

산소의 열역학 상태량 계산을 위한 전산 프로그램 개발

박 경 근 †

Development of a Computer Program to Calculate Thermodynamic Properties of Oxygen

Kyoung Kuhn Park

Key Words : Oxygen(산소), Thermodynamic Property(열역학적 상태량), Property Calculation(상태량 계산)

Abstract

A computer program to calculate thermodynamic properties of oxygen is developed. Procedures for the calculation is briefly discussed. The program calculates unknown thermodynamic properties fixing the state with two independent input properties. If input value by user is inappropriate, it displays an error message. In addition user can change units with easy. The program developed in this work can be utilized to calculate parameters required for the simulation and design of an equipment using oxygen.

기호설명		상첨자
h : 엔탈피	[kJ/kg]	0 : 이상 기체 Helmholtz 함수
s : 엔트로피	[kJ/kg·K]	r : 잔류 Helmholtz 함수
u : 내부 에너지	[kJ/kg]	
w : 음속	[m/s]	하첨자
v : 비체적	[m ³ /kg]	c : 임계점
C_p : 정압 비열	[kJ/kg·K]	n : 반복 계산 회수
C_v : 정적 비열	[kJ/kg·K]	s : 포화
P : 압력	[kPa]	
R : 기체 상수	[kJ/kg·K]	
T : 온도	[K]	

1. 서 론

산소 (O_2)는 그동안의 연구로 인해 열역학적 상태량이 비교적 잘 파악되어 있는 물질이다. 산소는 극저온 냉매로 쓰이며 공기의 주요 구성 성분 중의 하나이다. 산소를 이용하는 장치를 설계하기 위하여 열역학적 상태량의 정확한 계산이 필요하다. 이를 위해서 이상 기체 비열과 상태 방정식이 요구되며, 이들은 장기간의 정밀한 실험을 통해 얻어진 측정 자료를 근거로 만들어진 다. 바람직한 상태 방정식은 증기상과 액체상에서 물질의 거동을 잘 나타낼 수 있어야 하며 포화 상태도 재현할 수 있어야 하므로 그 형태가 복잡하다. 따라서 상태 방정식을 이용하여 열역학적 상태량을 수작업으로 계산하는 것은 거의

그리스 문자

ϕ : 무차원 Helmholtz 함수	
ρ : 밀도	[kg/m ³]
δ : 환산 밀도 ($=\rho/\rho_c$)	
τ : 환산 온도의 역수 ($=T_c/T$)	

† 국민대학교 기계자동차공학부

E-mail : pkk@kookmin.ac.kr

TEL : (02)910-4679 FAX : (02)910-4839

불가능하므로 컴퓨터를 주로 이용하여야 하며, 이러한 작업을 적절히 수행하는 전산 프로그램이 필요하다.

위의 내용과 관련된 기존 전산 프로그램의 예로서 ASME 증기표를 재현하는 H2OCALC, 일본 큐슈대의 PROPATH, 미국 Idaho대의 ALLPROP, 그리고 주로 혼합 냉매의 상태량 계산을 위해 개발된 NIST의 REFPROP 등이 있다. 또한 스프레드시트형 프로그램인 H2OTAB과 CO2TAB, 웹 상에서 온라인으로 상태량값을 제공하는 NIST의 Chemistry WebBook 등도 있다.

이러한 외국의 다양한 전산 프로그램과 비교되는 국내의 프로그램은 아직까지는 없다고 판단된다. 저자는 최근 HFC-134a에 대한 상태량 계산 절차^(1,2)와 이산화탄소의 열역학 상태량 및 전달 물성 계산을 위한 절차⁽³⁾를 소개한 바 있다.

본 연구에서는 이러한 체계적인 절차를 활용하여 산소의 상태량 계산 프로그램의 개발을 시도하였다. 프로그램은 두 개의 독립 상태량이 주어지면 산소의 열역학 상태량을 계산한다. 사용자의 입력값이 부적합한 경우 오류 메시지를 출력하며 상태량의 단위를 쉽게 변환할 수 있다. 미지 상태량의 초기 예상치는 전혀 필요가 없다. 따라서 상태량 계산이 필요한 응용 분야에서 편리하게 사용할 수 있을 것으로 생각된다.

