

25 kW급 전력사업용 MCFC 발전시스템 구성 및 운전평가

임희천, 안교상
한전 전력연구원

Constitution and Operation of the 25 kW Molten Carbonate Fuel Cell Power Generation System for Power Utility

Hee Chun Lim, Kyo Sang Ahn
Korea Electric Power Research Institute, KEPCO

Abstract - Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) with high electrical efficiency and low environmental effect has been developed for the commercial application of power generation fields. Recently we have built a 25 kW molten carbonate fuel cell power generation system and tested it. The MCFC system is composed of diverse peripheral units such as reformer, pre-heater, water purifier, electrical loader, gas supplier, and recycling systems. The stack itself was made of 40 cells of 6,000 cm² area each. The stack showed an output of 28.6 kW power and a reliable performance at atmospheric operation, while in pressurized operation the stack showed an output 25.6 kW lower than the atmospheric operation. The reason of lower performance of pressurized operation was caused from a gas cross over shown in few cells in the stack.

2-1 25 kW MCFC 스택 제작

25 kW MCFC 스택은 전극면적 6,000 cm²의 단위전지를 40단 적층하여 구성하였다. 적층은 Ni 코팅 처리된 shield slot 형태 분리판에 anode를 장착한 후, 그 위에 전해질 matrix를 놓고, cathode가 장착된 분리판이 그 위에 위치하도록 하여 단위전지를 구성하였고 이들 단위전지를 중간 가스공급 매니폴드를 중심으로 상·하 20 장씩 수직으로 쌓아 적층하였다. MCFC 스택에 사용된 단위전지는 cathode, anode, matrix, 전해질 및 분리판으로 이루어져있으며, 분리판을 제외한 구성요소들은 tape casting 방법에 의하여 제작하였다. 구성요소의 재료 및 물리적 성질을 살펴보면 표 1과 같다.

표 1. 25 kW MCFC 스택 구성요소 기술 규격

| | Matrix | Electrolyte | Anode | Cathode | Separator |
|--------------------------------|-----------------------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|
| Material | LiAlO ₂ | Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ | Ni+10%Cr | NiO | SUS 316L |
| Fabrication method (cm x cm) | Tape casting 120 x 80 | Tape casting 120 x 80 | Tape casting 110 x 55 | Tape casting 110 x 55 | press shield slot 120 x 810 |
| Thickness (mm) | 0.2-04 | 0.3-0.4 | 0.75 | 0.65 | 5 |
| Porosity (%) Pore Size (μm) | 55 /0.25 | - | 65/3-4 | 80/7-10 | - |

1. 서 론

석탄 가스화와 연계한 복합 발전이 가능한 외부 개질 (external reforming)형 용융탄산염 연료전지 (MCFC)는 천연가스, 석탄가스 등 다양한 연료를 사용할 수 있고, 공해요인이 적고, 높은 에너지 변환효율을 가지고 있어 전력사업 분야에 적용 가능성이 가장 큰 새로운 발전방식이다. 미국, 일본 등에서 연구 개발이 활발히 진행되고 있는데, 미국은 250 kW 용량을 갖는 스택을 개발 운전 시험중이고, 일본 역시 250 kW급 스택을 이용한 MW급 실증플랜트 운전시험을 완료하고 상용 시스템 개발을 진행하고 있다. 용융탄산염 연료전지 기술은 그 부가 가치가 높고 실용화시 기력 발전설비를 대체 할 수 있는 등 그 파급 효과가 크기 때문에 에너지 분야의 국가 기반기술로 정부의 지원으로 한전에서도 현재 이 기술의 상업 기반 구축을 위하여 자체적인 연구 개발 노력을 기울여 왔다. 1993년부터 선도기술개발사업의 하나로 시작된 시스템 개발은 1996년에 1,000 cm²급 단위전지 20장을 적층한 2 kW급 MCFC 시스템을 개발 운전시험에 성공하였고, 이를 바탕으로 2단계로 100 kW급 발전시스템 개발 연구가 진행되고 있다.

