

<응용논문>

DOI <http://dx.doi.org/10.3795/KSME-B.2016.40.12.809>

ISSN 1226-4881(Print)
2288-5324(Online)

물-증기의 초임계압 열물성치 결정을 위한 실용적 방법

김 성 일* · 최 상 민*†

* KAIST 기계공학과

Practical Suggestions for Calculating Supercritical Water-Steam Properties

Seongil Kim* and Sangmin Choi*†

* Dept. of Mechanical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

(Received June 7, 2016 ; Revised September 20, 2016 ; Accepted October 17, 2016)

Key Words: Water-Steam(물-증기), Properties(물성치), Supercritical Pressure(초임계압), IAPWS-IF97, NIST REFPROP

초록: 물-증기 물성치의 결정을 위한 표준작업이 국제적으로 또한 나라별로 진행되어 왔다. 현재 적용되는 국제 표준은 IAPWS에서 산업적 적용을 위하여 정리한 IAPWS-IF97계산법을 바탕으로 미국에서는 ASME/NIST REFPROP 프로그램으로, 일본기계학회(JSME)에서는 물-증기 증기표와 상태량 계산 코드를 개발 배포하였다. 한편, 이 표준 방법을 적용함에서도, 초임계압 영역에서는 물성치의 변화가 급격하여 계산 편의를 위한 방법상의 수정 제안이 이루어져 왔다. 본 논문에서는 표준으로 채택된 절차와 각국에서의 관련 동향을 요약하고, 특별히 초임계압 영역에서 물성치 계산에 효과적인 대응 방법에 관하여 제안하고자 한다.

Abstract: A standard procedure for determining water-steam properties has been established through an international collaboration in addition to a domestic effort. The current accepted international standard for industrial application is based on the IAPWS-IF97 (International Association for the Properties of Water and Steam-Industrial Formation 97). Based on this standard, the ASME (American Society of Mechanical Engineers)/NIST (National Institute of Standard and Technology) developed the REFPROP program in the USA, and the JSME (Japan Society of Mechanical Engineers) developed the steam table and calculation code. Upon applying this standard procedure, modified procedures were proposed for computational convenience, particularly in the supercritical pressure region where non-smooth variations of water-steam properties were distinctively observed. In this paper, the internationally adopted procedures and the progress of related activities are briefly summarized. Some practical considerations are presented for the efficient execution of computational code.

- 기호설명 -

C_p	: 정압비열[kJ/kg K]	s	: 엔트로피[kJ/kg K]
C_v	: 정적비열[kJ/kg K]	P	: 압력[MPa]
f	: 헬름홀츠 에너지 함수($f=u-Ts$) [kJ/kg]	T	: 온도 [K]
g	: 깁스 에너지 함수($g=u-Ts$) [kJ/kg]	u	: 내부에너지[kJ/kg]
h	: 엔탈피[kJ/kg]	v	: 비체적[m ³ /kg]
k	: 열전도도[W/mK]	그리스문자	
Q	: 건도[%]	μ	: 점성계수[Pa · s]
R	: 가스상수[kJ/kg K]	ρ	: 밀도[kg/m ³]

1. 서론

† Corresponding Author, smchoi@kaist.ac.kr

필수적으로 쓰이고 있으므로 이를 국제적으로 표준화하여야 할 필요성이 일찍 이부터 제기되었다. 이를 위한 국제적인 연구와 협약으로 1934년에 골격표(Skeleton table)라 불리는 표준 물성표를 발표하였고, 이 표는 각국에서 증기표를 만들어 사용되어 왔다.⁽¹⁻³⁾

이 골격표(Skeleton table)는 1967년에 데이터 범위를 확장하였고, 이 표준은 1967년 판 미국기계학회(ASME) 증기표로 활용되어 왔다.⁽⁴⁾ 또한, 이 때 산업적인 적용을 위한 1967 IFC Formulation for Industrial Use⁽⁵⁾를 발표하였고, 이는 전 세계적으로 국제적인 표준이 되어, 현재 산업현장에서 사용되고 있는 International association for properties of water and steam-industrial formation 97로 발전되었다(약칭으로 IAPWS-IF97⁽⁶⁾). 한편 과학적인 적용(Scientific application)을 위한 IAPWS-95⁽⁷⁾의 표준기준도 별도로 있다.

