

Krzysztof Dembiński
ZRE Katowice SA

Meandry wykresu i-s – reminiscencje

Dla laików płątanina linii, dla zorientowanych wspomnienie z szkolnych lat. „Podróż” w najciekawsze miejsca graficznego obrazu zależności termodynamicznych pary. Kilka słów o oksydanie, poprzez pryzmat zadań i projektów realizowanych przez ZRE Katowice SA, ... od lodu, aż po parę nadkrytyczną.

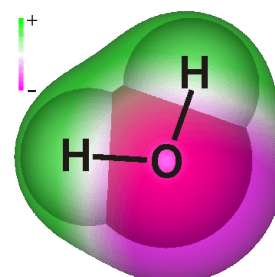
Ten artykuł jest próbą kompilacji historii powstania jednego z bardziej rozpoznawalnych wykresów wśród energetyków z 60-letnią historią jednego z najbardziej rozpoznawalnych przedsiębiorstw na rynku energetycznym.

Woda - przybysz z kosmosu?

Jeżeli przyjmiemy jedną z hipotez, że na początku Ziemi nie było wody, tylko przybyła na Ziemię z kosmosu, to możemy powiedzieć, że woda jest kosmiczną substancją, a ZRE Katowice SA bierze udział w remontach, modernizacjach i nowych inwestycjach opartych na kosmicznej technologii. Woda to substancja obecna w całym Wszechświecie. W kosmosie znajdowane są od rozproszonych cząsteczek zarówno pary, jak i maleńkich ziaren amorficznego lodu, aż po duże lodowe planetoidy. Już od kilkunastu lat NASA donosi o zaobserwowanych obiektach zbliżających się do Ziemskiej atmosfery, mniejszych lub większych kometach przypominających „brudne kule śnieżne”. Te mniejsze, zbliżając się do Ziemi, ulegają rozpadowi, stając się częścią chmur, a z większymi ciągle obawiamy się skutków kolizji z Ziemią (pisząc ten artykuł nie ma jeszcze potwierdzonych i zweryfikowanych doniesień z Misji Rosetta – sondy kosmicznej Europejskiej Agencji Kosmicznej (ESA), której zadaniem jest zbadanie struktury komety 67P/Czuriumow-Gierasimienko, które z pewnością wniosą nową wiedzę).

Nieważne skąd – ważne, że jest

Woda to związek o najprostszym połączeniu dwóch najbardziej powszechnych pierwiastków reaktywnych, dwóch atomów wodoru przyłączonych do jednego atomu tlenu, w kształcie przypominającym literę V o średnicy cząsteczkowej około 2,75 Å (angstrom = 10^{-10} m). Z pozoru prosta budowa cząsteczkowa, wydawałoby się jest zaprzeczeniem unikalnych właściwości tej substancji, która w naturze występuje powszechnie w trzech stanach skupienia. Przy czym jako gaz jest jednym z lżejszych



Rys. 1. Przybliżony kształt i rozkład potencjałów elektrycznych cząsteczki wody [1]

występujących w przyrodzie, jako ciecz o wiele cięższym niż by się można po budowie cząsteczkowej spodziewać (w porównaniu też do płynów o porównywalnym rozmiarze cząsteczek), a jako ciało stałe znacznie lżejsze niż oczekuje się w porównaniu do fazy ciekłej. Na atomie tlenu znajdują się dwie wolne pary elektronowe. Zatem cząsteczka wody może tworzyć cztery wiązania wodorowe: dwa przez wolne pary elektronowe tlenu i dwa przez atomy wodoru. To właśnie wiązania wodorowe odpowiedzialne są za łączenie cząsteczek wody w asocjaty (zespoły cząstek) i tworzenie struktur lodu. Przez specyfikę wiązań wodorowych cząsteczek, woda w pewnych konfiguracjach parametrów posiada takie właściwości, których nie osiągnąłby żaden inny materiał. [2]

„Dziwny jest ten świat ...”

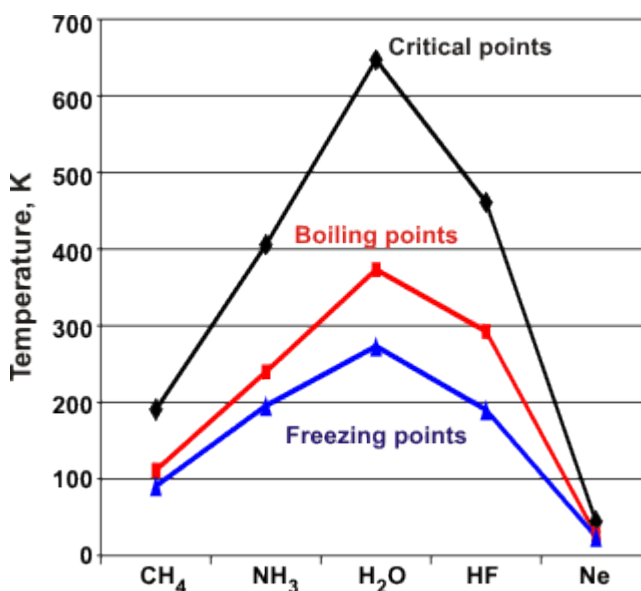
W polskiej gospodarce energetycznej, w zdecydowanej większości polskich elektrowni, elektrociepłowni i ciepłowni, woda, obok paliwa, jest podstawowym surowcem jako nośnik ciepła. Wydawać by się mogło, że z powodu swej powszechności jest substancją o przeciętnych właściwościach, niczym szczególnym niewyróżniającą się. Nic jednak bardziej mylnego. Substancja, przez chemików nazywana oksydanem, wbrew swojej powszechności występowania, jest substancją niezwykle i zaskakującą w odniesieniu do podobnych związków chemicznych. Przypomina się w tym miejscu sentencja astrofizyka sir Arthura Eddingtona, dotycząca Wszechświata, która po małych przeróbkach doskonale się w tu wpisuje: *Woda jest nie tylko dziwniejsza niż sobie wyobrażaliśmy, ale jest dziwniejsza, niż możemy sobie wyobrazić*. Nie od wczoraj poszukuje się innych niż para wodna czynników roboczych, które efektywnie mogłyby zastąpić parę wodną w siłowniach elektrowni i elektrociepłowni [3]. Jednak w wielu konkurencjach rywalizacja nie jest łatwa.

Systematyzując owe szczególne właściwości, czy nazywając je wprost – anomaliami, można wodę scharakteryzować w kilku punktach.

1. Anomalia właściwości między poszczególnymi fazami (stanami skupienia) wody:

- Woda ma niezwykle wysoką temperaturę topnienia, wrzenia i punktu krytycznego w porównaniu do związków wodoroków z tej samej grupy.
- W stanie stałym posiada bardzo szeroką gamę trwałych (oraz metastabilnych) struktur krystalicznych, wynikającą z szerokiej możliwości kombinacji wiązań wodorowych.
- Przewodność cieplna, moduł ścinania i prędkość rozchodzącego się w lodzie dźwięku zmniejsza się wraz ze wzrostem jego ciśnienia.
- Pod bardzo wysokimi ciśnieniami (rzędu 200 MPa) struktura wody również się zmienia, przyjmując właściwości zbliżone do lodu.

- Istnieje możliwość przechłodzenia wody, w temperaturze poniżej -38°C , w której powinna być lodem, przyjmując niskozagęszczoną postać amorficzną, a ta poddana dalszemu wzrostowi ciśnienia przechodzi w wysokozagęszczoną postać amorficzną lodu, który to proces nie mógłby zachodzić w temperaturach wyższych (powyżej tzw. temperatury zeszklenia). Zjawisko występowania



Rys. 2. Porównanie temperatury krytycznej, wrzenia i topnienia

równocześnie obu faz amorficznych tłumaczy się istnieniem drugiego punktu krytycznego wody w okolicach -91°C i ciśnieniu 200 MPa.

- Płynną wodę jest bardzo łatwo przechłodzić do temperatury -25°C , poniżej tej temperatury muszą zachodzić szczególne warunki, aby nie nastąpiła krystalizacja, a przechłodzenie traci swą stabilność. Zamarzanie wody nie jest wprost procesem odwrotnym do topnienia.
- Istnieje taki stan wody głęboko przechłodzonej, która może przejść w lód tylko w przypadku podniesienia temperatury.
- Ciekłą wodę łatwo wprowadzić w stan przegrzany.
- Gorąca wodę można szybciej zamrozić niż zimną – wyjaśniono to efektem Mpemby.
- Oczekuje się, że żywotność drgań cząsteczek zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury. W przypadku wody w stanie ciekłym tak nie jest.
- Cząsteczki wody kurczą się wraz ze wzrostem temperatury (powyżej 4°C), powiększają się wraz ze wzrostem ciśnienia, co jest sprzeczne z powszechną intuicją.

