

고압 상태의 증발 특성 해석결과에 미치는 상태방정식의 영향

Sensitivity of EOS in Analyzing the High-Pressure Vaporization Characteristics

유 용욱*, 김 용모**
Y. W. You, Y. M. Kim

ABSTRACT

A comparison of predicted molar volume, vapor - liquid equilibrium, enthalpy of vaporization, droplet size history, and vaporization rates with several forms of equation of state has been made. The equation of state (EOS) investigated in this study includes the EOS given by Redlich - Kwong, the Soave - Redlich - Kwong, and the Peng - Robinson. Numerical results indicate that the Peng - Robinson EOS yields more accurate predictions of vapor - liquid equilibrium under a broader range of temperature and pressure conditions, especially at high pressures and near the critical point.

주요기술용어 : Droplet Vaporization(액적증발), Equation of State(상태방정식), Real Gas(실체기체)

1. 서론

액체연료를 사용하는 엔진에 있어서, 그 연소효율, 안정성 및 공해가스 형성에 지대한 영향을 미치는 연료액적의 증발 및 연소현상을 규명하기 위하여 많은 실험적, 수치적 연구들이 이루어져 왔다. 그 중에서 1984년 이전의 연구들은 Faeth^[1]와 Law^[2], Aggarwal. et al^[3] 등에 의해서 잘 정리되어 있다.

그 동안의 많은 연구^{[4][5]}에서 액상과 기상간의 상평형에 이상기체 모델은 부적절하다고 결론지었다. 이상기체 모델은 Lewis 가정과 Raoult 법칙에 의해 액적의 표면에서의 상평형을 결정짓게 된다. 이 가정은 낮은 압력 범위에서는 비교적 정확하다고 할 수는 있으나 압력이 임계상태 가까이 다가서면 많은 오차를 내포하게 된다. 이상기체 모델에서는 온도가

높음에도 불구하고 액적 표면에서의 연료 증기의 물분율을 낮게 예측한다. 따라서 이러한 영향으로 인해 액적증발 특성이 실제와는 많이 다르게 예측된다.

그러므로 이러한 오차를 줄이기 위해 실제 기체 모델을 사용하게 된다. 보통 실제 기체의 거동을 다루기 위해서 사용하는 상태방정식은 Redlich - Kwong 방정식, Soave - Redlich - Kwong 상태방정식, Peng - Robinson 상태방정식 등이 있다. 지금까지의 연구에서는 보통 상태방정식으로 Redlich - Kwong 방정식이나 수정된 Redlich - Kwong 방정식을 선택하였다. 하지만 Jia와 Gogos^[6]는 n-hexane, nitrogen에 대한 상평형 계산에서 Peng - Robinson 상태방정식이 넓은 온도, 압력영역에서 잘 예측함을 밝혔고, 임계점 근처에서 잘 맞는다고 했다.

* 한양대학교 대학원

** 한양대학교 기계공학과

하지만 상태방정식이 증발 과정의 해석 결과에 어떠한 영향을 미치는가에 대한 체계적인 연구는 거의 수행된 적이 없다. 따라서 본 연구에서는 Redlich - Kwong 상태방정식, Soave - Redlich - Kwong 상태방정식과 Peng - Robinson 상태방정식에 따른 밀도, 상평형, 증발 엔탈피의 결과들을 비교한 후, 실제 액적증발의 특성을 비교해보고자 한다.

2. 지배방정식

액적증발모형을 개발함에 있어서 본 연구에서 기본적으로 설정한 가정들은 다음과 같다. (1) 연료액적은 완전한 구의 연속체라고 가정한다. (2) 기체상태는 구대칭으로 해석하고 여기에 대류효과를 고려하기 위하여 막이론에 근거한 수정관계식을 사용한다. (3) 액체상태도 역시 구대칭으로 해석한다. (4) 기상 - 액상의 경계면은 상평형 조건에 의해서 계산한다. (5) 기체상태는 매순간마다 주어진 경계조건에 대해 정상상태의 구조로 조절되는 준정상기체상태로 가정한다. (6) 기체상태의 평균상태량을 계산하기 위해서는 1/3법칙을 적용하고, 액체상태의 경우 시간과 공간에 따라 변하는 상태량을 고려한다. (7) 주위의 압력은 일정하다고 가정한다. (8) 복사의 영향은 무시한다. (9) Dufour 효과나 점성소산은 무시한다.

2.1 기체상태 지배방정식

위의 가정들로부터, 기체상태는 다음의 지배방정식들로써 서술될 수 있다.

질량보존방정식:

$$\frac{d}{dr}(r^2 \rho v_r) = 0 \quad (1)$$

화학종 보존방정식:

$$\frac{d}{dr} \left\{ r^2 \left(\rho v_r Y_i - \rho D \frac{dY_i}{dr} \right) \right\} = 0 \quad (2)$$

에너지방정식:

$$\frac{d}{dr} \left\{ r^2 \left(\rho v_r C_p T - k \frac{dT}{dr} \right) \right\} = 0 \quad (3)$$

경계조건:

$$\begin{aligned} r = r_s ; T = T_s , Y_i = Y_{i,s} \\ r = \infty ; T = T_\infty , Y_i = Y_{i,\infty} \end{aligned} \quad (4)$$

화학종:

$$\sum_{i=1}^N Y_i = 1 \quad (5)$$

액적과 주위기체의 상대운동으로 인한 대류효과를 고려하기 위하여 본 연구에서는 "막이론(film theory)"을 도입하였다. 막이론에서는 액적표면과 기체유동사이의 열 및 질량전달이 일정한 두께 $\delta (= r_f - r_s)$ 를 갖는 가상의 막(film)내에 집중되어있다고 가정하는 것인데, 이 막의 두께는 전도나 확산과 같은 순수하게 분자운동에 의한 수송률이, 표면과 외부유동간의 대류에 의한 열 및 질량전달의 실제 강도를 나타내도록 정해주는 개념이다. 이 때, Prandtl 수와 Schmidt 수의 차가 큰 경우에는 열전달과 질량전달에 대해서 각각 다른 경계층 두께를 사용하게 된다.

