

## ASPEN PLUS를 이용한 7 kW 용융탄산염형 연료전지 시스템의 공정모사 및 연료 이용률 분석

강병삼 · 안교상 · 고준호 · 임희천

한전 전력연구원, 발전연구실

### Process Modeling and Fuel Utilization Analyses of a 7 kW MCFC System using ASPEN PLUS

Byoung Sam Kang, Kyo Sang Ahn, Joon Ho Koh and Hee Chun Lim

Power Generation Research Laboratory, Korea Electric Power Research Institute (KEPRI)

#### 요 약

전력연구원에서 수행 중인 7 kW 용융탄산염형 연료전지 시스템의 운전 조건과 일치하는 모델을 In-Line FORTRAN 블록을 이용하여 상용 소프트웨어인 ASPEN PLUS로 전산 모사한 결과와 가스 크로마토그래피를 이용하여 분석한 실험적인 값을 비교 분석한 결과 실험치와 거의 일치함을 보였다. 향후 대형 시스템에서 사용하게 될 가스 recycle을 위해서 연료극, 공기극의 가스를 recycle할 때와 연료극 가스를 catalytic burner를 이용하여 recycle하였을 때 연료의 이용률과 전체적인 시스템의 효율 변화를 살펴 보았다. 이러한 결과는 용융탄산염 연료전지 대형 시스템의 설계에 중요한 자료가 될 것이다.

**Abstract**— This report presents the results of modelling a 7 kW MCFC system in KEPRI as an In-Line FORTRAN block using a commercial software, ASPEN-PLUS. It shows a consistency between the simulation results and the experimental data measured using gas chromatography. The effects on the total efficiency of a system for three possible gas recycling operations used in a large system, i.e. cathode gas recycling, anode gas recycling, and anode gas recycling with a catalytic burner, were studied. The results will be used to design practical molten carbonate fuel cell (MCFC) power plant systems.

#### 1. 서 론

열역학적 Carnot 효율의 제한을 받지 않아 높은 발전 효율을 얻을 수 있고, 석탄가스 등 다양한 연료의 사용이 가능하기 때문에 새로운 발전 방식으로 각광 받고 있는 용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell) 발전 방식은 선진 각국에서는 기술개발을 지속적으로 추진하여 상용화 단계에 들어가고 있는 기술로, 현재 국내에서 전력연구원을 중심으로 국가 선도 기술 개발과제로 100 kW급 외부개질형 용융탄산염 연료전지 개발의 2단계 과제를 수행 중으로 최근 7 kW 용융탄산염 연료전지 스택을 성공적으로 운전하고 있다<sup>1)</sup>. 용융탄산염 연료전지가 상용화되기 위해서는 스택의 대형화가 필요하다. 따라서 대형화에 따른 운전 및 비용의 최적화를

위하여 연료전지 스택 특성을 사전에 해석하여 스택 설계, 운전 조건, 스택의 용량 선정 등을 최적화하는 작업이 필요하다<sup>2)</sup>. 또한, 비용과 효율적인 운전을 위하여 운전 조건, 연료이용률 분석, 가스의 recycle 등은 사전에 검토 분석되어야 할 사항으로 이를 위해서 전산 모사를 통한 연료전지 스택에 대한 면밀한 성능 분석이 수행되어야 한다<sup>3)</sup>. 이러한 연료전지의 스택 성능을 모델화하여 성능 분석하는 것은 여러 가지 이론적인 모사가 이루어져 왔으나 그 한계는 단위 전지의 분석이나 이론적인 분석에 그쳐 실제 결과와 많은 차이를 보이고 있다는 점이다<sup>4)</sup>. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 실제 공정 분석에 많이 사용되고 있는 ASPEN PLUS를 이용하여 현재 운전 중인 7 kW 공정 시스템의 실제적인 공정 데이터와 비교 분석을 통한 모델을 구현하여, 그 모델에

따라 가스 recycle을 실시할 때 연료이용률을 연료극과 공기극 가스를 기준으로 각각 분석하여 이를 대형 시스템 설계에 반영하는 과정을 설명하였다.

## 2. 공정모사 및 연료이용률 분석

### 2-1. ASPEN을 이용한 7 kW MCFC 시스템 공정모사

#### 2-1-1. 7 kW MCFC 시스템

전력연구원에서 운전 중인 7 kW 용융탄산염 연료전지 스택은 전극 면적이 3,000 cm<sup>2</sup>의 직사각형 단전지가 20층으로 구성되어 있으며 1998년 8월 24일까지 5,150시간 이상의 운전을 기록하고 있다. 스택 표준 운전 조건은 공급 유량이 전류밀도 150 mA/cm<sup>2</sup>일 때 연료 이용률이 40%가 되는 조건에서 부하를 걸기 전 개회로 전압(open circuit voltage)은 21.81 V(1.095 V/cell)로 보여주었고 운전시 스택 내에 단전지 전압 표준 편차는 150 mA/cm<sup>2</sup>에서 약 4.5 mV를 보여 주어 안정적인 성능을 보여주었다. 초기 150 mA/cm<sup>2</sup>에서 스택의 전압은 17.06 V를 보여주고 있고 이때의 개회로의 전압은 21.77 V로

나타났으며 약간의 성능 저하는 내부저항 증가에 기인하는 것으로 보인다. 사용된 연료극은 Ni-10%Cr, 공기극은 lithiated NiO, 전해질 matrix는  $\gamma$ -LiAlO<sub>3</sub>, 전해질로 62/38의 몰 비의 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 사용되었다.

