

용융탄산염형 연료전지 발전시스템 구성 및 운전

안교상, 김동형, 설진호, 임희천
전력연구원 에너지환경고등연구소

Constitution and Operation of a Molten Carbonate Fuel Cell Syster

Kyo Sang Ahn, Dong Hyung Kim, Jin-Ho Seol, Hee Chun Lim

Center for Advanced Studies in Energy and the Environment, Korea Electric Power Research

Abstract ; Korea Electric Power Corporation (KEPCO) started a fuel cell project to develop alternative sources of electric power because of the rapid increase in power demand and global environmental problems. For the development of a molten carbonate fuel cell (MCFC), KEPCO started the project in 1993 to develop a 2 kW MCFC system and finished it at the end of 1996. In this project, ASPEN^{*} was utilized to design the 2 kW MCFC generation system. Based on this simulation, a power generation system was designed and installed for operation and a long term test of internally manifolded 2 kW class MCFC stack. This stack has 20 cells with an effective electrode area of 1,000 cm². It was run at 0.84 V and 150 mA/cm² and was operated for more than 3,250 hours continuously. This paper describes the system configuration and its control and measurement units. An analysis of the stack performance, the effect of gas utilization ratio, and the stack performance requirements are also discussed.

1. 서론

연료전지 발전은 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 직접 발전방식으로 에너지 변환효율이 높고 다양한 연료의 사용이 가능하며, 공해요인이 적어 전력사업이 안고 있는 문제점을 해결할 수 있는 새로운 발전방식으로 기대되고 있다.

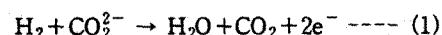
연료전지는 동작온도 및 전해질의 종류에 따라 분류되는데, 발전용으로는 인산형 연료전지(Phosphoric Acid Fuel Cell; PAFC), 용융탄산염형 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell; MCFC) 그리고 고체전해질형 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell; SOFC) 등이 있다. 이중 MCFC 발전방식은 동작온

도가 650°C로 에너지의 변환효율이 높고 아직은 차원이 풍부한 석탄을 가스화한 연료를 사용하여 복합발전으로 이용할 수 있어 앞으로 대규모 발전플랜트로 보급될 전망이다.

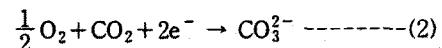
이와 같은 전망에 따라 전력연구원에서는 한국과학기술연구원, 삼성중공업, 대학 등과 공동으로 2 kW급 MCFC 시스템을 개발하여 운전시험을 성공적으로 완료하였고 현재에는 25 kW급 MCFC 시스템을 개발중에 있다. 본고에서는 2 kW급 MCFC 발전시스템의 구성과 특징 그리고 운전시험 결과에 대하여 고찰하였다.

2. MCFC의 동작원리

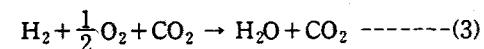
MCFC의 기본 구성은 연료를 산화시켜 전자를 발생시키는 연료극(anode)과 전자를 받아 환원되어 전해질에 carbonate ion을 전달하는 공기극(cathode), ion 전달통로인 전해질과 전해질을 핵심하고 있는 matrix 등으로 구성된다. 전극면에서 발생하는 전기화학적 반응은 anode의 경우



그리고 cathode 에서는,



이 되고 전체적으로는



으로 표시된다. 공기극에서는 외부회로로 전달된 전자가 CO₂와 결합하여 CO₃²⁻ ion을 생성하고 ion은 전해질을 통하여 연료극 쪽으로 확산 전달된다. 연료극에서는 수소가 산화하여 CO₂와 물 그리고 전자를 생성하고 전자는 다시 회로를 통하여 연료극 쪽으로 이동하며 부하를 연결하는 경우 전자의 흐름과 반대되는 방향으로 전기가 흐르게 되고 전체적으로는 수소와 산소가 결합하여 물과 전기를

발생하게 된다.

3. 2 kW급 MCFC 발전시스템 구성

3-1. MCFC 발전시스템 개요

연료전지 발전시스템은 크게 전기를 생산하는 연료전지스택, 반응가스를 공급하는 연료처리계, 그리고 생성된 DC 전기를 AC 전기로 변환시키는 전력변환장치와 제어 및 계측시스템으로 구성된다.

