

100 kW급 용융탄산염형 연료전지 발전시스템 개발

Development of a 100 kW Class Molten Carbonate Fuel Cell System

이충근, 엄영창, 안교상, 서예경, 유영성, 안현구, 박성연, 임희천
 C.-G. Lee, Y.-C. Eom, K.-S. Ahn, H.-K. Seo, Y.-S. Yoo, H.-K. Ahn, S.-Y. Park, H.-C. Lim
 한국전력공사 전력연구원
 Korea Electric Power Research Institute (KEPRI)

1. 서론

근래 기존의 연소를 통한 전자기 유도방식의 발전에 비해 직접발전방식인 연료전지 발전이 주목 받고 있다. 연료전지 발전은 연료가 가지는 화학에너지를 전기화학반응을 통하여 전기로 변환하는 장치로서, 연소과정이 필요치 않아 공해물질의 배출이 적어 환경친화적이며, 열역학적인 에너지변환효율이 90%를 넘는 고효율의 특성을 가지고 있다.

특히 용융탄산염을 전해질로 사용하는 용융탄산염형 연료전지 (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)의 경우, 약 650의 온도에서 작동하는 특성으로 전기화학반응이 충분히 빠른 속도로 진행되어, 저온형 연료전지가 백금과 같은 귀금속을 필요로 하는 반면, 니켈과 같은 저가의 금속으로 전극을 구성할 수 있어 시스템의 경제성이 높다는 장점과, 고온의 배열의 활용이 가능하여 연료전지 중에서도 상대적으로 고효율의 강점을 가지고 있다.

이러한 MCFC의 개발은 주로 미국, 일본, 독일, 이탈리아와 우리나라 등에서 이루어지고 있다. 미국은 FuelCell Energy (FCE)사를 통해 현재 250 kW에서 3 MW 규모의 시스템을 상용화하고 있으며[1], 일본의 경우는 Ishikawajima-Harima Heavy Industry (IHI)사를 중심으로 300 kW급 소형시스템의 상용화 단계에 있고[2], 독일의 MTU사는 미국의 FCE로부터

MCFC 발전부인 스택을 공급받아 독자적인 시스템인 'Hot Module'을 개발하고 있다[3]. 이탈리아는 Ansaldo사를 중심으로 2005년까지 500 kW MCFC 시스템을 개발하고 있다[4].

우리나라의 경우는 1993년부터 대체에너지 기술개발사업으로 MCFC 시스템 개발이 이루어지고 있으며, 전력연구원 주관으로 96년에 2 kW급, 99년에 25 kW급 시스템을 개발하였고, 2005년 상반기를 목표로 100 kW급 MCFC 시스템을 개발 중에 있다. 이 100 kW MCFC 시스템은 발전설비로서 평가하기 위해 중부발전주식회사 보령화력발전소내에 설치할 예정이다. 향후, 100 kW급 MCFC 시스템 개발기술을 토대로 분산전원용 250 kW급 MCFC 시스템을 개발, 보급하고자 한다.

본 논문에서는 현재 개발 진행중인 100 kW급 MCFC 시스템에 대해 알아보하고자 한다.

2. MCFC 발전 개요

Fig. 1은 현재 개발되고 있는 연료전지의 유형별 작동 특성을 나타내고 있다. 저온형인 알칼리 연료전지 (Alkali Fuel Cell, AFC), 인산형 연료전지 (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC) 및 고분자 전해질 연료전지 (Polymer Electrolyte Membrane Fuel

