

## 개질기용 Anode Off Gas의 연소특성에 관한 연구

이필형\* · 황상순\*\*\*

### Combustion Characteristic of Anode Off Gas for Fuel Cell Reformer

Pil Hyong Lee and Sang Soon Hwang

#### ABSTRACT

The reformer system is a chemical device that drives the conversion of hydrocarbon to hydrogen rich gas under high temperature environment(600-1,000°C). Generally, NG(Natural Gas) or AOG(Anode Off Gas) is used as fuel of fuel cell reformer combustion system. The experimental study to analyze the combustion characteristics of a premixed ceramic burner used for 0.5-1.0 kW fuel cell reformer was performed. Ceramic burner experiments using NG and AOG were carried out to investigate the flame stability characteristics by heating capacity, equivalence ratio and different fuels respectively. The results show that surface flames can be classified into green, red, blue and lift-off flames as the equivalence ratio of methane-air mixture decreases. And the stable flames can be established using NG and AOG as reformer fuel in the perforated ceramic burner. In particular, the blue flame is found to be stable at a lean equivalence ratio under different mixture conditions of NG and AOG for the 0.5 to 1.0 kW fuel cell system power range. NOx emission is under 60 ppm between 0.70 to 0.78 of equivalence ratio and CO emission is under 50 ppm between 0.70 to 0.84 of equivalence ratio.

**Key Words** : Reformer, AOG(Anode Off Gas), Perforated ceramic burner, Flame stability, CO, NOx

#### 기 호 설 명

$\phi$  : Equivalence Ratio

$kW$  : Heating Capacity

### 1. 서론

전 세계적으로 신재생에너지원에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며 이중 가장 주목받고 있는 신재생에너지원은 수소를 연료로 사용하는 연료전지이다. 연료전지는 전기화학반응을 통하여 수소연료가 가지고 있는 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환할 수 있는 에너지 변환 장치로 알려져 있다. 연료전지는 전기화학반응을 통하여 수소연료의 화학에너지가 전기에너지 및 열에너지로 직접 변환된다. 따라서 연료전지시스템을 복합발전으로 사용할 경우 에너지효율이 높고 생성물로 물이 생성되어 친환경 에너지원으로 각광을 받고 있다[1-3].

친환경 에너지원인 연료전지는 순수한 수소를 연

료로 사용하는 것이 가장 효율적이지만 순수 수소의 생산에는 아직까지 가격 및 기술적인 문제점을 가지고 있다. 또한 순수수소의 경우 단위질량당 체적이 크기 때문에 보관 및 이송에 문제점을 가지고 있어 이를 해결하기 위한 연구가 전 세계적으로 진행되고 있다. 이러한 순수수소의 문제점을 해결하기 위하여 기존 수소를 포함하고 있는 탄화수소계 연료를 개질하여 수소가 필요한 위치에서 직접 수소를 생산하는 개질에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[4-6].

현재 가정용으로 널리 쓰이는 1 kW급 고분자전해질 연료전지 시스템에 주로 사용되고 있는 연료는 NG(Natural Gas)이다. NG를 가정용 연료전지 개질시스템에 적용하는 이유는 기존 NG 배관망을 이용할 수 있고 매장량이 전 세계적으로 풍부하고 NG의 주성분인 메탄(CH<sub>4</sub>)의 경우 화학식에서 볼 수 있듯이 탄소와 수소의 비가 1:4로 다른 연료에 비하여 수소의 비율이 높기 때문이다.

탄화수소계 연료를 수소로 개질하기 위한 개질반

\* 인천대학교 기계공학과 대학원

\*\* 인천대학교 기계시스템공학부

† 연락저자, hwang@incheon.ac.kr

**Table 1.** Comparison of three primary fuel reforming reactions

Type	Chemical reaction
Steam reforming	$C_xH_y + xH_2O$ $\leftrightarrow xCO + (\frac{1}{2}y + x)H_2$
Partial oxidation	$C_xH_y + \frac{1}{2}xO_2$ $\leftrightarrow xCO + \frac{1}{2}yH_2$
Autothermal reforming	$C_xH_y + zH_2O + (x - \frac{1}{2})O_2$ $\leftrightarrow xCO + (z + \frac{1}{2}y)H_2$

