

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR
ENERGETIKAI GÉPEK ÉS RENDSZEREK TANSZÉK



Energiaátalakító körfolyamatok és részfolyamataik
termodinamikai vizsgálata nem szokványos körülmények között

Tézisfüzet

Írta:

Györke Gábor
okleveles energetikai mérnök

Témavezető:

Dr. Imre Attila
az MTA doktora

Budapest, 2019

1. Téma ismertetése

Napjainkban egyre nagyobb az igény arra, hogy olyan forrásokból állítsunk elő villamos energiát, amelyek a környezetet nem, vagy csak kis mértékben terheli. Ezzel párhuzamosan a korábban villamosenergia-termelésre használt tüzelőanyagok árának növekedése, illetve hozzáférhetőségének csökkenése is arra kényszerít minket, hogy a korábban használt forrásokat is hatékonyabban használjuk fel.

A dolgozatomban több, egymással összefüggő irányból vizsgáltam a fenti problémákat. Az eredmények így két nagy, egymáshoz kapcsolódó fejezetben kerülnek bemutatásra az alábbi gondolatmenet szerint:

(1) Egyes hőenergia-források, mint például a geotermikus hő vagy az ipari hulladékhő bizonyos típusai viszonylag nagy mennyiségben állnak a rendelkezésünkre, de a hőmérsékletük nem elég magas a hagyományos, zömmel víz munkaközegű RANKINE-körfolyamatok működtetéséhez. Az ilyen források kiaknázására többek között a szerves RANKINE-körfolyamatokat (ORC) lehet használni. Szükséges volt megvizsgálni, hogy a körfolyamat egyik fontos állapotváltozásában, az adiabatikus expanzióban milyen anyagi tulajdonságoktól függ, hogy az expandált gőz tartalmaz-e a turbinát károsító folyadékcspepeket vagy nem. A kapott korrelációt valós anyagokra is alkalmazva, ebből egy egyszerű ökölszabály adódott, amivel bármilyen ismert fajhőjű anyagról megmondható, hogy az adott expanzió során nedvesítő vagy szárító munkaközegként viselkedik. Ugyancsak a szerves RANKINE-ciklusokhoz kapcsolódóan készült egy adatbázis és egy újfajta, a nedvesítő-szárító-izentróp kategóriáknál finomabb felosztás. Az adatbázis és az új kategóriák segítségével könnyebben lehet egy adott hőforráshoz és körfolyamathoz munkaközeget választani. A témához három angol nyelvű impakt faktoros és egy magyar nyelvű cikk jelent meg. Ezen kívül ismeretterjesztő jelleggel készült egy Wikipédia szócikk is.

(2a) A teljes körfolyamat pontos leírásához szükséges a részfolyamatok megfelelő ismerete. Ezeket a részfolyamatokat (mint pl. a már említett adiabatikus expanziót) gyakran egyszerű, vagy egyszerűnek vélt egyenletekkel tudjuk leírni. Így viszont a folyamatoknak csak egy idealizált változatát kapjuk, ami az esetek többségében jó eredményt ad, de minél extrémek a körülmények, annál kevésbé lesznek pontosak. Ebből kifolyólag célszerű megvizsgálni, hogy egyes, a termodinamikai körfolyamatokban előforduló állapotváltozásoknál (izobár hőközlés, izentropikus expanzió/kompresszió, izochor hőközlés, izentalpikus expanzió) a jelenleg használt leírások megfelelőek-e, ha a körülmények szélsőségesek (pl. szuperkritikus vagy ahhoz közeli magas nyomás és hőmérséklet, illetve metastabil folyadékállapot). Az esetek többségében a folyamatok pontosan leírhatók maradtak, bár találni olyan eseteket,

amikor egyes normál körülmények mellett jól lejátszódó folyamatok (pl. adiabatikus állapotváltozás) nem szokványos körülmények között a folyadék speciális tulajdonságai miatt nem tudnak lejátszódni, míg más (pl. izochor) állapotváltozás igen. Ez utóbbi felismerése annak a megállapításában is segített, hogy milyen lehet a legegyszerűbb, a víz tulajdonságait legalább kvalitatívan helyesen leíró állapotegyenlet. Ugyancsak ezeknek a kutatásoknak az eredményeként definiálható egy olyan, korábban nem ismert termodinamikai folyamatot, amiben egy folyadék térfogatát munkavégzés nélkül tudjuk megváltoztatni. A témában eddig egy impakt faktoros, és egy impakt faktor nélküli, de a WoS-ban szereplő publikáció jelent meg.

(2b) Mind a hagyományos, mind a szerves RANKINE-ciklusnál előfordulhat, hogy a körfolyamat vagy egy része, az úgynevezett szuperkritikus régióban játszódik le. Ezen a szuperkritikus régió belül található az úgynevezett WIDOM-régió, amiben az anyagok nem folyadék, nem gőz és nem is a kettő közötti viselkedést mutatnak. Mivel a körfolyamatok egyes lépései átmehetnek ezeken a zónákon és az ottani anomáliák befolyásolhatják a teljes körfolyamatot, néhány energetikailag releváns anyagnál ezeknek a részeknek a feltérképezése elkészült, vizsgálva, hogyan mennek át ezeken a régiókon az egyes folyamatok. Ezek közül pl. az izobár hőközlés vagy az adiabatikus expanzió a körfolyamatokban fontos, de az adiabatikus expanzió, illetve az izentalpikus expanzió ismerete baleseti körülmények között is elengedhetetlen. Ez utóbbival kapcsolatban bebizonyosodott, hogy szuperkritikus víz munkaközegű reaktorok esetében az egyik súlyos, hűtőközeg-vesztéssel járó atomerőművi balesettípusnál (LOCA – Loss of Coolant Accident) a már ismert robbanásszerű forrás mellett a vízütéshez hasonló gőzsák összeroppanás is felléphet a baleset kezdeti szakaszában. A második és harmadik nagy témakört összekötendő, hogy vizsgálva szuperkritikus régióban izobár hőközléskor fellépő pszeudoforrás eredetét, bebizonyosodott, hogy ez nem a normál forrásnak egy „elkent” változata, hanem inkább a stabil folyadékoknál nem fellépő, de a metastabiloknál ismert, úgynevezett spinodális fázisátmenethez hasonló folyamat. A fenti témákban két impakt faktoros cikk jelent meg, valamint egy lektorált egy magyar nyelvű folyóiratban. Emellett van egy referált konferencia közlemény is a témából.

