

용융탄산염 단위 연료전지의 질소 조성과 가스의 순환 및 작동압력이
단위 전지의 성능에 미치는 영향

김태진[†]·정귀영·주재백·남석우*·오인환*·임태훈*·홍성안*
홍익대학교 공과대학 화학공학과, *한국과학기술연구원 화공연구부

Effects of the composition of Nitrogen Gas, Recycling of Gas, and
the Working Pressure on the Unit Cell Performance of MCFC

Tae-Jin Kim[†], Gui-Yung Chung, Jae-Back Ju,
Suk-Woo Nam*, In-Hwan Oh*, Tae-Hoon Lim* and Seong-Ahn Hong*

Dept. of Chemical Engineering, Hong-ik University

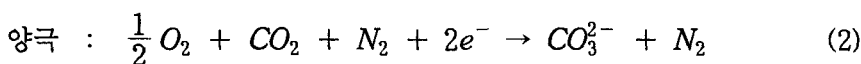
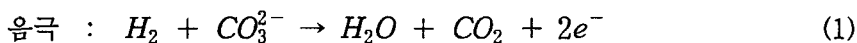
*Division of Chemical Engineering, Korea Institute of Science and Technology

요 약

본 연구에서는 수치모사로 부터 단위 전지 양극가스내 질소 조성과 각 가스의 순환에 따른 단위전지내의 온도분포 및 성능변화를 구하였다. 양극가스내 질소의 영향은 냉각효과로 나타났고 순환비가 증가할수록 전지내의 온도와 전지의 성능은 감소하였다. 작동압력이 증가할수록 전지의 성능은 증가하였고, 기전력변화 대 압력의 상용대수변화의 직선의 기울기는 문헌상의 실험치와 유사하게 나타났다.

1. 서론

용융탄산염 연료전지는 다공성 전극인 음극 및 양극, 전해질인 용융탄산염을 지지하고 있는 matrix로 구성되며, 전극에서는 다음의 전기화학반응이 일어난다.



연료전지에서 산화제로 공기를 사용하는 경우에 식(2)에서처럼 양극가스에 질소가 함유되게 된다. 또한 출구가스의 순환으로 가스의 전환율을 높일 수 있고, 적층전지를 구성할 때 단위 전지간의 온도차에 따른 문제점을 보완할 수 있다. 한편 전지내의 압력이 증가할 경우 반응물의 조성, 가스 용해도, 물질 전달속도의 증가로 인하여 전압은 증가한다. 본 연구팀은 단위 연료 전지의 온도분포 및 성능을 예측하기 위한 수치모사를 연구한 바 있다[2,3]. 이 수치모사를 이용하여 본 연구에서는 앞서 언급된 질소, 순환비, 압력의 영향에 대해 연구하였다.

2. 본론

단위연료는 분리판, 양극가스유로, 양극전극, 전해질판, 음극전극, 음극가스유로, 분리판으로 구성되어있다. 여기서 수치모사를 위해 다음의 가정이 사용되었다. 음극전극, 전해질판, 양극전극을 동일한 온도분포를 갖는 전극-전해질판으로 간주하였다. 양극가스와 음극가스는 십자류이고 가스유통로의 channel이 무시되었다. 연료전지는 정상상태이다. 가스유통로, 전극-전해질판, 분리판의 두께방향의 온도 기울기는 무시하였다.

음극가스인 수소와 양극가스인 이산화탄소의 물질수지식은 다음과 같다.

$$\frac{P}{RTW} \phi_a^0 X_H^0 \frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{i}{2F} \quad (3)$$

$$\frac{P}{RTL} \phi_c^0 X_{CC}^0 \frac{\partial \mu}{\partial y} = \frac{i}{2F} \quad (4)$$

여기서 λ 와 μ 는 각각 음극에서의 수소의 전환율과 양극에서의 이산화탄소의 전환율이다. 반응식 (1)과 (2)의 계수를 고려하여 λ 와 μ 를 이용하여 연료전지 임의의 지점에서의 음극가스내 H_2 , CO_2 , H_2O 의 조성과 양극가스내 O_2 , CO_2 , N_2 의 조성(X_i)이 계산된다.

한편 전지에서 나오는 가스의 일부를 순환 시킬 경우의 연료전지의 성능변화 및 온도변화에 대해 연구되었다. 이 때 출구로 나오는 가스의 유량은 다음과 같이 계산된다.

$$\text{음극가스} : \phi_A = \frac{\sum_{j=1}^N \phi_A^0 (1 + \lambda_{N,j} X_H^0)}{N} \quad (5)$$

$$\text{양극가스} : \phi_C = \frac{\sum_{i=1}^N \phi_C^0 (1 - \frac{1}{2} \mu_{i,N} X_{CC}^0)}{N} \quad (6)$$

그리고 한편 가스 유로에서 유출되는 가스의 평균온도를 각성분의 조성과 C_p 값을 이용하여 계산하였다. 또한 유출가스의 평균온도, $T_{avg,a}$ 와 $T_{avg,c}$ 를 이용하여 순환가스를 포함한 전지입구의 혼합가스 온도(T_{rev})가 계산되었다.

