(s)} → CaCO _{3(s)} + H ₂ S + H ₂ O + contaminated petroleum and bitumen	Maximum T: c. 80°C, inhibited by high levels of salinity Rarely produces concentrations of H ₂ S in petroleum above a few mole percent
Degradation of organic sulphur compounds	Hydrolysis of organic sulphur compounds	Generation of H ₂ S limited by the sulphur content of petroleum of less than a few mole percent
Reaction with elemental sulphur	4S + CH _{4(aq)} + 2H ₂ O → CO _{2(g)} + 4H ₂ S _(g)	Elemental sulphur is present almost exclusively as traces in petroleum reservoirs
Volcanic seepage	The H ₂ S, generated in the deep subsurface, migrates into the reservoir along deep fractures or faults.	Restricted to areas of volcanic activity; rarely associated with hydrocarbon accumulations
Thermal sulphate reduction (TSR)	Petroleum + CaSO _{4(s)} → CaCO _{3(s)} + H ₂ S + H ₂ O + contaminated petroleum and bitumen	Minimum T: 120-140°C Requires the presence of anhydrites May generate percentages of H ₂ S up to 95 %

석연료의 몸값이 다시 올라가고 있다. 그러나 오일·가스에 대한 수요자들의 요구는 품질이 좀 더 좋고 환경적인 연료를 요구하고 있다. 따라서 천연가스 내에 함유되어 있는 H₂S는 환경적으로 파괴적이고 인체에 해로운 화학 성분이므로 사위가스 개발은 건강, 환경 및 안전성 측면에 관련된 지식들이 필요하다. 또한 사위가스 개발을 위한 전 공정라인의 결정을 위해서는 가스 공의 유체에 함유되어 있는 유황 성분에 관련된 정확한 정보를 얻는 것이 필수적이다. 따라서 가스공 내에서 채취된 유체의 정확한 지점 확인과 정밀한 성분 분석이 필요하다. 한편 오늘날에는 사위가스 개발 지역의 주변에 대해서 엄격한 규약이 적용되고 있으므로 가스개발이 복잡할 뿐만 아니라 오염된 가스자원 개발에 대해 경제적인 문제들이 뒤를 따른다. 정유 산업은 지난 세기동안 상당히 발전되어 왔으나 최근에 들어와서 가스자원 생산은 H₂S, CO₂ 및 H₂O뿐 아니라 황 원소족의 제거를 요구하고 있다. 따라서 가스처리 공정은 더 복잡해지고 비용이 많이 들뿐 아니라 가스 개발생산은 벌크 분리와 개선된 용매 공정들이 필요한 통합된 가스처리공정을 요구하고 있다. 따라서 가스처리 기술개발에 대한 경향은 극저온 선 추출 공정(Cryogenic pre-extraction process), 막(멤브레인)공

정(Membrane process), SO₂ 주입(SO₂ injection) 및 황 저장기술(sulphur storage technology) 등의 경향을 가지고 있다.

1) 벌크정제 조작공정(bulk sweetening process)

전통적인 가스처리와 현재 가스처리를 위한 계통은 [Fig. 1]과 같으며, 이들 공정이 차이점은 정제조작 장치(Sweetening unit) 공정에 앞서서 벌크 정제조작공정(Bulk sweetening process)을 수행한다는 점이다. 전통적인 천연가스처리는 가스에 함유되어 있는 H₂S 제거를 위한 공정인 반면에 최근에 활용되고 있는 공정은 환경 및 수요자의 요구로 인해서 H₂S가 많이 함유된 총 볼륨 혹은 높은 농도의 사위가스 개발을 위한 투자비용을 줄이기 위하여 정제 조작 장치의 공정에 앞서서 벌크 정제 조작공정을 함으로서 H₂S와 CO₂를 함유하는 사위가스와 지중 채 주입을 위한 산성가스 계열 분리를 행하는 공정이다.