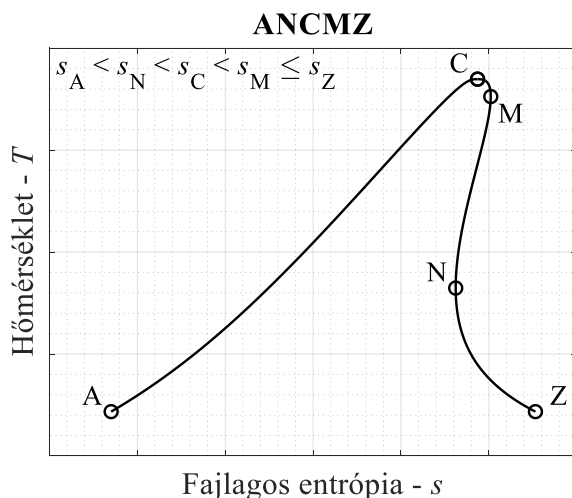
Témánként az eredményeket egy-három tézispontban lettek összefoglalva. Összehasonlítva a fentieket a témakiírással, a tervezett kutatások sikerültek, de a szuperkritikus, illetve metastabil régióbeli vizsgálatok mellé harmadikként – velük legalább azonos súlyban – megjelentek a szerves RANKINE-ciklushoz kapcsolódó részek. Ezeket szerencsére jól illeszkednek a többi témához, így a kutatás egysége nem sérül.

2. A kutatás ismertetése – előzmények – eredmények – tézisek

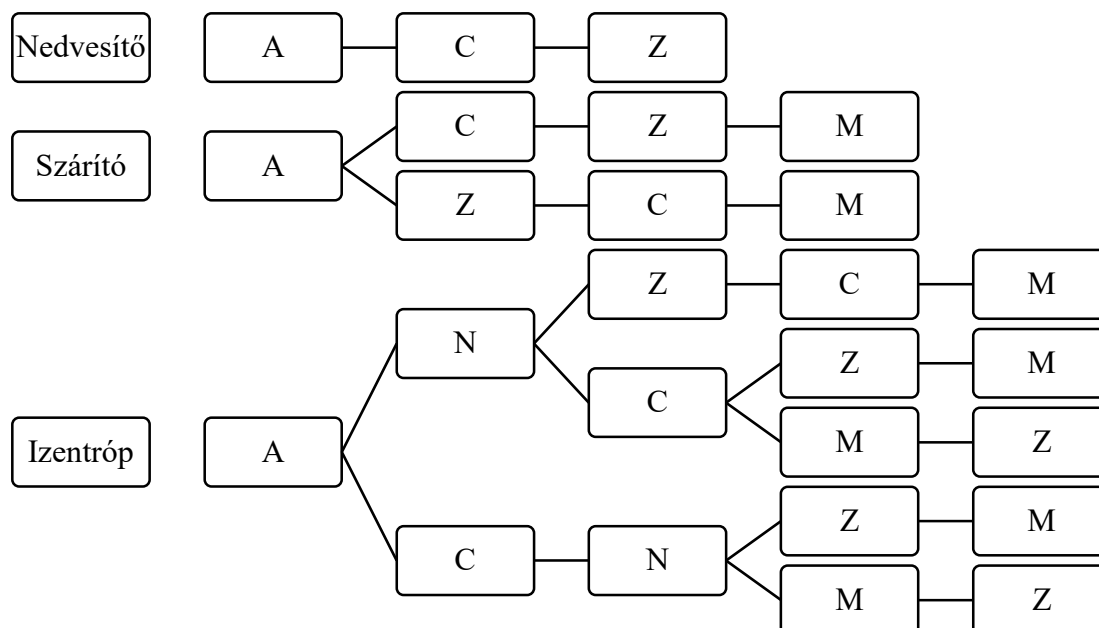
2.1. Teljes körfolyamatok

Az utóbbi néhány évtizedben az alacsony hőmérsékletű hőforrásból (80..300 °C) származó villamosenergia-termelés jelentősége számottevően megnövekedett. Ilyen alacsony hőmérsékletű hőforrások például a geotermikus hő, a hulladék hő, termikus napenergia vagy a biomassa tüzeléses technológiák. Az alacsony hőmérsékletek miatt a klasszikus víz/vízgőz munkaközeggel üzemelő RANKINE-körfolyamat alapú gőzerőmű nem, vagy csak nagyon alacsony körfolyamati hatásfokkal valósítható meg. Az alternatív – döntő többségben szerves – munkaközegget használó körfolyamatot szerves RANKINE-körfolyamatnak nevezi a szakirodalom, röviden ORC (**O**rganic **R**ANKINE **C**ycle). A tiszta (egykomponensű) munkaközegek termofizikai tulajdonságai miatt azok telítési görbéje (fázisgörbéje) hőmérséklet-entrópia diagramon nagyon változatosak. Az 1960-as években bevezettek egy kategorizálási rendszert, mely három osztályba sorolja a tiszta munkaközegeket. Az ORC technológia térhódítása és a kategorizálási rendszer elvi és gyakorlati hiányosságai miatt egy újszerű osztályozás bevezetése vált indokolttá.

A hagyományos (rég) osztályozási rendszer a három kategóriával (nedvesítő, szárító és izentróp) nem kellően kifinomult, hogy kellő pontossággal kimutassa vagy kizárja az ORC (vagy akár más erőművi) egységek expanderének alacsony nyomású szakaszán a cseppképződést. Az újszerű osztályozási rendszer [1,2] a hagyományosnak az elvi és gyakorlati hiányosságait és pontatlanságait kiküszöbölve leegyszerűsíti a megfelelő közegválasztást az ORC technológiához termodinamikai értelemben. Az új osztályozási rendszer létrehozása jól definiálható karakterisztikus pontok alapján történik (1. ábra), melyek szerint nyolc kategóriát (szekvenciát, osztályt) különböztethetünk meg (2. ábra) [3]. A kategóriák elnevezése a karakterisztikus pontok (fajlagos) entrópia szerinti növekvő sorrendje alapján történt. A kategóriáknak mind különböző termodinamikai jel-



1. ábra. Az új osztályozási rendszerhez használt karakterisztikus pontok bemutatása egy ANCMZ-típusú, korábban hibásan szárítóként kategorizált anyag T - s diagramja alapján [1,2]



2. ábra. Az újszerű osztályozási rendszer kategóriái (szekvenciái) és kompatibilitásuk a klasszikus osztályozási rendszerrel [1,2]