응은 Table 1에 비교한 것과 같이 크게 수증기개질법(Steam Reforming), 부분산화법(Partial Oxidation), 자열개질법(Autothermal Reforming)으로 구분할 수 있다. 이 중 수소수율이 가장 높아 보편적으로 많은 연료전지 시스템에 적용되고 있는 개질방법이 수증기개질법이다. 수증기개질법은 반응온도가 약 600-1,000℃ 사이의 흡열반응을 통하여 탄화수소계 연료에서 수소 및 일산화탄소로 개질되는 개질반응이 진행됨을 확인할 수 있다[7]. 개질반응의 온도조건은 탄화수소계 연료에서 수소의 변환효율에 직접적인 영향을 미친다고 알려져 있다. 연료전지 시스템의 경우 연료전지 양극(Anode)에 연료로 공급되는 수소의 당량비를 약 1.2-1.5로 고정하여 공급하기 때문에 버려지는 AOG(Anode Off Gas)에는 다량의 수소가 포함되어 있다. 이와 같은 1 kW급 연료전지에서는 시스템 효율을 향상하기 위하여 버려지는 AOG를 개질기 버너의 연료로 재순환하여 효율을 향상시키고 있다. 따라서 안정적인 개질반응을 위하여 개질온도의 정밀조정 및 안정적인 연소가 가능하고 NG 및 AOG를 연료로 사용가능한 개질기용 버너의 개발이 매우 필요하다[7-9].

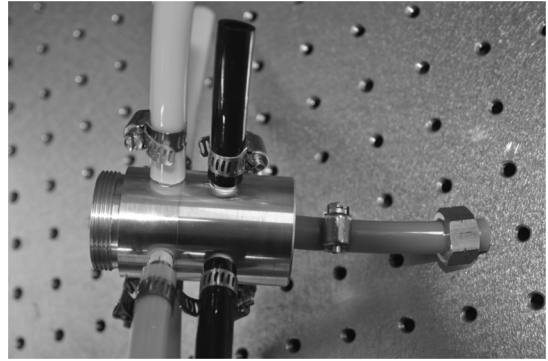
본 연구에서는 1 kW급 가정용 고분자 전해질 연료전지 시스템에 적용이 가능한 저공해 고효율 예혼합 연소시스템에 대한 연구를 진행하기 위하여 perforated 세라믹 타일, orifice 형식의 공기/연료 혼합장치, baffle plate를 적용하여 개질기용 버너를 구성하였다.

구성된 개질기용 버너의 실험을 통하여 당량비, 열용량 및 연료변화에 따른 화염패턴, 화염안정성 및 배기가스 배출특성을 분석하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 연료/공기 혼합장치

1 kW급 개질기용 예혼합 버너의 연료/공기 혼합장

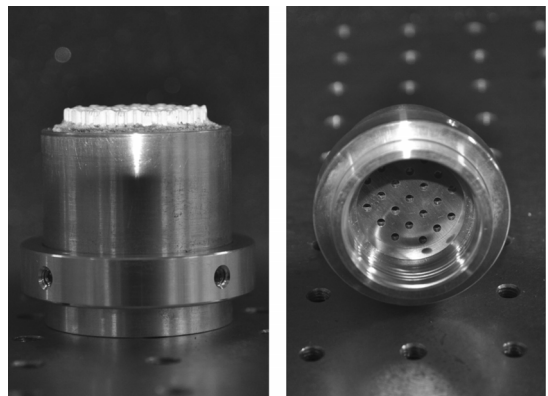
**Fig. 1.** Photography of fuel mixture and air mixer.

치는 안정적인 예혼합가스를 형성하는데 매우 중요한 예혼합 버너의 구성품이다. 공급되는 NG, AOG 및 공기의 안정적인 예혼합가스의 형성을 위하여 3차원 수치해석 프로그램인 Fluent를 사용하여 orifice 형상의 연료/공기 혼합장치를 설계하였다. 수치해석을 통하여 설계 및 제작된 연료/공기 혼합장치를 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구에서 혼합장치의 수치해석 결과는 생략하고 주로 실험 장치를 기술하고자 한다.

