

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA ENERGETICA

TESI DI LAUREA

in
Energetica degli edifici e impianti termotecnici M

**Studio sperimentale del comportamento dei materiali a
cambiamento di fase durante i processi di riscaldamento e
raffreddamento caratteristici degli accumuli termici.**

CANDIDATO:
Fabio Bovina

RELATORE:
Chiar.mo Prof. Ing. Gian Luca Morini

CORRELATORI:
Ing. Matteo Dongellini
Dott.ssa Claudia Naldi
Dott.ssa Morena Falcone
Ing. Federica Salvi
Ing. Michele Silvestrini

Anno Accademico 2019/20

Sessione III

INDICE

Abstract.....	1
Introduzione.....	5
Capitolo 1: I materiali a cambiamento di fase.....	7
1.1 Panoramica sui PCM.....	9
1.1.1 PCM inorganici.....	10
1.1.2 PCM metallici.....	15
1.1.3 PCM organici.....	17
1.2 La produzione delle paraffine.....	19
1.3 Criticità nella progettazione di apparati e dispositivi che utilizzano PCM.....	21
1.3.1 L'aumento della conducibilità termica.....	21
1.3.2 Le schiume metalliche.....	22
1.4 Problemi nel contenimento dei materiali a cambiamento di fase.....	26
1.4.1 I PCM macro incapsulati.....	26
1.4.2 I PCM micro-incapsulati.....	28
1.4.3 I PCM con forma stabile.....	29
Capitolo 2: I sistemi di accumulo termico.....	30
2.1 La progettazione di sistemi idrosanitari ed il dimensionamento di accumuli termici	30
2.1.1 Grandezze fondamentali per la progettazione di un bollitore.....	30
2.1.2 Dimensionamento di un impianto di accumulo termico per la produzione di acqua calda.....	32
2.1.3 I parametri per la progettazione di un accumulo termico	33
2.1.4 Metodo per il dimensionamento di un accumulo termico.....	35
2.1.5 Il problema della legionella negli accumuli termici.....	36
2.2 L'utilizzo degli accumuli termici all'interno degli impianti per il condizionamento dell'aria.....	40

2.2.1 L'utilizzo dei sistemi di accumulo per il controllo della curva di domanda di energia elettrica.....	41
2.2.2 L'utilizzo dei sistemi di accumulo all'interno di sistemi domestici per la produzione di energia termica.....	42
2.2.3 L'utilizzo degli accumuli termici all'interno di sistemi a collettori solari	46
2.2.4. Il problema del <i>frosting</i> negli impianti a pompa di calore.....	48
Capitolo 3: L'apparato sperimentale ed i metodi numerici utilizzati.....	51
3.1 L'apparato sperimentale.....	51
3.1.1 I ventilconvettori.....	53
3.1.2 Il misuratore di portata.....	55
3.1.3 Il bagno termostatico caldo.....	56
3.1.4 Il bagno termostatico freddo.....	57
3.2 Gli strumenti utilizzati per le misure termiche: le termocoppie.....	58
3.2.1 Le termocoppie corazzate.....	60
3.3 Il sistema di acquisizione dati ed il software Labview.....	61
3.3.1 Il sistema di acquisizione dati.....	61
3.3.2 Il software Labview.....	62
3.4 L'incapsulamento dei materiali a cambiamento di fase.....	64
3.5 La produzione delle schiume metalliche per l'aumento delle prestazioni dei PCM	65
3.6 Caso studio: paraffine Rubitherm®.....	68
3.7 Il calcolo della capacità termica specifica a pressione costante.....	71
Capitolo 4: Risultati sperimentali.....	74
4.1. Modello teorico di riferimento.....	74

4.2 Bilanci energetici relativi all'accumulo termico.....	76
4.2.1 Il bilancio energetico per garantire calcoli a parità di volume energia...78	
4.3 Comportamento dei materiali a cambiamento di fase e risultati attesi.....	79
4.3.1 L'andamento delle curve di raffreddamento.....	79
4.3.2 La scelta del materiale da utilizzare per una specifica applicazione.....	80
4.3.3 La fase di rilascio del calore latente nel processo di scarica dell'accumulo.....	80
4.4 Risultati sperimentali.....	83
4.4.1 Le condizioni operative.....	83
4.4.2 Le prove condotte con RT 35.....	86
4.4.3 Le prove condotte con RT 35 HC.....	90
4.4.4 Le prove condotte con RT 42.....	94
4.4.5 I costi dei materiali utilizzati.....	99
4.5 Gli svantaggi presenti nel setup sperimentale utilizzato.....	100
4.6 Errori relativi alle misure.....	101
4.6.1 Il calcolo dell'incertezza relativa al fattore F.....	101
4.7 Sviluppi futuri.....	103
4.7.1 I nuovi materiali da testare.....	103
4.7.2 La frazione di PCM rispetto all'acqua presente in accumulo in volumi.....	105
4.7.3 Il corretto design dei contenitori del materiale a cambiamento di fase	105
4.7.4 <i>Scale up</i> dell'apparato sperimentale.....	106
Conclusioni.....	107
Bibliografia.....	109

ABSTRACT

Questo lavoro di tesi ha scelto di concentrarsi su una tipologia di materiali denominata “materiali a cambiamento di fase” e identificata dalla sigla PCM (*Phase Change Materials*). Tali materiali sono stati testati per la prima volta durante gli anni '70 e nel tempo sono risultati utili in svariate applicazioni in diversi campi dell'ingegneria, dall'elettronica alla termotecnica. I materiali a cambiamento di fase sono oggetto di numerosi studi per ragioni essenzialmente legate alla loro capacità, dovuta principalmente al loro elevato calore latente di fusione, di immagazzinare ingenti quantità di energia termica per unità di massa o all'interno di volumi relativamente piccoli. I PCM sono pertanto identificati da un punto di vista commerciale da due grandezze principali: la temperatura alla quale avviene il cambiamento di fase ed il loro calore latente di fusione.

È stato preso in esame l'abbinamento tra materiali a cambiamento di fase ed accumuli termici per lo stoccaggio di energia termica con lo scopo di capire se i PCM possano rappresentare un'opportunità sia per aumentare la densità energetica, che per far fronte a una riduzione dei costi impiantistici, energetici e dello spazio di impiego. Gli accumuli termici non sono sempre presenti all'interno degli impianti per la produzione di acqua calda sia per uso sanitario che per uso tecnico e sono anzi considerati una soluzione innovativa per gestire meglio gli impianti di nuova generazione che si basano sulla produzione di energia da fonti rinnovabili.

Per garantire alti rendimenti agli impianti, i generatori di energia termica, specialmente quelli utilizzati negli impianti più moderni, richiedono un funzionamento quanto più possibile continuo e che risenta in maniera marginale delle variazioni di richiesta dell'utenza. A questo proposito, si rende necessario l'utilizzo in molti impianti degli accumuli termici, dispositivi che garantiscono la presenza di una sorgente termica con l'obiettivo di disaccoppiare, per quanto possibile, il funzionamento del generatore dalle variazioni della domanda dell'utenza, specialmente nel caso peggiore in cui queste variazioni siano repentine e mettano a rischio l'efficienza dell'intero impianto. Un impiego in cui è indispensabile la presenza di un accumulo termico è relativo all'utilizzo di impianti alimentati da fonti energetiche rinnovabili come, ad esempio, impianti con collettori solari o pannelli fotovoltaici. La presenza di una sorgente termica per l'impianto è per definizione discontinua, in quanto legata sia all'alternanza tra periodo diurno e notturno sia a fenomeni meteorologici di carattere fortemente aleatorio anche all'interno di una stessa giornata; si rende pertanto necessario l'utilizzo di un accumulo termico

che riesca a garantire all'impianto prestazioni migliori nonché una minor richiesta da fonti convenzionali dell'utenza stessa.

Un altro tipo di generatore che risente fortemente delle condizioni climatiche esterne è identificato nella pompa di calore, una macchina frigorifera in grado di garantire all'utenza rendimenti elevati e dunque minori consumi energetici rispetto alle caldaie tradizionali, nonché una maggiore quota parte di energia consumata proveniente da fonte rinnovabile. Le pompe di calore presentano però, durante il loro ciclo di lavoro nella stagione invernale, momenti nei quali il loro scambio termico con l'aria esterna è fortemente inibito dalla presenza di ghiaccio sull'evaporatore. Tale fenomeno, detto *frosting*, penalizza fortemente le performance della pompa di calore stessa e rappresenta una delle situazioni nelle quali gli accumuli termici costituiscono un valido strumento per mitigare gli effetti negativi che si avrebbero.

Questo lavoro di tesi tratta nello specifico dell'effetto che l'utilizzo di materiali a cambiamento di fase può avere sui tempi di scarica di un accumulo termico di piccola scala nel quale l'utenza termica è rappresentata da due ventilconvettori. Come sarà presentato più nel dettaglio, l'utilizzo di PCM all'interno degli accumuli termici, anche in percentuali volumetriche molto basse rispetto alle realtà presenti in letteratura, rappresenta un beneficio sui tempi di scarica dell'accumulo in quanto in particolari configurazioni risulta evidente come l'utenza abbia a disposizione acqua calda per più tempo rispetto al caso in cui l'accumulo sia riempito soltanto di acqua pura.

Le prove svolte nell'ambito di questo lavoro di tesi non mirano solo a dimostrare l'efficacia dell'utilizzo di materiali a cambiamento di fase all'interno degli accumuli termici ma vogliono anche dimostrare quali siano gli effetti di una scelta non corretta del materiale a cambiamento di fase da adottare. A questo proposito sono stati testati tre diversi tipi di PCM: RT 35, RT 35 HC ed RT 42, tutti commercializzati da Rubitherm® con un codice alfanumerico nel quale la parte numerica indica il valore medio di temperatura all'interno di un range nel quale avviene la transizione liquido-solido.

Si è scelto di suddividere questo lavoro di tesi in quattro capitoli. Il primo capitolo è relativo alla struttura chimica, ai metodi di produzione ed alle problematiche più comuni dei materiali a cambiamento di fase. In tale capitolo è presente anche un approfondimento a proposito di un dispositivo, le schiume metalliche, in grado di aumentare notevolmente la conducibilità termica dei materiali a cambiamento di fase, proprietà dei materiali a cambiamento di fase che il progettista non può trascurare quando valuta se convenga o meno utilizzare i PCM.

Il secondo capitolo sarà invece relativo alle molteplici applicazioni industriali nelle quali i materiali a cambiamento di fase hanno trovato o stanno trovando impiego, con particolare riferimento agli impianti che utilizzano pompe di calore ed energie rinnovabili, in quanto essi rappresentano realtà sempre più diffuse nel panorama energetico nazionale ed internazionale.

Il terzo capitolo riguarderà invece l'apparato sperimentale che è stato necessario costruire per studiare le prestazioni dei materiali a cambiamento di fase ed i metodi numerici utilizzati per la stima delle proprietà dei PCM, con particolare riferimento al calore specifico a pressione costante, proprietà sulla quale vi è un forte grado di incertezza.

Nel quarto ed ultimo capitolo di questo lavoro di tesi saranno invece presentati i risultati raggiunti durante le prove di laboratorio con particolare riferimento ai tempi di scarica del prototipo di accumulatore termico utilizzato ed alle curve di scarica dei materiali a cambiamento di fase nonché al ritardo che i materiali a cambiamento presentano nella risposta a richieste dell'utenza. Tale ritardo nella risposta è dovuto sia alle caratteristiche dei materiali testati sia alla scelta, in base alla temperatura di transizione liquido-solido, di alcuni dei materiali utilizzati.

I risultati raggiunti durante le prove svolte in laboratorio, mostrano chiaramente che, tra i fattori che il progettista può considerare per scegliere il materiale a cambiamento di fase da utilizzare per una determinata applicazione, quello di maggior importanza risulta essere la temperatura di transizione liquido-solido, tale temperatura deve essere prossima alla temperatura di stoccaggio dell'accumulo e superiore alla temperatura da garantire all'utenza termica, in modo da poter sfruttare al meglio il PCM. Un altro fattore da considerarsi in subordine alla temperatura di fusione del PCM è la conducibilità del materiale, sarà infatti dimostrato che una temperatura di fusione del materiale a cambiamento di fase adeguata è condizione necessaria ma non sufficiente a garantire buone prestazioni del PCM all'interno dell'impianto in cui è posto ad operare. La letteratura scientifica propone numerose soluzioni in merito all'aumento della conducibilità termica dei materiali a cambiamento di fase, la soluzione che in questa sede si è voluta studiare è l'adozione di matrici porose dette schiume metalliche immerse nel PCM.

Questo lavoro di tesi dimostra dunque che l'adozione di materiali a cambiamento di fase con una conducibilità termica aumentata mediante schiume metalliche apporta benefici alle prestazioni degli accumuli di energia termica grazie a prove effettuate su un apparato di piccola scala. I risultati ottenuti sono in linea con la maggior parte degli studi presenti in letteratura, risulta dunque evidente come valga la pena di investire tempo e risorse nello studio di sistemi di accumulo con materiale a cambiamento di fase che possono essere sfruttati sia a fini commerciali sia in ambito civile che industriale.

INTRODUZIONE

Una tecnologia che si sta sempre più affermando all'interno dell'ambito termotecnico è costituita dagli accumuli termici per la produzione di acqua calda sanitaria o per la produzione di acqua tecnica utilizzata per il riscaldamento di ambienti. Gli accumuli termici sono spesso utilizzati all'interno di impianti che utilizzano come generatore di energia termica una pompa di calore, una macchina frigorifera che grazie ai suoi alti rendimenti sta avendo un sempre più largo impiego negli impianti termotecnici. Infatti, l'utilizzo di macchine ed impianti ad alto rendimento sia in ambito residenziale che industriale si è reso necessario a causa delle normative sempre più stringenti in materia di emissioni di gas serra ed efficienza energetica.

Il quadro normativo riguardo le emissioni di gas serra e l'efficienza energetica ha iniziato a delinearsi in maniera chiara e precisa a partire dal protocollo di Montreal, siglato nel 1987, nonché con il protocollo di Kyoto, siglato alla fine del 1997. La comunità europea ha fissato più volte traguardi da raggiungere in merito alla riduzione sia dei consumi energetici che delle emissioni di gas serra, tali misure sono note, ad esempio, come pacchetto per l'energia ed il clima 2020, anche detto pacchetto 20-20-20. I recenti obiettivi proposti sono volti a:

- Ridurre le emissioni di gas serra del 40% rispetto ai livelli del 1990;
- Aumentare la quota di energia prodotta da fonte rinnovabile del 32% rispetto ai livelli del 1990;
- Incrementare l'efficienza energetica del 32,5% rispetto ai livelli del 1990.

Gli accumuli termici costituiscono all'interno di questo nuovo quadro normativo un componente che sarà sempre più presente all'interno degli impianti in quanto è in grado di far sì che il rendimento complessivo degli impianti nei quali opera possa essere più alto, come sarà approfondito in maniera esaustiva nei prossimi capitoli.

Questo lavoro di tesi tratta di materiali innovativi, chiamati materiali a cambiamento di fase o PCM (*phase change materials*), che conferiscono agli accumuli termici, e di conseguenza all'impianto all'interno del quali essi sono posti in esercizio, migliori prestazioni. I materiali a cambiamento di fase sono una tecnologia relativamente giovane, infatti i primi esperimenti con materiali a cambiamento di fase sono iniziati a cavallo degli anni '70. Per quanto appena esposto, i materiali a cambiamento di fase richiedono indagini relative sia alle proprietà di tali materiali che all'incremento delle prestazioni che essi sono in grado effettivamente di apportare

agli accumuli che ne fanno uso. I PCM trovano larghissime applicazioni: in molti ambiti dell'ingegneria dall'ambito termotecnico, al quale sarà dedicata particolare attenzione in questo lavoro di tesi, all'elettronica fino ad arrivare agli scambiatori di calore.

Come sarà esposto in maniera più ampia e completa la proprietà che contraddistingue i materiali a cambiamento di fase è il loro elevato calore latente di fusione che fa sì che essi possano immagazzinare grandi quantità di energia termica. In particolare, all'interno della gamma dei PCM presente sul mercato, sono stati messi a punto materiali particolari, chiamati ad alta capacità, caratterizzati da un calore latente più elevato rispetto al corrispondente PCM non ad alta capacità. La caratteristica tramite la quale sono classificati i PCM è solitamente la loro temperatura di transizione liquido-solido, infatti tale dato risulta essere il più importante per scegliere quale PCM utilizzare per una data applicazione.

Il progettista che si appresti a costruire impianti o apparati che fanno uso di PCM non può però trascurare il fatto che questi materiali abbiano una scarsa capacità di condurre il calore, motivo per il quale sono presenti in letteratura moltissimi esempi di dispositivi atti ad aumentare la conducibilità termica dei PCM. In merito ai dispositivi appena citati, in questo lavoro di tesi si è scelto di approfondire l'impiego delle schiume metalliche, tali dispositivi presentano sia un'elevata conducibilità termica, che una buona durabilità.

Dopo una panoramica sulla composizione chimica dei materiali a cambiamento di fase, sui processi industriali necessari per la loro produzione e sulle schiume metalliche, saranno descritte nel dettaglio alcune configurazioni impiantistiche nelle quali si ritiene che questi materiali possano essere impiegati con profitto. Le informazioni appena citate saranno oggetto dei primi due capitoli di questo lavoro di tesi mentre il terzo capitolo riguarderà la costruzione dell'apparato sperimentale che ha permesso lo studio delle prestazioni dei materiali a cambiamento di fase mentre il capitolo finale sarà relativo ai risultati ottenuti.

CAPITOLO 1: I materiali a cambiamento di fase

I materiali a cambiamento di fase, indicati anche con la sigla PCM (*phase change materials*), sono materiali innovativi sui quali sono stati e saranno effettuati studi a proposito della loro capacità di stoccare energia termica. La ragione per la quale si ritiene che questi materiali siano adatti ad applicazioni relative all'accumulo di energia termica è la loro capacità di immagazzinare una considerevole quantità di energia a temperatura costante o quasi costante. L'energia immagazzinata è costituita principalmente dal calore latente di fusione ed è ceduta nel passaggio di fase tra liquido e solido, in particolare, la caratteristica fondamentale dei PCM risiede nel fatto che l'ammontare di energia immagazzinata sia di gran lunga maggiore rispetto ad altri materiali. Da quanto appena esposto si deduce che il vantaggio applicativo di questi materiali, in termini di calore, è quello di sfruttare il cambiamento di fase, sotto forma di calore latente e non in forma sensibile. Infatti, per eguagliare l'energia termica del solo cambio di fase, sarebbe richiesta una marcata variazione di temperatura. In figura 1 è mostrata una curva di riscaldamento standard nella quale è visibile sia il cambio di fase solido- liquido che il cambio di fase liquido- vapore.

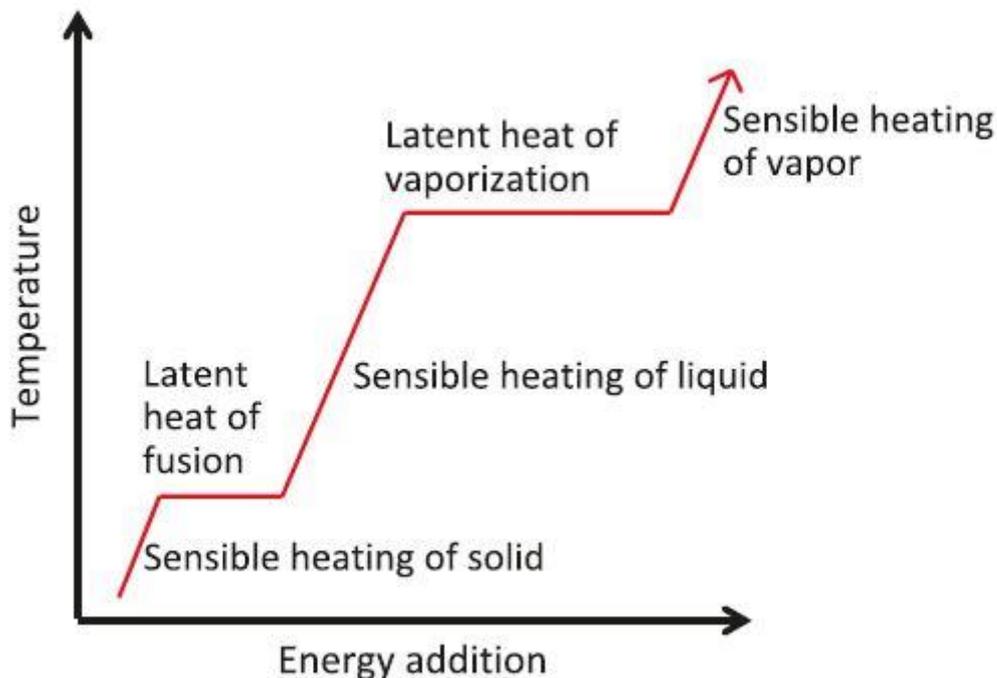


Figura 1. Curva di riscaldamento standard con passaggio del materiale da solido a liquido e da liquido a vapore [1].

La figura 2 mostra invece una curva di raffreddamento di un materiale a cambiamento di fase denominato RT 35 ricavata sperimentalmente, dove è possibile vedere in maniera chiara la fase di scambio latente con pendenza non nulla, in quanto anche durante la fase di scambio latente la temperatura risulta essere debolmente crescente. Nel caso in esame il range all'interno del quale avviene il passaggio di fase solido-liquido è compreso tra 29 °C e 36°C.

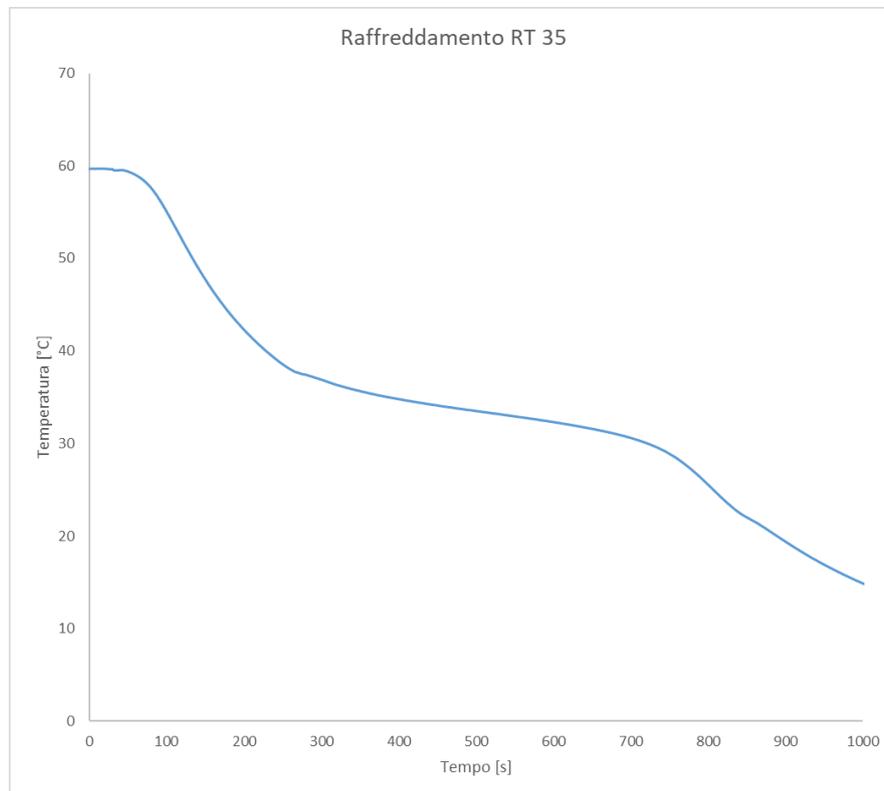


Figura 2. Curva di raffreddamento di un materiale a cambiamento di fase (RT 35).

Sulla base della loro composizione chimica i PCM sono stati divisi in tre macrocategorie:

- PCM organici;
- PCM inorganici;
- PCM eutettici.

Un secondo aspetto che è d'obbligo considerare per la scelta del PCM da utilizzare è la temperatura alla quale avviene il passaggio di fase liquido-solido anche se, come già accennato, spesso non presentano un punto di fusione ben definito, ma un range di temperature nel quale avviene il passaggio di fase. Di seguito saranno approfondite le proprietà di tutte e tre le macrocategorie di PCM citate con particolare attenzione ai PCM di tipo organico che sono oggetto di questo lavoro di tesi.

1.1 Panoramica sui PCM

I materiali a cambiamento di fase, come molti altri prodotti che sono oggi di uso comune, hanno visto il loro primo utilizzo nei programmi di esplorazione spaziale finanziati dalla NASA nel 1970. La ricerca portata avanti da parte dell'agenzia spaziale americana portò nel 1977 alla pubblicazione del manuale "*A Design Handbook for Phase Change Thermal Control and Energy Storage Devices*", ancora oggi utilizzato dai progettisti che operano con materiali a cambiamento di fase. I PCM possono essere impiegati per due tipologie diverse di applicazioni industriali definite come gestione dell'energia, indicata sui libri di testo come "*energy management*", ed accumulo dell'energia, indicata sui libri di testo come "*energy storage*".

Un determinato dispositivo sfrutta i materiali a cambiamento di fase in modalità di gestione dell'energia quando essi servono per smorzare i picchi di temperatura che si avrebbero all'interno del dispositivo senza l'impiego dei materiali a cambiamento di fase stessi. Un esempio di applicazione nella quale è consigliato l'utilizzo dei PCM è la gestione dell'energia termica da dissipare nei dispositivi elettronici, per evitarne il surriscaldamento.

Infatti, nei suddetti sistemi, messi a punto indicativamente dopo il 1980, il problema del surriscaldamento degli elementi circuitali è molto sentito, tant'è che ancora oggi rappresenta un limite non indifferente per lo sviluppo di nuove tecnologie elettroniche con il quale tutti i progettisti che lavorano in questo ambito sono chiamati a confrontarsi. Questo lavoro di tesi sarà però incentrato sull'applicazione negli accumuli termici di acqua calda, nella quale i materiali a cambiamento di fase operano in modalità di accumulo dell'energia termica in quanto il loro ruolo è di limitare l'accensione del generatore di calore accumulando nei periodi di accensione energia termica che poi sarà rilasciata nei momenti in cui l'utenza ne farà richiesta. L'impiego di materiali a cambiamento di fase all'interno di dispositivi sia per utilizzi a scopo di ricerca che commerciali ha fatto nascere alcuni problemi e criticità legati alla progettazione dei dispositivi stessi.

Il primo aspetto che sarà trattato nel seguito del capitolo è relativo alle proprietà termofisiche dei materiali a cambiamento di fase organici, in quanto la conducibilità termica dei PCM puri è troppo bassa per garantire un'adeguata velocità di risposta del sistema.

Il secondo aspetto di cui tenere conto e che sarà illustrato nel seguito è la progettazione del contenimento del materiale a cambiamento di fase, in quanto il passaggio da liquido a solido dei PCM organici implica una riduzione del volume del PCM pari al 12%, a causa della quale,

se il dispositivo non è progettato correttamente, si rischia una fuori uscita del materiale a cambiamento di fase con successiva contaminazione del sistema circostante.

Sono di seguito elencate le categorie nelle quali si è soliti dividere i materiali a cambiamento di fase sulla base della loro composizione chimica ed un accenno a vantaggi e svantaggi che ogni categoria può presentare. Tali categorie sono costituite da:

- PCM inorganici;
- PCM metallici;
- PCM organici.

Tale suddivisione è utile per capire quali sono le caratteristiche e le proprietà termochimiche di ciascun tipo di materiale a cambiamento di fase le quali determinano, di fatto, le migliori performance per una determinata applicazione a livello industriale. A titolo di esempio i PCM inorganici, grazie alla loro possibilità di operare ad alta temperatura, sono oggetto di ricerca per il loro impiego nelle centrali termonucleari facenti parte dell'innovativa filiera di reattori denominata "Generation IV".

Un utilizzo su scala più ampia dei materiali a cambiamento di fase inorganici è relativo al loro impiego in impianti che operano producendo energia elettrica mediante l'utilizzo del calore fornito da concentratori solari. D'altro canto, i PCM di tipo metallico, in particolare lo stagno, sono largamente commercializzati per applicazioni che richiedono metalli fusi a temperature basse come, ad esempio, la costruzione di materiale da collezione per hobbisti come i soldatini da collezione.

Le paraffine sono invece largamente utilizzate nell'accumulo di energia termica come, ad esempio, accumuli d'acqua calda per sistemi solari o che fanno uso di generatori di calore tradizionali, i quali saranno oggetto di approfondimento nel capitolo successivo.

1.1.1 PCM inorganici

I PCM inorganici sono divisi in due sottogruppi entrambi con struttura molecolare tridimensionale: sali e sali idrati. La particolare struttura molecolare che questi composti presentano fa sì che molecole d'acqua possano infiltrarsi nel reticolo cristallino e generare così dal sale il corrispondente sale idrato. I sali idrati sono dunque ricavati dai sali miscelando ad essi acqua in un rapporto noto. I PCM inorganici presentano una serie di vantaggi tra i quali vi

sono un più ampio range di temperature di utilizzo rispetto al resto dei materiali a cambiamento di fase in commercio, in quanto sono utilizzabili fino a temperature pari a 900°C, ed un'alta densità che porta ad avere masse considerevoli in volumi relativamente modesti. Quest'ultimo vantaggio può anche costituire un limite nell'applicazione dei PCM inorganici poiché, a parità di volume, si ha un maggior peso del sistema di accumulo di energia termica il quale, se impiegato su sistemi mobili, può portare ad un maggior consumo energetico dovuto alla movimentazione del sistema stesso. I PCM inorganici presentano però anche importanti svantaggi che si traducono in limiti nella loro applicabilità a livello industriale. Il primo svantaggio di cui si deve necessariamente tenere conto è legato al fatto che l'acqua presente all'interno del reticolo cristallino dei sali tende a dissociarsi durante i cicli di riscaldamento. La dissociazione dei sali idrati nei corrispondenti sali e acqua è fonte di instabilità dei PCM inorganici in quanto è quasi sempre un processo di tipo irreversibile chiamato fusione incongruente. Un altro punto critico dei PCM inorganici è costituito dalla loro alta corrosività verso una vasta gamma di materiali comunemente utilizzati come contenimento dei materiali a cambiamento di fase, anche per questa ragione l'applicabilità dei PCM inorganici è soggetta a più restrizioni rispetto ai PCM organici. Un ultimo fattore di cui il progettista deve tenere conto nel momento in cui decida di utilizzare PCM inorganici è la loro attitudine a tornare allo stato solido non al punto di fusione bensì qualche grado al di sotto di esso, in altre parole necessitano di un marcato sotto raffreddamento. La necessità di un sotto raffreddamento da parte dei PCM inorganici per tornare allo stato solido è molto poco desiderabile in quanto potrebbe inficiare il processo di riscaldamento del PCM all'inizio del ciclo termico successivo, rendendo di fatto nullo ogni scambio di calore latente poiché il PCM resterebbe allo stato liquido. La tabella 1 mostra i nomi di alcuni tipi di sali e sali idrati con le relative proprietà chimico-fisiche.

Chemical formula	Name	Peak melt point (°C)	Latent heat (kJ/kg)	Density (kg/m ³)	Thermal conductivity (W/m K)
MgCl ₂ · 6H ₂ O	Magnesium chloride hexahydrate	117	168.6	1450 (liq) 1569 (solid)	0.579 (liq) 0.694 (solid)
CaCl ₂ · 6H ₂ O	Calcium chloride hexahydrate	29	170–192	1562 (liq) 1802 (solid)	0.561 (liq) 1.008 (solid)
NaSO ₄ · 10H ₂ O	Glauber's salts	32	251	1485 (solid)	0.544
NaNO ₃	Sodium nitrate	307	172	2260 (solid)	0.5
KNO ₃	Potassium nitrate	333	266	2110 (solid)	0.5
MgCl ₂	Magnesium chloride	714	452	2140 (solid)	NA
NaCl	Table salt (sodium chloride)	802	492	2160 (solid)	5.0
KF	Potassium fluoride	857	452	2370 (solid)	NA

Tabella 1. Nomi e proprietà chimico-fisiche di alcuni PCM inorganici [1].