막이론으로부터 액적을 둘러싸고 있는 막의 반지름은 열전달 및 질량전달의 경우 각각 아래와 같이 나타내어진다.

$$\begin{aligned} r_{f,T} &= r_s \text{Nu}_0 / (\text{Nu}_0 - 2) \\ r_{f,M} &= r_s \text{Sh}_0 / (\text{Sh}_0 - 2) \end{aligned} \quad (6)$$

여기서, r_s 는 액적의 반지름을, Nu_0 와 Sh_0 는 각각 Nusselt 수와 Sherwood 수로, 대류유동장내에 놓여있는 구에 대한 표준관계식으로부터 계산한다. 첨자 '0'는 증발이 없는 경우를 나타내는 것이다. 그러므로 Eq.(6)은 증발하는 액적의 막두께를 계산하기 위한 초기 근사값으로만 사용한다.

Stefan유동은 막의 두께를 증가시키므로 이 효과를 고려하기 위하여 "수정된" Nusselt 수와 Sherwood 수를 정의할 필요가 있다. 즉,

$$\begin{aligned} r_{f,T} &= r_s \text{Nu}^* / (\text{Nu}^* - 2) \\ r_{f,M} &= r_s \text{Sh}^* / (\text{Sh}^* - 2) \end{aligned} \quad (7)$$

이제 반지름 r_s 인 연료액적의 주위에 r_j 크기의 가상막이 있다고 가정하고, 막과 액적표면사이에 반지름 r 의 검사표면을 생각해보자. Eq.(1)을 적분하면,

$$r^2 \rho v_r = (r^2 \rho v_r)_s = \sum_i \dot{m}_i / 4\pi \quad (8)$$

또, Eq.(2)로부터

$$\begin{aligned} r^2 \left(\rho v_r Y_i - \rho D \frac{dY_i}{dr} \right) \\ = \left\{ r^2 \left(\rho v_r Y_i - \rho D \frac{dY_i}{dr} \right) \right\}_s = \frac{\dot{m}_i}{4\pi} \end{aligned} \quad (9)$$

여기서 단지 연료성분과 주위기체의 두 성분만을 고려하고 연료 외의 성분의 질량유동은 0이라고 한다면 Eq.(8)과 Eq.(9)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$r^2 \rho v_r = (r^2 \rho v_r)_s = \dot{m}_F / 4\pi \quad (10)$$

$$\begin{aligned} r^2 \left(\rho v_r Y_F - \rho D \frac{dY_F}{dr} \right) \\ = \left\{ r^2 \left(\rho v_r Y_F - \rho D \frac{dY_F}{dr} \right) \right\}_s = \dot{m}_F / 4\pi \end{aligned} \quad (11)$$

여기서 \dot{m}_F 는 연료성분의 증발률을, Y_F 는 연료성분의 질량분율을 나타낸다. Eq.(11)을 액적표면에서 기체막까지 적분하면 다음의 증발률식을 얻을 수 있다.

$$\dot{m}_F = 2\pi r_s \rho_g D_g \text{Sh}^* \ln(1 + B_M) \quad (12)$$

여기서 첨자 's'는 액적의 표면을 나타내고, 'g'는 기체막에서 계산된 값이라는 것을 나타낸다. 또, Eq.(3)을 적분하여 다른 하나의 증발률식을 얻을 수 있다.

$$\dot{m}_F = 2\pi r_s \frac{k_g}{C_M} \text{Nu}^* \ln(1 + B_T) \quad (13)$$

여기서, B_M , B_T 는 각각 Spalding의 질량전달수 및 열전달수로 다음과 같이 정의된다.

$$B_M = \frac{Y_{F_i} - Y_{F_\infty}}{1 - Y_{F_i}} \quad (14)$$

$$B_T = \frac{C_M(T_\infty - T_d)}{L(T_s) + Q_L/\dot{m}} \quad (15)$$

여기서 $L(T_s)$ 은 연료의 증발잠열을 나타내고, Q_L 은 액적 속으로 전달된 열로

$$Q_L = 4\pi r_s^2 \left(k \frac{dT}{dr} \right)_s \quad (16)$$

이다. Eq.(15)에서 $L^{eff} = L(T_s) + Q_L/\dot{m}$ 으로 유효증발잠열이라 한다.

Eq.(12)와 Eq.(13)의 두 식으로부터 Spalding의 질량전달수 B_M 과 열전달수 B_T 사이에 다음의 관계식이 성립함을 알 수 있다.

$$\begin{aligned} B_T &= (1 + B_M)^\phi - 1 \\ \text{where, } \phi &= \frac{C_{pr} \rho_g D_g \text{Sh}^*}{k_g \text{Nu}^*} \end{aligned} \quad (17)$$

본 연구에서는 증발이 없는 경우, 구형입자와 유동유체사이의 대류에 의한 열 및 질량전달에서의 Nusselt 수와 Sherwood 수를 Clift 등에 의한 다음 관계식으로부터 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{Nu}_o &= 1 + (1 + \text{RePr})^{1/3} f(\text{Re}) \\ \text{Sh}_o &= 1 + (1 + \text{ReSc})^{1/3} f(\text{Re}) \end{aligned} \quad (18)$$

$$f(\text{Re}) = \max\{1, \text{Re}^{0.077}\}, \quad (1 < \text{Re} < 400) \quad (19)$$

여기서 계산에 사용된 열역학적 및 물리적 상태량들은 1/3법칙을 따라 막에서의 기준온도

및 농도에서 계산된 값을 사용하나, Reynolds 수에 사용되는 밀도만은 자유유동조건에서 계산한다.