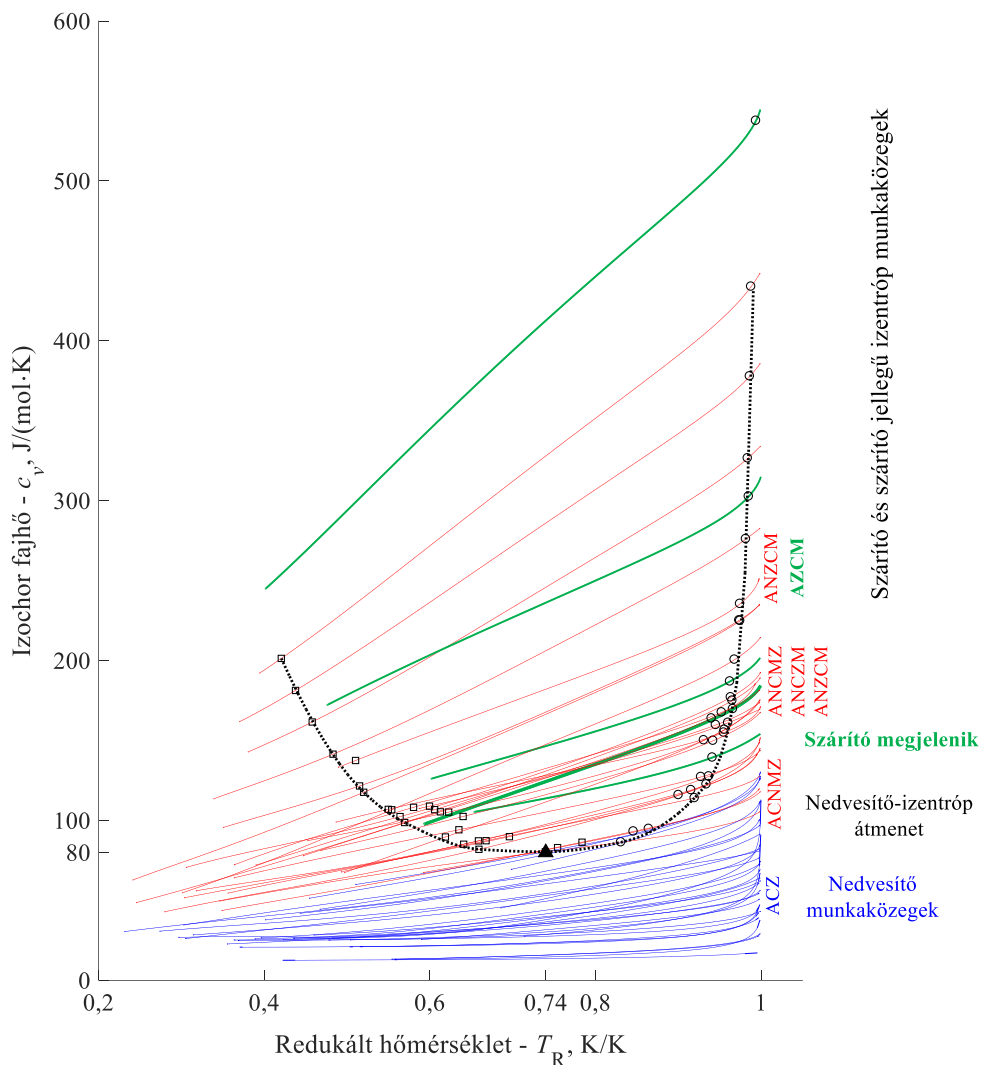
legzetességei vannak és emiatt a technológiára és az energiatermelő egység berendezéseire is kihatnak. Az elérhető munkaközegből egy adatbázis készült, melynek célja a termodinamikailag optimális munkaközeg könnyebb és gyorsabb megtalálása. Az adatbázis jelenlegi formájában 74 egykomponensű (tiszt) munkaközeg legfontosabb és a választáshoz releváns termodinamikai jellemzőit tartalmazza a hagyományos és újszerű osztályozási rendszernek megfelelő kategória feltüntetésével. A gyakorlati alkalmazáshoz további segítséget ad, hogy a munkaközeg besorolása a hármasponti hőmérséklet (A és Z pontok) mellett 15 °C-os hőmérsékletre is rendelkezésre áll, ami egy jellemző hőelvonási hőmérséklethez való illesztéshez adja meg az adott munkaközeg besorolását.

Ezek alapján az *első* tézispont:

1. Az egykomponensű munkaközegre létrehozott nyolc kategóriás új osztályozási rendszer a munkaközeg telítési görbéjének hőmérséklet - fajlagos entrópia ($T-s$) diagramon vett karakterisztikus pontjainak egymáshoz viszonyított elhelyezkedésén alapul. Az új osztályozási rendszer kompatibilis a régi három kategóriát használó (nedvesítő, szárító és izentróp) osztályozással, de egyrészt jobban kiemeli az expanzió folyamán a munkaközeg közti különbségeket, másrészt megfelelően kezeli az izentróp kategória használatát valós munkaközegre. (Kapcsolódó publikációk: [1,2])

Az újszerű osztályozási rendszerrel bevezetett karakterisztikus pontokból a két másodlagos (M és N) segítségével egy olyan egyszerű összefüggést sikerült megalkotni, amelyvel megmondható egy munkaközegről, hogy az nedvesítő-e vagy nem. Az összefüggés

léte azon a felismerésen alapul, hogy VAN DER WAALS közegre az új kategóriák folytonosan mehetnek át egymásba és az átmenet helye az állapottérben egy folytonosnak tekinthető molekuláris szabadsági fok változóval és rajta keresztül az egységnyi anyagmennyiségre vett izochor fajhővel korrelál [3]. Ez a korreláció először egy modell rendszeren lett vizsgálva [4], majd később valós anyagokra is, kiterjesztve az összefüggést (3. ábra). Az átmenet megállapításához a munkaközeg száraz telített gőzének anyagmennyiségre vonatkoztatott izochor fajhőjét kell ismernünk (vagy megmérnünk) $0,74 \cdot T_c$ (kritikus ponti) hőmérsékleten, azaz a kritikus hőmérséklet és egyetlen fajhő mérésre van csupán szükség. Ha az adott hőmérsékleten a fajhő kisebb, mint $80 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, akkor a munkaközeg minden bizonnyal nedvesítő (ACZ) típusú, ha ennél nagyobb, akkor pedig izentróp vagy szárító [5]. Valós munkaközegek azt az elmélettel alátámasztott trendet követik, hogy minél nagyobb az anyagmennyiségre fajlagosított izochor fajhőjük, annál valószínűbb, hogy nedvesítő, izentróp vagy szárító típusúak.



3. ábra. Munkaközegek száraz telített gőz állapotában az egységnyi anyagmennyiségre vonatkoztatott izochor fajhőjük a redukált hőmérséklet függvényében. A kék, piros és zöld görbék rendre a nedvesítő, izentróp és szárító osztályokat, míg a kör és négyzet jelölők az M (magasabb hőmérséklet) és N (alacsonyabb hőmérséklet) másodlagos karakterisztikus pontokat jelölik. A háromszög jelölő a nedvesítő és a nem nedvesítő típusú közegek határát jelenti (ökölszabály), értéke: $T_R = 0,74$ és $c_v = 80 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. A pontozott vonal az M és N pontok külső burkológörbéje. [5]

nűbben izentróp vagy szárító típusú lesz a munkaközeg. A munkaközeg $0,74 \cdot T_c$ hőmérsékletén, amennyiben annak száraz telített gőz állapotban az izochor fajhője nagyobb, mint $165 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, akkor vagy ANZCM osztályú (izentróp), vagy AZCM (szárító). Ugyanakkor, ha 80 és $105 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ közötti értékű az izochor fajhő, akkor a munkaközeg minden bizonnyal ACNZM osztályú (izentróp). Ezek az összefüggések csak akkor mutatkoznak, ha az izochor fajhőt egységnyi anyagmennyiségre és nem tömegre vonatkoztatjuk, valamint a munkaközeg redukált hőmérsékletének függvényében ábrázoljuk, ami megmutatja az anyagmennyiségre fajlagosított mennyiségek jelentőségét.