2. 상태량 계산 절차

2.1 산소의 상태방정식

상태량 계산 프로그램의 성능을 나타내는 불확실성과 적용 범위는 사용된 상태 방정식에 의존한다. 본 연구에서는 비교적 근래에 발표된 산소의 상태 방정식인 Stewart 등⁽⁴⁾의 식을 사용하며, 다음과 같이 이상 기체 항 $\phi^0(\delta, \tau)$ 와 잔류 항 $\phi^r(\delta, \tau)$ 로 나누어진 무차원 Helmholtz 함수의 형태로 되어있다.

$$\phi(\delta, \tau) = \phi^0(\delta, \tau) + \phi^r(\delta, \tau) \quad (1)$$

여기서 $\phi^0(\delta, \tau)$ 와 $\phi^r(\delta, \tau)$ 의 형태에 대한 자세한 내용은 Stewart 등⁽⁴⁾과 Schmidt and Wagner⁽⁵⁾에 있다.

상태량 계산 프로그램은 식 (1)의 Helmholtz 함수의 적용 범위인 최고 온도 T_{\max} (300 K)까지,

Table 1 Characteristic data for oxygen

Property / Item	Value
Chemical Formula	O ₂
Molecular Weight	31.9988 kg/kmol
Universal Gas Constant	8.31434 kJ/kmol·K
Critical Point	
Temperature	154.581 K
Pressure	5.043 MPa
Density	13.63 mol/dm ³
Triple Point	
Temperature	54.361 K
Pressure	146.33 Pa
Others	
NBP	90.188 K

그리고 최고 압력 P_{\max} (80 MPa)까지 사용할 수 있다. 상태 방정식의 성능을 나타내는 예상 최대 오차는 밀도 계산에 대하여 0.1%, 비열에 대하여 2%, 음속에 대하여 1%이다.⁽⁴⁾ Table 1에는 산소에 대한 특성치를 나열하였다.

2.2 포화 상태량 계산

주어진 온도에 대응하는 포화 상태를 결정할 때 보조 방정식을 이용하는 경우 계산 시간이 상당히 단축된다. 따라서 상태 방정식 대신 Stewart 등⁽⁴⁾의 증기압 상관식을 사용하여 포화 온도가 주어진 경우 포화 압력을 구한다. 포화 압력이 주어진 경우 포화 온도는 다음과 같이 Newton-Raphson 방법으로 구할 수 있다.

$$T_{n+1} = T_n - \frac{P_s(T) - P_s}{dP_s/dT} \quad (2)$$

여기서 dP_s/dT 는 포화 증기압 상관식을 이용하여 계산한다.

2.3 온도가 주어진 경우 상태량 계산

2.3.1 온도와 비체적이 주어진 경우

우선 온도가 임계 온도 이상인 경우에는 Helmholtz 함수를 이용하여 다음과 같이 압력을 바로 결정할 수 있다.

$$P = \rho RT(1 + \delta\phi_\delta^r) \quad (3)$$

여기서 R 은 기체 상수이다. 다른 유도 상태량들

도 다음과 같이 구할 수 있다.

$$h = RT[1 + \tau(\phi_\tau^o + \phi_\tau^r) + \delta\phi_\delta^r] \quad (4)$$

$$s = R[\tau(\phi_\tau^o + \phi_\tau^r) - \phi^o - \phi^r] \quad (5)$$

$$u = h - Pv \quad (6)$$

$$g = h - Ts = a + Pv \quad (7)$$

$$C_v = -R\tau^2(\phi_{\tau\tau}^o + \phi_{\tau\tau}^r) \quad (8)$$

$$C_P = C_v - T[\partial P/\partial T]_v^2 / (\partial P/\partial v)_T \quad (9)$$

$$w = v\sqrt{T/C_v(\partial P/\partial T)_v^2 - \partial P/\partial v}_T \quad (10)$$

$$\mu_J = \frac{v(\partial P/\partial v)_T + T(\partial P/\partial T)_v}{T(\partial P/\partial T)_v^2 - C_v(\partial P/\partial v)_T} \quad (11)$$

$$\partial P/\partial \rho)_T = RT(1 + 2\delta\phi_\delta^r + \delta^2\phi_{\delta\delta}^r) \quad (12)$$

$$\partial P/\partial T)_v = \rho R(1 + \delta\phi_\delta^r - \delta\tau\phi_{\delta\tau}^r) \quad (13)$$