수치해석결과 공급되는 NG 및 AOG의 안정적인 예혼합을 위하여 각 연료를 4개의 입구에서 공급하고 공기의 경우 1개의 입구를 통하여 공급하는 구조가 보다 양호한 연료공기혼합이 가능함을 확인하였고 이를 통해 가공된 공기/연료 혼합장치의 길이 및 최대 직경은 각각 50 mm와 28 mm로 제작되었다.

### 2.2. Perforated 세라믹 타일과 Baffle plate

Fig. 2에는 본 연구에 사용된 perforated 세라믹 타일과 baffle plate의 조립품을 나타내었다. 이 baffle plate는 공급되는 연료/공기 예혼합가스의 유속분포를 일정하게 형성할 수 있도록 구성하여 설치하였다. baffle plate의 경우 baffle plate를 통과하여 공급되는 예혼합가스의 유동안정화 및 적절한 압력강하를 통

**Fig. 2.** Perforated ceramic tile and baffle plate assembly.

하여 안정적인 예혼합화염의 형성에 있어 매우 중요한 설계인자이다. 본 실험에 적용된 baffle plate는 직경과 두께가 각각 32 mm, 3 mm인 알루미늄 원판에 2.2 mm의 구멍이 일정한 패턴으로 가공하여 제작하였다. 또한 Fig. 2에 나타나 있는 perforated 세라믹 타일은 직경 30 mm, 두께 12.7 mm이고 1.2 mm의 구멍이 일정한 패턴으로 형성되어 있는 상용제품을 사용하여 구성하였다.

### 2.3. 실험장비의 구성

본 실험에 사용된 AOG는 수소, 이산화탄소, 메탄, 질소로 구성되어 있고 각각의 성분비율은 Table 2와 같고 저위 발열량은 31.4 kcal/mol이다. 본 AOG의 성분비율은 1 kW급 연료전지시스템의 실험에서 발생하는 실제 AOG의 혼합비율을 적용하여 사용하였다[10]. 실험을 진행하기 위하여 사용된 연료는 NG와 AOG이며 용량변화에 따른 실험조건은 Table 3과 같다. 연료전지시스템의 출력은 0.5 kW와 1.0 kW로 설정하여 실험조건을 설정하였다. 연료전지 시스템의

**Table 2.** Formation of anode off gas

H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
47.4%	40.0%	2.1%	10.5%

**Table 3.** Variation of flow rate (L/min) at fuel cell electric output (kW)

Mode	NG Mode		AOG Mode	
	0.5 kW	1.0 kW	0.5 kW	1.0 kW
LNG (L/min)	1.00	2.00	0.33	0.66
AOG (L/min)	-	-	4.75	9.50

초기 시동 mode에서는 NG만을 단독으로 사용하는 NG mode와 정상운전모드인 AOG mode로 구분하여 실험조건을 구성하였다.

1 kW급 개질기용 연소시스템의 실험을 진행하기 위하여 Fig. 3과 같이 실험 장치를 구성하였다. 연소시스템의 실험을 위하여 공기, NG, AOG를 사용하였고 각각의 가스는 압력조절기를 통하여 실험에 적합한 압력으로 감압하여 질량유량계(Mass Flow Meter, MKS)에 공급하였다. 실험에 사용된 질량유량계는 MKS사의 질량유량계 컨트롤러를 사용하여 당량비 및 발열량을 변경하면서 실험을 진행하였다.

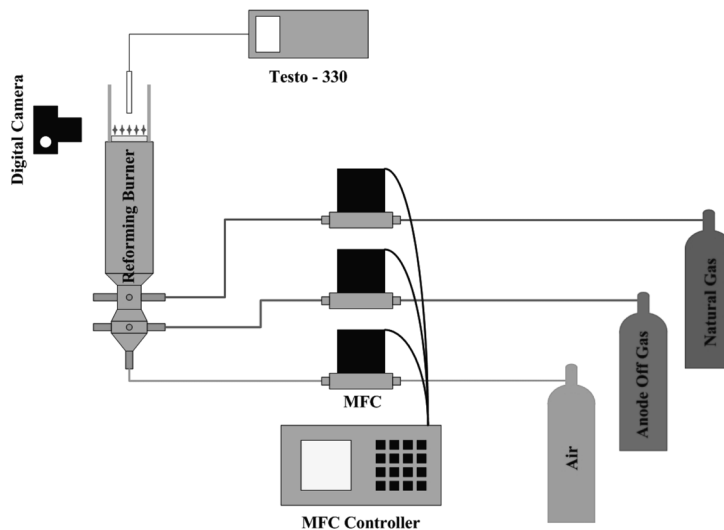
1 kW급 개질기용 예혼합버너의 배기가스의 분석을 위하여 CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>2</sub>의 측정이 가능한 Testo-330 배기가스 분석기와 Testo Easyheat Software를 사용하여 배기가스 data를 1초 간격으로 실시간으로 수집하여 분석하였다.