강제대류나 자연대류가 없을 경우라 하더라도 증발하는 액적의 경우는 반지름방향의 유동이 항상 존재하게 된다. 막이론의 입장에서 보면 이러한 Stefan유동은 막의 두께를 증가시키는 역할을 한다. Sirignano^[7]는 이러한 막두께의 변화가 Reynolds수나 Prandtl 혹은 Schmidt 수의 함수라기보다는 Spalding전달수 B에 더 큰 영향을 받는다고 하였다. 즉,

$$\delta_M/\delta_M = F(B_M) ; \quad \delta_T/\delta_T = F(B_T) \quad (20)$$

여기서,

$$F(B) = (1+B)^{0.7} \frac{\ln(1+B)}{B} \quad (21)$$

이에 Eq.(6)을 Eq.(7)로 나누고, Eq.(20), Eq.(21)을 적용하면 다음과 같이 '수정된' Nusselt 수와 Sherwood 수를 계산할 수 있다.

$$\begin{aligned} Nu^* &= 2 + (Nu_0 - 2)/F(B_T) \\ Sh^* &= 2 + (Sh_0 - 2)/F(B_M) \end{aligned} \quad (22)$$

실제의 전달수를 이용한 증발률이 다음과 같이 표현된다는 것으로부터

$$\dot{m}_F = 2\pi r_s \rho_g D_g Sh B_M \quad (23)$$

이를 Eq.(12)과 비교하면 실제의 Sherwood 수와 수정된 값 사이에 다음 관계가 성립함을 알 수 있다.

$$Sh = Sh^* \frac{\ln(1+B_M)}{B_M} \quad (24)$$

Nusselt 수에 대해서도 B_M 을 B_T 로 대치하여 유사한 관계를 얻을 수 있다.

Eq.(17)과 Eq.(22)의 반복계산을 통해 수렴된 전달수로부터 실제의 Sherwood 수 및 Nusselt 수가 계산되면 액적의 증발률은 Eq.(23)으로부

터 얻을 수 있고, 또 기체상태에서 Stefan유동 및 대류효과를 포함하는, 액적표면으로의 열전달률을 다음 식으로 계산할 수 있다.

$$Q_g = 2\pi r_s k_g (T_\infty - T_s) Nu \quad (25)$$

액적표면에 전달된 열의 일부는 액적의 증발열로 사용되고 나머지는 액적내부로 전달되어 액적의 가열에 관여하게 되므로 다음과 같이 액적내부로의 열전달률을 계산할 수 있다.

$$Q_L = Q_g - \dot{m}_i \sum_{i=1}^N \epsilon_i h_{vap,i} \quad (26)$$

위 식에서 $h_{vap,i}$ 는 연료성분의 증발엔탈피이고 ϵ_i 는 다음과 같다.

$$\epsilon_i = \frac{\dot{m}_i}{\dot{m}_i} = \frac{(Y_i(1+B_M) - Y_{i,\infty})}{B_M} \quad (27)$$

2.2 액체상태 지배방정식

내부유동이 없는 경우 액적의 질량과 액적내부온도분포는 다음의 지배방정식으로 서술된다.

질량보존방정식:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{4}{3} \pi r_s^3 \rho_L \right) = - \dot{m}_F \quad (28)$$

에너지방정식:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a_L \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r} + \frac{1}{k} \frac{\partial k}{\partial r} \right) \frac{\partial T}{\partial r} \right] \quad (29)$$

화학종보존방정식:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Y_i}{\partial t} &= D_{AB} \left[\frac{\partial^2 Y_i}{\partial r^2} \right. \\ &+ \left. \left(\frac{2}{r} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial r} + \frac{1}{D_{AB}} \frac{\partial D_{AB}}{\partial r} \right) \frac{\partial Y_i}{\partial r} \right] \\ &- Y_i \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial t} \end{aligned} \quad (30)$$

초기조건 및 경계조건:

$$T(r, 0) = T_o(r) \quad (31)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{r=0} = 0, \quad \left(\frac{\partial Y_i}{\partial r}\right)_{r=0} = 0 \quad (32)$$

$$4\pi r_s^2(t) \left(k \frac{\partial T}{\partial r}\right)_{r=r_s(t)} = Q_L \quad (33)$$

액적은 밀도의 변화 및 증발의 결과 크기가 변화하므로 움직이는 경계조건 문제를 포함하고 있다. 다음의 무차원화된 변수를 사용하여 이를 고정경계층문제로 바꿀 수 있다.

$$\eta = \frac{r}{r_s(t)} \quad \zeta = \frac{r_s(t)}{r_{s,0}} \quad (34)$$

Eq.(29), Eq.(30)을 무차원화시키면 다음의 무차원화된 방정식을 얻을 수 있다.

$$\frac{r_s^2}{a} \zeta^2 \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial \eta^2} + \left(\frac{2}{\eta} + \frac{1}{k} \frac{\partial k}{\partial \eta} + \frac{r_s^2}{a} \eta \zeta \frac{\partial \zeta}{\partial t}\right) \frac{\partial T}{\partial \eta} \quad (35)$$

$$\begin{aligned} \frac{r_s^2}{a} D_{AB} \zeta^2 \frac{\partial Y_i}{\partial t} &= \frac{\partial^2 Y_i}{\partial \eta^2} \\ &+ \left(\frac{2}{\eta} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial \eta} + \frac{1}{D_{AB}} \frac{\partial D_{AB}}{\partial \eta} + \frac{r_s^2}{D_{AB}} \eta \zeta \frac{\partial \zeta}{\partial t}\right) \frac{\partial Y_i}{\partial \eta} - \frac{r_s^2}{D_{AB}} \frac{Y_i}{\rho} \\ &\left(\zeta^2 \frac{\partial \rho}{\partial t} - \eta \zeta \frac{d\zeta}{dt} \frac{\partial \rho}{\partial \eta}\right) \end{aligned}$$

(36)

Eq.(32), Eq.(33)의 경계조건은 다음과 같이 변환된다.

$$T(\eta, 0) = T_o(\eta) \quad (37)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \eta}\right)_{\eta=0} = 0, \quad \left(\frac{\partial Y_i}{\partial \eta}\right)_{\eta=0} = 0 \quad (38)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \eta}\right)_{\eta=1} = \frac{Q_L}{4\pi k r_s} \quad (39)$$

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial \eta}\right)_{\eta=1} = \frac{\dot{m}}{4\pi \rho D_{AB} r_s} (Y_i - \epsilon_i) \quad (40)$$

그리고 반지름의 변화율은 다음 식에 의해서 밀도의 변화와 증발량을 고려하게 된다.