2. Anomalia mające związek z gęstością:

- Gęstość lodu wzrasta wraz ogrzewaniem – w zakresie temperatur do 70 K.
- Podczas topnienia woda zmniejsza swoją objętość.
- W pewnych zakresach ciśnień i temperatur wzrost ciśnienia obniża temperaturę topnienia lodu.
- Woda w stanie ciekłym ma dużą gęstość, która wzrasta podczas ogrzewania (do $3,984^{\circ}\text{C}$). Dochodzi do efektu, podczas którego objętość wody maleje, a gęstość rośnie.
- W niższych temperaturach powierzchnia styku wody z powietrzem ma większą gęstość niż pozostała objętość.
- Wzrost ciśnienia obniża temperaturę, w której woda ma maksymalną gęstość.
- Istnieje minimum gęstości przechłodzonej wody.
- Woda ma niski współczynnik rozszerzalności cieplnej.
- Wraz z obniżaniem temperatury współczynnik rozszerzalności cieplej również maleje.
- Współczynnik rozszerzalności termicznej wzrasta wraz z podnoszeniem ciśnienia.
- Każda cząsteczka hexagonalnego lodu przyciąga 4 inne cząsteczki wody. W wyniku topnienia ilość sąsiadujących cząsteczek wzrasta.
- Woda ma niezwykle niski współczynnik ściśliwości.
- Ściśliwość wody spada ze wzrostem temperatury do $46,5^{\circ}\text{C}$.
- Największy współczynnik ściśliwości występuje w temperaturze 232 K
- Prędkość dźwięku w wodzie wzrasta wraz z temperaturą do 74°C .
- Minimalna prędkość dźwięku w wodzie występuje przy temperaturze -12°C .
- W zakresie wysokich częstotliwości dźwięku ciekła woda zachowuje się jak substancja szklista, przez co prędkość dźwięku niskoczęstotliwościowego wzrasta dwukrotnie w stosunku do „normalnej prędkości dźwięku”.
- Współczynnik załamania światła w wodzie ma wartość maksymalną nieco poniżej 0°C .
- Zmiana objętości, przy przejściu ze stanu gazowego na ciekły, jest bardzo duża.

3. Anomalia termodynamiczne wody:

- Ciepło topnienia wody swoje maksimum osiąga w temperaturze -17°C .
- Lód wykazuje jedne z wyższych ciepł topnienia występując naturalnie w przyrodzie: w temperaturze 273 K przyjmuje ono wartość $334,8 \text{ kJ/kg}$. Wyższe ciepło topnienia ma tylko glin.
- Woda w stanie ciekłym ma ponad dwa razy większą pojemność cieplną niż lód lub para.
- Ciepło właściwe (C_p i C_v) jest niezwykle wysokie. O ile dla większości substancji ciepło właściwe zależy od temperatury i wraz z jej wzrostem również rośnie, to w przypadku wody jest inaczej.
- Ciepło właściwe C_p minimum osiąga w temperaturze 36°C .

- Ciepło właściwe C_p maksimum osiąga w temperaturze około -45°C .
 - Woda posiada wysokie ciepło parowania i sublimacji.
 - Woda jest substancją o wysokiej entropii parowania.
 - Woda paruje cały czas i to niezależnie od temperatury. W temperaturach poniżej temperatury krzepnięcia mamy do czynienia z sublimacją. W temperaturze wrzenia w cieczy zaczynają się tworzyć pęcherzyki pary, początkowo przy ściankach naczynia, a następnie w całej objętości. Ciepło parowania wody wynosi $2252,5 \text{ kJ/kg}$, z czego tylko 180 kJ/kg jest zużywane na zwiększenie objętości przy przejściu w stan pary (pokonanie ciśnienia powietrza; woda parując zwiększa swoją objętość 1650 razy). Pozostała ilość energii służy do rozbicia powiązanych ze sobą cząsteczek wody w pojedyncze cząsteczki.
 - Przewodność cieplna wody jest wysoka i wzrasta do maksimum przy około 130°C .
4. Anomalie fizyczne wody:
- Woda ma wyjątkowo wysoką lepkość.
 - Woda charakteryzuje się dużą liczbą Prandtla – lepkość wzrasta w miarę obniżania temperatury.
 - Lepkość wody maleje wraz ze wzrostem ciśnienia, lecz dopiero poniżej 33°C .
 - Woda wykazuje duże zmniejszenie dyfuzji wraz z obniżeniem temperatury.
 - Dyfuzyjność cieplna wzrasta do maksimum przy około $0,8 \text{ GPa}$.
 - Woda ma niezwykle wysokie napięcie powierzchniowe. Wyższe wartości napięcia powierzchniowego osiągnąć są jeszcze tylko roztopione metale.

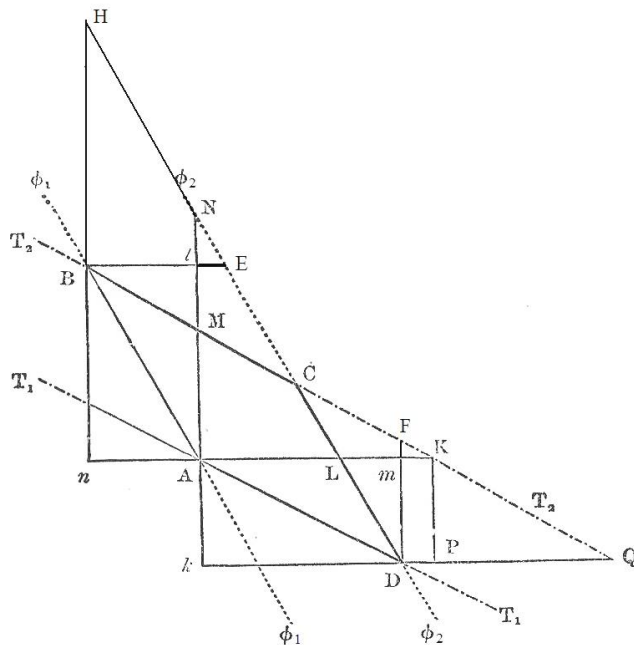
Z kart historii wykresu i-s

Chcąc jeszcze w inny sposób spojrzeć na właściwości wody, nie może zabraknąć graficznej formy przedstawienia, którego czołowym reprezentantem jest wykres entalpia - entropia, czyli tytułowy wykres i-s.

Profesor Janusz Badur z Instytutu Maszyn Przepływowych PAN w Gdańsku, w Prolegomenie do swojej niebanalnej monografii zatytułowanej „Rozwój pojęcia energii” [4] proponuje podział termodynamiki ze względu na narzędzia badawcze (wynikające z historii) na cztery podgrupy. Wśród termodynamiki perypatetycznej (wygłaszanej), analitycznej i komputerowej, wyróżnił czwartą termodynamikę geometryczną, jako posługującą się linijką, kątomierzem i cyrklem. Artykuł ten, mimo wykorzystywania dobrodziejstw wszystkich termodynamik, będzie dedykowany tej ostatniej - termodynamice geometrycznej.

Z historycznego punktu widzenia to Émile Clapeyron (1799-1864), francuski inżynier mostów i „dróg żelaznych” przygotowuje podłoże do zaistnienia jednego z fundamentalnych pojęć pierwotnych termodynamiki, jakim jest pojęcie „stanu”. Dokonuje on analitycznego zapisu werbalnych twierdzeń Sadiego Carnota (1796-1832), kontynuatora pracy swego ojca Lazare Carnota (1753-1823). Tego samego Carnota, który wprowadził pojęcie „kaloryka”, jako przyczyny pojęcia entropii, aby później Rudolf Clausius (1822-1888) uznawany za jednego z ojców (sukces zawsze ma kilku ojców) współczesnej termodynamiki, porządkując ówczesną wiedzę, odrzuca termodynamikę jako sztukę opisu cudów i definiuje pojęcie entropii. Jak się okazuje droga do „ukonstytuowania” się pojęcia entropii była dość wyboista. Powszechnie przyjmuje się, że jako pierwszy zdefiniował w 1865 entropię Clausius. Jednak nie można pominąć głosu jaki podniósł w 1904 James Swinburne w „Entropia, czyli termodynamika z inżynierskiego punktu widzenia”, wskazując, że to Macquorn Rankine 14 lat przed Clausiusem definiuje czym jest entropia poprzez swoją „thermodynamic function”, zastrzegając, że jego definicja nie mogła się w żaden sposób opierać na definicji Clausiusa, i to właśnie on dokonał rzeczywistego wprowadzenia tego pojęcia do termodynamiki, nadając jej rangę parametru stanu. Sytuacja z definiowaniem entropii zaczyna na tyle się zagęszczać, że pozwolę sobie zapożyczyć fortel, o którym wspomina prof. J.Badur [4]. Podobno w Instytucie PAN krąży anegdota o prof. Robercie Szewalskim pionierze w turbinach parowych, który na pytanie: „co to jest entropia?” zwykł odpowiadać: „Entropia jest jak płeć komara – wszyscy wiedzą, że jest, chociaż nikt jej nie widział”.

Sądzę, że i ja na tym poprzestaną. Jedno należy Rankine'owi oddać - jest niewątpliwie jedynym i niezaprzeczalnym ojcem termodynamiki geometrycznej. Głównym jego zamiarem było wykreślenie na diagramie pracy p-v pola, określającego ciepło przemiany, co oczywiście mu się udało. Druga połowa XIX wieku nie była sprzyjająca dla rozwoju termodynamiki geometrycznej. Po 1854 roku, kiedy to Rankine opublikował pracę „O geometrycznej reprezentacji ciepła” nastąpił zastój na tym polu. Z jednym jednakże wyjątkiem. Niejaki James Clerk Maxwell (1831-1879) jeszcze jako 23-latek zajmujący się geometrią i... portretowaniem własnej siostry, już tego samego roku zwraca uwagę na