여기서 엔탈피와 엔트로피의 기준값은 온도 298.15 K, 0.101325 MPa 상태(가상적인 이상 기체)에서 각각 8682 kJ/kmol, 205.037 kJ/kmol·K이다.

온도가 임계 온도 이하인 경우에는 다음과 같이 상을 판단한 후 상태량을 계산한다.

- (1) $v < v_f$ 이면 압축 액체
- (2) $v > v_g$ 이면 과열 증기
- (3) $v_f \leq v \leq v_g$ 이면 포화 상태

여기서 비체적은 $v \geq v_{P_{\max}}$ 를 만족해야 한다. 비체적의 최소값 $v_{P_{\max}}$ 은 최고 압력에서의 값이며 온도의 함수로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$v_{P_{\max}} = 6.5244 \times 10^{-4} + 1.1367 \times 10^{-6} \times T + 4.448 \times 10^{-9} \times T^2 \quad (14)$$

2.3.2 온도와 압력이 주어진 경우

먼저 $P-T$ 선도상의 영역을 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 초임계(영역 I), 과열 증기(영역 III, V), 압축 액체(영역 II, IV) 등으로 나눈다. 온도값과

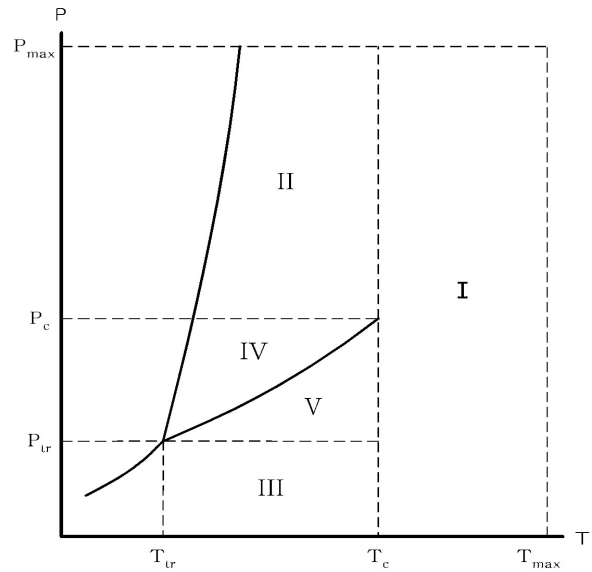


Fig. 1 $P-T$ diagram

압력값에 따라 영역과 비체적의 구간을 확정할 수 있다. 비체적의 구간을 확정 한 뒤에는 그 구간 내에서 다음과 같이 Newton-Raphson 방법을 이용하여 비체적을 최종 결정한다.

$$v_{n+1} = v_n - \frac{P(T, v_n) - P}{\partial P/\partial v)_T} \quad (15)$$

여기서 n 은 반복 계산 횟수이다.

2.3.3 온도와 엔트로피가 주어진 경우

온도와 엔트로피가 주어진 경우는 비체적을 조절하여 정해지는 (T, v) 상태에서 계산한 엔트로피가 주어진 엔트로피와 같아지도록 한다. 온도값과 엔트로피값에 따라 영역과 비체적의 구간을 확정할 수 있다. 비체적의 구간을 확정 한 뒤에는 그 구간 내에서 다음과 같이 Newton-Raphson 방법을 이용하여 비체적을 최종 결정한다.

$$v_{n+1} = v_n - \frac{s(T, v_n) - s}{\partial s/\partial v)_T} \quad (16)$$

여기서 Maxwell 관계식 $\partial s/\partial v)_T = \partial P/\partial T)_v$ 을 적용한다.