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{1}{\rho(r_s, t) r_s^2} \left(\frac{\dot{m}}{4\pi} + \int_0^{r_s(t)} \frac{\partial \rho}{\partial t} r^2 dr\right) \quad (41)$$

2.3 상대방정식

액적증발에 있어서 액체상태와 기체장을 전 반적으로 지배하는 상대방정식의 선택은 매우 중요하다고 할 수 있다. 특히 연료액적의 증발 현상은 고온, 고압 상태에서 일어나므로 단순히 이상기체방정식을 사용할 수도 없다. 실제 기체를 다루는 상대방정식에는 여러 가지가 있지만 그중 대표적인 것이 Redlich - Kwong, Soave - Redlich - Kwong, Peng - Robinson 상대방정식이 있고, 비교적 정확하나 복잡한 것으로는 Lee - Kesler 상대방정식이 있다.

여기서는 지금까지 많이 사용되어온 Redlich - Kwong 상대방정식, Soave - Redlich - Kwong 상대방정식과 Peng - Robinson 상대방정식을 비교해 보고자 한다.

이 상대방정식들은 모두 변수가 두 개인 cubic 상대방정식으로 일반적인 형태는 다음과 같다.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + uV + wb^2} \quad (42)$$

여기서 Redlich - Kwong, Soave Redlich - Kwong 상대방정식의 경우 $u = 1, w = 0$ 이고 Peng - Robinson 상대방정식은 $u = 2, w = -1$ 인 경우이다. 그리고 a 와 b 는 각각 다음과

같다.

$$b = \frac{0.08664RT_c}{P_c}, \quad a = \frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{P_cT_c^{1/2}}$$

for Redlich - Kwong EOS

(43)

$$b = \frac{0.07780RT_c}{P_c},$$

$$a = \frac{0.42748R^2T_c^2}{P_c} [1 + \alpha(1 - \sqrt{t_r})]^2$$

for Soave - Redlich - Kwong EOS

(44)

where $\alpha = 0.48 + 1.5746w - 0.176w^2$

$$b = \frac{0.07780RT_c}{P_c},$$

$$a = \frac{0.45724R^2T_c^{2.5}}{P_c} [1 + \alpha(1 - \sqrt{t_r})]^2$$

for Peng - Robinson EOS

(45)

where

$$\alpha = 0.37464 + 1.54226w - 0.26992w^2$$

2.4 상평형 조건

액체상태와 기체상태를 연결하기 위하여 액상 - 기상 경계면에 대한 물리적 양상을 이해하는 것이 그 모델링에 있어서 필수적이다. 구배에 의해 지배되는 모든 확산과정은 일반적으로 비평형 과정이라 할 수 있다.

각 성분에 대한 증기 - 액체 평형조건은 다음과 같이 기술할 수 있다.

$$T^v = T^l; \quad P^v = P^l; \quad f_i^v = f_i^l \quad (46)$$

여기서 첨자 v, l 은 각각 증기와 액체상태를 나타내고 f_i 는 i - 성분의 fugacity로 다음 관계식으로부터 계산할 수 있다.

$$R_v T \ln \left(\frac{f_i}{X_i P} \right) = \int_v^\infty \left(\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, v, n_j} - \frac{R_v T}{V} \right) dV - R_v T \ln Z \quad (47)$$

여기서, X_i 는 i - 성분의 몰분율, V 는 전체 부피, 그리고 Z 는 압축계수이다. 위 식에서 알 수 있는 바와 같이, fugacity는 각 상에서 성분들의 상태량과 농도 그리고 그 시스템의 온도, 압력에 의하여 결정된다.

2.5 열역학적 및 물리적 상태량

액적증발모델을 개발하는데 있어서 각 성분의 각 상에서의 물리적 상태량을 정확하게 계산하는 것이 중요하다. 이에 본 연구에서는 Redlich - Kwong, Soave Redlich - Kwong 및 Peng - Robinson 상태방정식을 사용하였고 상평형 계산에도 적용하였다. 기체상태 및 액체상태에서 각 성분의 상태량은 대부분 온도와 압력의 함수로써 계산하였다. 혼합물의 상태량은 적절한 혼합법칙^[8]을 사용하여 계산하였다. 상태량을 계산하기 위한 적절한 관계식을 찾지 못한 경우나, 관계식들을 검증하는 과정에서 실험결과^[9]들과 잘 맞지 않는 자료들에 대해서는 실험결과를 curvefitting하여 관계식을 유도하여 적용하였다.

3. 해석 결과 및 고찰

각 상태방정식에 대해서 물체적, 액상과 기상에 대한 상평형, 증발 엔탈피 등의 비교를 통하여 장단점을 알아본 후, 실제 증발 과정에 적용하여 보았다.