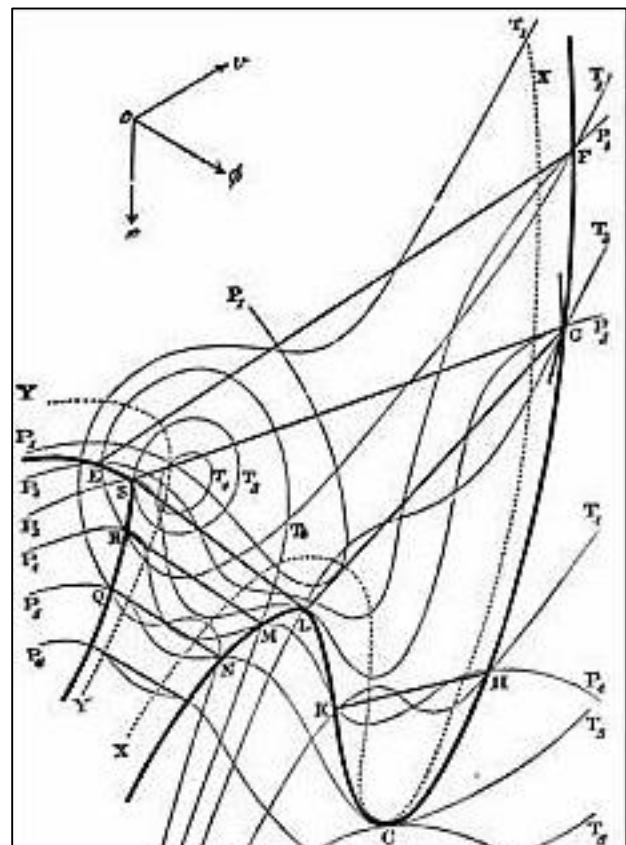
Rys. 3. Diagram służący Maxwellowi do wyznaczenia związków między własnościami fizycznymi substancji

prace Rankine'a. W dalszej swojej pracy opiera się na ówczesnych osiągnięciach termodynamiki geometrycznej i sztuce fizycznej interpretacji wykresu p-v. W 1871 roku kreśli diagram, składający się z dwóch izoterm, oddalonych od siebie o jeden stopień, i dwóch izentrop, oddalonych od siebie o jeden trop (tak, aby pole pracy było równe równoważnikowi Joule'a).

Dzięki dodatkowym konstrukcjom i zależnościom geometrycznym, udowadnia cztery relacje termodynamiczne wiążące osiem fizycznych własności substancji, dodatkowo określając zależności Ferdinanda Reecha (1805-1884) między stosunkami ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu i stałej objętości i stosunku modułów sprężystości izentalpowego i izotermicznego. Jednak kreśląc ten diagram Maxwell był przekonany, że to właśnie funkcja termodynamiczna Rankine'a Φ reprezentuje energię układu - pojęcie entropii było dla niego mało zrozumiałe.

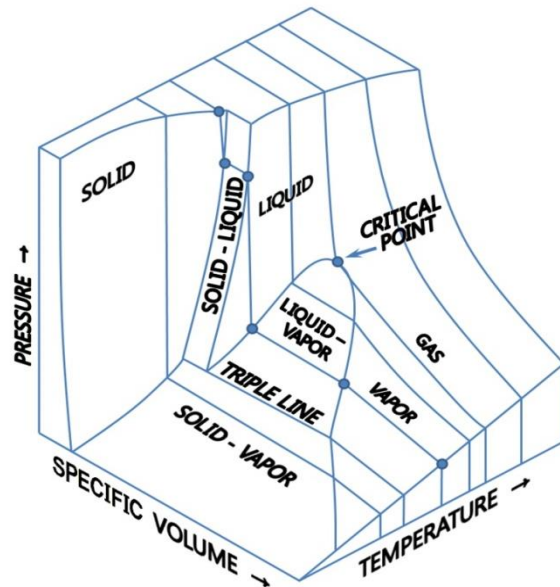
Dwa lata później w 1873 Josiah Willard Gibbs (1839-1903), nikomu nieznanemu nauczycielowi greki i łaciny z uniwersytetu Yale, w publikacji zatytułowanej „Metody geometrycznej reprezentacji termodynamicznych właściwości substancji za pomocą powierzchni”, zwraca uwagę profesorowi Maxwellowi, iż popełnił błąd w odniesieniu do jednostek miar entropii. Na reakcję Maxwella długo nie trzeba było czekać. Już w 1875 w kolejnej edycji „Theory of Heat” skruszony Maxwell przeprosza czytelników za wprowadzenie ich w błąd, przyznając, że używanie pojęcia entropii w jego rozumieniu wprowadziło wielkie zamieszanie w języku termodynamików. W lipcu tegoż roku słynny profesor James Maxwell obdarowuje Gibbs'a jeszcze czymś. Wyrażając uznanie dla jego pracy, przesyła mu glinianą rzeźbę.

Model ten powstawał przez siedem miesięcy w Cambridge (od listopada 1874 do lipca 1875), na

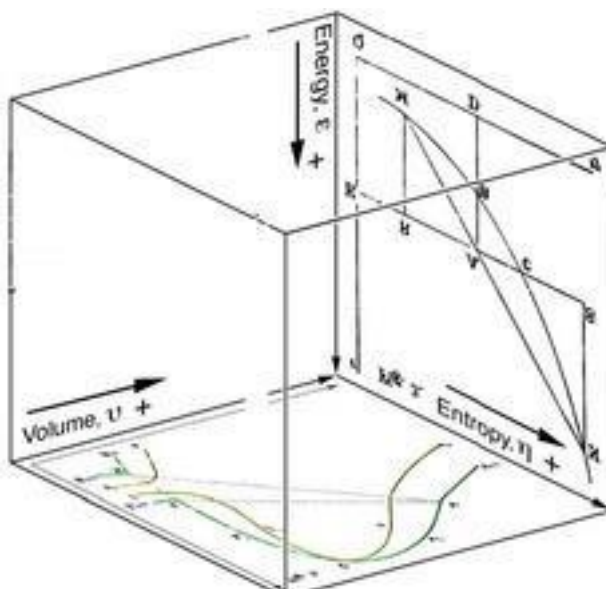


Rys. 4. Powierzchnia energii wewnętrznej w funkcji objętości i entropii dla lodu, pary i wody wg Maxwella (1871)

podstawie opisu pracy Gibbsa z 1873r . Różne źródła w literaturze donoszą, że tak na prawdę Maxwell już w listopadzie 1874 miał za sobą pierwsze próby tworzenia modelu, o czym Gibbsa poinformował matematyk Aleksander Freeman w lutym 1875. W lipcu 1875 to on jedynie pokolorował linie i pogłębił rylcem izotermy i izochory. Prawdopodobnie wykonał trzy takie modele, a nawet sześć. Jedną wysłał Gibbsowi do Yale, pozostałe dwie pozostawił na Uniwersytecie w Cambridge. Podejrzewa się, że dodatkowe kopie, porozsyłał do trzech innych odbiorców, tak, aby każdy z nich czuł się wyróżniony i szczęśliwy jako jedyny posiadacz tego modelu.



Rys. 5. Prezent Maxwella dla Gibbsa – „Pomnik wody” w zestawieniu ze współczesnym wykresem fazowym
Dla oddania rzetelności historycznej, należy też wspomnieć o fakcie, że Gibbsowi znane były już prace Jamesa Thomsona (1871), który kreślił powierzchnie określoną przez kalorymetryczne równanie stanu dla wody, a jeszcze wcześniej przez Andrewsa (1870) dla tlenku węgla. W pracy z 1873 Gibbs

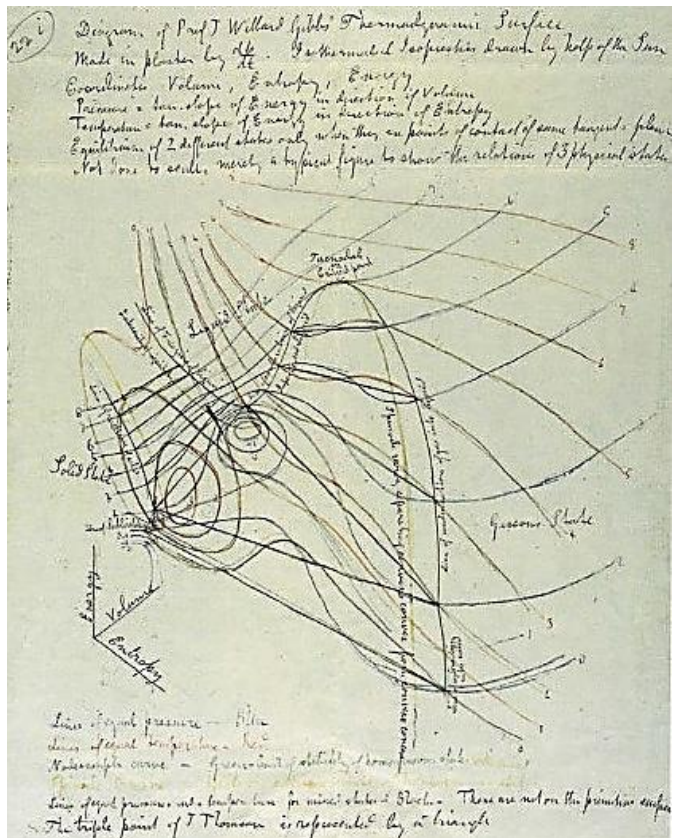


Rys. 6. Połączenie wykresów Maxwella i Gibbsa wykorzystane do przestrzennego tworzenia wykresów

wprowadza pojęcie „a state of thermodynamic equilibrium” (stan równowagi termodynamicznej), podaje warunki równowagi homogenicznej mieszaniny wielofazowej. Dla współistnienia dwóch faz i ich rozróżnienia oznacza je (.)' i (.)". Czytelnikom zwraca uwagę na istnienie równowagi stabilnej, niestabilnej i chwiejnej na powierzchni pierwotnej ($\epsilon(v,\eta)$ – energia wewnętrzna w funkcji objętości i entropii), linie oddzielające stany jednofazowe od wielofazowych nazywa „liniami stabilności absolutnej”, a punkt, w którym wszystkie te linie się przecinają, punktem krytycznym „C”. Można powiedzieć za J. Badurem [4], że od czasów Gibbsa po dzień dzisiejszy, przyszło zmagać nam się z nadmiarem abstrakcyjnych pojęć w termodynamice.