미국의 표준기관인 ASME/NIST에서는 IAPWS-IF97을 기준으로 계산하는 컴퓨터프로그램을 C++ 언어, MATLAB, FORTRAN 등 다양한 언어로 작성하여 배포하였다. NIST에서 배포된 프로그램(Computer program by the NIST Standard Reference Data)은 다양한 입력조건에 대하여 다른 상태량을 계산해 주는 방식으로 구성되어 있어 널리 활용되고 있다.⁽⁸⁾

일본에서는 일본기계학회(JSME) 주관으로 국제 표준인 IAPWS-IF97을 기반으로 상태량을 계산하는 프로그램을 개발하여, 사용자 편의를 위하여 증기표와 부속 CD Rom 형식으로 1999년에 배포하였다. 프로그램은 입력조건으로 온도와 압력, 포화 상태에서 온도 or 압력, 온도(or 압력) 과 건도, 엔탈피와 압력으로 하는 FORTRAN 코드로 구성되어 있다.⁽⁹⁾

중국에서도 IAPWS-IF97 기반의 국제표준을 따르고 있으며, 계산을 위한 소프트웨어 개발연구를 수행하였고, 이를 이용하여 플랜트 설계와 성능테스트, 보일러 운전 등 다양한 응용사례를 보고하고 있다.⁽¹⁰⁾

국내에서는 온도와 비체적으로 계산하는 헬름홀츠 자유 에너지 식을 기본으로, 나머지 조건으로 상태량 계산할 때는 수치적 반복 계산법을 적용한 전산 프로그램 개발 연구사례가 있다.⁽¹¹⁾

본 논문에서는 이미 전 세계 표준으로 채택된 절차를 따라 물성치를 계산하는 방법에 관한 국제적인 사례 검토를 바탕으로, 아임계 구역에서부터 초임계 구역까지의 물성치 계산에서의 고려사항과

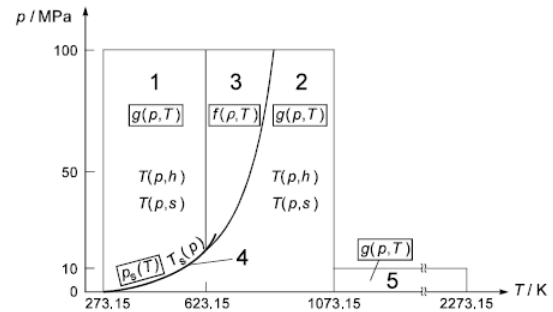


Fig. 1 Regions and equation of IAPWS-IF97⁽⁶⁾

특별히 초임계압 영역에서 물성치 계산에 효과적인 대응 방법에 관하여 제안하고자 한다.

2. 물성치 계산방법

2.1 물성치 계산 고려사항

전 세계적으로 물-증기 상태량 계산을 하는 기본 식들은 IAPWS-IF97의 방식을 따르고 있다. IAPWS-IF97은 Fig. 1과 같이 다섯 구역으로 나누어서 계산식을 발표하였다. 1번 구역은 온도 623.15K 이하의 과냉액체 구역이고, 2번 구역은 1074.35K 이하의 과열증기 구역, 3번 구역은 1구역과 2구역 사이의 과냉액체 및 과열증기 구역, 4구역은 포화 구역, 5번 구역은 온도 1073.15K 와 2273.15K 사이의 과열 증기 구역이다.

표준으로 채택하고 있는 물과 수증기의 열역학적 물성은 깁스 자유에너지(Gibbs free energy) 또는 헬름홀츠 자유에너지(Helmholtz free energy)를 표현하는 특성함수를 기본방정식으로 열역학적 성질간의 관계를 바탕으로 계산하여 구한다. 헬름홀츠 에너지 특성함수에는 비체적과 온도, 깁스에너지의 경우 압력, 온도가 주 변수이고 가스상수, 임계 온도 등의 상수와 함께 유한한 개수의 조정계수(coefficient)가 포함되어 있다. 주어진 (ρ, T) 또는 (P, T) 이외의 물성치는 (구체적으로 (P, s) 또는 (ρ, s)) 아래 식과 같은 특성함수의 미분값으로 계산하게 된다.⁽¹²⁾

