

플래시 상평형 방법에 의한 고압 액적 기화 모델

이강원* · 윤웅섭** (연세대)

Modeling of High Pressure Droplet Vaporization with Flash Phase Equilibrium Calculation

Kang-Won Lee* and Woong-Sup Yoon**

ABSTRACT

Unsteady vaporization of a droplet quiescent in a high pressure environment are studied with emphasis placed on the modeling of equilibrium at vapor-liquid interface. Complete set of conservation equations for liquid and gas phases is numerically time integrated. Vapor-liquid interfacial thermodynamics are solved by flash equilibrium calculation method. The model was properly validated with experiment and the improvement in the solution accuracy was made. Vaporization of n-pentane fuel droplet in nitrogen background gas is examined. Effects of ambient gas solubility, property variation, transient diffusion, and multicomponent transport on the droplet vaporization are investigated systematically. High-pressure effects on the droplet vaporization is examined and discussed.

1. 서론

디젤 엔진이나 액체로켓, 가스터빈 등과 같이 분무연소를 사용하는 연소기에서는 작동 압력이 액체 연료의 임계점을 넘는 경우가 많다. 여기서 압력의 증가는 열역학 물성치의 급격한 변화를 가져오고 기상과 액상의 구분이 없으며, 임계점 이상에서는 단일상이 되게 된다. 연소환경이 임계점에 접근함에 따라 기화열과 표면장력의 점진적인 감소가 발생하며 임계점을 지나면서 그 값이 0이 된다. 따라서 고압 하에서의 액적의 기화와 연소에는 상변화와 더불어 매우 다른 확산과정이 발생하게 된다. 이전의 많은 해석적인 연구들에서는

준정상, 이상기체 거동, 가스의 비용해성 등의 단순화를 위한 가정들이 도입되었다. [1-3] 그러나 근래의 연구결과에 따르면 고압에서의 액적의 연소는 천이적이고, D^2 법칙에 지배되지 않으며, 실제기체의 효과가 충실히 고려되어야 함을 보이고 있다. [4,5] 최근에는 수치적 방법의 비약적 발전에 따라 최소의 가정으로 초 임계상태에서의 액적의 기화와 연소현상을 수치적으로 모델링할 수 있게 되었다. [6-8] Hsieh 등은 임계점 부근에서의 다조성 액적의 기화를 해석하기 위한 포괄적 모델을 시도하였다. [6] Shuen 등은 Hsieh의 모델을 확장하여 아, 초임계 상태에서의 기화와 연소의 메카니즘을 수치적으로 연구하였다. [7] Daou 등은 8종과 37가지의 화학반응을 포함한 화학을 사

* 연세대학교 기계공학과 대학원 (Yonsei University, Graduate School Dept. of Mechanical Eng.)

** 연세대학교 기계공학과 (Yonsei University, Dept. of Mechanical Eng.)

용하여 액체산소 액적의 초임계 연소를 계산하였다. [8] 전체적으로 액적의 연소를 보다 상세히 모사하였으나, 높은 압력에서의 반응메커니즘을 낮은 압력에서의 화학반응계산에 사용하였다는 단점이 있다.

본 연구에서는 기-액상을 별도로 취급하고, 많은 가정들이 배제된 앞서의 연구[6, 7] 들을 바탕으로 고압 액적 기화의 포괄적인 모델링을 시도하였다. 기상과 액상의 과정들은 고압 환경에서의 구대칭형 액적의 기화를 대상으로 수식화 되었고, 기-액상의 상경계 면에서의 열역학적 상태량들은 플래시 상평형 방법을 사용하여 구하였다. [9, 10] 기상의 비이상성, 가스의 용해성, 액상과 기상의 평형과 같은 고압효과는 다조성 혼합물의 혼합법칙과 더불어 Soave-Redlich-Kwong 상태방정식을 사용하여 구하였다.

2. 지배방정식 및 경계조건

온도와 압력이 모두 초임계 상태인 분위기 가스로 분사된 액적은 시간의 경과에 따라 아임계 상태에서 초임계 상태로 천이하는데, 이는 액적이 주위 가스로부터 열을 전달 받아 표면으로부터 온도가 임계값을 넘어서기 때문이다. [6, 7] 이와 같은 일련의 물리적 과정들을 정확히 모사하려면, 두 영역을 개별적으로 다루어야 하며, 이 두 영역은 액상과 기상의 평형과 총 질량 및 개별 화학종 질량의 보존, 에너지의 보존을 이용하여 액적 표면에서 물리적 연속성을 만족시킨다. 액적의 기화에 따라 액적의 반경은 감소되므로 경계면을 포함한 이동격자계를 사용하였다. [11]