In figura 3.a è mostrato un sale, noto come clorito di sodio, mentre in figura 3.b è presente clorito di magnesio esaidrato, un sale idrato.

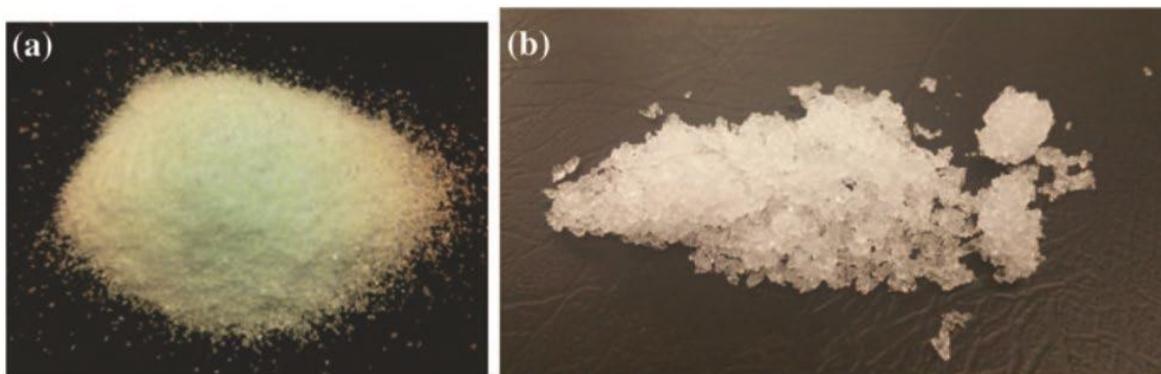


Figura 3. Clorito di sodio (a) e clorito di magnesio esaidrato (b) rispettivamente un sale e un sale idrato [1].

Un campo nel quale i materiali a cambiamento di fase inorganici possono trovare ampia applicabilità sono gli impianti solari per la produzione di energia elettrica. Le centrali eliotermoelettriche sono una realtà che si sta sempre più affermando nel campo della

produzione di energia elettrica da energia solare, esse consistono in un ciclo Rankine tradizionale all'interno del quale il calore non è fornito da un generatore tradizionale alimentato da combustibili fossili bensì dalla radiazione solare. La captazione della radiazione solare avviene attraverso quattro possibili tipologie di specchi: linear Fresnel, dish-stirling, parabolic through e torri solari. La figura 4 mostra una configurazione del tipo parabolic through. All'interno della configurazione è visibile un tubo scuro all'interno del quale scorre un fluido ad alta pressione ed alta temperatura che viene scaldato dalla radiazione solare convogliata sul tubo.



Figura 4. Configurazione di specchi per la captazione solare del tipo parabolic through [1].

Le tubazioni utilizzate sono solitamente poste all'interno di un condotto nel quale è generato il vuoto in modo tale da ridurre al minimo le perdite per scambio convettivo. Il momento in cui il fluido si scalda maggiormente è costituito dalle ore centrali del giorno, durante le quali si dispone dunque della maggior quantità di energia termica. Per rendere la produzione di energia elettrica più costante ed aumentare dunque le performance dell'intero impianto è necessario installare un sistema di accumulo dell'energia termica che può far uso di PCM inorganici date le alte temperature, comprese tra 300 °C e 800 °C, del fluido termovettore. La figura 5 mostra uno schema di un tipico impianto eliotermo elettrico nel quale sono anche visibili gli accumuli di energia termica.

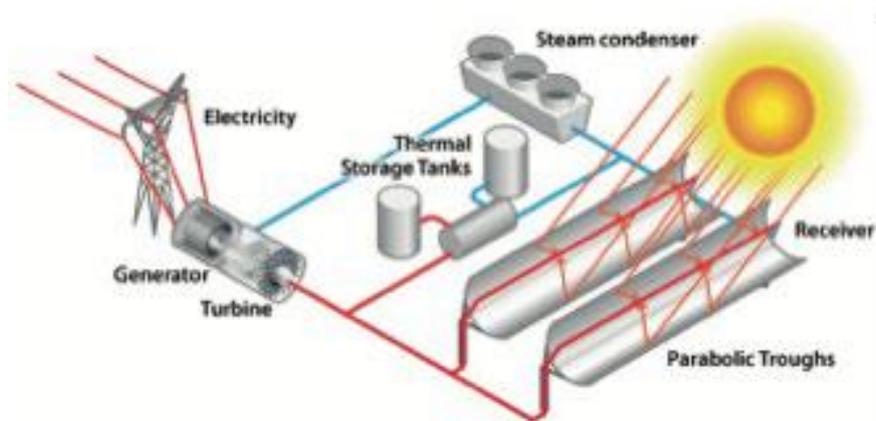


Figura 5. Schema di una centrale eliotermica con accumuli per l'energia termica. [1]

I PCM inorganici non sono, come si può immaginare, il principale fluido per l'accumulo termico utilizzato in quanto l'acqua ha ottime proprietà di stoccaggio dell'energia termica e certamente presenta costi inferiori rispetto ai materiali a cambiamento di fase. Il libro *“Thermal energy storage using phase change materials: fundamentals and applications”* mostra però che l'impiego di materiali a cambiamento di fase ridurrebbe sensibilmente il numero e la taglia degli accumuli termici necessari all'interno di una centrale eliotermica, riducendo così anche i costi economici dell'installazione della centrale stessa portando ad un significativo beneficio economico.

1.1.2 PCM metallici

Questa categoria di materiali a cambiamento di fase comprende alcuni tipi di metalli con un'ampia gamma di punti di fusione, da Cesio e Gallio le cui temperature di fusione sono rispettivamente pari a 28,65 °C e 29,8 °C a Magnesio e Alluminio con temperature di fusione rispettivamente pari a 648 °C e 661 °C. I motivi per i quali alcuni tipi di metalli o leghe metalliche sono stati studiati come materiali a cambiamento di fase sono la loro alta conducibilità termica (si tenga presente che l'alluminio ha conducibilità termica pari a 237 W/m*K, ben al di sopra del valore che solitamente si considera per le paraffine pari 0,2 W/m*K) e la loro versatilità in termini di possibilità di generare leghe metalliche con il punto di fusione desiderato. Lo svantaggio principale che queste leghe presentano è il basso calore latente di fusione quando la loro temperatura di transizione solido liquido è bassa, mentre ad alte temperature di transizione essi potrebbero essere considerati come alternativa ai PCM inorganici. Il basso calore latente alle temperature alle quali i PCM vengono solitamente utilizzati è una delle ragioni che ha portato questa categoria ad essere la meno utilizzata in applicazioni nelle quali l'obiettivo è stoccare l'energia sotto forma di calore latente. Un alto svantaggio nell'utilizzo di PCM metallici è il fatto che la loro alta densità, combinata con la bassa energia immagazzinata per unità di massa come esposto poc'anzi, porta a dover utilizzare grandi volumi ed alte masse per stoccare l'energia termica richiesta. La tabella 2 mostra i nomi e le proprietà chimico-fisiche di alcuni PCM metallici.

Name	T _m (°C)	Latent heat (kJ/kg)	ρ (kg/m ³)	C _p (kJ/kg)	k (W/m K)
Cesium	28.65	16.4	1796	0.236	17.4
Gallium	29.8	80.1	5907	0.237	29.4
Indium	156.8	28.59	7030	0.23	36.4
Tin	232	60.5	730	0.221	15.08
Bismuth	271.4	53.3	979	0.122	8.1
Zinc	419	112	7140	0.39 (sol) 0.48 (liq)	116
Al59-35Mg-6Zn	443	310	2380	1.63 (sol) 1.46 (liq)	NA
Al54-22Cu-18Mg-6Zn	520	305	3140	1.51 (sol) 1.13 (liq)	NA
Al65-30Cu-5Si	571	422	2730	1.3 (sol) 1.2 (liq)	NA
Al88-Si12	576	560	2700	1.038 (sol) 1.741 (liq)	160
Mg	648	365	1740	1.27 (sol) 1.37 (liq)	156
Al	661	388	2700	0.9 (sol) 0.9 (liq)	237

Tabella 2. Nomi e proprietà chimico-fisiche di alcuni PCM metallici [1].

1.1.3 PCM organici

Sono il tipo di PCM più comune in quanto ve ne è un'ampia disponibilità sul mercato, sono relativamente economici, facili da lavorare e compatibili con una vasta gamma di materiali poiché non corrosivi. La loro composizione chimica può essere principalmente di due tipi C_nH_{2n+2} e $CH_3(CH_2)_{2n}COOH$ chiamati rispettivamente paraffine, a proposito delle quali sarà sviluppato questo lavoro di tesi, e acidi grassi. Le paraffine sono idrocarburi di tipo alifatico e sono anche dette alcani. Il legame che unisce i vari gruppi presenti nella molecola delle paraffine è generato dalla sovrapposizione di un orbitale sp^3 del carbonio con un orbitale s o sp^3 rispettivamente dell'idrogeno o del carbonio, in quanto l'energia di legame C-C risulta essere pari a 360 kJ/mol. La struttura molecolare delle varie paraffine è classificata come serie omologa, termine con il quale si intende in generale una serie di composti dove ogni membro differisce dal successivo di un termine costante. Una proprietà delle paraffine è già insita nel nome del composto stesso in quanto derivante dall'unione dei termini latini "*parus*" e "*affinus*" che letteralmente significa poco affini [2]. Infatti, non presentano particolari problemi relativi alla corrosione verso altri materiali, ad eccezione dei contenitori in plastica. Gli acidi grassi, al contrario delle paraffine, tendono ad essere mediamente corrosivi.

Le paraffine sono il tipo di PCM più studiato in quanto presentano un intervallo di fusione ed un calore latente più alti rispetto agli acidi grassi; infatti, il calore latente di fusione è indicativamente pari a 200 kJ/kg per le paraffine e 100 kJ/kg per gli acidi grassi. Inoltre, le paraffine hanno un costo dimezzato rispetto agli acidi grassi ed hanno molte proprietà comuni ai vari tipi di paraffine, al contrario degli acidi grassi che invece presentano proprietà anche molto differenti tra loro al variare del materiale studiato. Si deve sempre tenere in considerazione che, se si pensa ad un'applicazione di un materiale a cambiamento di fase, il costo del PCM è più che rilevante. Infatti, oggi la maggioranza degli accumuli termici utilizza acqua, ovvero un fluido dal basso costo, facilmente reperibile sul mercato e che non necessita di una filiera di produzione articolata. I PCM organici presentano anche vari svantaggi, tra cui vi sono la moderata infiammabilità comune sia alle paraffine che agli acidi grassi e la loro tossicità se inalati o ingeriti in quanto classificate sotto il simbolo di rischio chimico GHS08.

Il principale svantaggio relativo alle applicazioni dei PCM organici nell'industria è relativo alle loro proprietà di conduzione del calore, infatti la loro conducibilità termica è dell'ordine di 0,2 W/m*K, valori riconducibili più ad un isolante termico che non ad un conduttore di calore. Per

questa ragione buona parte di tutti gli sforzi tecnologici volti ad aumentare le performance di sistemi che utilizzano materiali a cambiamento di fase riguardano l'aumento della loro conducibilità termica come sarà approfondito nel paragrafo successivo. La tabella 3 mostra i nomi di alcuni tipi di paraffine e acidi grassi con le relative proprietà chimico-fisiche.

Name	Type	T _m (°C)	Latent heat (kJ/kg)	ρ (kg/m ³)	C _p (kJ/kg)	k (W/m K)
Octadecane	Paraffin	29	244	814 (sol)	2150 (sol)	0.358 (sol)
				724 (liq)	2180 (liq)	0.152 (liq)
Heneicosane	Paraffin	41	294.9	773 (liq)	2386 (liq)	0.145 (liq)
Tricosane	Paraffin	48.4	302.5	777.6 (liq)	2181 (liq)	0.124 (liq)
Tetracosane	Paraffin	51.5	207.7	773.6 (liq)	2924 (liq)	0.137 (liq)
IGI 1230A	Blended paraffin	54.2	278.2	880 (sol)	2800 (liq)	0.25 (sol)
				770 (liq)		0.135 (liq)
Oleic acid	Fatty acid	13	75.5	871 (liq)	1744 (liq)	0.103 (liq)
Capric acid	Fatty acid	32	153	1004 (sol)	1950 (sol)	0.153 (liq)
				878 (liq)	1720 (liq)	
Lauric acid	Fatty acid	44	178	1007 (sol)	1760 (sol)	0.147 (liq)
				965 (liq)	2270 (liq)	
Palmitic acid	Fatty acid	64	185	989 (sol)	2200 (sol)	0.162 (liq)
				850 (liq)	2480 (liq)	
Stearic acid	Fatty acid	69	202	965 (sol)	2830 (sol)	0.172 (liq)
				848 (liq)	2380 (liq)	

Tabella 3. Proprietà fisico-chimiche di alcuni PCM organici [1].

L'immagine mostrata in figura 6 riporta invece una paraffina, a sinistra, ed un acido grasso, a destra.



Figura 6. Fotografia di una paraffina (a sinistra) e di un acido grasso (a destra) entrambi classificati come PCM inorganici [1].

1.2 La produzione delle paraffine

Nell'industria del petrolio la presenza di paraffine all'interno di un particolare greggio ne determina la natura, in quanto gli olii possono essere divisi in:

- greggi a base paraffinica, se posseggono un contenuto di paraffine superiore al 70% ;
- greggi a base naftenica, se posseggono una percentuale di nafteni superiore al 70% ;
- greggi a base aromatica, se posseggono una percentuale di idrocarburi aromatici superiori al 70% ;
- greggi misti se non ricadono in nessuno dei tre casi precedenti.

Qualunque sia la categoria di olio trattato, la percentuale in peso delle paraffine deve essere attentamente valutata poiché le paraffine tendono a precipitare e formare cristalli, nel caso in cui il greggio si trovi ad una temperatura non elevata. La presenza di paraffine innalza il cosiddetto *cloud point*, temperatura al di sotto della quale si formano micro-cristalli di paraffine che rendono il moto del fluido non più newtoniano e dunque più difficilmente governabile. La presenza di paraffine non determina l'insorgere di problemi nelle fasi della filiera di produzione del petrolio denominate *upstream* e *midstream*, infatti gli olii a base paraffinica sono considerati di grande valore commerciale. La presenza di paraffine costituisce invece un problema di importanza centrale in fase *downstream*, quando sono svolti i trattamenti di raffinaria.

Le paraffine non possono essere rimosse dall'olio con processi di distillazione sottovuoto in quanto sono presenti lungo tutto l'intervallo di destinazione. La presenza di questo materiale nell'olio si suddivide in due tipi: n-paraffine ed isoparaffine, le prime sono la tipologia che si vuole rimuovere per rendere l'olio più fluido e per evitare che i combustibili formino cristalli. Le tecnologie odierne puntano in realtà a convertire le n-paraffine in isoparaffine poiché esse conferiscono stabilità ai derivati del petrolio durante la combustione, per questo il primo processo svolto è noto come isomerizzazione delle paraffine. Le n-paraffine rimaste dopo l'isomerizzazione possono essere rimosse grazie a due tipi di processi industriali principali: deparaffinizzazione con solventi o deparaffinizzazione catalitica. Si noti che i processi industriali sono diversissimi in base alla quantità e alla tipologia di paraffine che si vuole rimuovere, tuttavia questo lavoro di tesi non ha come obiettivo quello di descrivere questi processi nel dettaglio ma soltanto dare al lettore un'idea di come sono prodotti i materiali a cambiamento di fase organici. Per la deparaffinizzazione con solvente si utilizza di solito una miscela di

alchilchetoni (metiletilchetone e metilisobutilchetone) e toluene con percentuale in volume variabile a seconda del punto di scorrimento desiderato. Il solvente viene poi recuperato e i prodotti della raffinazione deoliati ed essiccati [3]. La figura 7 mostra una sintesi di quelle che sono le fasi della deparaffinazione con solventi.

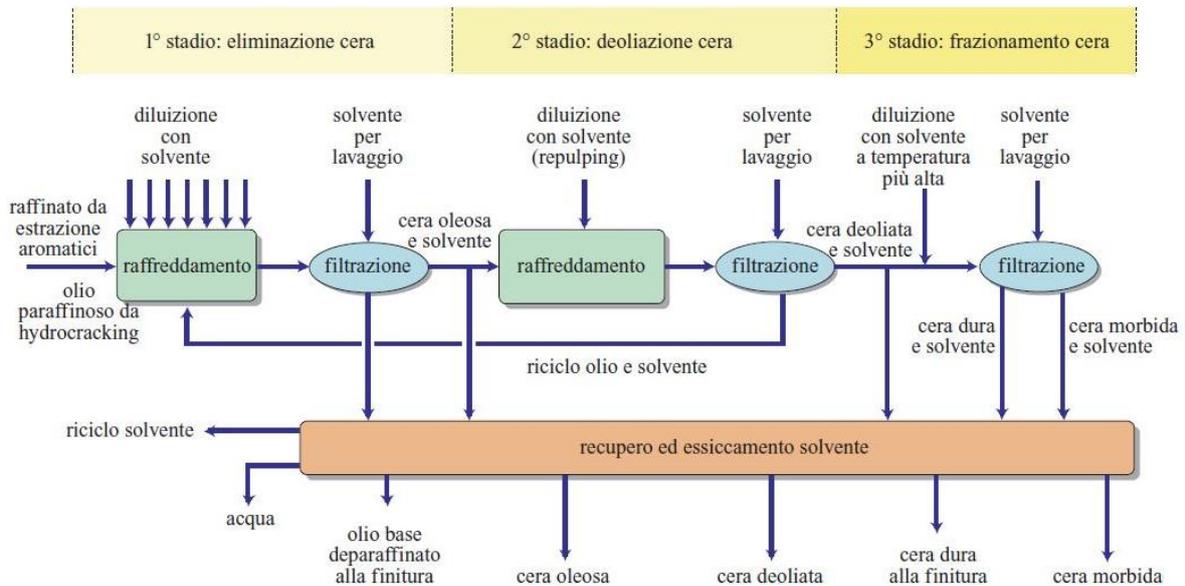


Figura 7. Stadi di deparaffinazione, deoliatura e frazionamento delle cere nel processo con metiletilchetone e toluene [3].

La deparaffinazione catalitica può essere invece svolta in due modi: con processi che massimizzino il cracking delle paraffine oppure che lo minimizzino a seconda del tipo di basi di olii che si vogliono produrre. Si noti che il punto di scorrimento dell'olio risulta di particolare importanza nella produzione di olii lubrificanti. Si deve infatti tenere conto che il punto di congelamento che gli olii lubrificanti devono avere può essere molto basso in quanto essi possono essere utilizzati nei trasformatori delle centrali elettriche, i quali sono spesso all'aria aperta, oppure per la lubrificazione degli organi meccanici dei compressori che operano all'interno di cicli frigoriferi. Nei contesti appena citati un congelamento dell'olio durante il suo impiego avrebbe esiti nefasti per quanto riguarda il potere lubrificante dell'olio stesso e l'integrità degli organi meccanici da lubrificare.

1.3 Criticità nella progettazione di apparati e dispositivi che utilizzano i PCM

La seguente sezione vuole essere un'introduzione alle problematiche che possono insorgere durante la messa a punto di sistemi che utilizzano materiali a cambiamento di fase. Le problematiche qui citate saranno poi approfondite nella sezione riguardante il setup sperimentale, oggetto di questo lavoro, pertanto ci si riferirà più spesso alle paraffine rispetto agli altri tipi di PCM pur essendo le tematiche qui sviluppate di importanza trasversale.

1.3.1 L'aumento della conducibilità termica

Come già accennato i materiali a cambiamento di fase hanno molte potenzialità in termini di capacità di stoccaggio di energia termica, tali potenzialità limitate però, dalla loro bassa conducibilità termica che rallenta la risposta del sistema. Per ovviare alla cattiva conduzione di calore che i PCM presentano sono state proposte varie soluzioni, tra le quali vi è quella di introdurre i materiali a cambiamento di fase all'interno di contenitori metallici, sagomati appositamente per aumentare il contatto tra PCM e metallo. Una soluzione alternativa è, come sarà descritto nella sezione successiva, quella di immergere una matrice metallica altamente conduttiva all'interno del PCM, detta schiuma metallica, in modo che la conducibilità termica dell'insieme schiuma metallica e PCM risulti molto maggiore. Alcuni esempi di schiume metalliche sono mostrati in figura 8 in cui sono chiaramente distinguibili le schiume in alluminio, di colore grigio, e le schiume in rame, di colore rosso.



Figura 8. Schiume metalliche di rame ed alluminio.

1.3.2 Le schiume metalliche

Le schiume metalliche sono una classe di materiali con struttura cellulare composti da celle vuote orientate in maniera casuale ed omogenea. Sono state messe a punto schiume metalliche per differenti metalli tra i quali rame ed alluminio. Le proprietà principali che esse posseggono e per cui vengono sfruttate sono:

- Porosità;
- Superficie per unità di volume;
- Elevata conducibilità termica;
- Pori per unità di superficie;
- Diametro dei pori;
- Resistenza meccanica.

Per porosità intendiamo il rapporto tra il volume vuoto ed il volume totale occupato dalla schiuma metallica, solitamente espresso come rapporto percentuale. La superficie per unità di volume è invece il rapporto tra la superficie della schiuma e il volume occupato da essa, questa proprietà è sfruttata nelle applicazioni di scambio termico dove è fondamentale massimizzare la superficie di scambio.

Per la produzione di schiume metalliche si utilizzano attualmente cinque metodi [4]:

1. La decomposizione di agenti schiumanti nel fuso;
2. Il metodo delle polveri;
3. L'iniezione di gas nel fuso;
4. La replica di una matrice polimerica;
5. L'impiego di *space holder*.

Il primo metodo consiste nel liberare, all'interno del metallo fuso, un composto che generi bolle di gas, detto agente schiumante. Nel caso dell'alluminio l'agente schiumante più utilizzato è l'idruro di titanio (TiH_2) che libera idrogeno all'interno dell'alluminio fuso poi fatto solidificare. Per favorire l'azione dell'agente schiumante possono essere anche utilizzati elementi che favoriscono la viscosità del metallo fuso come ad esempio il calcio. Ovviamente la quantità di agente schiumante ha influenza sul diametro dei pori della schiuma, sulla porosità della schiuma e sulla sua densità relativa.

Il secondo metodo è in parte simile al primo in quanto prevede sempre la presenza del metallo, con cui sarà composta la schiuma, e di un agente schiumante. La differenza tra il primo ed il secondo metodo è nella modalità con la quale vengono messi a contatto l'agente schiumante ed il metallo, in quanto il metallo è sotto forma di polvere e viene pressato insieme all'agente schiumante per poi essere fuso. L'agente schiumante utilizzato per questo metodo deve decomporsi ad una temperatura più bassa rispetto a quella di fusione del metallo in modo che il gas liberato abbia modo di espandersi prima che il metallo fonda completamente.

Il terzo metodo nominato è anch'esso simile al primo, in questo caso però metallo ed agente schiumante non sono mescolati insieme ma il gas è iniettato mediante una lancia direttamente nel metallo fuso. Questo metodo ha rese migliori se il metallo non ha una densità troppo elevata e la esposizione all'aria non genera eccessiva ossidazione.

Il quarto metodo è radicalmente diverso dai primi tre citati in quanto non richiede la presenza di un agente schiumante. Infatti, il metallo fuso è versato all'interno di una matrice polimerica prodotta mediante l'essiccazione di una pasta termoresistente sopra ad una matrice polimerica. Un possibile polimero che può essere utilizzato per costituire la matrice è il poliuretano, mentre una pasta termoresistente può essere una miscela di mullite, resina fenolica e carbonato di calcio. Dopo aver fatto essiccare la pasta termoresistente essa viene rimossa dalla matrice

polimerica e all'interno di essa viene versato il metallo fuso. Dopo che la schiuma metallica è solidificata si rimuove il materiale termoresistente.

L'impiego di *space holder* è un metodo simile al precedente in quanto vengono utilizzate preforme all'interno delle quali è versato il metallo. Il metallo può essere versato all'interno della preforma sia sotto forma di polvere, per essere sottoposto a sinterizzazione, sia allo stato liquido. Dopo che la schiuma metallica è stata formata la preforma viene sciolta con l'utilizzo di un solvente. I primi quattro metodi esposti sono illustrati rispettivamente nelle figure 8, 9, 10 e 11.

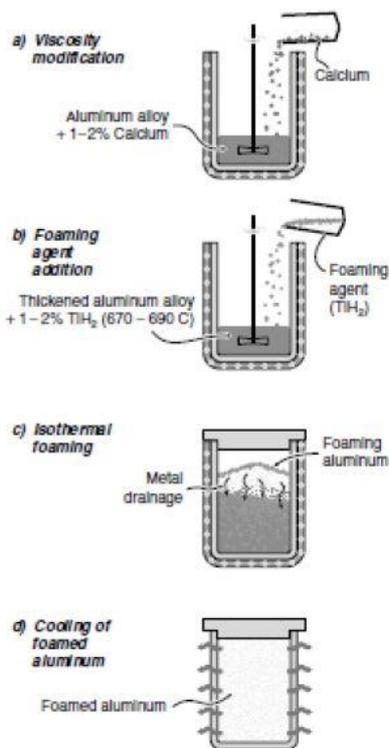


Figura 8. Decomposizione di agenti schiumanti nel fuso [4].

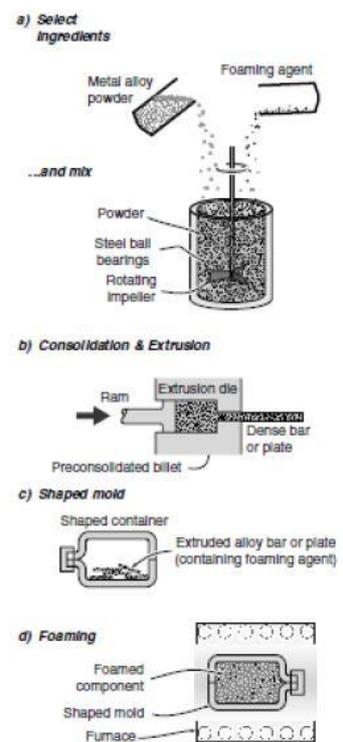


Figura 9. Metodo delle polveri [4].

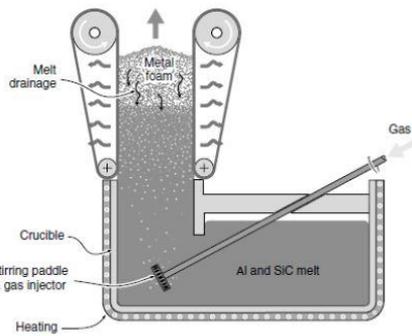


Figura 10. Iniezione di gas nel fuso [4].

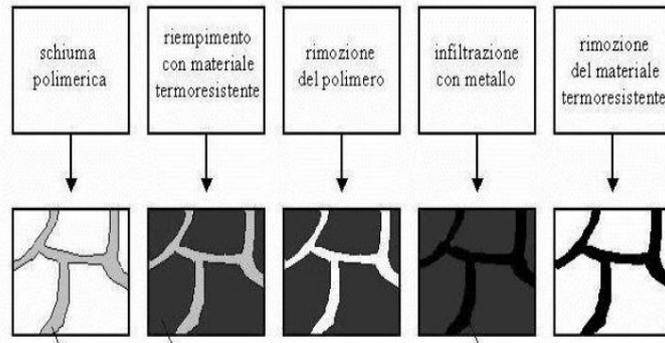


Figura 11. Replica di una matrice polimerica [4].

Le schiume metalliche pur presentando grandi potenzialità in termini di aumento di scambio termico e resistenza meccanica non sono ancora riuscite ad incontrare pienamente le esigenze di mercato in quanto il loro costo non giustifica il loro impiego a discapito di tecnologie tradizionali e ben consolidate. Quanto appena esposto è il caso, ad esempio, dell'impiego di schiume metalliche all'interno di scambiatori di calore al posto delle classiche e poco costose superfici alettate. Nel caso appena citato non vi è un incremento di efficienza nello scambio termico ma vi è un sensibile aumento dei costi di produzione che di fatto non permette di utilizzare le schiume metalliche. Applicazioni delle schiume metalliche con materiali a cambiamento di fase saranno mostrate in questo lavoro di tesi nei capitoli successivi; in questo caso le schiume metalliche saranno utilizzate, come accennato precedentemente, per aumentare la conducibilità termica dei PCM. Altre applicazioni, per le quali l'impiego di schiume metalliche risulta eccellente, sono relative alla resistenza agli urti nell'ambito *automotive* e nel campo del controllo del rumore ed isolamento acustico. Si può ben capire come dispositivi in movimento traggano enorme beneficio dall'impiego di schiume metalliche rispetto al materiale pieno in quanto esse sono sensibilmente più leggere. Non mancano anche casi di utilizzo di schiume in ambito strutturale dove la leggerezza dei materiali da costruzione è in certi casi un requisito di importanza vitale.

1.4 Problemi nel contenimento dei materiali a cambiamento di fase

Un altro problema che è sorto quando si è iniziato ad utilizzare materiali a cambiamento di fase confinati all'interno di uno spazio chiuso è stato il loro contenimento all'interno dello spazio stesso. Durante la progettazione di un contenimento per un materiale a cambiamento di fase è di vitale importanza non trascurare la variazione di volume tipica dei PCM che, nel caso delle paraffine, è intorno al 12%. Se il contenimento viene riempito nella sua interezza di liquido nel passaggio di fase da liquido a solido si osserverà la generazione di veri e propri coni di ritiro che possono richiamare aria all'interno del contenimento, portando così ad una drastica riduzione delle proprietà di scambio termico dell'apparato. Si deve infatti, tenere presente che l'aria ha una conducibilità termica dieci volte inferiore rispetto alle paraffine. Se invece il contenimento è riempito completamente di PCM in fase solida nel momento del passaggio alla fase liquida, poiché vi sarà una diminuzione di densità, si osserverà un aumento della pressione all'interno del confinamento. Nel caso in cui la pressione che regna all'interno del contenitore sia superiore alla massima tollerabile dalle tenute del confinamento, il sistema all'interno del quale è posto il confinamento stesso risulterà contaminato dal materiale a cambiamento di fase fuoriuscito. Per ovviare a queste problematiche sono state proposte tre differenti soluzioni: PCM macro-incapsulati, PCM micro-incapsulati e PCM con forma stabile (*Form stable PCMs*).

1.4.1 PCM macro-incapsulati [1]

Per PCM macro-incapsulati si intende un particolare tipo di configurazione nella quale il materiale a cambiamento di fase è contenuto in una scatola o un contenitore di materiale compatibile con il PCM stesso. Per materiale compatibile si intende un materiale che non degradi a contatto con il PCM e che non venga corrosivo da esso. In merito al problema della corrosione le paraffine presentano un'alta compatibilità con i materiali in quanto non corrosive. I Sali, al contrario delle paraffine, presentano invece numerose controindicazioni relative alla loro corrosività. Un'altra caratteristica che il materiale utilizzato per il contenitore deve possedere è un'elevata conducibilità termica in modo da non essere esso stesso un ostacolo allo scambio di calore tra sistema e PCM. L'inconveniente maggiore in cui il progettista può incorrere utilizzando questo tipo di configurazione è l'insufficiente tenuta del contenitore, in quanto possono esservi perdite di PCM se vi sono punti non sigillati adeguatamente.

Ovviamente un buon sistema di tenuta può essere rappresentato da o-ring, colle o altri materiali sigillanti oppure, se i metodi appena citati non saranno sufficienti, si dovrà ricorrere alla saldatura delle varie parti del contenitore stesso.

