

Corso di impiego industriale dell'energia



Analisi entropica dei sistemi termodinamici

Prof. Rodolfo Taccani

23 marzo 2020 – Nell'attesa che arrivi la tavoletta grafica

A.A. 2019-20

Analisi di secondo principio

Limiti del primo principio

- **Rendimento= risultato utile/spesa energetica**

ciclo di potenza: un ciclo alimentato da vapore saturo di origine geotermica a 100°C con un rendimento del 12% può sembrare assai scadente se confrontato con quello di una centrale a combustibile fossile con rendimento del 40%. Tuttavia, il ciclo geotermico è limitato dalla bassa temperatura della sua sorgente calda e anche nel caso ideale non potrebbe superare il rendimento del ciclo di Carnot fra le stesse temperature (20.7% con ambiente a 25°C) e realizza quindi il 60% circa di quanto possibile; questo limite non esiste per la centrale, che realizza solo il 40% circa (si veda più avanti) di quanto consentito dalla termodinamica.

frigorifero: un COP di 1.5 è ragionevole per un impianto che produce freddo a basse temperature (es: -30°C, a partire da un ambiente a 30°C: $COP_{ideale} = T_{min} / \Delta T \approx 3$) ma è molto scadente per il condizionamento degli ambienti (il cui COP_{ideale} potrebbe anche superare 10, a seconda delle temperature minima e massime scelte a riferimento).

riscaldamento con energia elettrica (resistenza) o meccanica (freno): il loro rendimento è sempre 100% perché tutta l'energia viene dissipata in calore che rimane nell'ambiente dove sono collocati. È però ben noto che tale metodo è energeticamente inefficiente, perché si potrebbe utilizzare molto meglio il bene impiegato, per esempio azionando una pompa di calore che consente un effetto "moltiplicativo" dell'energia introdotta (ovvero con COP molto maggiore di 1: 4-5 in un processo reale, oltre 10 in uno ideale).

Analisi di secondo principio

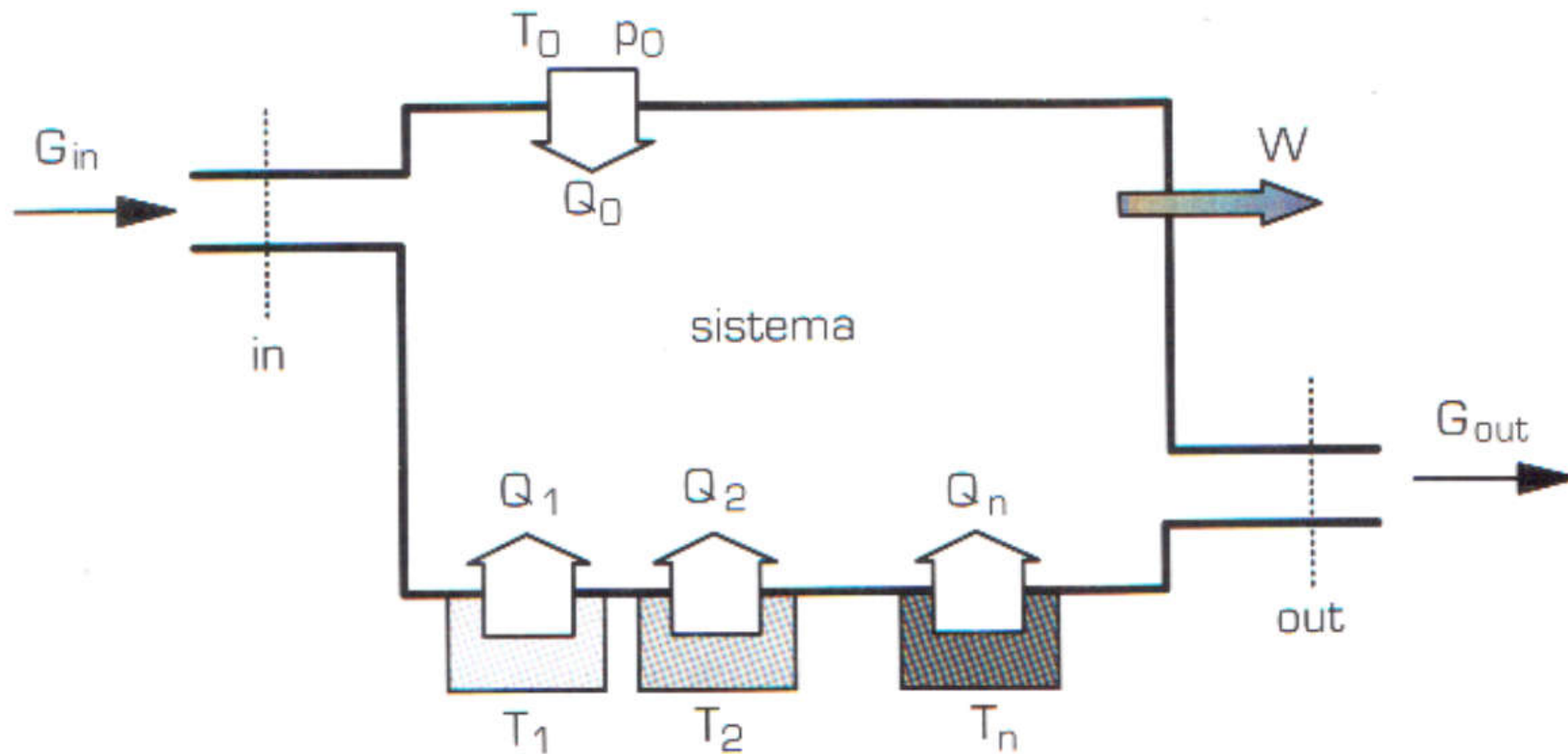
Grandezze impiegate nella definizione di rendimento di primo principio, per macchinari di larga diffusione.