2.4 압력이 주어진 경우 상태량 계산

2.4.1 압력과 비체적이 주어진 경우

우선 주어진 압력에 대해 $T = T_c$ 일 때 비체

적 v_x 를 계산한다. 그 후 압력값과 비체적값에 따라 영역과 온도 구간을 확정할 수 있다. 구간이 확정되면 다음과 같이 Newton-Raphson 방법으로 온도를 최종 결정한다.

$$T_{n+1} = T_n - \frac{v(T, P) - v}{\partial v / \partial T}_P \quad (17)$$

여기서 열역학 관계식

$$\partial v / \partial T)_P = -(\partial P / \partial T)_v / (\partial P / \partial v)_T \quad (18)$$

을 이용한다.

2.4.2 압력과 엔탈피가 주어진 경우

압력과 엔탈피가 주어진 경우는 온도를 조절하여 정해지는 (T, P) 상태에서 계산한 엔탈피가 주어진 엔탈피와 같아지도록 한다. 우선 주어진 압력에 대해 $T = T_c$ 일 때 엔탈피 h_x 를 계산한다. 그 후 압력값과 엔탈피값에 따라 영역과 온도 구간을 결정할 수 있다. 구간이 확정되면 다음과 같이 Newton-Raphson 방법으로 온도를 최종 결정한다.

$$T_{n+1} = T_n - \frac{h(T, P) - h}{\partial h / \partial T}_P \quad (19)$$

여기서 $\partial h / \partial T)_P = C_P$ 이다.

2.4.3 압력과 엔트로피가 주어진 경우

압력과 엔트로피가 주어진 경우에도 2.4.1항과 유사한 방법(단, v 를 s 로 대체함)으로 온도를 조절하여 정해지는 (T, P) 상태에서 계산한 엔트로피가 주어진 엔트로피와 같아지도록 한다. 구간이 확정되면 다음과 같이 Newton-Raphson 방법으로 온도를 최종 결정한다.

$$T_{n+1} = T_n - \frac{s(T, P) - s}{\partial s / \partial T}_P \quad (20)$$

여기서 $\partial s / \partial T)_P = C_P / T$ 이다.

3. 상태량 계산 프로그램

3.1 프로그램의 구성

산소의 상태량 계산 프로그램은 수치계산용 FORTRAN 코드와 객체지향형 프로그램인 Visual Basic 코드를 혼합하여 개발하였다.

Table 2 Available Combination of Input Properties

Combination of input properties	
(T, P)	(P, x)
(T, x)	(P, v)
(T, v)	(P, h)
(T, s)	(P, s)

FORTRAN 코드로 작성된 상태량 계산 루틴은 다른 컴퓨터 언어에서도 호출하여 사용할 수 있도록 DLL(dynamic link library)로 컴파일하였다. Visual Basic 코드는 입출력용 폼(form)과 상태량 계산 루틴을 지정하는 모듈(module)로 구성되어 있다. 모듈은 루틴의 추가가 가능하여 다른 물질의 상태량 계산을 위한 프로그램 확장이 용이하다.

3.2 상태량 입력

우선 대상 물질을 선택한다. 그 후 두 개 독립 상태량의 조합과 단위를 선택한다. 프로그램의 초기 설정으로서 대상 물질은 물(water)이, 입력 상태량의 조합은 압력과 온도가 선택되어 있다. 단위로는 SI 단위계와 영국 단위계를 선택할 수 있으며 사용자가 개개의 단위를 변경할 수도 있다. 초기에는 SI 단위로 지정되어 있다.

계산 가능한 입력 상태량의 조합은 Table 2와 같고, 온도와 압력 중 한 개의 상태량은 반드시 선택되어야 한다. 상태량의 조합과 단위가 결정되면 상태량값을 입력한다. 입력된 상태량값이 부적합한 경우 오류 메시지가 출력된다. 상태량의 초기 예상치는 전혀 필요가 없으므로 사용하기 편리하다. 포화 상태량 계산을 위해서는 포화 온도와 건도 또는 포화 압력과 건도를 입력한다.

