

ELEMENTI DI ANALISI EXERGETICA PER SISTEMI CHIMICAMENTE REAGENTI

I. SOMMARIO

ELEMENTI DI ANALISI EXERGETICA PER SISTEMI CHIMICAMENTE REAGENTI	1
1. SOMMARIO	1
2. Introduzione	3
3. Il potenziale chimico	3
4. massimo lavoro di una reazione chimica	8
5. L'exergia Chimica	11
6. ESEMPIO 1: Miscelamento	16
7. ESEMPIO 2: Combustione del metano:	18
8. L'analisi energetica exergetica della caldaia	20
9. Calcolo della temperatura di SET equivalente della caldaia	29

ELENCO DELLE FIGURE

Figura 1 - schema termodinamico di un reattore chimico isobaro-isoterma	9
Figura 2 – schema termodinamico per la determinazione dell'exergia chimica di una sostanza	13
Figura 3 - Schema per la determinazione dell'exergia chimica di una miscela.....	14
Figura 4 - schema termodinamico della caldaia	21
Figura 5- rendimento exergetico della caldaia	28
Figura 6 - schema termodinamico della CC	29
Figura 7 - schema termodinamico dello SC	30
Figura 8- temperatura in uscita da CC	32
Figura 9 - rendimento exergetico della camera di combustione.....	33
Figura 10 - schema termodinamico dello SC con SET equivalente	34
Figura 11 - Temperature di SET equivalente	35

2. INTRODUZIONE

La gran parte degli impianti di conversione dell'energia basa il proprio funzionamento su processi di tipo chimico. Tra i tanti, è possibile ricordare il processo di combustione presente negli impianti di produzione dell'energia di tipo termoelettrico, la reazione elettrochimica che avviene all'interno delle celle a combustibile, i processi di reforming, etc. Inoltre, è anche noto che gli stessi processi chimici sono le principali fonti di irreversibilità all'interno degli impianti di conversione dell'energia. È evidente, quindi, che un'analisi completa del funzionamento dei sistemi di tali sistemi di conversione dell'energia non può prescindere dall'esame dei processi chimici che stanno alla base del loro funzionamento.

In particolare, nelle note che seguiranno, si introdurrà l'analisi di I e II legge della termodinamica, e quindi l'analisi exergetica, di un generico processo chimico, al fine di fornire uno strumento utile per una più corretta quantificazione e localizzazione delle irreversibilità all'interno degli impianti di conversione dell'energia.

3. IL POTENZIALE CHIMICO

Si ricorda che l'exergia fisica viene definita come il massimo lavoro che è possibile ottenere da una trasformazione (reversibile) che porti il sistema dal proprio stato termodinamico fino allo stato ambiente (stato morto), interagendo al più con l'ambiente stesso scambiando potenza termica.

Da tale definizione emerge in maniera evidente che la potenzialità di conversione in energia meccanica è funzione dei gradienti delle proprietà termodinamiche fra lo stato termodinamico del sistema e quello dell'ambiente. In particolare, si è visto che per un sistema semplice, come tale potenzialità sia funzione dei gradienti di pressione e temperatura rispetto allo stato morto. Tali gradienti vengono pertanto anche detti *POTENZIALI*, in quanto sono le forze spingenti che determinano la conversione in energia meccanica.

Una siffatta trattazione può risultare esaustiva per un sistema semplice; risulta invece deficitaria nel caso in cui si analizzino sistemi chimicamente reagenti. In questo caso, infatti, la pressione e la temperatura non sono gli unici potenziali responsabili della conversione in energia meccanica. È noto, infatti, che una reazione chimica isobara ed isoterma sia in grado di produrre lavoro meccanico (si pensi, ad esempio, al caso di una cella a combustibile). È evidente quindi, che per un sistema non semplice, sarà necessario introdurre altri potenziali da affiancare alla temperatura ed alla pressione. Tali potenziali possono essere ricavati in base a semplici considerazioni di tipo termodinamico:

Per un sistema semplice valeva la relazione fondamentale:

$$S = S(U, V) \quad (3.1)$$

Nel caso di sistemi chimicamente reagenti, è invece necessario estendere la dipendenza alla composizione chimica dello stato termodinamico:

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_m) \quad (3.2)$$

In cui N_j rappresenta il numero di moli del generico componente della miscela.

Ricordando che l'entropia è una funzione strettamente monotona, continua e derivabile dell'energia interna, è possibile anche affermare l'esistenza della funzione

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_m) \quad (3.3)$$

Pertanto è anche possibile differenziare l'equazione (3.3):

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_i} dV + \sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V} dN_j \quad (3.4)$$

Tutte le derivate parziali contenute nella (3.4), rappresentano potenziali termodinamici. È subito possibile riconoscere la pressione e la temperatura termodinamica ed inoltre emerge la definizione degli ulteriori potenziali ai quali si voleva pervenire nel caso di sistemi non semplici:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_i} \quad (3.5)$$

$$-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_i} \quad (3.6)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V} \quad (3.7)$$

Il potenziale μ_i è detto *POTENZIALE CHIMICO*. Ricombinando le precedenti equazioni, si ottiene:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j \quad (3.8)$$

L'equazione (3.8) può essere considerata come una forma più generale della già nota prima equazione di Gibbs: da tale equazione è evidente che anche i termini legati alla variazione di composizione chimica contribuiscono alla variazione di energia interna del sistema.

È anche possibile ricavare la forma generalizzata della seconda equazione di Gibbs, introducendo il differenziale dell'entalpia:

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (3.9)$$

Sostituendo la (3.9) nella (3.8) si ottiene;

$$dH - pdV - Vdp = TdS - pdV + \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j \quad (3.10)$$

Da cui:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j \quad (3.11)$$

Dalla precedente equazione è anche possibile individuare il contributo dei vari termini alla conversione in energia meccanica:

- TdS è rappresentativo dell'effetto del trasferimento di energia termica
- pdV è rappresentativo del lavoro di variazione di volume
- $\sum_{j=1}^m \mu_j dN_j$ è rappresentativo dell'effetto dovuto alla variazione della composizione chimica.

È evidente quindi che la proprietà intensiva μ_i avrà un ruolo analogo alle altre proprietà intensive (temperatura e pressione), nell'analisi di qualsivoglia processo termodinamico che comporti la variazione della composizione chimica della sostanza. P , T e μ_i sono infatti anche dette *FORZE SPINGENTI GENERALIZZATE*, in quanto:

- una differenza di pressione determina una variazione di volume
- una differenza di temperatura determina un trasferimento di energia termica

- una differenza di potenziale chimico determina reazioni chimiche o fenomeni di diffusione

Tutte queste forze spingenti, nel caso in cui siano finite (non infinitesime), determinano processi spontanei e quindi irreversibili. Ad esempio, uno scambio di energia termica sotto differenze di temperatura finite, avviene spontaneamente dalla sorgente alla temperatura superiore a quella a temperatura inferiore. Tale processo è spontaneo ma anche irreversibile in quanto il processo inverso violerebbe il II principio della termodinamica. In maniera analoga si ragiona per il lavoro ed il potenziale chimico.

Ovviamente, nel caso in cui tutti le forze spingenti abbiano valore nullo allora non si avrebbe alcun processo spontaneo. Tale condizione corrisponde all'*EQUILIBRIO TERMODINAMICO*.

Grazie al concetto di potenziale chimico è anche possibile generalizzare principi già ricavati nel caso di sistemi semplici. Si consideri, infatti, il primo principio della termodinamica per sistemi aperti, nell'ipotesi di trascurabilità dei termini cinetici e potenziali, regime stazionario ed equilibrio locale:

$$d\dot{H} = \delta\dot{Q} - \delta\dot{L} \quad (3.12)$$

Il secondo principio, scritto in forma infinitesima per sistemi aperti è:

$$d\dot{S} = \frac{\delta\dot{Q}}{T} + \delta\dot{S}_{gen}^{int} \quad (3.13)$$

Si noti che nell'analisi di sistemi chimicamente reagenti, sia il termine di variazione di entalpia contenuto nella (3.12) che il termine di variazione di entropia contenuto nella (3.13), includono rispettivamente la variazione dell'entalpia e dell'entropia di formazione della sostanza. Ovvero:

$$H = H_f + H(t, p, N_1, \dots, N_n) \quad (3.14)$$

$$S = S_f + S(t, p, N_1, \dots, N_n) \quad (3.15)$$

Combinando le equazioni (3.12) e (3.13) si ottiene:

$$\delta\dot{L} = \delta\dot{Q} - d\dot{H} = Td\dot{S} - T\delta\dot{S}_{gen}^{int} - d\dot{H} = Td\dot{S} - T\delta\dot{S}_{gen}^{int} - d\dot{U} - p\frac{dV}{d\theta} - V\frac{dp}{d\theta} \quad (3.16)$$

Utilizzando la (3.8):

$$\delta \dot{L} = T d\dot{S} - T \delta \dot{S}_{gen}^{int} - \left(T d\dot{S} - p \frac{dV}{d\theta} + \sum_{j=1}^m \mu_j \frac{dN_j}{d\theta} \right) - p \frac{dV}{d\theta} - V \frac{dp}{d\theta} \quad (3.17)$$

Da cui:

$$\delta \dot{L} = -T \delta \dot{S}_{gen}^{int} - \sum_{j=1}^m \mu_j \frac{dN_j}{d\theta} - V \frac{dp}{d\theta} \quad (3.18)$$

È evidente che il massimo lavoro si ha nel caso di trasformazioni reversibili. Quindi:

$$\delta \dot{L}^{max} = - \sum_{j=1}^m \mu_j \frac{dN_j}{d\theta} - V \frac{dp}{d\theta} \quad (3.19)$$

Le due equazioni precedentemente ricavata mostrano una forma più generale dell'equazione dell'energia meccanica in cui risulta evidente come la conversione in energia meccanica sia anche funzione della variazione della composizione chimica della miscela e del corrispondente potenziale chimico. Risulta quindi ancora una volta evidente che, per un sistema la cui composizione chimica sia variabile, il potenziale chimico concorre, con pari dignità, rispetto alla temperatura ed alla pressione, alla conversione in energia meccanica.

