

용융탄산염 연료전지 스택내에서의 온도/농도 분포 및 운전 특성

고준호*, 안교상, 강병삼, 김동형, 임희천
한전 전력연구원 에너지그룹

Gas and Temperature Distribution during MCFC Stack Operation

J.-H. Koh*, K.-S. Ahn, B.-S. Kang, D.-H. Kim, H.-C. Lim
Energy Research Group, Korea Electric Power Research Institute

1. 서론

연료 전지 시스템에서의 스택은 화학 공장의 반응기에 해당한다. 화학 공장에서 반응 생성물의 생산성을 최적화하기 위해 반응기 해석이 매우 중요한 것과 마찬가지로, 연료 전지 스택의 특성을 해석하고 최적 조건으로 설계 및 운전하는 것은 필수적이다. 스택에서 전기를 생산하는 과정에서 중요한 두 가지 운전 변수는 기체의 조성과 온도이며, 이론적인 해석을 위해서는 유체의 이동시에 열전달 및 각 성분별 물질 수지식과 전기 화학 반응식이 사용될 수 있다. MCFC 스택의 경우 비교적 고온이며, 반응 기체에 CO₂가 포함되어 다른 연료 전지에 비해 변수의 수가 더 많게 된다. 현재까지 문헌에 발표된 연료 전지의 수치 모사는 대부분 단전지를 대상으로 한 2차원 계산 결과이며 이론적 해석에 치중한 반면, 실험 데이터와 비교/검증한 결과가 거의 없다. 대면적을 갖는 스택내에서의 3차원적 해석과 운전시 데이터의 확보는 앞으로의 과제이다. 본 연구에서는 현재 전력 연구원내에서 운전중인 7 kW급 MCFC 스택의 운전 특성을 파악하고 온도 및 농도 분포를 실험적으로 측정하여 그 결과를 해석하였다.

2. MCFC 스택의 설비 및 운전

본 연구의 실험 대상인 MCFC 스택은 면적 5,000 cm² (600×820)의 직사각형 단전지 20개를 적층한 것으로서 정상 운전시 약 7 kW의 출력을 보이고 있으며, 현재까지 약 2,000 시간의 운전을 기록하고 있다. 이 스택은 정부의 대체 에너지 개발을 위한 선도 과제로서 수행중인 100 kW급 외부 개질형 용융 탄산염 연료 전지 시스템 개발과 관련하여 중간 단계로서 개발한 장치이다. 이 스택은 내부 manifold형 분리판을 사용하였고, 공기극(cathode)과 연료극(anode)의

기체 흐름은 병행류 형태 (co-flow type)이다. 스택은 전극 면적은 $3,000 \text{ cm}^2$ 이며 단전지는 수직 방향으로 적층하였다. 분리판은 스텐레스강을 모재로하여 연료 기체 부분에 전기 도금법에 의한 Ni coating을 그리고 wet seal 부에는 Al coating을 하여 운전중 고온 부식에 대비하였다. 스택 내부의 온도 측정을 위해서 상하누 가열판과 5, 10, 15번 단전지의 윗 부분에 위치한 총 5개의 분리판 내부에 각각 15개의 thermocouple들을 삽입하였고, 스택 외부에 설치된 입출구 부분의 기체 분배구 (distributor)에도 thermocouple을 삽입하여 주입 및 배출 기체의 온도를 측정하였다. 스택 내부의 전극 입구/출구 부분에 각각 설치된 기체 manifold는 수직 방향의 기체 통로로서, anode 기체의 경우 스택 입구에 3개와 출구에 4개가 설치되어 있고 cathode 기체의 경우 스택 입구에 4개와 출구에 3개가 설치되어 있다. 각 manifold는 20개의 단전지 전극의 기체 통로에 수직 방향으로 연결되어 있다. 양쪽 극의 기체는 예열기를 통해 기체 분배구에 모이고, 스택 내부의 각 manifold에 분배된 후 각 단전지의 기체 통로에 도달하여 전극 표면을 통과한다. 기체 농도 분포 측정을 위해서 각 manifold마다 기체관을 연결하고 외부에 on/off 밸브를 부착하여 필요시에는 Gas chromatography에 의한 on-line 분석이 가능하도록 하였다. Thermocouple에 의해 감지되는 온도는 즉시 제어실의 PC에 나타나서 운전중 계속적으로 온도 분포 변화를 관찰할 수 있도록 되어 있다. 실제로는 단열재로 차단된 스택 내부가 650°C 의 고온으로 가열되자 전체 thermocouple의 약 1/3에 해당하는 양이 손상되어 제 기능을 나타내지 못하는 문제를 발견하였다.

