

대용량 연료전지 발전 시스템용 용융탄산염 연료전지 동적 특성 해석

윤혜민, 정송이, 김동희, 이병국
성균관대학교 정보통신공학부

Dynamic Analysis MCFC for Mass Power Generation System

Hye-Min Yoon, Song-Yi Jung, Dong-Hee Kim, and Byoung-Kuk Lee
School of Information & Communication Engineering, Sungkyunkwan University

ABSTRACT

본 논문에서는 대용량 연료전지 시스템용 용융탄산염 연료전지 (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)의 동특성 해석을 한다. MCFC 시스템 정상 운전 시 출력변화에 따른 전력변화율, 장시간 운전 시 출력의 변화, 운전 중단 시 예열 온도 측면에 관한 해석을 수행하고, 해석한 결과는 MATLAB Simulink를 통해 타당성을 검증한다

1. 서 론

최근 환경에 대한 문제가 대두되면서 ‘대체에너지’와 ‘Smart Grid’ 분야가 주목 받고 있다. 이 두 분야를 모두 만족시키는 것이 바로 “연료전지(Fuel Cell)”이다. 연료전지는 수소의 화학적 에너지가 전기 에너지로 직접 변환되어 직류 전류(DC)를 생산하고, 지금까지의 전지와는 다르게 외부에서 연료와 공기를 공급하여 전기를 생산한다. 또한 연료전지는 연료의 연소과정과 열에너지를 기계적 에너지로 변환시키는 과정이 없어 효율이 기존 에너지원보다 10% ~ 20% 높으며 유해가스의 배출이 1% 이하로 대기 환경의 획기적인 개선을 기대할 수 있는 청정 고효율 발전 시스템으로 미래를 위해 필수적인 에너지원으로 여길 수 있다.

용융탄산염 연료전지(MCFC)는 다른 형태의 연료전지와 함께 높은 열효율, 높은 환경친화성, 모듈화 특성 및 작은 설치 공간으로 대표되는 장점을 공유하는 동시에 650 °C의 고온에서 운전되므로 인산형 또는 고분자 연료전지 (PEMFC)와 같은 저온의 연료전지에서는 기대할 수 없는 장점을 가지고 있다. MCFC는 CO, CO₂ 및 H₂에 대하여 내성을 가지고 있고, CO와 CO₂를 분리하는 공정을 필요로 하는 다른 전지들보다 초기 투자비용이 낮고, 시스템 설계가 매우 단순해진다.

기존의 MCFC의 모델링이 화학적 특성에 기반으로 한 반면에 본 논문에서는 대용량 연료전지 발전 시스템용 MCFC를 전기적인 특성을 수식화하여 분석하고, 컴퓨터 시뮬레이션을 통해 검증하였다.

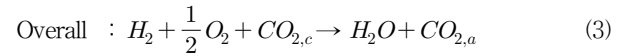
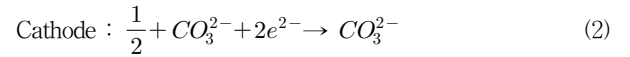
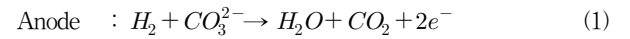
2. MCFC 모델링

2.1 MCFC 구조 및 동작 원리

MCFC는 600-700 °C의 고온에서 일반적으로 작동하는 알칼리 금속 탄산염을 전해질로 사용한다. CO₃²⁻는 이온 전도되는

특성을 가지고 따라서 상당히 전기전도도가 높은 용융염을 형성한다. 주목할 만한 것은 PEMFC와는 달리 이산화탄소를 산소와 함께 공기극에 공급할 필요가 있다는 것이다. 이산화탄소는 탄산이온으로 변환되어 공기극과 연료극 사이에 이온의 이동수단이 된다.

MCFC에서 일어나는 전체 반응식은 식 (1)-(3)과 같다^[1].



여기서 a와 c 아래첨자는 각각 Anode와 Cathode를 의미한다.