연료전지 발전 시스템은 스택 외에도 연료가스의 공급을 위한 가스 공급 시스템, 연료극 가스의 수 첨가 반응을 위한 가습기, 균일한 공기 공급을 위한 압축기, 출구 가스의 냉각을 위한 열교환기 등 여러 가지 화학 단위 공정으로 구성되어 있다. 전체적인 연료전지의 구성은 다음 Fig. 1에 나타나 있으며 각 공정을 ASPEN PLUS를 이용하여 Fig. 2에 나타내었다. 연료극에는 연료로 사용하는 수소와 이산화탄소 그리고 가습기(FA-101)를 통과한 10%의 수증기가 혼합되어 공급되며 두 개의 예열기(BL-103A, BL-103B)를 통하여 연료전지 스택내에 공급되기 전까지 540°C까지 예열된다. 공기극에는 압축기를 통한 공기와 가스 bombe에서 이산화탄소가 공급되며 두 개의 예열기(BL-104A, BL-104B)를 통하여 540°C까지 예열된다. 용융탄산염 연료전지 외부는 불활성 가스인 질소로 충전되어 있고 외부와는 단열 되어있다. 반응 후의 연료극 가스는 열교환기(EA-101)를 통하

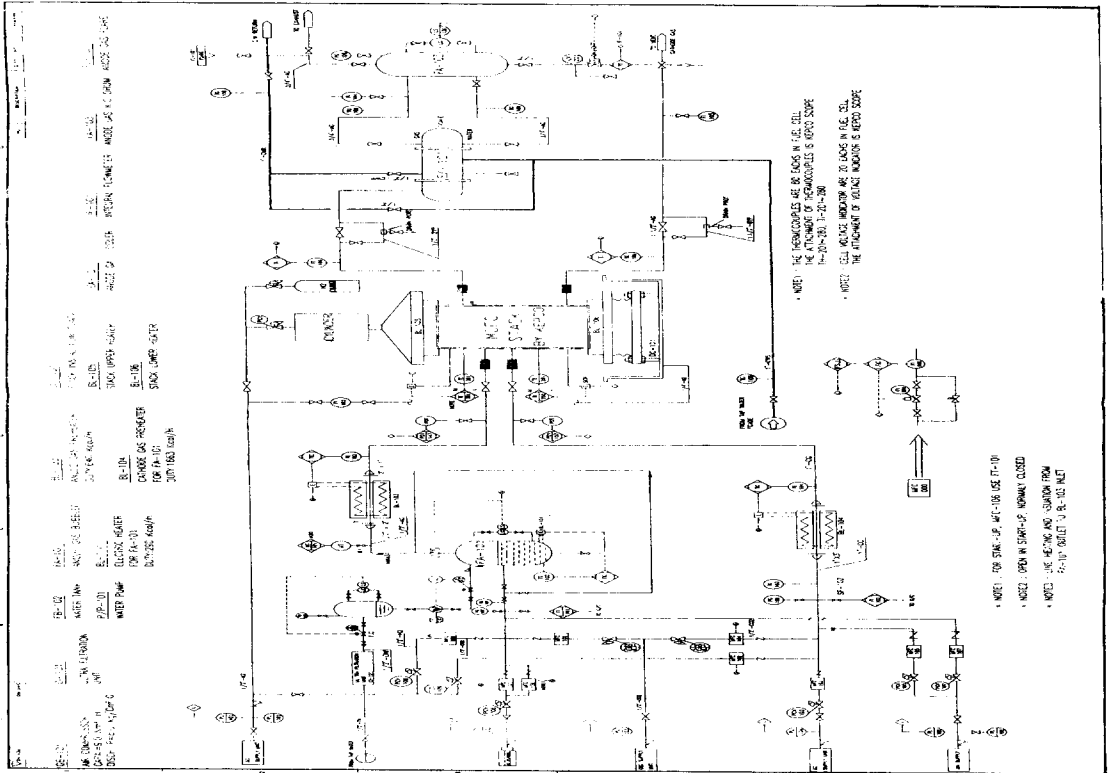


Fig. 1. Process diagram of the 7 kW MCFC system (current density=050 mA/cm<sup>2</sup>, fuel utilization=40%, air utilization =40%).

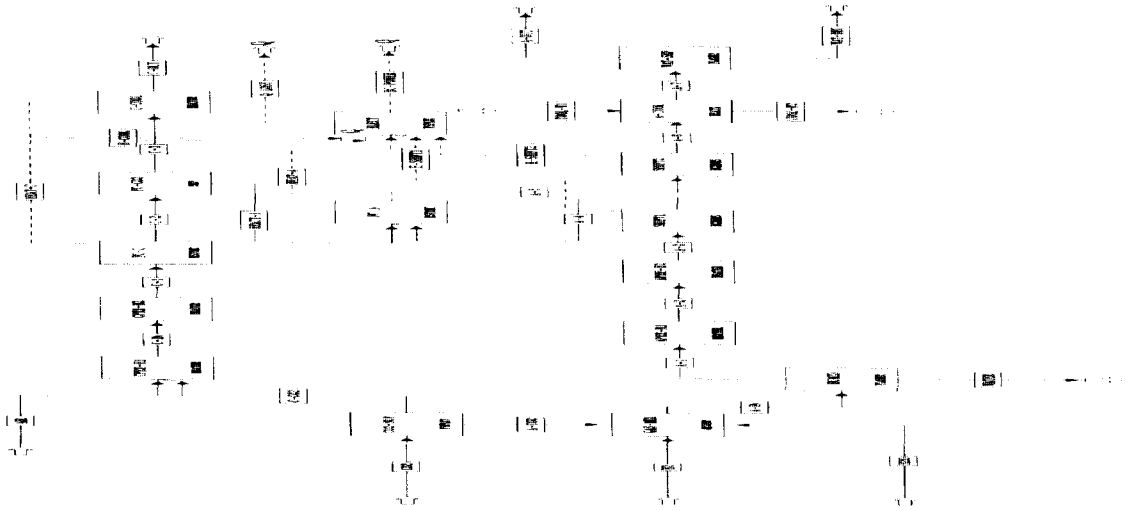
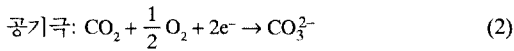
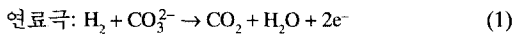


Fig. 2. Process diagram of the 7 kW MCFC system using ASPEN PLUS (current density=150 mA/cm<sup>2</sup>, fuel utilization=40%, air utilization=40%).