L'utilizzo di questa configurazione difficilmente vede il volume del contenitore completamente pieno di PCM in quanto, come esposto precedentemente, il contenitore sarebbe soggetto ad alte pressioni una volta che il PCM diventerà liquido diminuendo la sua densità. Un ulteriore svantaggio relativo alla configurazione appena descritta è l'ampiezza del volume all'interno del quale il PCM è contenuto. Utilizzando volumi non micrometrici lo scambio termico dalla parete del contenitore di PCM al cuore del contenitore stesso risulta fortemente penalizzato, avendo i PCM puri bassa conducibilità termica. Per le ragioni sopra esposte è raro trovare sistemi con PCM puri macro-incapsulati, solitamente è necessario ricorrere, come sarà esposto nel dettaglio in seguito, a soluzioni per innalzare la conducibilità termica del confinamento. In figura 12 è mostrato un esempio di contenitori in alluminio per il confinamento di PCM macro-incapsulati, all'interno delle quali sono anche visibili schiume di carbonio per l'aumento della conducibilità termica.

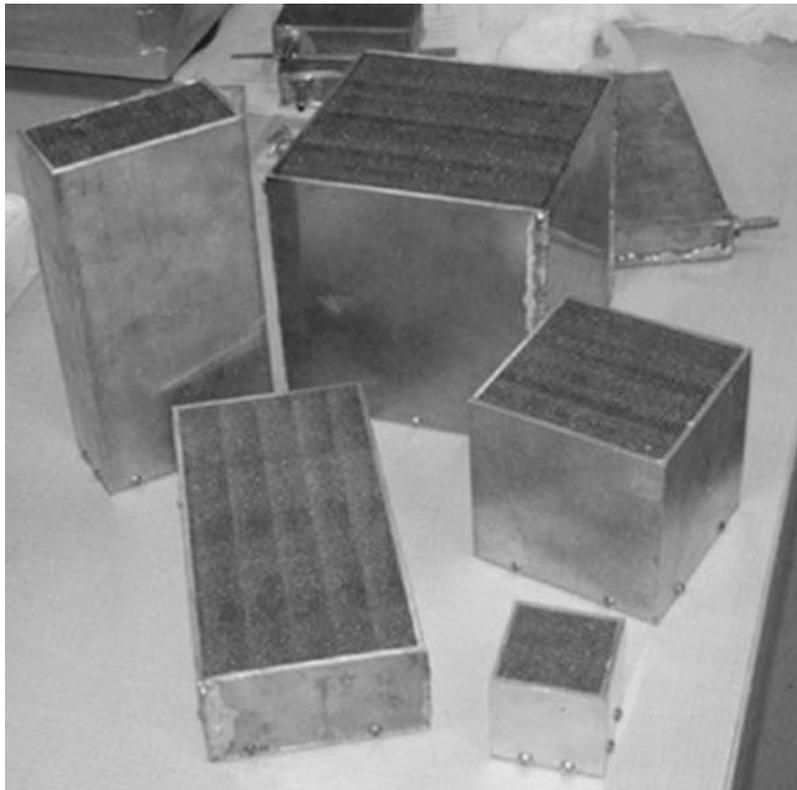


Figura 12. Contenitori per PCM macro-incapsulati [1].

1.4.2 PCM micro-incapsulati

Per PCM micro-incapsulati si intende una configurazione nella quale il PCM è contenuto all'interno di contenitori con dimensioni che vanno da 1 a 1000 μm . Configurazioni di questo tipo portano a notevoli benefici. Il primo beneficio che si può riscontrare nell'adozione di queste configurazioni è di tipo geometrico in quanto il rapporto superficie/volume del contenitore è più alto rispetto al caso di PCM macro-incapsulato mentre la massa di PCM contenuta all'interno di ogni contenitore è bassa. Da ciò derivano due importanti vantaggi: il primo consiste in un miglior scambio termico tra sistema e PCM; il secondo in una risposta termica del PCM più veloce alle variazioni di temperatura del sistema all'interno del quale il PCM stesso opera. Un altro beneficio che queste configurazioni apportano nei sistemi in cui sono adottate è costituito dal fatto che i contenitori possono essere più facilmente dispersi all'interno di altri materiali, rendendo così il sistema più performante dal punto di vista dell'accumulo di energia termica. Un altro modo con il quale i PCM micro-incapsulati possono essere accoppiati ad altri materiali è attraverso la generazione di un coating costituito dai PCM e i loro contenitori che rivesta il materiale di cui si vogliono aumentare le prestazioni energetiche. Quanto appena descritto rende questa configurazione adatta ad applicazioni in svariati campi come quello dell'edilizia. La figura 13 mostra lo schema di una tipica configurazione di PCM micro-incapsulato all'interno di un confinamento sferico.

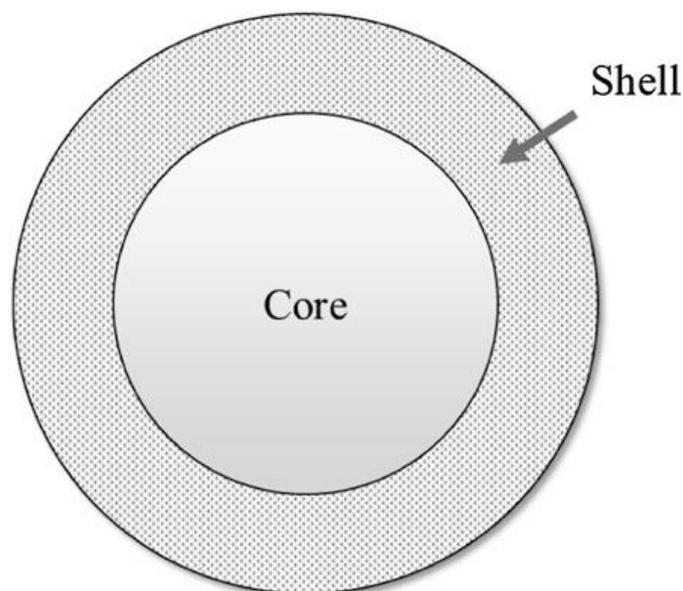


Figura 13. PCM micro-incapsulato all'interno di un confinamento di forma sferica [1].

1.4.3 PCM con forma stabile

Per PCM con forma stabile intendiamo un modo di confinare i PCM non basato sulla presenza di un contenitore vero e proprio ma, piuttosto, basato sulla miscela di un materiale a cambiamento di fase ed un polimero che lo separi dal resto del sistema in cui il PCM opera. Per poter essere miscelato al PCM il polimero deve possedere un punto di fusione sensibilmente più alto rispetto alla temperatura alla quale opera il sistema per non degradarsi durante il periodo di attività del sistema stesso. Nel caso delle paraffine un polimero che può essere utilizzato con successo è il polietilene ad alta densità (HDPE). L'HDPE, infatti, possiede un punto di fusione pari a 130°C , di molto superiore rispetto alla temperatura, solitamente compresa tra i 50 e i 70°C , alla quale si trovano ad operare le paraffine. Se si decide di adottare una miscela di HDPE e paraffine la frazione di polimero presente nella miscela deve essere pari almeno al 25% in massa come esposto nell'articolo di Ehid and Fleischer [5]. Quando si decide di mettere a punto una miscela come quella appena esposta si deve tenere conto che ciò avrà un effetto non trascurabile sul calore latente di fusione e sulla conducibilità termica. Infatti, il calore latente di fusione subirà una moderata riduzione in quanto il calore latente di fusione dell'HDPE è più basso di quello delle paraffine, mentre la conducibilità termica risulterà leggermente aumentata in quanto il polimero utilizzato presenta una conducibilità termica più che doppia, in questo caso compresa tra $0,46 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ e $0,52 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, rispetto alle paraffine. C'è da aspettarsi che anche il calore specifico della miscela sia più basso di quello delle paraffine pure. Si noti infatti che l'HDPE presenta un calore specifico minore di $1800 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$, mentre le paraffine hanno un calore specifico che tipicamente varia da $2100 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ a $2900 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$. La riduzione del calore specifico rappresenta un problema certamente non trascurabile ma di secondaria importanza in quanto in calore scambiato è per la maggioranza latente. La figura 14 mostra un materiale a cambiamento di fase in forma stabile.



Figura 14. PCM in forma stabile [6].

CAPITOLO 2: I sistemi di accumulo termico

In questo capitolo saranno trattati i sistemi di accumulo termico per capire meglio come l'utilizzo di materiali a cambiamento di fase possa migliorare le performance degli impianti utilizzati per il condizionamento dell'aria e la produzione di acqua calda sanitaria. Si è scelto di dividere il capitolo in due paragrafi principali:

- Il paragrafo 2.1 costituisce un approfondimento riguardante la progettazione di impianti idrosanitari ed il dimensionamento degli accumuli termici.
- Il paragrafo 2.2 vuole invece offrire una panoramica a proposito delle applicazioni nelle quali gli accumuli termici possano offrire un miglioramento sia dal punto di vista della resa termica che dei consumi di energia elettrica.

2.1 La progettazione ed il dimensionamento di accumuli termici

Il dimensionamento e la progettazione degli accumuli termici, chiamati di seguito anche bollitori, è una parte cruciale nel processo di progettazione di un impianto per la produzione di acqua calda sanitaria e di riscaldamento. Per dimensionare correttamente un bollitore si può far riferimento a due normative: la UNI EN 806:2008 e la UNI 9182:2014. Una breve ma efficace guida per la progettazione di accumuli termici è invece costituita dal manuale redatto da Caleffi S.p.A. [7] che questo lavoro di tesi intende prendere ad esempio.

2.1.1 Grandezze fondamentali per la progettazione di un bollitore

Per la progettazione di un bollitore vi sono diversi parametri da tenere il conto, il più importante tra questi è la portata di progetto. La stima della portata di progetto non è un problema di facile soluzione in quanto il dimensionamento della rete idrosanitaria presenta due limitazioni: la prima può essere definita come una condizione di massimo e consiste nel non sovradimensionare eccessivamente la rete, la seconda può essere definita invece come una condizione di minimo e consiste nel far sì che le esigenze di più utenze siano soddisfatte contemporaneamente. A causa di quanto appena esposto è nata per i progettisti la necessità di seguire un criterio di contemporaneità, tale criterio deve far sì che la portata all'utenza sia

appropriata ma allo stesso tempo deve permettere ai componenti dell'impianto di funzionare correttamente. Infatti, il sovradimensionamento dell'impianto, oltre ad essere inutile e costoso, non permette il corretto funzionamento di componenti vitali per la conduzione dell'impianto stesso come valvole e miscelatori.

I fattori da tenere in conto se si vuole dimensionare correttamente una rete sono:

- il numero degli apparecchi sanitari;
- le portate unitarie dei singoli apparecchi sanitari;
- la durata, la frequenza e la casualità d'uso a seconda della tipologia di utenza.

Non essendo tali parametri, in particolare gli ultimi due, semplici da individuare sono state redatte le normative UNI EN 806:2008 e UNI 9182:2014. La prima con riferimento al panorama normativo europeo mentre la seconda riferita al panorama nazionale.

Nella norma UNI 9182:2014 sono riportati due metodi differenti per calcolare i parametri soprariportati: il metodo analitico ed il metodo semplificato. Il metodo semplificato fa riferimento alla normativa europea sopracitata, il metodo analitico invece differisce, per alcuni valori di progetto e per i metodi di calcolo, dalla normativa europea. In tabella 4 sono riportate le tabelle delle due norme, è visibile la differenza tra i loro valori. Per unità di carico è intesa una grandezza pari a dieci volte la portata unitaria dell'apparecchio sanitario.

TIPO APPARECCHIO	UNI 9182:2014		UNI EN 806	
	PORTATA UNITARIA	UNITA' DI CARICO	PORTATA UNITARIA	UNITA' DI CARICO
lavello cucina	0,2 l/s	2	0,15 l/s	1,5
lavabo	0,1 l/s	1	0,075 l/s	0,75
bidet	0,1 l/s	1	0,075 l/s	0,75
doccia	0,2 l/s	2	0,15 l/s	1,5
vasca	0,4 l/s	4	0,15 l/s	1,5
vaso a cassetta	0,1 l/s	1	0,3 l/s	3
lavabiancheria	0,2 l/s	2	0,2 l/s	2
lavastoviglie	0,2 l/s	2	0,2 l/s	2

Tabella 4. Confronto tra le norme UNI 9182:2014 e UNI EN 806 in termini di portata unitaria ed unità di carico.[7]

Dall'unità di carico è possibile, mediante grafici chiamati curve di contemporaneità, giungere alla determinazione della portata di progetto cercata. Per curve di contemporaneità si intende un grafico che abbia sull'asse delle ascisse l'unità di carico complessiva dell'impianto e su quello delle ordinate la portata di progetto. Scegliendo dal grafico la curva corrispondente all'unità di carico massima presente nell'impianto è possibile risalire, procedendo

orizzontalmente verso l'asse delle ordinate, alla portata di progetto. In figura 15 è presente un esempio di curva di contemporaneità.

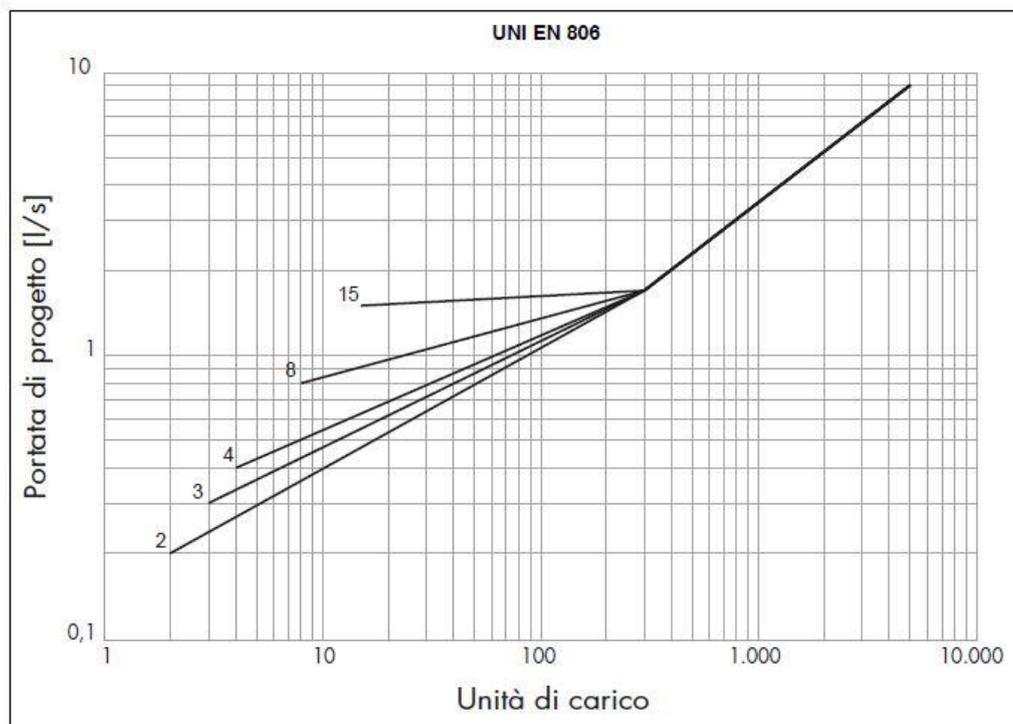


Figura 15. Curve di contemporaneità [7].

2.1.2 Dimensionamento di un impianto di accumulo termico per la produzione di acqua calda.

I sistemi per la produzione di acqua calda si dividono in due categorie distinte: sistemi istantanei e sistemi ad accumulo. La prima tipologia di sistemi, definiti istantanei, è realizzata per far fronte ad una richiesta di acqua calda diretta e dunque istantanea; la seconda tipologia di sistemi, definita ad accumulo, è invece realizzata per produrre acqua calda sia in modo diretto che in modo che con l'aiuto di una riserva d'acqua scaldata in precedenza. Da quanto appena esposto si evince che la produzione d'acqua calda con sistemi di accumulo necessita di generatori meno potenti e consente un funzionamento dell'impianto più regolare e continuo garantendo così un maggior rendimento termico. Per il dimensionamento di un accumulo termico vi sono tre passi fondamentali da compiere: la determinazione del volume dell'accumulo, il calcolo della superficie delle serpentine riscaldanti e la scelta da catalogo dei vari produttori del prodotto che più si avvicina alle esigenze dell'impianto.

2.1.3 I parametri per la progettazione di un accumulo termico

Per determinare il volume di un bollitore si possono identificare sette parametri principali di cui tenere conto che sono elencati di seguito:

- Periodo di punta;
- Consumo di acqua calda nel periodo di punta;
- Periodo di preriscaldamento;
- Temperatura di utilizzo dell'acqua calda;
- Temperatura dell'acqua fredda;
- Temperatura di accumulo dell'acqua calda;
- Temperatura media del fluido scaldante.

Con il termine periodo di punta intendiamo il periodo nel quale è concentrato il maggior consumo dell'acqua calda misurato in ore. Il consumo d'acqua calda nel periodo di punta si può ricavare dalla tabella 5 per alcuni tipi di utenze mentre per casi più specifici è necessario effettuare valutazioni più specifiche. Il periodo di preriscaldamento indica invece il tempo che può essere dedicato al preriscaldamento dell'acqua presente nel bollitore. I valori del periodo di preriscaldamento insieme a quelli della temperatura di utilizzo dell'acqua calda sono presenti in tabella 5. I valori di temperatura dell'acqua fredda variano invece a seconda della zona nella quale il bollitore è collocato essendo un valore dipendente da numerosi fattori ambientali. Valori di riferimento per la scelta dei valori di temperatura dell'acqua fredda possono essere scelti come segue:

- Per le zone dell'Italia settentrionale può essere scelta una temperatura dell'acqua fredda compresa tra 10 e 12°C;
- Per le zone dell'Italia centrale può essere scelta una temperatura dell'acqua fredda compresa tra 12 e 15°C;
- Per le zone dell'Italia meridionale può essere scelta una temperatura dell'acqua fredda compresa tra 15 e 18°C.

Il valore di temperatura dell'acqua calda presente nell'accumulo è un altro fattore determinante per il dimensionamento del bollitore. Tale valore non deve essere troppo alto per non accelerare la precipitazione di calcare ma nemmeno troppo basso per evitare che il volume del bollitore diventi eccessivo e che i batteri vi proliferino all'interno. Per le ragioni appena esposte una temperatura all'interno dell'accumulo pari a 60°C è considerata una scelta di buon progetto. La temperatura media del fluido scaldante è anch'essa un parametro non trascurabile nel dimensionamento di bollitori, essa deve limitare la formazione di calcare nel serpentino, garantire velocità del fluido sufficientemente elevate per facilitare lo scambio termico e consentire di limitare la superficie del serpentino. Per queste ragioni un valore considerato ragionevole per la temperatura media del fluido scaldante è 75°C.

TIPO UTENZA	Consumi nei periodi di punta	temperatura utilizzo	periodo punta	periodo prerisc.							
Edifici Residenziali	260 l per ogni alloggio con 1 locale servizi (1) 340 l per ogni alloggio con 2 locali servizi (1)	40°C	1,5 h	2,0 h							
Uffici e Simili	40 l per servizi (WC+lavabo)	40°C	1,5 h	2,0 h							
Alberghi, Pensioni e Simili (4)	180 l per camere con servizi dotati di vasca 130 l per camere con servizi dotati di doccia	40°C	(2)	2,0 h							
Ospedali (4)	120 l per ogni posto letto	40°C	2,0 h	2,0 h							
Cliniche (4)	150 l per ogni posto letto	40°C	4,0 h	2,0 h							
Caserme, Collegi e Simili (4)	80 l per ogni posto letto	40°C	2,0 h	2,0 h							
Palestre e Centri Sportivi	150 l per ogni doccia 60 l per ogni rubinetto	40°C	0,3 h	1,5 h							
Spogliatoi di Stabilimenti	150 l per ogni doccia 60 l per ogni rubinetto	40°C	0,3 h	(3)							
(1) I consumi previsti vanno moltiplicati per il fattore di contemporaneità (F) che dipende dal numero di alloggi (n)											
n	1÷5	6÷12	13÷20	21÷30	31÷45	46÷60	61÷80	81÷110	111÷150	151÷200	>200
F	1,00	0,95	0,90	0,85	0,80	0,75	0,70	0,65	0,60	0,55	0,50
(2) 1,5 h periodo di punta da considerarsi per alberghi e pensioni con consumo concentrato: ad esempio quelli posti in zone di sport invernali o frequentati da comitive turistiche; 2,5 h periodo di punta da considerarsi in alberghi e pensioni con consumo d'acqua normale: ad esempio alberghi commerciali di città.											
(3) Il periodo di preriscaldamento può normalmente variare da 1 a 7 ore in relazione ai tempi che intercorrono fra i turni di lavoro.											
(4) È esclusa l'acqua calda per lavastoviglie e lavatrici, da determinarsi in relazione alle specifiche caratteristiche (temperature e tempi di lavoro) delle macchine da utilizzarsi.											

Tabella 5. Valori del periodo di preriscaldamento, temperatura di utilizzo, periodo di punta e periodo di preriscaldamento[7].

2.1.4 Metodo per il dimensionamento di un accumulo termico [7]

Di seguito si propone un metodo per il dimensionamento del volume del bollitore e della superficie del serpentino presente al suo interno. Il metodo che qui si utilizza propone, dopo aver determinato il consumo di acqua calda richiesta nel periodo di punta con i dati di tabella 5, di moltiplicare il consumo di acqua calda, misurato in l, per la differenza di temperatura esistente tra acqua di utilizzo, indicata con T_u e acqua fredda, indicata con T_f . La quantità ottenuta è il calore totale, espresso in kcal/h, ed è indicato nell'equazione (1) con Q_t , mentre C è il consumo d'acqua espresso in l.

$$Q_t = C * (T_u - T_f) \quad (1)$$

Se si divide il calore totale per la somma tra tempo di preriscaldamento e tempo relativo al periodo di punta, rispettivamente indicati con t_{pr} e t_{pu} , ed espressi in ore otteniamo la quantità indicata nell'equazione (2) con Q_h , chiamata calore orario e misurata in kcal/h come anche Q_t .

$$Q_h = \frac{Q_t}{t_{pr} + t_{pu}} \quad (2)$$

Se moltiplichiamo poi il calore orario per il tempo di preriscaldamento otteniamo il calore da accumulare il quale, se diviso per la differenza tra la temperatura dell'acqua fredda in ingresso al bollitore e la temperatura dell'accumulo, indicata con T_a , fornisce il volume dell'accumulo espresso in l. Quanto appena esposto è riassunto nell'equazione (3).

$$V = \frac{Q_h * t_{pr}}{T_a - T_f} \quad (3)$$

La superficie del serpentino, indicata con la lettera S , viene invece determinata mediante l'equazione (4) ed è espressa in m^2 .

$$S = \frac{Q_h}{K * (T_{ms} - T_m)} \quad (4)$$

All'interno dell'equazione 4 il termine K rappresenta il coefficiente di scambio termico ed è pari a 500 kcal/h*m²*°C per tubi in ferro e a 520 kcal/h*m²*°C per tubi in rame. Il termine T_{ms} indica la temperatura media del fluido scaldante calcolata come media tra la temperatura di mandata e la temperatura di ritorno del fluido scaldante stesso. Il termine T_m rappresenta invece la temperatura media del fluido riscaldato ed è calcolata come media tra le temperature dell'acqua di accumulo e della temperatura di acqua fredda di alimentazione.

2.1.5 Il problema della legionella all'interno degli accumuli termici.

Quando si lavora con impianti che presentano punti in cui l'acqua è stagnante e viene mantenuta a valori di temperatura compresi tra 25°C e i 42 °C si può formare un batterio chiamato legionella. Impianti nei quali la legionella può avere un alto tasso di proliferazione, come torri di raffreddamento, impianti di condizionamento, piscine ed accumuli termici, sono molto comuni oggi sia in ambito industriale che civile e la loro manutenzione deve essere tenuta in seria considerazione per evitare che il batterio della legionella possa causare infezioni agli esseri umani.

Per legionella intendiamo una categoria, composta da circa 61 specie, di batteri gram-negativi aerobi. La specie che più interessa chi si occupa di impianti e situazioni a rischio di proliferazione di questo batterio è la *legionella pneumophila* in grado di causare infezioni respiratorie acute. Il nome di questo batterio si deve ad una delle prime infezioni di legionella riconosciute avvenuta nel 1976 a Philadelphia nell'ambito di una riunione di veterani delle forze armate statunitensi appartenenti ad un'organizzazione chiamata *american legion*. In quell'occasione fu riscontrata da parte delle autorità sanitarie la presenza del batterio all'interno dell'impianto di condizionamento dell'albergo, dei circa 4000 militari 182 furono contagiati, di questi 29 non riuscirono a sconfiggere l'infezione. L'habitat della legionella consiste in ambienti nei quali è presente acqua ad una temperatura compresa tra i 25 °C ed i 42 °C anche se il batterio è in grado di sopravvivere per diverse ore, ma non di riprodursi, a temperature inferiori ai 20°C o intorno ai 50°C. Il valore di pH che l'acqua deve avere per permettere la proliferazione del batterio è compreso tra 5,5 e 8,1.[8]

La via preferenziale mediante la quale la legionella causa infezioni nel corpo umano è tramite la penetrazione nelle vie respiratorie. Il batterio riesce ad arrivare alle vie respiratorie poiché le gocce d'acqua nella quale si annida sono presenti in aria sottoforma di aerosol. Aerosol di acqua in aria possono formarsi, ad esempio, all'interno delle bolle di idromassaggi, all'interno dell'umidificatore presente nelle unità di trattamento aria e dall'evaporazione di acqua calda contaminata in uscita da docce o rubinetti. Nel caso degli accumuli termici i punti critici per la formazione di legionella sono le tubazioni che possono essere danneggiate o obsolete. La pericolosità del batterio è inversamente proporzionale al diametro delle gocce d'acqua nelle quali è sospeso, si tenga presente che gocce di diametro inferiore ai 7 µm possono facilmente penetrare nelle basse vie respiratorie ed aggravare l'infezione da legionella.

Il quadro clinico derivante dall'infezione da legionella può essere di due tipi:

- Febbre di Pontiac: si tratta di un quadro clinico nel quale il soggetto infetto presenta febbre, cefalea, malessere generale ed in alcuni casi gola arrossata o tosse. La malattia non interessa i polmoni e non sono previste terapie per essa in quanto soggetti sani possono sconfiggere l'infezione mediamente nell'arco di 2-5 giorni.
- Legionellosi o malattia dei legionari: è il quadro clinico più temuto in quanto i sintomi consistono in una polmonite acuta che nei casi peggiori può coinvolgere anche tessuti al di fuori di quelli polmonari. Il periodo di incubazione dell'infezione è di circa 5-6 giorni ed un'infezione di questo tipo può essere mortale.

Come per molti altri tipi di infezioni fattori di rischio che possono complicare il quadro clinico sono: obesità, fumo, immunodeficienza e patologie croniche pregresse. Per quanto riguarda il nostro Paese i casi di legionella sono dell'ordine di qualche centinaio all'anno anche se per gli enti sanitari è difficile fornire stime precise in quanto i sintomi sono comuni a molte altre patologie. La mortalità delle infezioni da legionella si attesta invece tra il 5 ed il 15% motivo per cui una corretta manutenzione degli impianti da parte dei soggetti preposti non è solo consigliabile ma è un obbligo di legge.

Come già accennato la formazione del batterio della legionella all'interno degli impianti termotecnici è un rischio reale e da non sottovalutare. Per quanto riguarda le applicazioni su cui questo lavoro di tesi è concentrato il rischio che la legionella si formi all'interno di accumuli termici aumenta all'aumentare della taglia del bollitore. Infatti, vi sono impianti di produzione dell'acqua che devono necessariamente essere centralizzati come quelli posti all'interno di ospedali, carceri, scuole... ed è proprio su questi che si debbono adottare misure per il controllo della proliferazione del batterio.

Le metodologie tradizionali utilizzate per evitare infezioni da legionella sono:

- Iperclorazione: è un metodo certamente efficace ma non in grado di garantire una disinfezione continua. Inoltre, la presenza di cloro all'interno dell'impianto può promuovere processi di corrosione delle parti metalliche che sono assolutamente da evitare.
- Disinfezione con raggi ultravioletti: è un metodo molto efficace e molto sofisticato di disinfezione che presenta però la necessità di operare sempre con apparecchiature e ambienti che posseggono un alto livello di pulizia. Questo non è sempre possibile e poiché i raggi ultravioletti sono paragonabili a fasci di particelle, come la luce, essi sono efficaci solo se raggiungono il batterio in modo diretto.
- Disinfezione termica: è il metodo più utilizzato negli impianti con accumuli termici e prevede l'innalzamento della temperatura dell'accumulo per un certo periodo di tempo al fine di eliminare od inattivare il batterio della legionella.

Per quanto appena esposto la disinfezione termica è l'unica strada ad oggi percorribile per la corretta eliminazione della carica batterica all'interno degli accumuli termici, in quanto si deve anche tenere presente che l'acqua calda prodotta deve essere potabile. L'utilizzo di questo metodo pone però alcuni problemi di ordine tecnico non trascurabile a seconda dell'impianto con il quale si opera. In particolare, possiamo dividere gli impianti in due categorie:

- Impianti con regolazione a punto fisso sul fluido scaldante, dei quali è mostrato uno schema in figura 16.
- Impianti regolati con termostato e miscelatore dei quali è mostrato uno schema in figura 17.

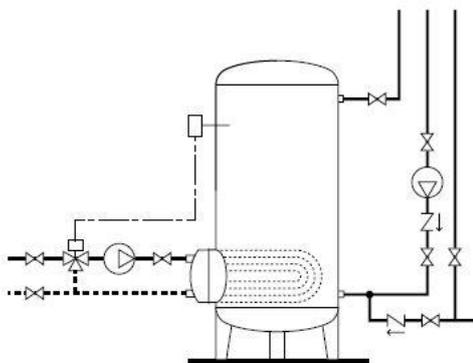


Figura 36. Schema di impianto con regolazione a punto fisso sul fluido scaldante.[9]

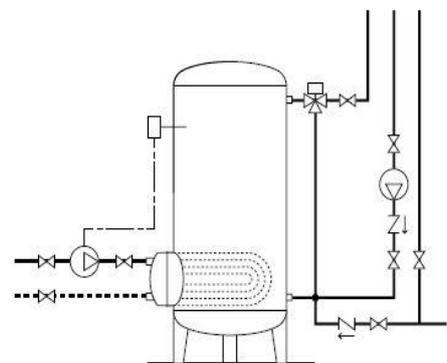


Figura 17. Schema di impianto regolato con termostato e miscelatore.[9]

L'utilizzo di impianti con regolazione a punto fisso sul fluido scaldante, più obsoleti rispetto a quelli regolati con termostato e miscelatore, è particolarmente problematica per almeno tre motivi:

1. Il sistema di regolazione della temperatura all'interno dell'accumulo termico deve avere almeno due punti fissi: quello di utilizzo dell'acqua calda sanitaria, di solito tra i 46°C ed i 48°C e quello relativo alla disinfezione termica, di solito pari a 60°C
2. Dovendo elevare la temperatura di tutte le parti dell'impianti, tubazioni e bollitore, è difficile stimare quale sia l'ammontare di tempo adatto a scongiurare il pericolo della proliferazione della legionella.
3. Non essendoci solitamente una regolazione a valle del bollitore si è costretti per periodi di tempo a volte non trascurabili a distribuire acqua più calda del dovuto all'utenza.

Per le ragioni sopraelencate si preferisce passare ad impianti regolati con termostato e miscelatore. Essi sono impianti a doppia regolazione: il primo termostato regola la temperatura dell'accumulo che sarà quindi mantenuta tra i 55 °C e i 60 °C mentre il secondo termostato regola la temperatura di distribuzione dell'acqua calda in genere compresa tra i 42 ed i 44 °C. È possibile agire in tre modi per portare a termine la disinfezione termica su questo tipo di impianti:

1. Bypassare il miscelatore con una valvola elettrica a due vie.
2. Fissare mediante il termostato la temperatura di produzione dell'acqua calda a 60°C.
3. Aprire la valvola di bypass per mezz'ora durante la notte nell'arco di tempo in cui vi sia la minor richiesta termica, per esempio tra le 2 e le 2 e 30.