2.2 네른스트 모델

연료전지는 깃스 자유 에너지로 표현되는 화학에너지를 전기에너지로 변환하는 장치이며, 이 깃스 자유에너지는 온도 뿐 아니라 반응 기체의 압력과 농도에 의해서도 변화한다. 네른스트 모델은 평형 포텐셜 E와 반응에 참여한 각 물질의 몰농도와의 관계식으로 식 (4)와 같다^[1].

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{반응물의 활동도}]}{[\text{생성물의 활동도}]} \quad (4)$$

MCFC의 전체 전극 반응식 (3)에 대한 네른스트 모델은 아래와 같이 나타낼 수 있다^{[2],[3]}.

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{\frac{1}{2}} P_{CO_2,c}}{P_{H_2O} P_{CO_2,a}} \quad (5)$$

$$E^0 = \frac{4184 \times [58.807 - (0.0128 + 0.9571 \times 10^{-7}) T]}{2F} \quad (6)$$

여기서 E⁰는 표준상태의 포텐셜(V), R은 기체상수 (8.3144

J/mole · K), F는 패러데이 상수(96,496 C/mol), T는 절대 온도 (K), P_{H_2} , P_{H_2O} , P_{CO_2} , P_{O_2} 는 각 기체의 분압 (atm)을 나타낸다.

2.3 분극 현상 및 스택 출력전압

실제 연료전지 스택에서는 전압 손실로 인해 항상 개방회로 전압 보다 작은 값의 출력 전압을 얻는다. 이 손실을 분극 (polarization)이라고 하며 크게 세 가지로 나뉜다.

첫째, 활성화 분극 (Activation Polarization)이다. 전극 표면에서 수소나 산소의 반응속도가 느린 경우 발생하는 손실로서, 식 (7)과 같이 타펠 방정식의 일반적인 형태로 나타낼 수 있다 [1].

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_0} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{i}{0.04} \quad (7)$$

여기서 α 는 전이계수, n 은 반응에 참여한 전자의 개수, i_0 는 교환 전류밀도, i 는 전류 밀도를 나타낸다. 따라서 반응 속도가 느린 경우 α , i_0 값이 작아져서 전극의 과전압이 증가한다. 이 활성화 분극을 줄이려면 좋은 촉매를 사용하여 전이계수를 높이거나 전극의 표면적을 넓혀 교환전류밀도를 크게 하는 방법이 있다.

둘째, 저항분극 (Ohmic Polarization)이다. 이온의 이동에 대한 전해질 내의 저항과 전극을 지나는 전자의 흐름에 대한 저항, 분리판/직접판과 전극 사이의 접촉저항 때문에 발생한다. 이 손실은 일반적인 옴의 법칙을 따르며 식 (8)로 표현된다 [3].

$$\eta_{ohmic} = iz \quad (8)$$

$$z = 0.4 \exp\left[-2870\left(\frac{1}{923} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (9)$$

마지막으로 농도분극 (Concentration Polarization)이 있다. 산소극과 연료극의 반응 속도 차이에 의한 농도 차이, 반응물과 생성물의 확산 속도 차이 등에 의해 발생하는 분극으로 Fick의 확산 법칙과 반응물이 전극에 공급되는 최대한의 전류 밀도인 제한 전류밀도를 고려하면 식 (10)과 같이 유도된다 [1],[3],[7].

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_S}{C_B} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (10)$$

$$= -1.22 \ln \left(1 - \frac{i}{0.9}\right)$$

C_B 는 bulk층의 농도, C_S 는 전극 표면 농도를 나타낸다. 따라서 MCFC의 운전 전압은 개방회로전압에서 각 손실들을 감한 값이며 다음 식(11)과 같다 [1].