지배방정식은 기, 액상 질량, 운동량, 총에너지의 보존방정식과 기-액 경계면에서의 열역학적 처리를 포함한다. [6] 여기서는 대류가 배제된 고압환경 하에서 정지된 액적을 대상으로 하므로 질량과 열 전달은 구대칭 형태로 이루어진다. 강제대류효과, 중력, 점성 소산, 복사 열전달은 배제되었다. 열역학적 상평형은 액적 표면에서 이루어지고, 주위 가스의 압력은 전 과정동안 일정한 것으로 가정되었으며, Soret과 Dufour효과도 무시되었다. 식 (1)에 연속, 운동량, 에너지, 화학종 질량 보존 방정식을 벡터 형태로 나타내었다.

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{\partial E}{\partial r} - \frac{\partial E_v}{\partial r} - u_s \frac{\partial Q}{\partial r} = S \quad (1)$$

$$Q = \begin{bmatrix} \rho \\ \rho u_r \\ \rho e \\ \rho Y_i \end{bmatrix}, E = \begin{bmatrix} \rho u_r \\ \rho u_r^2 + p \\ (\rho e + p)u_r \\ \rho u_r Y_i \end{bmatrix}, E_v = \begin{bmatrix} 0 \\ \tau_{rr} \\ -q_r \\ -q_{m,i} \end{bmatrix}, S = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2)$$

경계면과 체적에서의 적분은 액적을 중심으로 하는 유한 구를 검사체적으로 하여 수행한다. 물리적 변수인 ρ , u_r , u_s , p 와 Y_i 는 각각 밀도, 반경방향 속도, 격자 속도, 압력, i 화학종의 질량분율을 의미한다. τ_{rr} , q_r , $q_{m,i}$ 와 e_v 의 정의는 참고문헌 6에서의 정의와 동일하다.

액적 중심과 액적으로부터 무한히 떨어져 있는 위치에서는 밀도, 압력, 온도, 질량분율의 구배는 0으로 쉽게 주어질 수 있으나, 액적표면에서의 경계조건은 매우 복잡하다. 본 연구에서는 이 표면에서 평형상태가 이루어져 있다고 가정한다. 각 상의 물리적인 상태량들은 경계면에서 연결되며, 열역학적 상평형과 질량과 에너지의 연속 조건을 사용하여 표현한다. [6] 다음의 방정식 (3)과 (4)는 각각 질량과 에너지의 연속성을 나타낸다. 이 방정식들에서 경계면에서의 온도와 밀도의 구배는 기화율과 밀접하게 연관되어 있음을 알 수 있다. 기화율 (\dot{m})은 질량유속 방정식 (3), 또는 에너지 유속 방정식 (4)로부터 얻을 수 있는데, 물리적으로 방정식 (3)과 (4)로부터 계산되는 기화율은 연속상태를 만족시키기 위해 동일해야 하며, 이 조건에서 액상과 기상의 경계면이 정의됨을 알 수 있다.

$$\left[\dot{m}_i^* Y_i - \rho D_{im} \frac{\partial Y_i}{\partial r} \right]_{r=r_s} = \left[\dot{m}_i^* Y_i - \rho D_{im} \frac{\partial Y_i}{\partial r} \right]_{r=r_s} \quad (3)$$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_s} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=r_s} + \sum_{i=1}^N \left[\dot{m}_i^* Y_i - \rho D_{im} \frac{\partial Y_i}{\partial r} \right]_{r=r_s} \Delta h_{i,j} \quad (4)$$

3. 열역학적 모델링

본 연구에서 모든 열역학적 물성치는 Soave Redlich Kwong 방정식으로부터 유도된다 [13]. 기-액 경계면에서의 상평형은 임계상태가 발생하기 전의 액적표면 거동을 확인하는데 결정적 역할을 한다. 계산과정은 대개 두 단계로 이루어진다. 첫번째로 적절한 상태방정식을 사용하여 기상과 액상의 퓨개시티를 계산한다. 두 번째 단계는 각 상에 포함된 각 화학종의 퓨개시티가 같게 되는 열역학적 평형상태를 결정하는 것이다. 액상과