Infine, è anche possibile definire il potenziale chimico in maniera alternativa, ma equivalente, rispetto a quanto fatto nella (3.7): esso può anche essere considerato come la derivata parziale dell'energia libera di Gibbs rispetto alla variazione molare della i-esima specie a temperatura e pressione costante. Infatti:

$$G = H - TS \quad (3.20)$$

$$dG = dH - TdS - SdT = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (3.21)$$

Da cui, utilizzando la (3.8):

$$dG = TdS - pdV + \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (3.22)$$

$$dG = \sum_{j=1}^m \mu_j dN_j + Vdp - SdT \quad (3.23)$$

Quindi:

$$\mu_j = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T, P, N_{i \neq j}} \quad (3.24)$$

Da questa equazione può essere ricavata un'ulteriore definizione del potenziale chimico: esso è una misura dell'effetto sull'energia libera di Gibbs dovuto alla variazione della concentrazione dell'*j*-esimo componente.

Si noti anche che nella definizione dell'energia di Gibbs (3.20), i termini entalpici ed entropici contengono anche i rispettivi valori di entalpia ed entropia di formazione. Pertanto:

$$G = H - TS = \left(H(t, p, N_1, \dots, N_n) + H_f \right) - T \left(S(t, p, N_1, \dots, N_n) + S_f \right) = \quad (3.25)$$

$$\left[H(t, p, N_1, \dots, N_n) - TS(t, p, N_1, \dots, N_n) \right] + \left[H_f - TS_f \right] = G(t, p, N_1, \dots, N_n) + G_f$$

4. MASSIMO LAVORO DI UNA REAZIONE CHIMICA

Si consideri per semplicità un generico sistema a pressione e temperatura ambiente, ritenute costanti, a contatto con l'ambiente stesso con cui scambia energia termica. Si supponga che in tale sistema i processi chimici e fisici siano reversibili. Per tale sistema (Figura 1) è possibile dimostrare che il massimo lavoro che è possibile produrre (ovvero, in ipotesi di completa reversibilità) è pari alla variazione dell'energia libera di Gibbs.

Si noti che la scelta di un siffatto sistema implica che il lavoro prodotto è imputabile esclusivamente alla reazione chimica che avviene al suo interno. Non esistono infatti né gradienti di temperatura né di pressione in quanto sia i prodotti che i reagenti sono in condizioni di temperatura e pressione atmosferica. Inoltre, il sistema chimicamente reagente può interagire al più con l'ambiente scambiando potenza termica.

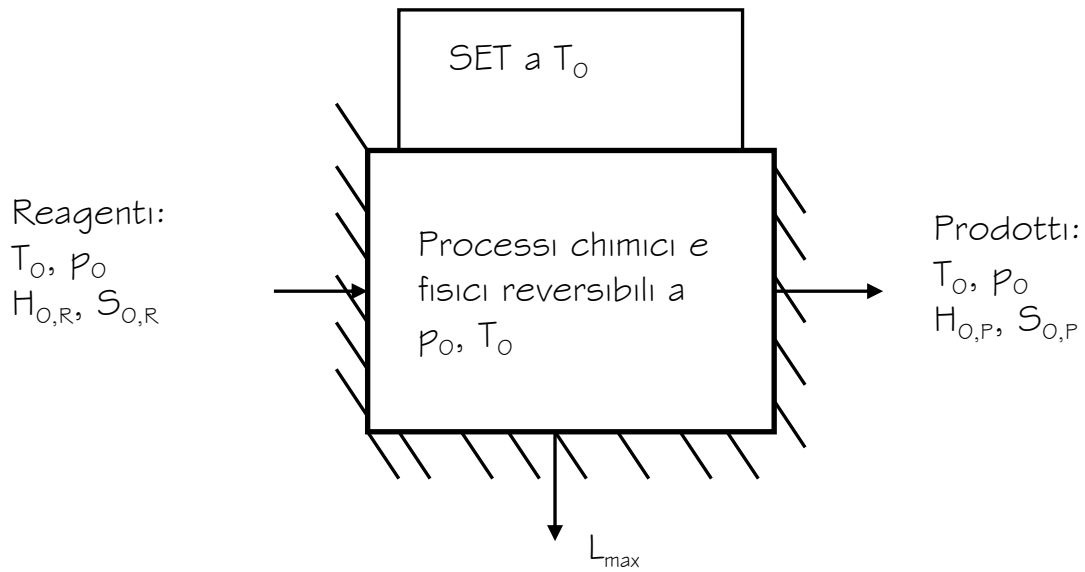


Figura 1 - schema termodinamico di un reattore chimico isobaro-isoterma

Il primo ed il secondo principio della termodinamica, nelle ipotesi di trascurabilità dei termini cinetici e potenziale, di equilibrio locale in ingresso ed uscita e di regime stazionario, possono essere scritti come segue:

$$\dot{Q} - \dot{L} = \Delta \dot{H} \quad (4.1)$$

$$\frac{\dot{Q}}{T_0} + \dot{S}_{gen} = \Delta \dot{S} \quad (4.2)$$

Si noti che nelle due precedenti equazioni le variazioni di entalpia e di entropia devono contenere anche i rispettivi termini di formazione, in quanto il sistema è chimicamente reagente. È anche evidente che la variazioni di entalpia del sistema è imputabile esclusivamente alla variazione dell'entalpia di formazione del flusso di materia dovuta alla variazione della propria composizione chimica, in quanto sia il flusso in ingresso che in uscita si trovano nelle stesse condizioni di pressione e temperatura. In maniera analoga, è anche possibile affermare che la variazione di entropia del sistema è esattamente pari alla propria variazione dell'entropia di formazione. Pertanto, le due equazioni precedenti possono essere riscritte così come segue:

$$\dot{Q} - \dot{L} = \Delta \dot{H}_f \quad (4.3)$$

$$\frac{\dot{Q}}{T_0} + \dot{S}_{gen} = \Delta \dot{S}_f \quad (4.4)$$

Da cui:

$$\dot{L} = T_0 \times \Delta \dot{S}_f - \Delta \dot{H}_f - T_0 \times \dot{S}_{gen} \quad (4.5)$$

Dall'equazione (4.5) risulta evidente che, per un siffatto sistema, il massimo lavoro si ottiene in condizioni di generazione entropica nulla, ovvero in caso di trasformazioni reversibili. In questo caso, il massimo lavoro disponibile è dato da:

$$\dot{L}_{max} = -(\Delta \dot{H}_f - T_0 \times \Delta \dot{S}_f) \quad (4.6)$$

Dalle definizioni di entalpia ed entropia di formazione, utilizzando l'ambiente come stato di riferimento per il calcolo delle proprietà:

$$H_f = H(T_0, p_0, N_1, \dots, N_n) \quad (4.7)$$

$$S_f = S(T_0, p_0, N_1, \dots, N_n) \quad (4.8)$$

E quindi vale anche:

$$G_f = G(T_0, p_0, N_1, \dots, N_n) \quad (4.9)$$

Dalla definizione di energia di Gibbs, risulta:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S - S \Delta T \quad (4.10)$$

Nel caso del processo in esame, la precedente equazione può essere semplificata, considerando che il processo si svolge a temperatura e pressioni atmosferiche costanti:

$$\Delta G = \Delta G_f = \Delta H_f - T_0 \Delta S_f \quad (4.11)$$

Pertanto:

$$\dot{L}_{max} = -(\Delta \dot{H}_f - T_0 \times \Delta \dot{S}_f) = -\Delta \dot{G}_f \quad (4.12)$$

L'equazione (4.6) rappresenta dunque il risultato a cui si voleva pervenire. Bisogna però sottolineare tale risultato è stato ricavato ipotizzando reagenti e prodotti in condizioni di temperatura e pressione ambiente e che il processo sia completamente reversibile. Tali ipotesi ovviamente non si registrano mai nella realtà in quanto:

1. la reazione chimica può essere esotermica oppure endotermica: anche con opportuni sistemi di raffreddamento o riscaldamento esisterà comunque un gradiente di temperatura fra reagenti e prodotti;
2. i reagenti ed i prodotti delle reazioni chimiche si trovano frequentemente a temperature molto diverse rispetto a quella ambiente;

3. le perdite di carico determineranno in ogni caso un gradiente seppur ridotto, di pressione fra ingresso ed uscita del reattore chimico;
4. non è in nessun caso possibile realizzare un processo a generazione entropica nulla;

5. L'EXERGIA CHIMICA

Tutti i principi precedentemente esposti possono essere formalizzati, in termini di analisi energetica, introducendo il concetto di *EXERGIA CHIMICA*. È intuitivo pensare che sarà possibile generalizzare la definizione di exergia come segue:

$$ex = ex_{ph} + ex_{ch} = ex_{ph}^{\Delta T} + ex_{ph}^{\Delta p} + ex_{ch} \quad (5.1)$$

In tale definizione è palese il contributo di ciascuna forza spingente (temperatura, pressione e potenziale chimico) alla formazione del massimo lavoro (processo reversibile).

La formalizzazione del concetto di exergia chimica è estremamente complessa in quanto richiede di ampliare la definizione di stato morto. In precedenza, infatti si era detto che lo stato morto era lo stato termodinamico corrispondente alla pressione ed alla temperatura ambiente, fissate in maniera arbitraria. Per un sistema semplice (non chimicamente reagente) tale definizione poteva considerarsi esaustiva in quanto il postulato di stato ci assicura che lo stato termodinamico risulta completamente determinato una volta che si siano fissate due proprietà intensive fra loro indipendenti. Ne deriva, quindi che fissare pressione e temperatura ambiente (sicuramente indipendenti in quanto sostanza monofase) equivale a fissare lo stato termodinamico ambiente e quindi il cosiddetto *STATO MORTO*. Nel caso di sistemi chimicamente reagenti ciò non è più vero: lo stesso postulato di stato afferma che è necessario fissare, oltre a due proprietà intensive indipendenti, anche la composizione chimica, al fine di individuare univocamente lo stato termodinamico. Pertanto, un'analisi che voglia tenere conto anche delle possibili variazioni della composizione chimica deve necessariamente ampliare il concetto di *STATO MORTO*, definendone, oltre alla pressione ed alla temperatura, anche la composizione chimica di riferimento.

Il concetto di exergia chimica, in analogia a quanto fatto per l'exergia fisica, può essere definito come segue:

L'exergia chimica è pari al massimo lavoro ottenibile nel caso in cui la sostanza in esame sia portata dallo stato ambiente allo stato morto attraverso processi che comportino al più scambio di calore e materia con l'ambiente stesso.