적용되는 열용량, 당량비 및 사용연료의 변화가 1 kW급 개질기용 예혼합 버너의 화염에 미치는 영향을 분석하기 위하여 디지털 카메라(Nikon, D-90)를 사용하여 연소화염의 거동을 동시에 관찰하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 메탄을 적용한 연소실험

개발된 1 kW급 개질기용 예혼합 버너에서 발생하는 연소특성 및 안정성을 분석하기 위하여 NG의 주 성분인 메탄을 사용하여 연소실험을 진행하였고 당량비 변화에 따른 연소화염의 변화를 Fig. 4에 비교하였다.



**Fig. 3.** Schematics of combustion experimental apparatus.

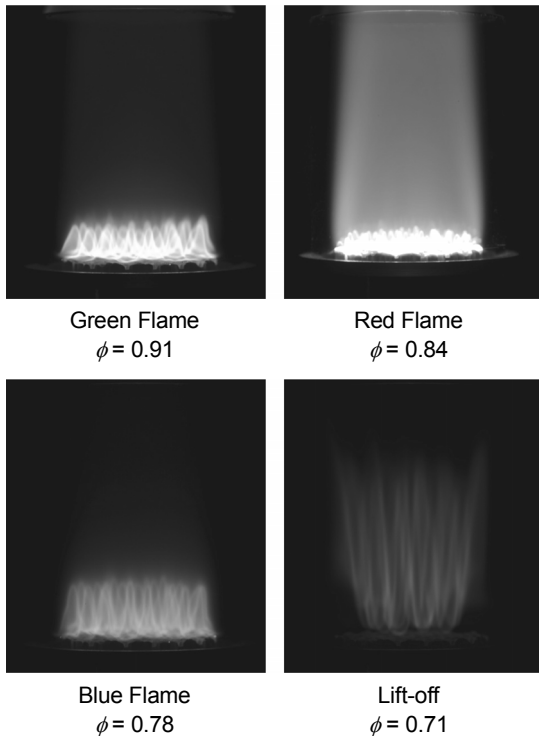


Fig. 4. Methane combustion at different equivalence ratio.

공급되는 메탄의 유량을 2 L/min으로 고정하여 공급하였고 질량유량계를 통하여 공급되는 공기의 유량을 변경하여 당량비를 조절하였다. Fig. 4의 연소화염을 살펴보면 당량비 조건을 공기유량 변화를 통하여 고당량비에서 저당량비로 변화하면 연소화염이 green flame → red flame → blue flame → lift-off로 변화됨을 확인하였다.

Fig. 4의 각각의 연소화염을 자세히 살펴보면 green flame의 경우 당량비가 높은 상태에서 화염이 perforated 세라믹 타일의 구멍위에 부착되면서 화염면이 연료 과잉상태에서 나타나는 여기된 탄소에 의해 녹색을 띠는 표면화염이 생성됨을 관찰할 수 있었다. green flame에서 공급되는 공기의 유량을 천천히 증가시키면 red flame이 형성된다. red flame이 형성되는 원인은 연소화염이 perforated 세라믹 타일 표면에 붙어 적열광을 내는 전형적인 복사모드가 형성되어 생성된다고 판단된다. red flame 형성 조건에서 조금 더 희박한 당량비로 변화되도록 공기유량을 증가시키면 표면화염이 perforated 세라믹 타일의 표면을 벗어나 염공 바로 윗부분에 형성되는 blue flame이 생성됨을 확인하였다. blue flame조건에서 당량비가 공기의 공급 유량을 조금더 증가시키면 연소화염이 perforated 세라믹 표면에서 떨어져 연소화염이 불안정해지는 lift-off가 발생하는 것을 확인하였다[11].