본 2 kW급 MCFC 발전시스템은 실용시스템이 아니기 때문에 전력변환장치를 생략하고 전체적으로 가스공급부, 예열부, 스택장착부와 배가스부 그리고 제어 및 계측 시스템으로 구성하였다. 발전시스템을 설계시에는 2 kW급 MCFC 스택의 운전시 필요로 하는 유량, 운전온도 및 반응가스의 조성과 공급 압력을 기본으로 하여 상용 화학공정 전산모사기인 ASPEN⁺를 이용하여 기본적인 heat and mass balance도를 완성하고 이를 바탕으로 P & I Diagram (Piping and Instrument Diagram)과 각종 주요기기의 규격을 결정하였다.

- 1) 스택 운전온도 : 650~700°C
- 2) 운전 압력 : 상압
- 3) 연료가스 조성 : $H_2 / CO_2 = 80 / 20$
($H_2O 10\%$)

- 4) 산화제가스 조성 : $Air / CO_2 = 70 : 30$
(O_2 공급가능)

3-2. 2 kW급 MCFC 발전시스템 구성

2 kW급 MCFC 발전시스템은 촉매연소기에 의한 개질기를 갖추고 있는 가스공급부, 공급가스 예열부, 스택, 배가스 처리부와 제어 및 자료 수집부로 구성되는데 가스공급부는 수소 저장탱크나 개질기로부터 개질된 수소가스 혹은 공기압축기로부터의 공기, 질소, 이산화탄소 등의 반응가스를 유량조절기 (MFC : Mass Flow Controller)의 제어신호를 통하여 control valve의 개도를 조정하여 공급가스의 양을 조절하고, anode 쪽에 탄소석출 방지를 위하여 가습기를 설치하였다.

스택의 동작온도는 650°C로서 스택의 상.하판에

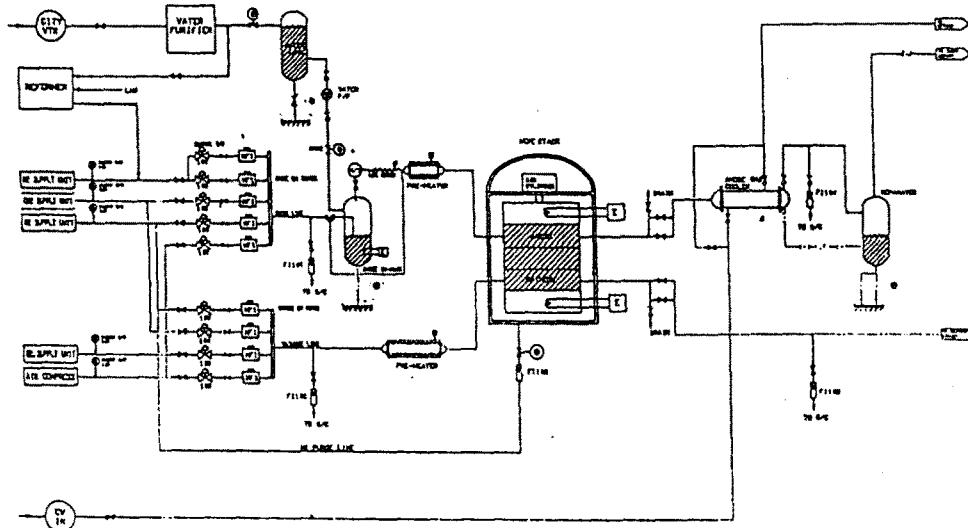


Fig. 3-1 Configuration of the test facility for 2 kW class MCFC stack

설비 설계에 있어서는 스택내 연료극 및 공기극의 전기화학 반응을 고려하였으나 연료극내에서의 water-gas shift 반응은 무시하였다. 가스의 조성은 연료극 반응가스중 CO_2 는 반응에 참가하지 않으며 연료 및 공기 이용율은 정상운전시 40%를 기준으로 하여 반응물의 조성과 각종 기기의 기본적인 설계에 반영하였다. 시스템의 설계시 반영된 스택 기술규격을 기준한 운전 기본조건은 다음과 같다.

cartridge 형태의 전기히타에서 열을 공급하고 스택에 공급되는 연료가스는 열충격 방지를 위하여 anode 및 cathode 가스공급관에 예열기를 설치하였다. 이외에도 스택내 구성 요소간의 접촉저항 감소를 위하여 스택상부에 air cylinder를 설치 하였고 스택에서 반응후 배출되는 가스를 냉각하기 위한 냉각기 그리고 기수분리기 및 잉여수소 연소를 위한 flair stack을 설치하였다.