여 35°C까지 냉각되며 분리기(FA-103)를 통하여 flare stack으로 보내진다. 각 공급 가스는 Mass Flow Controller(MFC)를 거쳐서 들어가는 가스량을 조절할 수 있도록 되어 있으며 예열기의 온도제어와 용융탄산염 연료전지의 upper heater와 lower heater의 온도 조절은 Programmable Logic Controller(PLC)를 통하여 제어된다<sup>9)</sup>.

용융탄산염 연료전지는 다공성 연료극과 공기극, 전해질인 용융탄산염을 지지하는 전해질판으로 구성되어 있다. 두 전극중 공기극에서는 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>를 생성하는 산소의 환원 반응이 일어나고 연료극에서는 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>를 소모하는 수소의 산화 반응이 일어난다. 양극에서 만들어진 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>는 전해질을 통하여 확산, 전달되어 연료극 반응에 참여하고 산화에 의해 음극에서 생성된 전자는 외부 회로를 통해 공기극으로 전달되어 환원 반응에 참여한다. 연료극과 공기극의 반응은 다음과 같이 일어난다<sup>1)</sup>.



결국, 전체적인 연료전지의 반응은 다음과 같다.



연료전지 내부의 전기 화학적 반응에 의해 얻어진 전기 기전력 E<sup>0</sup>은 Faraday 법칙에 의하여 다음과 같이 계산된다<sup>1)</sup>.

$$E^0 = - \frac{\Delta G^0}{nF} \quad (4)$$

여기서, F는 Faraday 상수로써 96,485 C/equiv.를 나타내며, ΔG는 Gibbs 자유에너지 변화를 나타낸다. 전지의 표준 기전력 E<sup>0</sup>로부터 용융탄산염 연료전지가 낼 수 있는 평형 기전력 즉 개회로 전압은 온도와 분압, 즉 조성의 함수로서 다음의 Nernst 법칙에 의해 구해진다.

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{0.5} P_{\text{CO}_2,c}}{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}_2,a}} \right) \quad (5)$$

위의 두 식으로부터 계산된 전압, 전류밀도, 전력은 각각 용융탄산염 연료전지와 POWER, 두 개의 In-line FORTRAN 블록을 이용하였다<sup>10,11)</sup>. 용융탄산염 연료전지 블록은 정전류 기준으로 전류와 전압사이의 관계식은 실제 실험적인 값을 이용하여 전압을 구할 수 있도록 구성되었으며 POWER 블록은 발생된 전기량(Q<sub>gen</sub>) 이외의 값은 발열량(Q<sub>loss</sub>)으로 사용되도록 구성하였다.

$$Q_{\text{loss}} = Q_{\text{gen}} - W_{\text{dc}} \quad (6)$$

연료와 공기의 사용량은 40%를 기준으로 하였으며 전류밀도는 150 mA/cm<sup>2</sup>을 기준으로 모델링 하였다. 블록 내부에 들어가는 전압과 전류밀도와의 상관 관계식은 시간에 따라 변화하는 함수로 만들었으며 음극가스의 반응 전단계와 후단계는 각각 water-gas shift 반응을 고려하였다. ASPEN PLUS의 단위 공정 모델 중에서 water-gas shift 반응은 Gibbs 자유 에너지를 최소화시키는 반응기로 모델링하였으며 연료극과 공기극은 각각 2개의 예열기를 사용하는데 첫 번째 예열기를 통해서 540°C로 예열되고 두 번째 예열기를 통하여 650°C로 예

열되도록 만들어 실제 시스템과 일치시켰다. 전체 연료 전지 시스템은 물질수지와 에너지 수지를 기초로 구성하여 실제 출력을 구할 수 있도록 구성하였으며 각 단

위공정의 조작 조건을 Table 1에 나타내었다. 연료전지 공정의 부하 변화에 따른 각각의 운전 조건에 따른 출력 전압 값을 구하면 다음 Table 2와 같이 개회로 전압

**Table 1. Conditions of each block in the 7 kW MCFC system.**

MIXER 1: HEATER		CO SHIFT 1: RGIBBS	
Outlet temperature	125°C	Reaction	CO+H <sub>2</sub> O -> CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>
		Outlet temperature	540°C
		Outlet pressure	1 atm
MIXER 2: HEATER		CO SHIFT 2: RGIBBS	
Outlet temperature	125°C	Reaction	CO+H <sub>2</sub> O -> CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>
		Outlet temperature	650°C
		Outlet pressure	1 atm
PREHEATER 1: CATHODE HEATER		HUMIDIFIER: SEP2	
Outlet temperature	650°Cs	Temperature	42.1°C
PREHEATER 2: ANODE HEATER		HEAT EXCHANGER: MHEATX	
Outlet temperature	650°C	Cold side outlet temperature	18°C
		Hot side inlet temperature	650°C
MCFC: RSTIOC, SEP2, RGIBBS		SEPARATOR: FLASH2	
Reaction	H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> -> H <sub>2</sub> O	Liquid vapor extraction	
Temperature	650°C	Outlet temperature	25°C
Pressure	1 atm	Outlet pressure	1 atm

**Table 2. MCFC output for various operation conditions.**

Uf (utilization factor)	OCV		50 mA/cm <sup>2</sup>		100 mA/cm <sup>2</sup>		150 mA/cm <sup>2</sup>	
	ASPEN	Measured	ASPEN	Measured	ASPEN	Measured	ASPEN	Measured
0.4	22.9	21.93	20.13	20.13	17.90	18.20	17.05	17.05
0.6	22.8	21.85	19.86	19.86	17.67	17.90	16.50	16.50
0.7	22.75	21.81	19.60	19.50	17.66	17.67	16.23	16.22
0.8	22.7	21.62	19.45	19.45	17.65	17.65	15.94	15.94