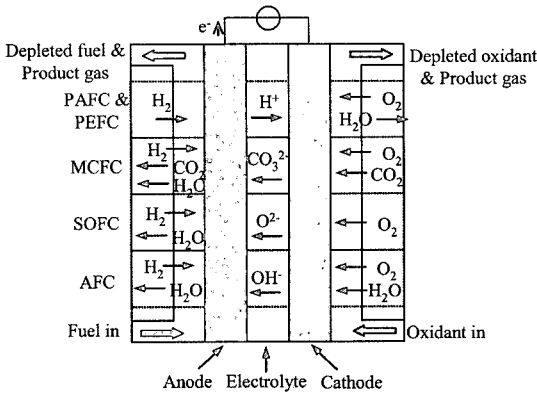
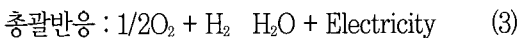
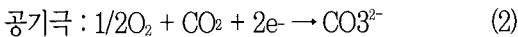
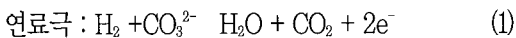


Fig. 1. 연료전지별 작동 원리

Cell, PEFC)가 OH⁻와 H⁺이온을 매개체로 발전반응을 수행하는 반면, MCFC 및 고체산화물형 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)가 CO₃²⁻와 O²⁻이온의 움직임으로 작동되는 것을 알 수 있다.

이러한 탄산이온(Carbonate Ion, CO₃²⁻)은 주로 Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃의 조합에 의해 제공되며, 현재 사용되는 MCFC용 전해질로서는 500℃ 정도에서 용융점을 가지는 Li₂CO₃+K₂CO₃와 Li₂CO₃+Na₂CO₃가 사용되고 있다[5]. 따라서 수소를 연료로 하는 연료극과 공기를 사용하는 공기극의 반응은 다음과 같게 되며, 총괄반응으로는 수소와 산소의 결합으로 물과 전기가 발생하는 반응이 된다.



특히 용융탄산염은 CO₂와 옥사이드이온(O²⁻)의 평형상태로 유지되게 되므로[5], 전해질의 분해를 막기 위해서는 연료극에 적정량의 CO₂를 공급해야하고, 이 경우 식(4)와 같은 수성가스 전이반응 (Water-gas

shift reaction)에 의한 일산화탄소 증가 및 식(5)와 같은 Boudaurd 반응에 의한 탄소의 석출을 방지하기 위해 적정량의 수증기의 첨가가 필요하게 된다.



모든 연료전지가 마찬가지로 발전을 위해서는 전류의 발생이 동반되어야 하며, 필요 전류를 발생시키기 위해 Faraday 법칙에 따라 연료가 공급되어야 한다. 연료전지의 경우, 일종의 화학반응장치로서 반응속도가 존재하게 된다. MCFC의 경우 고온의 반응시스템으로 반응속도가 빠르다고는 하나, 열역학적 필요량의 연료로는 원하는 전류를 발생시키기 어렵고, 따라서 필요량의 전류를 확보하기 위해 연료전지에는 열역학적 필요량보다 과잉의 연료를 공급하게 된다. 이 비를 '이용율'로 정의하며, 식 (6)과 같이 필요연료량에 대한 공급량의 비가 된다.

이용율 = 필요 연료량 / 공급 연료량 (6)

일반적으로 MCFC의 경우, 효율향상을 위해 연료이용율을 약 75%로 유지하게 되며, 공기극은 연료극에 비해 상대적으로 느린 반응속도를 가지므로 충분한 양을 공급하기 위해 이용율을 40% 이하로 유지하게 된다.

3. MCFC 시스템 개발 목표

전력연구원이 MCFC를 개발하는 최종 목표는 석탄을 이용하는 연료전지 발전시스템의 개발에 있다. 현재 주로 사용하고 있는 화석연료의 가채 년수가 석유는 41년, 천연가스는 63년, 석탄은 218년[6]으로 기타의 화석연료에 비해 석탄은 보다 장기간 연료로 사용하게 되기 때문이다. 그러나 석탄가스화 기술이 상대적으로 더디게 진행되고 있는 점 등을 감안할 때, 가까