A szárító munkaközégeket tekintve azt a megállapítást lehet tenni, hogy esetükben is létezik az N másodlagos karakterisztikus pont, ami egy lokális entrópia szélsőérték a gőzoldali telítési görbén a munkaközeg T - s diagramjában. Az ilyen típusú szárító munkaközegeknél az extrapolált N pont (3. ábra) a hármaspontnál kisebb hőmérsékletű (szilárd/fagyott állapotú), ezért csak azokban az esetekben fordulhat ténylegesen elő, ahol a munkaközeg aláhűtése (metastabil állapot) lehetséges, így elkerülve az egyensúlyi halmazállapotváltozást. A gőz alacsony hőmérsékletig tartó adiabatikus expanziója során ilyen módon a szárító munkaközégek is kerülhetnek a kétfázisú (nedves) gőz tartományba (ekkor a folyadékcseppek metastabil, aláhűtött állapotban lesznek).

Ezek alapján megfogalmazható a *második* tézispont, ami két altézisből áll:

2a. Az egykomponensű munkaközégek kategóriái közötti átmenet folytonos; az átmeneteket egy adott redukált hőmérsékleten a száraz telített gőz állapothoz tartozó anyagmennyiségre fajlagosított izochor fajhő (c_v) értékekhez lehet kötni. Ez a redukált hőmérséklet érték az alkalmazott állapotegyenletről függ. A munkaközégek nagy pontosságú referencia állapotegyenleteit használva valós munkaközégekre a $T_R = 0,74$ értéket kaptuk. Ha ezen az értéken vett c_v kisebb, mint $80 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, akkor a munkaközeg nedvesítő, azaz ACZ osztályú, amennyiben ennél magasabb, akkor izentróp vagy szárító osztályok egyikébe tartozik. Ezen osztályok közötti határok nem olyan élesek, de megállapítható, hogy 80 és $105 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ értékek között a munkaközégek leginkább az izentróp ACNZM osztályhoz tartoznak, míg $165 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ érték felett kizárólag izentróp ANZCM vagy szárító AZCM osztályú valós közegek vannak.

(Kapcsolódó publikációk: [4,5])

2b. Amennyiben a szárító munkaközeg aláhűthető, azaz hármaspont alatti hőmérsékleteken is folyadék fázisban képes maradni (metastabil állapot), akkor a T - s diagramnak új alacsony hőmérsékletű végpontjai lesznek, és ekkor megjelenhet a gőz oldali görbén a szárító típusúaknál hiányzó ötödik karakterisztikus pont: az N. Ezáltal a szárító kategóriák (ACZM és AZCM) csupán az izentróp kategóriák speciális alcsoportjaivá válnak. (Kapcsolódó publikáció: [5])

2.2. Körfolyamatok állapotváltozásai

A termodinamikai körfolyamatok egymást követő állapotváltozásokból épülnek fel. Ezeket a folyamatokat gyakran egyszerű, az ideális gázok viselkedéséből származtatott egyenletekkel, illetve ezek kissé módosított változataival írják le. Stabil fázisokban ezek az összefüggések meglepően jó pontosságúak. Ugyanakkor a technika fejlődésével egyre gyakrabban előfordul, hogy normál üzemi vagy baleseti körülmények között kilépünk a hagyományos stabil fázisokból. Egy új termodinamikai összefüggésrendszer kidolgozása túlmutatna egy PhD dolgozat keretein, ezért csak a már létező leíró egyenletek helyességének tesztelése volt a cél szélsőséges körülmények között, mint amilyen például a szuperkritikus vagy ahhoz közeli magas nyomás és hőmérséklet, illetve metastabil folyadékállapot.

A vizsgálatot különösen indokoltta teszi, hogy mind a RANKINE, mind a szerves RANKINE-körfolyamatoknál megjelentek a transz- és szuperkritikus változatok. Ekkor a folyamat egyes lépései a szuperkritikus régióban, ezen belül is az anomális WIDOM-zónában játszódnak le. Az ebben a zónában lévő anomáliák a teljes körfolyamatot befolyásolhatják, így mind a zóna anomáliáit, mind a régióban lejátszódó alapfolyamatok leírásának helyességét szükséges ellenőrizni. Ezen folyamatok fontosak lehetnek normál üzemi, de akár súlyos üzemzavari körülmények között is.

A dolgozatban megvizsgált folyamatok az izobár hőközlés, az izentropikus expanzió/kompresszió, az izochor hőközlés, valamint az izentalpikus expanzió.

2.2.1. Térfogatváltozási munka nulla abszolút nyomáson metastabil folyadék és szilárd közegekben

A gázokkal ellentétben kondenzált anyagok (folyadék és szilárd közegek) nyomása nem csak pozitív, hanem negatív és nulla is lehet. A nempozitív nyomás mellett a folyadékok és üvegek – bizonyos esetben akár szilárd közegek – állapota metastabil (bármikor spontán módon elforrhatnak).

Nulla állandó nyomáson lejátszódó hőközlés (hevítés vagy hűtés) során a térfogatváltozási munka értéke nulla annak hagyományos $\delta W = -p \cdot dV$ alakú egyenlete alapján. Ez azt jelenti, hogy $p = 0$ feltétel esetén létezik egy speciális folyamat: állandó nyomáson lejátszódó hőközlés során makroszkopikus térfogatváltozás (ΔV) történik anélkül, hogy a rendszer munkát végzett volna a környezetén vagy fordítva, hogy a környezet végzett volna munkát a rendszeren, tehát $\delta W = 0$. A munka számításának egy másik lehetőségét egy olyan nyomásskála bevezetése adná, amelyen a nulla pont az adott fázis létezésének legalsó határa lenne. Ez a számítási módszer azonban helytelennek bizonyult.

A reverzibilis adiabatikus ($\delta Q = T \cdot dS = 0$) folyamatokhoz hasonlóan léteznek $\delta W = -p \cdot dV = 0$ folyamatok is, ahol a munka nulla értékét a térfogat állandósága ($dV = 0$) okozza. Ugyanakkor a munka úgy is lehet nulla értékű, hogy a kölcsönhatás intenzív

állapotjelzője, a nyomás nulla értéket vesz fel. A hő ily módon viszont nem lehet nulla értékű, mivel a megfelelő intenzív állapotjelző, a termodinamikai hőmérséklet (T) nem lehet zérus.

Ezek a folyamatok jelenségükben hasonlóak az adiabatikusokhoz ($Q = 0$), és habár műszaki jelentőségük kisebb, megilleti ezeket is egy megfelelő elnevezés. Mivel ezeknél a folyamatoknál a munka mindig nulla, ezért hívjuk ezeket *aergiatikus* folyamatoknak a görög Aεργία alapján, aki a görög mitológiában a semmittevés, lustaság és a tunyaság démonja. Ez a név jól összecseng a hővel kapcsolatos elnevezéssel, az adiabatikussal, bár adiabatikus esetben ennek pontos analógiája nem létezhet ($T \neq 0$).