헬름홀츠 에너지 식을 기준으로 할 때는,

$$f = f(\rho, T) \quad (1)$$

로부터

$$P = \rho^2 \left(\frac{\partial f}{\partial \rho} \right)_T \quad (2)$$

$$s = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_\rho \quad (3)$$

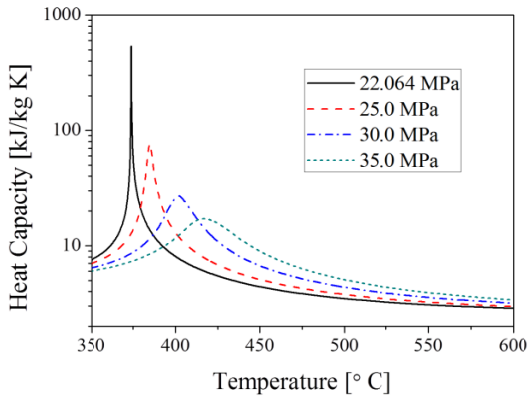


Fig. 2 Specific heat at supercritical pressure

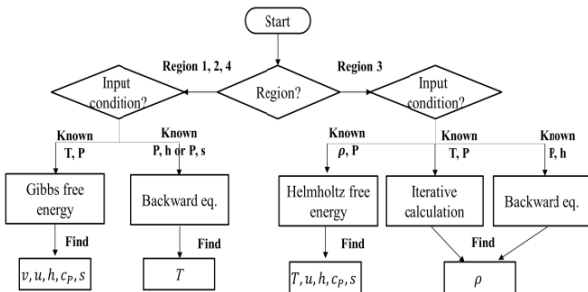


Fig. 3 Properties calculation of water-steam flow chart

을 계산하는 방식으로, 그리고 깁스 자유 에너지를 기준으로 할 때는,

$$g = g(P, T) \tag{4}$$

로부터

$$\rho = \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T \tag{5}$$

$$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P \tag{6}$$

을 계산하는 방식으로 물성치를 계산한다. 국제 표준에서는 이 절차와 특성함수의 수식 및 조정계수를 결정하여 제시하고 있다.⁽⁶⁾

하지만, 초임계 구역의 가상점(Pseudo point)에서는 임계온도와 임계압력 이상의 지점으로써, Fig. 2와 같이 최대의 비열 값을 가지며 이때의 물-증기의 상태량이 급변한다. 또한, 3번 구역은 헬름홀츠 자유 에너지 식으로 주어질 밀도와 온도를 입력 조건으로 상태량을 계산하기 때문에, 일반적으로 온도와 압력을 측정하는 산업장치를 해석 할 때는 IAPWS-IF97의 식을 바로 적용하기 어렵다.

따라서, IAPWS에서 다른 변수들로 상태량들을 계산하는 후진방정식(Backward equation)을 추가하

여 발표하였다.⁽¹³⁾ 또한 3번 구역에서의 상태량들을 계산하기 위해 온도와 압력을 입력조건으로 밀도를 계산하는 수치적 반복계산법을 적용하는 방법도 있다.^(14,15) Fig. 3에 현재 발표된 절차를 바탕으로 상태량을 물·증기의 상태값 구역(Region 1~5)과 입력으로 제시하는 물성의 조합에 따라 계산하는 방법을 나타냈다. 각 구역에서의 상세한 계산 절차는 아래 절에서 설명하였다.

2.2 아임계 이하 영역에서의 사용방법

Fig. 1에서 보듯이, 아임계 구역은 압력이 임계압력(22.064 MPa) 이하의 구역이다. 1, 2구역의 과냉액체와 과열증기의 비체적, 내부에너지, 엔트로피, 엔탈피, 비열이 온도와 압력을 입력조건으로 하는 IAPWS-IF97에서 제시한 깁스자유에너지(Gibbs free energy)로부터 계산한다. 또한, 성능 예측에서 필수적으로 계산 되어야 하는 온도는 압력과 엔탈피로 계산하는 후진방정식(Backward equation)으로 계산할 수 있다. 한편 열전도도와 점성계수는 IAPWS-IF97에서 제시한 밀도와 온도로 입력조건으로 하는 식으로 계산될 수 있다.^(16,17)