운 장래에 석탄을 사용하는 MCFC 발전시스템의 활용은 용이치 않으리라 예상된다. 이에 비해 천연가스는 잘 갖춰진 공급망과 확립된 천연가스 개질기술을 토대로 단기간에 연료전지에 사용이 가능한 연료로서, 현재 천연가스를 이용한 MCFC 분산형 발전시스템 개발이 전 세계적인 추세이다. 이러한 방향에서 전력연구원은 천연가스를 사용하며, 장래 석탄가스에 대응할 수 있는 MCFC 발전시스템의 개발을 목표로 하고 있다. 단기간의 시스템 목표로서는 천연가스를 사용하는 분산형 전원인 250 kW급 MCFC 시스템 개발에 있으며, 이를 달성하기 위해 중간목표로 100 kW급 MCFC 시

스템 개발을 진행하고 있다. 다음 표 1은 100 kW급 MCFC 시스템의 세부 사양을 나타내고 있다.

4. 100 kW MCFC 시스템 구성

100 kW급 MCFC 발전시스템은 연료처리장치인 천연가스 개질기, 발전부인 스택 및 주변기기 (Balance of Plant, BOP)와 전지로부터 나오는 직류를 교류로 변환하는 인버터로 구성되게 된다. 그 중에 스택의 형태에 의해 시스템이 구성되게 되는데, 장래 석탄가스를 활용하기 위해 천연가스 개질기를 스택의 외부에 설치하는 외부개질형 시스템으로 구성되었으며, 그리고 시스템의 효율향상 및 소형화를 위해 가압형 시스템으로 구성되었다. 특히 가압형은 또 다른 목적을 갖는데, 연료전지는 발전하는 동안 스택내에서의 화학반응 및 전기적 저항에 의해 발열이 동반되게 된다. 저

Table 1. 100 kW MCFC 시스템 세부사양

출력	100 kW급 (50 kW Sub-stack×2)
목표 전류밀도	0.8 V at 125 mA/cm ²
목표 운전시간	5,000시간
운전 압력	3 kg/cm ² · g
연료	Natural Gas

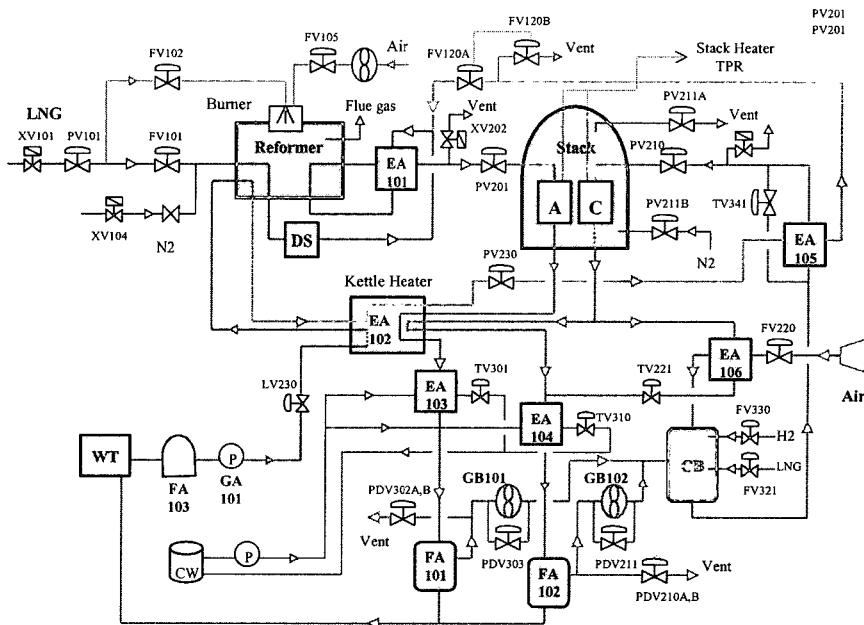


Fig. 2. 100 kW급 MCFC PFD (Process and Flow Diagram)

온형 연료전지의 경우 물을 이용하여 스택을 냉각시키는 데 비해, MCFC와 같은 고온형 연료전지는 물을 냉각제로 사용할 수 없고, 주로 과잉의 공기를 공급하여 냉각시키게 된다. 과잉의 공기를 효과적으로 공급하기 위해 가압하의 운전방식을 채택하게 되었다.