Az aergiatikus folyamatok létezésének jelentősége, hogy hőbevezetéssel vagy hőelvonással lehetséges véges térfogatváltozást (ΔV) létrehozni nulla munkavégzés ($\delta W = 0$) mellett.

Ellentmondásnak tűnt, hogy az eddigi ismeretek alapján a $p = 0$ önmagában nem egy speciális érték, de a dolgozatban bemutatott eredmények szerint mégis van legalább egy, mégpedig a $p = 0$ állandó értéken végbemenő folyamat, amely különleges ($W = 0$) [6]. A folyadék hevítése vagy meghúzása és ezzel először stabil majd metastabil folyadék állapotba hozása során, csak a folyadék-gőz spinodális vonalnak van szerepe, a gőz-folyadékot „nem látja” a folyadék, tehát azon történő áthaladáskor semmi nem történik. Ennek ellenkezője szintén fennáll: stabil gőz állapotból átlépve a folyadék-gőz spinodális vonalat semmilyen esemény nem észlelhető, csak a gőz-folyadék spinodálisához közeledve. Ebből is látható, hogy néhány speciális vonal vagy érték úgymond irányfüggő lesz. Ugyanez a helyzet a $p = 0$ értékkel is. Az, hogy egy folyamat átmegy vagy érinti a $p = 0$ állapotot, önmagában semmilyen különlegességet nem jelent, nem tapasztalhatunk semmilyen nem várt jelenséget. Kivéve „két irányt” a p - T diagramon: izobár módon történő hőközlés (hevítés vagy hűtés) $p = 0$ nyomáson.

Ezek alapján megfogalmazható a *harmadik* tézispont, amely az izobár folyamatok metastabil, $p = 0$ állapotbeli viselkedésére vonatkozik:

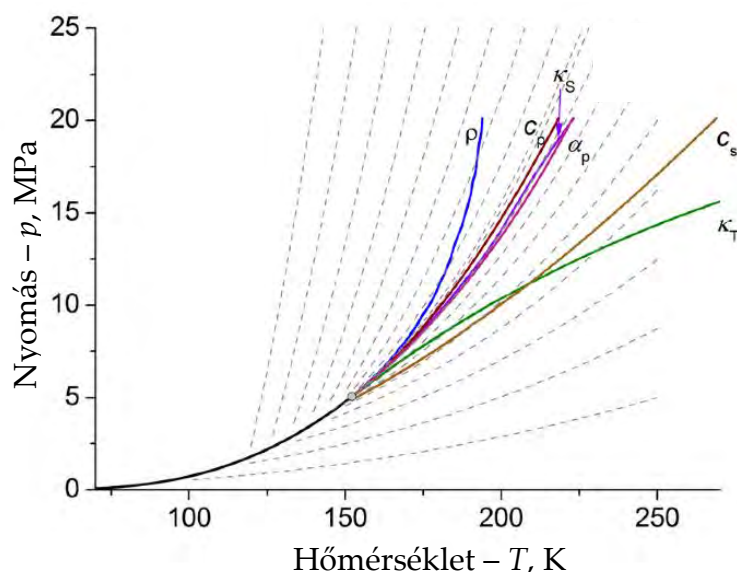
3. Léteznek olyan abszolút nulla nyomáson ($p \equiv 0$) lejátszódó folyamatok, amikor nemnulla térfogatváltozás ($dV \neq 0$) mellett nincs térfogatváltozási munka ($\delta W = 0$). Ez az egyenlőség a nyomás nulla értékéből következik; ennek nincs analógiája adiabatikus folyamatoknál ($T \neq 0$). Az ilyen folyamatokat aergiatikus folyamatoknak nevezük. (Kapcsolódó publikáció: [6])

2.2.2. Reverzibilis adiabatikus folyamatok stabilitása a WIDOM-régióban

A szuperkritikus régió nem tekinthető homogénnek, amennyiben azt úgy értelmezzük, hogy minden állapotában a nyomás és a hőmérséklet is azok kritikus ponti értékénél na-

gyobbak. A régió alacsony hőmérsékletű határának közelében a folyadékszerű tulajdonság jellemzi a közeget, míg az alacsony nyomású határ közelében igen gőzszerű jellemzőket tapasztalunk. A folyadék- és gőzszerű állapotok között egy ékhez hasonló alakú tartomány látható, ahol ez a folyadékszerű fluidum gőzszerűvé és fordítva a gőzszerű folyadékszerűvé alakul a megfelelő nyomás- és hőmérsékletváltozás hatására. Ezt a régiót átlépve némely jellemző (például a sűrűség) nagyon finoman megy át folyadékszerűből gőzszerű állapotba, ami azt sugallja, hogy ez se nem folyadék és se nem gőz, tehát valami a kettő között, ezért talán értelme lehet egyfajta „keverékként” kezelni. Ugyanakkor más tulajdonságok változása egészen másképpen zajlik le, mint például az izobár kompresszibilitási együtthatóé, aminek egy hatalmas csúcsértéke lesz ebben a régióban mielőtt a folyadékszerű és arra jellemző értékéből végül gőzszerű és arra jellemző értéket vesz fel. Ezen anomáliák miatt, akár új fázisként is tekinthetünk rájuk. Ezt az anomális tartományt nevezzük WIDOM-régióknak.

Néhány jellemző (válaszfüggvény) hatással van a különböző folyamatok külső zajjal szembeni stabilitására. Emiatt lett célszerű a feltérképezett WIDOM- és az adiabatikus (izentróp) vonalak viszonylagos helyzetét ábrázolni modell és valós argon, továbbá valós víz, szén-dioxid és metán közegekre (4. ábra). Ezek közül néhány esetén, főként azokban az állapotokban, ahol a nyomás kissé a kritikus ponti érték felett van, található olyan adiabaták, amelyek közel futnak az izobár hőkapacitás WIDOM-vonalához, egy a c_p -maximumok által alkotott gerincen vagy annak közvetlen közelében. Ezek az adiabaták sokkal stabilabbak a termikus zajokkal szemben, mint a többi, így különös jelentőségük lehet a munkaszolgáltató termodinamikai körfolyamatoknál. Ezzel ellentétben az izotermikus kompresszibilitáshoz tartozó WIDOM-vonal közelében futó adiabaták mechanikai zajokkal szembeni stabilitása pedig nagyon alacsony, így ezek elkerülendőek [7,8].