1997년부터 시작된 2단계 사업에서는, 우선 25 kW급 시스템 개발을 추진하여, 1998년에는 3,000cm² 단위전지를 20장 적층한 6 kW급 스택 및 운전 시험설비를 개발하여 5,860 시간 장기운전 시험을 성공적으로 수행하였고, 이어 1999년에는 이들 결과를 바탕으로 6,000 cm²급 단위전지를 이용한 25 kW 스택 및 시스템을 개발하여 성공적으로 운전함으로써 외부 개질형 MCFC 스택의 상용 기초기반 기술을 확립하였다. 여기서는 개발 시험한 25 kW급 MCFC 발전 시스템 주요 구성 및 운전 특성을 소개하고자 한다.

2. 25 kW MCFC 발전 시스템 구성

스택 내 가스공급 및 배출 매니폴드는 2 종류 반응가스가 각각의 단위전지 내에 구성요소에 쉽게 공급될 수 있도록 U자형으로 공급되며, 전기를 뽑아내는 집전단자는 end plate 8 군데에 분산 설치하여 전기를 인출하였고, 스택 내부에는 상·하 중앙 및 end plate등에 60 개 열전대를 삽입하여 내부온도를 측정하였다. 스택은 가압 운전 및 절연, 외부 단절을 위하여 압력 용기 내에 수납되었고 양극간의 차압조절을 위하여 질소가스를 공급하여 일정압력으로 조절하였다. 스택내 공급되는 연료극과 공기극의 차압을 조절하기 위하여 차압계를 설치하여 주조정실에서 조정되도록 하였다.

2-2. 25 kW MCFC 발전시스템

25 kW급 MCFC 발전시스템은 MCFC 스택 운전 에 필요한 유량, 온도 및 공급되는 반응가스 조성을 기본으로 공정 해석을 거친 후 각종 기기 규격을 결정하였다. 그림 1은 MCFC 발전시스템 기본 구성을 보여주고 있다.

연료가스는 천연가스를 이용하여 개질기에서 개질하여 연료 예열기에서 580℃까지 승온 후 연료전지 연료극으로 공급된다. 공급되는 양은 39 Nm³이며 연료극 내 수분공급을 위하여 증기발생기로부터 스팀이 생산되어 공급된다. 산화제로 있는 공기는 압축기로부터 시간당 276 Nm³이 공급되며 연료극 배가스가 촉매 연소기에서 산화되어 만들어진 탄산가스와 혼합된 후 가스 예열기에서 역시 580℃까지 승온되어 공기극으로 공급된다

본 설비는 산화제 가스 리사이클을 통하여 스택을 냉각하는 방식이며 이를 위하여 리사이클용 송풍기와 냉각기가 사용된다. 스택 내에서 전기를 생산하고 반응된 연료전지 연료극 배가스는 가스 냉각기를 통과하여 물과 가스가 분리된 후 미연가스는 촉매 연소기를 통과하여 완전 연소하여 공기극에 열 및 이산화탄소를 공급하며, 공기극 가스의 경우에도 냉각기에서 냉각되어 물과 가스가 분리된 후 재순환되어 스택을 냉각하며, 잔여가스는 flair 스택에서 연소된 후 배출된다.

본 시스템에는 전기/계측 제어 및 감시장치를 설치하여 신속하고 정확한 데이터 처리를 도모하며 아울러 운전 전에 필요한 가스의 분석을 위하여 가스분석 장치도 설치하였다. 스택에서 생산된 전기를 소모하기 위하여 최대 전압 48V, 최대 전류는 1200 A까지 총 33.6 kW 까지 측정할 수 있는 정전류제어 부하장치를 설치하였다.

이외에도 본 발전시스템은 수소, 이산화탄소, 산소 및 질소 가스저장 설비와 화재에 대비한 소방설비를 갖추고 있다.

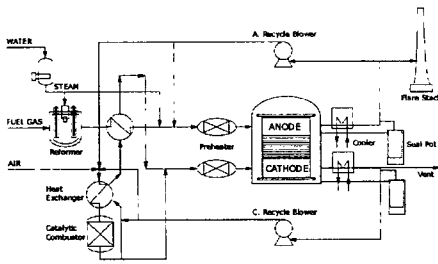
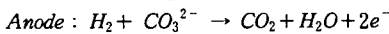
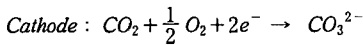


그림 1. 25 kW MCFC 발전시스템 구성

3. 25 kW MCFC 스택 운전특성

3-1 MCFC 스택 성능평가 요인

MCFC에 부하를 걸어 주었을 때에 각 전지의 양극과 음극에서는 다음과 같은 전기화학 반응들이 진행된다.