2.3 초임계 영역에서의 사용방법

22.064MPa 이상의 초임계 영역은 Fig. 1의 1, 2, 3번 구역에 해당한다. 1, 2번 구역은 깁스 자유에너지(Gibbs free energy)로 온도와 압력을 입력조건으로 계산할 수 있다. 하지만, 3번 구역에서는 상태량 계산 관계식이 압력과 밀도를 입력조건으로 하는 헬름홀츠 자유에너지(Helmholtz free energy)를 기준으로 제시 되었다. 이를 다른 상태량으로 계산하기 위해 IAPWS에서는 압력과 엔탈피로 밀도와 온도를 계산하는 후진 방정식(Backward equation)이 제시되었다.⁽¹³⁾ 나머지 상태량들은 (내부에너지, 엔트로피, 엔탈피, 비열) IAPWS-IF97의 헬름홀츠 자유에너지(Helmholtz free energy)로 계산할 수 있다. 한편, 온도와 압력을 입력조건으로 하여 Secant method, Newton-Raphson의 수치적 방법을 적용한 반복계산법으로 구할 수 있다.^(14,15) Secant method와 Newton-Raphson의 기본 반복 계산 방법은 아래 식과 같다.

$$x_{k+1} = x_k - \frac{f(x_k)}{f(x_k) - f(x_{k-1})}(x_k - x_{k-1}) \tag{7}$$

$$x_{k+1} = x_k - \frac{f(x_k)}{f'(x_k)} \tag{8}$$

변수 x 가 $f(x)$ 의 함수를 가질 때, 각각 Secant

Table 1 Input Properties and Output Properties in IAPWS-IF97

Input Properties	Output Properties	Applied Region
P, T	ρ, h, u, C_p, C_v, s	1, 2
P, h	T	
P, s	T	
h, s	P	
v, T	P, h, u, C_p, C_v, s	3
P, h	v	
P, s	v	
T	Saturation P	4
P	Saturation T	
v, T	k, μ	1,2,3,4

method [식 (7)]와 Newton-Raphson [식 (8)] 반복 계산법이다. 여기서, 하첨자 k 는 반복계산 횟수, $f(x)$ 함수는 IAPWS-IF97의 무차원 헬름홀츠 자유에너지식(Helmholtz free energy)으로 나타낼 수 있다.

초임계 구역에서의 열전도도와 점성 계수 계산은 임계보정(Critical enhancement)을 고려한 식을 제시하였다. 여기서, 임계보정(Critical enhancement)은 초임계 구역 중에서도 매우 좁은 구역(상태량이 급변하는 구간)에서 열전도도와 점성계수를 보정하기 위한 보정 값이다. 이러한 보정값을 산업적인 계산에 쓰기 위해 계산속도를 개선한 방법을 제시하였다.^(16,17)

이상의 IAPWS-IF97의 모델에서 두 개의 입력조건으로 계산될 수 있는 상태량을 Table 1에 정리하였다.

3. 실용적 계산방법

NIST 프로그램은 전 온도와 압력 범위에서 점성계수와 열전도 계수를 포함하여 원하는 상태량 값을 찾아 쓸 수 있으며, 별도의 코딩작업 없이 해석사례에 맞게 프로그램을 바로 불러 사용할 수 있다. NIST 프로그램은 별도의 영역구분 없이 쉽게 사용이 될 수 있는 장점이 있지만, 매년 프로그램을 불러오는 형식이므로 IAPWS-IF97에 기초한 작성코드보다 느린 단점이 있다. 따라서 해석사례가 복잡한 장치일수록, NIST 프로그램은 계산시간이 오래 걸린다.