**Table 3. Comparison of simulation data with measured data in the 7 kW MCFC system.**

Load current 150 mA/cm <sup>2</sup>	Gas flow rate	ANODE (H <sub>2</sub> 171 SLPM/CO <sub>2</sub> 43 SLPM)						CATHODE (Air 400 SLPM/CO <sub>2</sub> 171 SLPM)					
		ASPEN			Measured			ASPEN			Measured		
Fuel Utilization 0.4	Inlet	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
				79.3	11.4	9.3	80.2	16.8	3.0	14.7	55.3	30.0	14.6
Fuel Utilization 0.4	Outlet	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
		55.0	33.3	11.7	54.9	34.3	10.7	10.5	65.2	24.3	11.5	62.0	26.5
Load current 100 mA/cm <sup>2</sup>	Gas flow rate	ANODE (H <sub>2</sub> 114 SLPM/CO <sub>2</sub> 28.5 SLPM)						CATHODE (Air 266 SLPM/CO <sub>2</sub> 114 SLPM)					
		ASPEN			Measured			ASPEN			Measured		
Fuel Utilization 0.4	Inlet	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
		78.0	11.9	10.1	75.8	14.0	10.3	14.7	55.3	30.0	14.2	51.7	34.1
Fuel Utilization 0.4	Outlet	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
		46.5	39.1	14.4	48.7	34.1	17.2	11.4	65.1	23.5	11.1	60.7	28.2

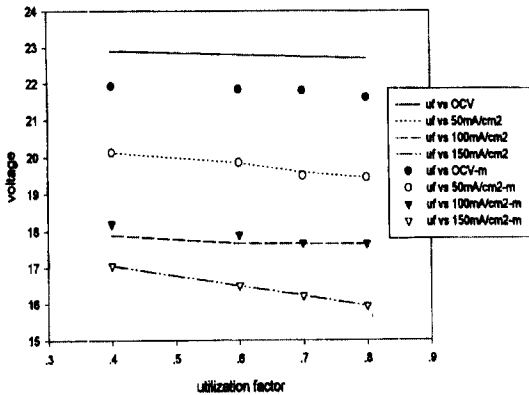


Fig. 3. Relationship between utilization factor and overall voltage in theoretical value (-) and measured value (●) (current density=150 mA/cm<sup>2</sup>, fuel utilization =40%, air utilization=40%, 600 hrs).

부터 각각의 전류밀도에 대해 이용률에 따른 전압 분포를 구할 수 있다. Table 2 결과에서 보듯이 부하가 있을 때 실험적인 값과 ASPEN을 이용한 모사 값이 거의 일치함을 알 수 있고 개회로 전압에서 값의 차이는 스택 내에서의 온도 분포의 변화에 따른 고려가 반영되고 있지 않아 개회로 전압의 값을 정확하게 구할 수 없었다.

Table 4. Composition of natural gas in feed streams.

Composition (mol%)	Natural Gas	Air	Water
CH <sub>4</sub>	94.95	0.00	0.00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3.90	0.00	0.00
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.15	0.00	0.00
CO <sub>2</sub>	0.20	0.00	0.00
N <sub>2</sub>	0.79	0.79	0.00
O <sub>2</sub>	0.00	0.21	0.00
H <sub>2</sub> O	0.00	0.00	100.0
Temp. (°C)	25	25	25
Press. (barg)	2.5	2.5	5.0
Flow rate (Nm <sup>3</sup> /h)	25	109.8	57.6

이러한 점은 향후 스택내부 온도 분포의 변화에 따른 전압의 변화를 사용자 정의 함수를 이용하여 모사하여야 하는 것을 보이고 있다. Fig. 3은 가스 이용률에 따른 전압의 변화를 각각의 전류밀도에 대해 분석한 것으로 OCV 상태에서 나타나는 이론 값과 실제값의 차이는 온도분포의 불균일성에 의한 불규칙한 전기 화학적 반응에 의한 것으로 생각된다<sup>2)</sup>.

연료전지 시스템에서 사용되는 반응 가스 공급 시스템, 연료극가스 가습기, 공기 압축기 등을 ASPEN 내에 존재하는 각각의 단위 공정으로 하여 다음 Fig. 6과 같이 모사를 하였다. 연료전지 시스템 공정 자체가 여러