Macchina	Effetto utile	Spesa per ottenerlo
Ciclo di potenza (rendimento)	Potenza elettromeccanica	Potenza termica introdotta nel ciclo
Caldaia (rendimento)	Potenza termica ceduta al fluido vettore del calore	Potenza termica sviluppata dalla combustione ideale
Frigorifero (COP)	Potenza frigorifera sottratta alla sorgente fredda	Potenza elettrica assorbita
Pompa di calore (COP)	Potenza termica ceduta alla sorgente calda	Potenza elettrica assorbita
Scambiatore di calore (efficienza)	Potenza termica ceduta a uno dei fluidi	Potenza termica cedibile a $\Delta T=0$ fra i due fluidi

Analisi di secondo principio

- Rendimento di secondo principio=

= Risultato utile / risultato utile conseguibile con un processo reversibile



Analisi di secondo principio

$$\sum_{i=0}^n Q_i - W + \sum_{in} Gh^* - \sum_{out} Gh^* = 0$$

$$-\sum_{i=0}^n \frac{Q_i}{T_i} - \sum_{in} Gs + \sum_{out} Gs = \Delta S \geq 0$$

$$W = \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) Q_i + \sum_{in} G(h^* - T_0s) - \sum_{out} G(h^* - T_0s) - T_0\Delta S$$

Analisi di secondo principio

- i flussi della grandezza $h^* - T_0 s$ (che chiameremo sinteticamente b), che indica la disponibilità del fluido a compiere lavoro rispetto a uno stato di riferimento; tale grandezza è univocamente definita noto lo stato termodinamico del fluido e stabilita T_0 ;
- i cosiddetti “*equivalenti meccanici*” della potenza termica, che chiameremo $W_{me,i}$ (potenze meccaniche equivalenti): essi rappresentano la quantità di potenza meccanica producibile da quella termica con un processo reversibile. Si noti infatti che le potenze termiche sono pesate dal fattore $(1 - T_0/T)$ che non è altro che il rendimento di un ciclo reversibile operante tra sorgenti a temperatura costante T e T_0 (ciclo di Carnot). Si noti fra l'altro che è scomparso il termine di scambio con l'ambiente a T_0 , coerentemente con il concetto di stato morto termodinamico, da cui non si può ricavare lavoro;
- le irreversibilità causate da processi dissipativi, col termine $T_0 \Delta S$, che ha l'effettivo significato di potenza “*persa*” a loro causa (si noti che S non è l'entropia specifica [J/kgK], ma è una quantità assoluta [W/K]).