Fig. 2는 100 kW MCFC 시스템의 PFD (Process and Flow Diagram) 이다. 전체적인 흐름으로서는 공급된 천연가스가 개질기에서 수소 함유가스로 전환되고, 개질기 연소열로 예열되어 스택에 공급된다. 반응후 연료극에서 배출된 연료가스는 촉매연소기(CB)로 공급되어 공기극 가스의 예열 및 공기극에 필요한 CO₂의 공급원의 역할을 수행한다. 또한 연료극에서 배출되는 수증기는 열교환된 뒤, 응축되고 다시 수증기로 되어 개질기에 공급되게 된다. 한편으로 공기압축기로 가압된 공기는 촉매연소기에서 연료극 배출가스와 천연가스와 함께 연소되어, 적정온도로 승온되어 스택에 공급되며, 공기극 배출가스는 수증기 제조를 위해 열교환되고, 최종적으로 외부로 배출되게 된다.

5. 스택 구성

연료전지의 전극반응은 식 (3)에서와 같이 수소와 산소의 결합반응으로서 650°C에서의 표준 산화환원 전위는 약 1.019 V 이다. 따라서 전원으로 사용하기 위해 각 단위전지를 적층하여 직렬연결시키고 필요전압을 확보하게 된다. 각 단위전지는 전극, 전해질, 그리고 액상 전해질을 함침하고 있는 다공질 세라믹 매트릭스와 전극을 지지하며 가스 통로를 제공해주는 분리판으로 구성된다. 용융탄산염에서의 전극반응 특성상, 연료극 재료는 귀금속 촉매가 필요치 않고, 니켈계 합금으로도 충분하여 현재는 Ni-Cr, Ni-Al 및

Ni-Al-Cr계 합금을 사용한다. 공기극 재료로는 리튬이 함유된 산화니켈을 사용하는데, 니켈이 용융탄산염중에 산화니켈이 되며, 이와 함께 리튬이 첨가되어 충분한 전도성을 갖는 전극재료가 된다. 전해질은 전지의 특성을 결정짓는 중요한 재료로서 현재 MCFC에 사용되는 전해질은 Li-K계와 Li-Na계 탄산염이 있다. 이 둘의 특성은 크게 금속재료부식, 이온전도도 및 공기극인 산화니켈의 용해석출에서 다르게 나타나는데, 외국의 경우 가압시스템에는 이온전도도 및 산화니켈의 용해석출 거동에서 유리한 Li-Na계를 사용하며, 상압시스템에는 부식, 산소용해도 및 용융조성의 온도 의존성에서 강점을 가진 Li-K계를 사용한다. 우리나라의 경우, Li-Na 탄산염의 부식성 등의 문제로 Li-K 탄산염 전해질을 사용하고 있다. 그리고 세라믹 매트릭스는 LiAlO₂ 분말을 사용하여 다공도 약 55%의 다공질판으로 성형하여 사용된다.

각 단위전지는 전극사이에 전해질과 매트릭스가 위치하며, 각 전극은 분리판에 의해 지지된다. 분리판은 전극에 공급되는 연료 및 공기 통로를 제공해주는 역할을 하는데, MCFC의 경우 스테인레스 강판 (STS