Z tego miejsca historii, przeskakujemy do roku 1904, w którym niemiecki profesor Richard Mollier(1863-1935) w „Neue Diagramme zur Technischen Wärmelehre“ publikuje po raz pierwszy wykres obrazujący zależności pary wodnej pomiędzy wielkościami fizycznymi, jakimi są temperatura,

ciśnienie i entalpia. Przedstawia go właśnie na wykresie $i-s$. To właśnie Mollier, jako członek wąskiego kręgu badaczy i techników skupionych wokół Uniwersytetu Drezdeńskiego, pielęgnował i chronił przed zapomnieniem pojęcie entalpii. Był jednym z pierwszych, którzy zrozumieli znaczenie sumy $(u+pv)$, nadając temu wyrażeniu oznaczenie „i” jako „zawartość ciepła”, która w Polsce tłumaczona był jako „cieplik”. Przez ponad 50 lat funkcjonowało ono równoległe do tej samej wielkości jaka istniała w termodynamice akademickiej szkoły francuskiej (Reecha i Massieu), a także Gibbsa (χ). Pracę naukową Mollier koncentrował wokół poszukiwań zależności opisujących stan pary wodnej i wody, które stały się podwaliną do powstania nowych gałęzi nauki. Na Konferencji Termodynamiki w Los Angeles roku 1923, chcąc uhonorować jego wkład w rozwój nauki, postanowiono odtąd wszystkie wykresy termodynamiczne przedstawiające zależności z użyciem entalpii nazywać wykresami Molliera. Należy nadmienić, że wykresy i zależności termodynamiczne Molliera po dzień dzisiejszy są wykorzystywane w technice.



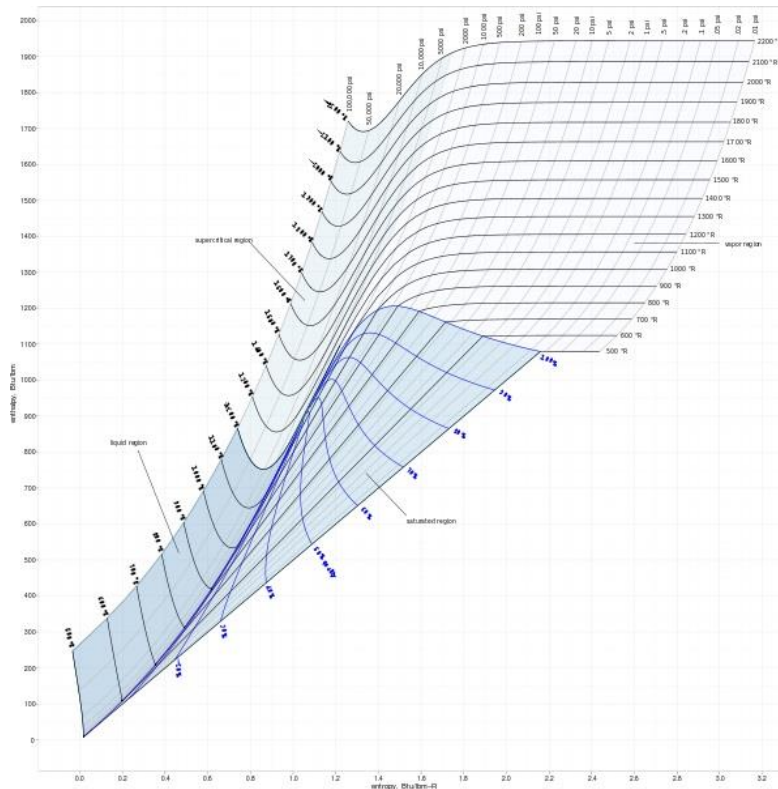
W Polsce karierę zrobił i do dziś stanowi załącznik do niejednej literatury z termodynamiki, wykres entalpia-entropia wykonany przez Michaiła Petrowicza Wukałowicza. Postać Profesora Wukałowicza (1898-1969) jest dość tajemnicza. Wiemy o nim tyle, że ten rosyjski termodynamik, profesor, żył w latach 1898-1969, twórca wirialnej postaci nowoczesnego równania stanu pary wodnej, wykorzystującego teorię reakcji chemicznych do mieszanin reagentów wodnych przy traktowaniu ich jako gazy van der Waalsa. Dużej rzeszy inżynierów energetyki znany jednak jako autor „Wykresu entalpia-entropia dla pary wodnej do Rys. 7. Powierzchniowy wykres Maxwella energii wewnętrznej 1000°C i 95 MPa” powszechnego na naszej (8 lipca 1875) szerokości geograficznej. Nie chcę umniejszać wkładu w naukę prof. Wukałowicza, ale pozwolę sobie na może zbyt daleko idącą spekulację, że pozycja geopolityczna Polski, szczególnie w minionym ustroju, spowodowała, że między innymi nie korzystamy z wykresu entalpia-entropia Molliera, tylko z wykresu entalpia-entropia Wukałowicza. Podobna historia wyjaśnia fakt, że wykres psychometryczny wilgotnego powietrza w Europie, nazywany jest również Molliera, natomiast za oceanem już Carriera, mimo że, jest to ten sam wykres, tyle że obrócony o 90° i przedstawiony w lustrzanym odbiciu.

Wykres $i-s$

Nie jest intencją tego artykułu kurs termodynamiki czy instrukcja posługiwania się wykresem entalpia-entropia. W dobie wysoce zaawansowanych technik obliczeniowych, chyba mało kto posługuje się jeszcze wykresem, który bardziej przydaje się do przejrzystego zobrazowania skomplikowanych zjawisk i przemian w obiegu. Nikt współcześnie nie opiera obliczeń na bezpośrednich odczytach wartości z wykresu. Stanowi on bardziej ciekawostkę, ilustrację, mającą za sobą dość burzliwą historię, co mam nadzieję udało mi się w skrócie przedstawić. Tym nie mniej, każdy szanujący się energetyk doskonale zna ten wykres, a nawet sprawnie jeszcze umie się nim posługiwać. Należy tylko dodać, że w powszechnym (wynikającym z odpowiednio dużej skali dla

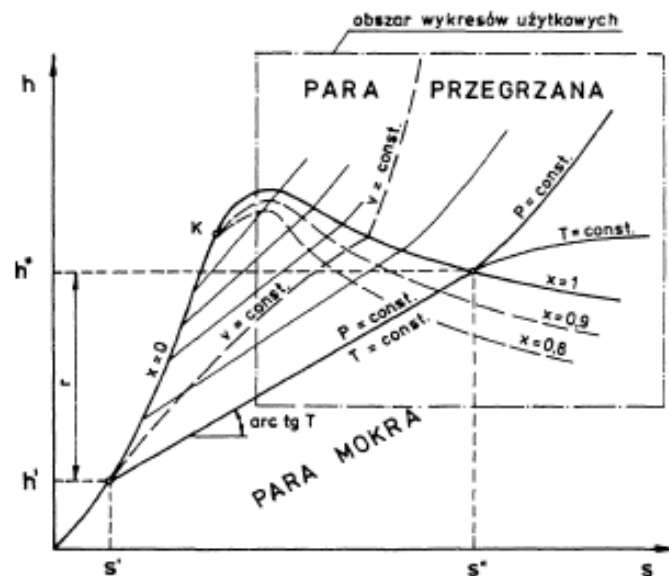
parametrów mających największe znaczenie praktyczne) [6] użytku jest tylko pewien obszar wykresu właściwości wody. Nawet trudno określić granice całego wykresu, bo o ile „od dołu” możemy przyjąć za początek układu współrzędnych entalpię właściwą $i=0$ kJ/kg i entropię właściwą $s=0$ kJ/kgK (jako skutek przyjętego założenia, że entalpia i entropia są równocześnie równe zero dla wody w temperaturze punktu potrójnego i pod ciśnieniem nasycenia), to od góry wykres $i-s$ jest niczym Wszechświat - nieograniczony.

Obiektywnie trzeba przyznać, że sam wykres robi wrażenie. Wiąże się to też z faktem, że jest zarazem pełen zawłości i tajemnic wynikających z trudności zrozumienia wielu zjawisk lub niepowszechności ich występowania.



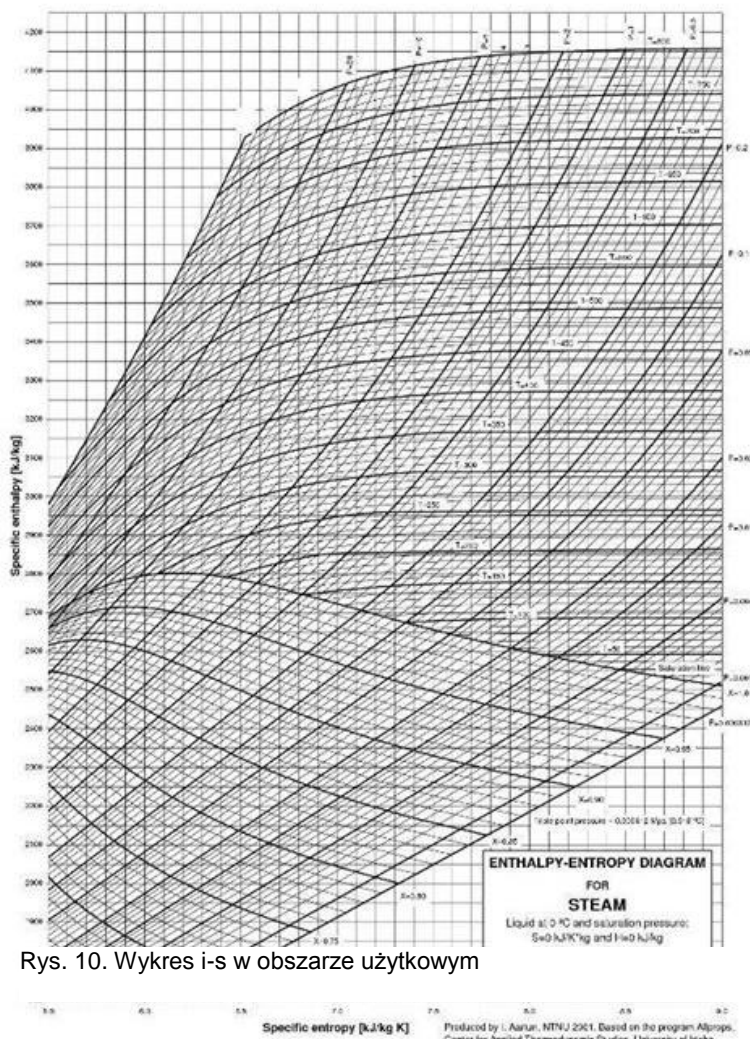
Rys. 8. Wykres $i-s$ dla pary wodnej

$$\frac{dh}{ds} \equiv \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_P = T = T_s$$