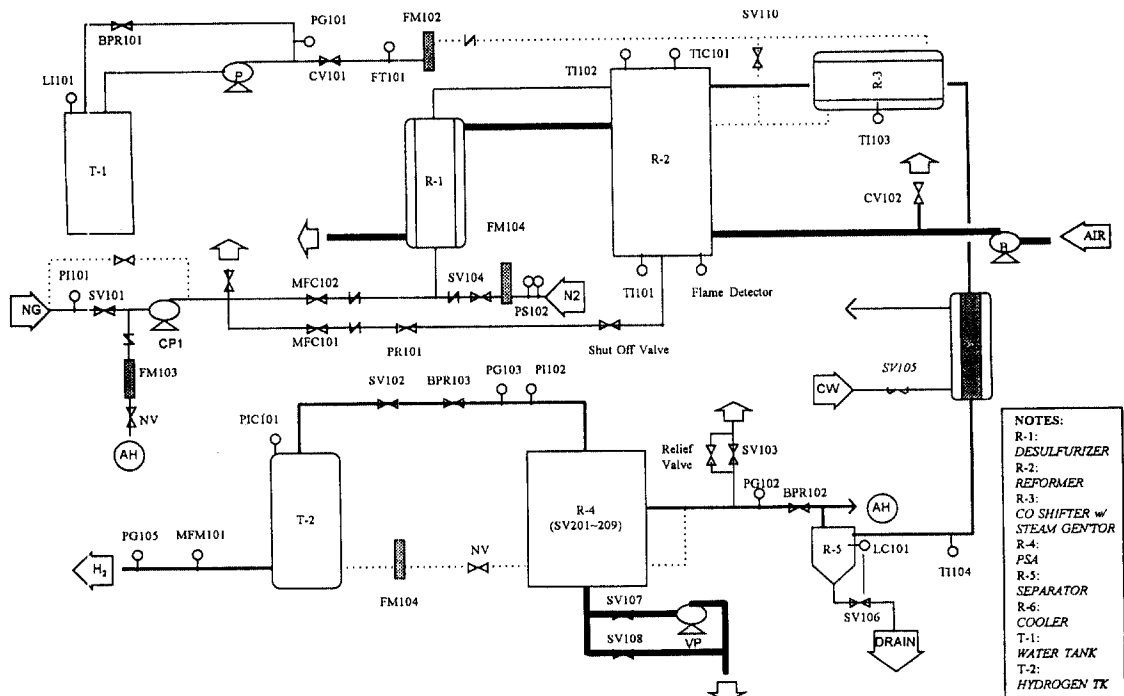


Fig. 4. P&I Diagram of sensible heat reformer.

개의 단위공정들로 구성되어 운전됨에 따라 각 단위공정에 대한 정확한 모사가 필요하여 ASPEN을 이용하여 출력값(전압)과 연료의 경제적 이용을 위해 연료이용률 등을 분석하였다<sup>9)</sup>.

2-1-2. Natural gas reforming system

연료로 사용되는 천연가스 조성을 다음 Table 4에 나타내었다. 연료전지에서 사용된 개질기는 개질기에 반응열을 공급해주는 연소기, 개질기, CO 전환기 등으로 구성되어 모사하였다. 전체 구성은 Fig. 4와 같으며 천연가스가 탈황 반응기와 열교환기를 거쳐 물과 함께 800°C, 2 bar 조건에서 수침반응이 일어난 후 CO 전환기를 거쳐 상온의 Syn gas로 상태로 나오게 된다. 이러한 공정의 Fig. 5와 같이 개질되는 부분은 GSTOIC으로, CO 전환 반응은 RGIBBS 모델을 사용하여 ASPEN PLUS로 모사할 수 있다<sup>9)</sup>.

개질 반응은 흡열반응이므로 공급되는 천연가스 중 일부는 연료로서 그리고 나머지는 개질용 연료로 사용된다. 연료 개질기 내 연소기에서 발생된 열은 열 수지에 의하여 개질기 온도를 높이는 열과 개질 반응에 필요한 열로 사용되며, 공급된 총 25 Nm<sup>3</sup>/h의 천연가스 중 17 Nm<sup>3</sup>/h만 개질 연료로 사용되고 나머지는 연소기에서 소모된다. 사용된 연료는 ASPEN PLUS의 DESIGN SPEC을 통하여 공급되는 탄화수소의 양이 최대가 되도록 구성하였다. 원료 중에 공급되는 소량의 에탄, 프로판은 반응에 크게 관여하지 않은 것으로 보고 다음과 같은 두 가지 반응식만을 고려하였다.



또한, CO 전환 반응은 연료극 반응 전 단계와 후 단

Table 5. Comparison of simulation data with measured data in reformer system.

Composition (mol%)	Measured data*	ASPEN PLUS
CH <sub>4</sub>	0.01024	0.0542
H <sub>2</sub>	0.76109	0.7038
CO <sub>2</sub>	0.01706	0.0745
CO	0.17747	0.1251
H <sub>2</sub> O	0.03413	0.0421

\*measured by gas chromatography.

계로 두 개의 CO 반응기가 되도록 고려하였다. 다음 Table 5는 실제 개질기에서 나오는 가스 조성과 ASPEN PLUS를 이용하여 구현한 가스 조성을 비교한 것이다.

2-2. 가스 Recycle 통한 연료이용률 분석

ASPEN PLUS를 이용하여 실제 운전되고 있는 용융탄산염 연료전지 공정 시스템의 분석결과를 바탕으로 대형 시스템에서 사용하게 되는 gas의 recycle의 효과 분석을 위하여 gas recycle의 특성을 조사하였다. 특히, 연료극 반응은 연료 이용률이 40%이기 때문에 반응하지 않고 남아 있는 연료를 효율적으로 사용하기 위하여 대형 시스템에서는 gas recycle은 반드시 필요하다. 이번 분석에서는 gas recycle을 사용할 때 recycle ratio에 따른 gas의 조성변화와 부하 변화에 맞는 가스의 사용에 따른 recycle ratio량, 일정한 연료의 공급에 따른 열교환기와 펌프의 동력 등을 고려하여 recycle ratio의 최적량을 계산해 보았다. 이 때 펌프 효율은 90%이며 recycle ratio는 반응하고 남은 가스 중에 다시 사용되는 가스의 분율로써 1.0은 100%의 전환을 의미하므로 물질수지에 어긋나기 때문에 최대한의 recycle ratio는 80%로 반응하고 남은 가스중 배출되는 가스의 4배까지 recycle되도록 모사해 보았다.

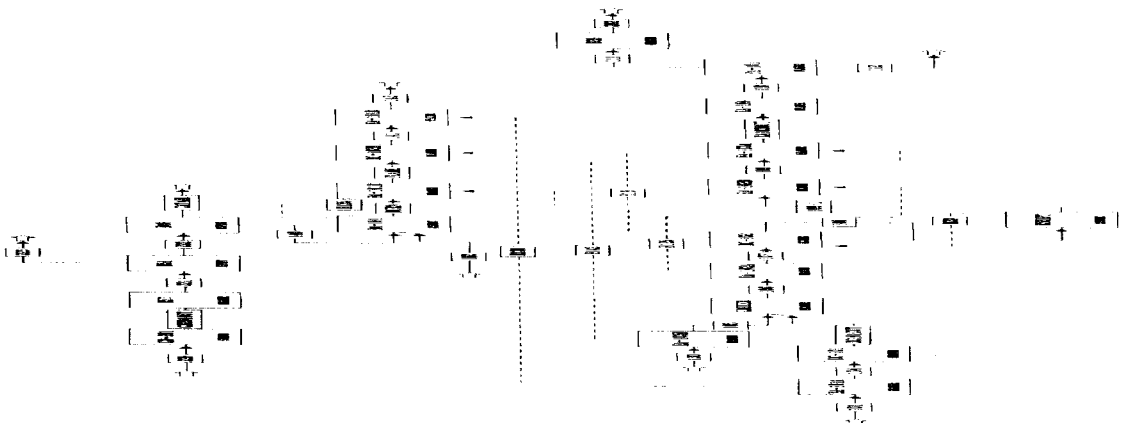


Fig. 5. Process diagram of sensible heat reformer using ASPEN PLUS.