4. ábra. Reverzibilis adiabatikus (izentropikus) vonalak (szaggatott) és néhány WIDOM-vonal VAN DER WAALS argonra [7,8]

Ezek alapján megfogalmazható a *negyedik* tézispon, ami két altézisből áll, és amely a WIDOM-régióban futó adiabaták mechanikai és termikus zajokkal szembeni stabilitási kérdéseiről tesz megállapítást:

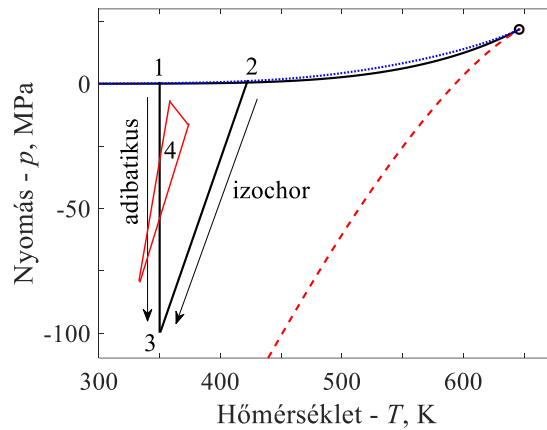
4a. A WIDOM-régióban futó reverzibilis adiabaták közül azok, amelyek az izotermikus kompresszibilitási együttható maximumával (WIDOM-vonalával) együtt, illetve annak közelében futnak sokkal kevésbé stabilak a külső mechanikai zajokkal szemben, mint az attól távolabb futók. Az argon, víz, szén-dioxid és metán esetén nem létezik az izotermikus kompresszibilitási együttható WIDOM-vonalával együtt vagy ahhoz nagyon közel futó reverzibilis adiabata, amely a többi adiabatánál jelentősen rosszabb stabilitást mutat külső mechanikai zajokkal szemben. (Kapcsolódó publikációk: [7,8])

4b. A WIDOM-régióban futó reverzibilis adiabaták közül azok, amelyek az izobár fajhő maximumával (WIDOM-vonalával) együtt, illetve annak közelében futnak sokkal stabilabbak a külső termikus zajokkal szemben, mint az attól távolabb futók. Az argon, víz, szén-dioxid és metán közül a szén-dioxidnál és a metánnál létezik az energetikai felhasználásokban releváns nyomástartományokban az izobár fajhő WIDOM-vonalával együtt vagy ahhoz nagyon közel futó reverzibilis adiabata, amely a többi adiabatánál jelentősen jobb stabilitást mutat külső termikus zajokkal szemben. (Kapcsolódó publikációk: [7,8])

2.2.3. Állapotváltozások megvalósíthatósága metastabil fluid állapotokban

A folyékony víz elérhető legmélyebb negatív nyomásának meghatározására tett kísérletek nem hoztak egységes eredményt. Ultrahangos mérések -30 MPa körüli értékek adódtak, míg a zárvány elvű kísérletek -100 MPa vagy némileg ennél kisebb eredményeket értek el. A jelentős különbség magyarázata egy második WIDOM-régió feltevésén alapszik, aminek eredete egy második alacsony hőmérsékletű kritikus pont létezése a mély metastabil tartományban. Ebben a pszeudokritikus zónában lévő kompresszibilitással kapcsolatos anomáliák miatt a buborék nukleációnak a valószínűsége sokkal nagyobb lesz egyes nyomásokon, mint más hasonló nyomású, de kissé eltérő hőmérsékletű állapotokban, melyek természetesen szintén metastabil állapotúak. Ezt a régiót keresztező expanziós folyamatok a kavitáció miatt nagy valószínűséggel megszakadnak (megtörténik az elgőzölgés/elforrás), míg azok, amelyek elkerülik ezt az anomális tartományt végül mélyebb nyomásokat is felvehetnek, ezzel közelítve az izotróp meghúzással elérhető metastabilitási határt (5. ábra). [9]

A bemutatott eredmény első ránézésre hasonlít az úgynevezett CARATHEODORY-féle elérhetetlenségi elvre, amely szerint bármely állapot közelében léteznek olyan állapotok,



5. ábra. A víz gőz-folyadék (kék pontozott) spinodális görbéje, a telítési (fekete) görbéje és a folyadék-gőz (piros szaggatott) spinodális görbéje az IAPWS állapotegyenlettel számolva. A piros háromszög az anomális pszeudokritikus régió becült helyzetét mutatja. Látható, hogy némely állapotok bizonyos állapotváltozásokkal nem, míg másokkal elérhetők. [9]

amik az előbbiből adiabatikus úton nem érhető el. A dolgozatban bemutatott eredmények négy pontban is különböznek ettől az adiabatikus elérhetetlenségi elvtől. Az első különbség, hogy a CARATHEODORY-féle elv minden állapotra igaz, míg az itt leírtak csak az olyan állapotokra, amelyeket a korábban bemutatott speciális anomális régiókon átmenő állapotváltozások kötnek össze. A második különbség, hogy míg az adiabatikus elérhetetlenség egy abszolút elérhetetlenséget ír le (adott A pontból semmiképp nem juthatunk B pontba adiabatikus úton), addig az itt leírtak csupán azt mondják ki, hogy nagy valószínűséggel nem juthatunk el (kavitáció, forrás miatt) bizonyos A pontokból bizonyos B pontokba. Harmadik különbség, hogy a CARATHEODORY-féle elérhetetlenségi elv csak adiabatikus állapotváltozásokra vonatkozik, míg az itt bemutatott jelenség más állapotváltozásokra is igaz (pl. izotermikusra). Végezetül a negyedik különbség, hogy az adiabatikus elérhetetlenség elve anyagfüggetlen, míg az itt leírt jelenség csak olyan anyagokban jelentkezhet, ahol a folyadék állapoton belül létezik egy nagy kompresszibilitású anomális régió, mint például a víznél.

Egy kvalitatíve helyes ötödfokú állapotegyenlet képes ezt a szűk pszeudokritikus zónát leírni a metastabil folyadék tartományban. A zóna elhelyezkedése miatt egy reverzibilis adiabatikus vagy ahhoz közeli folyamat (mint például egy ultrahangos mérés során végbemenő expanzió) átszelné ezt a zónát, így ezzel a kísérlettel csak egy viszonylag alacsony negatív nyomás (-30 MPa) érhető el. Ugyanakkor a zárványos kísérletnél, ahol a folyadék nyomásának csökkenése közel izochor módon megy végbe, elkerülve így a pszeudokritikus zónát, ezzel körülbelül -100 MPa vagy némileg kisebb érték is elérhető. [9]

A fent említett egyenlet ötödfokú természetéből adódóan egy sok szerző által javasolt második (folyadék-folyadék típusú) kritikus pont is magyarázható. Korábban láthattuk, hogy a víz esetén használt IAPWS referencia állapotegyenlet jellegre kvázi ötödfokú, de az alacsony hőmérsékletű kritikus pontot és az ehhez kapcsolódó második WIDOM-régiót