3-3. 스택

본 MCFC 발전시스템에서는 연구팀에서 자체적으로 개발한 전극면적 1,000 cm²의 단위전지를 20매 적층한 MCFC 스택이 장착되었고 이 스택에 사용된 단위전지는 재료로 anode에 Ni-Cr을 그리고 cathode는 NiO를 사용하였다. anode와 cathode 사이에는 γ -LiAlO₂로 이루어진 matrix가 위치하며 함침되는 전해질로는 탄산염을 이용한다.

전기의 집전체로는 anode쪽에 Ni plate 그리고 cathode 쪽에는 SUS plate를 이용하며, 전기적 절연 및 가스공급 통로를 위하여 SUS로 된 분리판을 사용했다. 분리판의 형태는 내부 메니폴드(internal manifold)형태로 가스 흐름이 양극에서 같은 방향으로 흐르는 병행류(co-flow) 방식으로 설계, 제작하였다.

3-4. 제어, 계측 및 감시

2 kW급 MCFC 발전시스템의 제어 및 계측 감시 시스템은 제어판넬, PC, PLC와 주변 측정기기들로 구성되었고 운전개념은 운전의 편이성 및 안전성 등을 고려한 자동화 개념을 도입하였다.

이들 시스템은 자동과 수동으로 나누어 운영되며 자동 운전시에는 입력 신호를 PLC에 입력된 프로그램에 의하여 PC를 통하여 제어하고, 자료수집 및 저장과 display가 동시에 이루어지도록 하였다. 운전제어에 있어서의 제어범위는 전지내의 반응온도 및 유량, 극간압력 등을 제어하고 있다. 스택의 반응온도는 SCR을 이용하여 제어하는데 PLC에 입력된 Logic을 통하여 4~20 mA의 전류 신호로 SCR을 제어함으로서 스택에 장착된 전기히터의 출력을 조절할 수 있도록 하였다. 공기극, 연료극 예열온도와 가습기 온도제어는 정온제어를 하고 전처리시 온도조절은 별도로 설치된 프로그램식 온도 조절기를 통하여 loop 식으로 제어한다. 유량은 전류밀도와 가스 이용율에 따라 변화되는 유량을 PLC AI 모듈을 통하여 4~20 mA의 전류신호로 MFC에 동작신호를 주어 제어되도록 하였고 운전자료는 PC의 모니터를 통하여 감시 되도록 하였다.

운전감시를 위하여 스택내 단위전지 온도 및 전압의 분포현황을 CRT 화면상에 표시하여 운전현황을 쉽게 파악할 수 있도록 하였다. 운전은 기동, 정지, 정상운전등 크게 3 가지로 구분하여 제어되고 보호동작은 경고 및 보호조치 동작등으로 나누어 운용하며 부분적 문제점 발생시는 수동운전이 가능하도록 설계, 제작하였다.

4. 운전 및 운전결과

4.1 시스템 성능

2 kW급 MCFC 발전시스템의 운전특성을 측정하기 위하여 연료극으로 72%H₂/18%CO₂/10%H₂, 공기극으로는 70%공기/30%CO₂ 혼합기체를 각각 공급하여 전류밀도 150 mA/cm²에서 가스 이용율이 0.4가 되도록 반응가스의 공급 유속을 일정하게 유지 하였다. 이때 2 kW급 MCFC 스택의 전류-전압 관계를 그림 4-1에 나타내었다.

스택 온도가 650°C에 도달하여 196 시간후 측정한 개회로 전압은 21.61 V 이었으며 순차적으로 부하를 증가시켜 정부하 목표치인 150 A에서 스택의 성능은 16.52 V로써 2.48 kW의 정출력을 보여주었다. 부분부하에 있어서 전압의 변화는 100 A인 경우 17.65 V, 50 A인 경우 19.61 V로 부하의 증가에 따라 전압의 증가폭이 감소되고 또한 스택 내에서의 단위전지 전압분포도 부하가 증가됨에 따라 전압분포의 표준편차가 증가되는 경향을 보였다.

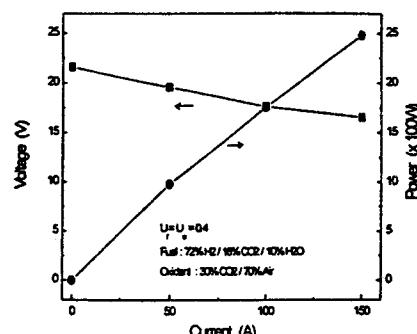


Fig. 4-1 Performance of 2 kW class s

4.2 시스템의 장기 연속 운전 성능

그림 4-2는 2 kW급 MCFC 스택의 장기 연속운전 시험결과이다. MCFC 스택의 장기 연속운전은 상압하에서 연료이용률 40%, 150 A의 부하운전 상태에서 실시 하였다.