Nella definizione precedente è stata fatta una differenza fra lo stato ambiente e quello morto: il primo è lo stato termodinamico cui competono pressione e temperatura ambiente (ed una qualsivoglia composizione chimica); il secondo, invece, è quello cui corrisponde non solo pressione, temperatura ambiente ma anche composizione chimica ambiente, anch'essa fissata in maniera convenzionale. In altri termini, il concetto di stato morto richiede un maggior contenuto di informazione rispetto allo stato ambiente, in quanto richiede di fissare la composizione chimica di riferimento, oltre alla temperatura e pressione.

È evidente, quindi, dalla precedente definizione, che nel concetto di exergia chimica non vengano contemplate possibili conversioni in energia meccanica dovute a gradienti di temperatura e pressione (lo stato morto e quello ambiente sono entrambi a pressione e temperatura ambiente); tale conversione è imputabile esclusivamente a gradienti di composizione chimica.

Per determinare il valore dell'exergia chimica di una sostanza è necessario costruire un processo reversibile, che si svolge a temperatura atmosferica costante che porti la sostanza stessa dalla propria composizione chimica a quella di riferimento presente nell'ambiente (STATO MORTO). Lo stato iniziale del processo è lo stato ambiente, definito da p_0 e T_0 ; lo stato finale quello corrispondente allo stato morto, definito da T_0 e dalla pressione parziale p_{00} in atmosfera della sostanza. Poiché sia lo stato iniziale che finale sono caratterizzati dalla stessa temperatura (T_0), è possibile considerare un processo isoterma reversibile che porti il sistema dallo stato iniziale a quello finale. Tale processo soddisfa la definizione di exergia chimica in quanto l'unica interazione del sistema è di tipo termico con l'ambiente. Inoltre tale processo sarà anche reversibile in quanto si tratta di un'espansione isoterma, ottenuta mediante cessione del calore dall'ambiente al sistema sotto differenze di temperatura infinitesime. Al termine del processo, quando la pressione è stata ridotta da p_0 a p_{00} , la sostanza può essere scaricata in ambiente mediante una membrana semipermeabile (Figura 2).

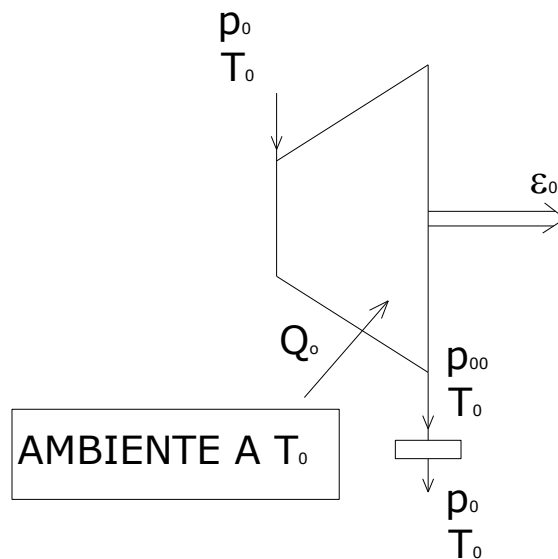


Figura 2 – schema termodinamico per la determinazione dell'exergia chimica di una sostanza

Si noti pertanto che sia la pressione totale dello stato iniziale che dello stato finale sono pari alla pressione atmosferica, in accordo con la definizione di exergia chimica.

Nell'ipotesi che la sostanza sia un gas ideale utilizzando la (3.19) è possibile determinare il massimo lavoro, corrispondente ad un processo reversibile

$$\varepsilon_0 = \delta \left(\frac{\dot{L}}{\dot{n}} \right)^{\max} = - \int_{p_0}^{p_{00}} \frac{V}{n} dP = - \int_{p_0}^{p_{00}} R_0 T \frac{dp}{p} = \int_{p_{00}}^{p_0} R_0 T \frac{dp}{p} = R_0 T_0 \ln \left(\frac{p_0}{p_{00}} \right) \quad (5.2)$$

Dove n ed \dot{n} indicano rispettivamente il numero di moli e la portata molare della sostanza. Nella precedente equazione si è considerato che:

- non vi sono variazioni di composizione chimica (sostanza pura)
- il processo avviene a temperatura costante pari a T_0
- la generazione entropica è nulla (processo reversibile)
- le grandezze sono espresse in kJ/kmol, in quanto la costante universale dei gas R_0 è espressa in kJ/kmol K

La precedente formulazione consente di determinare l'exergia chimica standard di tutte le sostanze contenute nell'ambiente, nota la composizione chimica standard dell'ambiente. Il calcolo dell'exergia chimica di sostanze più complesse, come alcuni combustibili, è decisamente più elaborato in quanto tali sostanze possono non essere parte della miscela

ambiente. Per superare questa difficoltà, bisogna introdurre un processo reversibile fittizio che coinvolga le specie chimiche effettivamente presenti nell'ambiente.

In ogni caso, tale lavoro è già stato ampiamente svolto da studiosi che hanno quindi elaborato i loro risultati in tabelle riportando i valori delle exergie chimiche per ogni sostanza nota (Tabella 1).

Infine, bisogna sottolineare che la conoscenza delle exergie chimiche delle sostanze pure non è sufficiente alla determinazione delle exergie chimiche dei comuni flussi di massa in quanto essi sono costituiti in generale da miscele di flussi diversi.

Per determinare l'exergia chimica di una miscela è possibile considerare lo schema riportato nella seguente figura, applicando ad esso un semplice bilancio di exergia.

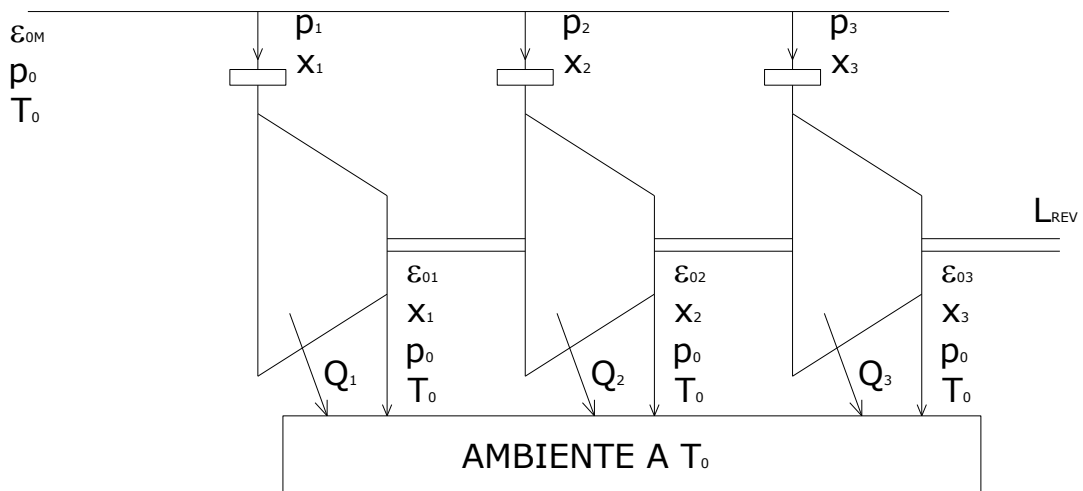


Figura 3 - Schema per la determinazione dell'exergia chimica di una miscela

Si ragiona per unità di portata molare della miscela in ingresso. Tale miscela, caratterizzata da una exergia chimica e_{0M} , si trovi in condizioni di temperatura e pressione atmosferiche.

La miscela, costituita per semplicità da tre componenti, viene separata mediante membrane semipermeabili in tre flussi di sostanze pure. Ovviamente, ritenendo valida l'ipotesi di gas ideale, e quindi la legge di Dalton, ognuno dei flussi di sostanza pura a valle delle membrane semipermeabili, si troveranno ad una pressione pari al corrispondente valore di pressione parziale della miscela. È evidente che risulta:

$$p_0 = \sum_i p_i = \sum_i x_i p_0 \quad (5.3)$$

Pertanto, ognuno dei tre flussi di sostanze pure si troverà alla temperatura ambiente, alla pressione pari alla pressione parziale che aveva nella miscela (sicuramente inferiore alla pressione atmosferica), ed avrà una quantità di materia pari al prodotto del numero di moli totali della miscela per la frazione molare della sostanza pura in esame. Pertanto, ragionando per unità di mole di miscela in ingresso, ognuno dei tre flussi avrà una portata molare il cui valore numerico è pari alla propria frazione molare:

$$\begin{aligned} \dot{n}_M &= 1 \text{ kmol/s} \\ \dot{n}_i &= x_i \dot{n}_M = x_i \text{ kmol/s} \end{aligned} \quad (5.4)$$

Ciascuno dei tre flussi, a temperatura costante pari a quella atmosferica, viene portato dalla propria pressione parziale fino alla pressione ambiente in maniera reversibile, attraverso una compressione isoterma mediante scambio di energia termica con l'ambiente sotto differenze di temperatura infinitesime.

Applicando il modello di gas ideale, nell'ipotesi di trasformazioni internamente reversibili ed utilizzando l'equazione (3.19) nonché l'equazione di stato del gas ideale, si ottiene il lavoro necessario alla *i*-esima compressione dell'*i*-esimo flusso di sostanza pura:

$$\frac{\dot{L}_{\max,i}}{\dot{n}_M} = -x_i R_0 T_0 \ln\left(\frac{p_0}{p_i}\right) = -x_i R_0 T_0 \ln\left(\frac{p_0}{x_i p_0}\right) = x_i R_0 T_0 \ln(x_i) \quad (5.5)$$

Si noti che:

- nella precedente espressione è stato considerato il lavoro per unità di mole di miscela in ingresso; pertanto la quantità di materia contenuta nell'*i*-esimo flusso è pari alla corrispondente frazione molare;
- il lavoro riportato nella precedente espressione, è considerato con il segno convenzionale in uscita dal sistema; pertanto, poiché tale processo è costituito da compressioni tale lavoro è sicuramente negativo; concetto questo matematicamente evidente in quanto il logaritmo di un numero inferiore all'unità (frazione molare) è sicuramente negativo.

In definitiva, è possibile applicare un bilancio di exergia al sistema riportato nella precedente figura. Si consideri che:

- tutti i valori di exergia fisica sono rigorosamente nulli in quanto tutti i flussi in ingresso ed uscita dal sistema sono a temperatura e pressione ambiente;
- tutti i flussi di exergia legati allo scambio di energia termica sono nulli in quanto tali scambi avvengono fra il sistema e l'ambiente, quindi con fattori di Carnot nulli;
- l'exergia distrutta è nulla in quanto il processo è per definizione reversibile.