$$\text{음극가스} : T_{\text{rec},a} = \frac{\phi_A^0 C_{Pa}^0 T_i^0 + \phi_A R C_{Pa} T_{\text{avg},a}}{\phi_A^0 C_{Pa}^0 + \phi_A R C_{Pa}} \quad (7)$$

$$\text{양극가스} : T_{\text{rec},c} = \frac{\phi_C^0 C_{Pc}^0 T_i^0 + \phi_C R C_{Pc} T_{\text{avg},c}}{\phi_C^0 C_{Pc}^0 + \phi_C R C_{Pc}} \quad (8)$$

윗 식의 R은 순환비(recycle ratio)를 의미한다. 출구에서의 배출가스내 각 성분의 조성은 연료전지 출구 각 지점에서의 조성의 평균으로 계산되었다. 또한 출구에서의 조성을 이용하여 순환가스를 포함한 전지입구에서의 조성도 계산되었다.

3. 결과 및 고찰

양극가스의 총유량이 일정하게 유지 되면서 질소조성이 증가 되었을 때 전극내의 양극가스에서의 온도분포를 나타낸 것이 Fig. 1이다. 양극가스의 흐름방향을 따라 입구부근에서는 연료전지내부의 온도로 급격히 증가한다. 그 후는 가스온도가 완만하게 단조증가하는데 이는 흐름 방향을 따라 반응이 진행되어 반응열이 생성되고 또한 유체의 질량이 줄기 때문이다. 질소량이 늘어갈수록 전지온도가 점점 감소하는데 이것은 증가된 질소에 의한 냉각효과 때문이다. 양극가스내 일정한 질소 조성에서 Fig. 2에서 처럼 수소의 조성이 증가할수록 전지의 출력은 증가하고 일정한 수소 분율에서 양극가스의 질소의 양이 증가할수록 냉각효과에 의해 출력은 감소하고 있다.

가스가 순환되는 경우의 각 가스내의 조성, 성능 및 온도분포의 변화가 Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5이다. Fig. 3은 순환비가 증가할 수록 질소의 냉각효과가 커지기 때문에 일정한 전압에서 출구쪽의 온도는 자연적으로 감소하는 것을 보여준다. 질소는 냉각효과만 나타낼 뿐 생성과 소비에는 관계가 없기 때문에 Fig. 4에서 처럼 양극가스가 순환하면 질소의 부분압은 증가하게 된다. 한편 이산화탄소와 산소는 반응이 진행됨에 따라 감소하기 때문에 부분압은 감소하게 된다. Fig. 5는 일정한 전압에서 순환비가 증가할 수록 전지의 출력이 단조감소하는 것을 보이고 있다. 이것은 음극가스가 순환할 수록 반응하는 수소의 부분압이 감소하기 때문이다.

작동압력에 대한 참고문헌의 자료와 수치모사를 이용한 값을 이용하여 기전력[mV] 변화 대 압력[atm]의 상용대수변화 (즉 ΔV 대 $\Delta(\log P)$)의 그래프를 보인것이 Fig. 6

이다. 본 연구의 수치모사로 얻어진 값 79.8은 이론치인 46.0과는 차이가 크지만 Kunz와 Murphy 실험치인 84.0 그리고 Benjamin의 실험치인 76.5와 유사하였다.

4. 결론

용융탄산염 단위연료전지의 양극가스내 질소조성변화와 양극가스와 음극가스의 순환 및 작동압력의 변화시 전지 각 부분에서의 온도분포 및 전류밀도분포와 출력의 변화를 연구하였다. 양극가스의 총유량을 고정시키지 않는 경우 일정한 작동전압에서 양극가스중 질소의 조성이 증가할수록 냉각효과로 인하여 온도가 낮아졌고 출력은 감소하였다.

그리고 양극과 음극가스의 순환시 전지의 출력과 출구의 가스온도는 감소하였다. 이것은 가스의 순환시 반응물인 양극가스의 산소와 이산화탄소, 음극가스의 수소의 부분압이 감소하기 때문이다. 전지압력을 증가시켰을 경우에 전지의 출력은 증가하였다. 한편 수치모사를 통하여 얻은 기전력변화와 전지압력의 관계에 대한 계수 78.99는 문헌상의 실험으로 얻은 계수와 거의 일치하였다.