Na wykresie izobary prostymi, nachylonymi

Rys. 9. Wykres i-s. Obszar użytkowy [6]



Rys. 10. Wykres i-s w obszarze użytkowym

pary mokrej są liniami pod pewnym kątem względem poziomu, co wynika z ogólnego warunku równowagi termodynamicznej. Dalej, w obszarze pary przegrzanej, przebiegają jako krzywe zbliżone kształtem do krzywych wykładniczych.

Izotermy oddzielają się od izobar na linii $x=1$ i zmiernają do przyjęcia kierunku poziomego w zakresie małych ciśnień, tj. wtedy, kiedy para staje się coraz bardziej gazem doskonałym, a linie $T = \text{const}$ stają się równoległe do poziomych izentalp: $h = \text{const}$; bowiem dla gazu doskonałego, entalpia jest wprost proporcjonalna do temperatury. Izochory są krzywymi nieco bardziej stromymi do izobar. Izentropy i izentalpy są na wykresie $h-s$ prostymi pionowymi.

Z kart historii ZRE

Dnia 1 lipca 1955 zarządzeniem Ministra Górnictwa i Energetyki powołano państwowe przedsiębiorstwo Zakład Remontowy Energetyki Stalinogród. Tę niechlubną nazwę utrzymywano do 1956, by firmowy szyld przemalować na bardziej polsko brzmiący: Zakład Remontowy Energetyki Katowice. I ta sytuacja również nie trwała długo. Już po dwóch latach, w 1958 roku, Zakład włączono w struktury Zakładów Energetycznych Okręgu Południowego (ZEOPd). Zarządzeniem Prezesa Rady Ministrów i Zarządzeniem Ministra Przemysłu z dniem 1 stycznia 1989 utworzono państwowe przedsiębiorstwo Zakłady Remontowe Energetyki KATOWICE, by w 1992 przekształcić je w spółkę akcyjną, do dziś funkcjonującą jako Zakłady Remontowe Energetyki KATOWICE SA [7]. Zatem, ZRE Katowice SA to firma z długą, bo aż 60-letnią tradycją. Mocno osadzona na rynku prac remontowych i inwestycyjnych w energetyce w kraju, ale też na świecie. Osoby, które pracowały lub nadal pracują w ZRE, można liczyć w tysiącach, a tematy / zagadnienia / wyzwania - stawiane przed firmą – w dziesiątkach tysięcy.

Proponuję niezbyt krótką zabawę..., która płynnie „pożeniłaby” ZRE Katowice z tytułowym wykresem. Gdyby tak na wykresie i-s wg Wukałowicza zaznaczyć punktami te parametry pary wodnej i wody, przy instalacjach / urządzeniach których ZRE realizowały zadania, sądzę że uzyskalibyśmy zaczerpniętą płachtę papieru. Może jednak nie podejmę się tej żmudnej, chyba już nawet nie zabawy. Niech kilka ciekawszych obszarów właściwości wody, będzie symboliczną reprezentacją tych punktów w instalacjach, przy których ZRE Katowice partycypowało.

Stan krytyczny i podkrytyczny

Stosunkowo niedawno krajowy system produkcji energii elektrycznej został wyposażony w bloki na parametry nadkrytyczne. Wybór tych właśnie parametrów ma swoje uzasadnienie, z uwagi na wzrost sprawności przemian energetycznych, dążących do i wychodzących z tego obszaru pary. Dla każdego wzrostu temperatury pary świeżej i pary wtórnie przegrzanej o 20°C odnotowuje się wzrost sprawności (względnej) o 1 punkt procentowy, zaś dla każdego wzrostu ciśnienia pary świeżej o 1 MPa – wzrost sprawności o 0,2% [8].

Stan krytyczny jest to taki stan układu dwufazowego, w którym wszystkie właściwości obu faz - istniejących obok siebie w stanie równowagi - stają się identyczne. Stan krytyczny może występować tylko wtedy, gdy istniejące obok siebie (w równowadze) fazy są jakościowo podobne, a różnią się tylko wartościami parametrów. O parametrach krytycznych mówi się, gdy w równowadze znajdują się dwie fazy izotropowe ciecz-para oraz jak się okazuje dwie fazy krystaliczne o jednakowym typie sieci, czyli gdy właściwości „obu faz” stają się identyczne. Stan równowagi fazy ciekłej z fazą gazową powoduje, iż w temperaturze wyższej od krytycznej niemożliwe jest, niezależnie od ciśnienia, istnienie cieczy w równowadze z parą. Układ wówczas może zmieniać swoją objętość właściwą od bardzo małej do bardzo dużej, przy czym nie następują żadne zmiany skokowe, które towarzyszyłyby przejściom fazowym. Innymi słowy, pozwala to na realizację ciągłego przejścia od stanu gazowego do ciekłego z pominięciem obszaru dwufazowego.

Woda lub para osiągają stan nadkrytyczny i stają się płynami w stanie nadkrytycznym SCFs (supercriticalfluids), gdy temperatura i ciśnienie, w jakim się znajdują, przekracza wartość ich parametrów krytycznych: temperatury ($T_{kr} = 647,1 \text{ K}$) i ciśnienia ($P_{kr} = 22,06 \text{ MPa}$). Gęstość obu faz wynosi 322 kg/m^3 , przy czym należy zaznaczyć, że w pobliżu punktu krytycznego występują silne fluktuacje gęstości, których zasięg porównywalny jest z długością fali światła widzialnego, co powoduje silną opalescencję. Zmiana gęstości w okolicach punktu krytycznego jest wyraźnie powiązana ze zmianami większości właściwości wody. Płyny w stanie nadkrytycznym nie mogą być skroplone przez podniesienie ciśnienia, ani przejść w stan gazowy poprzez podwyższenie temperatury. Po przekroczeniu punktu krytycznego zanika granica między stanem ciekłym i gazowym, a powstała faza posiada właściwości pośrednie pomiędzy właściwościami cieczy i gazu. Poprzez zmianę temperatury lub ciśnienia można zmieniać wiele właściwości fizykochemicznych płynu.

Pojęciem związanym z punktem krytycznym jest też pojęcie „wody w stanie podkrytycznym” (subcritical water) dotyczącą zakresu temp. $250^\circ\text{C} < T < 374^\circ\text{C}$ i ciśnienia wyższego od ciśnienia krytycznego. Określenie „woda w stanie nadkrytycznym” SCW (supercritical water) odnosi się do wody o wartościach temperatury i ciśnienia wyższych niż jej parametry krytyczne. Uzupełnieniem pojęć wody w stanie pod- i nadkrytycznym jest „gorąca sprężona woda” HCW (high compressed water). Właściwości wody w stanie podkrytycznym, a szczególnie w stanie nadkrytycznym, różnią się istotnie od właściwości, jakie posiada w warunkach poniżej krytycznych. W pobliżu punktu krytycznego, ze wzrostem temperatury, następuje rozerwanie większości wiązań wodorowych. W wodzie o temp. 400°C jest obecnych 30-45% początkowej liczby wiązań wodorowych, a w temp. 500°C istnieje tylko 10-14% tych wiązań. Zmiany w kształtowaniu się wartości stałej dielektrycznej powodują, że w pobliżu i powyżej punktu krytycznego woda staje się niepolarna i rozpuszczają się w niej związki niepolarne i gazy (np. tlen), natomiast rozpuszczalność związków nieorganicznych wyraźnie maleje, a niektóre z nich stają się wręcz nierozpuszczalne. Podobnie jak w przypadku innych SCFs, zmieniając

temperaturę i ciśnienie wody poniżej, i powyżej punktu krytycznego, można odpowiednio kształtować jej właściwości. [9,10]

Sztandarowymi realizacjami w zakresie pary nadkrytycznej w jakim ZRE Katowice SA brało udział były dwa nasze krajowe obiekty na parametry nadkrytyczne: Łagisza 460 MW i Bełchatów 858 MW.

Łagisza 2007-2009



Rys. 11. Montaż rurociągów wody zasilającej bloku 460MW – Elektrownia Łagisza

- W części kotłowej: kompleksowe wykonawstwo montażu rurociągów nisko, średnio i wysokoprężnych wraz z regulacją zawiesznień i armaturą, montaż wybranych elementów ciśnieniowych kotła, montaż urządzeń mechanicznych, montaż systemów sprężonego powietrza, zdmuchiwaczy popiołu, zbiorników instalacji olejowych i gazu rozpałkowego.