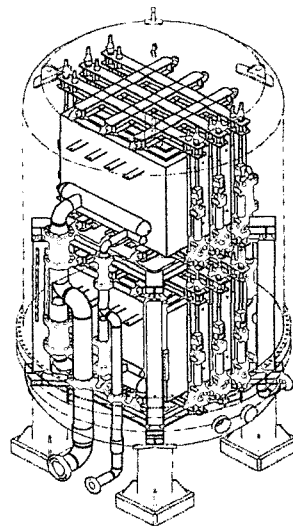


Fig. 3. 100 kW급 MCFC 스택 예상도

7. 100 kW MCFC 시스템 운전모드

MCFC는 고체의 탄산염이 고분자 물질과 혼합되어 취급하기 용이한 상태로 제작된다. 고체 전해질의 고분자 물질은 온도상승과 함께 분해되어 제거된 후, 약 500°C 이상의 온도에서 용융되고, 매트릭스에 합침된다. 이 과정을 전처리운전이라 부르며, MCFC가 전지로서 작동되기 위한 필요조건이다. 전처리운전 동안 가스는 주로 질소와 공기를 사용한다.

전처리운전 후, 스택은 상압에서 운전되게 되는데, 이 과정을 상압운전이라 부른다. 100 kW MCFC 시스템은 고효율 및 소형화를 위해 가압운전 사양으로 설계되었다. 상압에서 정격부하시의 유량을 공급하게 되면, 스택내의 가스유로에서 입출구에 걸쳐 과도한 압력차가 발생하게 되고, 이 압력차는 전지에 손상을 가할 수 있다. 따라서 상압운전에서는 정격가스 유량의 약 1/3을 공급하고, 전류부하도 정격부하의 1/3 정도를 인가하여 전지의 성능 및 스택내 전지간의 성능을 확인하게 된다.

이 후, 스택을 가압하게 되는데, MCFC 스택은 액상 전해질을 이용해 연료극과 공기극을 밀폐시키게 된다. 이 액상전해질의 밀폐성을 유지하기 위해 연료극과 공기극의 차압을 약 200 mmH₂O 이내로 조절할 필요가 있다. 이를 위해 스택을 둘러싸고 있는 가압용기와 연료극 및 공기극간의 차압을 수십 mmH₂O 이내로 조절하면서 압력을 상승시킨다. 먼저 가압용기의 압력을 질소를 이용하여 상승시키고, 연료극 및 공기극의 출구를 밸브로 조절하여 일정 차압을 유지한다. 이 때, 연료극 및 공기극의 출구가스는 밸브를 통해 배출된다. 이러한 운전을 가압운전이라 한다.

100 kW MCFC 시스템은 효율을 향상시키기 위해, 연료극 및 공기극 배출가스를 순환(리사이클)시키게 설계되어 있다. 연료극 배출가스는 촉매연소기로 공

급되어 미반응 수소 및 일산화탄소가 연소되어 열 및 이산화탄소를 공기극에 공급하게 되고, 공기극 배출 가스는 리사이클 블로워를 이용하여 촉매연소기를 공급되어 공기공급에 필요한 동력을 절감시키도록 하였다. 이러한 운전을 가압리사이클 운전이라 한다. 100 kW MCFC 시스템은 이상의 순서로 운전될 예정이다.

참고문헌

- [1] H. Nock, C. Bentley, and H. Maru, in 2002 Fuel Cell Seminar Abstracts, p.968, Palm Springs, USA (2002).
- [2] M. Tooi, S. Hatori, M. Otsubo, in The 9th FCDIC Fuel Cell Symposium Proceedings, B2-2, p268, Tokyo (2002).
- [3] M. Gnann, G. Huppmann, in 8th Grove Fuel Cell Symposium Delegate Manual, O4A.5, London (2003).
- [4] B. G. Marcenaro, in 2002 Fuel Cell Seminar Abstracts, p.449, Palm Springs, USA (2002).
- [5] J. R. Selman, H. C. Maru, in Advances in Molten Salt Chemistry, Vol. 4, G. Mamantov and J. Braustein, Editors, p159, Plenum Press, New York (1981).
- [6] 원장목, 나이스 화학공학기술 정보지, 제20권, 제6호, p666 (2002).
- [7] T. L. Wolf and G. Wilemski, J. of Electrochem. Soc., 130, 48 (1983).