### 3.2. NG 및 AOG를 사용한 연소실험

1 kW급 가정용 고분자 전해질 연료전지 시스템에 적용되는 개질기용 버너의 경우 연료전지 시스템의 작동 초기에는 연료전지 양극에서 배출되는 AOG의 배출량이 매우 작아 NG를 개질기용 버너의 연료로 사용하여 보다 많은 열량을 안정적으로 공급함으로써 개질기의 개질반응이 안정적으로 일어날 수 있도록 열량을 공급한다. 개질에 필요한 열량을 개질기용 버너로부터 충분히 공급받고 연료전지 시스템이 정상작동하면 연료전지 양극에서 배출되는 AOG를 개질기용 버너에 공급하여 개질과정에 필요한 에너지원으로 사용된다. 따라서 개질기용 연소기의 경우 NG mode와 AOG mode에서 안정적인 연소화염의 형성 및 안정성확보가 필수적인 요소라 판단하였다.

이러한 개질기용 버너의 가동조건을 분석하기 위하여 부분부하 및 전부하조건을 나타내는 Turn Down Ratio를 2 : 1로 적용하여 NG 및 AOG를 연료로 사용하여 연소실험을 진행하였고 실험결과를 Fig. 5에 비교하였다. 연료종류 및 발열량 변화에 따른 연소화염을 비교한 Fig. 5를 살펴보면 모든 조건에서 안정적인 청색화염이 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 0.5 kW 모드에서 NG와 AOG를 연료로 사용한 실험결과를 살펴보면 NG를 적용한 실험에서 연소화염의 밝기가 AOG를 연료로 사용한 경우에 비하여 밝게 형성됨을 확인할 수 있었다. 이러한 원인은 AOG의 경우 연료의 주성분이 수소로 구성되어 있어 연소화염의 밝기가 NG에 비하여 흐리게 형성되었다고 판단된다. 동일조건에서 발생하는 연소화염의 길이를 비교하면 AOG에 비하여 NG의 연소화염의 길이가 길게 발생됨을 확인할 수 있었다. 이러한 현상을 분

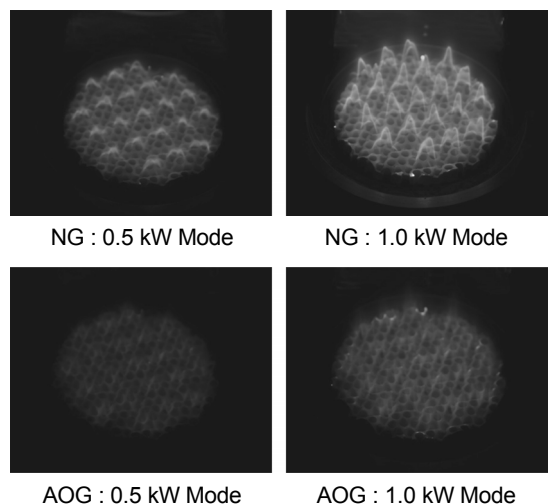


Fig. 5. Flame patterns with different heating value and fuel.

**Table. 4** Burning velocity at different fuel and equivalence ratio

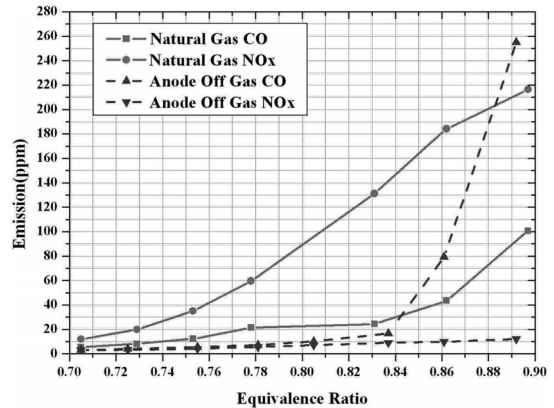
Fuel		NG	AOG
Velocity (cm/s)	$\phi = 0.9$	36.08	41.84
	$\phi = 1.0$	40.29	48.16

석하기 위하여 Chemkin을 사용하여 NG 및 AOG의 연소속도를 수치해석 하였고 결과를 Table 4에 비교하였다.