가스냉각 분리처리

(CFZ: Controlled Freeze Zone™)방법

가스 개발업계에서 가장 많은 사위가스를 보유하고 관리경험을 갖고 있는 Exxon Mobil 사는 사위가스를

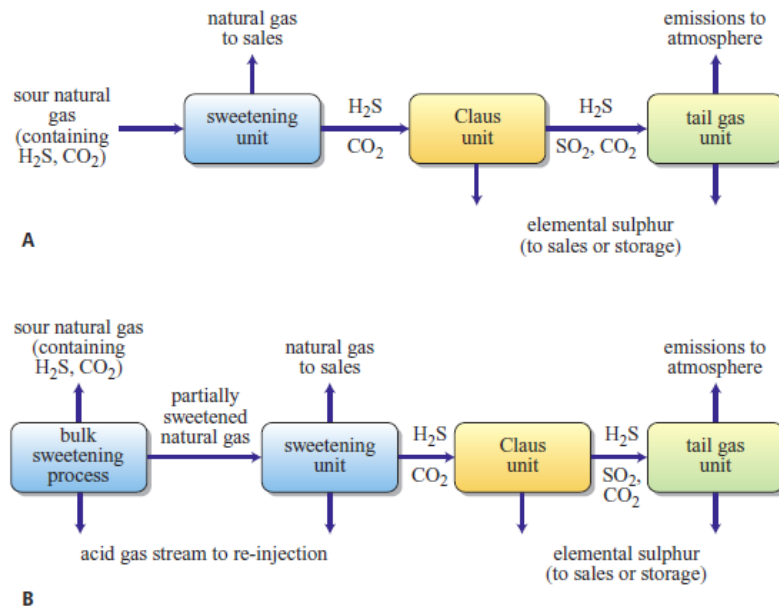


Fig. 1. The Flow Diagram of the Process technique of Sour Gas

처리를 위한 가스냉각 분리처리 기술을 개발하고 미국특허를 취득하여 1986년도에는 CO₂ 제거를 위한 실험규모의 개념을 입증했다. 이 기술은 3단(상, 중, 하)으로 설계된 구조물의 단일단계 증류공정으로서 용제를 사용하지 않고, 가스정을 통해서 생산된 CO₂와 H₂S를 함유하는 메탄 천연가스를 약 -50°F까지 건조 냉동 및 냉각한 후에 단일단계의 증류공정으로 보낸 다음, 중간의 극 저온상태 단계(CFZ: Controlled Freeze Zone)를 경계로 상단과 하단을 분리할 수 있는 전통적인 증류기술로서 고순도의 메탄제품을 생산하는 기술이다. 즉 하단의 부산물은 생성된 산성가스 증기(CO₂와 H₂S)이므로 가스배출 없이 다시 폐가스공으로 주입이 되는 반면에 상단의 생산된 메탄가스는 청정가스로서 판매가 이루어진다. 이와 같은 산성가스 주입을 위한 통합된 기술은 2010~2011년에 운영되어 입증됐으며, 이는 세계 천연가스 개발과 소비자에게 비교적 청정 천연가스 자원의 배송을 활성화 시켰다.

Sprex(Special Pre-Extraction) 기술

Sprex 기술은 1994년도에 Total사가 프랑스 석유연구소와 공동으로 천연가스에 있는 고농도의 H₂S 제거를 위한 아민 흡수공정의 경제성 향상을 목적으로 개발 특허를 얻은 기술이다. 전반적인 공정은 벌크 H₂S 처리를 화학용제(활성화된 MEDA 사용) 처리 단계의 이전에서 수해함으로써 분리되어 나온 산성가스를 폐

저류지로 재 주입시키는 처리기술이다. 이 기술의 원리는 유정에서 채취된 사위가스를 -65°C 극저온 온도와 고압상태를 유지하는 극저온칼럼으로 보내면 그곳에서 분리된 처리가스와 잔류가스가 분리가 된다. 이 때 압력을 상승시키는 Sprex 접촉기는 메탄에서 분리되어 나온 저온 H₂S 증기를 제거시킨다. 한편 처리가스는 냉각시설로 다시 보내고 오염물질을 포함한 잔류가스는 천연가스를 채취한 폐 저류지로 돌려보내지므로 공급된 천연가스를 액체 H₂S와 처리된 가스로 분리시키는 공정기술이다. 이 공정의 주요 이점은 벌크 분리단계에서 증기상태의 H₂S를 재 주입하기 위하여 필요한 압축비용을 감소시킬 수 있는 액체상태로 얻어진다는 점이다.