3.3 상태량 계산

입력 프레임에서 계산 실행 명령을 내리면 상태량 계산 루틴을 호출한다. 상태량 계산 루틴은 2장에서 설명한 절차와 같이 주어진 상태량으로 상을 결정하고 비체적을 구하여 다른 미지의 상태량을 계산한다.

계산 가능한 열역학적 상태량은 온도, 압력, 비체적(또는 밀도), 엔탈피(또는 내부 에너지), 엔트로피, 음속, 정압 비열, 정적 비열, 비열비, Joule-Thomson 계수 등이다. 계산 결과를 NIST Chemistry WebBook⁽⁶⁾과 비교하여 프로그램의 정확도를

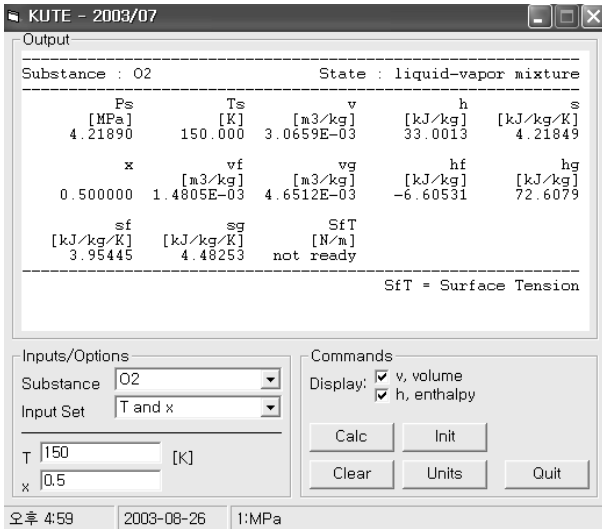


Fig. 2 Input and Output Frames

확인하였다.

3.4 상태량 출력

상태량 계산 루틴에서 구해진 상태량은 Fig. 2의 출력 프레임에 나타난다. 상태량값은 유효숫자 여섯 자리까지 표시된다. 또한, 출력 내용은 클립보드로 자동 복사된다.

4. 결 론

산소의 열역학 상태량을 계산하는 전산 프로그램을 개발하였다. 두 개의 독립 상태량이 주어지면 비체적 또는 온도를 구하여 나머지 다른 미지의 상태량을 계산한다. 사용자가 입력한 상태량값이 부적합한 경우 오류 메시지를 출력한다. 상태량의 초기 예상치가 전혀 필요 없고, 사용자가 쉽게 단위를 변환할 수 있으며, 계산 결과의 텍스트 출력이 가능하다.

참고문헌

- (1) Park, H. J. and Park, K. K., 2002, "Study on the Procedures to Calculate Thermodynamic Properties of HFC-134a Part (I)," *Proceedings of the KSME Spring Annual Meeting*, pp.1323~1328.
- (2) Park, H. J. and Park, K. K., 2002, "Study on

the Procedures to Calculate Thermodynamic Properties of HFC-134a Part (II)," *Proceedings of the KSME Spring Annual Meeting*, pp.1329~1332.

- (3) Park, H. J., Park, K. K. and Kang, B. H., 2002, "Study on the Procedures to Calculate Thermodynamic Properties and Transport Properties of Carbon Dioxide," *Proceedings of the SAREK 2002 Summer Annual Conference*, Vol.3, pp.1436~1442.
- (4) Stewart, R. B., Jacobsen, R. T. and Wagner, W., 1991, "Thermodynamic Properties of Oxygen from the Triple Point to 300 K with Pressures to 80 MPa," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol.20, No.5, pp.917~1021.
- (5) Schmidt, R. and Wagner, W., 1985, "A New Form of the Equation of State for Pure Substances and its Application to Oxygen," *Fluid Phase Equilibria*, Vol.19, pp.175~200.
- (6) Lemmon, E. W., McLinden, M. O. and Friend, D. G., 2001, "NIST Chemistry WebBook," *In NIST Standard Reference Database Number 69* (Edited by Linstrom, P. J. and Mallard, W. G.), NIST, Gaithersburg, MD, (<http://webbook.nist.gov>).