2.2 L'utilizzo degli accumuli termici all'interno degli impianti per il condizionamento dell'aria

Negli ultimi anni i sistemi di accumulo di energia termica si sono diffusi in molti campi dell'ingegneria dove non erano inizialmente utilizzati, ciò è accaduto in quanto è stato verificato che il loro utilizzo migliora le performance di alcuni tipi di impianti di produzione dell'energia. Vista la crescente domanda di accumuli termici all'interno di impianti per la produzione di energia termica ed elettrica sono stati portati a termine vari progetti di ricerca per migliorare la resa termica di tali sistemi. Gli sforzi tecnologici per migliorare le performance dei sistemi di accumulo si sono principalmente concentrati su due fronti distinti:

- L'aumento della velocità di risposta del sistema alle variazioni dell'energia richiesta dall'utenza;
- L'aumento dell'energia termica stoccata a parità di volume dell'accumulo termico utilizzato oppure la riduzione del volume dell'accumulo termico utilizzato a parità di energia stoccata.

Di seguito saranno presentate alcune applicazioni che vedono impiegati gli accumuli termici principalmente associati all'utilizzo di pompe di calore. Tali macchine frigorifere sono sempre più utilizzate negli impianti termotecnici domestici in quanto, se poste ad operare in condizioni favorevoli, garantiscono una resa termica ed un rendimento complessivo di impianto migliori rispetto alle caldaie tradizionali.

Un utilizzo sempre crescente delle pompe di calore all'interno degli impianti termotecnici porterà ad un aumento della domanda di energia elettrica nel medio e lungo periodo. Anche se è pur vero che una parte di tale domanda sarà assolta dall'utilizzo di energia da fonti rinnovabili è necessario tenere presente che la riduzione dei consumi elettrici ed il controllo della domanda di energia elettrica è di importanza vitale per un futuro sostenibile. Per questa ragione si ritiene utile approfondire nel paragrafo successivo i problemi che stanno alla base del dispacciamento di energia elettrica.

2.2.1 L'utilizzo dei sistemi di accumulo per il controllo della curva di domanda di energia elettrica.

La curva relativa alla domanda di energia elettrica di molti Paesi presenta un andamento molto lontano dall'essere costante, in quanto vi sono picchi nella domanda durante le ore diurne e minimi di domanda durante le ore notturne. Nell'ambito del dispacciamento dell'energia elettrica i picchi nella domanda sono solitamente soddisfatti mediante l'utilizzo di sistemi a combustione tradizionali come i gruppi turbogas di media taglia. Come già accennato la curva di domanda dell'energia elettrica presenta non solo picchi ma anche minimi, detti anche valli, che penalizzano il rendimento di molti sistemi di generazione dell'energia come i gruppi a vapore o a ciclo combinato in quanto essi sono portati a lavorare in condizioni vicine al minimo tecnico o, nei casi peggiori, ad essere spenti. Per ovviare agli inconvenienti sopracitati relativi alla gestione della domanda dell'energia elettrica una delle soluzioni adottate è l'inserimento di accumuli termici all'interno degli impianti domestici ed industriali che fanno uso di pompe di calore. Gli accumuli termici sono impiegati per assorbire l'energia termica quando l'impianto ne produce in eccesso e restituirla quando l'utenza la richiede, limitando le accensioni dell'impianto ed appiattendolo la curva di domanda di energia elettrica dell'impianto stesso. Come già accennato gli accumuli termici non contribuiscono soltanto a spostare la curva di domanda dell'energia elettrica ma garantiscono anche un aumento del rendimento dell'impianto nel quale sono posti ad operare L'articolo di Hirmiz [10] et al. descrive in modo chiaro quali siano gli obiettivi da raggiungere per una corretta ed efficiente gestione del dispacciamento dell'energia elettrica. Tali obiettivi sono riassunti in figura 18.

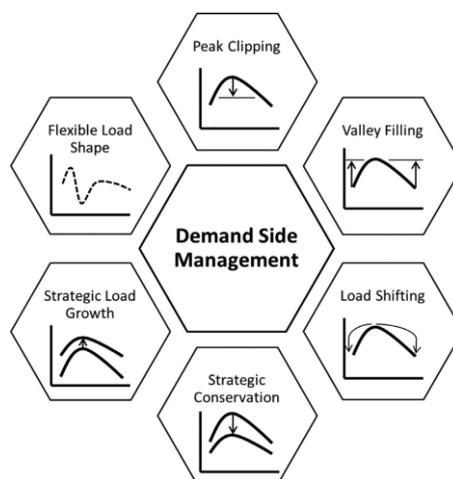


Figura 48. Obiettivi da raggiungere per un dispacciamento ottimale dell'energia elettrica.[10]

2.2.2 L'utilizzo dei sistemi di accumulo all'interno di sistemi domestici per la produzione di energia termica

I sistemi di accumulo di energia termica possono essere utilizzati per la gestione della domanda di energia termica all'interno delle abitazioni e degli edifici. Si analizzano qui due casi differenti che utilizzano una pompa di calore come generatore di calore e dove, pur essendo possibile, non è previsto l'utilizzo di fonti rinnovabili:

- Il primo caso analizzato riguarderà l'impiego degli accumuli in un impianto per la produzione di acqua calda sanitaria;
- Il secondo caso analizzato riguarderà l'impiego di sistemi di accumulo in un impianto di riscaldamento.

La review di Pardinás et al. [11] ben riassume quello che può essere un utilizzo degli accumuli termici all'interno di un impianto di condizionamento. Il caso preso in esame fa riferimento ad uno schema proposto da Gu et al [12] e mostrato in figura 19.

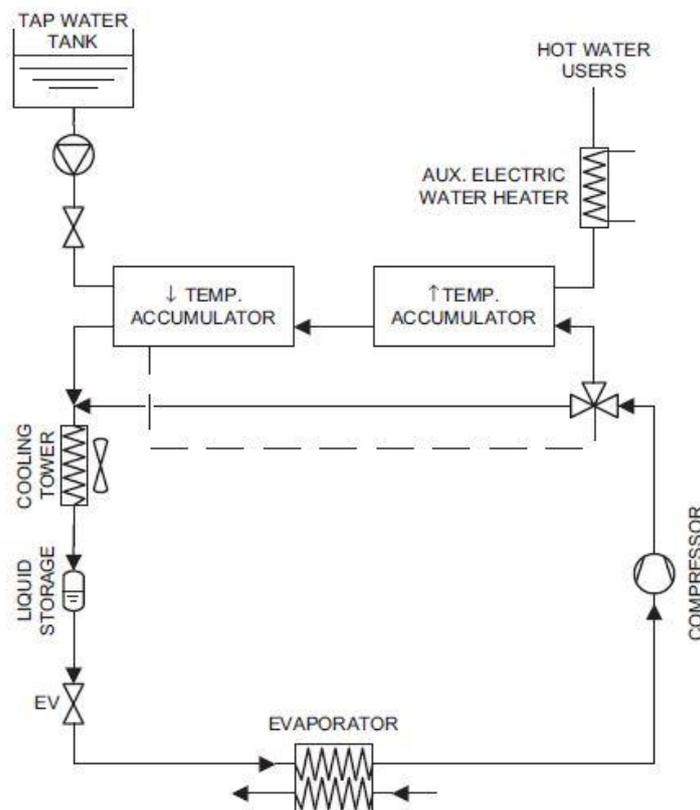


Figura 19. Impianto di condizionamento con accumulo termico.[12]

All'interno della configurazione proposta l'accumulo termico è impiegato per assorbire l'energia termica emessa dal condensatore di un condizionatore. Tale energia termica può essere accumulata all'interno di accumuli collegati in serie tra loro e posti nel punto in cui il gas refrigerante (R22) è scaricato dal compressore. Gli accumuli impiegano materiali a cambiamento di fase che fondono a temperature differenti. I due accumuli sono preceduti da una valvola a tre vie poiché, se l'acqua all'interno di essi arriva alla temperatura desiderata, il calore deve poter essere scaricato mediante una torre di raffreddamento o da un sistema che svolga la funzione di dissipatore di calore. Nel caso in cui invece il calore rilasciato dal condensatore non fosse sufficiente deve essere presente anche un sistema di riscaldamento dell'acqua tradizionale, in questo caso elettrico, che possa apportare all'impianto di produzione dell'acqua calda il calore mancante. I risultati relativi al modello appena descritto hanno mostrato che maggiore è il calore che riesce ad essere immagazzinato maggiore è il rendimento complessivo del sistema. I PCM utilizzati all'interno degli accumuli in questione sono per lo più paraffine poiché, come descritto nel capitolo precedente, sono stabili, solidificano senza necessità di sotto raffreddamento ed il loro cambiamento di fase avviene in maniera congruente.

Un'altra applicazione che merita interesse è la configurazione proposta nel lavoro svolto da Long e Zhu [13] che prevede di utilizzare un accumulo termico, posto all'interno di un impianto a pompa di calore, con materiali a cambiamento di fase per spostare la richiesta di energia elettrica dall'orario di richiesta massima a quello di richiesta minima. La configurazione proposta è mostrata in figura 20 nella quale è chiaramente mostrato che l'accumulo termico funge da condensatore all'interno del ciclo frigorifero nel quale la pompa di calore opera.

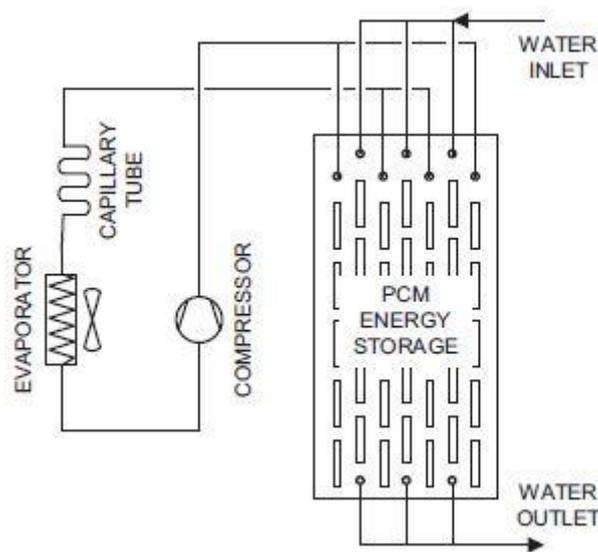


Figura 20. Configurazione proposta da Zhu et al. di applicazione di accumulo termico con PCM.[13]

La paraffina utilizzata per questa applicazione possiede una temperatura di cambiamento di fase nell'intorno di 56°C ed un calore latente pari a $254,9 \text{ kJ/kg}$. I test condotti sul circuito hanno però evidenziato come il materiale a cambiamento di fase non riesca a cedere tutto il calore latente accumulato rendendo perciò l'acqua scaldata utile per uno stadio di preriscaldamento più che per un consumo diretto. Infatti, il processo di scarica dell'accumulo ha consentito di produrre acqua calda con una temperatura tra i 57°C ed i 35°C per soli 21 minuti.

L'ultimo caso studio che si ritiene importante per questa applicazione è un confronto tra un circuito idraulico con accumulo termico che operi in presenza o in assenza di PCM al suo interno. Questo tipo di configurazione è stata studiata da Wu et al [14] e consiste in un impianto a pompa di calore che opera con una compressione a singolo o a doppio stadio a seconda delle esigenze dell'utenza. La configurazione descritta è mostrata in figura 21.

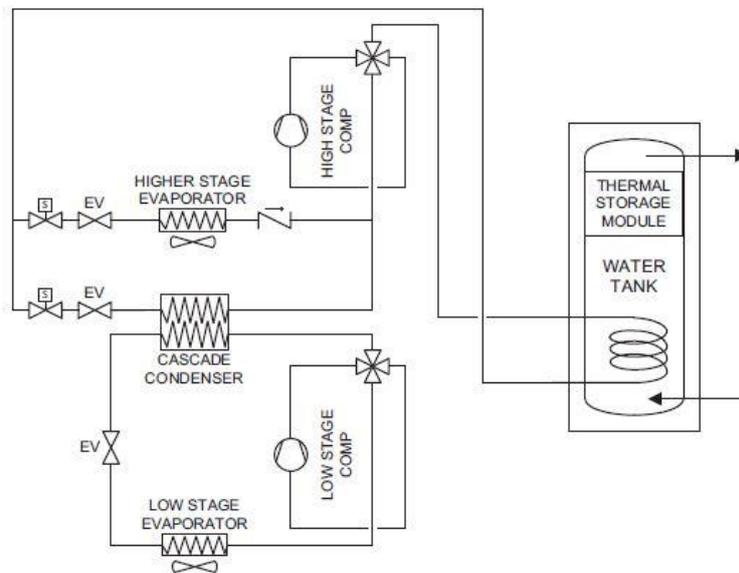


Figura 21. Impianto a pompa di calore proposto da Wu et al per la produzione di acqua calda sanitaria.[14]

Il modulo con materiali a cambiamento di fase presente nell'accumulo è costituito per il 75% in peso da paraffina e per il 25% da grafite espansa. La paraffina utilizzata presenta una temperatura di cambiamento di fase pari a 55°C ed un calore latente compreso tra e 140 kJ/kg ed i 160 kJ/kg . I risultati delle prove condotte su questo circuito dimostrano che allo stato attuale l'accumulo termico senza PCM è più efficiente rispetto a quello con materiali a cambiamento di fase.

Gli autori dei lavori presentati concordano sul fatto che il problema principale legato all'utilizzo di PCM è la loro scarsa capacità di condurre il calore che si traduce in un processo di scarica con tempi non accettabili per la produzione diretta di acqua calda sanitaria.

Un' applicazione degli accumuli termici che utilizzano PCM può essere pensata in sostituzione agli accumuli termici che utilizzano ghiaccio. Come già accennato nel capitolo precedente gli accumuli che utilizzano acqua come materiale a cambiamento di fase sono alternative valide all'utilizzo di accumuli a PCM e spesso costituiscono la base per valutare le performance stesse dei nuovi accumuli a materiale a cambiamento di fase. La configurazione proposta da Hoseini Rahdar et al. [15] prevede l'utilizzo di un accumulo termico con PCM come evaporatore in un impianto HVAC per il raffreddamento di ambienti. Il materiale a cambiamento di fase che è stato testato fonde ad una temperatura pari a 27 °C e durante il giorno assorbe calore dall'ambiente mentre di notte lo cede all'ambiente stesso. Confrontando i sistemi in figura 22.a, configurazione con accumulo termico ad acqua, e figura 22.b, configurazione con utilizzo di PCM, si può stimare un risparmio di energia elettrica da parte della pompa di calore pari a circa il 19%.

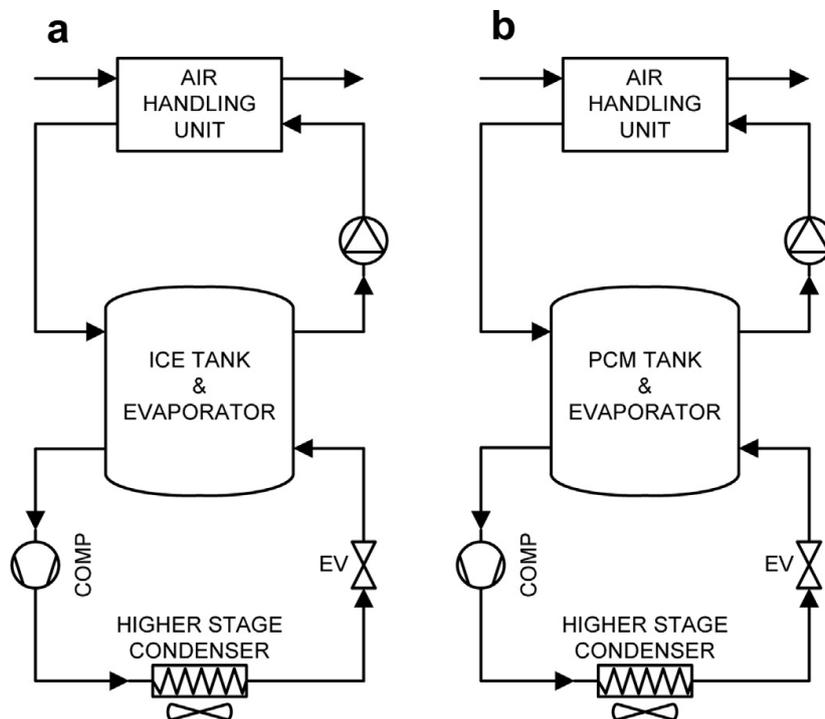


Figura 22. Sistema per il raffreddamento di ambienti con e senza PCM. [15]

Come già visto, le criticità che sistemi di accumulo che fanno uso di PCM presentano sono legate alla bassa conduttività termica dei PCM puri che limita la velocità di risposta dell'accumulo stesso.

2.2.3 L'utilizzo degli accumuli termici all'interno di sistemi a collettori solari

La configurazione che si vuole esaminare per le applicazioni dei PCM in sistemi a collettore solare è stata proposta da Niu et al. [16]. La soluzione studiata è molto differente da quelle viste finora in quanto è stato costruito uno scambiatore di calore a tre strati anulari così disposti:

- Lo strato più esterno consiste nell'acqua presente nell'accumulo;
- Lo strato intermedio è costituito dal PCM;
- Lo strato più interno è utilizzato per il passaggio del fluido refrigerante di cui fa uso la pompa di calore.

Una configurazione dello scambiatore di calore appena descritto è proposta in figura 23.b. mentre lo schema di impianto è mostrato in figura 23.a.

La soluzione proposta combina quindi tre differenti sistemi considerati, per lo stato dell'arte attuale, altamente innovativi:

- Una pompa di calore;
- Un collettore solare termico;
- Un accumulo con materiali a cambiamento di fase.

Il materiale a cambiamento di fase utilizzato è denominato RT6 ed ha una temperatura di transizione intorno ai 6°C mentre il calore latente dichiarato dal costruttore è pari a 183 kJ/kg.

Come già visto nelle configurazioni precedenti l'accumulo termico coincide con il condensatore della pompa di calore. Due modalità di funzionamento che questa configurazione offre sono:

- La possibilità che l'accumulo termico funga da evaporatore nei momenti in cui l'aria esterna sia troppo fredda. Quando ciò si verifica infatti il rendimento della pompa di calore risulta fortemente penalizzato, questa particolare condizione di lavoro è infatti considerata da evitare negli impianti tradizionali.
- La possibilità da parte dell'accumulo di immagazzinare energia frigorifera nei periodi estivi in modo da migliorare il rendimento complessivo dell'impianto in estate.

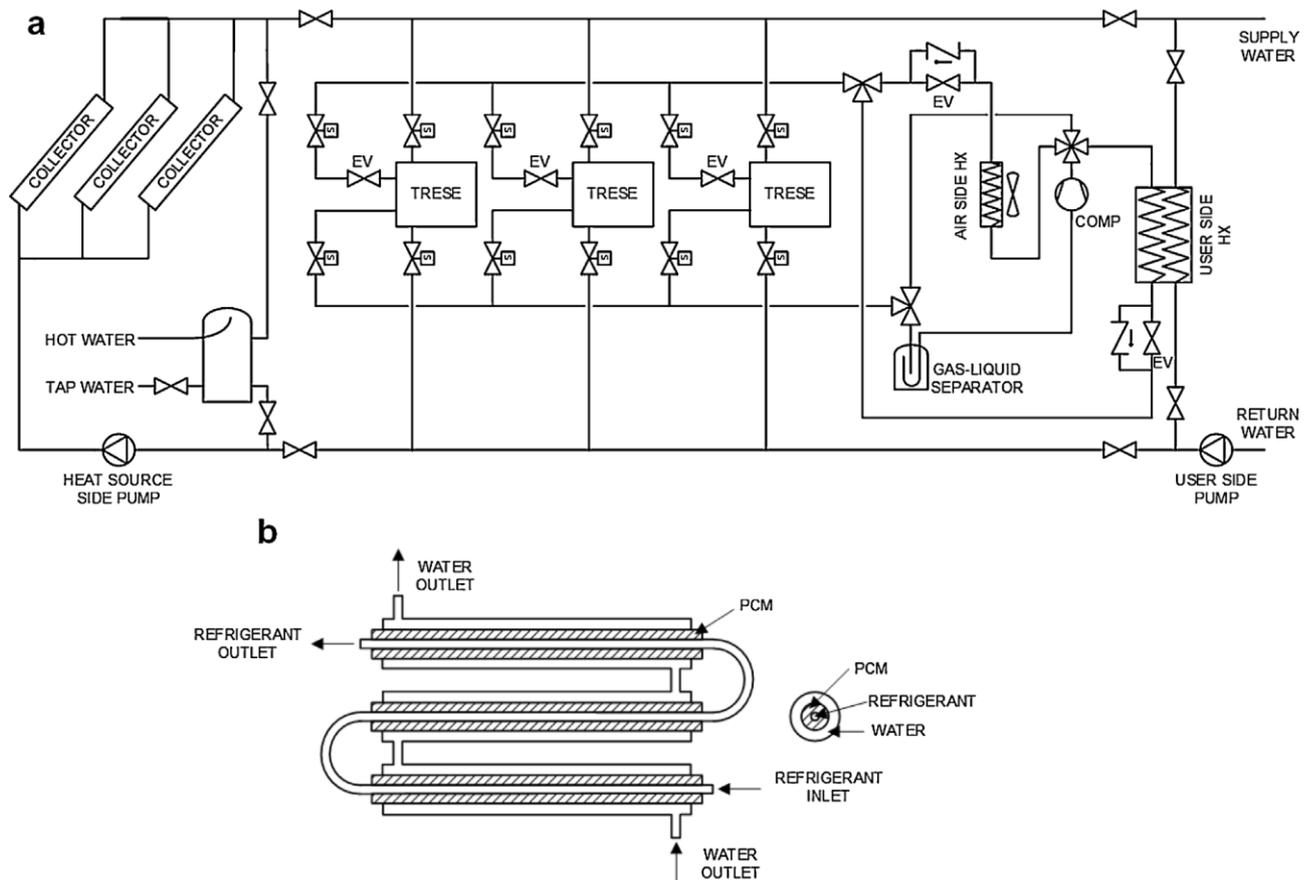


Figura 23. Esempio di impianto a collettori solari con scambiatore di calore a PCM. [16]

Con la stesura di questo capitolo si è voluto mettere a fuoco nella maniera più chiara possibile come fossero costruiti gli accumuli termici e quali fossero le applicazioni odierne di queste apparecchiature. Nei capitoli successivi si procederà ad illustrare un metodo innovativo per l'aumento della conducibilità termica dei materiali a cambiamento di fase. Infatti, come è stato ampiamente mostrato, il problema maggiore relativo all'applicazione dei materiali a cambiamento di fase è proprio la loro inerzia termica. La configurazione sperimentale che sarà descritta è stata messa a punto proprio al fine di poter diminuire l'inerzia termica dell'accumulo a PCM e conseguentemente rendere la sua risposta alle variazioni di richiesta dell'utenza più rapida.

2.2.4. Il problema del *frosting* negli impianti a pompa di calore

Come descritto in precedenza in molti impianti per la produzione di acqua calda i generatori convenzionali sono stati sostituiti con pompe di calore. A causa di particolari condizioni ambientali si può avere la formazione di ghiaccio sulle batterie degli scambiatori di calore scambiano energia con l'ambiente esterno. Il ghiaccio costituisce di fatto una ulteriore resistenza termica che inibisce lo scambio di calore tra evaporatore ed ambiente. Quanto appena descritto implica un peggioramento delle prestazioni dello scambiatore di calore e conseguentemente dell'interno gruppo frigorifero che vede ridotto il suo effetto utile, meglio noto come *coefficient of permance* (COP), con un'incidenza sui consumi energetici dell'impianto che può essere molto significativa. Quando la formazione di ghiaccio avviene la macchina deve ricorrere ad una manovra chiamata *defrost* per scioglierlo, tale manovra viene portata a termine tradizionalmente con due distinte modalità:

- Impiego di resistenze elettriche per lo scioglimento del ghiaccio mediante effetto Joule: questa modalità è chiaramente energivora in quanto lo scioglimento del ghiaccio richiede alta potenza termica che è totalmente assorbita dal sistema elettrico con inevitabili ricadute sia sui consumi elettrici complessivi che sul COP stagionale della macchina.
- Inversione del ciclo frigorifero: in questo caso viene invertito il verso di percorrenza del circuito da parte del fluido frigorifero in modo che il fluido frigorifero caldo riversi il suo calore sulle batterie ricoperte da ghiaccio. Le implicazioni di questo metodo sono di facile comprensione in quanto il calore è assorbito dalla pompa di calore non più dall'ambiente esterno ma dall'ambiente che sarebbe da riscaldare causando un evidente *discomfort* agli occupanti dei vari ambienti.

Le due modalità tradizionali con cui viene eseguito il *defrost* sono affette dalle criticità che sono appena state illustrate, per questa ragione sono stati messi a punto alcuni accumuli termici che utilizzano PCM posti in parallelo allo scambiatore di calore che provvede al riscaldamento degli ambienti. L'accumulo è pensato per stoccare energia termica durante il normale funzionamento della pompa di calore per poi rilasciarla al momento della formazione del ghiaccio sulle batterie di scambio esterne. Minglu et al [17] sono stati i primi a sperimentare una configurazione come quella appena descritta utilizzando uno scambiatore di calore avente la forma di una bobina cava elicoidale all'interno della quale è posto il materiale a cambiamento di fase mentre

all'esterno fluisce il gas refrigerante. Il materiale a cambiamento di fase utilizzato è clorito di calcio esaidrato e la configurazione proposta è mostrata in figura 24.a. In figura 24.b è invece visibile uno schema dello scambiatore di calore appena descritto.

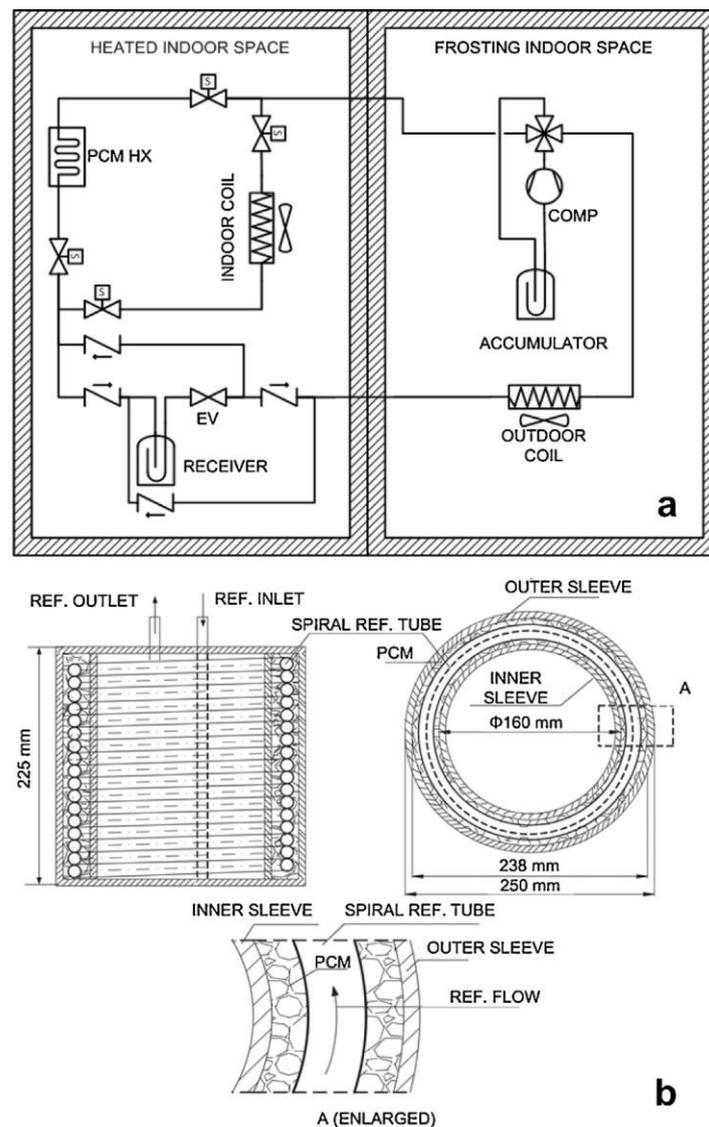


Figura 24. Setup sperimentale dell'accumulo per il *defrost*. [17]

Con questo tipo di impianto la pompa di calore durante la manovra di *defrost* inverte il proprio ciclo ed utilizza l'accumulo termico a PCM come evaporatore mentre l'unità esterna come condensatore. I risultati che l'impianto descritto riesce a conseguire sono:

- Una riduzione del tempo di *defrost* pari al 36%;
- Un comfort termico all'interno della stanza da riscaldare pressoché inalterato.

Inoltre, dall'articolo di Wenju et al [18], relativo alla stessa configurazione presentata pocanzi, si evince che le accensioni e gli spegnimenti del compressore dovuti alla bassa pressione di aspirazione del compressore, i quali impattano fortemente sulle prestazioni complessive della macchina, sono stati ridotti del 36% e che la vita utile dei PCM non è un fattore trascurabile. La resistenza all'invecchiamento dei materiali a cambiamento di fase è stata stimata in 1000 cicli di carica e scarica che corrispondono a circa un anno di esercizio della macchina, dopo tale numero di cicli si deve provvedere alla sostituzione dei PCM. Negli articoli citati gli autori hanno provveduto anche a quantificare l'impatto della presenza dell'accumulo termico all'interno dell'impianto di riscaldamento sotto il profilo dei consumi energetici: l'energia assorbita dal PCM è pari al 2,6 % dell'energia fornita all'utenza per il riscaldamento ed ha effetti trascurabili sul COP stagionale. Un altro aspetto che si deve valutare quando si sceglie di utilizzare o meno un accumulo termico a materiali a cambiamento di fase è il suo costo. In questo caso si stima che l'impianto costerebbe circa il 30% in più rispetto ad un impianto convenzionale, si stima però anche che questo tipo di tecnologia beneficerebbe di un'economia di scala, in questo caso l'incremento del costo di impianto potrebbe ridursi al 20%.

CAPITOLO 3: L'apparato sperimentale ed i metodi numerici utilizzati

Le prove che sono state portate avanti per caratterizzare i materiali a cambiamento di fase utilizzati e capirne i vantaggi applicativi all'interno degli accumuli termici hanno richiesto l'utilizzo di un apparato sperimentale che sarà descritto nel dettaglio in questo capitolo. Sarà descritta anche la strumentazione utilizzata per le misure e l'acquisizione dei dati, strumentazione irrinunciabile per la riuscita di questo lavoro di tesi. L'ultima parte di questo capitolo sarà dedicata alla descrizione del metodo numerico utilizzato per la validazione del valore del calore specifico a pressione costante. Tale valore è di fondamentale importanza per la valutazione dell'energia stoccata all'interno dei contenitori di PCM.

3.1 Apparato sperimentale

Gli esperimenti condotti con questo apparato sono stati svolti nell'ambito del progetto Cliwax. Essi prevedono l'utilizzo di cicli di carica e scarica per determinare la capacità dei materiali a cambiamento di fase (PCM) di immagazzinare o cedere calore in un determinato intervallo di temperature. In figura 25 è mostrato il setup relativo agli esperimenti svolti, di seguito saranno illustrati i singoli componenti e le connessioni tra essi.

L'apparato sperimentale si compone di:

- Un **bagno termostatico**: atto a garantire la generazione termica;
- Un **bagno termostatico freddo** per poter garantire una temperatura pressoché costante di ritorno dell'acqua al bagno termostatico caldo in fase di raffreddamento;
- un **misuratore di flusso** di tipo Coriolis: avente la funzione di misurare la portata d'acqua inviata ai ventilconvettori;
- due **ventilconvettori**: utilizzati come dissipatori termici;
- un **sistema di By-Pass** per escludere l'alimentazione di acqua calda ai ventilconvettori;
- Un **sistema di acquisizione** National Instruments;
- Un **sistema di controllo** per l'avvio dei ventilconvettori.



Figura 25. Visione complessiva del setup sperimentale utilizzato.