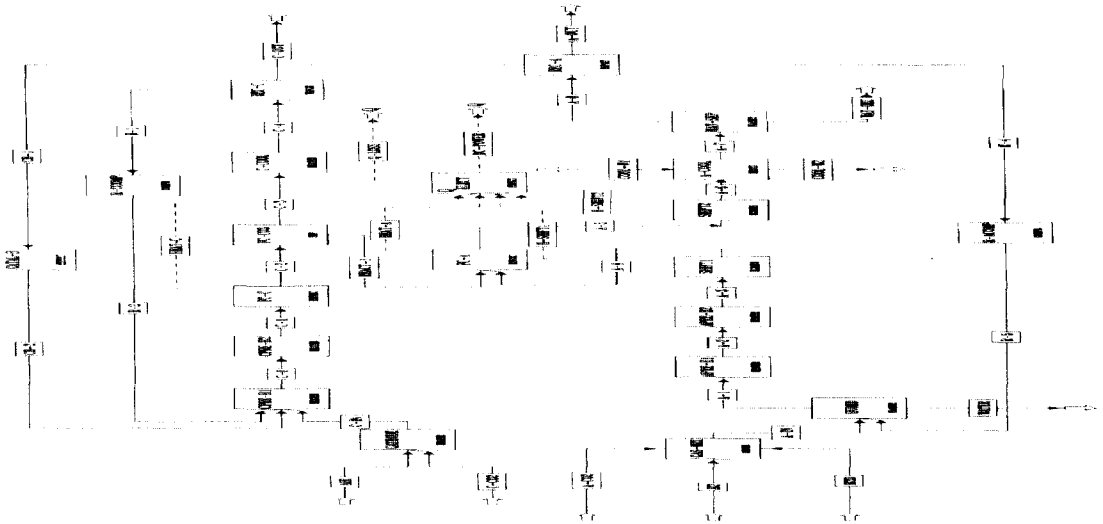


Fig. 6. Process diagram of the 7 kW MCFC system with gas recycle.

공기극 가스의 recycle ratio

$$R_c = \frac{\text{다시 사용되는 공기량}}{\text{스택에서 나오는 총 공기량}}$$

연료극 가스의 recycle ratio

$$R_a = \frac{\text{다시 사용되는 연료량}}{\text{스택에서 나오는 총 연료량}}$$

2-2-1. 공기극 가스의 recycle

공기극에는 공기와 이산화탄소가 공급되며 공기극 recycle을 통하여 반응하지 않고 남아있는 산소와 이산화탄소를 다시 사용할 수 있다. 운전되고 있는 공기극 가스의 연료이용률 조건이 40%이므로 60%의 산소를 사용할 수 있다. 또한, 공기극 자체의 recycle에 의하여 공기극에서 사용되는 이산화탄소의 양이 충분하기 때문에 공기극을 recycle함으로써 연료극의 이산화탄소를 스택 내에서 보충할 수 있다. Recycle 효과로서 공기극 냉각제로 사용되므로 스택 내부의 과열을 방지할 수 있으며 recycle을 사용하여 가스의 양을 줄여 연료비를 절약할 수 있다. Fig. 7은 공기극 출구 가스 조성을 여러 가지 recycle ratio별로 나타낸 것으로 recycle ratio가 증가함에 따라 반응에 참여하지 않는 질소의 양이 상대적으로 증가하고 반응하는 산소와 이산화탄소의 양이 줄어들음을 알 수 있다. 연료비의 절감 효과로서의 recycle은 recycle되는 양이 많을수록 유리하나 recycle되는 양이 많을수록 사용되는 펌프 용량이 커져야 하며 많은 전기량을 사용하므로 전체적으로는 효율을 감소하게 된다. 이러한 문제점은 펌프 용량과 펌프를 움직이는데 필요한 동력을 기준으로 최적의 운전 조건을 구할 수 있다. ASPEN PLUS를 통하여 사용된 펌프 용량은 공기극

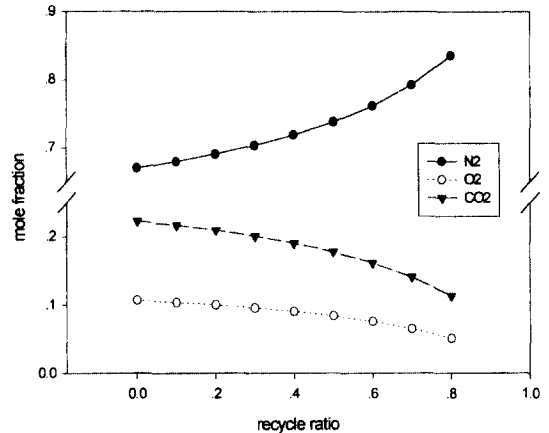


Fig. 7. Relationship between the recycle ratio and mole fraction in the cathode outlet.

가스가 모두 recycle이 되도록 설계하였으며 사용된 모델은 polytropic으로 펌프 자체의 효율은 90%가 되도록 하였다.