Fig. 1은 각 상태방정식에 따라서 온도가 400K, 700K로 일정하고 압력이 변함에 따른 heptane ($T_c=540.3K, P_c=27.4bar$)의 물체적 변화를 Tassios^[10]에 의해 제공된 프로그램 결과와 비교한 것이다. 온도가 400K 일 때가 액체상태이고 700K 일 때가 기체상태일 때이다. Tassios는 van der Waals 방정식을 변형시킨 van der Waals - 711 상태방정식 (vdW-711)을 이용한 결과가 실험결과와 오차가 가장 작음을 밝혔으며 특히 다른 상태방정식에 비해 액체 상태의 부피를 잘 예측하고 있다고 했다. Tassios 결과대로 기체상태에서는 거의 모든 결과가 비슷하게 나타났지만 Redlich - Kwong

상태방정식만이 약간 작게 예측하였다. 반면에 액체상태에서는 대부분이 vdW-711 결과에 비해 크게 나타나고 있다. 전반적으로 봤을 때 Peng - Robinson 상태방정식이 비교적 잘 일치함을 알 수 있다. Fig. 2는 압력이 10, 30, 50bar로 일정하고 온도가 300K에서 1000K로 변함에 따른 heptane의 물체적을 보인 것이다. 압력이 10bar 일 때를 보면 약 510K 근방에서 불연속적으로 나타나고 있는데 이는 임계압력보다 낮기 때문에 액체 상태와 기체 상태가 확연히 구분되어 나타나는 현상이다. 즉, 임계온도보다 낮은 온도에서는 액체로 존재하고 그 이상의 온도에서는 기체 상태로 존재하게 된다. 하지만 압력이 임계압력을 넘어선 결과 (30bar, 50bar)를 보면 액체 상태와 기체 상태간의 불연속성이 없어졌음을 알 수 있다. 또한 액체 상태일 때는 온도 증가에 따른 부피의 변화가 거의 없지만 기체 상태에서는 온도에 민감함을 알 수 있다. 임계온도인 540K를 정확히 예측하지 못하는 것은 상태방정식의 한계라 생각된다. 하지만 수치해석의 주된 관심 대상은 액적이 임계상태에 도달하기 전이므로 액적증발 결과에 큰 영향을 미치지 않으리라 사료된다. 10bar일 때는 액체 상태와 기체 상태가 불연속이 되는 점 즉, 임계점이 상태방정식에 따라 제각각인 결과를 보이고 있다. Soave - Redlich - Kwong 상태방정식과 Peng - Robinson 상태방정식은 일치하는 결과를 보이지만 Redlich - Kwong 상태방정식은 임계점을 약간 과소 예측하고 있다. 물체적에 있어서도 Fig. 1에서 본 바와 같이 Peng - Robinson 상태방정식이 비교적 잘 일치하는 결과라 생각된다. 따라서 Redlich - Kwong 상태방정식은 액체상태에서 밀도를 작게 계산하고 기체상태에서는 크게 계산함을 알 수 있다. 반면에 Soave - Redlich - Kwong 상태방정식은 기체 및 액체 상태에서 다소 과소 예측하고 있음을 알 수 있다.

다음으로 상태방정식에 따른 상평형 계산을 실험치와 비교해 보았다. Fig. 3은 1966년 Poston과 McKetta^[11]가 n-hexane ($T_c=507.5K$, $P_c=30.1bar$)과 nitrogen 간의 상평형을 377.6K,

410.9K, 444.3K의 온도에서 행한 실험과 본 모델의 상태방정식의 결과들과 비교해 본 것이다. 압력에 따라 기체 상태에서의 n-hexane의 물분율을 나타내었다. 압력이 증가함에 따라 기체 상태에서의 n-hexane의 물분율이 줄어들고 있다. Soave - Redlich - Kwong 상태방정식과 Peng - Robinson 상태방정식이 비교적 잘 예측하고 있음을 알 수 있다. 하지만 Redlich - Kwong 상태방정식은 n-hexane의 물분율을 과도하게 예측하였다. 또한 Fig. 4는 1945년 Poettmann과 Katz^[12]가 pentane ($T_c=469.7K$, $P_c=33.7bar$)과 carbon dioxide 간의 상평형을 394.4K, 366.7K의 온도에서 행한 실험과 상태방정식에 따른 수치 계산 결과와 비교한 것이다. 여기서 왼쪽부분이 액체 상태이고 오른쪽이 기체 상태이다. 압력이 올라감에 따라 두 부분이 붙는 것을 볼 수 있는데 이는 임계상태에 도달했음을 나타낸다. 즉, 임계상태를 넘어서게 되면 액상과 기상 구분 없이 지게 된다. 이 실험에 대해서도 위의 결과와 마찬가지로 나타나고 있다. Soave - Redlich - Kwong 상태방정식이나 Peng - Robinson 상태방정식은 잘 예측하는데 비해 Redlich - Kwong 상태방정식은 압력에 따른 물분율도 약간씩 틀릴 뿐만 아니라 임계상태에도 먼저 도달하는 결과를 얻었다.

Fig. 5는 fugacity를 이용한 증발엔탈피를 상태방정식에 따라 나타내고 있다. 증발엔탈피란 액체가 기화할 때 필요한 에너지를 말하는 것으로 온도 또는 압력이 올라감에 따라 작아지고, 임계상태를 넘어서게 되면 0이 된다. 계산된 결과를 보면 Redlich - Kwong 상태방정식과 다른 상태방정식 간에 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 즉, Redlich - Kwong 상태방정식에서는 증발엔탈피를 작게 계산할 뿐만 아니라 임계온도도 낮게 예측하고 있다. 이는 Fig. 2에서 나온 물체적의 결과뿐만 아니라 Fig. 4에서 나온 상평형의 결과와도 일치하는 것이다. 반면에 나머지 두 상태방정식은 거의 같은 결과를 보이고 있다. 이러한 본 연구의 예측 결과는 Hsieh et al.^[13]의 결과와 일치하며, 이러한 수치 결과로 미루어 볼 때 Redlich - Kwong 상

태방정식은 임계온도 및 증발엔탈피를 제대로 예측하지 못 함을 알 수 있다. 따라서 증발 과정에 대한 수치해석 결과도 많은 오차를 내포할 거라 사료된다.