3.1.1 I ventilconvettori

Per simulare l'utenza termica sono stati utilizzati due ventilconvettori prodotti da Galletti modello F4LI EF04LILX, controllati da un alimentatore di tensione variabile, prodotto da omega engineering modello DPF702-A3, che ne regola l'accensione o lo spegnimento. L'alimentatore in tensione del ventilatore ed il ventilconvettore sono collegati per mezzo di due cavi rosso e nero inseriti rispettivamente nel connettore inferiore numero 7 e numero 6 (filo nero). Il collegamento elettrico appena descritto è mostrato in figura 26. Sono poi state poste sui tubi di mandata e ritorno al fancoil due termocoppie, la cui funzione e modalità di utilizzo saranno approfondite nel paragrafo successivo. I due ventilconvettori non hanno la stessa configurazione dei banchi di scambio termico in quanto il primo ventilconvettore ha una superficie di scambio alettata mentre il secondo utilizza una schiuma metallica come superficie di scambio. I banchi di scambio termico appena descritti sono mostrati nelle figure 27 e 28



Figura 26. Collegamenti elettrici del ventilconvettore.



Figura 27. Scambiatore di calore ad alette.



Figura 28. Scambiatore di calore con schiume metalliche.

3.1.2 Il misuratore di portata

Il misuratore di flusso utilizzato, Micro Motion modello R025S176NCANIZYZZ, è di tipo Coriolis, il quale misura la portata in kg/h. Un misuratore a effetto Coriolis è basato sui principi della meccanica del movimento. Quando il fluido di processo entra all'interno del sensore, viene separato. Con il sensore in funzione, una bobina primaria provoca l'oscillazione dei tubi secondo la loro frequenza di risonanza naturale. Con l'oscillazione dei tubi, la tensione generata da ciascuna delle unità di rilevazione genera un'onda sinusoidale. Ciò indica il movimento di un tubo in relazione a un altro. Il ritardo temporale tra le due onde sinusoidali è detto delta T, ed è direttamente proporzionale alla portata massica. Durante la conduzione dei primi esperimenti si è notata una dispersione termica non trascurabile al suo interno, motivo per cui si è fatto ricorso alla coibentazione dello strumento. Lo strumento appena descritto è mostrato in figura 29.



Figura 29. Misuratore di flusso di tipo Coriolis.

3.1.3 Il bagno termostatico caldo

Il bagno termostatico utilizzato è un modello Julabo 26, ed è mostrato in figura 30. Il bagno termostatico consente di riscaldare e mantenere a temperatura costante l'acqua al suo interno portandola al valore desiderato. La capienza del bagno termostatico è pari a 26 l e la resistenza al suo interno può fornire una potenza termica pari a 2 kW. Si noti che non è possibile raffreddare l'acqua all'interno del bagno se non con l'utilizzo di ausiliari che nel nostro caso sono i due ventilconvettori descritti in precedenza. Il bagno è anche dotato di una piattaforma mobile che è possibile alzare manualmente tramite i regolatori esterni, contrassegnati in figura 6 con le lettere A e B, per sistemare al suo interno oggetti da immergere in acqua. La resistenza del bagno termostatico è alimentata mediante una comune presa di corrente avente tensione pari a 220V.

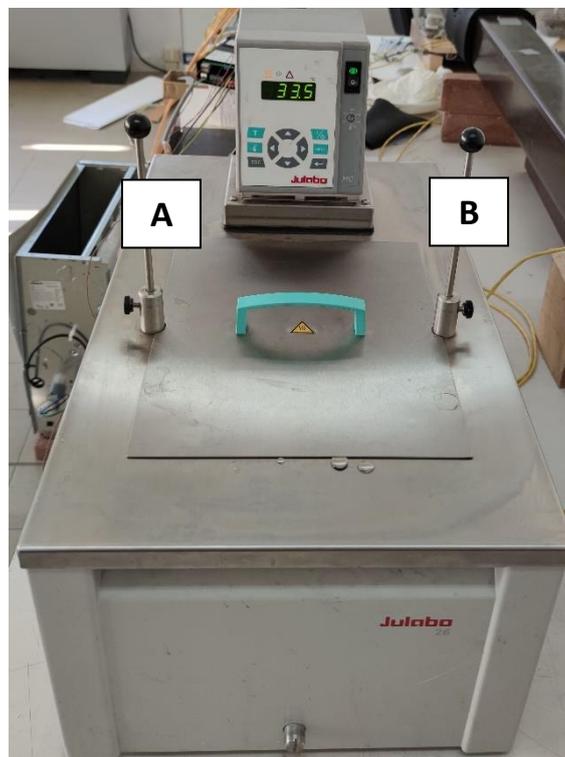


Figura 30. Bagno termostatico caldo

3.1.4 Il bagno termostatico freddo.

Il bagno termostatico freddo è il modello FRB22D prodotto da Techne e possiede un gruppo frigorifero che utilizza come fluido refrigerante RB – 22A. Il fluido refrigerante utilizzato consiste in una miscela di acqua ed antigelo entrambi al 40% ed alcol per il 20% mancante. Il bagno è in grado sia di scaldare fino a 100°C che di raffreddare fino a -30°C il fluido al suo interno, che nel nostro caso è l'acqua. Il gruppo frigorifero è alimentato dalla linea elettrica con tensione pari a 220V e frequenza pari a 50Hz. La capienza del bagno è pari a 22 l. In figura 31 è mostrata una fotografia del bagno termostatico utilizzato, nella parte sottostante è ben visibile il gruppo frigorifero. All'interno del bagno termostatico freddo è stato poi inserito uno scambiatore di calore per far sì che avvenisse lo scambio termico tra acqua nel circuito di test e acqua all'interno del bagno termostatico frigorifero. Lo scambiatore appena descritto è mostrato in figura 32



Figura 31. Bagno termostatico freddo modello FRB22D.



Figura 32. Scambiatore di calore posto all'interno del bagno termostatico freddo.

3.2 Gli strumenti utilizzati per le misure termiche: le termocoppie

Alcuni tra gli strumenti più utilizzati per la misura della temperatura sono le termocoppie. Per termocoppia si intende un apparato formato da due fili metallici di diverso materiale che, se sottoposti ad una differenza di temperatura, generano una differenza di potenziale. Tale differenza di potenziale deve essere acquisita ed analizzata da un opportuno sistema di acquisizione che permetta di tradurre la differenza di potenziale in un'informazione relativa alla temperatura con la quale uno dei capi dei due fili metallici è in contatto. Le estremità dei due fili metallici a contatto con l'oggetto del quale si vuole misurare la temperatura sono unite da una saldatura al mercurio. I capi opposti dei due fili metallici sono invece inseriti in un connettore con il quale è possibile connettersi al sistema di acquisizione che sarà descritto nel paragrafo successivo. Vi sono differenti tipologie di termocoppie che è possibile utilizzare per svolgere le misure di temperatura tra le quali abbiamo:

- Termocoppie di tipo K: hanno il polo positivo costituito da chromel, una lega formata da nichel e cromo, mentre il polo negativo è costituito da alumel, una lega formata da Nichel ed alluminio;
- Termocoppie di tipo J: hanno il polo positivo costituito da ferro, mentre il polo negativo è costituito da costantana, una lega formata da rame e nichel;
- Termocoppie di tipo T: hanno il polo positivo costituito da rame, mentre il polo negativo è costituito da costantana, una lega formata da rame e nichel.

Sono ovviamente disponibili in commercio anche altri tipi di termocoppie in particolare di tipo E, N, B ed R che sono però adatte a misure che vanno oltre i 1000°C oppure, è questo il caso delle termocoppie di tipo E, per applicazioni criogeniche, per questa ragione non sono state prese in considerazione per questa applicazione.

Per le misure termiche relative a questo lavoro di tesi si è ritenuto opportuno utilizzare termocoppie di tipo T in quanto è il tipo di termocoppia consigliato per misure di laboratorio ed ha un intervallo di applicazione più ristretto delle altre termocoppie, compreso tra i -200°C ed i +200°C. La sensibilità della termocoppia è pari a circa 48 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$. In figura 33 è mostrata una delle termocoppie utilizzate per le misure termiche, mentre in figura 34 è visibile il giunto caldo saldato al mercurio. Il giunto freddo, i cui capi finiscono all'interno di un connettore di tipo maschio è mostrato in figura 35 mentre il connettore di tipo femmina, formato dai medesimi metalli è invece collegato al sistema di acquisizione.

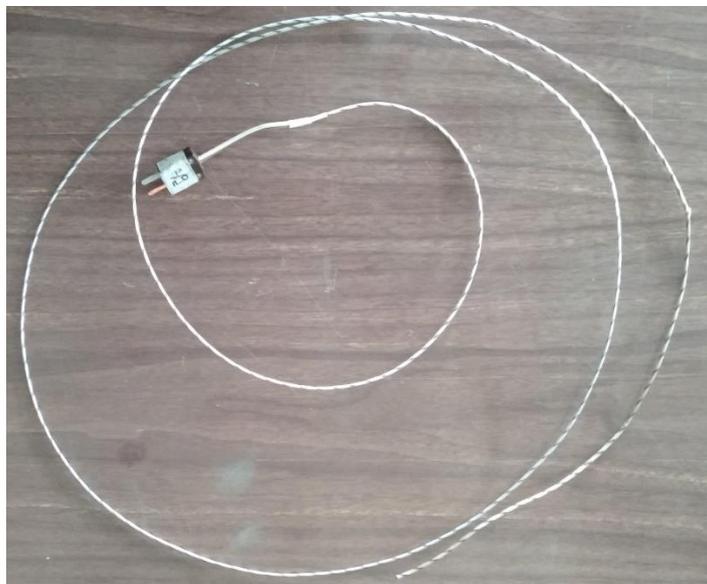


Figura 33. Tipica termocoppia utilizzata per le misure di temperatura.



Figura 34. Giunto caldo saldato al mercurio.

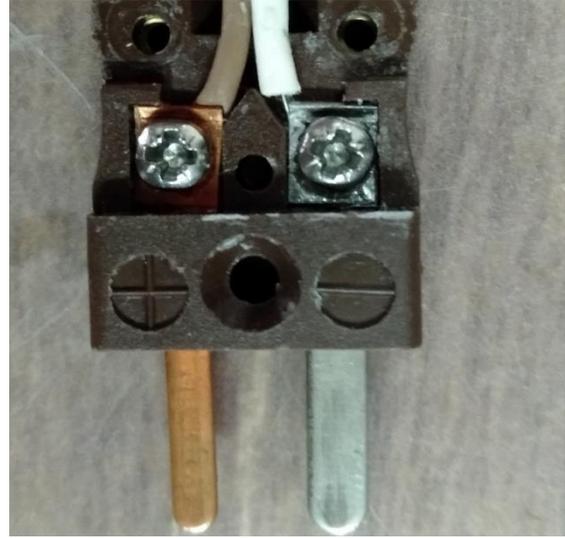


Figura 35. Connettore maschio costituente il giunto freddo della termocoppia di tipo T utilizzata.

3.2.1. Le termocoppie corazzate

Per effettuare misure di temperatura relative a flussi d'acqua in ingresso od in uscita dai ventilconvettori si è scelto di utilizzare termocoppie di tipo T corazzate, dette anche ad ago. La loro particolare configurazione ad ago consente di inserire le termocoppie all'interno della tubazione in cui scorre il fluido, in questo caso acqua, del quale si vuole misurare la temperatura. Un esempio di termocoppia corazzata è mostrato in figura 36.



Figura 36. Tipica termocoppia ad ago utilizzata nelle misure di temperatura all'interno di tubazioni.

3.3 Il sistema di acquisizione dati ed il software Labview

Il sistema di acquisizione utilizzato è stato prodotto da National Instrument e si compone di due parti, ugualmente importanti ai fini dell'acquisizione di dati ma differenti tra loro:

- Il sistema di acquisizione dati;
- Il software Labview.
-

3.3.1 Il sistema di acquisizione dati

Il sistema di acquisizione dati, prodotto da National Instruments, è formato da moduli, nel nostro caso contraddistinti dal codice NI 9219, nei quali debbono essere fissati i capi della termocoppia della quale si vuole leggere la temperatura. La tipologia di moduli utilizzata consente l'acquisizione dei dati provenienti da quattro termocoppie per ogni modulo utilizzato, ciò significa che per la nostra applicazione sono necessari tre moduli NI 9219, per consentire la lettura in contemporanea di dodici termocoppie. I tre moduli sono fissati ad una base denominata DAQ, acronimo di Data AcQuisition, che regola l'intervallo ed il tipo di acquisizione sulla base delle indicazioni fornitegli dal software Labview. Nel sistema mostrato in figura 37 è visibile la connessione tra i connettori femmina che trasmettono il segnale di tensione proveniente dalle termocoppie ed i moduli NI 9219 collocati su di un DAQ. Il DAQ è a sua volta collegato ad un PC tramite connessione USB.



Figura 37. Daq con moduli NI 9219 per l'acquisizione dei segnali provenienti dalle termocoppie.

3.3.2 Il software Labview

Il software Labview, utilizzato per l'elaborazione dei dati, consente una lettura delle temperature del sistema in tempo reale e la scrittura di essi su di un file di testo. Il file di testo sarà poi rielaborato mediante l'utilizzo di un software di calcolo, nel nostro caso Microsoft Excel, come sarà illustrato in seguito. Il software prevede l'utilizzo di un file sul quale è scritto un programma, mostrato sotto forma di grafo in figura 38, che riproduce quello che è il sistema di acquisizione e le indicazioni mediante le quali si desidera che il software scriva i dati sul foglio di testo la cui ubicazione sul PC sarà indicata dall'utente. Il programma consente anche di costruire una interfaccia utente con la quale si possono controllare in tempo reale differenti parametri quali il rateo di acquisizione ed il numero di campioni per ogni acquisizione. L'interfaccia utente appena descritta è mostrata in figura 39.

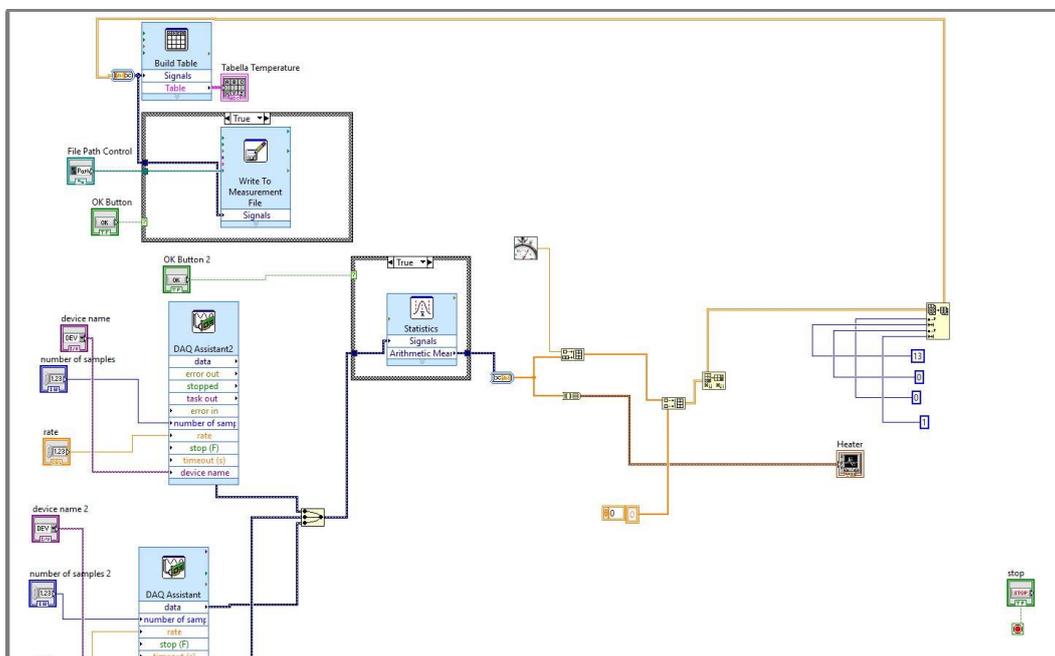


Figura 38. Grafo relativo al programma Labview utilizzato per l'acquisizione dati.

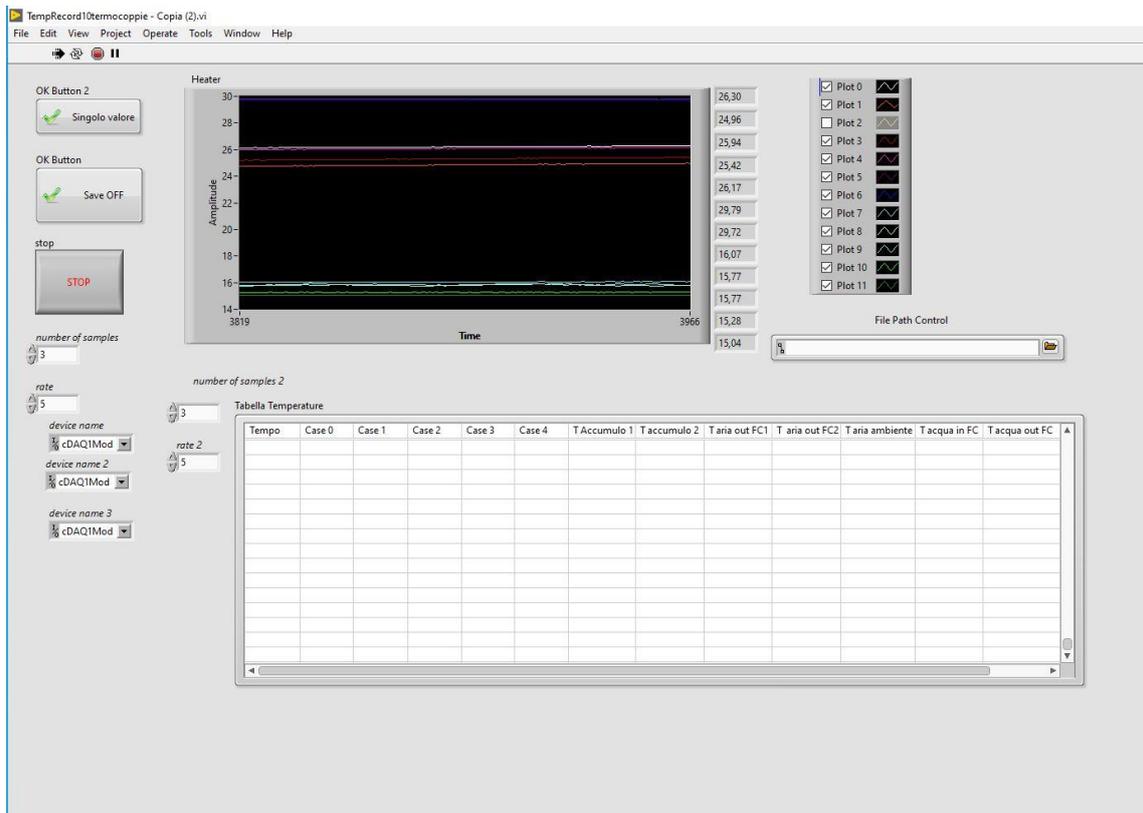


Figura 39. Interfaccia utente Labview con la quale è possibile visualizzare i dati acquisiti in tempo reale.

Non si ritiene di dover approfondire ogni singolo componente inserito nel grafo in quanto non è obbiettivo di questo lavoro di tesi scrivere un programma utilizzando il linguaggio Labview ma soltanto sfruttare quelle che sono le potenzialità di un software che ha indubbiamente una importanza centrale nell'ambito dell'acquisizione dati.

3.4 L'incapsulamento dei materiali a cambiamento di fase

Per realizzare entrambe le misure necessarie al fine di questo lavoro di tesi si è scelto di incapsulare i materiali a cambiamento di fase all'interno di contenitori di alluminio di base 9,5x9,5 cm ed altezza 6 cm. Sul coperchio di tali scatole è poi stato praticato un foro per permettere di far entrare una termocoppia. Per evitare che il problema della fuoriuscita di PCM, già evidenziato nel capitolo 1, potesse verificarsi la termocoppia è stata avvolta in una guaina termo restringente da entrambi i lati del coperchio ed i fori sono stati sigillati con uno doppio strato di silicone, in modo che entrambi i lati fossero sigillati. Al fine di garantire la tenuta dei contenitori utilizzati sui coperchi sono stati posti degli o-ring ed una coppia di viti. Il coperchio utilizzato ed il contenitore sono mostrati rispettivamente nelle figure 40 e 41.

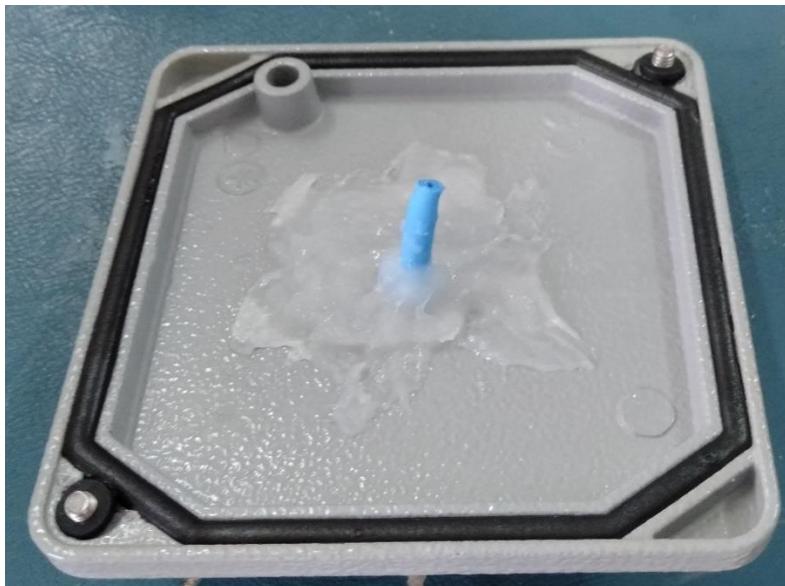


Figura 40. Coperchio dei contenitori per il materiale a cambiamento di fase.



Figura 41. Contenitore e coperchio non forato per il contenimento del materiale a cambiamento di fase.

3.5 La produzione delle schiume metalliche per l'aumento delle prestazioni dei PCM

Il problema della bassa conducibilità termica dei materiali a cambiamento di fase è stato discusso nel capitolo 1 di questo lavoro di tesi. La soluzione che si è scelto di adottare per ovviare a questo inconveniente è stata quella di immergere nei materiali a cambiamento di fase una schiuma metallica; in particolare sono stati testati due tipi di schiuma metallica: una in rame ed una in alluminio. In questo paragrafo ci si vuole soffermare maggiormente sul processo che ha portato alla realizzazione di schiume metalliche con la forma che si adattasse il più possibile a quella dei contenitori mostrati nel paragrafo precedente.

Per la produzione di schiume metalliche si è scelto di utilizzare una fresatrice a controllo numerico della quale sono qui mostrate le caratteristiche principali. La macchina appena citata è prodotta da Roland ed il modello in uso è MDX40-a, mostrato in figura 42.



Figura 42. Fresatrice a controllo numerico Roland modello MDX-40A.

La fresatrice ha un ingombro di base pari a 67x65 cm, un'altezza pari a 55 cm e una base sulla quale appoggiare il materiale da lavorare pari a 30x30 cm. Per utilizzare la macchina correttamente sono necessari tre tipi di software:

- Un software CAD per la progettazione dei pezzi da realizzare, in questo caso si è fatto uso del software AutoCad.
- Un software CAM per stabilire il tipo di lavorazione da effettuare ed eventualmente escludere alcune parti del pezzo dalla lavorazione. In questo caso si è fatto uso del software SRP player.
- Un software per fornire le coordinate spaziali alla macchina e controllarla mentre esegue la lavorazione. Nel caso in esame è stato utilizzato il software VPanel come consigliato dalla casa costruttrice. Dall'interfaccia grafica del software è possibile sia fissare le coordinate spaziali dell'utensile sia fissare i parametri della lavorazione come la velocità di taglio e la velocità di rotazione dell'utensile.

In figura 43 sono mostrate le schiume metalliche alla fine della lavorazione. Nel caso del rame si è scelto di impilare due schiume alte 20 mm ed una schiuma alta 10 mm mentre nel caso dell'alluminio si è scelto di impilare una schiuma da 30 mm ed una da 20 mm. La diversa scelta delle schiume è dovuta principalmente alla disponibilità ed ai formati con i quali è possibile reperire le schiume stesse sul mercato.



Figura 43. schiume metalliche utilizzate per l'aumento della conducibilità termica del PCM testato.

La tabella 6 mostra un confronto tra le proprietà di schiume di rame ed alluminio prodotte da Recemat® utilizzate in questo lavoro di tesi. In figura 44 è invece mostrata l'interfaccia del sito web attraverso il quale è possibile acquistare schiume metalliche con diverse caratteristiche.

Proprietà esaminate	Schiume di alluminio	Schiume di rame
Pori medi stimati [mm]	2,4	1,4
Densità relativa [g/cm ³]	0,14	0,3-0,5
Densità relativa	5%	5%
Porosità	95%	95%
Area per unità di volume [m ² /m ³]	500	500
Conducibilità termica [W/m*K]	170	385

Tabella 6. Proprietà delle schiume metalliche utilizzate.[19]

RECEMAT BV
CELL MATERIAL ENGINEERING

Metalfoam ▾ Ceramic foam Specifications Availability Applications ▾ Contact English ▾

About Recemat metalfoam

RECEMAT® metalfoam, ins and outs

The manufacturing of the metalfoam starts with an open cell polyurethane foam that is being metallised. Subsequently, the polyurethane is removed by a pyrolysis. Generally, the initial metallisation is done with nickel metal. The resulting nickel metalfoam, after being heat treated, is used in applications where high electrical and thermal conductivity are of importance. In applications where high strength and rigidity are required, the base foam has to be hydrogenated and further heat treated. The final

22

Recemat® metalfoam is an extremely open cell structure of so called "struts"; a three dimensional hollow skeletal metal where the cavities cover more than 95% of the total volume. As a result the Recemat® metalfoam has a very low density compared to solid material, yet an unbelievable rigidity and structural strength.

Overview of the different Recemat® material

Figura 44. Sito web Recemat®.[19]

3.6 Caso studio: paraffine Rubitherm®

I materiali a cambiamento di fase con i quali sono stati svolti i test sui quali poggia questo lavoro di tesi sono stati prodotti da Rubitherm. I PCM utilizzati sono di tipo organico e fanno parte del gruppo delle paraffine. La nomenclatura commerciale dei prodotti acquistati consiste in un codice alfanumerico diviso in due parti: una sigla ed un numero. La sigla della gamma di prodotti utilizzati è RT mentre il numero associato ad essa indica la temperatura attorno alla quale avviene il passaggio di fase solido-liquido. I prodotti commercializzati dalla compagnia con la sigla RT sono poi divisi in due sottocategorie: paraffine semplici e paraffine ad alta capacità. Queste ultime sono accompagnate dalla sigla HC (*High Capacity*) posta dopo il valore della temperatura alla quale avviene il passaggio di fase. Esse presentano, se confrontate con le loro corrispettive semplici, un maggior calore latente di fusione ed un minor intervallo di valori di temperatura all'interno del quale avviene il cambiamento di fase. La tabella 7 mostra le proprietà ritenute di maggior rilievo per i tre materiali a cambiamento di fase testati: RT 35, RT 35 HC ed RT 42.

Come si può notare dai valori riportati in Tabella 7 le paraffine testate, come anche altri materiali a cambiamento di fase, presentano un comportamento non simmetrico durante riscaldamento e raffreddamento. Un'altra caratteristica da notare è il fatto che il valore di calore latente di fusione dichiarato, come già accennato nei paragrafi precedenti, comprende anche una componente di scambio sensibile, pertanto la stima di questo valore è affetta da una rilevante incertezza che il costruttore dichiara essere pari al 7,5 %.

Materiale	RT 35	RT 35 HC	RT 42
Densità allo stato liquido [Kg/dm ³]	0,77 a 45°C	0,77 a 40°C	0,77 a 80°C
Densità allo stato solido [Kg/dm ³]	0,86 a 15°C	0,88 a 25°C	0,88 a 15°C
Calore latente di fusione comprensivo di scambio sensibile [kJ/kg]	160	240	165
Range di temperature all'interno del quale avviene il cambiamento di fase durante il riscaldamento [°C]	29-36	34-36	38-43
Range di temperature all'interno del quale avviene il cambiamento di fase durante il raffreddamento [°C]	36-31	36-34	43-37
Capacità termica specifica [kJ/kg*K]	2	2	2
Conducibilità termica [W/m*K]	0,2	0,2	0,3
Variazione di volume percentuale da liquido a solido	12,5%	12%	12,5%
Massima temperatura alla quale il materiale può operare [°C]	65	70	72

Tabella 7. Proprietà dei materiali che saranno utilizzati in fase sperimentale denominati RT 35, RT 35 HC ed RT 42.[20]

In figura 45.a, 45.b E 45.c sono mostrati tre campioni rispettivamente di RT 35, RT 35 HC ed RT 42.



Figura 45.a. RT 35 allo stato solido.

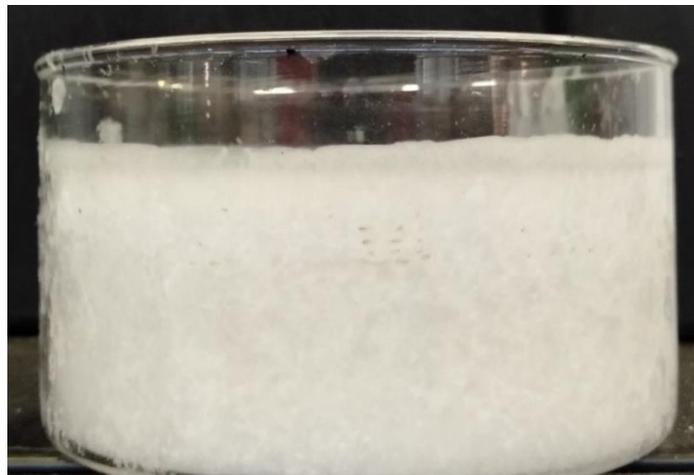


Figura 45.b. RT 35 HC allo stato solido.

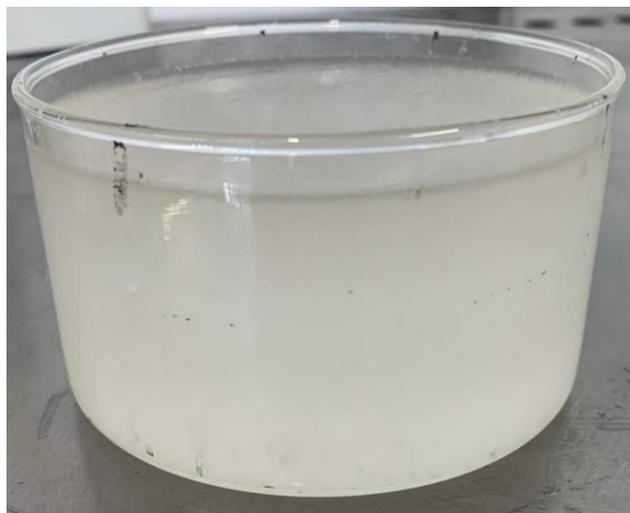


Figura 45.c. RT 42 allo stato solido.

3.7 Il calcolo della capacità termica specifica a pressione costante

Al fine di poter impostare i bilanci energetici ed effettuare valutazioni circa la capacità dei PCM di cedere energia in modo corretto è di vitale importanza conoscere il valore della capacità termica specifica a pressione costante, indicato spesso con C_p . Nel caso in cui non si posseggano informazioni relative al coefficiente C_p e lo si voglia misurare è necessario ricorrere all'utilizzo di un calorimetro chiamato bomba di Mahler. Nel nostro caso però il costruttore ha fornito i dati della capacità termica a pressione costante ma, a seguito dei primi test sperimentali, si è notata una discrepanza tra i dati forniti dal costruttore ed i dati ricavati dalle prove svolte in laboratorio. A seguito dei primi test sperimentali si è notata una discrepanza tra i dati forniti dal costruttore e le nostre prove. A seguito di ciò si è ricorso ad una serie di sperimentazioni atte ad un calcolo sperimentale del C_p . Le prove in questione sono state svolte mediante l'utilizzo di due bagni termostatici mantenuti a T costante, precedentemente descritti. Per il calcolo del C_p si è reso necessario il calcolo del coefficiente di scambio termico globale, indicato con h , dei contenitori misurato in $W/m^2 \cdot K$.