스택의 표준 운전 조건은 공급 유량이 전류밀도 100 mA/cm^2 일때 연료 이용률이 40 %가 되는 조건이며, 부하를 걸기 전의 개회로 전압 (open circuit voltage)은 21.81 V (1.095 V/cell)로 나타났다. 150 mA/cm^2 의 부하 상태에서 스택 전압은 17.05 V 였으며, 초기 운전시 스택내에서의 단전지 전압 표준 편차는 150 mA/cm^2 에서 약 9.9 mV 를 보여주어 이전의 스택에 비하여 안정적인 성능을 보여주었다. 약 1,500 시간 경과시 스택 전압은 150 mA/cm^2 에서 16.64 V 를 보여주었고 이때의 개회로 전압은 21.77 V 로 나타났으며, 약간의 성능 저하는 내부 저항의 증가에 기인하는 것으로 보여진다.

3. 기체 조성 및 온도 분포

표준 조건에서 운전시에 스택 출구 manifold에 연결된 sample port로부터 on-line으로 분석한 기체 조성은 그림 1과 같다. 그림에는 각 manifold에서 배출되는 기체들이 혼합되는 기체 분배구의 농도도 함께 비교되고 있다. 표준 조건에서 공기극으로 주입되는 유량은 380 L/min (공기/ $\text{CO}_2 = 266/114$)이며, 연료극으로 주입되는 양은 142.5 L/min (수소/ $\text{CO}_2 = 114/28.5$)이다. 연료극 기체는 5

0℃의 포화 수증기를 포함하여 주입된다. 그림 1(a)에서 보듯이 공기극의 기체 조성은 전극을 가로지르는 방향으로 일정하게 나타나고 있다. 이 결과는 전극 반응이 고르게 진행되며 기상 반응과 같은 다른 요인이 거의 없다는 것을 보여 준다. 반면에 그림 1(b)에서 보듯이 연료극에서는 스택 중앙을 중심으로 대칭되는 농도 분포가 나타나고 있다. 수소의 소모량이 중앙에서 감소하며 CO₂의 양은 증가하고 있고, CO양의 변화는 다른 두 기체의 변화에 비해 크지 않다. 한편 양쪽 가장자리에 가까운 부분의 농도는 manifold로부터 기체가 집결하는 기체 분배구의 농도와 비슷해지고 있다. 이러한 농도 분포는 전극 반응 또는 기상 반응의 속도가 일정하지 않기 때문에 얻어지는 것으로 해석되는데, 후자의 영향이 클 것으로 짐작된다. 전극 반응은 공기극과 연료극 모두에서 같은 속도로 진행되어야 하므로, 전극 반응에 의한 농도 분포는 양쪽 극에서 동시에 나타나야 할 것이다. 그러나 공기극에서는 연료극에서와 같은 분포가 보이지 않으므로, 그림 1(b)의 결과가 연료극 기상 반응에 의한 것이라는 해석이 타당할 것 같다. 이 경우에 기상 반응이 일정하지 않은 것은 온도와 관련이 있을 것으로 생각되는데, 그림 2에 나타낸 온도 분포 결과는 이 해석을 뒷받침한다. 그림 2(a)는 스택내에서 출구와 가까운 곳에 설치한 thermocouple들로부터 측정된 온도 분포이다. 각 층의 같은 위치에는 5개의 thermocouple이 가로 방향으로 설치되었으나 고온에서 손상되어 완전한 분포를 보여주지는 못하고 있다. 대체로 층 사이의 온도 차이는 크지 않은 것으로 보이며, 중심부의 온도가 가장자리보다 높은 경향이 있다. Thermocouple 손실이 가장 적은 5번과 6번 전지 사이의 분리판 온도 분포를 입구 부분, 중앙 부분, 그리고 출구 부분으로 나누어 그림 2(b)에 나타내었다. 입구 부분의 온도는 출구 또는 중앙 부분의 온도에 비해 현저히 낮으며, 같은 기체 통로상의 위치에서는 가장자리에서 주위로의 열 손실에 의해 온도가 낮아지는 경향이 뚜렷하다. 이 온도 분포의 측정시에 연료극 주입 기체의 스택 외부 입구에서 온도는 543.7℃, 스택 외부 출구에서의 온도는 653.7℃로서 110℃의 온도 차이가 있었고, 공기극 기체의 스택 외부 입구 온도는 549.8℃, 스택 외부 출구에서의 온도는 648.1℃로서 98.3℃의 온도 차이가 있었다. 기체의 입구 온도가 스택 온도에 비해 약 100℃ 정도 낮기 때문에 스택에서 많은 열이 기체에 전달되면서 그림 2(b)와 같은 온도 분포가 얻어진 것이다. 한편 스택 내부에서는 전극 반응에 의해 거의 일정한 열이 위치에 관계없이 생성되므로 각 단전지 사이의 온도 분포가 그리 심하지 않은 것으로 보인다. 따라서 스택 가장자리에서의 열 손실과 스택 내부보다 낮은 주입 기체 온도가 스택내 온도 분포의 주 요인인 것으로 해석된다.