양극에서 생성되는 탄산염 이온은 전해질을 통해 전달되어 음극에서 소모된다. 전체 전극반응은 수소 1몰과 산소 0.5몰이 반응하여 물 1몰이 생성되는 반응으로, 수소 반응 1몰에 대해 약 250 kJ의 엔탈피 변화가 수반한다. 전극에서 전기화학 반응은 부하전류와 Faraday 법칙에서 계산되며 반응 생성열은 총괄 반응 엔탈피에서 전기 에너지로의 변환을 제외한 양으로 다음과 같이 계산된다. 계산한다.

$$q_{\text{cell}} = (-\Delta H_{\text{cell}}) \frac{i}{zF} - i \cdot E_{\text{cell}}$$

MCFC 성능은 전압-전류의 특성으로 알 수가 있다. 전지 내 전압-전류 관계는 온도(T), 압력(P), 연료이용률 및 산화제 이용률 등과 공급가스 조성 등에 의하여 영향을 받게된다. MCFC 가역전압(Reversible potential, E_{ocv})을 결정하는 Nernst식은 다음과 같이 표시된다.

$$E_{ocv} = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{\text{H}_2, a} \sqrt{P_{\text{O}_2, c}} P_{\text{CO}_2, c}}{P_{\text{H}_2, o, a} P_{\text{CO}_2, a}}$$

이식에 의하여 계산된 가역전압 E_{ocv} 는 개회로 전압 V_0 와 거의 같게되며 개회로 전압은 anode 및 cathode에 공급되는 가스 분압을 통하여 Nernst식에 대입하여 구할 수 있다. 부하를 걸게되면 스택내 온도, 압력, 가스 분포에 따라 각 단위전지 내에서의 전압분포가 변화하게 되고 단위전지의 평균 개회로 전압 (V_0, eff)은 공급가스 조성에서 구한 개회로 전압 V_0 보다는 낮은 값을 보이게 된다. MCFC 반응에서는 일반적으로 사용되는 전류밀도 및 반응가스의 범위 내에서는 전압 전류의 관계는 거의 직선을 나타내게 되는데 이는 내부 저항이외 전극 내에서의 분극 저항값도 전류밀도 및 가스농도에 관계없이 거의 일정한 값을 나타내기 때문이다. 따라서 MCFC의 스택 성능은 다음과 같은 식으로 간략화할 수 있다.

$$V = V_0 \text{ eff} - iR$$

온도, 압력 및 공급가스농도가 일정한 경우 V_0 및 R의 값은 일정하다고 볼 수 있다. 저항값 R은 전극에서 분극 및 내부 저항을 포함하는 값으로 스택의 내부저항을 알면 전극의 분극저항을 측정할 수 있다. 내부저항은 전해질의 ion 저항과 단위전지 각 부분 접촉저항에 기인하게 되지만 저항 성분의 대부분은 전해질 내의 ion 저항이 가장 크게 나타나고 있다. 분극저항은 전극내 전지반응에서 나타나는 전압강하에 기여한 저항 값을 나타낸다.

3-2 MCFC 스택 운전

25 kW MCFC 스택은 99년 11월 제작을 완료하고 11월 30일 스택을 적층 설치하고 전처리 운전을 함으로써 본격적인 운전시험에 착수하였다. 전처리 운전은 약 500 시간 정도에 걸쳐 진행하였으며, 이 기간 중 스택 운전온도인 650℃까지 승온하는 과정에서 전지 구성요소 제작 중 첨가된 각종 유기물들을 배출하고 Ni로 구성된 공기극을 산화시켜 NiO로 변환시키는 과정을 갖게 된다. 약 300℃까지 승온시켜 유기 가소제를 배출하고 이후 anode 및 cathode에 공기를 공급하면서 약 500℃까지 온도를 상승시켜 공기극을 산화시킨 후 가압 용기를 설치하였다. 전처리 과정 중 공기극(Ni)은 약 400℃ 정도에서 산화되기 시작하므로, 300℃ 이후부터는 연료극에 미량의 수소를 공급하여 연료극 산화를 방지하였다.