Il bilancio si scrive come segue:

$$\dot{n}_M \varepsilon_{0M} = \sum_i \frac{\dot{L}_{\max,i}}{\dot{n}_M} \dot{n}_M + \dot{n}_M \sum_i x_i \varepsilon_{0,i} + \dot{Q}_i \tau_i = \quad (5.6)$$

$$\dot{n}_M \sum_i x_i R_0 T_0 \ln(x_i) + \dot{n}_M \sum_i x_i \varepsilon_{0,i} = \dot{n}_M \sum_i [x_i R_0 T_0 \ln(x_i) + x_i \varepsilon_{0,i}]$$

Scrivendo lo stesso bilancio per unità di mole di miscela in ingresso, si ottiene l'espressione esplicita dell'exergia specifica molare della miscela:

$$\varepsilon_{0M} = \sum_i [x_i R_0 T_0 \ln(x_i) + x_i \varepsilon_{0,i}] \quad (5.7)$$

sostanza	$ex_{ch,i}^0$ (kJ/kmol)	hf (kJ/kmol)	M (kg/kmol)
H ₂ O	11710	-241818	18,015
CO	275430	-110525	28,01
H ₂	238490	0	2,016
O ₂	3970	0	31,999
N ₂	720	0	28,014
CO ₂	20140	-393509	44,01
CH ₄	836510	-74520	16,043

Tabella 1 - exergie, entalpie chimiche standard e masse molecolari

Nella precedente tabella sono riportati i valori di exergia chimica standard, per alcune delle principali sostanze, da utilizzare nel calcolo dell'exergia chimica di una miscela.

6. ESEMPIO 1: MISCELAMENTO

Si calcoli l'exergia distrutta relativa al miscelamento adiabatico di due flussi:

- 1) 1 kmol/s di CH₄ in condizioni di pressione e temperatura ambiente
- 2) 2 kmol/s di O₂ in condizioni di pressione e temperatura ambiente

La pressione in uscita dal miscelatore sia pari alla pressione atmosferica.

SVOLGIMENTO.

È semplice verificare che nelle condizioni di temperatura e pressione date, tutte le sostanze possono considerarsi come gas ideali. Un semplice bilancio di energia sul sistema consente di affermare che la temperatura in uscita è pari alla temperatura ambiente. Infatti:

$$\dot{m}_{O_2} c_{p_{O_2}} (t_0 - t_{rif}) + \dot{m}_{CH_4} c_{p_{CH_4}} (t_0 - t_{rif}) = \dot{m}_{mix} c_{p_{mix}} (t_{mix} - t_{rif}) \quad (6.1)$$

Inoltre, un semplice bilancio di massa in regime stazionario consente di scrivere:

$$\dot{m}_{O_2} + \dot{m}_{CH_4} = \dot{m}_{mix} \quad (6.2)$$

Il bilancio di moli è:

$$\dot{n}_{O_2} + \dot{n}_{CH_4} = \dot{n}_{mix} \quad (6.3)$$

Si noti che sarebbe stato possibile anche scrivere il bilancio di energia in termini di portate molare e grandezze specifiche molarie.

Si è quindi ricavato che tutti i flussi in ingresso ed uscita dal sistema si trovano in condizioni di pressione e temperatura ambiente, pertanto la loro exergia fisica è nulla. Se limitassimo il bilancio energetico alla sola exergia fisica troveremmo un'exergia distrutta anch'essa nulla. Tuttavia ciò sarebbe in ampia contraddizione con la teoria che afferma che tutti i processi di miscelamento fra sostanze diverse sono causa di generazione entropica di tipo esterno. È evidente, che tale aliquota di irreversibilità, emerge, all'interno di un bilancio di exergia, esclusivamente a causa della variazione di exergia chimica dei flussi.

Il bilancio di exergia può quindi scriversi come segue:

$$\dot{n}_{O_2} \varepsilon_{O_2} + \dot{n}_{CH_4} \varepsilon_{CH_4} = \dot{n}_{mix} \varepsilon_{mix} + \dot{E}x_d \quad (6.4)$$

I valori delle exergie chimiche dell'ossigeno e del metano sono riportati nella precedente tabella; l'exergia chimica della miscela invece può calcolarsi mediante l'equazione (5.6):

$$\varepsilon_{mix} = x_{O_2} R_0 T_0 \ln(x_{O_2}) + x_{O_2} \varepsilon_{O_2} + x_{CH_4} R_0 T_0 \ln(x_{CH_4}) + x_{CH_4} \varepsilon_{CH_4} \quad (6.5)$$

In cui:

$$\begin{aligned}x_{O_2} &= 2/3 \\x_{CH_4} &= 1/3 \\R_0 &= 8,3144 \text{ kJ / kmolK}\end{aligned}\tag{6.6}$$

In definitiva si ottiene:

$$\varepsilon_{mix} = 2,8 \cdot 10^5 \text{ kJ / kmol}\tag{6.7}$$

Da cui:

$$\dot{E}x_d = 4,73 \cdot 10^5 \text{ kW}\tag{6.8}$$

7. ESEMPIO 2: COMBUSTIONE DEL METANO:

Si calcoli l'exergia distrutta relativa alla combustione completa di:

- 1) 1 kmol/s di CH_4 a $p_0 = 1,0$ bar e $t_0 = 25^\circ\text{C}$;
- 2) 19,4 kmol/s di aria a $p_0 = 1,0$ bar e $t_0 = 25^\circ\text{C}$ (21% O_2 , 79% N_2);

Si consideri la pressione in uscita pari a 1,00 bar.

SVOLGIMENTO

Si richiede il calcolo dell'exergia distrutta relativa ad un processo di combustione del metano.

La reazione di combustione è:



Pertanto i coefficienti stechiometrici sono:

$$\begin{aligned}v_{CH_4} &= -1 \\v_{O_2} &= -2 \\v_{H_2O} &= 2 \\v_{CO_2} &= 1\end{aligned}\tag{7.2}$$

Poiché si assume la reazione completa tutto il metano in ingresso reagirà, pertanto da semplici bilanci di moli è possibile calcolare la composizione chimica in uscita dal sistema:

$$\begin{aligned}
 \dot{n}_{CH_4,out} &= \dot{n}_{CH_4,in} + \nu_{CH_4} \dot{n}_{CH_4,in} = 0 \text{ kmol/s} \\
 \dot{n}_{O_2,out} &= \dot{n}_{O_2,in} + \nu_{O_2} \dot{n}_{CH_4,in} = x_{O_2,in} \dot{n}_{aria,in} - \nu_{O_2} \dot{n}_{CH_4,in} = 2 \text{ kmol/s} \\
 \dot{n}_{H_2O,out} &= \dot{n}_{H_2O,in} + \nu_{H_2O} \dot{n}_{CH_4,in} = 2 \text{ kmol/s} \\
 \dot{n}_{CO_2,out} &= \dot{n}_{CO_2,in} + \nu_{CO_2} \dot{n}_{CH_4,in} = 1,0 \text{ kmol/s} \\
 \dot{n}_{N_2,out} &= \dot{n}_{N_2,in} = x_{N_2} \dot{n}_{aria,in} = 15,05 \text{ kmol/s}
 \end{aligned}
 \tag{7.3}$$

Il bilancio di energia consente di determinare la temperatura in uscita dalla combustione:

$$\dot{H}_{CH_4} + \dot{H}_{air} = \dot{H}_{out}
 \tag{7.4}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{n}_{CH_4,in} h_{f,CH_4} + \dot{n}_{CH_4,in} M_{CH_4} c_{p,CH_4} t_{CH_4,in} + \dot{n}_{O_2,in} h_{f,O_2} + \dot{n}_{O_2,in} M_{O_2} c_{p,O_2} t_{O_2,in} \\
 + \dot{n}_{N_2,in} h_{f,N_2} + \dot{n}_{N_2,in} M_{N_2} c_{p,N_2} t_{N_2,in} = \dot{n}_{H_2O,in} h_{f,H_2O} + \dot{n}_{H_2O,in} M_{H_2O} c_{p,H_2O} t_{out} \\
 + \dot{n}_{O_2,out} h_{f,O_2} + \dot{n}_{O_2,out} M_{O_2} c_{p,O_2} t_{out} + \dot{n}_{N_2,out} h_{f,N_2} + \dot{n}_{N_2,out} M_{N_2} c_{p,N_2} t_{out} \\
 + \dot{n}_{CO_2,out} h_{f,CO_2} + \dot{n}_{CO_2,out} M_{CO_2} c_{p,CO_2} t_{out}
 \end{aligned}
 \tag{7.5}$$

Oppure in maniera più semplice:

$$\begin{aligned}
 \dot{n}_{CH_4,in} M_{CH_4} c_{p,CH_4} t_{CH_4,in} + \dot{n}_{O_2,in} M_{O_2} c_{p,O_2} t_{O_2,in} + \dot{n}_{N_2,in} M_{N_2} c_{p,N_2} t_{N_2,in} + \dot{Q}_{gen} \\
 = \left(\dot{n}_{H_2O,in} M_{H_2O} c_{p,H_2O} + \dot{n}_{O_2,out} M_{O_2} c_{p,O_2} + \dot{n}_{N_2,out} M_{N_2} c_{p,N_2} + \dot{n}_{CO_2,out} M_{CO_2} c_{p,CO_2} \right) t_{out}
 \end{aligned}
 \tag{7.6}$$

In cui:

$$\dot{Q}_{gen} = -\dot{n}_{CH_4,in} \sum_i \nu_i h_{f,i}
 \tag{7.7}$$

Dal calcolo si ricava:

$$\begin{aligned}
 Q_{gen} &= 803 \text{ MW} \\
 t_{out} &= 1213^\circ \text{C}
 \end{aligned}
 \tag{7.8}$$

È quindi possibile scrivere il bilancio di exergia chimica, considerando le specie in ingresso ed uscita dal sistema:

$$\begin{aligned}
 \dot{n}_{O_2,in} \varepsilon_{O_2} + M_{O_2} \dot{n}_{O_2,in} \text{ex}_{O_2,in} + \dot{n}_{N_2,in} \varepsilon_{N_2} + M_{N_2} \dot{n}_{N_2,in} \text{ex}_{N_2,in} + \dot{n}_{CH_4,in} \varepsilon_{CH_4} \\
 + M_{CH_4} \dot{n}_{CH_4,in} \text{ex}_{CH_4,in} = \dot{n}_{out} \varepsilon_{out} + \sum_i \dot{n}_{i,out} M_{i,out} \text{ex}_{i,out} + \dot{E}x_d
 \end{aligned}
 \tag{7.9}$$

Dal calcolo si ricava:

$$\dot{E}x_d = 3,3 \cdot 10^5 \text{ kW}
 \tag{7.10}$$

È anche possibile e calcolare un rendimento exergetico del combustore come segue:

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{E}x_{out} + \dot{n}_{out} \varepsilon_{out}}{\sum_i (\dot{E}x_{out,i} + \dot{n}_{out,i} \varepsilon_{out,i})} = 0,60
 \tag{7.11}$$

8. L' ANALISI ENERGETICA EXERGETICA DELLA CALDAIA

La caldaia è uno dei componenti più diffusi sia negli impianti termici che negli impianti motori. L'obiettivo di tale componente è la conversione dell'energia chimica posseduta da un combustibile in energia termica. È evidente quindi che il principio di funzionamento della caldaia si basa sul processo di combustione ed il conseguente trasferimento dell'energia prodotta da siffatta reazione ad un fluido termovettore.