4. 결론

기체 조성과 온도는 스택 특성을 해석하는 데에 있어서 각각 다른 역할을 할 수 있다. 기체 조성의 변화는 전극 반응에 의해 소모된 양과 직접 관련이 있으므로 생성되는 전류량과 분포를 유추할 수 있는 변수이다. 내부 온도 변화는 스택 재료의 내구성 및 연료극 기상 반응과 관련이 있으므로 장기 운전 및 최적 운전 조건에 영향을 미치는 변수이다. 본 연구의 결과에 의하면 기체 조성 변화는 온도 분포와 관련이 있으며, 스택내 온도 분포는 측면으로의 열 손실과 기체 주입 온도에 의해 영향을 받는 것으로 보여진다.

5. 참고 문헌

- (1) Prentice, G., "Electrochemical Engineering Principles," Prentice Hall, New Jersey, 1991.
- (2) 고준호, 이충곤, 안교상, "MCFC anode 기체 조성 분석과 기상 반응을 고려한 화학 평형 계산과의 비교," 한국연료전지연구회 학술발표회 (1998).
- (3) 임희천, 임태훈, 홍성안 외, "2 kW급 용융탄산염 연료전지 스택개발," 한전 전력연구원 최종보고서, TR.93T-J03.97.01 (1997).
- (4) Sampath, V., Sammelss, A. F., and Selman, J. R., "A Performance and Current Distribution Model for Scaled-up Molten Carbonate Fuel Cells," J. Electrochem. Soc. 127(1), 79 (1980).
- (5) Wilemski, G., "Simple Porous Electrode Models for Molten Carbonate Fuel Cells," J. Electrochem. Soc. 130(1), 117 (1983).
- (6) 안영주, 정귀영, 주재백, 남석우, 오인환, 임태훈, 홍성안, "용융탄산염 단위 연료전지 내의 에너지와 물질 수지에 의한 온도분포의 예측과 운전변수의 영향," 화학공학, 32(6), 830 (1994).