$$V = E - \eta_{act} - \eta_{ohmic} - \eta_{conc} \quad (11)$$

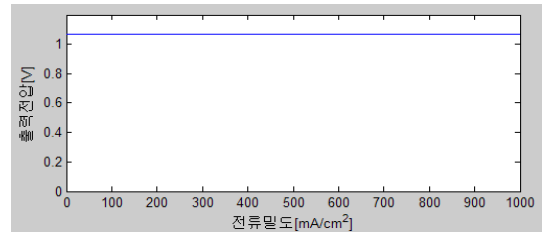
3. 시스템 성능 검증

표 1 시뮬레이션 파라미터

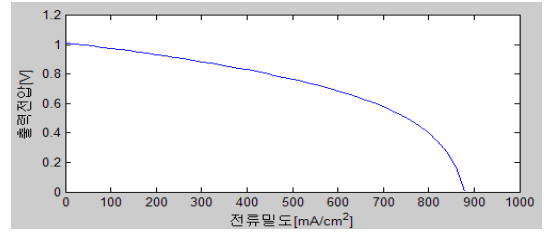
Table. 1 Parameter for Simulations

Constant	Value	Constant	Value
E_0 (V) ^[3]	1.014	$P_{CO_2,c}$ ^[5] (atm)	0.3
R(J/mol·K)	8.3144	P_{O_2} ^[5] (atm)	0.147
F(C/mol)	96485	i_0 (mA/cm ²) ^{[6],[9]}	40
P_{H_2} ^[5] (atm)	0.72	i (mA/cm ²)	0~1000
P_{H_2O} ^[5] (atm)	0.1	i_L (mA/cm ²) ^[7]	900
$P_{CO_2,a}$ ^[5] (atm)	0.18	T(K)	923

3.1 정상 운전 시 V-i 특성 곡선



(a)



(b)

그림 1 (a) 가역출력전압 (b) 비가역출력전압

Fig. 1 (a) Reversible Output Voltage

(b) Irreversible Output Voltage

그림 1의 (a)는 가역출력전압 그래프로 약 1.06V의 값을 나타내고 있으며, (b)는 전류밀도의 변화에 따른 비가역 출력전압 그래프이다. MCFC의 상용 전류 밀도는 약 150mA/cm²이며 이 전류 밀도 값을 기준으로 보면 약 0.73V 전압이 출력됨을 알 수 있다.

3.2 운전 정지 시 부하와 온도에 따른 출력 변화

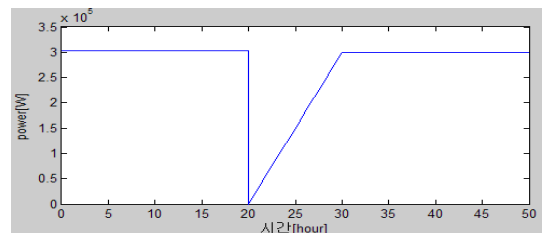


그림 2 300kW부하 시스템의 출력 증가율

Fig. 2 Increasing output power rate of 300kW load systems

그림 2는 300kW의 부하에 상용 전류밀도 150mA/cm²에서 면적이 8000cm²인 단위 스택 당 출력은 936W이다. 따라서

300kW의 전력을 내기 위해서는 321개의 스택을 사용한다. 이 시스템의 출력 상승률은 0.5kW/min (30kW/h)를 가정하며, 정상 작동 하던 시스템을 정지 시켰다가 다시 300kW의 출력을 내기까지 10시간 정도의 소요시간이 예상된다. 출력 상승률을 더 증가시킬 수도 있으나 이 경우 시스템에 물리적인 문제가 발생할 수 있으므로 그 값은 제한된다.

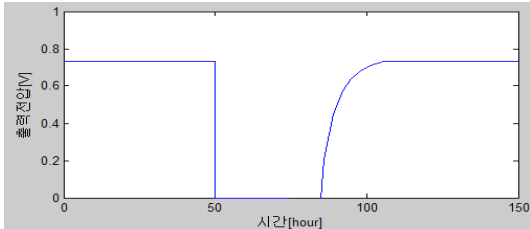


그림 3 운전 중단 후 온도가 650°C로 상승할 때까지 출력전압
Fig. 3 Output voltage before reaching 650°C when the system resumes

MCFC 시스템의 장시간 운전 시 감소하는 전압은 내부 온도에 의한 현상이므로 온도를 일정하게 조절할 경우 출력 전압에 큰 영향을 미치지 않는다. 그러나 시스템의 운전이 중단이 되는 경우 문제가 발생한다. MCFC의 예열 온도 상승률이 시간당 20°C~30°C^[9] 이므로 운전이 24시간 동안 중단 되어 MCFC의 온도가 상온 20°C가 되었다고 가정했을 때, 다시 시스템 작동의 이상적인 온도인 650°C까지 상승시켜 기존의 정상 출력을 내기 위해서는 그림 3의 모델링 결과 그래프와 같이 약 31시간이 소요된다.