Pur basandosi su un principio di funzionamento estremamente semplice, il componente caldaia può essere tecnologicamente molto complesso. Esistono, infatti, numerosissime tipologie di caldaie che si differenziano fondamentalmente per:

- tipologia di combustibile utilizzato
- caratteristiche dei sistemi di adduzione dell'ossidante necessario alla reazione di combustione
- tipologia di fluido termovettore
- temperatura dei fumi di scarico;

In particolare, i combustibili di alimentazione di una caldaia possono essere sia liquidi (gasolio, olio combustibile, etc), solidi (carbone, biomasse, etc) che aeriformi (metano, gas naturale, etc). È evidente che al variare della tipologia di combustibile varierà anche la tecnologia di combustione su cui la caldaia basa il proprio funzionamento. Inoltre, l'ossidante (aria) necessario a far avvenire il processo di combustione può essere alimentato sia mediante la semplice circolazione naturale che mediante sistemi di ventilazione forzata. Il calore generato dalla reazione di combustione viene trasferito in un'apposita sezione di scambio termico ad un fluido termovettore, ovvero un fluido destinato al trasporto dell'energia termica. Esistono svariate tipologie di fluidi termovettori in funzione delle temperature richieste dall'utenza: per temperature basse viene normalmente utilizzata l'acqua liquida a pressione atmosferica (70-80 °C); per temperature leggermente superiori si utilizza acqua surriscaldata oppure olio diatermico; nel caso in cui l'utenza richieda elevate temperature invece è frequente l'utilizzo del vapore, come fluido termovettore.

Si noti che le reazioni di combustione degli idrocarburi hanno come prodotti, oltre al combustibile ed ossidante non reagiti, anche CO₂ ed H₂O: mentre il primo si trova sicuramente allo stato gassoso; l'acqua in uscita, contenuta nei fumi, potrebbe essere sia liquida che aeriforme a seconda della temperatura dei gas in uscita dalla caldaia stessa. Nel primo caso si parla di caldaie tradizionali, nel secondo di caldaie a condensazione proprio perché comportano la condensazione dell'acqua contenuta nei gas di scarico. Si vedrà di seguito che le caldaie a condensazione, pur essendo più costose in quanto devono poter resistere anche ad eventuali condense acide dovute ai composti solfurei contenuti nel combustibile, presentano efficienze di conversione decisamente più elevate rispetto alle caldaie tradizionali.

Dai concetti precedentemente esposti è evidente che esistono numerosissime tipologie di caldaie; tuttavia dal punto di vista strettamente termodinamico ciascuna caldaia può essere schematizzato secondo lo schema riportato nella Figura 4. Sulla base di tale schema sarà possibile i bilanci di prima e seconda legge della termodinamica, nonché il bilancio di exergia.

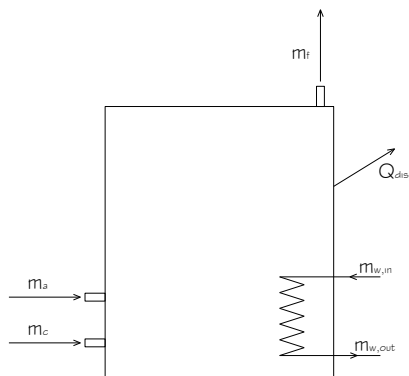


Figura 4 - schema termodinamico della caldaia

Nelle ipotesi classiche di regime stazionario, flusso monodimensionale, equilibrio termodinamico nelle sezioni di ingresso e di uscita e di trascurabilità dei termini cinetici e potenziali, è possibile scrivere i bilanci seguendo le note procedure.

Bilancio di Energia:

$$\dot{m}_a h_a + \dot{m}_c h_c + \dot{n}_a h_{f,a} + \dot{n}_c h_{f,c} + \dot{m}_w h_{w,in} = \dot{m}_w h_{w,out} + \dot{Q}_{disp} + \dot{m}_f h_f + \dot{n}_f h_{f,f} \quad (8.1)$$

Si noti che l'entalpia dei fluidi coinvolti nella reazione di combustione (aria, combustibile e fumi) è composta da due aliquote: l'entalpia propriamente detta, funzione della temperatura e della pressione e l'entalpia di formazione della sostanza stessa (h_f , espressa in kJ/kmol). Non ha senso invece introdurre l'entalpia di formazione del fluido termovettore in quanto la sua composizione chimica non varia, può cambiare al più la fase. L'energia prodotta dalla reazione di combustione non viene trasferita integralmente al fluido termovettore; esistono infatti tre tipologie di perdite:

- per trasmissione attraverso l'involucro della caldaia
- parte del combustibile potrebbe non reagire e quindi i fumi potrebbero contenere questa aliquota di combustibile non reagito, che quindi andrebbe sprecato; tale perdita è di solito di scarsa rilevanza in quanto i processi di combustione avvengono in maniera estremamente efficiente
- parte del calore prodotto dalla reazione di combustione viene utilizzato per incrementare la temperatura dei fumi; pertanto maggiore è tale temperatura minore sarà la potenza termica trasferita al fluido termovettore e quindi utile per l'utenza.

L'espressione della precedente equazione può essere semplificata introducendo il cosiddetto potere calorifico della reazione, ovvero l'energia per unità di mole di combustibile prodotta dalla reazione di combustione:

$$h_r = \frac{\dot{n}_a h_{f,a} + \dot{n}_c h_{f,c} - \dot{n}_f h_{f,f}}{\dot{n}_c} \quad (8.2)$$

Si noti che h_r assume valore diverso a seconda che l'acqua in uscita dalla caldaia si trovi allo stato liquido oppure aeriforme. È noto infatti che l'entalpia di formazione di una sostanza dipende dalla fase a cui la sostanza si trova, in quanto è necessario considerare anche il calore latente dovuto al passaggio di fase. Pertanto, è ovvio che il valore di h_r sarà maggiore nel caso in cui l'acqua contenuta nei fumi condensi rispetto al caso in cui questa si trovi nella fase aeriforme; nel primo caso si parlerà di Potere Calorifico Superiore (PCS), nel secondo caso si parla invece di Potere Calorifico Inferiore (PCI).

Inoltre si consideri che l'effetto utile della caldaia è la potenza termica ceduta al fluido termovettore, ovvero:

$$\dot{Q} = \dot{m}_w h_{w,out} - \dot{m}_w h_{w,in} \quad (8.3)$$

In definitiva il primo principio può scriversi come segue:

$$\dot{m}_a h_a + \dot{m}_c h_c + \dot{n}_c h_r = \dot{Q} + \dot{Q}_{disp} + \dot{m}_f h_f \quad (8.4)$$

È anche possibile scrivere lo stesso bilancio utilizzando un valore dell'entalpia di reazione espresso in kJ/kg (\tilde{h}_r). In tal caso sussiste la semplice relazione:

$$\tilde{h}_r = \frac{h_r}{M} \quad (8.5)$$

Ovvero, l'entalpia di reazione espressa in kJ/kg è semplicemente data dall'entalpia di reazione specifica molare rapportata alla massa molecolare del combustibile in oggetto. Ovviamente, l'equazione (8.4) può essere riscritta come segue:

$$\dot{m}_a h_a + \dot{m}_c (h_c + \tilde{h}_r) = \dot{Q} + \dot{Q}_{disp} + \dot{m}_f h_f \quad (8.6)$$

Tipicamente la reazione di combustione avviene con grandi eccessi di aria in maniera tale da evitare il rischio che parte del combustibile possa rimanere incombusto. Pertanto, la portata di aria è in generale molto maggiore rispetto a quella di combustibile; i valori di entalpia di aria e combustibile sono invece molto simili in quanto i due fluidi entrano nella caldaia in condizioni di temperatura e pressione pressoché identiche. Ne consegue quindi che il secondo termine contenuto al primo membro del bilancio (8.4) possa essere trascurato, ovvero:

$$\dot{m}_a h_a + \dot{m}_c \tilde{h}_r = \dot{Q} + \dot{Q}_{disp} + \dot{m}_f h_f \quad (8.7)$$

La prestazione di prima legge di una caldaia viene quantizzata mediante il rendimento, che esprime il rapporto fra il prodotto e la spesa energetica della caldaia. È evidente che il prodotto è l'energia utile trasferita al fluido termovettore; la spesa è invece costituita dalla portata di aria e combustibile necessaria a far avvenire la reazione di combustione; tuttavia, considerando che l'aria non ha un peso né energetico né economico, in quanto largamente disponibile in ambiente, la spesa si riduce alla sola portata di combustibile. In definitiva il rendimento può essere espresso come:

$$\eta_c = \frac{\dot{Q}}{\dot{n}_c h_r} = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}_c \tilde{h}_r} \quad (8.8)$$

Si noti che nell'espressione del rendimento si è usi utilizzare al denominatore il PCI, in quanto la quasi totalità delle caldaie non prevede la condensazione dell'acqua presente nei fumi. In generale il rendimento di caldaia viene espresso mediante la seguente formulazione:

$$\eta_c = \frac{\dot{Q}}{\dot{V}_c PCI} \quad (8.9)$$

In cui al denominatore compare la portata volumetrica, espressa in Nm³/h ed il PCI, espresso invece in kWh/Nm³.

Pertanto, utilizzando, una siffatta notazione anche per le caldaie a condensazione, ci si può facilmente imbattere in cataloghi tecnici che riportano rendimenti maggiori del 100%. Ovviamente, tale ambiguità è legata al fatto che il rendimento sia valutato rispetto al PCI e non al PCS come sarebbe più corretto. I valori nominali di rendimento per le caldaie tradizionali, non a condensazione, si attestano intorno al 90 %.