지금까지의 결과들을 바탕으로 pentane으로 구성된 연료 액적이 정지된 상태의 질소에 갑자기 노출되었을 때의 증발 특성에 대해 알아 보았다. 기체장의 압력은 30bar로 설정하였고, 주위 기체 온도는 2000 K로 설정하였다. 상태방정식에 따라 밀도 계산이 틀리기 때문에, 초기 상태의 기준으로 부피가 아닌 질량을 선택하였다. 따라서 초기에 액적의 지름은 약간씩 다르다. Fig. 6에서는 연료 액적이 증발함에 따른 무차원화된 표면적의 변화 시간에 따라 나타내었다. 증발 초기부터 상태방정식에 따라 많은 차이를 보이고 있다. 시간이 흐름에 따라 Redlich - Kwong 상태방정식을 사용한 액적의 크기가 먼저 줄어들고 있다. 이는 증발엔탈피를 작게 계산하기 때문에 생기는 현상으로 같은 열량이 액적에 들어오더라도 더 많은 연료가 증발하기 때문이며 이러한 수치 계산 결과, 연료액적의 증발 과정을 예측하는 데 있어서 Redlich - Kwong 상태방정식은 근본적인 결함을 가지고 있음을 잘 나타내고 있다. 이에 반해서 증발엔탈피를 거의 같게 계산하는 Soave - Redlich - Kwong 상태방정식 결과와 Peng - Robinson 상태방정식 결과와의 차이는 밀도 계산의 차이에서 생긴다. 초기에 Soave - Redlich - Kwong 상태방정식을 이용한 액적의 지름은 Peng - Robinson 상태방정식을 이용한 액적의 지름에 비해 약 5%가 크게 나타난다. 이에 따라 표면적이 크게 나타나므로 더 많은 증발이 일어나게 된다. 또한 같은 질량이 증발하더라도 Soave - Redlich - Kwong 상태방정식의 경우 밀도를 과소 예측하기 때문에 부피가 더 많이 줄어들게 된다. 따라서 밀도 차이에 의해서 증발시간이 많이 틀려짐을 볼 수 있다. Fig. 7은 단위 시간당 증발율을 시간에 따라 나타낸 그림이다. 증발 초기에 증발율이 증가하다가 어느 정점을 지나서 감소하는데, 초기에는 온도차에 의해 증발이 급속도로 증가하다가 액적의 표면적이 감소함에 따라 전체적인

증발량이 감소하기 때문이다. 여기에서도 역시 증발 초기에는 Redlich - Kwong 상태방정식을 이용한 결과가 증발량이 더 큼을 보이고 있다. Soave - Redlich - Kwong 상태방정식을 이용한 증발율이 Peng - Robinson 상태방정식을 이용한 결과에 비해 큰 이유는 위에서 설명한 대로 초기의 액적 크기 때문이다. 표면적이 크기 때문에 더 많은 질량이 증발하게 된다.

비록 30bar에 대한 결과만을 보였지만 위에서 본 바와 같이 Redlich - Kwong 상태방정식을 사용한 경우에는 다른 상태방정식과는 다르게 압력이 올라감에 따라 증발엔탈피가 더 빨리 0에 도달하며 임계상태에 더 빠르게 도달하는 것으로 예측한다. 그러므로 압력이 올라가면 올라갈수록 다른 상태방정식을 사용하는 것에 비해 증발율을 과대 예측하게 될 것으로 예상된다.

4. 결론

상태방정식에 따른 연료액적의 증발 특성을 결론지으면 다음과 같다.

1) Redlich - Kwong 상태방정식을 사용하는 경우, 증발엔탈피와 밀도를 과소예측하기 때문에 다른 상태방정식을 사용하는 결과에 비해서 증발율을 과도하게 예측한다.

2) Soave - Redlich - Kwong 상태방정식을 사용하는 경우, 증발엔탈피의 계산 결과는 Peng - Robinson 상태방정식의 결과와 거의 같지만 밀도를 작게 계산하기 때문에 Peng - Robinson 상태방정식에 비해 증발과정을 약간 빠르게 예측한다.

3) Peng - Robinson 상태방정식은 넓은 압력 및 온도 범위에서 기체 - 액체 상평형 상태와 밀도를 잘 계산하고, 증발엔탈피를 대체로 잘 예측한다.

하지만, 연료액적의 증발에는 상태방정식만의 영향을 받는 것은 아니다. 기체장에서의 여러 인자들에 의한 영향과 액적 내부의 물성치 계산 등 오차가 생길 가능성은 많이 있다. 따라서 이러한 오차를 줄일 수 있도록 실험치와의 비교 및 가스장까지 포함하는 해석을 하여

야 할 것이다.

후 기

본 연구는 교육부 기계공학 연구분야 지원과제(과제번호 ME96-F-09)의 일부로 수행되었으며 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Faeth, G.M., "Current Status of Droplet and Liquid Combustion", *Proceedings of Energy Combustion Science*, Vol.3, pp.191 - 224, 1977
- [2] Law, C.K., "Recent Advances in Droplet Vaporization and Combustion", *Proceedings of Energy Combustion Science*, Vol.8, pp.171 - 201, 1977
- [3] Aggarwal, S.K., Tong, A.Y., and Sirignano, W.A., "A Comparison of Vaporization Models in Spray Calculations", *AIAA Journal*, Vol.22, No.10, pp.1448 - 1457, 1984
- [4] Manrique, J.A. and Borman, G.L., "Calculations of Steady State Droplet Vaporization at High Ambient Pressure", *Int. J. Heat Mass Transfer* Vol.12 pp.1081 - 1095, 1969
- [5] Curtis, E.W. and Farrell, P.V., "A Numerical Study of High - Pressure Droplet Vaporization", *Acta Astronautica*, Vol.13, NO.11/12, pp.673 - 680, 1986
- [6] Jia, H., and Gogos G. "High Pressure Droplet Vaporization: Effects of Liquid - Phase Gas Solubility", *Int. J. Heat Mass Transfer* Vol.36, pp.303 - 314, 1993
- [7] Abramzon, B., Sirignano, W.A., "Approximate Theory of a Single Droplet Vaporization in a Convective Field: Effects of Variable Properties, Stefan Flow and Transient Liquid Heating", *Proceedings of Second ASME-JSME Thermal Engineering Joint Conference*, Vol.1, pp.11-18, 1987
- [8] Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Poling, B.E., *The Properties of Gases & Liquids*, forth edition, McGraw - Hill, 1987
- [9] Lide, D.R. and Frederikse, H.P.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 74th edition, CRC Press, 1994
- [10] Tassios, D.P., *Applied Chemical Engineering Thermodynamics*, Springer - Verlag, 1993
- [11] Poston, R.S. and McKetta, J.J., "Vapor-Liquid Equilibrium in the n-Hexane - Nitrogen System", *J. Chem. Engng Data* 11, pp.364 - 365, 1966
- [12] Poettmann, F.H. and Katz, D.L. "Phase Behavior of Binary Carbon Dioxide - Paraffin Systems", *Industrial and Engineering Chemistry*, 37 (9), pp.847, 1945
- [13] Hsieh, K.C., Shuen, J.S. and Yang, V., "Droplet Vaporization In High-Pressure Environments 1:Near Critical Conditions", *Combust. Sci. and Tech.*, Vol.76, pp.111 - 132, 1991