Analisi di secondo principio

$$W = \sum_{i=1}^n W_{me,i} + \sum_{in} G \cdot b - \sum_{out} G \cdot b - T_0 \Delta S$$

$$W_{rev} = \sum_{i=1}^n W_{me,i} + \sum_{in} G \cdot b - \sum_{out} G \cdot b$$

$$\eta_{II} = \frac{W}{W_{rev}} = \frac{W_{rev} - T_0 \Delta S}{W_{rev}} = 1 - \frac{T_0 \sum_i \Delta S_i}{W_{rev}} = 1 - \sum_i \Delta \eta_{II,i}$$

Definizione exergia:

"exergia", o "energia utilizzabile", di una risorsa energetica il massimo lavoro meccanico che si può ottenere da tale risorsa interagendo solo con l'ambiente fino al raggiungimento dell'equilibrio con l'ambiente stesso (mediante trasformazioni reversibili)

Analisi di secondo principio

A2.4.3 Ciclo di potenza alimentato da combustibile

I cicli utilizzando i processi di combustione come sorgente di calore sono i più diffusi e i più importanti nella generazione di potenza. Il rendimento di primo principio mostra a denominatore il potere calorifico (solitamente inferiore – LHV), che considera i flussi di entalpia delle specie chimiche partecipanti alla combustione: il comburente (ox), il combustibile (f), i gas combusti (g). Si ha quindi:

$$\eta_I = \frac{W}{G_{ox}h_{ox,0} + G_f h_{f,0} - G_g h_{g,0}} = \frac{W}{G_f \cdot LHV}$$

Per l'analisi di secondo principio di un processo che comprenda la combustione è necessario ri-definire il denominatore del rendimento, utilizzando le eq. (A2.7) e (A2.8). Si scrive quindi:

$$\eta_{II} = \frac{W}{G_{ox}b_{ox,0} + G_f b_{f,0} - G_g b_{g,0}} = \frac{W}{G_f \cdot ex_f}$$
$$ex_f = \alpha b_{ox,0} + b_{f,0} - (\alpha + 1)b_{g,0}$$

Analisi di secondo principio

in cui vediamo, rispetto alla A2.13, la grandezza $b = h - T_0 \cdot s$ in luogo della sola entalpia h . Abbiamo introdotto l'**exergia del combustibile** ex_f , definita appunto dalla (A2.14), che rappresenta il lavoro estraibile dalla combustione dopo aver riportato i fumi alla condizione ambiente con un processo reversibile (mentre LHV rappresenta il calore estraibile dai fumi). L'utilizzo operativo di ex_f è più complesso di LHV, perché l'entropia di un gas perfetto, contrariamente all'entalpia, è funzione non solo della temperatura, ma anche della pressione. In particolare, per una miscela di gas quali l'aria e i gas combustibili, s dipende dalla *pressione parziale* dei singoli componenti².

Ciò significa che ex_f include anche il lavoro reversibile teoricamente estraibile sfruttando la differenza tra le pressioni parziali dei componenti i prodotti di combustione e le pressioni parziali degli stessi componenti nell'ambiente di riferimento (a maggior chiarimento, si rimanda a A2.5.3). L'estrazione di questo lavoro sarebbe teoricamente possibile mediante membrane semi-permeabili reversibili, che in realtà non sono praticamente disponibili e che esulano comunque dal campo ingegneristico degli impianti di potenza. È allora più pratico, e fisicamente più corretto, non considera-

Analisi di secondo principio

$$s^* = s - \Delta s_{mix} = s - R_g \cdot \sum_{i=1}^N x_i \cdot \ln \frac{1}{x_i}$$

$$G_f \cdot w_{rev,f} = G_{ox} (h - T_0 s^*)_{ox,0} + G_f (h - T_0 s^*)_{f,0} - G_g (h - T_0 s^*)_{g,0}$$