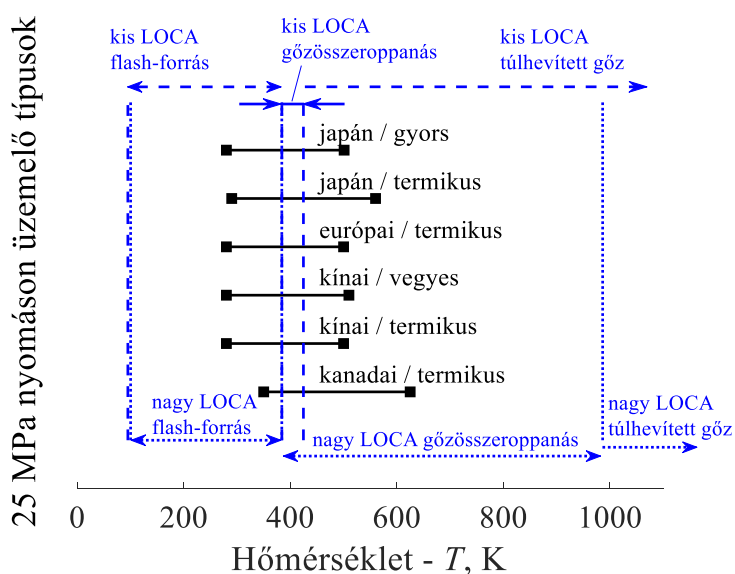
nem a kísérleteknek megfelelő helyre teszi. Ráadásul néhány az IAPWS állapotegyenlettel számolt jellemző a második folyadék fázisra valótlan eredményt ad (gigantikusan spinodális feszültséget). Ahhoz, hogy egy elfogadhatóan pontos állapotegyenletet lehessen létrehozni, több kísérleti adatra lenne szükség, de a formailag ötödik vagy kvázi ötöd-fokú egyenletek tűnnek erre a legalkalmasabbnak. [9]

Ezek alapján megfogalmazható az *ötödik* tézispont, amely a közel izotermikus vagy adiabatikus, valamint az izochor folyamatok bizonyos, metastabil folyadék állapotú vízben tapasztalt tulajdonságaira vonatkozik:

5. Víz esetében a metastabil (negatív nyomású) régióban léteznek, bizonyos utakon kísérletileg elérhetetlen vagy csak kis valószínűséggel elérhető állapotok. Ezek léte magyarázható egy, a szuperkritikus régióbelihez hasonló kompresszibilitási anomália megjelenésével. Ennek az anomáliának a leírásához minimálisan elfajzott ötödfokú, vagy ehhez hasonlóan viselkedő állapotegyenletek kellene; bár a ma használatos IAPWS állapotegyenlet hasonlatos az ötödfokú állapotegyenletekhez, de sem minőségileg, sem mennyiségileg nem alkalmas ennek az anomális régióknak a leírására. (Kapcsolódó publikáció: [9])

2.2.4. Gyors fázisátmenetek metastabil állapotokból – LOCA

A szuperkritikus nyomású víz alkalmazásának az egyik előnye hűtőközegként és moderátorként atomreaktorokban a nyomott vizesekhez képest, hogy normál üzemi körülmények között nincs fázisváltozás. Nem normál, hanem például nyomáseséssel járó balesetek esetén azonban történhet hirtelen fázisváltozás, mint a flash-forrás (flash-boiling) vagy gőzösszeroppanás (condensation induced water hammer). Nyomott vizes reaktoroknál (PWR) az ilyen nyomáseséses balesetek során csak flash-forrás fordulhat elő.



6. ábra. A különböző LOCA expanziókhöz tartozó hőmérséklettartományok az expanziók végkifejletének megjelölésével (flash-forrás, gőzösszeroppanás, túlhevített gőz) különböző atomerőmű konstrukciók esetén. Az expanzió szuperkritikus állapotból indul és 0,1 MPa-ig tart. [10]

A dolgozatban különböző szuperkritikus vízhűtési reaktortípusok (SCWR) viselkedésének összehasonlítása történt kis és nagy hűtőközegvesztéses balesetekre, melyek rendre izentalpikus és izentropikus expanzióként modellezhetők. A tényleges reaktorok kialakítását egy egyszerűsített körrel helyettesítve megadható ezekre egy hőmérséklet-tartomány, ahol a különböző mértékű hűtőközegvesztéses balesetek okozta nyomásesés esetén sem kell tartanunk hirtelen fázisátalakulástól (flash-forrás vagy gőzösszeroppanás). Habár csak a hőmérséklet határok adottak, ezek alapján stacionárius áramlás esetén egy hely-hőmérséklet térképet lehet készíteni akár a tényleges vagy más modell kialakításokhoz is. Ezen eredmények (6. ábra) figyelembevételével lehet tervezni vagy frissíteni biztonság szempontjából a későbbi SCWR típusok kialakítását. [10]

Szükséges kihangsúlyozni, hogy a flash-forrás és gőzösszeroppanás, mint jelenségek függetlenek a reaktor tényleges geometriai kialakításától. Meglétük kizárólag a szubkritikus, szuperkritikus és metastabil víz fizikai és kémiai jellemzőitől függ, így valós geometriai adatok csak a kvantitatív jellegű vizsgálatokhoz szükségesek. [10]

A dolgozatban ismertetett módszerrel más technológiák (például extrakciós oszlopok, szuperkritikus vizes oxidációs reaktorok stb.) nyomásvesztéssel járó balesetei is vizsgálhatók természetesen az adott technológiánál alkalmazott szuperkritikus fluidum fizikai-kémiai tulajdonságainak felhasználásával.

Ezek alapján megfogalmazható a *hatodik* tézispont, amely két altézisből áll és a szuperkritikus vízkörökben lejátszódó nyomáseséssel járó balesetek után fellépő hirtelen fázisátalakulásokra tesz megállapítást:

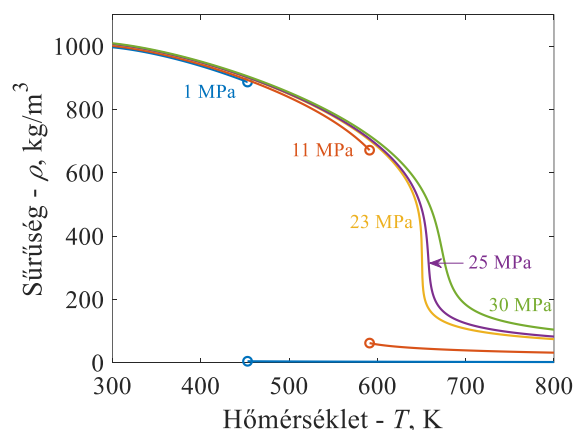
6a. Szuperkritikus vizes körökben a nyomáseséssel járó balesetek következményeként a körön belül különböző helyeken egyidőben léphet fel flash-forrás és kondenzáció indukált vízütés, ellentétben a szubkritikus nyomott vizes körökkel, ahol ilyenkor csak flash-forrás jelentkezhetsz. (Kapcsolódó publikáció: [10])

6b. Stacionárius áramlást és hőmérsékleteloszlást feltételezve a szuperkritikus vízkörben lehetnek olyan részek, amik kis és nagy hűtőközegvesztéses, nyomáseséssel járó balesetek (kis és nagy LOCA) esetén biztonságosak, azaz ezeken a helyeken nem történik sem flash-forrás, sem kondenzáció indukált vízütés.