- W części turbinowej: projekt, prefabrykacja i montaż rurociągów wysokociśnieniowych wraz z zawieszzeniami, montaż mechaniczny urządzeń w tym elektro i turbo pompy zasilającej dla nowego bloku 460 MW na parametry nadkrytyczne. Parametry

pary świeżej do turbiny $t=560^{\circ}\text{C}$ i $p=27,5\text{ MPa}$. Parametry wody zasilającej: $p=34,5\text{ MPa}$ $t=193^{\circ}\text{C}$.

Bełchatów 2011

- Montaż mechaniczny turbozespołu wraz z rurociągami przyturbiniowymi dla bloku 858MW. Parametry pary świeżej do turbiny $t=554^{\circ}\text{C}$ i $p=26,6\text{MPa}$.



Rys. 12. Montaż mechaniczny turbogenerators 858 MW
w El. Bechatów

Ultra... super... hiper...

Przy okazji obszaru nadkrytycznego, wspomnieć należy o technologiach i projektach, które już funkcjonują i przynoszą wymierne efekty w poprawie sprawności obiegu, a co za tym dalej idzie, poprawiające wpływ energetyki zawodowej na środowisko. Generalnie kierunki optymalizacji dążą do „karnotyzacji” obiegu, poprzez podniesienie parametrów górnego źródła. W latach 90 minionego wieku rozpoczął się projekt „AD700” („Thermie 700 Advanced Power Plant”), którego celem jest opracowanie technologii umożliwiającej podniesienie temperatury pary w kotłach do poziomu 700°C. Dąży się przy tym do osiągnięcia magicznych „50%” sprawności obiegu, a nawet są zapowiedzi uzyskaniu poziomu 55%. Niezależnie od faz zaawansowania i wyników projektu „AD700” producenci kotłów i turbin dzielnie dążą do osiągnięcia coraz to wyższych parametrów pary, poprzez bloki supernadkrytyczne (USC) pozwalające osiągnąć parametry pary na poziomie 620°C i ciśnienie ok. 31,5 MPa, bądź bloki ultrasupernadkrytyczne, która to liga osiąga już 700°C i ciśnienie rzędu 35MPa. Profesor Gerard Kosman w [11] proponuje nazewnictwo tego podziału na:

- bloki nadkrytyczne średniotemperaturowe – temperatura pary 560-580°C,
- bloki nadkrytyczne wysokotemperaturowe – temperatura pary 600-620°C,
- bloki nadkrytyczne superwysokotemperaturowe – temperatura pary 700-720°C.

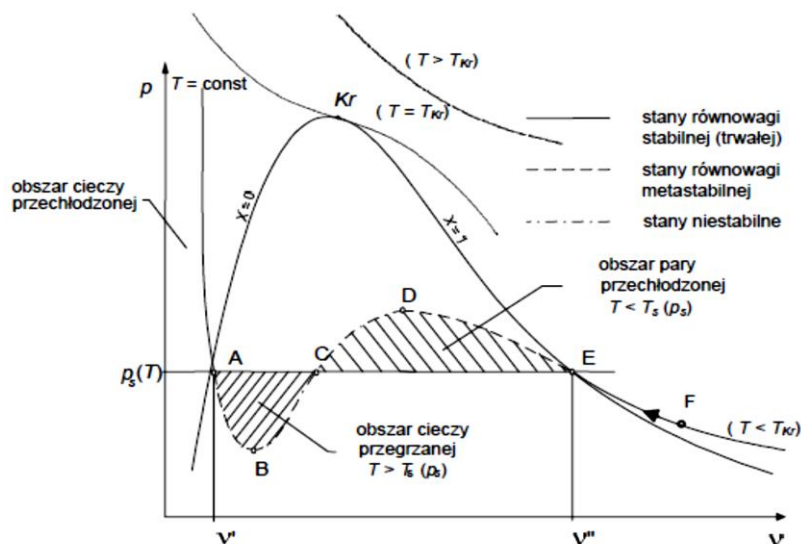
Prawie... stabilny

Szczególnie skomplikowanym i trudnym obszarem w termodynamice wody jest obszar pary mokrej i związane z nim obszary metastabilne.

Do wstępnej analizy, dotyczącej wpływu różnych parametrów na powstawanie niestabilności wychodzi się z najprostszej wersji równania termicznego stanu gazu rzeczywistego, podanego przez van der Waalsa, które po przekształceniach uzyskuje postać:

$$pv^3 - (pb + RT)v^2 + av - ab = 0$$

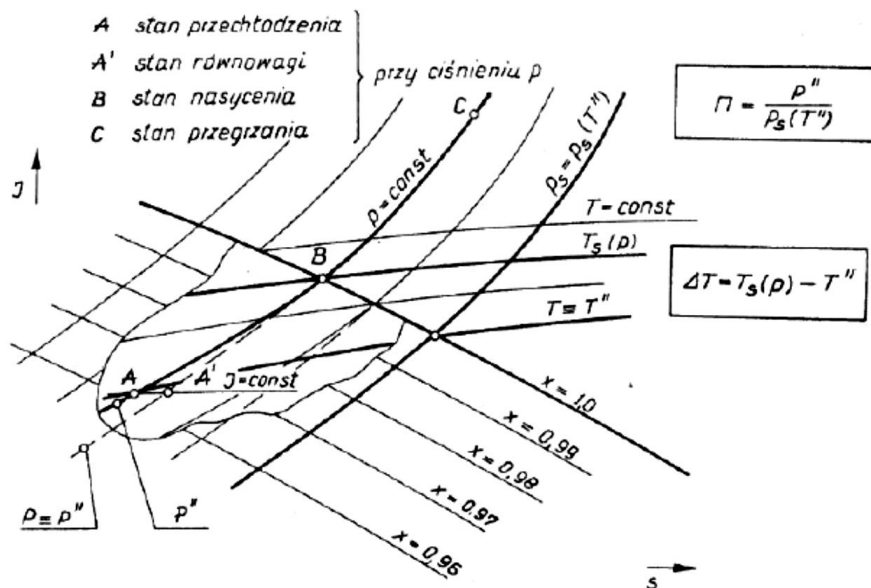
przy czym po lewej stronie równania występuje wielomian trzeciego stopnia. W interpretacji graficznej, na wykresie w układzie współrzędnych $p-v$, równanie to opisuje, dla stałej temperatury T , tzw. Izotermę van der Waalsa. Mogą istnieć trzy rozwiązania równania (1), to znaczy: trzy pierwiastki rzeczywiste, jeden potrójny lub dwa zespolone i jeden rzeczywisty. W przypadku trzech pierwiastków zauważa się, że izoterma van der Waalsa posiada dwa ekstrema (punkty D i B) w obszarze pary nasyconej mokrej.



Rys. 13. Wykres izotermy van der Waalsa

Niestabilności początku przemiany fazowej mogą występować podczas rozpoczęcia procesu wrzenia i skraplania czynnika roboczego w przepływie. Szczególnie duże zmiany parametrów cieplno-przepływowych czynnika i ogrzewanej powierzchni mają miejsce na początku wrzenia. Oscylacje ciśnienia i temperatury są wtedy znacznie większe i trwają dłużej niż podczas zaburzeń, których przyczyną są fala ciśnieniowa lub zmiany gęstości strumienia masy. Obszar niestabilności początku wrzenia jest niewielki. Zdarzają się tylko przy dużym przeschłodzeniu wody (powyżej 60 K). Opis zjawisk zachodzących w warunkach metastabilnych jest bardzo trudny, ponieważ brak pełnej odwracalności tych zjawisk nie pozwala na deterministyczny sposób ich analizy, gdyż podczas tych przemian dodatkowo występują różne jakościowo zjawiska. Przyczyna wywoływania niestabilności skutkuje bardzo wieloma odmianami. Znaczące różnice występują w ośrodkach jednofazowych i dwufazowych, przy czym zauważono, iż niestabilności o charakterze falowym, występujące w przepływach dwufazowych, wynikają przede wszystkim z oddziaływania dyssypatywnego i własności dyspersyjnych tych ośrodków. Stany niestabilne mają szczególne znaczenie w przestrzeni parowej kondensatora turbiny, z ośrodkiem dwufazowym, w postaci rozproszonych kropelek cieczi w gazie (parze). Termodynamika ośrodków dwufazowych jest zagadnieniem bardzo złożonym. Obszar stanów przesyconej fazy gazowej, przy których może istnieć równowaga z kroplami cieczi, ograniczony jest z jednej strony linią nasycenia (której odpowiada płaska powierzchnia cieczi), z drugiej zaś krzywą spinodalną, która jest granicą stabilnych stanów fazy gazowej i tym samym granicą stanów, w których możliwe jest istnienie równowagi między fazą gazową a ciekłą. Mówi się o tzw. obszarze Wilsona, którego linie graniczne określają początek obszaru pary mokrej, po przekroczeniu którego następuje lawinowe wydzielanie się dużych ilości małych kropelek cieczi (kondensacją spontaniczną). Zatem obszar metastabilny możemy inaczej zdefiniować jako obszar wyznaczony między liniami: nasycenia a Wilsona. Stan metastabilny charakteryzuje się tym, że wprowadzicie parametry nasycenia pary dawno zostały przekroczone, to jednak temperatura nasycenia nie odpowiada temperaturze nasycenia wynikającej z panującego ciśnienia. Dodatkowo komplikuje fakt istnienia tzw. kropelek krytycznych które stanowią zarodki kondensacji zwanej homogeniczną. Innymi słowy: jest pewna określona wielkość kropli wody, która jeśli jest mniejsza od właśnie krytycznej ma tendencje do odparowania, jeśli natomiast jest większa ma tendencję do wzrostu. Proces ten jest dynamiczny, stąd też trudny do jednoznacznego badania. [12,13]

Na wykresie i-s obszary metastabilne w praktyce spodziewane są w obszarze linii nasycenia $x=0$ i $x=1$ w zakresie ciśnień od ciśnienia punktu potrójnego ($p=611,73\text{Pa}$) do 10MPa , w pasie odpowiadającym 5% stopni suchości.