Analisi di secondo principio

e riferendo ad esso il rendimento di secondo principio. Per i combustibili normalmente utilizzati, la differenza tra $w_{rev,f}$ e ex_f è piuttosto modesta (per esempio, per il metano 49917 contro 50349 kJ/kg, inferiore quindi all'1%). Si può anche notare come tali valori differiscano poco da LHV (50010 kJ/kg): l'analisi di secondo principio nel caso della combustione con aria dei più comuni combustibili porta a valori ben poco diversi da quella di primo principio, e quindi η_{II} risulta non molto dissimile da η_I (e in ogni caso si tratta di una differenza univocamente determinata per una certa composizione del combustibile). È comunque significativo notare come, dal punto di vista del secondo principio, il combustibile potrebbe essere trasformato in lavoro nella misura di $w_{rev,f}$ (o di ex_f) con un processo reversibile (es: una pila a combustibile) che sfrutti direttamente l'energia della reazione chimica, eliminando il passaggio, tipicamente irreversibile, di generazione del calore sviluppato dalla combustione (che comunque non è a temperatura infinita e non vale quindi come lavoro meccanico) e soprattutto di un sfruttamento di tale calore a livello termico ancora più basso mediante un ciclo termodinamico. L'aspetto più interessante è che, se si accetta che $w_{rev,f} = LHV$, non solo $\eta_I = \eta_{II}$, ma si ammette che con un processo reversibile tutto l'LHV può essere trasformato in lavoro meccanico: ciò consente di **assimilare il combustibile ad una sorgente di calore a temperatura infinita** (se LHV diventa w con un processo reversibile, $\eta_I = \eta_{II} = 1$ e quindi $1 - T_0/T = 1$ solo se $T = \infty$). Ciò ci fa comprendere con immediatezza come, seppur con una certa approssimazione, l'utilizzo dei combustibili come sorgente di calore non ponga di per sé limiti all'ottenimento di temperature anche elevatissime nei cicli termodinamici.

Analisi di secondo principio. Pompa di calore

Si consideri una pompa di calore atta a trasferire calore dall'ambiente (che si trova a T_0) a un pozzo di calore a temperatura più elevata T_h (ad esempio un ambiente da riscaldare nella stagione fredda). Il suo "rendimento" è normalmente chiamato COP (coefficient of performance) e coerentemente con la (A2.1) è il rapporto tra il calore trasferito a T_h e l'elettricità utilizzata, cioè Q_h/W (si noti peraltro che COP è un numero sempre superiore all'unità, il che non è certo elegante nella formulazione di un rendimento). Per il secondo principio, utilizzando la (A2.8) invertita trattandosi di un ciclo in cui W entra nel sistema, e sfruttando la (A2.7) per il numeratore, si ottiene:

$$\eta_{II} = \frac{W_{rev}}{W} = \frac{Q_h(1 - T_0/T_h)}{Q_h/COP} = \frac{(T_h - T_0)/T_h}{1/COP} = \frac{COP}{COP_{rev}}$$

Il risultato è concettualmente analogo alla (A2.9), essendo COP_{rev} il COP di una pompa di calore reversibile (ciclo di Carnot inverso) operante tra T_0 e T_h . η_{II} risulta poi minore dell'unità, come è più desiderabile. Incidentalmente si può notare che il riscaldamento mediante elettricità (con resistenze elettriche) è assimilabile a una pompa di calore con $COP=1$: il suo utilizzo, come si vede dalla (A2.17), comporta un η_{II} molto basso per basse T_h (es: riscaldamento ambienti: $T_0=0^\circ\text{C}$, $T_h=25^\circ\text{C}$, $COP_{rev}=11.92$, $\eta_{II}=0.084$), ma si rivaluta notevolmente per utilizzi ad alta temperatura (es: forni industriali, acciaierie, etc. con T_h di $800-1000^\circ\text{C}$).

Analisi di secondo principio. Impianto cogenerativo

$$\eta_I = \frac{W + Q}{G_f \cdot LHV} \quad ; \quad \eta_{II} = \frac{W + Q (1 - T_0 / T_b)}{G_f \cdot w_{rev,f}}$$