Bilancio di Exergia

Facendo sempre riferimento allo schema riportato in Figura 4 è possibile scrivere il bilancio di exergia relativamente al componente caldaia. Per ragioni di semplicità, meglio evidenziate di seguito, il volume di controllo è stato preso in maniera tale che la sua superficie sia sufficientemente lontana dall'uscita fumi in modo che tali fumi possano trovarsi in condizioni di temperatura e pressione ambiente. Il bilancio di exergia può scriversi come segue:

$$\begin{aligned} \dot{m}_a \text{ex}_{ph,a} + \dot{m}_c \text{ex}_{ph,c} + \dot{n}_a \varepsilon_a + \dot{n}_c \varepsilon_c + \dot{m}_w \text{ex}_{ph,w,in} + \dot{n}_w \varepsilon_{w,in} = \\ \dot{n}_w \varepsilon_{w,out} + \dot{m}_w \text{ex}_{ph,w,out} + \dot{Q}_{disp} \tau_a + \dot{m}_f \text{ex}_{ph,f} + \dot{n}_f \varepsilon_f + \dot{E}x_d \end{aligned} \quad (8.10)$$

L'espressione del bilancio energetico riportata nella precedente equazione può essere notevolmente semplificata in base alle seguenti osservazioni:

- L'aria in ingresso nella caldaia si trova in condizioni di temperatura e pressione ambiente, pertanto la sua exergia fisica è nulla;
- Il combustibile in ingresso nella caldaia in genere si trova in condizioni di temperatura e pressione ambiente, pertanto la sua exergia fisica è nulla; anche nel caso in cui il suo stato termodinamico fosse diverso da quello ambiente è sempre possibile trascurare il termine di exergia fisica ad esso relativo in quanto la portata d'aria è molto maggiore rispetto a quella di combustibile

- Il flusso di exergia chimica del fluido termovettore presente al primo membro della (8.10) è esattamente pari al flusso di exergia chimica del fluido termovettore presente al secondo membro della suddetta equazione, in quanto il fluido termovettore non subisce alcuna variazione di composizione chimica; pertanto i due termini possono essere elisi;
- La potenza termica, eventualmente dispersa attraverso l'involucro della caldaia, viene trasferita all'ambiente: pertanto il corrispondente fattore di Carnot è nullo e quindi il flusso energetico legato a tale scambio termico è nullo;
- Utilizzando un volume di controllo la cui superficie sia sufficientemente lontana dal camino della caldaia, è possibile ipotizzare che i fumi in uscita da tale volume di controllo si siano portati in equilibrio con l'ambiente e quindi che la loro temperatura e pressione sia pari proprio a quella ambiente; pertanto, in analogia a quanto fatto per l'aria, la corrispondente exergia chimica può considerarsi nulla
- Introducendo l'exergia chimica della reazione di combustione, in analogia a quanto fatto per il bilancio di prima legge, è possibile raggruppare tutti i termini energetici di tipo chimico:

$$\varepsilon_r = \frac{\dot{n}_a \varepsilon_a + \dot{n}_c \varepsilon_c - \dot{n}_f \varepsilon_f}{\dot{n}_c} \quad (8.11)$$

In definitiva, considerando tutte le summenzionate osservazioni, l'equazione (8.10) può semplificarsi nella seguente forma:

$$\dot{n}_c \varepsilon_r = \dot{m}_w (\text{ex}_{ph,w,out} - \text{ex}_{ph,w,in}) + \dot{E}x_d \quad (8.12)$$

Analogamente a quanto fatto in precedenza, è anche possibile esprimere l'exergia chimica di reazione in kJ/kg ($\tilde{\varepsilon}_r$). Sussiste la relazione:

$$\tilde{\varepsilon}_r = \frac{\varepsilon_r}{M} \quad (8.13)$$

Per cui è anche possibile riscrivere l'equazione (8.12) così come segue:

$$\dot{m}_c \tilde{\varepsilon}_r = \dot{m}_w (\text{ex}_{ph,w,out} - \text{ex}_{ph,w,in}) + \dot{E}x_d \quad (8.14)$$

In tale forma è possibile riconoscere immediatamente la formulazione standard del bilancio di exergia:

$$\dot{F} = \dot{P} + \dot{E}x_d \quad (8.15)$$

Pertanto Il Fuel della caldaia sarà:

$$\dot{F} = \dot{n}_c \varepsilon_r = \dot{m}_c \tilde{\varepsilon}_r \quad (8.16)$$

Il Prodotto, invece è:

$$\dot{P} = \dot{m}_w (\text{ex}_{ph,w,out} - \text{ex}_{ph,w,in}) \quad (8.17)$$

L'individuazione di Fuel e Prodotto, consente di scrivere in maniera immediata il rendimento energetico di finalità del componente caldaia:

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{P}}{\dot{F}} = \frac{\dot{m}_w (\text{ex}_{ph,w,out} - \text{ex}_{ph,w,in})}{\dot{n}_c \varepsilon_r} = \frac{\dot{m}_w (\text{ex}_{ph,w,out} - \text{ex}_{ph,w,in})}{\dot{m}_c \tilde{\varepsilon}_r} = 1 - \frac{\dot{E}x_d}{\dot{F}} = 1 - \frac{\dot{E}x_d}{\dot{n}_c \varepsilon_r} = 1 - \frac{\dot{E}x_d}{\dot{m}_c \tilde{\varepsilon}_r} \quad (8.18)$$

L'espressione del rendimento energetico può essere messa in relazione al rendimento di prima legge della caldaia, mediante semplici passaggi di tipo algebrico:

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{m}_w (\text{ex}_{ph,w,out} - \text{ex}_{ph,w,in})}{\dot{n}_c \varepsilon_r} = \frac{\dot{m}_w \Delta \text{ex}_{ph}}{\dot{n}_c \varepsilon_r} = \frac{\dot{m}_w \Delta h_w \left[1 - T_a \frac{\Delta s_w}{\Delta h_w} \right]}{\dot{n}_c \varepsilon_r} \frac{h_r}{h_r} \quad (8.19)$$

Il rapporto fra la variazione di entropia e la variazione di entalpia del fluido termovettore, nelle ipotesi di trasformazioni internamente reversibile (a pressione costante), è pari alla temperatura media integrale del fluido termovettore; ricordando inoltre la definizione di rendimento di prima legge della caldaia, è possibile pervenire alla seguente espressione del rendimento exergetico:

$$\eta_{ex} = \frac{\eta_c \left[1 - \frac{T_a}{\bar{T}_w} \right]}{\varepsilon_r} h_r = \frac{\eta_c \bar{\tau}_w \tilde{h}_r}{\varepsilon_r} \quad (8.20)$$

Ovviamente vale la seguente relazione:

$$\frac{h_r}{\varepsilon_r} = \frac{\tilde{h}_r}{\tilde{\varepsilon}_r} \quad (8.21)$$

Pertanto è anche possibile esprimere il rendimento exergetico come segue:

$$\eta_{ex} = \frac{\eta_c \left[1 - \frac{T_a}{\bar{T}_w} \right]}{\tilde{\varepsilon}_r} \tilde{h}_r = \frac{\eta_c \bar{\tau}_w \tilde{h}_r}{\tilde{\varepsilon}_r} \quad (8.22)$$

Per valutare quantitativamente il valore del rendimento energetico è necessario stimare il rapporto fra l'exergia chimica di reazione e l'entalpia di reazione. Ovviamente, tale rapporto è funzione della tipologia di combustibile utilizzato e quindi della reazione di combustione su cui la caldaia basa il proprio funzionamento. In generale, sia l'exergia chimica che l'entalpia di reazione sono dato dalla sommatoria dei rispettivi valori relativi alle sostanze coinvolte nella reazione moltiplicati per il rispettivo coefficiente stechiometrico. Ovvero:

$$h_r = -\sum_i v_i h_{f,i} \quad (8.23)$$

$$\varepsilon_r = -\sum_i v_i \varepsilon_i \quad (8.24)$$

Il segno meno, per entrambe le equazioni, è facilmente comprensibile se si pensa che nelle reazioni esotermiche l'entalpia (o l'exergia) di formazione dei reagenti è maggiore di quella dei prodotti. Pertanto la loro differenza (prodotti – reagenti) sarebbe negativa. Ovvero, il calore, assunto positivo in ingresso, sarebbe negativo. In altri termini, il calore prodotto, ha lo stesso modulo ma segno opposto, ovvero ceduto dal sistema all'ambiente. In maniera analoga si ragiona per l'exergia. Assumendo pertanto il calore positivo in uscita è necessario premettere il segno meno alle due summenzionate sommatorie.

A titolo di esempio si riporta di seguito il calcolo di tale rapporto nel caso della reazione di combustione del metano:



Utilizzando i dati riportati in Tabella 1 si ottiene:

$$\begin{aligned} \varepsilon_r &= 800890 \text{ kJ/kmol} \\ h_r &= 802625 \text{ kJ/kmol} \end{aligned} \quad (8.26)$$

È evidente quindi che il loro rapporto è molto prossimo all'unità. Ripetendo la procedura precedentemente riportata è possibile calcolare tale rapporto per qualsivoglia reazione di combustione.

Considerando, inoltre, che il rendimento di caldaia può essere considerato pari a 0,90 è possibile constatare, dal grafico di seguito riportato, che il rendimento exergetico delle tradizionali caldaie domestiche è estremamente basso in quanto la temperatura media del fluido termovettore è di circa 75 °C; valori maggiori del rendimento exergetico possono

essere invece raggiunti da caldaie che producano fluidi a temperatura maggiore (300-400 °C) come vapore. In ogni caso il rendimento exergetico è sempre molto inferiore rispetto al corrispondente rendimento di caldaia.

Si noti che valori così bassi del rendimento exergetico sono dovuti alle notevoli irreversibilità intrinseche nel processo chimico di combustione; in altri termini l'exergia distrutta in caldaia è prevalentemente imputabile alla variazione di composizione chimica dei reagenti.

Ovviamente, maggiore è la temperatura del fluido termovettore, minori saranno le differenze di temperatura e quindi minori le irreversibilità, cui corrisponde maggiori valori del rendimento exergetico della caldaia.