3.3 장기간 운전 시 출력 변화

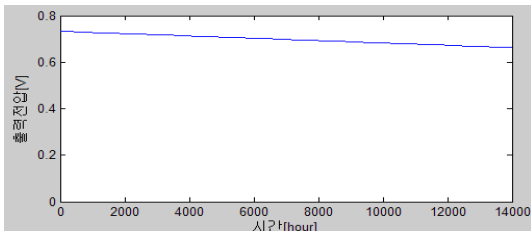


그림 4 AIR Stack에서 14000시간 운전 시 출력전압
Fig. 4 Endurance of the AIR Stack
; current density of 150mA/cm² and operation for 14000 hours

외부의 다른 조건을 일정하게 가정하고 MCFC를 휴지기 없이 장시간 운전 시키면 AIR Stack의 경우 1000시간당 약 0.004V의 전압 감소를 보이고, DIR Stack의 경우 1000시간당 0.005V의 감소를 보인다. 그림 4는 AIR Stack인 MCFC를 14000시간동안 운전 시켰을 때를 모델링 하여 그 출력 전압을 보인 그래프이다[4].

4. 결 론

본 논문에서는 MCFC를 화학 방정식을 전기적으로 모델링 하였다. 정상적인 운전 가정 시의 시스템 출력을 시뮬레이션 해 보고, 또한 운전이 정지된 MCFC 시스템 가정 시 재 가동까지의 출력 상승의 변화를 온도, 부하의 두 가지 측면에서 그래프로 확인해 보았다. 이와 같이 다양한 상황을 가정하여 시

뮬레이션 해 봄으로써 정상적인 운전으로 회복하는데 소요되는 시간을 예측하는데 유용하게 쓰일 것이다. 뿐만 아니라 10000 시간 이상의 장기간의 운전 시 출력에 나타나는 변화를 시뮬레이션을 통해 알아봄으로써 수개월 후에 MCFC 를 사용하는 시스템에 어떠한 변화가 있을 지도 예측해 볼 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

- [1] James Larminie, Andrew Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", pp.1-87, 239-262, 2003
- [2] J.Ding, S.Patel, M.Farooque, H.C. Maru, "A Computer Model for Direct Carbonate Fuel Cells", in Proceedgins of the Fourth International Symposium on Carbonate Fuel Cell Technology, Montreal, Quebec, 1997
- [3] Micheal D.Lukas, Kwang Y.Lee, Hossein Chezel-Ayqgh, "An Explicit Dynamic Model for Direct Reforming Carbonate Fuel Cell Stack", IEEE Transactions on Energy Conversion, Vol.16, pp. 289-295, No.3, September 2001
- [4] T.Shinoke, M.Matsumura, A.Sasaki, "Development of an Internal Reforming Molten Carbonate Fuel Cell Stack", IEEE Transactions on Energy Conversion, Vol.10, pp.722-729, No.4 December 1995
- [5] S.Matsumoto, A.Sasaki, H.Urushibata, T.Tanaka, "Performance Model of Molten Carbonate Fuel Cell", IEEE Transactions on Energy Conversion, Vol 5, pp.252-258, No.2, June 1990
- [6] C.Y.Yuh, J.R.Selman, "The Polarization of Molten Carbonate Fuel Cell Electrodes", J.Electrochem. Soc., Vol.138, pp.3642-3648, No.12, December 1991
- [7] Sampath Yerramalla b, Asad Davari a, Ali Feliachi b, Tamal Biswas a, "Modeling and Simulation of the Dynamic Behavior of a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell", Journal of Power Sources 124, pp.104-113, 2003
- [8] 박권필, 전해수, "용융탄산염 연료전지의 anode 반응에서 물질전달의 영향", HWAHAK KONGCHAK Vol.6, pp. 780-786, No.6, December, 1995
- [9] 김동희, 김중수, 이병국, 광철훈, 차인호, "대용량 MCFC 발전시스템의 비상부하 전력 공급 장치 설계 및 제어 기법", 전력전자학회 하계학술대회, pp. 200-201, 7월, 2010년.