기상의 여러 성분의 평형은 열적, 기계적, 화학적 평형을 만족하면 이루어진다 ($T_L = T_V$, $p_L = p_V$, $f_{iL} = f_{iV}$). 여기서 아랫 첨자 V 와 L은 기상과 액상을 나타내고, f_i 는 각 화학종의 퓨게시티를 나타낸다. 고압에서의 상평형 모델을 위해서는 확산과정에 참여하는 모든 화학종의 용해성이 고려되어야 하나, 여기에는 매우 복잡한 상평형의 모델이 필요하게 된다. 따라서 문제의 단순화를 위하여 산소, 이산화탄소, 물과 같이 용해성에 의한 기여도가 적은 경우는 액적에 용해되지 않는다고 가정한다. 이에 따라 액상과 기상에서 기화하는 그리고 주위가스 중, 그리하여 전체 시스템은 n-펜탄과 질소의 두 가지 시스템으로 가정한다. 액적표면 경계면에서 각 조성들에 의한 혼합물의 상평형 상태를 결정하는 데는 연속적인 플래쉬 평형기화 방법이 사용되었다.[9] 분리와 혼합공정에서의 해석을 위해서는 각 상의 평형을 구하여야 하고 최종 혼합물에서의 평형조성의 구성은 평형율(equilibrium ratio) K를 사용하여 나타낼 수 있다. 여기서 상평형을 위한 플래쉬방정식은 전체적 그리고 각 조성물의 상평형 조건으로부터 얻을 수 있다. 등은 플래쉬 계산법에서는 Rachford-Rice [14]에 의한 시행착오법을 사용하는데 $\sum_i (x_i - y_i) = 0$ 과 같은 질량보존식을 제한조건으로 다음의 식이 만족되면 평형상태가 된다. [9]

$$f(L) = \sum_i \frac{z_i(1-K_i)}{K_i + L(1-K_i)} = 0 \quad (5)$$

여기서 x_i , y_i , 와 z_i 는 i 화학종 각상의 몰분율, K_i 는 i 성분의 평형율, L^* 는 액상의 몰분율, 나타낸다. 이와 같은 열역학적으로 직관적인 접근의 예도 수학적으로 완전한 형태인 Newton-Raphson 반복법을 사용하기도 한다 [15].

고압 연소의 환경에서는 열역학적 상태량이 압력, 온도, 그리고 조성에 따라서 급격하게 변화하고 따라서 이것들은 매우 정밀하게 계산되어야 한다. 또한 열역학적 상태량은 일반적으로 불규칙적으로 변화되며, 임계점 부근에서는 온도와 압력 모두에 민감하다. 따라서 초임계 상태의 액적의 거동을 다루기 위해서 갖춰야 하는 전제조건은 그 시스템의 열역학적 상태량과 압축유체부터 회석된 기체까지 모든 유체의 열역학적 상태를 구성하는 성분을 포괄하는 상태량 계산 방법의 정립이다. 다성분 조합을 대상으로 하는 열역학적

상태량과 물질, 열전달을 정의하려면, 액체와 기체의 평형에서의 온도와 압력에 따른 각 조성물의 데이터를 취합하고, 혼합물의 상태량은 혼합법칙에 의해 계산한다. 본 연구에서의 열물리적 상태량 계산은 Takasaki [16]에 의한 압력확산 보정을 제외하고는 Hsieh et al 의 방법과 동일하다.

4. 고압 액적의 기화

이산화탄소, 혹은 질소가스 환경에서 고압된 하나의 n-pentane 액적의 기화를 새롭게 제시된 기액 상평형 (VLE: vapor-liquid equilibrium) 계산 방법에 의해 수치모사하였다.

본 연구에서의 열역학적 모델의 타당성을 검증하기 위하여 그림 1에서와 같이 n-pentane/이산화탄소 시스템에 대한 실험데이터[17]와 이전의 해석적 연구결과 [6]와 비교하였다. 여기서 두 가지 다른 온도에서의 n-pentane/이산화탄소 시스템 상평형에서의 각 상의 조성을 압력의 함수로 나타내었다. 여기서 이전의 해석적 연구결과[6]와 비해 모든 온도와 압력영역에서 실험결과와 매우 잘 일치하고 있는 것을 볼 수 있으며 정확도가 상당히 향상되었음을 확인 할 수 있다. 임계영역 근처에서의 다소간의 불일치가 발생하는 것을 볼 수 있는데, 이는 Vander Waals형의 모든 3차 상태방정식에 의해 발생하는 한계로 볼 수 있다. [18] n-pentane/질소 시스템에서 온도에 따른 상평형 상태에서의 각 상의 몰분율을 그림 2에 보이고 있다. 이전의 연구결과 등에서 일반적으로 p_r (reduced pressure) 나 T_r (reduced temperature) 의 증가에 따라 기상의 액상으로의 용해가 촉진되는 것으로 보고된 바 있다. 만일 p_r 만이 1.0 이상으로 증가되면 임계혼합특성은 온도에 따라 달라지게 되는데, 그림2에서와 같이 압력의 증가는 임계혼합온도를 낮게 함을 알 수 있다. 임계점 이하의 영역에서 액상에 용해되는 질소의 양은 매우 제한적이며, 온도의 상승에 따라 감소하고 액체의 비등점에서 용해되는 가스의 양은 0이 된다. 그러나 기체의 용해도는 p_r 이 1이 넘게 되면, 즉 고압환경에서는 온도의 상승에 따라서 증가하게 된다.