Rys. 14. Graficzna reprezentacja przechłodzenia Π i przesycenia ΔT

Zagadnienia zachodzących przemian fazowych przy przejściu ze stanu gazowego w parowy, nigdzie tak dobrze nie są wykorzystywane, jak w kondensatorze od strony parowej. W sposób szczególny były uwzględniane podczas realizacji w 2004 remontu kapitalnego wraz z częściową modernizacją turbos zespołu bloku nr 12 w **Elektrownia Łaziska**, polegającą między innymi na modernizacji układu wody chłodzącej.



Rys. 15. Widok na pompy wody chłodzącej bloku nr 12 w El. Łaziska

...a może przyszłość w „Krainie lodów”

Nie trzeba nikogo przekonywać, że kogeneracja jest procesem znacznie korzystniejszym od rozdzielonej produkcji ciepła i energii elektrycznej. Produkcja w skojarzeniu, wspierana przez systemy dotacji, umacniają producentów w słuszności tej technologii. Nie milkną jednak głosy nad słusznością i rachunkiem ekonomicznym trigeneracji. Skojarzona produkcja energii elektrycznej, ciepła i chłodu wydaje się całkiem ciekawą propozycją. Projekty wykonalności, optymalizacja procesu i inwestycje w infrastrukturę, a przy tym odwaga inwestora, nie należą do łatwych i oczywistych.

Przy tych decyzjach niewątpliwie znaczenie ma rozkład dobowych obciążeń sieci w okresie letnim, a wynikających z rosnącej popularności instalacji klimatyzacyjnych w budynkach i halach, które stawiają elektrociepłownie niejednokrotnie przez sporymi wyzwaniem produkcyjnym – bo z jednej strony jest olbrzymie zapotrzebowanie na energię elektryczną, a z drugiej znikome na energię cieplną. Jednostki, które mogłyby produkować znacznie więcej energii elektrycznej ograniczone są członem ciepłowniczym. Drugim kryterium oceny jest z pewnością lokalizacja źródła (elektrowni / elektrociepłowni). Niejednokrotnie mieszczą się ona niemal w centrach aglomeracji miejskich, co jest dużym atutem w analizie kosztów. Dla mnie jako energetyka, projektanta i technologa zarazem, jest to fascynujący obszar działań. Dlatego też jeśli mogę sobie pozwolić na odrobinę prywatnej refleksji, kibicuję tym, którzy na produkcję chłodu decydują się na skalę przemysłową, natomiast jako projektant ZRE Katowice SA serdecznie zapraszam do naszego biura, pomożemy przygotować „feasibility study”, a potem mam nadzieję zrealizować instalację „wody lodowej”. Takie instalacje pilotażowe, próbuje na swoim obiekcie jedna ze spółek energetycznych w Częstochowie. Ta sama, dla której ZRE Katowice w latach 2008-2010, wykonało kompleksowo: projekt, dostawy montaż i uruchomienie



Rys. 16. EC Częstochowa

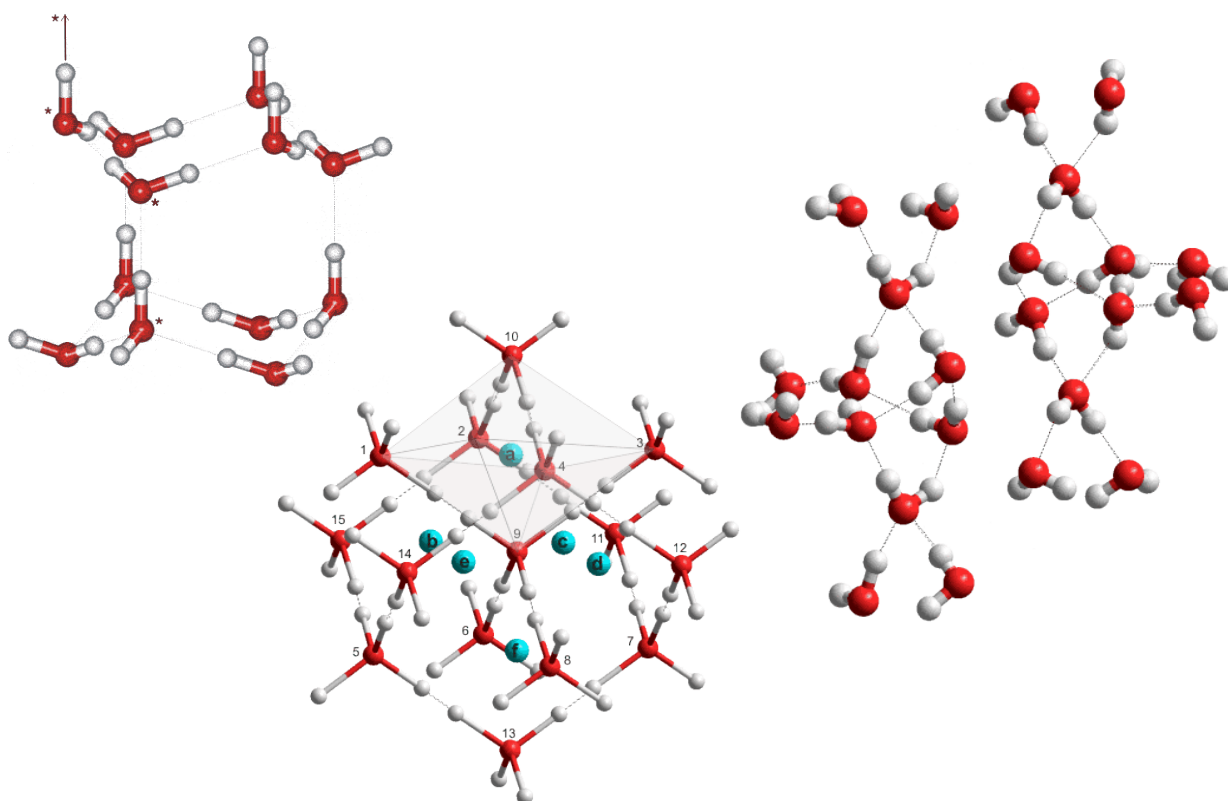
systemu nawęglania w ramach budowy EC Częstochowa.

Kojarzenie wody lodowej z lodem jest trochę nadużyciem. Pierwszym, argumentem „za” jest sama nazwa – „lodowa”, może lingwistycznie to argument żelazny, to energetycznie jest słabutki. Można tylko domniemywać, że określenie tej wody jako lodowa ma na celu odróżnienie jej od zarezerwowanej już nazwy na wodę chłodzącą oraz na zimną wodę w kranie.

Jednak traktując wodę lodową jako medium o najniższej temperaturze, które możemy „wycisnąć” z elektrociepłowni opalanej np. węglem, przy jej poziomie temperatur oscylujących na poziomie 6-8°C, można ją porównać do tego, czym są najniższe fazy wody na wykresie i-s, czyli lodów. Nie bez powodu użyto tu liczby mnogiej. Woda może występować w stanie stałym pod postacią lodu o różnej strukturze. Systematyka wśród struktur lodu jest imponująca. Ciekawostką jest fakt wyróżnienia się osiemnastu krystalicznych i trzech amorficznych (niekrystaliczne) struktury lodu. O lodach można by bardzo dużo pisać, pomimo tego, iż tytułowy wykres tych faz nie obejmuje. Właściwości lodów są równie fascynujące jak wody. Dla przykładu lód (II) i lód (III) mają większą gęstość niż lód (I) (ten zwykły, występujący w przyrodzie), a lód (VI) i (VII) mają temperatury topnienia powyżej 80° C. Wszystkie odmiany poza lodem (I) występują przy wysokich ciśnieniach. Stany skupienia i równowagi między nimi opisuje tzw. diagram fazowy, w którym niemal w centralnym miejscu znajduje się punkt zwany punktem potrójnym (dla wody $t = 273,16 \text{ K}$ i $p = 631,163 \text{ Pa}$), w którym współistnieją wszystkie trzy fazy: lód, ciekła woda i para wodna.