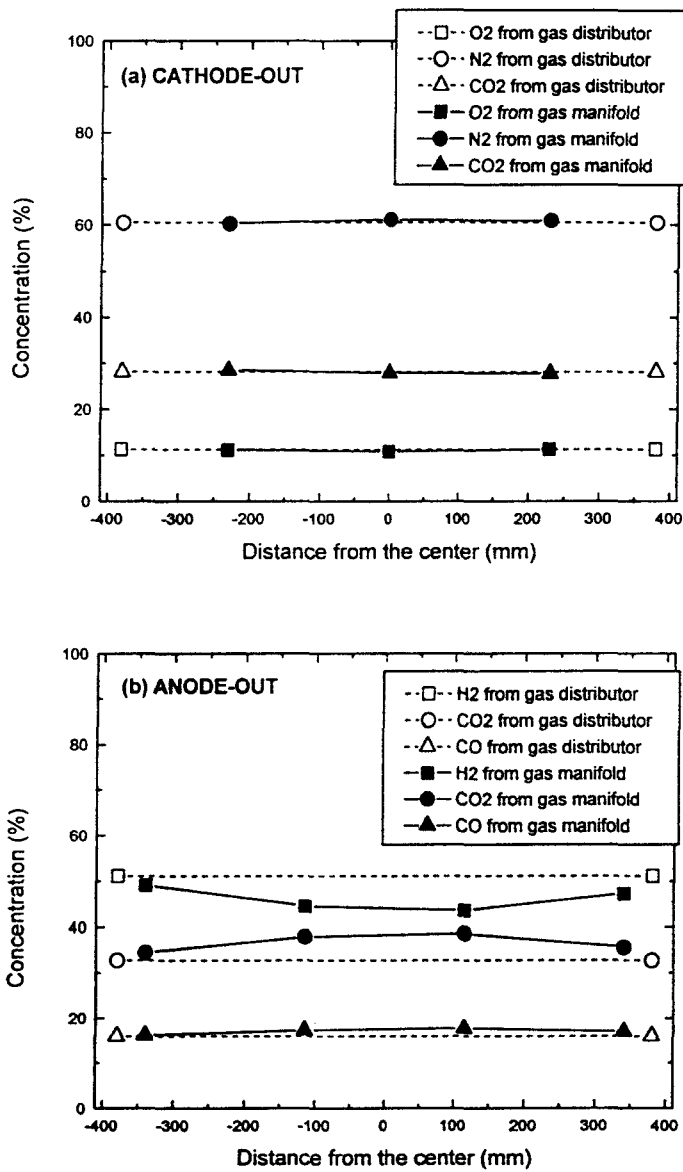


Fig. 1. Gas concentration distribution across the gas channel under the standard operating condition

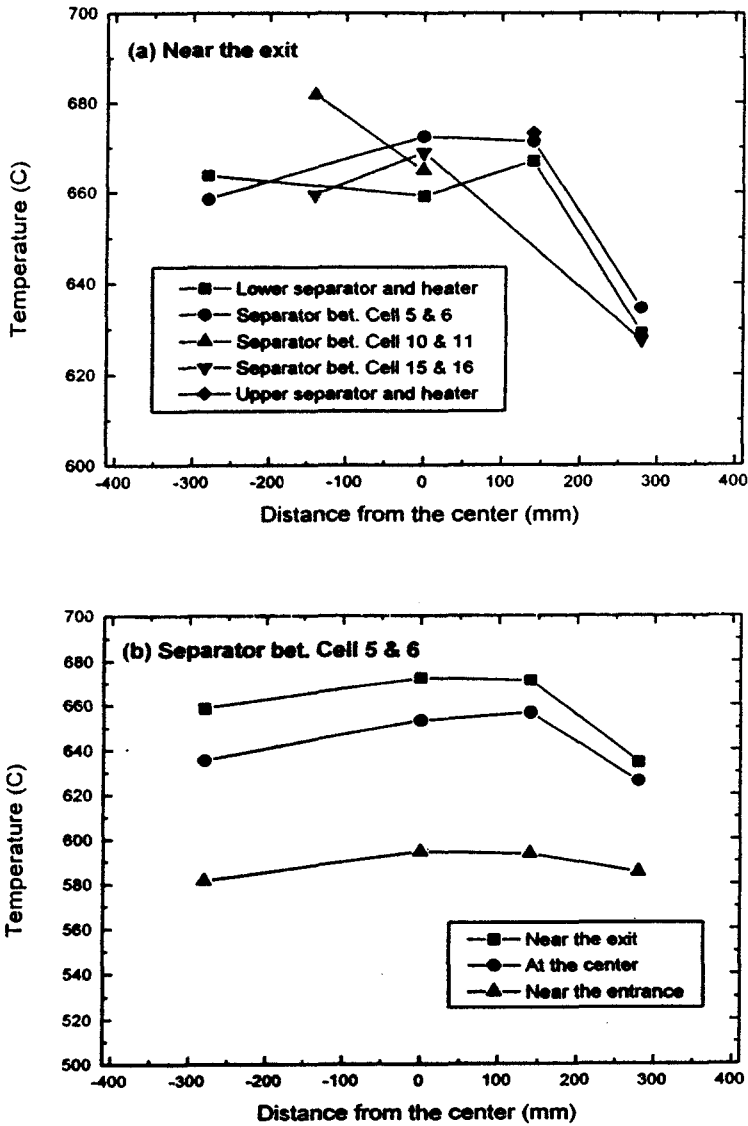


Fig. 2. Temperature distribution in the stack under the standard operating condition