2-2-2. 연료극 가스의 recycle

연료극 가스에는 석탄 가스중 수소와 이산화탄소가 공급되며 반응하지 않고 남아 있는 가스는 recycle함으로써 연료비를 줄일 수 있을 뿐만 아니라 연료극 가스 역시 스택내부의 온도 분포를 균일하게 할 수 있다. 연료극 가스에 생성된 물은 열교환기를 거쳐서 온도가 25°C 이하로 내려간 후에 separator를 통해서 분리되고 사용된 연료극 가스는 다시 가습기로 들어가서 10% 정도의 비율의 물을 함유하여 연료전지 스택으로 들어간

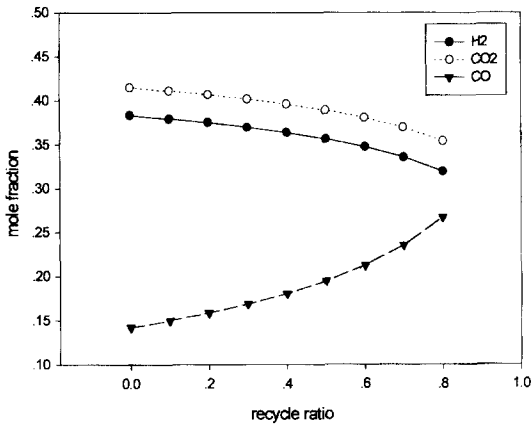


Fig. 8. Relationship between the recycle ratio and mole fraction in the anode outlet.

다. 가습기의 모델은 ASPEN PLUS에 내재되어 있는 증기-물의 steam table을 이용하였으며 이론적으로 구현한 Antoine 방정식의 결과와도 거의 일치하는 값을 보였다. 연료극가스의 recycle ratio에 따른 출구 가스의 조성을 살펴보면 Fig. 8과 같이 recycle ratio가 증가할 수록 수소와 이산화탄소의 양은 감소하며 water-gas shift 반응에 의하여 일산화탄소의 양은 증가한다 또한 물의 양은 recycle ratio에 무관하게 10% 정도를 유지함을 알 수 있다. Recycle를 사용하여 연료비를 줄일 수 있고 사용되는 펌프의 용량을 고려하여 최적의 운전 조건이 가능하나 반응 후 연료극 가스는 약간의 물을 포함하고 있으므로 dehumidifier를 통하여 물을 완전히 제거하는 장치가 필요하다.

2-2-3. Catalytic burner를 이용한 연료극 가스의 recycle

용융탄산염 연료전지는 연료극과 공기극 모두 이산화탄소를 사용하고 있고 연료극에서의 이산화탄소는 탄소 분해를 억제하기 위한 용도로만 사용되므로 연료극에서 반응하고 나오는 미반응 가스를 catalytic burner를 이용하여 연소시켜 다시 공기극 가스로 사용함으로써 연료비의 감소와 함께 burner 열량을 열교환시켜 가스 예열에 이용할 수 있는 장점이 있다.

Fig. 9는 연료의 recycle ratio에 따른 출구쪽 공기극 가스의 조성을 나타낸 것으로 recycle ratio가 증가함에 따라 연료극가스에서 catalytic burner를 통하여 공급되는 이산화탄소량의 증가와 공기극에서 반응에 의한 공기량 감소를 볼 수 있다. 이러한 운전조건에서는 catalytic burner의 온도를 정확히 제어하고 반응시에는 완전 연소가 이루어지도록 하여야 한다. Catalytic burner가 제대로 작동되지 않는 경우 공기극에서 수소

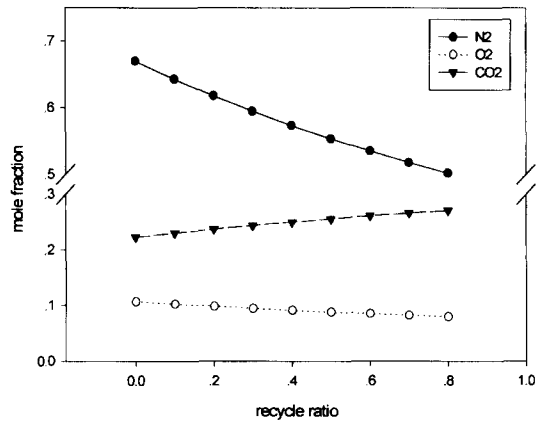


Fig. 9. Relationship between the recycle ratio and mole fraction in the cathode outlet using catalytic burner.

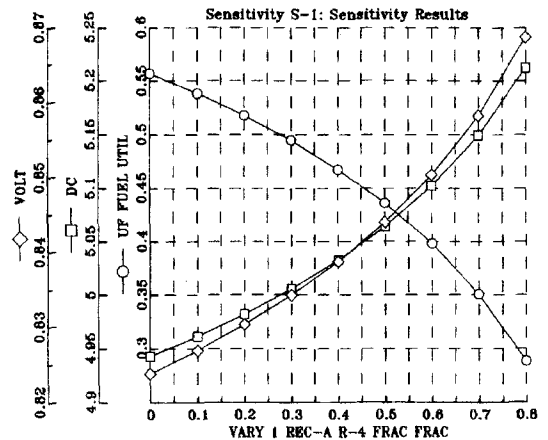


Fig. 10. Relationship between the recycle ratio and utilization factor, voltage, and power (current density =150 mA/cm<sup>2</sup>, fuel utilization=40%, air utilization=40%).

가 반응할 수 있음을 유의하여야 한다.

Fig. 10은 recycle ratio에 따른 스택의 전압 변화와 전체 출력값, 연료 이용률의 변화를 나타낸 것으로 recycle ratio를 증가시키에 따라서 많은 가스량중에 한정된 양만 반응하게 되므로 연료 이용률은 감소하게 되고 전압은 Nernst loss의 감소로 상승하게 된다. 또한 전체 출력은 정전류 상태이므로 증가된 전압의 영향과 일정량의 전류밀도에 의하여 출력은 20% 정도 상승되는 것을 나타내고 있다.