La prova che si è scelto di portare a termine consiste nel portare i contenitori di materiale a cambiamento di fase a temperature relativamente alte, fino a $60^\circ C$, e tuffarle nel bagno termostatico con gruppo frigorifero che avrà preparato acqua a tra i $4^\circ C$ e gli $8^\circ C$. È stato studiato anche il procedimento inverso che consiste nel tuffare un contenitore freddo in acqua a $60^\circ C$ per studiarne il riscaldamento. La manovra appena descritta permette di acquisire, tramite termocoppie di tipo T, una curva di raffreddamento e di riscaldamento del materiale a cambiamento di fase dalla quale è possibile estrapolare una prima informazione di massima riguardo al coefficiente a pressione costante sia della fase liquida che della fase solida. Durante le prove si è riscontrato un cambio di andamento, e dunque di coefficiente a pressione costante, da parte del materiale man mano che la temperatura della fase solida diminuiva. Ciò non è particolarmente rilevante dal punto di vista delle applicazioni dei PCM all'interno degli accumuli termici, poiché essi lavorerebbero sempre a temperature vicino a quella di fusione, ma è doveroso segnalarlo e potrà essere oggetto di ulteriori studi.

Il metodo numerico per un calcolo più accurato della combinazione tra capacità termica specifica a pressione costante e coefficiente globale di scambio termico fa uso dei dati acquisiti inserendoli all'interno del bilancio energetico relativo al contenitore. Si vuole cioè studiare l'andamento della curva di raffreddamento confrontandola con la temperatura di parete che si

avrebbe risolvendo l'equazione della conduzione del calore considerando l'acqua del bagno termostatico a temperatura costante. La temperatura costante mantenuta all'interno del bagno termostatico è garantita dal gruppo frigorifero presente. La temperatura di parete è stata ottenuta con i procedimenti mostrati nelle equazioni numerate da 5, nella quale compare l'equazione di Fourier per la conduzione del calore, alla 9.

$$M_p * C_p \frac{dT_p}{dt} = h * A * (T_w - T_p) \quad (5)$$

$$M_w * C_p \frac{dT_w}{dt} = -h * A * (T_w - T_p) \quad (6)$$

Supponendo che T_w sia costante e introducendo la variabile $\theta = T_p - T_w$ si ha $d\theta = dT_p$ e la (7) può essere scritta come:

$$M_p * C_p \frac{d\theta}{dt} = -h * A * \theta \quad (7)$$

Separando le variabili ed integrando tra $\theta_0 = T_0 - T_w$ e θ e tra 0 e l'istante t otteniamo:

$$\ln \frac{T_p - T_w}{T_0 - T_w} = - \frac{h * A * t}{M_p * C_p} \quad (8)$$

Da cui è possibile esplicitare T_p in funzione del tempo:

$$T_p(t) = T_w + (T_0 - T_w) * e^{-\frac{h * A * t}{M_p * C_p}} \quad (9)$$

Il calore specifico a pressione costante è stato anche misurato con uno strumento per la misura della conduttività termica prodotto da Netzsch, modello LFA447, mostrato in figura 46. Lo strumento presentato agisce scaldando un campione di forma piana mediante una luce pulsata. Studiando l'aumento di temperatura della superficie del campione mediante un detector per radiazione infrarossa la macchina è in grado di stimare il calore specifico a pressione costante del campione come misura indiretta derivante dalla misura diretta della conducibilità termica del campione stesso. Tale metodo di analisi è noto come metodo del Flash. I risultati dell'analisi appena descritta eseguita su RT 35 HC allo stato solido sono un C_p pari a 2,43kJ/kg*K a 25 °C ed un C_p pari a 3,45 kJ/kg*K a 30°C. In figura 47 è mostrata invece la foto di un provino utilizzato per l'analisi del C_p dalla macchina appena descritta.

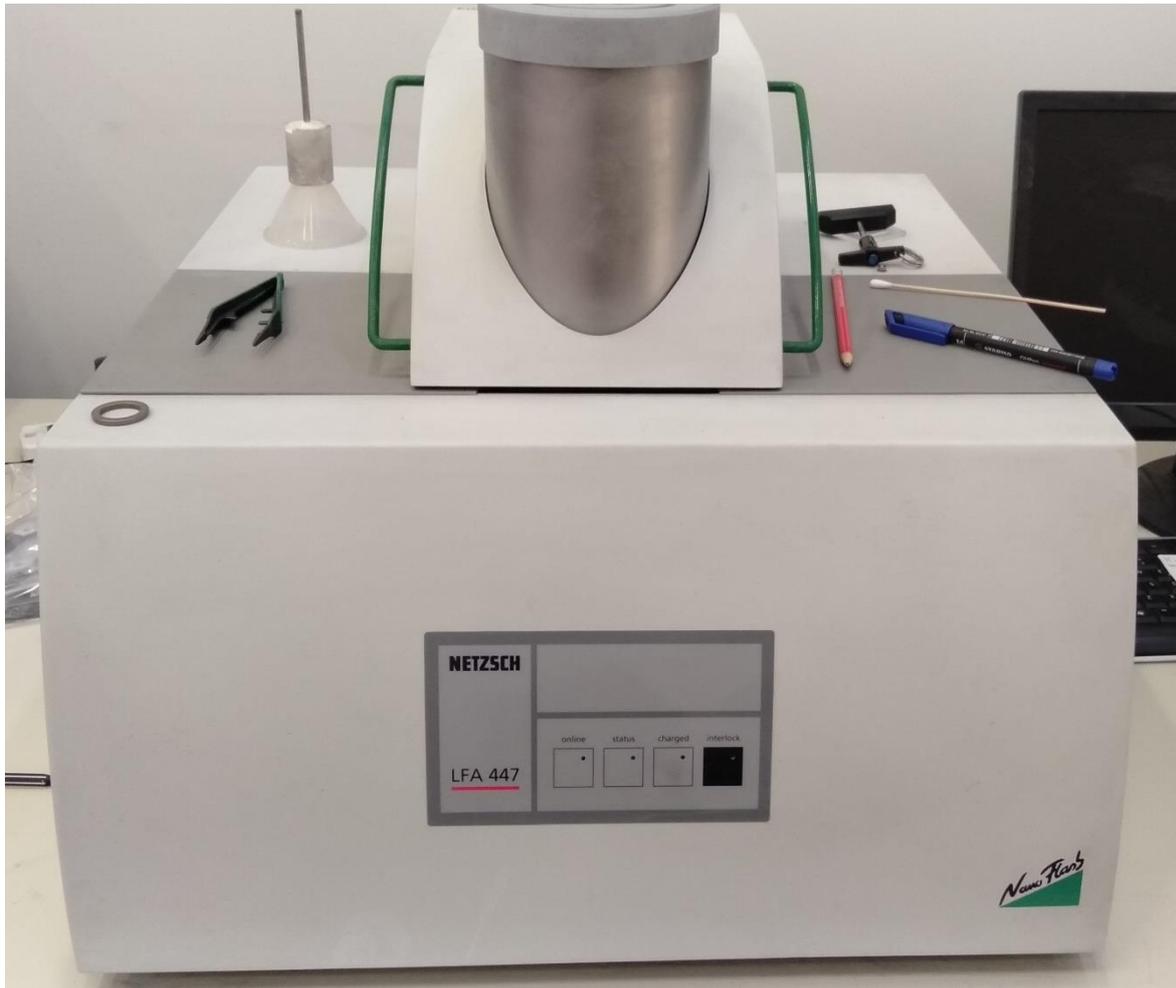


Figura 46. Strumento di misura per la conducibilità termica Netzsch LFA447.



Figura 47. Provino utilizzato per l'analisi del calore specifico a pressione costante.

Capitolo 4: Risultati sperimentali

In questo capitolo sono presentati i risultati delle prove svolte con materiali a cambiamento di fase che operano all'interno di un accumulatore termico. Come già anticipato nei capitoli precedenti, sono stati testati materiali a cambiamento di fase allo stato puro e materiali a cambiamento di fase abbinati a schiume metalliche prodotte sia in rame che, in alcuni casi, in alluminio. Saranno esposti nel dettaglio i parametri che si è scelto di misurare al fine di poter confrontare tra loro le diverse configurazioni testate: per far questo è necessario esporre il modello sul quale è basata l'interpretazione dei risultati numerici ricavati dalle prove con una sezione a parte posta all'inizio di questo capitolo. Dopo una sezione dedicata al comportamento dei materiali a cambiamento di fase, saranno analizzati nel dettaglio i risultati sperimentali nella parte finale di questo capitolo.

4.1. Modello teorico di riferimento

Per far sì che le diverse prove effettuate potessero essere confrontate tra loro, si è scelto di schematizzare il bagno termostatico caldo come un accumulatore dal quale esce acqua a temperatura variabile: da un valore massimo pari a 50 °C ad un valore minimo pari a 30°C. Mentre la temperatura all'utenza è variabile, la temperatura di rientro all'interno del bagno termostatico è fissata e mantenuta il più possibile costante dal bagno termostatico freddo. Il modello appena descritto è schematizzato in figura 48 nella quale T_w indica la temperatura dell'acqua in uscita dall'accumulatore, T_0 indica la temperatura alla quale l'acqua rientra nell'accumulatore ed m indica la portata in massa di acqua sanitaria richiesta dall'utenza.

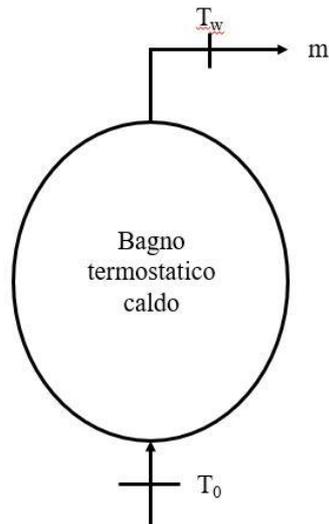


Figura 48. Schematizzazione del modello teorico presentato.

L'equazione utile all'interpretazione dei dati raccolti per il modello appena presentato è il bilancio energetico dell'accumulo termico stesso. Tale bilancio è riassunto nell'equazione (10):

$$V * c_p * \rho * \frac{dT_w}{dt} = - m * c_p * (T_w - T_0) \quad (10)$$

Le grandezze V , c_p e ρ compaiono nell'equazione riportata sono rispettivamente il volume dell'accumulo termico, il calore specifico a pressione costante dell'acqua e la densità dell'acqua. Possiamo ora introdurre la variabile $\theta = \frac{T_w - T_0}{T_{wmax} - T_0}$ e semplificare il calore specifico a pressione costante presente da entrambi i lati dell'equazione. Otteniamo così l'equazione (11):

$$\frac{d\theta}{dt} = - \frac{m(T_w - T_0)}{V * \rho} \quad (11)$$

Separando le variabili ed integrando θ tra 1 e θ^* e t tra 0 e t^* otteniamo le equazioni (12) e (13):

$$\ln \theta = - \frac{mt^*}{V * \rho} \quad (12)$$

$$F = - \frac{mt^*}{V * \rho} \quad (13)$$

L'equazione 13 definisce il fattore F , parametro mediante il quale saranno quantificate le prestazioni energetiche delle configurazioni testate. Infatti, dal fattore F si è in grado, moltiplicandolo per il volume dell'accumulo, di ottenere il volume di acqua calda sanitaria prodotta.

4.2 Bilanci energetici relativi all'accumulo termico

Nella fase che precede l'elaborazione dei risultati finali si è ritenuto necessario, al fine di capire quali fossero i valori di energia con i quali si è chiamati a confrontarsi, calcolare tutte le energie in gioco con particolare riferimento all'energia immagazzinata nel bagno termostatico caldo. Il bilancio energetico relativo al bagno è raffigurato nell'equazione 13. I termini portati in conto sono:

- Energia immagazzinata all'interno dei contenitori di PCM;
- Energia immagazzinata all'interno dell'acqua presente nel bagno termostatico;
- Energia dissipata dai ventilconvettori;
- Energia termica ceduta dalla pompa al bagno termostatico;
- Perdite energetiche attraverso la parete del bagno termostatico;
- Energia residua all'interno dei contenitori alla fine del processo di scarica.

L'energia relativa ai primi due termini non è calcolabile come valore assoluto, bensì come differenza tra un valore energetico assunto come energia iniziale o di picco ed un valore energetico assunto come valore zero. Per l'applicazione in questione, si è ritenuto che la scelta migliore in termini di semplicità fosse attribuire all'energia il valore iniziale pari all'energia posseduta dal corpo alla fine del processo di carica alla temperatura 50°C, mentre come punto ad energia nulla il valore dell'energia che il corpo ha o avrebbe se fosse alla temperatura di 30 °C, valore che rappresenta la fine del processo di scarica dell'accumulo termico. Se si adotta la convenzione appena esposta si avrà che l'energia totale immagazzinata all'interno del bagno alla temperatura di 50 °C con PCM ed acqua in equilibrio termico tra loro sarà espressa come:

$$E_{tot} = m_w * C_{pw} * \Delta T_w + m_{PCM} [(\Delta T_{PCM_s} * C_{p,s}) + h_{lat,PCM}(\Delta T_f) + (\Delta T_{PCM,l} * C_{p,l})] + m_{al} * C_{p,al} * \Delta T_{al} + m_{schiume} * C_{p,schiume} * \Delta T_{schiume} \quad (14)$$

Nell'espressione dell'energia totale il pedice PCM indica le quantità relative al materiale a cambiamento di fase indicate rispettivamente con il termine “s” o “l” a seconda che il materiale di cambiamento di fase si trovi nella fase solida oppure liquida, il pedice “w” indica le grandezze relative all'acqua presente nel bagno termostatico, il pedice “al” indica le grandezze relative all'alluminio del quale è composto il contenimento del PCM, mentre il pedice “schiume” indica le grandezze relative alle schiume metalliche nei casi in cui essi siano

presenti. Compare poi all'interno dell'equazione 13 la quantità “ h_{lat} ” che indica il calore latente rilasciato da un chilogrammo di PCM, tale quantità sarà oggetto di un'analisi più approfondita all'interno di questo capitolo. In merito alle differenze di temperatura si è imposta una differenza tra inizio e fine del processo di scarica pari a 20 °C, il salto di temperatura dell'alluminio costituente i contenitori per il PCM è stato imposto pari a quello dell'acqua, mentre il salto di temperatura delle schiume metalliche è stato posto pari al salto di temperatura che interessa il materiale a cambiamento di fase. In tabella 8 sono riportati i valori delle costanti presenti nel bilancio di energia.

Grandezza	Valore
$C_{p,w}$	4,186 kJ/kg*K
$C_{p,s}$	2 kJ/kg*K
$C_{p,l}$	2 kJ/kg*K
h_{lat} (RT 35, RT 35 HC, RT 42)	160 kJ/kg*K, 240 kJ/kg*K, 165 kJ/kg*K
C_p schiume in rame	0,385 kJ/kg*K
$C_{p,al}$	0,896 kJ/kg*K

Tabella 8 Proprietà dei materiali presenti nel bilancio energetico.

L'energia termica immagazzinata all'interno del bagno termostatico deve essere pari alla somma tra l'energia residua presente all'interno del bagno termostatico e l'energia dissipata. L'energia dissipata è stata calcolata come somma tra energia ceduta ai ventilconvettori ed energia dispersa attraverso le pareti del bagno termostatico. Per valutare l'energia dispersa attraverso le pareti del bagno termostatico si è deciso di studiare il raffreddamento del bagno stesso a riposo con lo scopo di stimare un coefficiente di dispersione $U \cdot A$ medio. Tale coefficiente è il prodotto tra la trasmittanza del bagno termostatico e la sua superficie disperdente ed è stato stimato pari a 1,915 W/K. Ai fini del bilancio energetico si è poi scelto di valutare anche l'energia che la pompa cede all'acqua. Per quanto appena esposto avremo l'equazione (15) sotto riportata:

$$E_{residua} = E_{tot} - E_{ventilconvettori} = E_{perdite\ bagno} + E_{residua\ contenitori} - E_{pompa} \quad (15)$$

L'energia che la pompa cede all'acqua presente nel bagno termostatico è pari al prodotto tra potenza nominale della pompa, pari a 20 kW, rendimento della pompa stimato pari a 0,85 e tempo di durata della prova misurato in secondi.

L'energia dispersa dai ventilconvettori è espressa dall'equazione 16:

$$E_{ventilconvettori} = m_{acqua} * C_{p,acqua} * \int_0^t (T_{bagno} - T_{ritorno}) dt \quad (16)$$

Nella quale T_{bagno} è pari alla temperatura del bagno termostatico mentre T ritorno è pari alla temperatura con la quale l'acqua rientra nel bagno termostatico. L'energia residua nei contenitori di PCM è stata calcolata allo stesso modo dell'energia immagazzinata utilizzando però la temperatura che il PCM all'interno dei contenitori aveva alla fine della prova.

La stima dei bilanci energetici risulta particolarmente complessa ed incerta su sistemi di piccola scala come quello utilizzato all'interno di questo lavoro di tesi, per questa ragione, durante l'analisi dei risultati sperimentali ottenuti, si è scelto di abbandonare questa metodologia di analisi del sistema a favore del coefficiente F citato precedentemente, che essendo adimensionale consente una miglior stima delle prestazioni dell'accumulo.

4.2.1 Il bilancio energetico per garantire calcoli a parità di volume ed energia

Pur non essendo in grado di effettuare bilanci energetici globali che avessero un grado di incertezza soddisfacente si è provveduto a calcolare l'energia ceduta dall'acqua e dal PCM nel caso di raffreddamento da 50 °C a 30 °C. Questo calcolo è utile per determinare quanta massa d'acqua togliere dall'accumulo nel momento dell'inserimento dei contenitori di PCM, l'energia rilasciata dall'acqua in fase di raffreddamento è indicata nell'equazione (17):

$$E_{Acqua} = M_{acqua} * C_{p,acqua} * \Delta T \quad (17)$$

In tale equazione i membri a destra rappresentano rispettivamente la massa d'acqua tolta, il calore specifico a pressione costante dell'acqua ed il salto termico compiuto dall'acqua, nel nostro caso pari a 20°C. L'energia rilasciata dal PCM sottoposto allo stesso salto termico è indicata nell'equazione (18):

$$E_{PCM} = M_{pcm} * C_{p,PCM} * \Delta T + h_{lat,PCM} \quad (18)$$

In tale equazione il salto di temperatura indicato è pari alla differenza tra la temperatura di inizio della prova e la temperatura di inizio della fase di rilascio del calore latente, indicato con $h_{lat,PCM}$. Se si eguagliano le equazioni (17) e (18) si può calcolare il rapporto tra la massa di PCM contenuta all'interno del contenitore e la massa di acqua da prelevare dall'accumulo una volta inserito il PCM. Nel caso specifico, volendo avere una massa all'interno dei contenitori pari a 220 gr si è provveduto a togliere dal bagno termostatico 2,4 l di acqua.

4.3 Comportamento dei materiali a cambiamento di fase e risultati attesi

In questa sezione si è scelto di evidenziare quelle che sono le peculiarità relative al comportamento dei materiali a cambiamento di fase in merito al loro raffreddamento, al loro calore latente e alla loro temperatura di fusione, tali fattori sono considerati i principali indicatori da considerare quando si deve scegliere un PCM per una applicazione.

4.3.1 L'andamento delle curve di raffreddamento

I materiali a cambiamento di fase presentano curve di raffreddamento e riscaldamento molto particolari legate sia alla loro temperatura di transizione liquido solido che al fatto di essere PCM standard oppure ad alta capacità. Come già evidenziato nel capitolo 3, durante le analisi condotte in laboratorio si può notare che il calore specifico a pressione costante del materiale a cambiamento di fase non cambia soltanto tra fase liquida e fase solida, infatti, il calore specifico subisce una variazione anche tra fase solida a temperature prossime al melting e fase solida con un grado di sotto raffreddamento pari a 15-20 °C. Il fenomeno appena descritto è ben visibile nei grafici di figura 49 dove è raffigurata la curva di scarica di RT 35. Nella figura suddetta si possono notare tre diversi andamenti della curva di raffreddamento la quale è pertanto stata divisa in tre zone:

- La prima relativa alla fase liquida e contrassegnata con il numero 1;
- La seconda relativa alla fase solida a temperature prossime a quelle di transizione contrassegnata con il numero 2;
- La terza relativa alla fase solida sottoraffreddata contrassegnata con il numero 3.

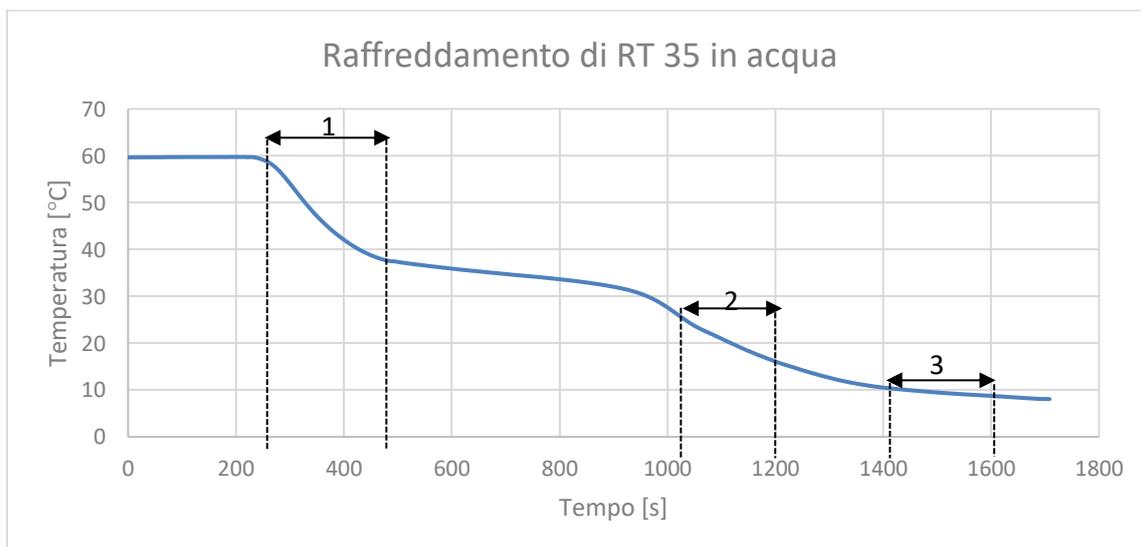


Figura 49. Curva di raffreddamento di RT 35 in acqua.

4.3.2 La scelta del materiale da utilizzare per una specifica applicazione

Come già accennato nel capitolo 1, data una specifica applicazione non si deve soltanto decidere se utilizzare o meno materiali a cambiamento di fase ma anche il tipo di PCM che deve essere impiegato. Come mostreranno i risultati sperimentali, la scelta corretta del materiale a cambiamento di fase incide in maniera non trascurabile sulle prestazioni dell'apparato studiato. Come regola generale, si può scegliere il materiale a cambiamento di fase con la temperatura di transizione che più si avvicina alla temperatura più alta dell'accumulo termico, nel nostro caso pari a 50 °C. Nel nostro caso i PCM a disposizione erano RT 31, RT 35, RT 35 HC, RT 42, RT 50, RT 70 HC. Come si può notare temperature di fusione pari a 31°C, 50°C e 70°C non sono compatibili con il sistema studiato, in quanto il PCM sarebbe rimasto solido oppure liquido per tutta la durata delle prove, impedendo così di sfruttare il calore latente dei PCM testati, caratteristica che li contraddistingue. Per gli altri tre PCM rimasti invece è lecito aspettarsi un inizio di cambio di fase durante il raffreddamento dell'acqua, con conseguente sfruttamento del calore latente liberato che, teoricamente, allunga i tempi di scarica dell'accumulo.

Come si noterà nei risultati sperimentali vi saranno incrementi del tempo di scarica apprezzabili soltanto con l'utilizzo di RT 42 in quanto RT 35 ed RT 35 HC restano liquidi per la maggior parte del processo di scarica dell'accumulo. Il nome "materiali a cambiamento di fase" ben specifica quale debba essere il processo fisico che deve avvenire all'interno dei contenitori affinché si possa avere un beneficio sul processo di scarica. Se il PCM resta liquido per l'intero processo, o gran parte di esso, non si apprezzeranno benefici sul tempo di scarica in quanto il calore specifico a pressione costante del PCM risulta essere inferiore a quello dell'acqua di circa 20 volte.

4.3.3 La fase di rilascio del calore latente nel processo di scarica dell'accumulo

Durante il processo di scarica il materiale a cambiamento di fase cala in temperatura fino a passare, nei casi migliori, dalla fase liquida alla fase solida con un rilascio di energia termica, il calore latente di fusione, degno di nota. Come già accennato, il rilascio del calore latente non avviene ad un fissato valore di temperatura ma, piuttosto, in un range di temperature all'interno del quale vi è, solitamente, un picco sul valore di temperatura che viene in questo modo designato come temperatura di cambiamento di fase. Nelle figure 50, 51 e 52 si riportano i diagrammi, relativi rispettivamente a RT 35, RT 35 HC e RT 42, forniti dal costruttore con le curve di raffreddamento e riscaldamento dei materiali a cambiamento di fase. Tali diagrammi mostrano l'andamento dell'entalpia parziale in funzione dei diversi valori di temperatura e da

essi risulta evidente quanto appena esposto relativamente al range di temperature nelle quali viene rilasciato il calore latente che si distingue dalla fase sensibile per il fatto di avere un valore di entalpia parziale superiore a 2 kJ/kg. Due caratteristiche dei diagrammi mostrati sono l'asimmetria tra la fase di riscaldamento e quella di raffreddamento ed un'ampiezza più alta del range di temperature di cambiamento di fase per i materiali non ad alta capacità che nel nostro caso sono RT 35 ed RT 42.

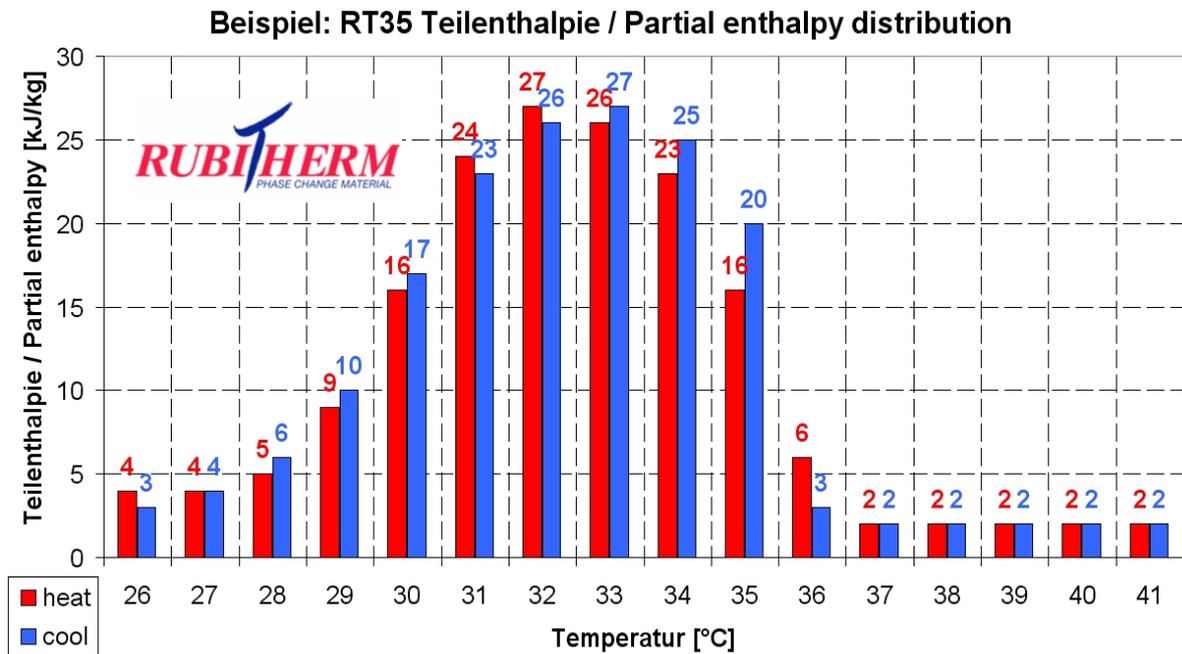


Figura 50. Curve di raffreddamento e riscaldamento con entalpie parziali relative ad RT 35 [20].

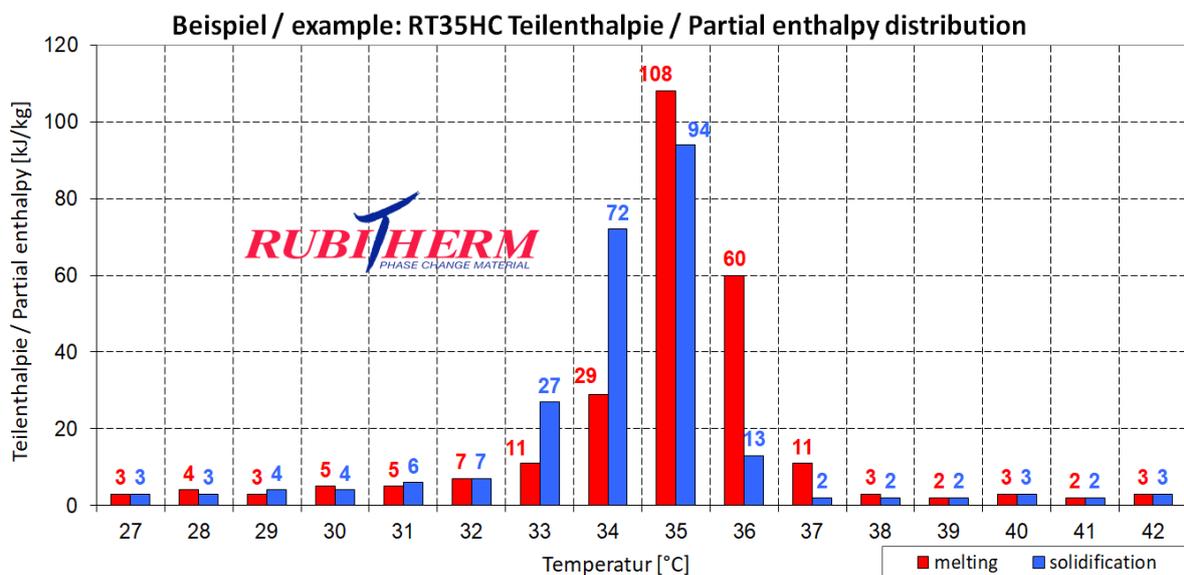


Figura 51. Curve di raffreddamento e riscaldamento con entalpie parziali relative ad RT 35 HC [20].

Beispiel: RT42 Teilenthalpie / Partial enthalpy distribution

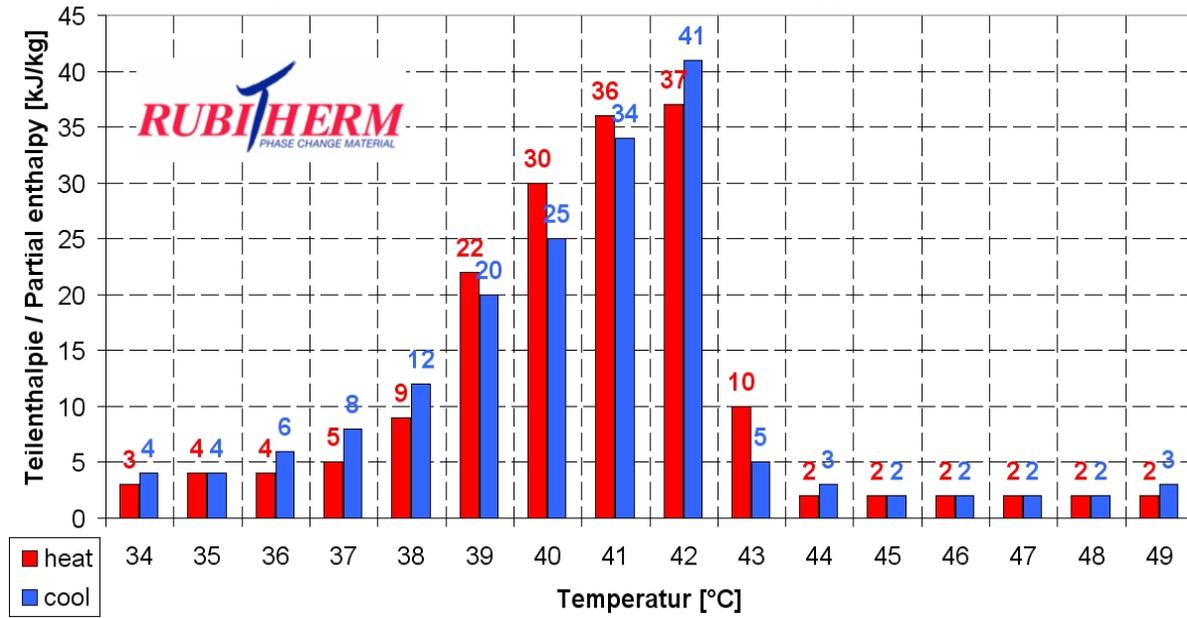


Figura 52. Curve di raffreddamento e riscaldamento con entalpie parziali relative ad RT 42 [20].