그림 3은 n-pentane/질소 시스템에서 n-pentane의 기화열의 변화를 보여준다. p_r 이 증가하면 기화열은 서서히 줄어들고 주어진 압력에서의 임계혼합점에 도달하면 마침내 0이 된다. 압

력에 따라 기화 엔탈피가 감소되면 기화가 수월하게 하며 따라서 액적의 수명이 줄어들게 된다.

제시된 압력영역에서 기화되는 액적의 표면온도의 천이를 그림4에 나타내었다. 초기의 급격한 온도 상승은 액적표면 근처에서의 높은 온도 구배에 의한 것이다. 모든 압력범위에서 액적표면온도는 가열시간 동안 급속히 상승하고, 액적의 비등온도에 가까워짐에 따라 상승 구배는 작아지게 된다. 액적의 기화는 완전히 천이적이며 전달된 열에너지가 모두 기화에 사용되는 (따라서 액적의 온도가 일정해지지는) Wet-bulb 상태는 도달되지 못함을 알 수 있다. 압력이 증가됨에 따라, 액적의 수명시간은 짧아지게 된다. 또한, 온도의 상승을 또한 압력의 증가에 따른 기화열의 감소에 따라 증가되게 된다. 고압에서는 물질의 확산계수가 감소하게 되며 이는 압력상승에 따라 기화율이 감소됨을 의미하는데, 기화열의 감소율에 따른 기화 촉진에 비하여 이 역할은 크지 않아 전체적으로 압력의 증가에 따라 기화율은 상승된다.

그림 5에 무차원된 액적표면적의 시간적 변화를 도시하고 있다. 임계혼합상태에 이르기 전에 액적의 기화율은 준정상 대류과정에 의해 지배되는 것으로 보이나, 압력의 상승에 따른 기화열의 감소로 기화는 점점 가속됨을 알 수 있다. 초기 액적가열시간 동안에는 액적온도의 상승에 따른 팽창효과(dilatation effect)로 인하여 액적감소율이 줄게 됨을 볼 수 있다. 액적표면에서 혼합물의 상태량들은 초기에는 저압에서의 천이적 열 및 물질전달과정을 나타내다가 시간이 경과함에 따라 강한 확산지배형 과정으로 바뀌게 된다. 이러한 변화는 액적표면이 혼합임계상태에 이룸에 따라 발생하며, 이 후에는 저압에서의 준정상적 확산경향은 없어지게 된다.

5. 결론

플래쉬 기-액 평형 계산을 이용한 고압 액적의 기화를 해석하였다. 모델은 실험과 적절히 검증되었으며 결과의 정확성과 계산의 경제성을 보였다. 액적기화 계산결과, 기체의 용해성은 임계 압력보다 큰 압력에서, 온도가 증가함에 따라 더욱 상승되고, 임계 혼합 온도와 압력에 따라 감소하는 증발열은 증발률의 점진적인 증가를 야기함을 확인하였다.

참고문헌

- [1] Godsave, G. A. E., *Fourth Symposium (International) on Combustion*, p. 818 (1953)
- [2] Spalding, D. B., *Some Fundamentals on Combustion*, Butterworths, London (1955)
- [3] Matlosz, R. L., Leipziger, S. and Torda, T. P., *Int. J. Heat Mass Transfer* 15: 831-852 (1972)
- [4] Manrique, J. A. and Borman, G. L., *Int. J. of Heat Mass Transfer* 12: 1081-1095 (1969)
- [5] Rosner, D. E., *AIAA J.* 5: 163-166 (1967)
- [6] Hsieh K. C., Shuen J. S., and Yang V., *Combust. Sci. Tech.* 76: 111-132 (1991)
- [7] Shuen, J. S., Yang, V. and Hsiao, C. C., *Combust. Flame* 89: 299-319 (1992)
- [8] Daou, J., Haldenwang, P. and Nicoli, C., *Combust. Flame* 101: 153-169 (1995)
- [9] King, C. J., *Separation Processes* (2nd ed) McGraw-Hill, New York, 1980, p. 64-80
- [10] Sandler, S. I., *Chemical and Engineering Thermodynamics*, (2nd ed) Wiley, New York, 1989, p. 416-428
- [11] Yang, V., Lin, N. N., and Shuen, J. S., *Combust. Sci. Tech.* 97: 247-270 (1994)
- [12] Soave, G., *Chem. Eng. Sci.*, 27: 1197-1203 (1972)
- [13] Elliot, J. R., Lira, C. T., *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*, Prentice Hall PTR, New Jersey, 1999
- [14] Rachford, H. H. Jr., Rice, J. D., *J. Petrol. Tech.* 4, No. 10: Sec. 1, 19; Sec. 2, 3.(1952)
- [15] Lin, J.-C., Masters Thesis, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, (1989)
- [16] Takahashi, S., *J. Chem. Eng. (Japan)* 7: 417 (1974)
- [17] Withington, J. P., Ph.D. Thesis, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania (1992).
- [18] Poettmann, F. H., Katz, D. L., *Ind. Eng. Chem.* 37: 847 (1945)