연료종류 및 당량비에 따른 연소속도를 비교한 Table 4를 살펴보면 동일 당량비 조건에서 AOG의 연소속도가 NG에 비하여 빠른 것을 확인할 수 있었다. AOG의 연소속도가 NG에 비하여 빠르게 발생되는 원인은 AOG의 주성분이 수소로 구성되어 있어 발생된다고 판단된다. 따라서 연소속도가 NG에 비하여 빠른 AOG의 경우 동일 열용량 및 당량비 조건에서 연소화염의 길이가 NG에 비하여 짧게 나타난다고 판단된다. 또한 동일연료에서 열용량을 0.5 kW에서 1.0 kW로 증가하게 되면 연소화염의 길이가 증가되는 현상을 Fig. 5에서 확인할 수 있었다. 이러한 원인은 열용량이 증가되면서 공급되는 예혼합가스의 유량이 증가함에 따라 perforated 세라믹 타일을 통과하는 유속이 증가하기 때문이라고 판단된다.

### 3.3. 개질기용 버너의 배기가스 측정

연료종류 및 당량비 변화에 따른 CO 및 NOx의 배출특성을 1.0 kW 열용량 조건에서 측정하여 그 결과를 Fig. 6에 비교하였다. Fig. 6에 비교된 당량비 변화에 따른 CO 및 NOx의 배출특성을 살펴보면 AOG mode를 사용하여 배기가스를 측정한 결과 당량비 0.705-0.837 영역에서는 CO의 배출량이 50 ppm 이하로 배출됨을 확인할 수 있었다. 또한 NOx의 경우 실험에 사용된 당량비 영역인 0.705-0.892영역에서 모두 50 ppm 이하로 배출됨을 확인할 수 있었다.

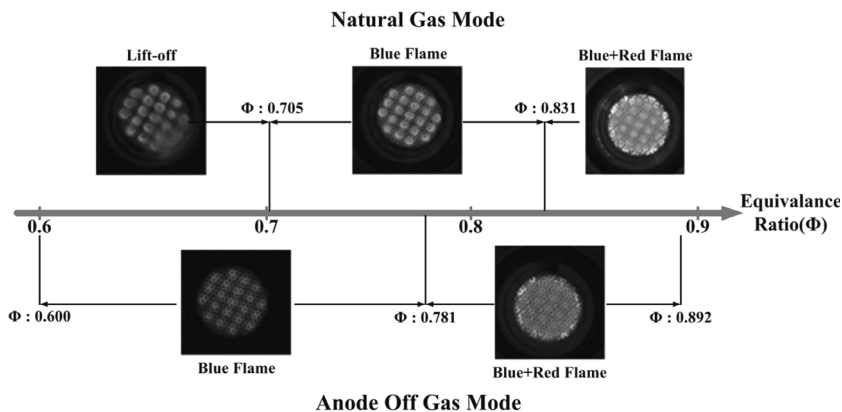


**Fig. 6.** Comparison of CO and NOx emission at different fuel and equivalence ratio at 1 kW.

NG mode의 CO의 배출량의 경우 당량비 0.705-0.862 영역에서 50 ppm 이하로 배출됨을 확인할 수 있었다. 하지만 NOx의 경우 당량비 0.705-0.753 영역에서만 50 ppm 이하로 배출됨을 확인하였다.

### 3.4. 개질기용 버너의 안정성분석

배기가스 배출특성 비교에 이어 당량비 변화에 따른 연소화염의 비교를 통하여 1 kW급 개질기용 버너의 연소안정성을 비교하였고 그 결과를 Fig. 7에 비교하였다. Fig. 7을 살펴보면 NG mode의 경우 당량비 0.705 이하에서는 lift-off가 발생됨을 확인할 수 있었다. 또한 당량비 0.705-0.831 영역에서 blue flame, 당량비 0.831 이상 영역에서는 perforated 세라믹 타일의 중앙부분은 blue flame이 발생되고 외곽부분은 red flame이 발생되는 화염이 존재하였다. AOG mode의 경우 실험을 진행한 전 영역에서 lift-off가 발생되지 않았으며 당량비 0.781까지는 blue flame이 형성되었고 당량비 0.781 이상에서는 NG와 동일하게 blue flame과 red flame이 동시에 발생하는 연소화염이 발



**Fig. 7.** Comparison of flame patterns at different mixture and equivalence ratio.

생되었다. AOG mode에서 lift-off가 발생되지 않은 원인은 Table 4에 비교했던 높은 연소속도의 영향이라 판단된다.