4.4 Risultati sperimentali

In questa sezione sono mostrati i risultati sperimentali relativi alle prove di scarica dell'accumulo termico, esse sono state svolte con due portate di spillamento, verso il dissipatore, differenti pari ad 80 kg/h e a 40 kg/h. Tali valori di portata sono stati scelti, per quanto riguarda la prova con portata pari ad 80 kg/h, per simulare una vasca da bagno che rispetti una portata di 0.3 kg/s di ACS, con reintegro a 20°C, per un accumulo da 300 l. Il valore riportato è stato estrapolato dalla UNI 9182, che rappresenta la massima portata di acqua calda sanitaria all'interno di un'abitazione. Analogamente per le prove con portata pari a 40 Kg/h corrisponde una portata pari a 0.15 kg/s, sempre per un accumulo da 300 l, ovvero paragonato ad una classica portata di una doccia.

4.4.1 Le condizioni operative

Le prove svolte prevedono l'utilizzo di cinque contenitori con all'interno il materiale a cambiamento di fase e le schiume metalliche quando testate. Ogni contenitore utilizzato è stato riempito, prima di ogni prova, con 220 gr di PCM, tale massa deriva sia dal calcolo analitico citato nella sezione 4.2.1 che da una stima empirica del valore di massa corretto da inserire nei contenitori per ridurre al minimo il rischio di fuori uscita di materiale a cambiamento di fase dal contenimento entro il quale è posto. La fuoriuscita del materiale a cambiamento di fase dal contenimento dipende, essenzialmente, dalla variazione in volume che si ha nel passaggio dalla fase liquida alla fase solida, tale variazione consiste in un calo del volume pari al 12% nel caso di RT 35 ed RT 42 ed al 12,5% nel caso di RT 35 HC. La contrazione del volume del PCM genera, infatti, una condizione di vuoto all'interno del contenimento, nel caso in cui non vi sia una massa d'aria sufficiente, la pressione può scendere sotto un valore critico rendendo inefficace la tenuta del contenitore di PCM favorendo così l'entrata di acqua all'interno del contenimento.

Una volta che si ha acqua all'interno del contenimento risulta impossibile drenarla, in quanto la densità del materiale a cambiamento di fase è inferiore di almeno il 10% rispetto a quella dell'acqua, pertanto questa tenderà a depositarsi sotto lo strato di materiale a cambiamento di fase restando in questo modo intrappolata. All'inizio di un nuovo ciclo di riscaldamento si avrà un aumento di volume da parte del PCM presente all'interno del contenitore. A causa dell'infiltrazione di acqua, il volume di aria lasciato per l'espansione del PCM risulterà ridotto.

Conseguentemente durante la fusione si avrà una sovrappressione all'interno del contenitore che porterà ad un'inevitabile fuoriuscita del materiale a cambiamento di fase. La causa della sovrappressione è legata all'incomprimibilità dell'acqua che, avendo densità maggiore del PCM, tenderà ad occupare il fondo del contenitore.

Il volume dell'accumulo termico con il quale sono state svolte le prove è stato mantenuto costante e pari a $22,8 \text{ dm}^3$ tra le prove dove è stata impiegata soltanto acqua pura e quelle dove è stato PCM. La condizione operativa relativa al volume è di vitale importanza per capire se vi sono o meno benefici nell'utilizzo di materiale a cambiamento di fase all'interno dell'accumulo termico in quanto rende tutte le prove confrontabili tra loro. Un'altra strada che sarebbe percorribile in linea teorica, come esposto nella sezione 4.2, consiste nel procedere a parità di energia termica immagazzinata ma il calcolo di bilanci energetici su apparecchiature di piccola scala risulta particolarmente impegnativo poiché affetto da un'incertezza non trascurabile, si è scelto pertanto di portare avanti le prove a parità di volume.

Il sistema di reintegro è regolato al fine di mantenere una temperatura costante per entrambe le prove, in particolare, nel caso di portata pari ad 80 kg/h la temperatura è mantenuta pari a $20 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$ mentre nel caso di portata pari a 40 kg/h la temperatura di ritorno è mantenuta pari a $19,5 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$. Tali valori della temperatura di ritorno sono stati scelti poiché permettono di eseguire i test in condizioni di particolare svantaggio per l'accumulo termico come sarà esposto tra breve.

In entrambe le prove la temperatura di mandata all'utenza varia da 50 °C all'inizio della prova a 30 °C durante le ultime fasi del processo di scarica. Per gran parte del processo di scarica, dunque, il salto termico che l'acqua tecnica subisce è maggiore di 5 °C o 10 °C , valori adottati in casi applicativi nella maggioranza degli impianti di riscaldamento, è questa la ragione per cui si è detto pocanzi che l'accumulo termico è posto in esercizio in condizioni particolarmente svantaggiose. Nei comuni impianti di riscaldamento o produzione di acqua calda sanitaria la temperatura di ritorno nell'accumulo risulta essere differente rispetto ai valori adottati in queste prove per due ragioni:

- Nei casi di produzione di acqua calda sanitaria si ha la temperatura dell'acqua di reintegro varia a seconda della zona geografica di riferimento ma oscilla, in linea generale, tra i 13 °C e i 15 °C in quanto proveniente dalla rete idrica.

- Nei casi di produzione di acqua tecnica per il riscaldamento di ambienti vi è solitamente un salto termico pari a 10 °C nel caso il sistema di emissione sia costituito da radiatori, mentre nel caso in cui il sistema di emissione sia costituito da pannelli radianti a pavimento vi è un salto termico pari a 5°C.

Si intuisce dunque che il caso simulato è intermedio tra il caso di riscaldamento per ambienti ed il caso in cui si voglia produrre acqua calda sanitaria. Nel primo caso la temperatura di rientro nell'accumulo si manterrebbe superiore ai 30 °C per la maggior parte del tempo della prova di scarica mentre nel caso di produzione di acqua calda sanitaria la temperatura di reintegro sarebbe molto al di sotto di quella da noi fissata. Simulare uno dei due casi con un grado di accuratezza accettabile sarebbe stato impossibile con la strumentazione descritta nel capitolo precedente in quanto i ventilconvettori raffredderebbero troppo l'acqua non contendo una temperatura di ritorno pari a 30°C, mentre il gruppo frigorifero utilizzato non sarebbe stato in grado di mantenere una temperatura di reintegro più bassa di quella adottata nelle prove svolte.

4.4.2 Le prove condotte con RT 35

Il materiale a cambiamento di fase RT 35 è stato testato poiché era uno dei materiali già in utilizzo nell'ambito dello studio del comportamento dei PCM, inoltre erano stati condotti studi approfonditi all'interno del laboratorio di fisica tecnica sul suo riscaldamento e raffreddamento. Come già accennato precedentemente, RT 35 non è buona soluzione in quanto resta liquido per la maggior parte del processo di scarica con proprietà di accumulo di energia termica nella fase liquida molto peggiori rispetto a quelle dell'acqua. I risultati relativi al calcolo del fattore F ed il tempo di scarica sono riportati in tabella 9 e tabella 10 rispettivamente per le prove condotte con portata pari a 80 kg/h e 40 kg/h.

Materiale testato	Tempo di scarica [s]	Fattore F
RT 35 puro	1225	1,20
RT 35 con schiume in rame	1240	1,21
Acqua pura	1250	1,22

Tabella 9. Tempi di scarica e fattore F calcolato per le prove con RT 35 con portata 80 kg/h.

Materiale testato	Tempo di scarica [s]	Fattore F
RT 35 puro	2165	1,06
RT 35 con schiume in rame	2195	1,07
Acqua pura	2425	1,19

Tabella 10. Tempi di scarica e fattore F calcolato per le prove con RT 35 con portata 40 kg/h.

Dai risultati mostrati è evidente che RT 35 non costituisce una soluzione ottimale nemmeno se si adottano tecnologie per l'aumento della conducibilità termica come le schiume metalliche in rame, infatti, in nessuno dei casi il fattore F riesce a superare il valore ricavato per l'acqua pura. Non si esclude che, con i dovuti sistemi di scambio termico e condizioni meno estreme, possano essere ricavati risultati migliori dalle prove svolte con RT 35, anche se è altamente sconsigliabile stoccare energia termica da cedere ad acqua tecnica che risulti non utilizzabile con temperatura al di sotto di 30 °C con RT 35. Per confermare quanto appena esposto sono poi state elaborate le curve di scarica dell'acqua nelle quattro prove appena presentate dalle quali è impossibile riscontrare un effetto della presenza sia del PCM che delle schiume metalliche rispetto al caso in cui l'accumulo è stato riempito soltanto con acqua. I grafici con

le curve di scarica appena descritte sono mostrati nelle figure 53 e 54 nelle quali la linea verticale tratteggiata indica la fine della fase di scarica, mentre la doppia freccia orizzontale indica la barra di errore relativa al tempo di scarica e dunque al piazzamento della retta verticale stessa.

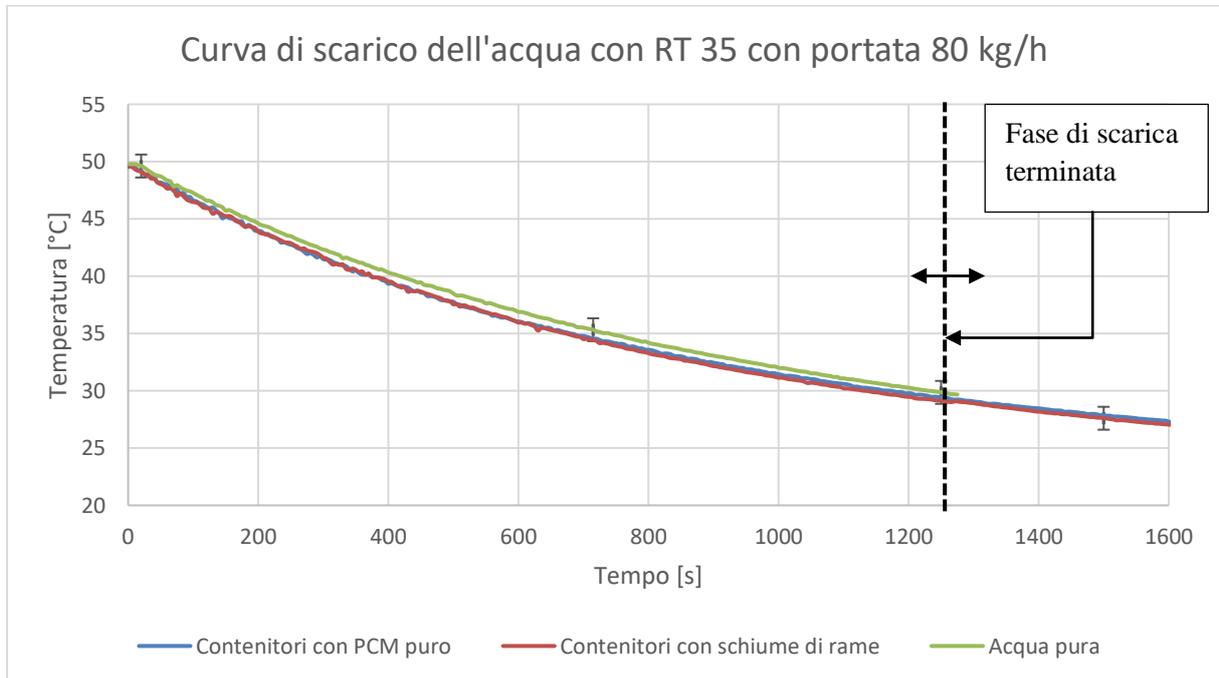


Figura 53. Curva di scarico dell'acqua per le prove con RT 35 con portata 80 kg/h.

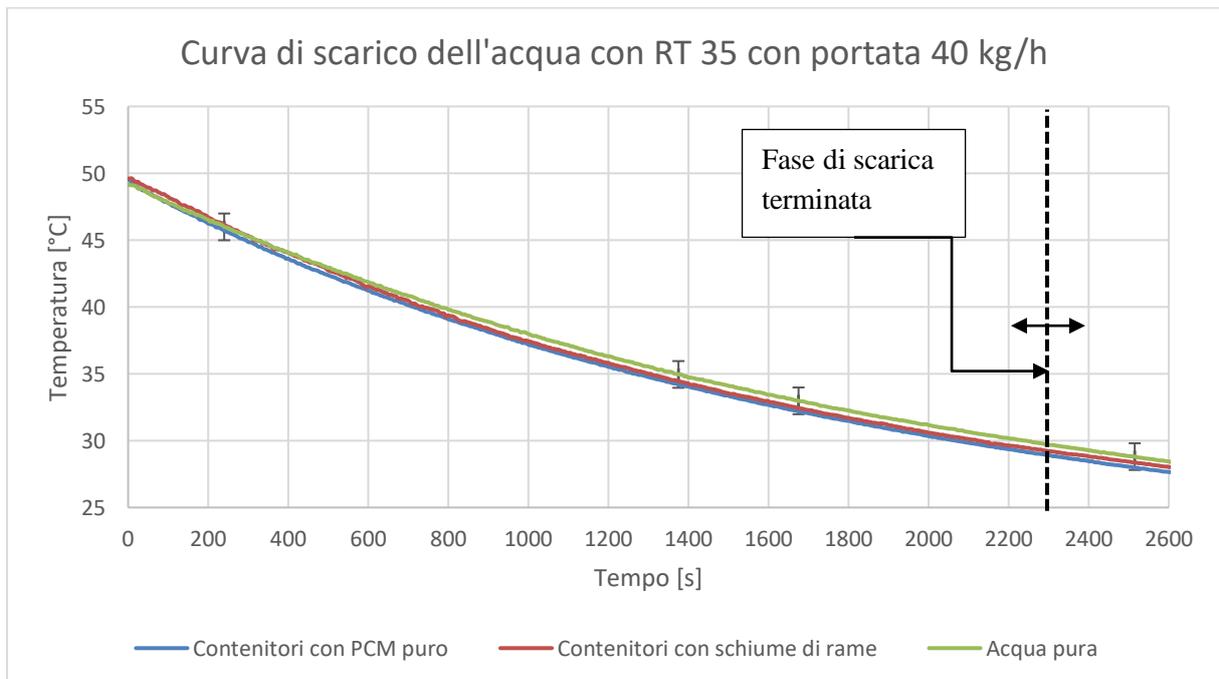


Figura 54. Curva di scarico dell'acqua per le prove con RT 35 con portata 40 kg/h.

Sono poi state analizzate anche le temperature del materiale a cambiamento di fase all'interno dei contenitori. A questo proposito la prova con portata 80 kg/h è stata volutamente prolungata oltre i normali tempi di scarica al fine di far risultare evidente la differenza nei tempi di scarica del PCM puro e del PCM con schiume di rame. Dall'indicatore verticale presente nel grafico in figura 55 è evidente come dopo oltre 5000 secondi il PCM puro possieda ancora energia termica residua da cedere all'acqua mentre il PCM con schiume di rame possiede tempi di scarica decisamente più ridotti. I risultati ottenuti sono mostrati nei grafici in figura 55 e 56.

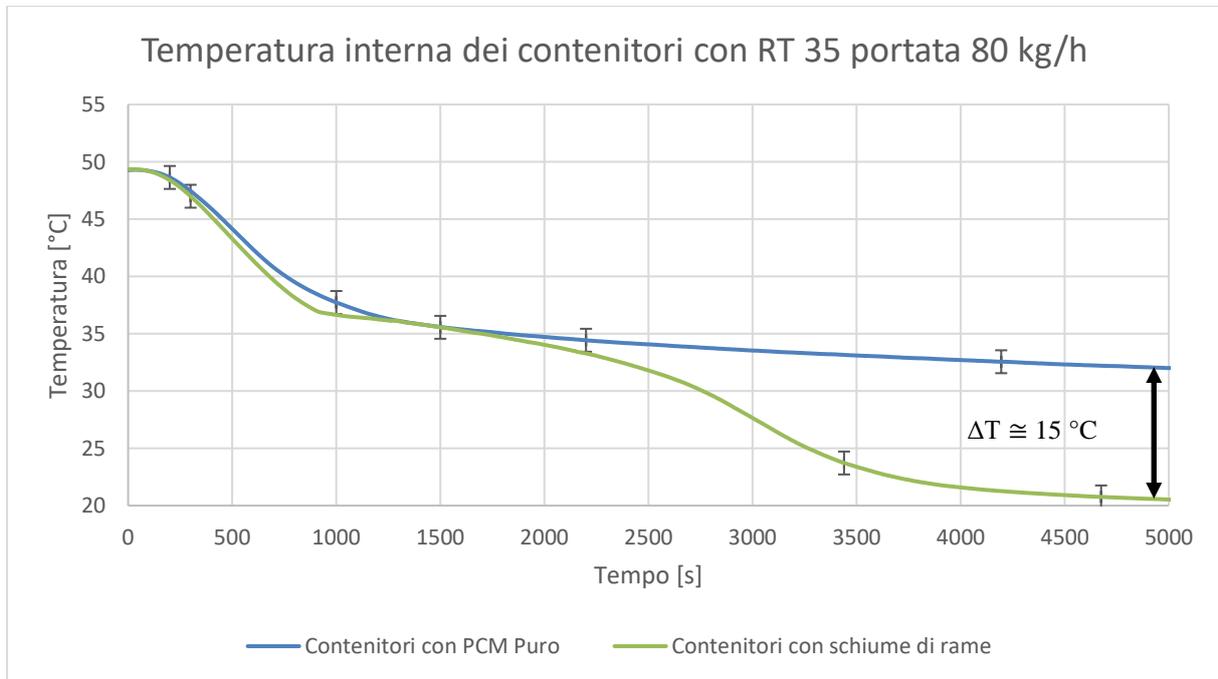


Figura 55. Temperatura interna dei contenitori nelle prove con RT 35 con portata 80 kg/h.

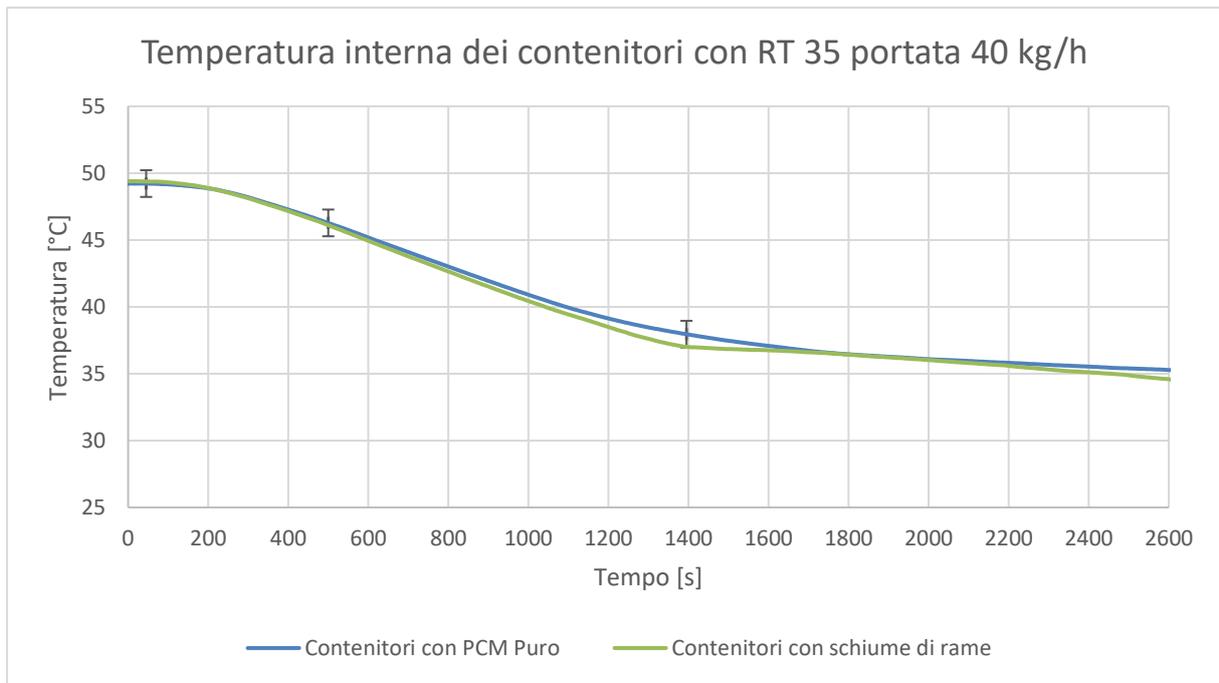


Figura 56. Temperatura interna dei contenitori nelle prove con RT 35 con portata 40 kg/h.

4.4.3 Le prove condotte con RT 35 HC

Dopo i risultati non soddisfacenti ottenuti con l'utilizzo di RT 35 si è pensato di utilizzare un materiale ad alta capacità con un calore latente pari a 240 kJ/kg*K, valore superiore del 50 % rispetto ai 160 kJ/kg*K di RT 35. La scelta è ricaduta sul materiale RT 35 HC con il quale sono state condotte prove analoghe a quelle illustrate nella sezione precedente. In questo caso si è scelto di testare anche schiume metalliche in alluminio per studiare la differenza di comportamento rispetto alle schiume in rame. I risultati con il calcolo del fattore F ed il tempo di scarica sono riportati in tabella 11 e tabella 12 rispettivamente per le prove condotte con portata pari a 80 kg/h e 40 kg/h. È doveroso evidenziare che nelle prove svolte con schiume in alluminio si ha avuta una portata pari ad 83 kg/h, non si ritiene che ciò influisca in maniera significativa sui risultati.

Materiale testato	Tempo di scarica [s]	Fattore F
RT 35 HC puro	1185	1,16
RT 35 HC con schiume in rame	1140	1,16
RT 35 HC con schiume in alluminio	1150	1,17
Acqua pura	1250	1,22

Tabella 11. Tempi di scarica e fattore F calcolato per le prove con RT 35 HC con portata 80 kg/h.

Materiale testato	Tempo di scarica [s]	Fattore F
RT 35 HC puro	2120	1,04
RT 35 HC con schiume in rame	2235	1,09
RT 35 HC con schiume in alluminio	2300	1,12
Acqua pura	2425	1,19

Tabella 12. Tempi di scarica e fattore F calcolato per le prove con RT 35 HC con portata 40 kg/h.

Dai risultati ottenuti si evince che un maggior calore latente non riesce ancora a garantire prestazioni ottimali in quanto in tutti i casi testati non si sono registrati fattori F maggiori rispetto al caso con acqua pura. È importante però notare che i casi in cui sono state usate schiume di rame ed alluminio hanno prodotto come risultato fattori F molto simili tra loro, anche dal punto di vista dei costi le due schiume non sono molto differenti in quanto il costo del rame è di poco superiore a quello dell'alluminio. A titolo di esempio, schiume di rame ed

alluminio di dimensioni 200x100x20 mm ed aventi rispettivamente 5÷8 pori/inch e 11÷16 pori/inch, hanno un costo pari a 25 €/unità nel caso del rame e 20 €/unità nel caso dell'alluminio; Il computo esclude i costi di trasporto delle schiume che non dipendono dal tipo di materiale utilizzato. Dal punto vista della conducibilità termica complessiva essa risulta aumentata, come noto in letteratura, a 7 ÷ 8 W/m*K e 3 ÷ 4 W/m*K rispettivamente nel caso di schiume di rame e alluminio rispetto al caso in cui si utilizzi soltanto PCM puro all'interno dei contenitori.

Come per le prove con RT 35 sono stati elaborati i grafici, mostrati nelle figure 57, 58, 59 e 60, sia con la temperatura dell'acqua durante la fase di scarica sia con la temperatura del PCM all'interno dei contenitori, entrambi i grafici sono stati tracciati in funzione del tempo. In questo caso si è provveduto a registrare i dati relativi alla completa solidificazione di RT 35 HC nella prova con portata 40 kg/h come mostrato nel grafico di figura 60.

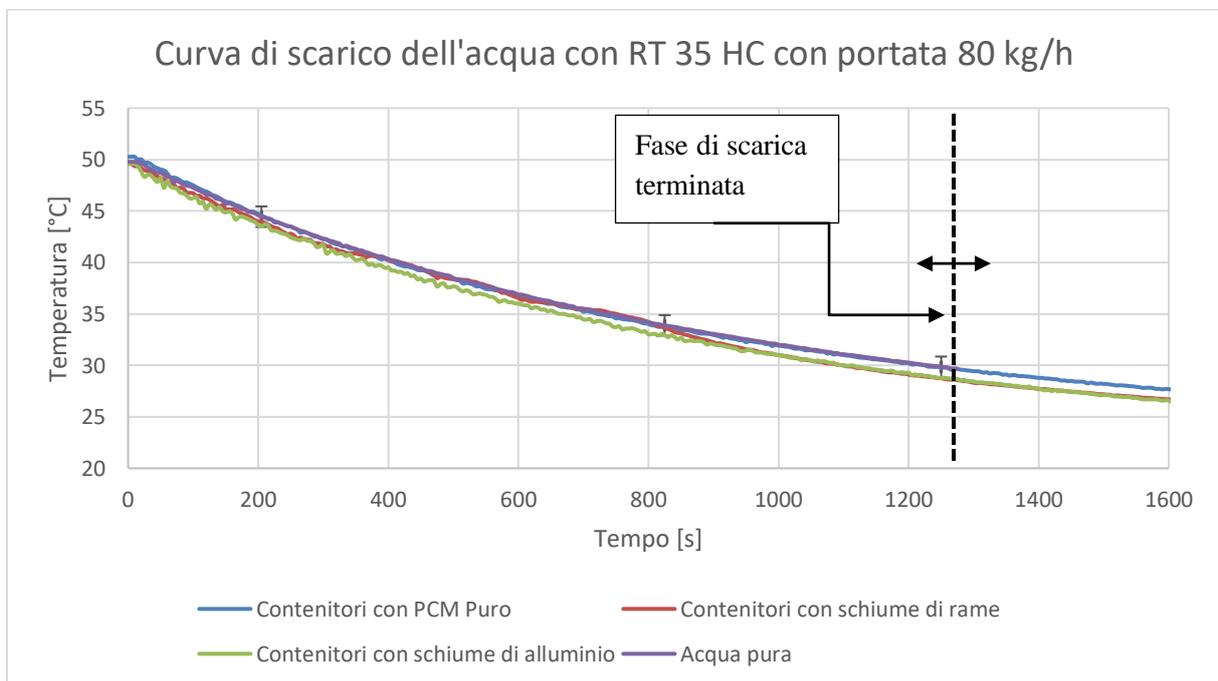


Figura 57. Curva di scarico dell'acqua per le prove con RT 35 HC con portata 80 kg/h.

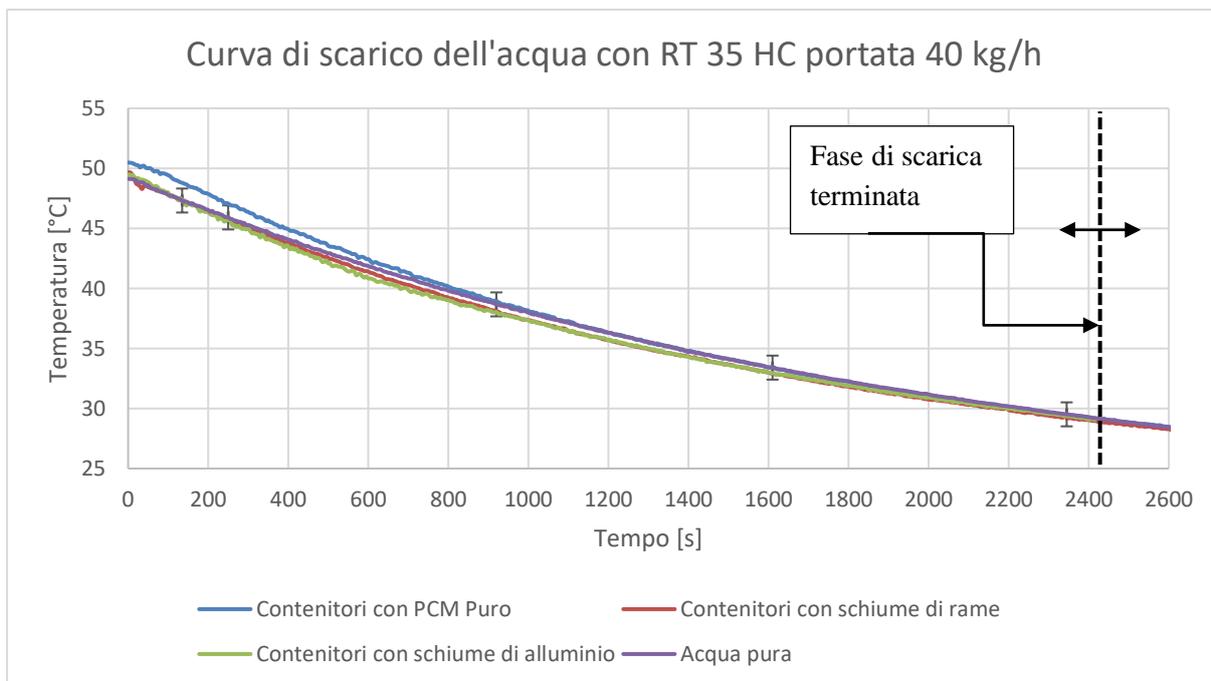


Figura 58. Curva di scarico dell'acqua per le prove con RT 35 HC con portata 40 kg/h.

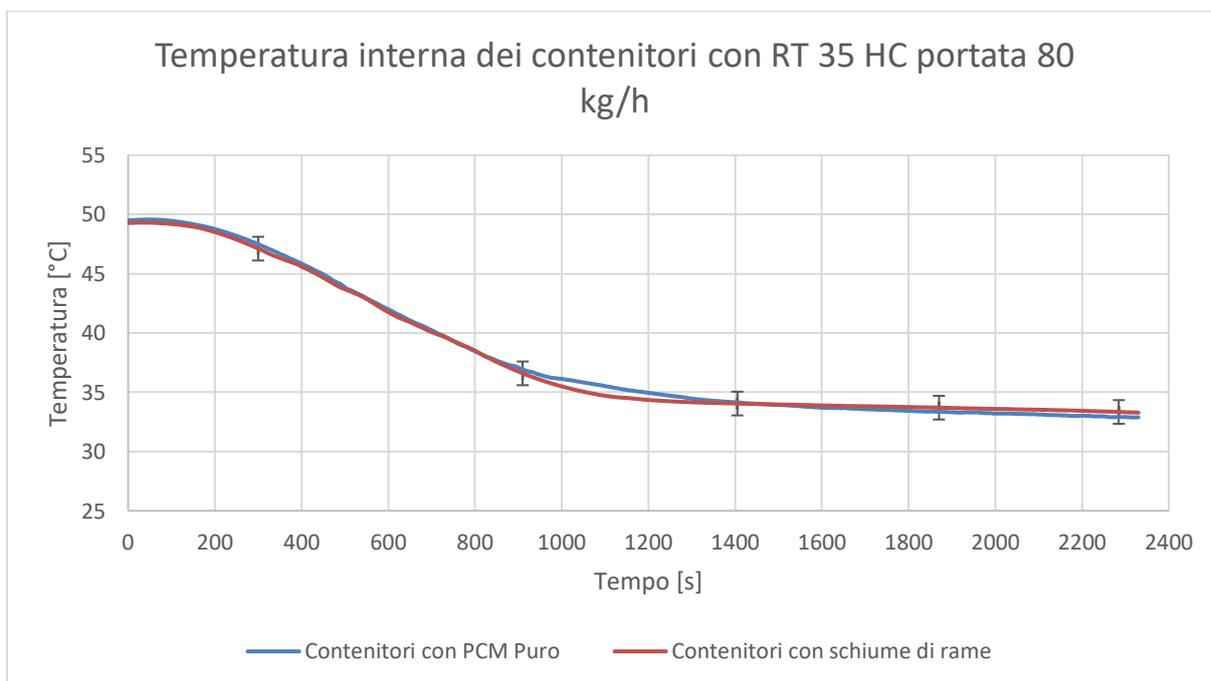


Figura 59. Temperatura interna dei contenitori nelle prove con RT 35 HC con portata 80 kg/h.