3-3. MCFC 스택 운전특성

스택은 초기 상압 상태에서 정 출력 운전특성을 확인한 후 가압운전 특성시험을 실시하였다. 상압 및 가압 운전 특성시험에서는 정격부하 및 부분 부하운전을 실시하였고 또한 가압 상태에서 시스템 안정적인 운용상태를 점검하였다. 그러나 가온 시간이 1,000 시간 경과 후 발생된 연료가스 예열기 고장으로 정상적인 연속 운전상태가 이루어지지 않았고 이후 부분적인 부하운전 시험을 실시하였다. 25 kW급 MCFC 시스템 운전조건은 연료이용률 및 공기 이용률 60% 상태에서 상압 및 가압운전 특성시험을 실시하였다.

상압 상태에서 전류밀도 150 mA/cm²에서 스택의 전류-상압 관계 및 단위전지 전압분포 상태를 그림 2 및 그림 3에 나타내었다. 승온을 시작하여 790 시간 경과한 후 측정된 개회로 전압은 42.17 V. 단위전지 평균 개회로 전압이 1.057 V/cell을 보여주었다. 이와 같이 개회로 전압이 낮은 이유는 전지 면적증대에 따라 내부 온도 분포가 균일하지 않기 때문인 것으로 생각된다. 한편 150 mA/cm²에서 스택 전압은 31.28 V로 단위전지 평균 0.782 V로 28.15 kW의 출력을 보여주었다. 스택 내 단위 전지전압 분포는 개회로 전압의 경우 이론값

보다는 10 - 15 mV 정도 낮은 값을 보여주었으며, 전압 표준편차는 최대 3 mV 이내로 아주 적게 나타나고 있다. 그러나 스택 내 단위전지 전압 표준편차는 부하증가에 따라 높게 나타나고 있으며 150 mA/cm² 정격부하 상태에서 표준편차는 20.35 mV로 나타나 이전 3,000 cm², 6 kW 스택 상압 운전보다 큰 값을 보여주고 있다.

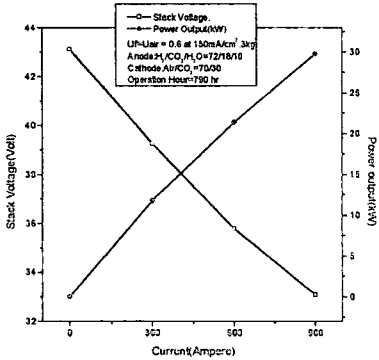


그림 2. 초기 MCFC 스택 전압 전류 특성(상압)

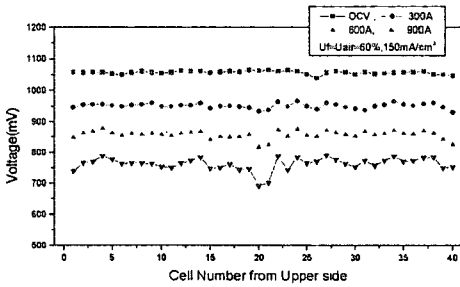


그림 3. 25 kW MCFC 스택내 단위전지 전압 분포

가압 3 기압 상태에서 전류밀도 150 mA/cm²에서 연료 및 공기극 가스 이용률 0.6이 되도록 반응가스의 공급 유속을 일정하게 유지하였을 경우 스택의 전류-전압 관계를 그림 4에 도시하였다.