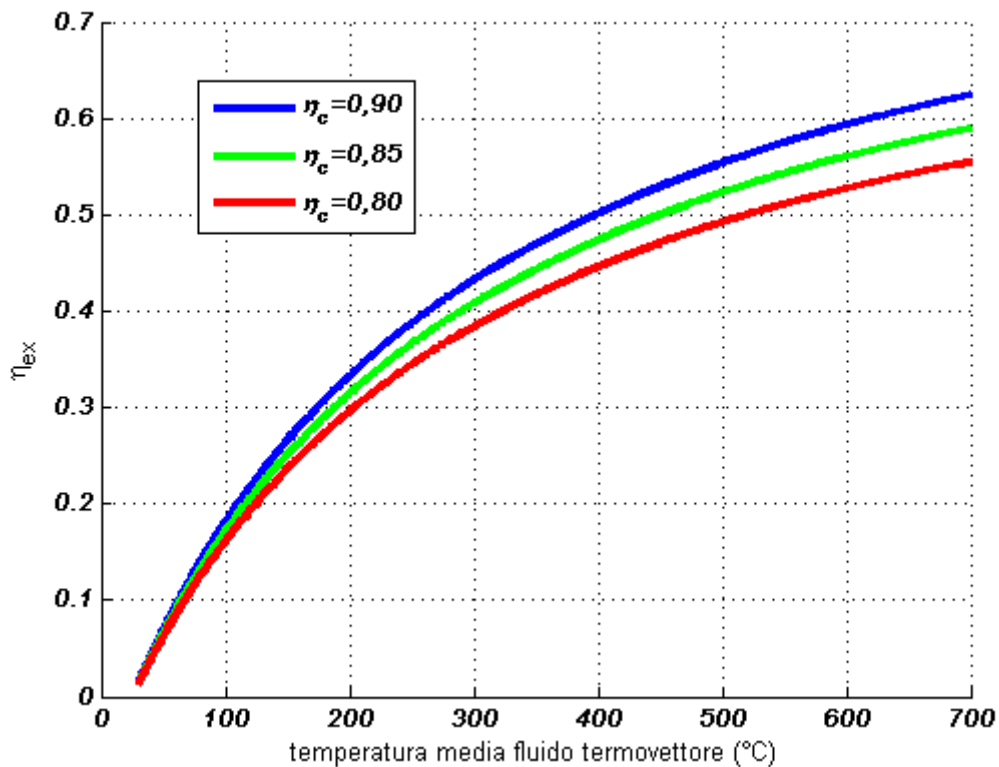


Figura 5- rendimento exergetico della caldaia

9. CALCOLO DELLA TEMPERATURA DI SET EQUIVALENTE DELLA CALDAIA

Nella gran parte dei cicli termodinamici la caldaia viene schematizzata come un SET che trasferisce energia termica ad un fluido termovettore. Tale rappresentazione è estremamente utile in quanto consente una rapida analisi e rappresentazione grafica dei cicli termodinamici, evitando di introdurre le considerazioni di tipo chimico che stanno alla base del funzionamento della caldaia. È anche evidente che tali considerazioni saranno contenute proprio nel valore della temperatura del SET scelto per modellare dal punto di vista termodinamico il componente caldaia.

Di seguito vengono proposte alcune considerazioni di tipo termodinamico, basate su bilanci di energia ed exergia, finalizzate all'individuazione di tale temperatura di SET equivalente.

La caldaia può essere schematizzata come un sistema composto da due componenti:

- Camera di combustione (CC): è un componente esternamente adiabatico in cui entrano aria e combustibile i quali reagiscono per combustione; il flusso di materia in uscita dal componente è costituito dai gas di scarico della combustione stessa.



Figura 6 - schema termodinamico della CC

- Scambiatore di Calore (SC): in questo componente entrano i gas di scarico provenienti da CC ed il fluido termovettore in ingresso; i gas di scarico cedono energia termica al fluido termovettore che quindi si riscalda; in definitiva in uscita da SC troviamo: gas di scarico in uscita (fumi) e fluido termovettore in uscita.

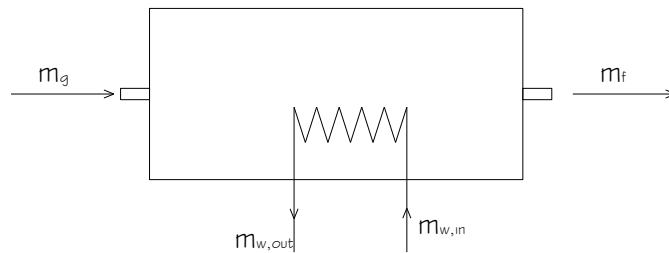


Figura 7 - schema termodinamico dello SC

In base a quanto detto, è possibile scrivere i bilanci di energia ed exergia per i due componenti in cui è stata schematizzata la caldaia:

Camera di Combustione

Il bilancio di energia viene semplicemente scritto come segue:

$$\dot{m}_c h_c + \dot{n}_c h_{f,c} + \dot{m}_a h_a + \dot{n}_a h_{f,a} = \dot{m}_g h_g + \dot{n}_g h_{f,g} \quad (9.1)$$

Utilizzando il concetto di entalpia di reazione la precedente equazione può essere sintetizzata come segue:

$$\dot{m}_c h_c + \dot{n}_c h_r + \dot{m}_a h_a = \dot{m}_g h_g \quad (9.2)$$

Oppure:

$$\dot{m}_c (h_c + \tilde{h}_r) + \dot{m}_a h_a = \dot{m}_g h_g \quad (9.3)$$

In definitiva l'equazione precedente afferma che l'energia chimica rilasciata dalla combustione, nonché il flusso entalpico dell'aria, vengono integralmente trasferiti ai gas di scarico i quali, come ovvio, si troveranno ad una temperatura decisamente più elevata rispetto ai flussi in ingresso alla camera di combustione.

Il bilancio di exergia, relativamente alla camera di combustione, può invece essere scritto come segue:

$$\dot{m}_c \text{ex}_{ph,c} + \dot{n}_c \varepsilon_c + \dot{m}_a \text{ex}_{ph,a} + \dot{n}_a \varepsilon_a = \dot{m}_g \text{ex}_{ph,g} + \dot{n}_g \varepsilon_g + \dot{E}x_d^{CC} \quad (9.4)$$

In maniera analoga a quanto fatto per l'analisi energetica della caldaia, è possibile semplificare il suddetto bilancio, considerando che la portata di combustibile è molto minore rispetto a quella di aria e l'aria stessa ha exergia fisica nulla in quanto si trova a

temperatura e pressione atmosferica. In definitiva, utilizzando il concetto di exergia chimica di reazione, il bilancio di exergia può risciversi come segue:

$$\dot{m}_c \varepsilon_r = \dot{m}_g \text{ex}_{ph,g} + \dot{E}x_d^{CC} \quad (9.5)$$

La (9.5) può anche essere scritta nella seguente forma:

$$\dot{m}_c \tilde{\varepsilon}_r = \dot{m}_g \text{ex}_{ph,g} + \dot{E}x_d^{CC} \quad (9.6)$$

La (9.7) Il bilancio di exergia scritto nella forma (9.5), individua chiaramente il Fuel ed il prodotto energetico del componente camera di combustione. È possibile pertanto scrivere il rendimento exergetico, così come segue:

$$\eta_{ex}^{CC} = \frac{\dot{m}_g \text{ex}_{ph,g}}{\dot{m}_c \varepsilon_r} = \frac{\dot{m}_g \text{ex}_{ph,g}}{\dot{m}_c \tilde{\varepsilon}_r} = 1 - \frac{\dot{E}x_d^{CC}}{\dot{m}_c \varepsilon_r} = 1 - \frac{\dot{E}x_d^{CC}}{\dot{m}_c \tilde{\varepsilon}_r} \quad (9.8)$$

Nei grafici successivi sono riportati gli andamenti delle temperatura in uscita dalla camera di combustione, nonché il relativo rendimento energetico, al variare del rapporto stechiometrico aria/combustibile, nel caso in cui il sistema sia alimentato a metano. È evidente che maggiore sarà l'eccesso d'aria minore sarà la temperatura in uscita dalla camera di combustione, con conseguente riduzione del rendimento energetico dovuta all'effetto di diluizione e raffreddamento dell'aria in eccesso.