#### 4. 결론

perforated 세라믹 타일, baffle plate, orifice 연료/공기 혼합장치를 활용하여 구성된 1 kW급 개질기용 버너에 메탄, NG, AOG를 연료로 적용하여 연소실험을 진행하였고 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 1 kW급 개질기용 예혼합 버너의 실험을 통하여 메탄, NG, AOG의 연료변화 및 당량비 변화에 따른 실험을 진행하여 안정화된 예혼합 연소화염을 형성할 수 있음을 확인하였다.

2) 1 kW급 개질기용 연소시스템의 메탄을 연료로 사용한 결과 당량비가 감소됨에 따라 연소화염의 형상이 green flame → red flame → blue flame → lift-off로 변화되는 예혼합 화염의 특징을 확인하였다.

3) 배기가스 측정 결과 AOG Mode의 경우 CO 및 NOx의 배출량이 각각 당량비 0.705-0.837 영역과 당량비 0.705-0.892영역에서 50 ppm 이하로 배출되었고 NG Mode의 경우 CO 및 NOx의 배출량이 각각 당량비 0.705-0.862와 0.705-0.753영역에서 50 ppm 이하로 배출됨을 확인하였다.

4) 실험에 적용한 당량비 영역에서 NG 및 AOG연소과정에서 blue flame, blue + red flame이 각각 발생되었다. 하지만 NG의 실험 조건에서 발생되던 lift-off의 경우 AOG에서는 빠른 연소속도로 인하여 발생하지 않았다.

#### 후 기

이 논문은 인천대학교 2009년도 자체연구비 지원에 의하여 연구되었음.

#### 참고문헌

- [1] P. H. Lee, S. A. Cho, S. S. Han and S. S. Hwang, "Performance Characteristics of Proton Exchange Membrane Fuel Cell(PEMFC) with Interdigitated Flow Channel", Int'l. J. Automotive Technology, 2007, Vol. 8, pp. 761-769.
- [2] S. A. Cho, P. H. Lee, S. S. Han and S. S. Hwang, "Heat transport characteristics of flow fields in proton exchange membrane fuel cells", J. of Power Sources, 2008, Vol. 178, pp. 692-698.
- [3] P. H. Lee and S. S. Hwang, "Performance Characteristics of a PEM Fuel Cell with Parallel Flow Channels at Different Cathode Relative Humidity Levels", 2009, Sensors, Vol. 9, pp. 9104-9121.
- [4] E. Caló, A. Giannini, G. Monteleone, "Small stationary reformers for H<sub>2</sub> production from hydrocarbons", Int'l. J. Hydrogen Energy, 2010, Vol. 35, pp. 9828-9835
- [5] H. Y. Tang, P. Erickson, H. C. Yoon, C. H. Liao, "Comparison of steam and autothermal reforming of methanol using a packed-bed low-cost copper catalyst", Int'l. J. Hydrogen Energy, 2009, Vol.34, pp. 7656-7665.
- [6] M. Toledo, V. Bubnovich, A. Saveliev and L. Kennedy, "Hydrogen production in ultrarich combustion of hydrocarbon fuels in porous media", Int'l. J. Hydrogen Energy, 2009, Vol. 34, pp. 1818-1827
- [7] O'Hayre, R, Cha, S. W, Collolla, W., and Prinz, F. B. "Fuel cell fundamentals", John Wiley & Sons, 2006
- [8] Hoogers, G, "Fuel Cell Technology Handbook", CRC Press, 2002.
- [9] James Larminie and Adrew Dicks, "Fuel Cell System Explained", John Wiley & Sons, 2003.
- [10] 한국가스공사, "수소제조장치용 버너의 연소특성 연구", 대학협력 최종연구보고서, 2008
- [11] S. W. Yang and S. S. Hwang, "Flame Pattern and Stability Characteristics in Perforated Cordierite Burner", J. of the Korean Soc. of Combustion, Vol. 10, No. 1, pp. 7-12, 2005.