따라서 통합 솔루션은 낮은 비용으로 CO₂ 포집·저장을 가능하게 하며, 오일회수를 향상시킬 수 있도록 CO₂를 제공할 뿐 아니라 비경제적인 H₂S로부터 유향을 생산할 필요가 없어지므로 경제적인 기술이다. 따라서 H₂S와 불순물 제거를 위한 가스정제과정은 ‘정제조작(sweetening)’이라는 단계를 필수적으로 포함한다.

2) 가스 스위트닝(gas sweetening)

가스 스위트닝(gas sweetening)은 공급된 원료인 사위가스를 [Fig. 2]에서 보는 바와 같이 판매 목적으로 하는 천연가스와 H₂S와 CO₂로 분리하는 가스처리 공정을 의미하며, 이는 ① 고상흡착, ② 화학적/물리적

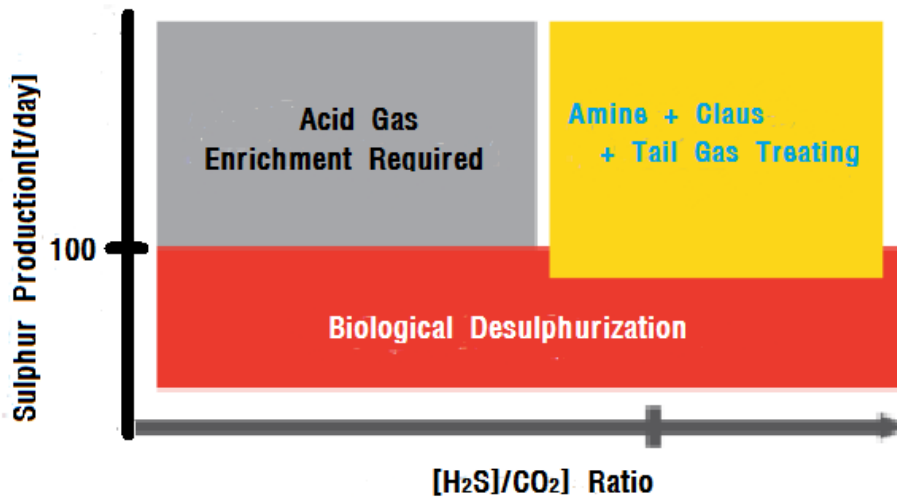


Fig. 2. Schematic showing the choice of treating solutions as a function of the H₂S to CO₂ ratio and the amount of sulphur per day

용매, ③ H₂S를 황으로 직접전환, ④ 황화수소 포집, ⑤ 증류, ⑥ 가스투과 등이 있다. 특히 물리적 용매과정에 대한 개념은 산성가스를 흡수하기 위하여 유기질 용제를 사용하는 용매과정으로서 산성가스와 용매 간의 화학적인 반응을 하지 않으나 H₂S와 CO₂는 용매 내에서 쉽게 용해가 되므로 물리적인 용매과정은 비교적 H₂S와 CO₂의 농도가 높은 산성가스 처리에 매우 효과적인 방법이다. 반면에 화학적인 용매과정 개념은 산성가스가 화학적인 반응에 의해서 SO₂를 생성하여 방출시킬 수 있는 방법으로서 물리적인 용매 공정보다 높은 에너지를 요구하지만 탄화수소를 더 잘 선택을 한다. 혼합 솔벤트 공정은 물리적인 용매와 화학적인 용매방법의 장점을 혼합하여 사용하는 공정이다. 스윙팅 과정의 90%는 카보네이트 과정이고, 고상흡착 및 물리적 흡수를 통해서 H₂S를 아민 용액에 흡수시켜 제거시킨다. 물리적 화학적 용매방법의 차이는 <Table 2>와 같으며, 천연가스 처리용액(solutions) 선정은 [Fig. 2]에서 보는 바와 같이 H₂S/CO₂ 비율과 황 생산과의 관계에 의하는데, 이는 CO₂와 H₂S 비율과 일일 생산량의 함수로서 처리용액을 선정한다.