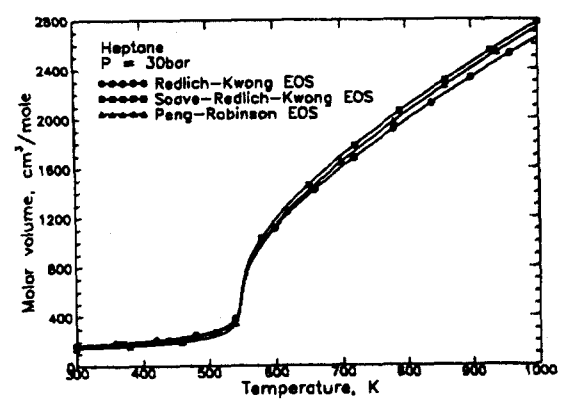
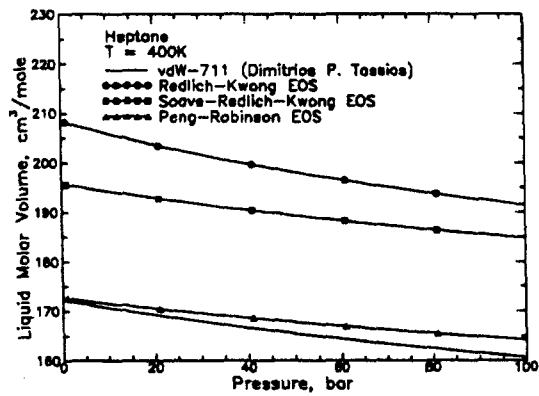
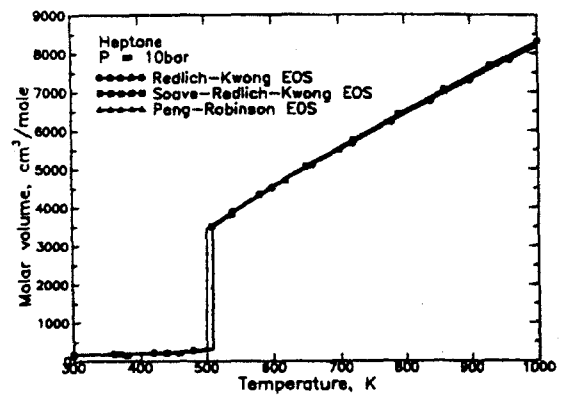
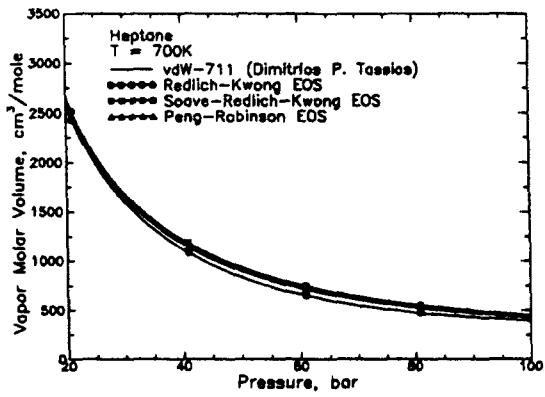


Fig. 1. Comparison of molar volume according to equation of states at different temperatures.

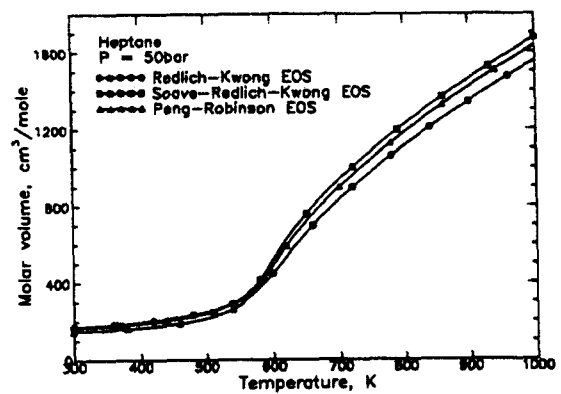


Fig. 2. Comparison of molar volume according to equation of states at different pressures.