이러한 계산시간의 정량적 차이를 보여 주는 사례로, 외부에서 열을 전달받는 단일 관에 흐르는 물-증기 축 거동 해석사례를 소개한다. 이 해석사례는 관의 길이가 10 m, 40 nodes, 시간 스텝은

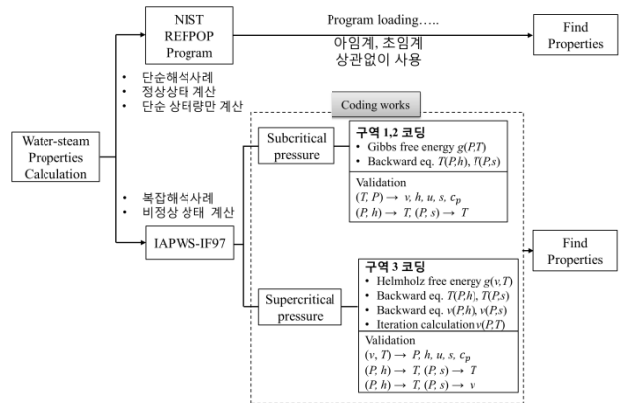


Fig. 4 Flow chart of Practical method

0.1 sec이고, 계산의 반복횟수는 한 노드(node)당 약 8번이다. 이 모델에서 물-증기 상태량을 결정하기 위해, IAPWS-IF97을 기초하여 작성한 코드를 이용할 경우에는 정상상태까지 다다른 계산 시간이 약 1분 30초 걸리고, NIST 프로그램을 불러올 경우에는 약 6분 정도가 걸렸다.

IAPWS-IF97을 이용하여 직접 사용자가 코딩하여 사용할 경우에는 다음과 같이 이용하면 된다. 아임계 물-증기를 해석할 때는 1, 2, 4구역의 상태량을 코딩하여 사용하면 된다. 아임계 구역에서는 온도와 압력이 입력 조건이기 때문에 반복 계산에 대한 효율성을 고려하지 않아도 된다.

초임계 물-증기를 해석할 때는 3번 구역까지 코딩하여 사용하면 된다. 또한, 다른 상태량 조건으로 계산이 필요할 때는 후진 방정식(Backward equation)과 3구역에서의 온도와 압력을 이용하여 밀도를 구하기 위한 반복 계산방법을 적용하여 계산할 수 있다. 밀도를 계산할 때, 수치적 방법이 아닌 단순 반복계산을 적용할 경우, 계산시간이 오래 걸리므로 유의해야 한다.

이러한 IAPWS-IF97을 기반으로 한 자체 코딩으로 계산한 상태량을 적용할 경우, 코딩의 검증이 필수적이며, 코딩의 검증은 IAPWS-IF97에서 제시한 데이터를 이용하여 검증할 수 있다.⁽⁶⁾ 1, 2번 구역에서의 검증은 온도와 압력을 입력조건으로 비체적, 엔탈피, 내부에너지, 엔트로피, 비열 값을 비교하면 되고, 3구역에서는 온도와 밀도를 입력조건으로 압력, 비체적, 엔탈피, 내부에너지, 비열 값을 검증하면 된다.

한편, 열전도도와 점성계수는 상태량이 급변하는 초임계 구역에서의 임계보정(Critical enhancement)을 고려한 제시된 식을 사용하면 된다. 반면에, 계산속도가 중요한 해석에서는 산업적 적용을 위해 열

전도도 계수와 점성계수의 보정 계수의 항 중 간단하게 제시한 식을 이용하면 된다 자세한 계산 과정은 참고문헌을 참고한다.^(16,17)

이상의 해석사례에 맞는 실용적인 접근방법을 Fig. 4에 정리하였으며, 사용자가 편의성과 정확성을 기반으로 적절한 해석사례에 맞게 적용하면 된다.

4. 결 론

본 논문에서는 초임계압 열물성치 결정을 위한 실용적인 계산방법을 제시하였다. 기본 물성치 계산은 국제표준인 IAPWS-97 방법과 NIST 프로그램을 이용하는 두 가지 방법을 정리하였다. NIST 프로그램은 별다른 코딩작업 없이 배포된 프로그램을 이용하면 되는 반면에 계산량이 많이 필요할 경우, 계산 속도가 느리다. 국제 표준인 IAPWS-97방법을 이용할 때에는 제시된 계산식에 대한 코딩작업이 필요하며 특히 초임계 구역 중 일부본인 3구역에서는 산업현장 적용을 위해서 온도와 압력으로 다른 상태량을 계산하는 별도의 반복계산방법이 필요하지만, 계산속도가 NIST 프로그램보다 빠르다. 따라서 단순해석 사례, 정상 상태 계산에는 NIST 프로그램이 편리하고 유리하지만, 복잡한 해석사례와 비정상 상태 계산 시 IAPWS-97를 이용하는 것이 합당하다. 이러한 국제 표준인 IAPWS-97로 계산할 때, 각 구역별과 입력변수 별로 계산방법을 정리하였다. 본 논문에서 제시한 계산법을 통해 여러 해석사례들과 물-증기의 영역별 상태량 계산에 효과적으로 대응할 수 있다.