3) 클로스 유닛 처리

Claus unit(장치)은 수십 년간 사용되어 온 공정으로서 숙련이 잘 된 공정이며 황화수소를 직접 원소 황으로 전환시키는 장치(SRU)이다. 반면에 TGU의 역할은 2-5% 황을 함유하고 있는 가스를 처리하여 대기 황의 표준 값 5ppm 이하인 가스를 대기로 배출시키는

장치이다. Claus 시설에서 유출된 가스는 총 2-5%의 황을 포함하고 있으므로 SO₂에 대한 대기 배출기준을 맞추기 위하여 연도가스 장치(TGU)에서 추가로 가스를 처리한다. 따라서 Claus unit와 TGU은 상당한 비용이 추가로 소요된다. 현재 기술은 천연가스로부터 총 99.9% 정도의 황을 분리 회수하도록 강요를 받고 있다. H₂S의 총량이 많거나 고농도의 H₂S의 처리는 비용이 많이 소요되므로 가스 개발비용을 줄이기 위하여 새로운 해법을 찾으려고 노력을 하고 있다. 오늘날 산성가스 분리를 위해서 가장 널리 보급된 기술은 용매(solvent)를 사용하는 기술이다.

4. 결론

상당한 양의 H₂S, CO₂ 성분을 함유하고 있는 사위가스에서 천연가스 내에 함유된 H₂S는 환경적으로 파괴적이고 인체에 해로운 화학성분이다. 따라서 사위가스 개발은 건강, 환경 및 안전성 측면에 관련된 지식들이 필요하며, 이들 가스의 안정적인 흐름을 위하여 특수소재들이 사용된다. 한편 최근에 들어와서 오일·가스에 대한 수요자들은 친환경적이고 좀 더 좋은 품질의 연료를 요구하고 있다. 따라서 전통적인 H₂S 처리비용 및 황 원소 제품을 취급하는데 발생하는 문제를 피하고 환경 친화적이고 비용 효과적인 방식으로 사위가스를 개발 처리하는 방법에 많은 관심을 갖고 있다. 최근에 정제(sweetening) 처리공정에 앞서 공급 원료를 H₂S/CO₂를 포함한 가스와 지중으로 재 주입할

수 있는 산성가스를 분리할 수 있는 공정을 포함한 가스 냉각 분리처리(CFZTM)기술, Sprex(Special Pre-Extraction)기술과 같은 통합 솔루션 방법들이 널리 활용되고 있다.

사 사

본 자료는 과학기술 진흥기금과 복권기금에 의해 지원된 KISTI ReSEAT 프로그램으로 수행되었습니다.

References

1. Darkhan Duissenov: NTNU (2012) pp45.
2. Darkhan Duissenov: NTNU (2013) pp101.
3. www.shell.com/globalsolutions (2014) 2.
4. Thomas Lockhart, Francesco Crescenzi: (2012) pp237-269.
5. Charles J. Mart (2011) Developing sour gas resources with controlled freeze zone ExxonMobil Upstream Research, pp14.
6. Lallemand F., Minkinen A. (2002) Processes combine to assist acid-gas handling, reinjection, Oil & Gas Journal, 21 January.
7. Mehdi Panahi (2011) Cryogenic CO₂/H₂S capture technologies for remote natural gas processing(Trial Lecture), pp41.
8. EPA(Environmental Protection Agency) (1993) Report to Congress on Hydrogen Sulfide Air Emissions Associated with the Extraction of Oil and Natural Gas. EPA-453/R-93-045, pp.Ⅲ-4.
9. Lana Skrtic (2006) Hydrogen Sulfide, Oil and Gas, and People's Health, University of California, Berkeley, pp77.