스택은 운전초기의 300 시간까지 성능이 서서히 향상되는 경향을 보여주었고 약 500 시간까지는 안정적인 성능을 나타내고 있다. 그러나 500 시간 이후부터는 성능이 조금씩 감소되는 경향을 나타내고 있는데 성능저하는 No. 11 단위전지의 성능저하가 주요한 원인으로 되고 있다.

목표인 1,000 시간까지 성능저하율은 약 9 mV로, 약 1.1%의 전압 저하율을 나타내고 있어 우수한 성능을 보여주었으나 1,100 시간 이후 이산화탄소의 공급중단 사고로 인하여 스택의 성능이 급격히

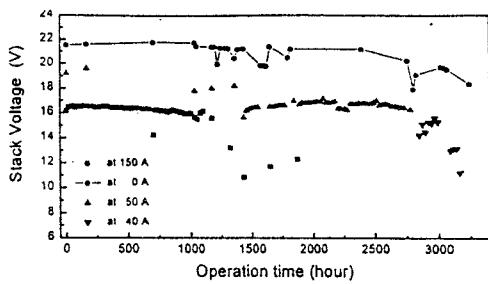


Fig. 4-2 Endurance test results of a 2 MCFC stack

저하되었다. 1,850 시간 경과시까지 성능저하율은 약 88 mV/1,000 hr로서 약 11%의 성능저하를 보여 주었다.

이후 3,250 시간까지는 정부하상태로서의 운전이 불가능하여 50 A의 부하상태로 연속운전시험을 실시하였다. 한편 1,000 시간 운전 경과시까지 단위 전지 전압분포를 살펴보면 전압 표준편차가 약 45 mV로 시간의 경과에 따라 표준편차는 증가하고 있지만 대부분의 성능 저하가 No. 11 cell에서 나타나고 있어 이를 제외한 경우의 표준편차는 25 mV로서 안정된 모습을 보여 주었다.

4.3 가스 이용율의 영향

가스 이용율이란 스택에 공급되는 반응가스 중 실제로 전기화학반응에 소요되는 가스의 비율이다. 스택의 운전중에 가스 이용율을 증가시키면 단위전지 내에서의 반응가스의 평균 농도가 감소되므로 스택의 성능도 낮아지게 되고 또한 단위전지의 성능분포도 불균일하게 된다.

전류밀도 150 mA/cm²에서 수소 이용율을 증가시키면 스택의 성능은 감소하는데 그 경향은 이용율이 낮은 30~40%에서는 성능 감소폭이 비교적 적었으며, 이용율이 60%로 증가하면 성능이 크게 감소하였다. 전체적으로는 수소 이용율을 30%에서 60%로 증가시 평균전압 감소율은 -2.4 mV/%를 보이고 있다. 그러나 공기 이용율은 스택 성능에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

5. 결 론

2 kW급 MCFC 발전시스템 개발을 위하여 ASPEN^{*} 전산모사기를 이용하여 heat and mass balance를 완성하고 주요기기의 규격을 결정하여 2 kW급 MCFC 발전시스템을 제작, 설치하였다.

MCFC 스택은 1,000 cm²의 단위전지 20매를 적층하여 정부하 150 A에서 운전특성 시험 및 장기

운전시험을 실시하였다. 초기 운전성능은 전압이 16.52 V로서 2.48 kW의 출력을 얻었으며 1,000 시간까지의 전압 저하율은 9 mV를 보여주었다. 본 설비는 해체시까지 총 3,250 시간의 장기운전을 기록하였고 운전 기간중 스택 내부의 온도 분포, 가스 이용율의 영향에 대한 실험적 분석을 하였다.

[참 고 문 현]

- [1] J. H. Hirschenhofer, D. B. Stauffer, and R. R. Engleman, "Fuel Cells: A Handbook (Revision3)," 4-1(U. S. Department of Energy, Morgantown, w. Virginia, 1994).
- [2] 임희천, 홍성안 외, "2 kW급 용융탄산염형연료 전지 시스템개발(최종보고서)," 통상산업부, pp. 658-716, 1997.2.