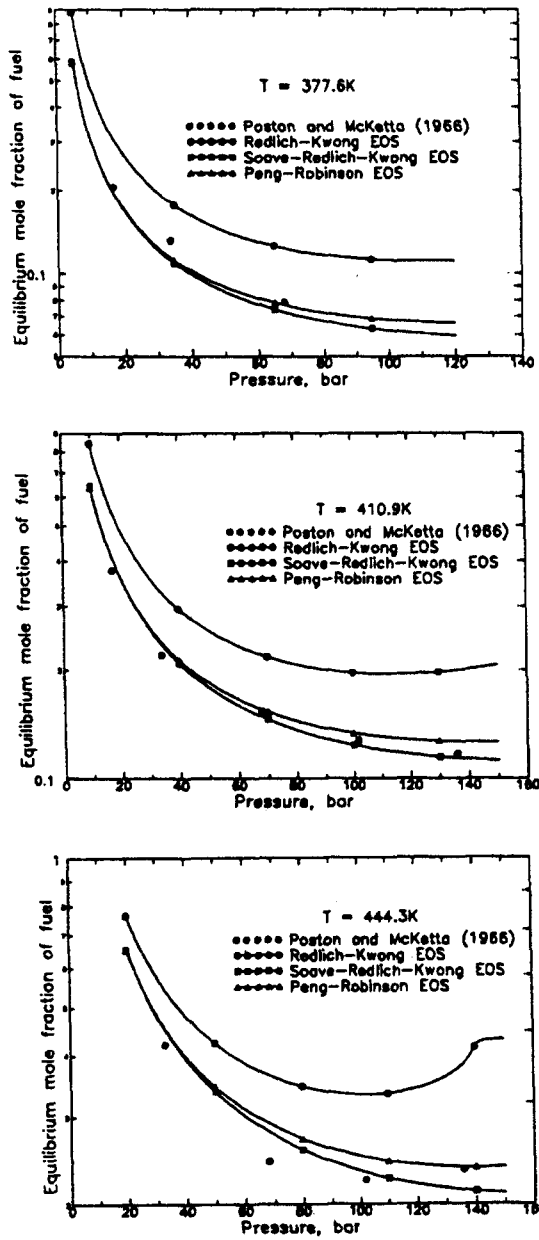


Fig. 3. Mole fraction of n-hexane in the gas phase for an n-hexane / nitrogen system in thermodynamic equilibrium.

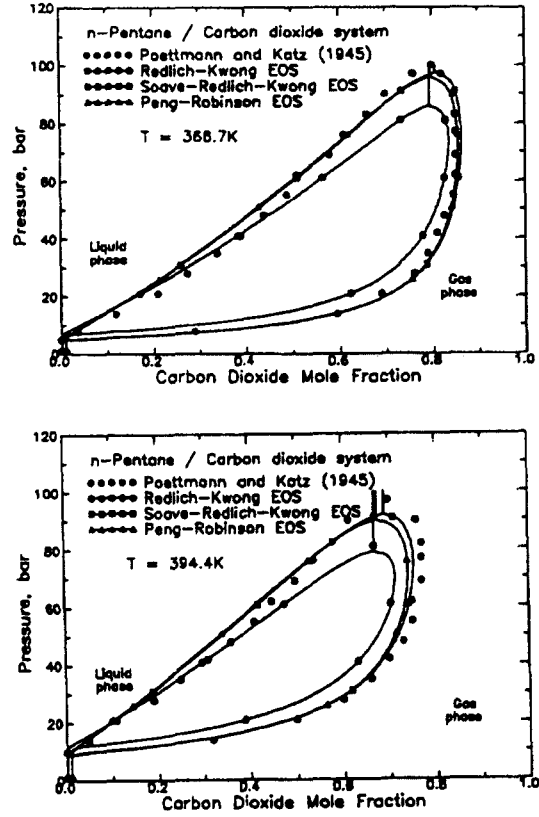


Fig. 4. Comparison of calculated and measured results for high pressure phase equilibrium, n-pentane / carbon dioxide system.

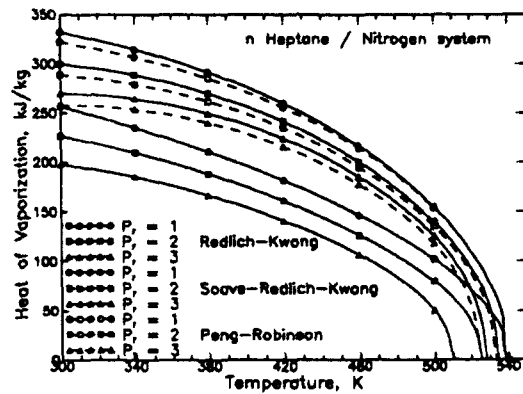


Fig. 5. Effect of pressure on latent heat of vaporization of n-heptane in an equilibrium mixture of n-heptane and nitrogen.

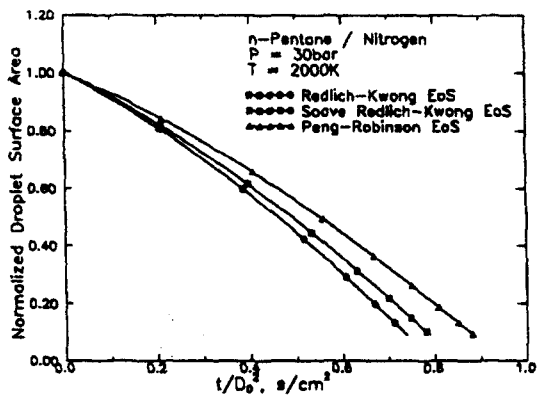


Fig. 6. Calculated radius history of n-pentane droplet evaporating at P=30bar, T=2000K in the nitrogen atmospheres.

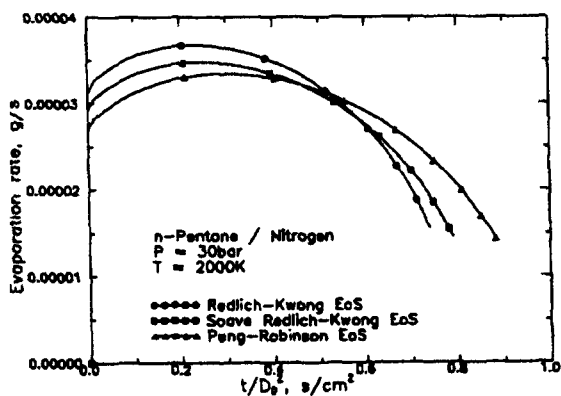


Fig. 7. Calculated evaporation rate history of n-pentane droplet evaporating at P=30bar, T=2000K in the nitrogen atmospheres.