(Kapcsolódó publikáció: [10])

2.2.5. A szuperkritikus pszeudoforrás

A kritikushoz magasabb nyomáson lehetőség van arra, hogy folyadék állapotból gőz-állapotba jussunk a hőmérséklet, illetve a nyomás és a hőmérséklet együttes változtatásával éles fázisátmenet, azaz forrás nélkül. Ezt a jelenséget, amely bizonyos mennyiségeket (pl. sűrűség vagy entalpia) vizsgálva úgy néz ki, mintha a forrásnak egy véges hőmér-



7. ábra. A víz sűrűségének változása két szubkritikus (1 és 11 MPa) és három szuperkritikus (23, 25 és 30 MPa) nyomáson 300..800 K hőmérséklet között. Szubkritikus nyomásokon a függvénynek szakadása van, melyet a kör markerek is jeleznek. [11]

séklettartományra „elkent” változata lenne, pszeudoforrásnak nevezik. A fenomenologikus hasonlóság miatt a jelenséget a forrásból eredeztetik, feltételezve, hogy az éles fázisátalakulást valamilyen ismeretlen hatás szétkeni (7. ábra). A dolgozatban bebizonyosodott [11], hogy ez a magyarázat nem helytálló. Víz és argon fázisátmeneteit, valamint a stabil és metastabil állapotok tulajdonságait vizsgálva megmutatható, hogy az alacsony nyomásokon létező éles fázisátmenetek (forrás/kondenzáció) a nyomás emelésével nem alakulnak át, hanem teljesen eltűnnek. Ugyanakkor magasabb nyomásokon a stabil folyadék- és gőz állapotban is észlelhetővé válnak az úgynevezett spinodális anomáliák, amelyek a folyadék- és gőz állapot termodinamikai határaihoz kapcsolhatók. A két stabilitási határhoz tartozó anomália a kritikus pontban egyesül és magasabb nyomásokon a nyomuk a WIDOM-anomáliákban lesz látható. A szubkritikus esetekben az egyre kevésbé domináns ugrásszerű fázisátalakulás (forrás/kondenzáció) mellett az anomáliák a szuperkritikus régióbeli átmenetekhez hasonló, szétkent változásokat hoznak létre (elő- és utóforrás, vagy elő- és utókondenzáció), mintegy előkészítve a stabil fázisokat a másik fázisba való átmenetre.

Mivel a spinodális anomáliák és a kritikus pontbeli anomáliák matematikai leírása már jól ismert, így a pszeudoforrást visszavezetve a spinodális anomáliákra, lehetővé válik a szuperkritikus régióbeli WIDOM-anomáliák, a pszeudoforrás, valamint az elő- és utóforrás matematikailag egyszerűbb leírása. Az egyszerűbb leírás segítségével jobban megérthetjük a transz- és szuperkritikus körfolyamatok izobár folyamatait.

Ezek alapján megfogalmazható a *hetedik* tézispont, amely a szuperkritikus régióbeli, folyadékszerű régióból a gőzszerű régióba vezető izobár folyamat, az úgynevezett pszeudoforrás eredetére vonatkozik:

7. Szuperkritikus nyomáson történő izobár hőközlés során a folyadék-gőz fázisváltozás nem ugrásszerűen egy jól definiálható hőmérsékleten, hanem folytonosan egy

hőmérséklettartományon belül történik meg. Ezt a jelenséget pszeudoforrásnak nevezik. Ennek a jelenségnek az eredete nem egyezik meg a szubkritikus nyomáson történő (hagyományosan értelmezett) forrásával, nem annak egy valamilyen fizikai hatás által „szétkent” változata, hanem a szubkritikus nyomásokon létező fázisstabilitási határokhoz (spinodálisokhoz) kapcsolódó anomáliák okozzák. Ez a magyarázat szintén igaz a fordított irányú folyamatra, a hőelvonás során értelmezett pszeudokondenzációra. (Kapcsolódó publikáció: [11])

Saját publikációk

Az eredményekből összesen hat angol nyelvű impakt faktoros folyóiratcikk, egy a WoS-ban szereplő, de impakt faktor nélküli folyóiratban megjelent cikk, egy referált angol nyelvű konferenciaközlemény és két referált magyar nyelvű folyóiratcikk jelent meg. Tizenegyediként [3] egy szigorúan véve nem tudományos, hanem inkább népszerűsítő közleményt, egy általam írt Wikipédia szócikket tüntettem fel. Ennek oka, hogy a szócikkben lévő animáció jelentősen segíti a dolgozat egyes részeinek megértését.

- [1] Györke G, Deiters U K, Groniewsky A, Lassu I and Imre A R 2018 Novel classification of pure working fluids for Organic Rankine Cycle *Energy* **145** 288–300
- [2] Györke G, Groniewsky A and Imre A 2019 Egykomponensű munkaközegek újszerű osztályozása ORC technológiához *Energiagazdálkodás* **60** 34–45
- [3] Györke G, Groniewsky A and Imre A R 2018 Working fluid selection - Wikipedia (elérhető: https://en.wikipedia.org/wiki/Working_fluid_selection)
- [4] Groniewsky A, Györke G and Imre A R 2017 Description of wet-to-dry transition in model ORC working fluids *Appl. Therm. Eng.* **125** 963–71
- [5] Györke G, Groniewsky A and Imre A 2019 A Simple Method of Finding New Dry and Isentropic Working Fluids for Organic Rankine Cycle *Energies* **12** 480
- [6] Imre A, Wojciechowski K, Györke G, Groniewsky A and Narojczyk J 2018 Pressure-Volume Work for Metastable Liquid and Solid at Zero Pressure *Entropy* **20** 338
- [7] Imre A R, Groniewsky A, Györke G, Katona A and Velmovszki D 2019 Anomalous Properties of Some Fluids – with High Relevance in Energy Engineering – in Their Pseudo-critical (Widom) Region *Period. Polytech. Chem. Eng.* **63** 276–85
- [8] Imre A R, Deiters U K, Velmovszki D and Györke G 2016 Adiabatic processes in the Widom region *Adiabatic processes in the Widom region* (15th European Meeting on Supercritical Fluids Essen (Germany), 8-11 May 2016: ISASF, International Society for Advancement of Supercritical Fluids)
- [9] Imre A R, Groniewsky A and Györke G 2017 Description of the Metastable Liquid Region with Quintic and Quasi-Quintic Equation of States *Interfacial Phenom. Heat Transf.* **5** 173–85
- [10] Györke G and Imre A R 2019 Physical-chemical Background of the Potential Phase Transitions during Loss of Coolant Accidents in the Supercritical Water Loops of Various Generation IV Nuclear Reactor Types *Period. Polytech. Chem. Eng.* **63** 333–9
- [11] Imre A and Györke G 2019 A szuperkritikus pszeudo-forrás; azaz hogyan lesz a folyadékból forrás nélkül gőz *Energiagazdálkodás* **60** 14–21