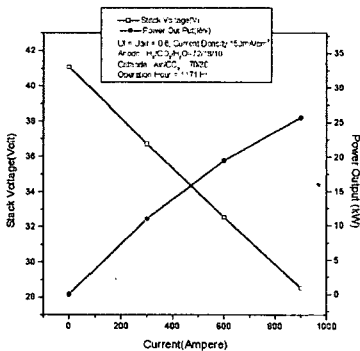


그림 4. MCFC 스택 가압시 전류전압 특성(3기압)

가온 후 1,100 시간 경과 후 측정된 개회로 전압은 41.09 V로 단위전지 평균 1.027 V를 보여주었다. 부분부하 특성에서 50 mA/cm²에서는 35.88 V (0.897 V/cell), 100 mA/cm²에서는 32.55 V(0.813 V/cell)를

보여주었고 정격 부하인 150 mA/cm²에서 전압은 28.53 V로 25.68 kW의 출력을 보여줌으로써 단위전지 평균 전압 0.713 V를 나타내었다. 이와 같이 개회로 전압 및 부하전압이 상압시 보다 낮게 나타난 이유는 800시간 운전 후 연료 예열기 수리시 발생한 압력 변동에 따라 스택 내 No.4, 26, 30, 38, 40 단위전지가 영향을 받아 스택 전체 전압이 저하된 때문이다. 이들 5개의 cell을 제외한 단위전지 평균 개회로 전압은 1.032 V 그리고 150 mA/cm²에서 0.774 V를 보여주었다. 그림 5 는 25 kW MCFC 스택의 외관을 보여주어 준다.

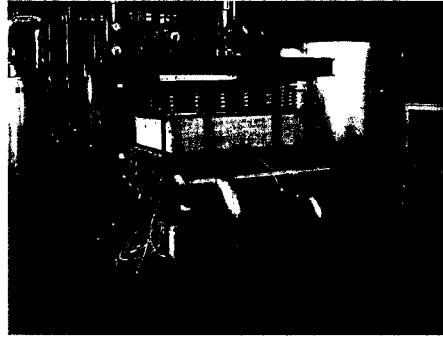


그림 5. 25 kW MCFC 스택 외관

4. 결 론

2 단계 MCFC 개발사업으로 100 kW급 시스템 개발을 위하여 중간규모 25 kW급 MCFC 시스템 개발을 추진하여 6,000cm²급 대면적 단위전지를 40단 적층한 25 kW급 stack 제작과 이를 운전하기 위하여 개질기, 열교환기 및 Recycle 시스템으로 구성된 25 kW MCFC 발전시스템을 설계·제작 설치하였다. 개발된 25 kW MCFC 발전시스템은 전체 시스템 효율 제고와 스택 대형화에 따른 냉각을 위하여 가압 및 공기극 리사이클 시스템을 적용하였고, 99년 12월 29일 최초 부하 운전 시험을 실시하였다. 스택 성능은 상압에서 28.7 kW 그리고 3 기압 가압 조건에서 25.67 kW의 출력을 보여주어 만족할 만한 결과를 보여 주었으나 장기 부하 운전 시험은 보조 기기 고장으로 실시하지 못하였다. MCFC 발전 시스템 신뢰성 확보를 위하여는 구성요소의 고성능화, 장수명화 외에도 주변기기 설계 및 제작에 있어서도 고 신뢰성을 확보하는 노력을 기울여야 할 것으로 판단된다.

(참 고 문 헌)

- (1) 임희천 외, "100 kW급 외부개질형 용융탄산염 연료전지 시스템 개발 (1단계 25 kW급)", 전력연구원 보고서 TR.97T38.J.2000.174, 2000
- (2) 고준호, 임희천, 류정인 : "5 kW MCFC 스택내 운전특성 및 온도 변화해석", 한국 수소에너지 학회지, Vol. 10, No. 2, pp. 107-118, 1999
- (3) 고준호, 서혜경, 임희천, "25 kW 용융탄산염 연료전지 스택 상압 및 가압운전", 대한기계학회 춘계학술대회 논문집 B, pp. 264-265, 2000
- (4) 임희천, 고준호, 안교상, 강병삼, 이충곤, "5 kW 외부개질형 MCFC 운전특성 시험결과", 한국에너지공학회, Vol. 8, No. 3 (1999)
- (5) Hirschenhofer, J.H., Stauffer, D.B. and Engleman, R.P.: Fuel Cells a Hand Book", U.S. DOE/METC, 1994
- (6) Baker, B.S. and Maru, H.C. "Proceedings of the 4th International Symposium on Carbonate Fuel Cell Technology", Electrochemical Society Publication Vol. 97-4, 14, 1997.