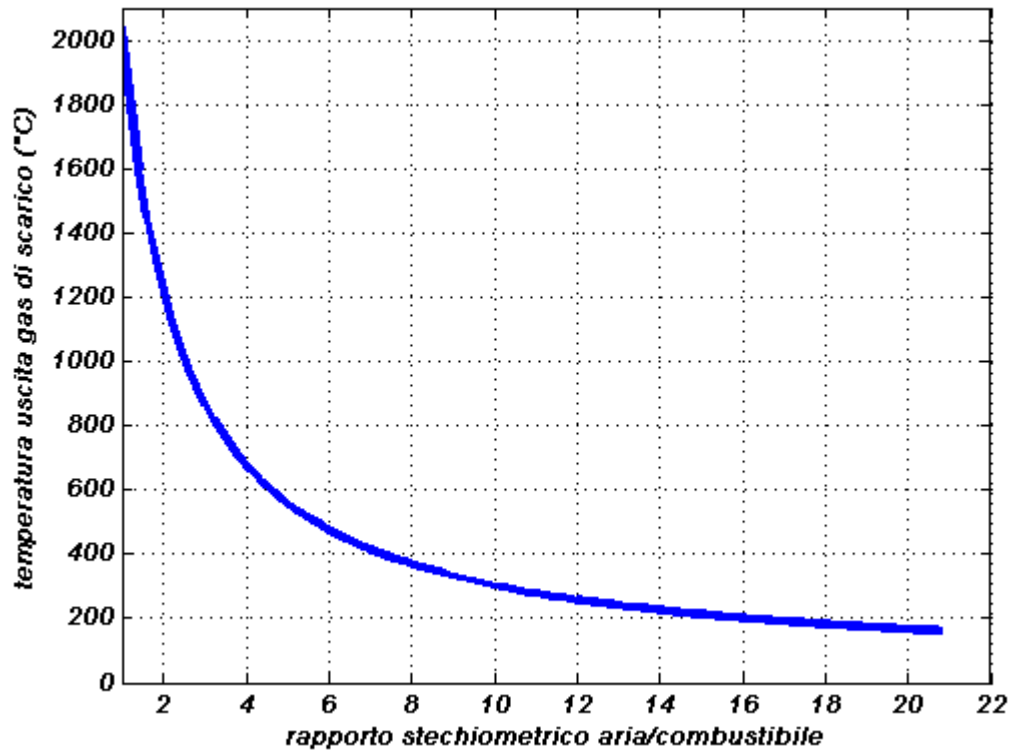


Figura 8- temperatura in uscita da CC

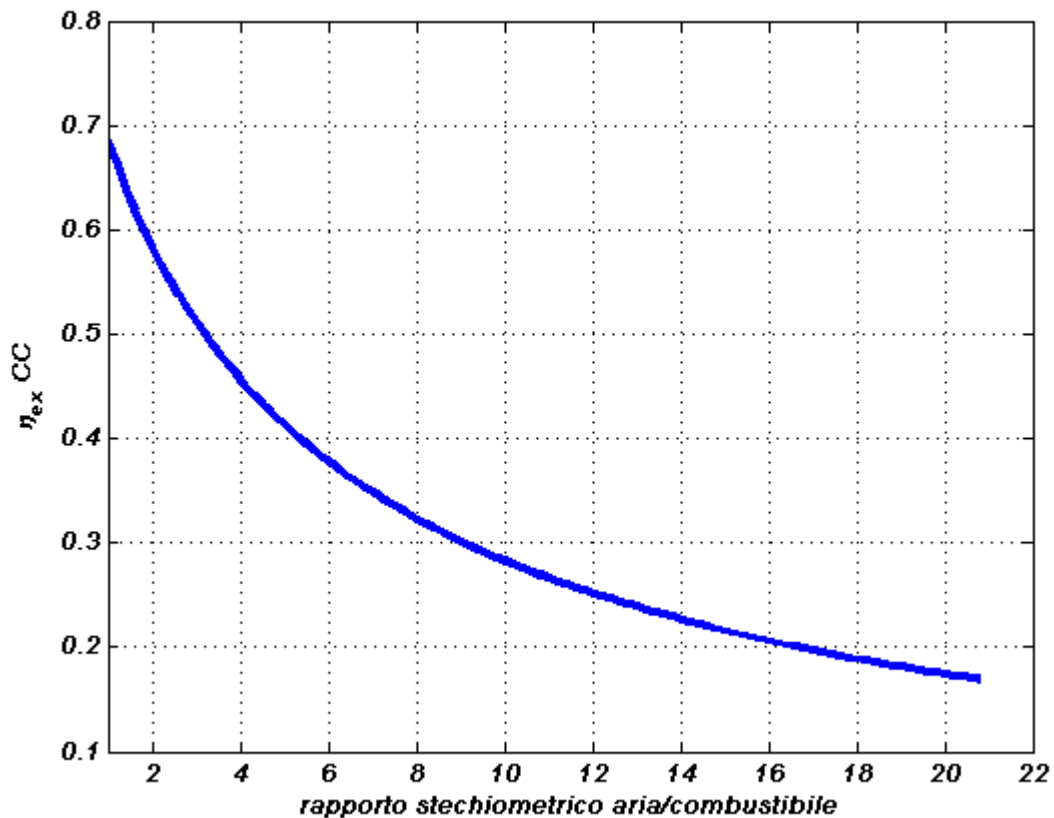


Figura 9 - rendimento exergetico della camera di combustione

Scambiatore di Calore

Il bilancio di energia per lo scambiatore di calore si può scrivere come segue:

$$\dot{m}_g h_g + \dot{m}_w h_{w,in} = \dot{m}_w h_{w,out} + \dot{m}_f h_f \quad (9.9)$$

Si noti che in questo bilancio sono assenti i termini di entalpia di formazione in quanto i due fluidi coinvolti nello scambio termico non subiscono variazioni di composizione chimica; si è inoltre supposto che lo scambiatore sia esternamente adiabatico.

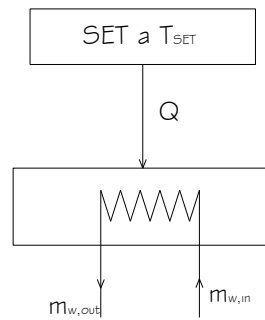


Figura 10 - schema termodinamico dello SC con SET equivalente

Nel caso in cui, invece, si consideri lo schema equivalente dove il fluido termovettore riceve potenza termica da un SET alla temperatura incognita da ricavare (Figura 10), il bilancio può essere scritto come segue:

$$\dot{Q} + \dot{m}_w h_{w,in} = \dot{m}_w h_{w,out} \quad (9.10)$$

Il bilancio di exergia per lo scambiatore di calore, può invece essere scritto come segue:

$$\dot{m}_g \text{ex}_{ph,g} + \dot{m}_w \text{ex}_{ph,w,in} = \dot{m}_w \text{ex}_{ph,w,out} + \dot{m}_f \text{ex}_{ph,f} + \dot{E}x_d^{SC} \quad (9.11)$$

Si noti che in tale bilancio sono stati volutamente omissi i termini di exergia chimica in quanto i fluidi coinvolti nello scambio non subiscono alcuna variazione di composizione chimica; inoltre, utilizzando un volume di controllo la cui superficie sia sufficientemente lontana dall'uscita dello scambiatore di calore, in maniera analoga a quanto fatto in precedenza, è possibile ritenere nulla l'exergia fisica dei fumi in uscita. Ovvero:

$$\dot{m}_g \text{ex}_{ph,g} + \dot{m}_w \text{ex}_{ph,w,in} = \dot{m}_w \text{ex}_{ph,w,out} + \dot{E}x_d^{SC} \quad (9.12)$$

Facendo invece riferimento allo schema equivalente, il bilancio di exergia è il seguente:

$$\dot{Q} \cdot \tau_{SET} + \dot{m}_w \text{ex}_{ph,w,in} = \dot{m}_w \text{ex}_{ph,w,out} + \dot{E}x_d^{SC} \quad (9.13)$$

Si noti che lo schema equivalente proposto ha le stesse prestazioni dello scambiatore di calore sia dal punto di vista della prima che della seconda legge della termodinamica. Infatti, entrambi i sistemi scambieranno la stessa potenza termica e saranno caratterizzati dalla stessa exergia distrutta.

Confrontando l'equazione (9.11) e la (9.13), si ottiene:

$$\dot{Q} \cdot \tau_{SET} = \dot{m}_g \text{ex}_{ph,g} \quad (9.14)$$

Richiamando i risultati precedentemente ricavati, si ottiene:

$$\dot{Q} \cdot \tau_{SET} = \dot{n}_c \varepsilon_r - \dot{E}x_d^{CC} \quad (9.15)$$

$$\dot{n}_c h_r \eta_c \tau_{SET} = \dot{n}_c \varepsilon_r - \dot{E}x_d^{CC} \quad (9.16)$$

$$\tau_{SET} = \frac{\dot{n}_c \varepsilon_r - \dot{E}x_d^{CC}}{\dot{n}_c h_r \eta_c} \quad (9.17)$$

$$\tau_{SET} = 1 - \frac{T_a}{T_{SET}} = \frac{\varepsilon_r \eta_{ex}^{CC}}{h_r \eta_c} = \frac{\tilde{\varepsilon}_r \eta_{ex}^{CC}}{\tilde{h}_r \eta_c} \quad (9.18)$$

Da cui:

$$T_{SET} = \frac{T_a}{1 - \frac{\varepsilon_r \eta_{ex}^{CC}}{h_r \eta_c}} = \frac{T_a}{1 - \frac{\tilde{\varepsilon}_r \eta_{ex}^{CC}}{\tilde{h}_r \eta_c}} \quad (9.19)$$

Facendo sempre riferimento alla combustione del metano, nella figura successiva è stato diagrammato l'andamento della temperatura di SET equivalente al variare del rapporto stechiometrico di combustione:

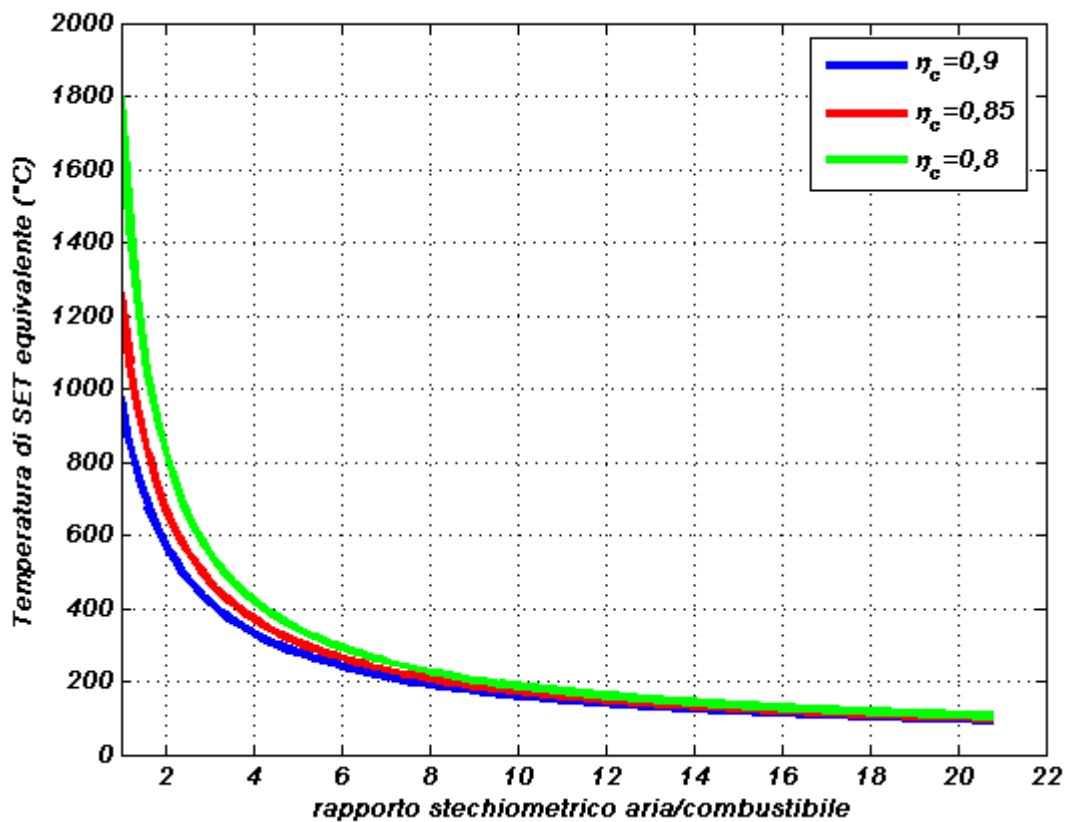


Figura 11 - Temperature di SET equivalente