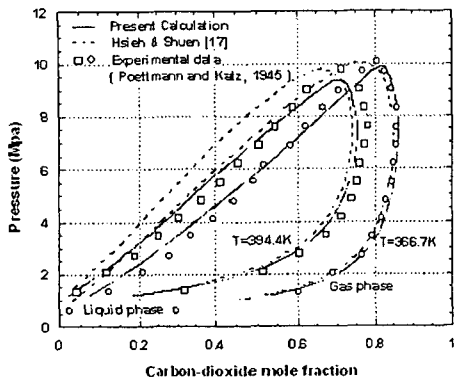


Fig. 1 Comparison of Calculated and Measured Results for High-Pressure Phase Equilibrium, n-Pentane/Carbon Dioxide System

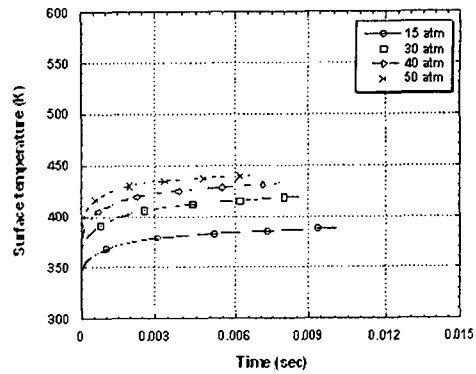


Fig. 4 Time Variations of Droplet Surface Temperature at Various Pressures, n-Pentane/Nitrogen System

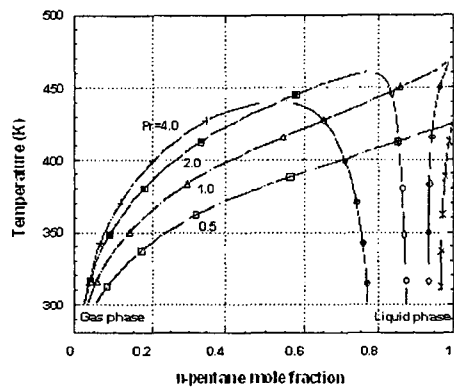


Fig. 2 Phase Equilibrium Calculation for n-Pentane/Nitrogen System

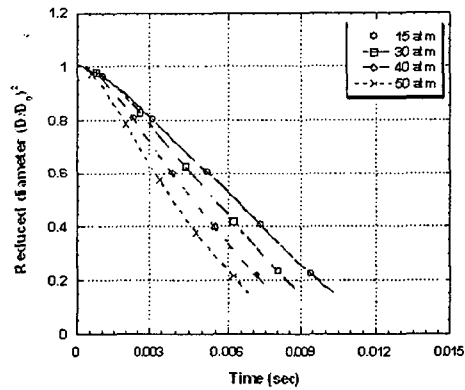


Fig. 5 Time Variations of the Square of Droplet Diameter at Various Pressure, n-Pentane/Nitrogen System

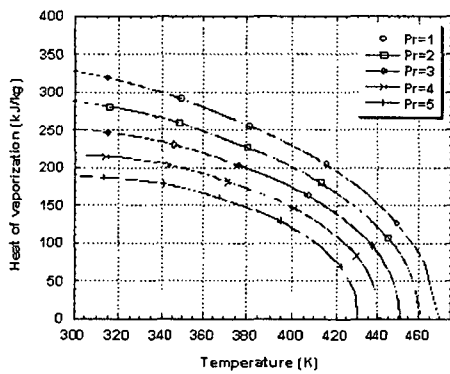


Fig. 3 Effect of Pressure on Latent Heat of Vaporization of n-Pentane in an Equilibrium Mixture of n-Pentane/Nitrogen