후 기

본 연구는 한국과학기술원 가치제조 기계사업단(BK21)의 지원을 받았으며, 이에 감사 드립니다.

참고문헌 (References)

- (1) Keenan, J. H. and Keys, F. G., 1936, *Thermodynamic Properties of Steam Including Data for the Liquid and Solid Phases*, John Wiley and Sons, New York.
- (2) Koch, W., 1937, *VID-Wasserdampftafeln*, Springer, Berlin.
- (3) Callendar, G. S. and Egerton, A. C., 1939, *The 1939 Callendar Steam Tables*, Arnold, London.
- (4) Keenan, J. H., Keys F. G., Philip, G. H. and Joan, G. M., 1963, *Thermodynamic Properties of Water Including vapor, liquid, and solid phases*, Krieger

- Publishing Company, Florida.
- (5) International Formulation Committee of the 6th International Conference on the Properties of Steam, 1967, *The 1967 IFC Formulation for Industrial Use*, Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf.
- (6) Release on the IAPWS (The International Association for the Properties of Water-Steam Properties) Industrial Formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam, 1997, IAPWS meeting, Erlangen, Germany.
- (7) Wagner, W., and Pruß, A., 1999, *The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use*, to be submitted to J. Phys. Chem. Ref. Data.
- (8) Harvey, A. H., Peskin, A. P. and Klein, S. A., 2000, *NIST/ASME Steam Properties*, NIST Standard Reference Database 10, Version 2.2, Standard Reference Data Program, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg.
- (9) JSME Steam Table, 1999, *The Japan Society of Mechanical Engineers*.
- (10) Su, M. and Cai, X., 2000, "New International Standard of Water and Steam Thermal Properties IAPWS-IF97 and its Calculation Software," *锅炉制造*, Vol. 176, pp. 45~49. (in Chinese)
- (11) Park, K. K., 2003, "Development of a Computer Program to Calculate Thermodynamic Properties of Water," *The Society of and Air-Conditioning and Refrigerating Engineers of Korea*, pp. 828~832.
- (12) Callen, H. B., 1985, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, John Wiley and Sons, New York.
- (13) Revised Supplementary Release on Backward Equations for the Functions T(p,h), v(p,h) and T(p,s), v(p,s) for Region 3 of the IAPWS Industrial Formulation 1997 for the Thermodynamic Properties of Water and Steam, 2004, *IAPWS meeting*, Kyoto, Japan.
- (14) Yan, Y., Chen, B. and Wang, W., 2007, "Iterative Computation of Water and Steam," *Journal of Liaoning University of Petroleum and Chemical Technology*, Vol. 27, No. 4, pp. 38~40. (in Chinese)
- (15) Zhang, X., Sun, L., Zhang, G., Gao, X. and Wang, S., 2013, "Computation Methods of Function v(P, T) for Region 3 Based on IAPWS-IF97 Formulation," *Energy Conservation Technology*, Vol. 31, No. 5, pp. 392~396. (in Chinese)
- (16) Revised Release on the IAPWS Formulation 2011 for the Thermal Conductivity of Ordinary Water Substance, 2011, *IAPWS meeting*, Plzen, Czech Republic.

- (17) Revised Release on the IAPWS Formulation 2011 for the Viscosity of Ordinary Water Substance, 2008, *IAPWS meeting*, Berlin, Germany.
- (18) Piro, I. and Mokry, S., 2011, *Thermophysical Properties at Critical and Supercritical Conditions*, InTech, Slavka Krautzeka, pp. 573~592.