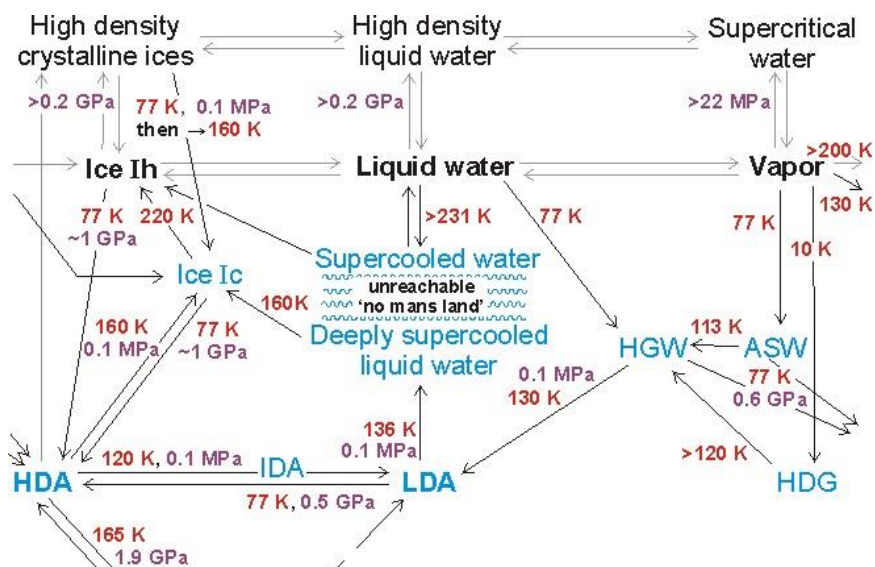
Systematyki tej substancji pod względem kształtu ułożenia kryształów lodu przedstawia się następująco:

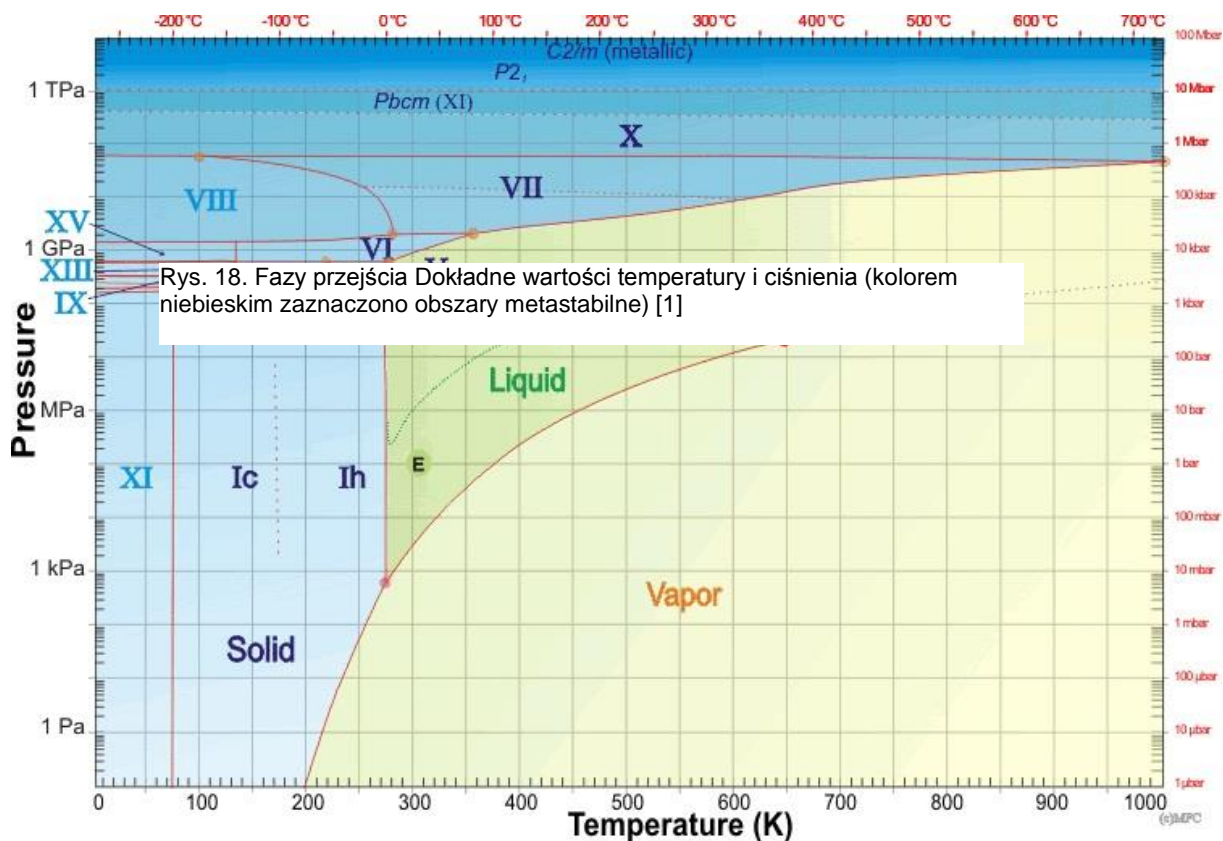
- Lód (Ih) występuje w układzie sześciokąta,
- Lód (Ic), (VII), (X) i (XVI) występuje w układzie sześciennym,
- Lód (Isd) występuje w układzie trójkątnym,
- Lód (II), (IV) występuje w układzie romboedrycznym,
- Lód (III), (VI), (VIII), (IX), (XII) występuje w układzie czworokątnym,
- Lód (V) występuje w układzie przestawnym,
- Lód (XI), (XIV) występuje w układzie rombówym,
- Lód (XV) występuje w układzie pseudorombówym.



Rys. 17. Przykłady krystalicznej budowy lodu, Kolejno od lewej: Lód (Ih), Lód (VII), Lód (XV), [1]

Wśród lodów amorficznych można wyróżnić struktury: LDA (Low-density amorphous), HDA (High-density amorphous), VHDA (Very-high density amorphous)





Rys. 19. Wykres fazowy lodu [1]

Wodny ekstremizm

Przy okazji omawiania właściwości wody, nie sposób pominąć również i tych skrajnych poglądów, będących na pograniczu nauki i ideologii, z silnym akcentem na ideologię. Czołowym przedstawicielem nurtu propagowania wody jako „żywego organizmu” jest japończyk Masaru Emoto. Jak sam twierdził, jego sensacyjne odkrycia przekonują nawet największych sceptyków do tego, że woda reaguje na bodźce z zewnątrz. Bodźce, o których nigdy nie moglibyśmy podejrzewać wody, że ma to dla niej jakiegokolwiek znaczenie. Ów japoński naukowiec[14] odkrył nowe, mistyczne, a nawet terapeutyczne obszary energii w wodzie, które w dodatku jesteśmy w stanie świadomie kształtować. Odkrył on wpływ muzyki, słów, obrazów i emocji na kryształy zamrożonej wody, jakoby woda posiadała właściwość ich zapisu w swojej strukturze. Nie jest to miejsce, aby dłużej się nad tą ideologią czy nawet religią rozwodzić, dociekliwych odsyłam do pięknie ilustrowanej literatury [14], jednak chcąc zobrazować istotę badań Masaru Emoto przytoczę jego słowa [14]: „Doszliśmy do wniosku, że w kryształach zawarta jest wspaniała informacja, woda usiłuje coś ludziom powiedzieć.” Zgodnie z powiedzeniem: „że i w tym szaleństwie jest metoda”, natchniony japońskim podejściem do otaczającego świata, przestrzegam! Przestrzegam między innymi przed pochopnymi decyzjami, sympatycznej tradycji, nadawania imion podczas „chrztu” na nowobudowanych obiektach, w szczególności dotyczących walczaków kotłów parowych. Żeby daleko w czasie nie szukać: na obiektach, w których ZRE Katowice realizowało prace montażowe ostatnio „Tyszek” w EC Tychy czy „Beskid” w EC Bielsko-Biała. Przestroga wynika właśnie z japońskiego ekstremistycznego podejścia do wody.

Jak dalece katastrofalne skutki następują, gdy wodzie i parze nasyconej panującej w walczaku nie spodoba się nazwa naczynia w którym „przebywają”? Jakie skutki odczujemy, gdy woda się „obrazzi” i mimo wywieranego nacisku, ze strony ciśnienia czy różnicy gęstości, popłynie w przeciwnym do zaprojektowanego kierunku?

Do tej pory doświadczenia ZRE Katowice SA wskazują, że nazwy są trafne – jednak bądźmy czujni. Aż chciałoby się napisać za Masaru Emoto: porozmawiajmy o tym z wodą, czy aby taka nazwa jej się podoba?



Rys. 20. Walczak „Tyszek” bloku 50MWe w EC Tychy, wraz z technologiem montażu (pracownik ZRE Katowice) mgr inż. Joanną Piwowar-Rybą



Rys. 21. Przygotowanie do transportu walczaka „Beskid” bloku 50MW w EC Bielsko-Biała

Literatura:

1. http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_structure_science.html (15.01.2015)
2. A. Jakubik „Woda w wysokoprężnych elektrowniach parowych”, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1967
3. M. Archutowski „Wpływ własności czynnika roboczego na wielkości konstrukcyjne urządzeń nadkrytycznych siłowni cieplnych”, Biuletyn Informacyjny Instytutu Techniki Ciepłej Politechniki Warszawskiej Nr 53, Warszawa, 1979
4. J. Badur „Rozwój pojęcia energii”, Wyd. Instytutu Maszyn Przepływowych PAN, Gdańsk 2009
5. J. Szargut „Termodynamika techniczna”, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997
6. W. Pudlik „Termodynamika”, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2011
7. B. Grabowska-Niersee „Historia Zakładów Remontowych Energetyki Katowice” Energetyka 05/2005, Oficyna Wydawnicza Energia, COSiW SEP, Katowice 2005
8. A. Hernas, J. Dobrzański „Trwałość i niszczenie elementów kotłów i turbin parowych”, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2003
9. H. Pińkowska „Woda w stanie pod i nadkrytycznym jako nowe medium reakcyjne”
10. D. Światła-Wójcik „Właściwości i zastosowania wody pod- i nadkrytycznej”, Wiadomości chemiczne Polskie Towarzystwo Chemiczne 2010 (64) 3-4
11. G. Kosman, A. Rusin, J. Taler, M. Pawlik „Zagadnienia projektowania i eksploatacji kotłów i turbin do nadkrytycznych bloków węglowych” Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2010
12. A. Konorski „Zagadnienia termodynamiki pary wilgotnej” Zakład Narodowy im. Ossolińskich Wydawnictwo PAN, Wrocław 1992
13. T. Bohdal „Analiza niestabilności przemian fazowych czynników energetycznych” Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska. Rocznik Ochrona Środowiska Tom12 Rok 2010
14. M. Emoto, „Woda, obraz energii życia”, Wydawnictwo Medium Sp. z o.o., Konstancin-Jeziorna, 2008