Fig. 11은 recycle ratio에 의한 사용될 공기극 가스와 전체적인 용융탄산염 연료전지 시스템의 효율을 Lower Heating Value(LHV)로 나타낸 것이다. Recycle ratio의 증가에 따라 연료극에서 반응하고 남은 이산화



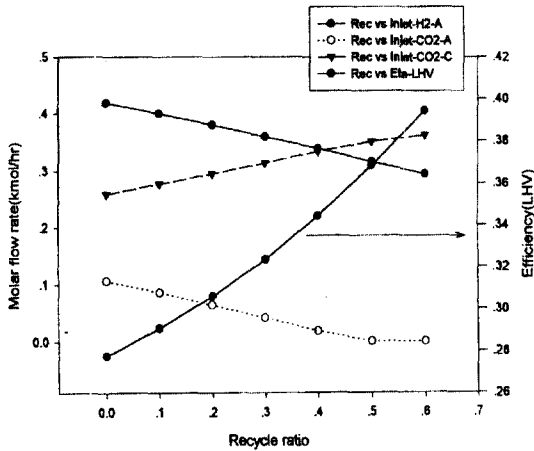


Fig. 11. Relationship between the recycle ratio and molar flow rate in the cathode outlet and efficiency (Rec: recycle ratio, C: cathode A: anode, Eta-LHV: overall efficiency in lower heating value).

탄소의 증가와 연료의 효율적 사용으로 LHV가 약 40% 까지 증가됨을 알 수 있다.

### 3. 결 론

#### 3-1. 7 kW MCFC 공정 시스템의 모델링

기존의 이론적인 단위전지 모델링에서 벗어나 용융탄산염 연료전지의 실제적인 운전조건을 분석하기 위하여 7 kW 용융탄산염 연료전지 전체공정을 ASPEN PLUS 를 이용하여 모사하였다. 연료전지 스택은 ASPEN PLUS 내에 모델이 없으므로 두 개의 In-line FORTRAN을 이용하여 구성하였으며 천연가스를 이용하는 개질기인 경우 개질 반응과 2개의 CO 반응기를 이용하여 실제 값과 일치되는 경향이 나올 수 있도록 DESIGN SPEC를 이용하여 모사하였다. 이러한 모사는 연료전지 스택의 가스 조성 분석과 가스의 이용률 비교 분석을 통하여 실제 공정의 효율성과 경제성을 분석할 수 있었으며 앞으로 사용될 gas recycle에 대한 분석에 신뢰성을 줄 수 있었으며 공기극, 연료극 가스의 recycle을 이용하는 경우 출구 가스의 조성과 연료 및 공기의 공급량을 계산할 수 있었다. 연료가스의 recycle을 통하여 연료 이용률의 증가를 가져오고 이에 따라 연료비의 감소와 스택 온도 조절이 가능하였고 catalytic burner를 이용하는 경우 예열기의 열교환을 통한 효율을 향상시킬 수 있음을 확인하였다. 실제적인 실험값을 근거로 한 모델링을 기초로, 가스 recycle을 하는 경우에 대하여 여러 가지 조건에서 연료의 이용률을 분석한 결과, recycle을 이용함으로써 연료 이용률의 증

가와 함께 연료비의 감소 등의 결과를 보였다. 모델링에 있어서 스택내부의 온도 불균일에 의한 개화로 전압 예측의 오차는 스택내부의 물질 수지와 전기화학 반응에 의한 열수지 등의 내부적인 함수의 구성으로 좀 더 자세한 정보를 통하여 예측할 수 있을 것으로 생각되며 지금까지 계산된 recycle에 의한 영향성은 향후 추진될 25 kW 용융탄산염 연료전지 시스템에 연료 이용률 분석과 여러 가지 부하 조건에 따른 경제적 운전 조건 설정 등이 가능하기 때문에 이러한 분석 결과는 향후 대형 시스템 제작의 설계에 중요한 자료로 이용할 예정이다.

### 사용기호

- $E^0$  : Standard potential [V]
- $\Delta G^0$  : Standard Gibbs free energy change [kJ/mol]
- F : Faraday's constant, 96,485 [C/equiv]
- n : Number of moles
- T : Temperature [K]
- $P_x$  : Partial pressure of x
- $Q_{loss}$  : Heat loss [kJ/mol]
- $Q_{gen}$  : Heat generation [kJ/mol]
- $W_{dc}$  : Electric work [kJ/mol]

### 참고문헌

1. Sampath, V., Sammels, 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).
2. Wilemski, G.: "Simple Porous Electrode Models for Molten Carbonate Fuel Cells", J. Electrochem. Soc., 130(1), 117 (1983).
3. Bohme, U.H. and Leidich, F.U.: "Process Engineering and Cost Estimation of MCFC Power Plants", Fuel Cell Seminar, 61 (1992).
4. Gerwen, R.J. and Koetzier, H.F.: "Modelling a Molten Carbonate Fuel Cell Stack using Measured Data", Fuel Cell Seminar, 77 (1992).
5. 고준호 등: "MCFC anode 기체 조성 분석과 기상 반응을 고려한 화학 평형 계산과의 비교", 한국 연료전지 연구회 학술발표회, 60 (1998).
6. 임희천 등: "2 kW급 용융탄산염 연료전지 스택개발", 한전 전력연구원 최종보고서, TR. 93T-J03.91. 01 (1997).
7. 안영주 등: "용융탄산염 단위 연료전지 내의 에너지와 물질수지에 의한 온도분포의 예측과 운전변수의 영향", 화학공학, 32(6), 830 (1994).
8. 노용우, 설용진, 이태희: 화학공업과 기술, 6(1), 66

- (1998).
9. 서정원 등: "천연가스를 이용한 50 kW 인산형 연료 전지 시스템 전산모사", 한국 에너지 공학회지 2(1), 75 (1993).
  10. ASPEN PLUS™, User Guide, Aspen Technology Inc. (1993).
  11. ASPEN PLUS™, User Models, Aspen Technology Inc. (1993).