참고문헌

1. 홍 성안, 남 석우 : J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, 3,4(1992).
2. 안 영주, 정 귀영, 주재백, 남 석우, 오 인환, 임 태훈, 홍 성안 : 화학공학, 32 (6), 830 (1994)
3. 안 영주, 정 귀영, 주재백, 남 석우, 오 인환, 임 태훈, 홍 성안 : 화학공학, 33 (4), 479 (1995)
4. J. H. Hirschenhofer and D. B. Stauffer : Fuel Cells A Handdook, (1994)
5. Sampath V. and Sammels A. F. : J. Electrochem. Soc., 127, 79 (1980).
6. Incropera F. P. and Dewitt D. P. : "Introduction to Heat Transfer", 825 (1989)
7. Wolf T. L. and Wilemski G. : J. Electrochem. Soc., 130, 48 (1983).
8. H. R. Kunz and L. A. Murphy : Proceeding of the Symposium, 1986
9. 임 태훈, 이 갑수, 남 석우, 오 인환, 홍성안, 임 희천 : 화학공학, 32, 498 (1994).
10. Selman J. R. : Molten Salt Committee of the Electrochemical Society of Japan, (1988).
11. Appleby A. J. and Foulkes F. R. : "Fuel Cell Hand Book", 539 (1989).
12. T. G. Benjamin, E. H. Camara and L. G. Marianowski : "Handbook of Fuel Cell Performance", May, 1980

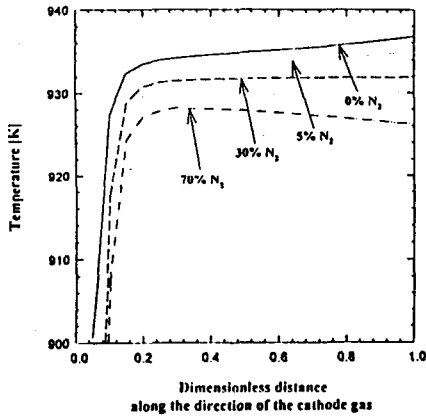


Fig. 1. Changes of the cathode gas temperature along the direction of the cathode gas flow at different contents of N₂ in the cathode gas.

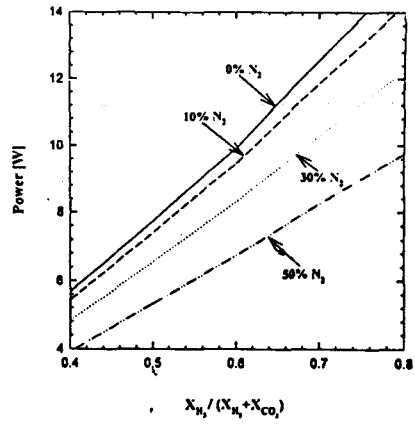


Fig. 2. Changes of the power with the fraction of H₂ in the anode gas at different contents of N₂ in the cross flow type fuel cell.

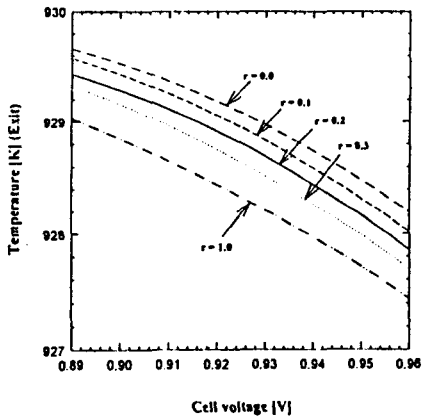


Fig. 3. Changes of the recycle ratio with the power at different cell voltages.

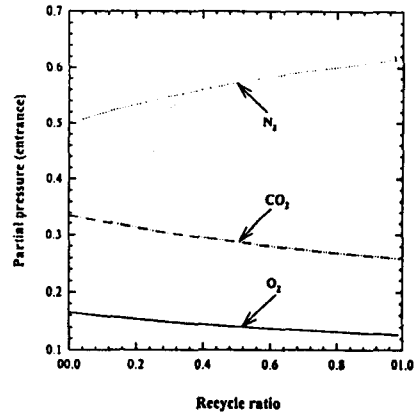


Fig. 4. Changes recycle ratio with partial pressure of the cathode gas components at the constant cell voltage.

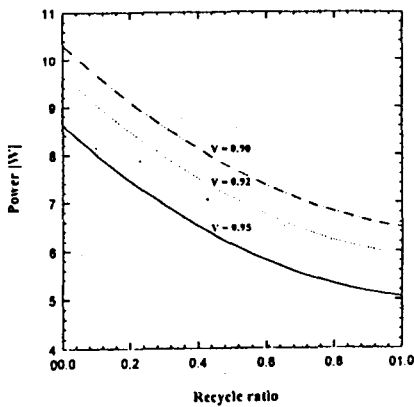


Fig. 5. Changes cell voltage with exit cathode gas temperature at different recycle ratio.

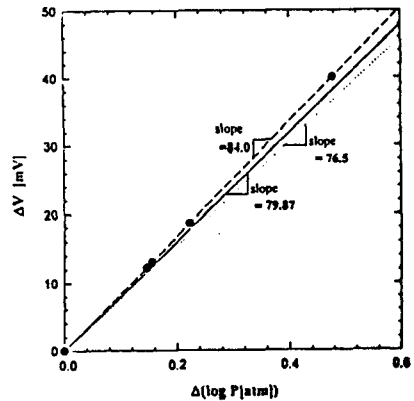


Fig. 6. Changes of cell voltage difference with $\Delta(\log P[atm])$ at constant current density.

—, result from numerical calculation ;
 - - -, experimental data obtained by Benjamin ;
 ···, experimental data obtained by Kunz and Murphy .