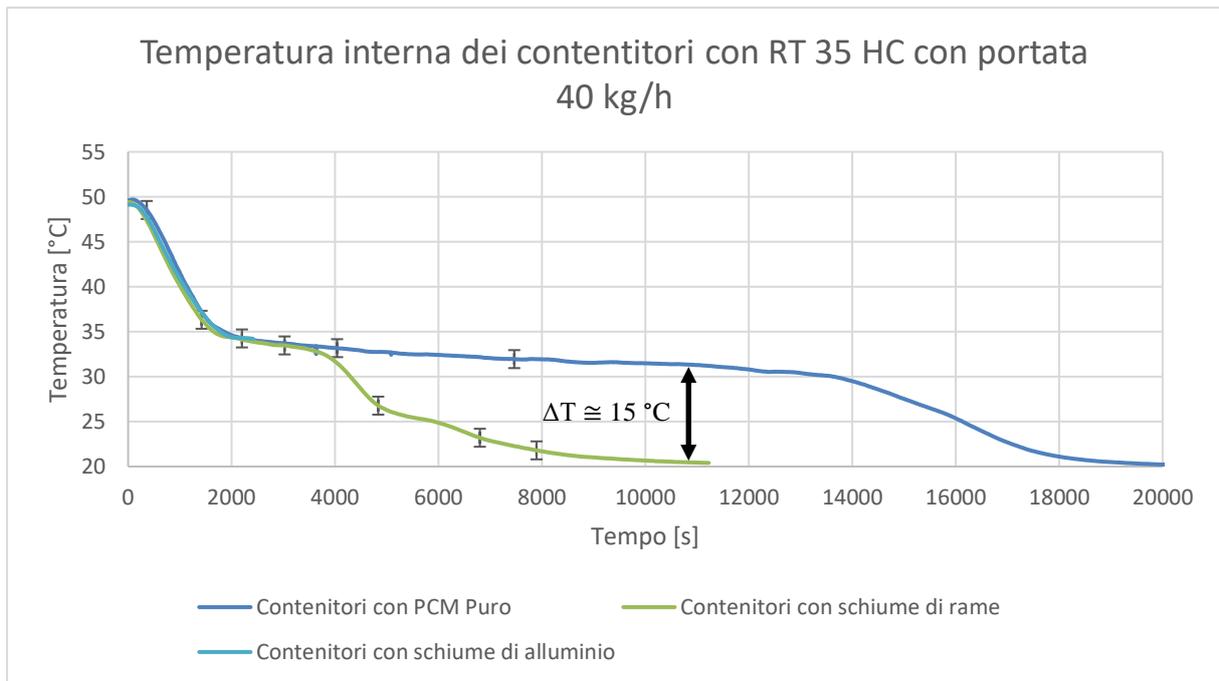


Figura 60. Temperatura interna dei contenitori nelle prove con RT 35 HC con portata 40 kg/h.

4.4.4 Le prove condotte con RT 42

Non avendo ottenuto risultati soddisfacenti in termini di tempi di scarica dell'accumulo termico con i materiali precedentemente testati, si è scelto di passare ad un materiale con temperatura di fusione più alta in modo da anticipare da un punto di vista temporale l'entrata nella fase latente. I risultati attesi sono che un maggior tempo nella zona di rilascio del calore latente da parte del PCM possa portare un beneficio significativo in termini di tempi di scarica dell'accumulo in quanto la zona di calore latente è la zona dove viene rilasciata più energia al variare della temperatura. I risultati con il calcolo del fattore F ed il tempo di scarica sono riportati in tabella 13 e tabella 14 rispettivamente per le prove condotte con portata pari a 80 kg/h e 40 kg/h.

Materiale testato	Tempo di scarica [s]	Fattore F
RT 42 puro	1195	1,17
RT 42 con schiume in rame	1335	1,31
RT42 con schiume in alluminio	1200	1,22
Acqua pura	1250	1,22

Tabella 13. Tempi di scarica e fattore F calcolato per le prove con RT 42 con portata 80 kg/h.

Materiale testato	Tempo di scarica [s]	Fattore F
RT 42 puro	2405	1,18
RT42 con schiume in rame	2520	1,23
RT42 con schiume in alluminio	2415	1,18
Acqua pura	2425	1,19

Tabella 14. Tempi di scarica e fattore F calcolato per le prove con RT 42 con portata 40 kg/h.

Come si evince dai risultati mostrati nelle tabelle soprastanti una adeguata combinazione tra la conducibilità termica del PCM, il calore latente da esso rilasciato e la temperatura di inizio della fase latente garantisce un risultato positivo in termini di tempo di scarica, e dunque di fattore F, per le prestazioni dell'accumulo termico. I risultati appena riportati confermano l'importanza di adottare materiali a cambiamento di fase con temperatura di fusione quanto più possibile

vicina alla massima temperatura che l'impianto può raggiungere in modo tale che, durante il processo di scarica, si entri il più velocemente possibile nella fase latente.

Sono state poi elaborate, come per gli altri materiali testati, le curve comparative sia per i tempi di scarica dell'acqua sia per la temperatura all'interno dei contenitori. Dalle curve mostrate nelle figure che vanno dalla 61 alla 64 si evince che RT 42 con schiume di rame è rimasto per più tempo in fase latente rispetto a RT 35 ed RT 35 HC, ciò ha permesso di ottenere tempi di scarica soddisfacenti.

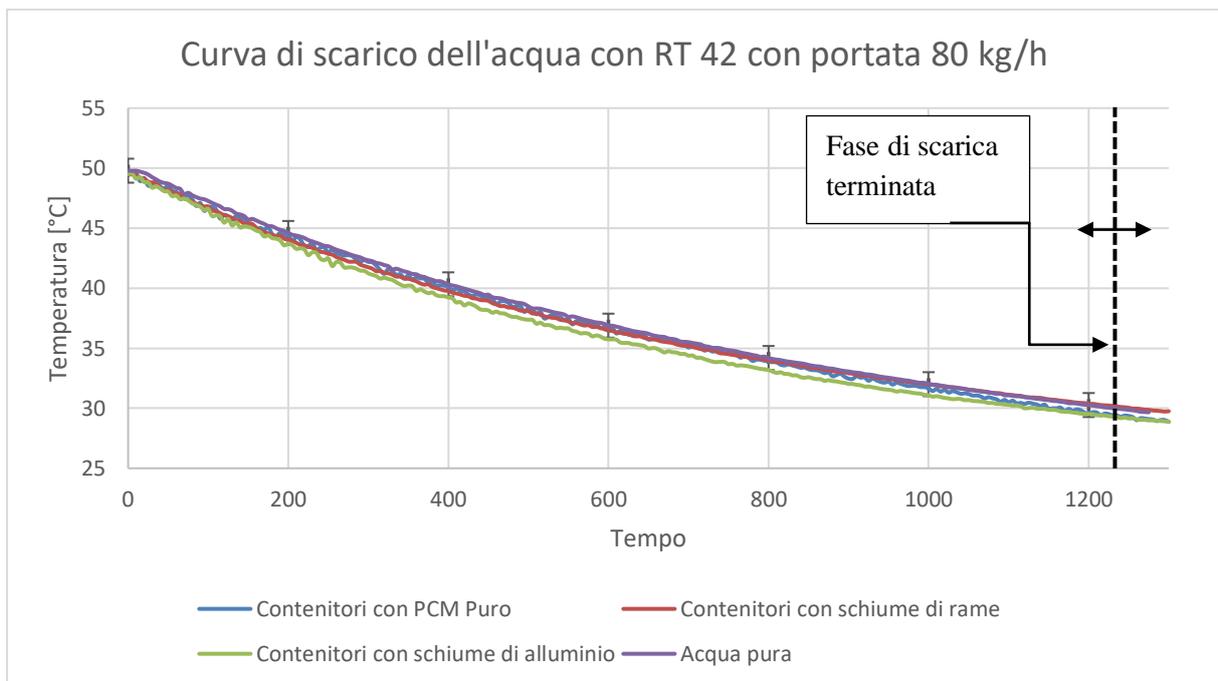


Figura 61. Curva di scarico dell'acqua per le prove con RT 35 con portata 80 kg/h.

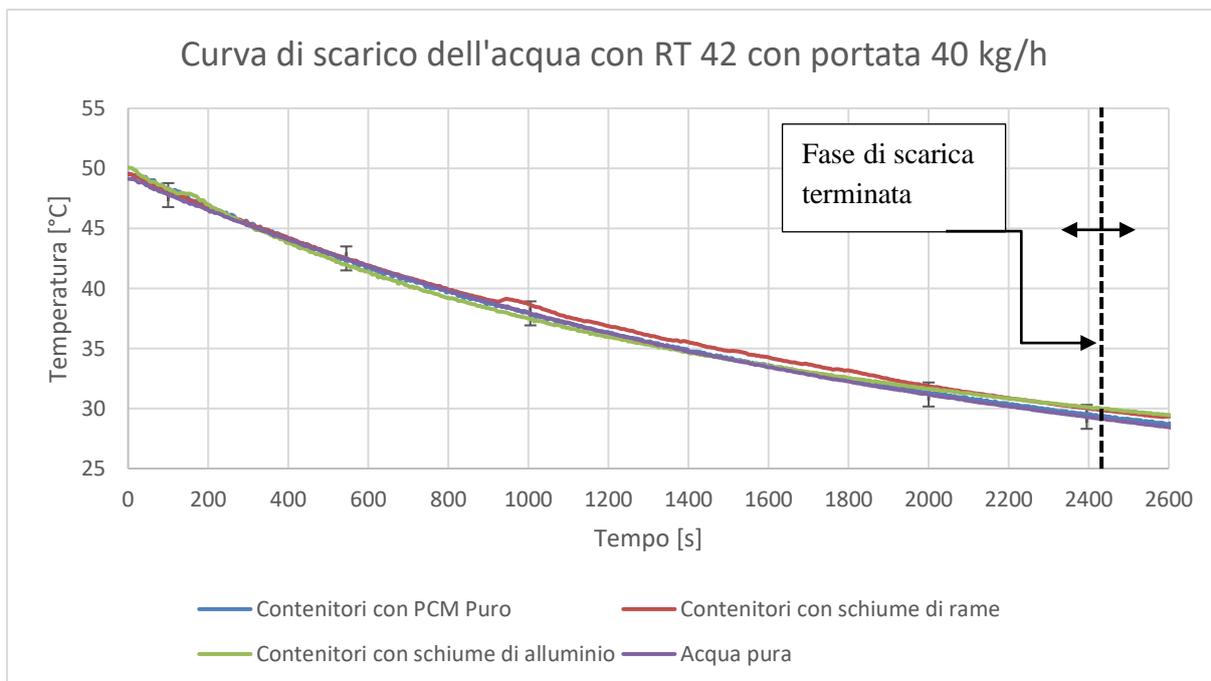


Figura 62. Curva di scarico dell'acqua per le prove con RT 35 con portata 40 kg/h.

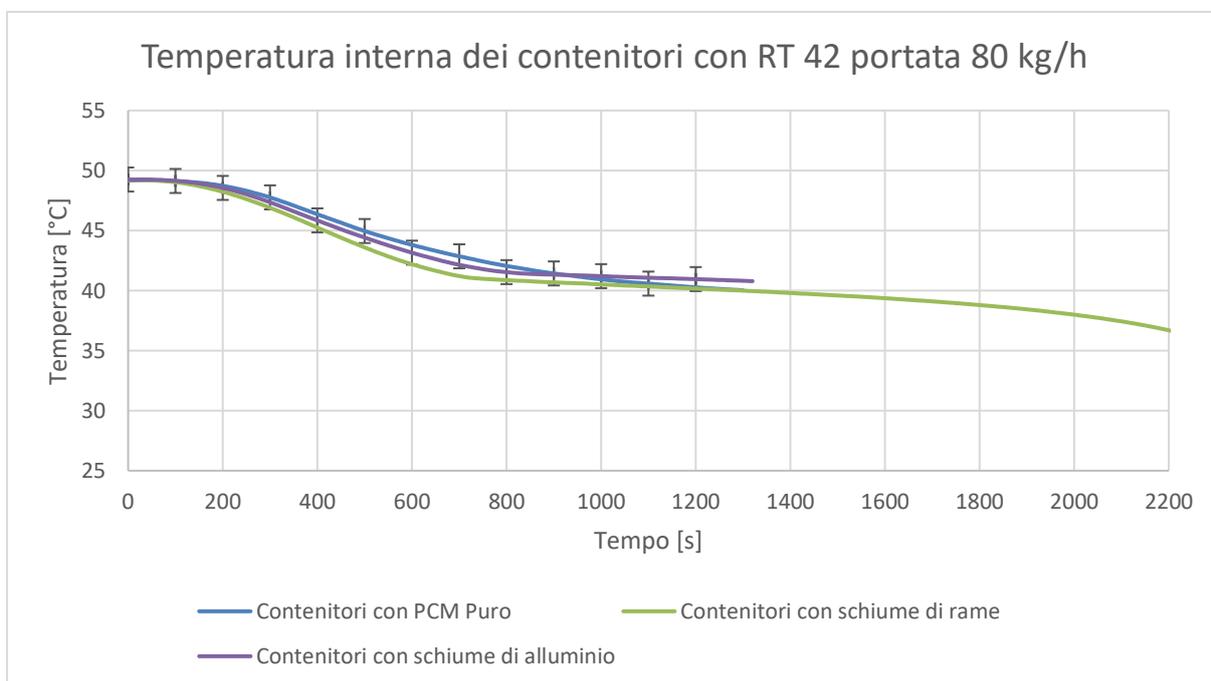


Figura 63. Temperatura interna dei contenitori nelle prove con RT 42 con portata 80 kg/h.

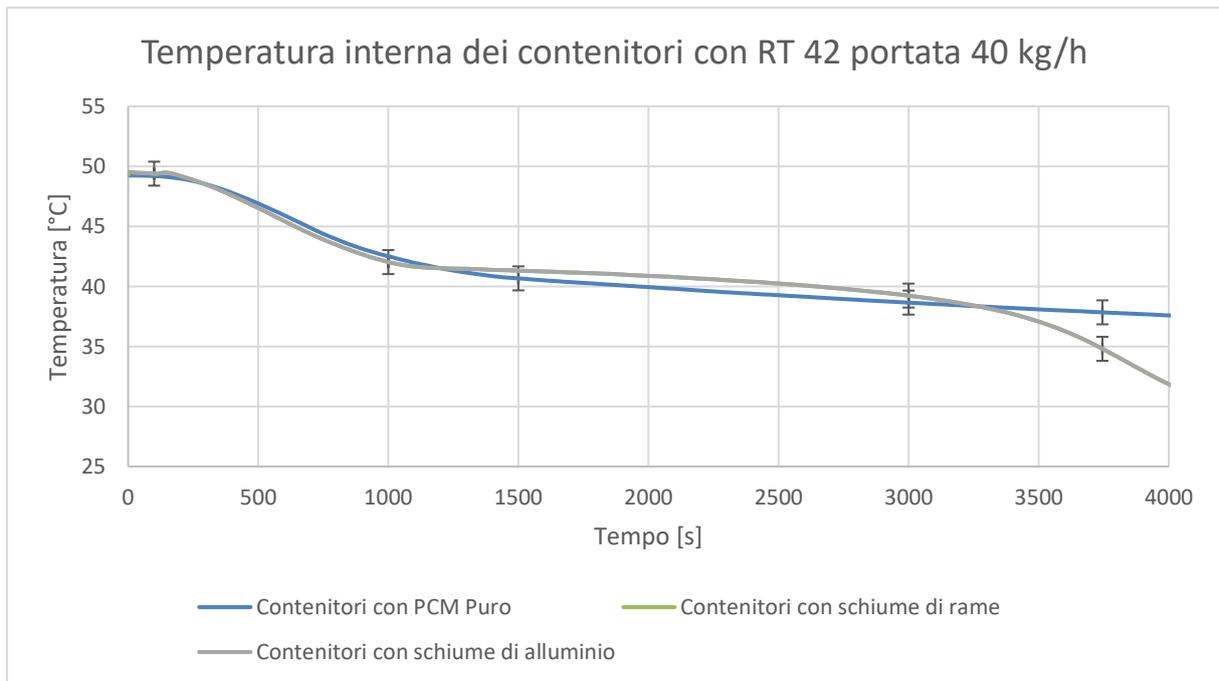


Figura 64. Temperatura interna dei contenitori nelle prove con RT 42 con portata 40 kg/h.

Si riporta di seguito un istogramma riepilogativo delle prove svolte in questo lavoro di tesi, non vi sono risultati aggiuntivi rispetto a quelli presentati precedentemente ma si vuole dare al lettore il quadro generale dei risultati delle prove svolte con portata pari a 80 kg/h, mostrati nell'istogramma di figura 65, e delle prove svolte con portata pari a 40 kg/h, mostrati nell'istogramma di figura 66. Le barre di errore e la sua entità saranno invece esposte nel dettaglio nella sezione successiva.

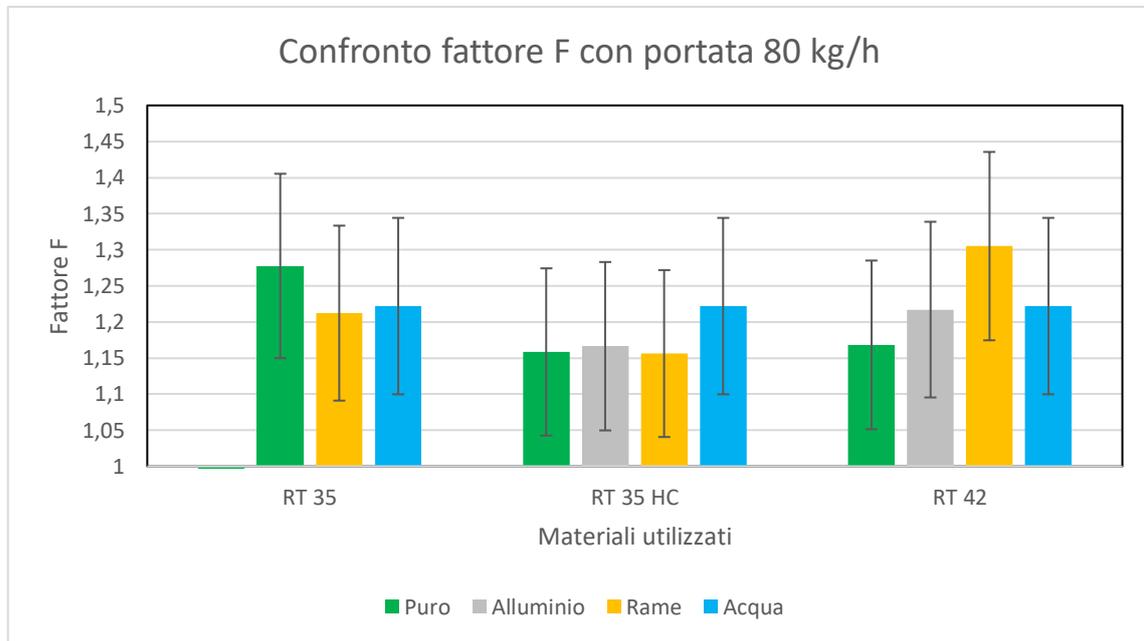


Figura 65. Confronto del fattore F per le prove con portata 80kg/h.

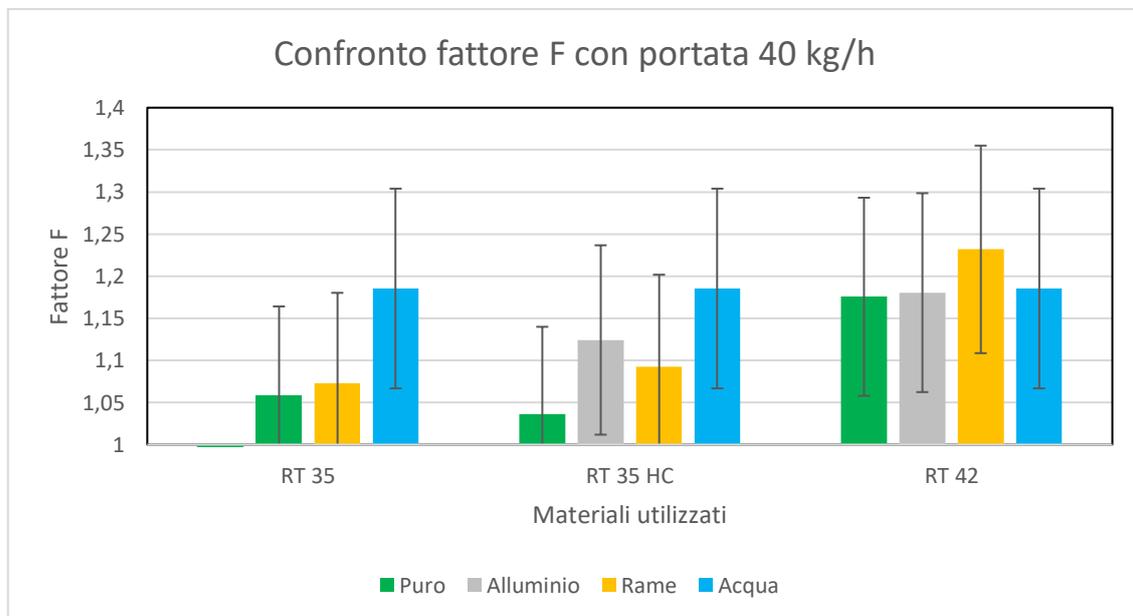


Figura 66. Confronto del fattore F per le prove con portata 40kg/h.

4.4.5 I costi dei materiali utilizzati

Si ritiene importante dedicare una breve sezione riguardo ai costi che sono stati sostenuti relativamente ai materiali a cambiamento di fase ed al contenimento in alluminio utilizzato. I PCM utilizzati sono venduti da Rubitherm[®], e il loro prezzo di mercato si aggira intorno agli 8 €/kg per PCM semplici, mentre un PCM ad alta capacità comporta un aumento di prezzo pari al 50%. Nel nostro caso il costo per contenitore del PCM utilizzato si aggira intorno ai 2 € per quanto riguarda le prove con RT 35 ed RT 42, mentre risulta essere di poco inferiore a 3 € per quanto riguarda le prove svolte con RT 35 HC. Inoltre, occorre aggiungere al costo dei PCM una spesa pari a 5€ per l'incapsulamento del materiale, nel nostro caso rappresentata da delle scatoline in alluminio IP67.

La voce di costi che ancora non è stata considerata è quella relativa all'impiego delle schiume metalliche, considerando che per ogni contenitore è necessario utilizzare 1,25 fogli 200x100x10 mm. Nel caso del rame i costi relativi all'acquisto delle schiume metalliche sono circa pari a 31,25 €, mentre, nel caso dell'alluminio, sono pari a circa 25 €. I costi delle schiume di rame non sono però soltanto relativi all'acquisto dei fogli da utilizzare ma anche alle ore di lavorazione della fresatrice a controllo numerico, il costo di un'ora di lavorazione si aggira intorno ai 30 € mentre il tempo totale necessario a produrre le schiume metalliche per un contenitore è pari a 1 ora.

Se si sommano tutti i costi appena conteggiati si può desumere che l'utilizzo di un contenitore di PCM testato nelle medesime condizioni esposte in questo lavoro di tesi abbia un costo pari a 70 € se si utilizzano contenitori con schiume in rame mentre, per le schiume in alluminio, il costo unitario per contenitore sarà pari a 65 €.

4.5 Gli svantaggi presenti nel setup sperimentale utilizzato

Il setup sperimentale appena presentato è senz'altro adatto all'inizio di un'attività sperimentale volta a testare le prestazioni dei PCM all'interno degli accumuli termici. Vi sono però all'interno dell'apparato sperimentale alcuni svantaggi che limitano di fatto le prestazioni del materiale a cambiamento di fase e che sono qui riassunte:

- Una non perfetta tenuta da parte dei contenitori di PCM dovuta sia al fatto che i contenitori non siano stati progettati ad hoc ma siano stati scelti tra quelli già presenti sul mercato sia al fatto che sono stati praticati dei fori sui coperchi per far sì di inserire all'interno dei contenitori termocoppie per la misura della temperatura.
- Una scelta del materiale a cambiamento di fase non ottimale in quanto sono presenti in commercio materiali a cambiamento di fase con temperature di transizione più vicine all'applicazione qui presentata rispetto a quelle qui utilizzate.
- Una percentuale in volume di materiale a cambiamento di fase rispetto al volume di acqua presente molto bassa, pari circa al 5%, si tenga presente che negli accumuli termici si impiega solitamente una percentuale in volume di PCM rispetto al volume d'acqua che varia dal 30% al 50%.
- Una massa dei contenitori molto ingombrante, essendo essi di alluminio, rispetto alle masse dei contenitori usualmente impiegati in applicazioni industriali.
- Una superficie di scambio per unità di volume, tra contenitore del materiale a cambiamento di fase fluido termovettore presente nell'accumulo termico, non ottimizzata per lo scambio termico.

Nonostante gli svantaggi appena elencati le prove con RT 42 e schiume di rame hanno dimostrato che un aumento delle prestazioni degli accumuli termici grazie ai PCM è possibile ed una progettazione mirata che punti a risolvere tutti o parte degli svantaggi appena presentati non può che migliorare ulteriormente le prestazioni dei materiali a cambiamento di fase.

4.6 Errori relativi alle misure

Nell'ambito di prove sperimentali una corretta valutazione dell'errore è di fondamentale importanza per capire quale sia l'incertezza legata ad ogni misura effettuata in modo da poter capire quale sia la banda di errore entro la quale possono variare i risultati ottenuti. L'errore dal quale una misura è affetta non è soltanto legato all'incertezza dello strumento che si utilizza ma anche ad errori casuali o aleatori che possono determinare oscillazioni attorno ad un valore definito "valore reale", per misure svolte in laboratorio il grado di incertezza media accettabile è considerato pari al 5%.

Il calcolo dell'incertezza relativo ad una data misura non è soltanto utile per capire se una prova svolta in laboratorio sia da considerare più o meno valida ma è soprattutto utile per capire quale può essere la capacità predittiva del modello analitico che deriverà dai risultati sperimentali ottenuti. Per quanto esposto, un campo di errore ristretto porta a modelli più precisi e con maggior capacità di prevedere quale possa essere l'andamento del fenomeno oggetto di indagine, così facendo il modello analitico elaborato sarà applicabile anche in situazioni diverse rispetto a quella studiata sperimentalmente. Al contrario, una banda di errore eccessivamente estesa può limitare fortemente la capacità di predire un andamento da parte del modello analitico elaborato.

4.6.1 Il calcolo dell'incertezza relativa al fattore F

Nel caso in esame l'unica misura che non abbia un'incertezza trascurabile è quella relativa alla temperatura, effettuata con termocoppie di tipo T, in quanto si è scelto di trascurare l'errore del misuratore di portata poiché lo strumento è ad alto grado di precisione e l'errore sul volume di acqua presente nell'accumulo. L'incertezza relativa alle termocoppie è legata sia al giunto freddo che all'errore di lettura del modulo NI 9213, è stata quindi calcolata la combinazione dei due valori di incertezza citati che risulta essere pari a $\pm 1^\circ\text{C}$, la quale risulta essere inferiore al valore del 5% desiderato per valori di temperatura compresi tra 30 e 50 °C.

La modalità con la quale stimare la variazione del fattore F relativa all'incertezza delle termocoppie prevede di calcolare il fattore F sia con il valore del tempo di scarica misurato che con il valore del tempo di scarica con una differenza di temperatura rispetto al momento di inizio del processo di scarica dell'accumulo pari a 19°C e 21°C. Una volta calcolati i due tempi di scarica si è proceduto a calcolare il rapporto tra la loro semidifferenza ed il valore del tempo di scarica considerato reale. Dal calcolo appena esposto è stata ricavata l'incertezza percentuale

relativa alla misura del fattore F mostrata in tabella 15 per le prove con portata pari a 80 kg/h ed in tabella 16 per le prove con portata pari a 40 kg/h.

Materiale Testato	Fattore F	Incertezza
RT 35 puro	1,20	± 11,6 %
RT 35 con schiume in rame	1,21	± 10,9 %
RT 35 HC puro	1,16	± 11,2 %
RT 35 HC con schiume in rame	1,11	± 10,3 %
RT 35 HC con schiume in alluminio	1,12	± 10,4 %
RT 42 puro	1,17	± 8,8 %
RT 42 con schiume in rame	1,31	± 12,2 %
RT 42 con schiume in alluminio	1,17	± 10,8 %
Acqua pura	1,22	± 9,6 %

Tabella 15. Incertezza relativa alle prove svolte con portata pari a 80 kg/h.

Materiale Testato	Fattore F	Incertezza
RT 35 puro	1,06	± 9,6 %
RT 35 con schiume in rame	1,07	± 10,3 %
RT 35 HC puro	1,04	± 9,7 %
RT 35 HC con schiume in rame	1,09	± 10,5 %
RT 35 HC con schiume in alluminio	1,12	± 9,1 %
RT 42 puro	1,18	± 10,1 %
RT 42 con schiume in rame	1,23	± 11,7 %
RT 42 con schiume in alluminio	1,18	± 12,2 %
Acqua pura	1,19	9,6 %

Tabella 26. Incertezza relativa alle prove svolte con portata pari a 40 kg/h.

Dai dati relativi all'incertezza appena mostrati è possibile ricavare un valore di incertezza media relativo al calcolo del fattore F che nel caso delle prove svolte con portata pari a 80 kg/h è pari al 10,6 % mentre per le prove svolte con portata pari a 40 kg/h è pari al 10,3 %.

4.7 Sviluppi futuri

Si ritiene opportuno inserire questa sezione per dare un'idea al lettore di quali saranno gli sviluppi futuri relativi a questo lavoro di tesi relativamente al progetto di ricerca CLIWAX, nell'ambito del quale è stato sviluppato anche questo stesso scritto. Sono stati elencati nelle sezioni precedenti i punti critici delle prove presentate, si propongono qui possibili soluzioni ad essi con particolare riferimento a:

- I nuovi materiali da testare;
- La percentuale di PCM rispetto al volume dell'acqua presente nell'accumulo;
- La miglior geometria dei contenitori, al fine di migliorare lo scambio termico;
- Un design ottimale al fine di evitare fuoriuscite di materiale a cambiamento di fase.

In aggiunta ai punti critici appena presentati, gli accumuli termici con materiali a cambiamento di fase devono anche prevedere un aumento del costo di impianto, pertanto sarà necessaria un'ottimizzazione dei costi impiantistici nel passaggio da un prototipo di accumulo ad un accumulo che invece può essere commercializzato.

4.7.1 I nuovi materiali da testare:

Sono presenti sul catalogo Rubitherm[®], alcuni materiali la cui scelta può aumentare le prestazioni dell'accumulo termico in quanto a più alta temperatura di transizione. Un materiale a cui far riferimento è RT 44 HC, un materiale ad alta capacità con temperatura di fusione molto vicina alla massima utilizzata per questa applicazione. Si riportano le specifiche tecniche di tale materiale, mostrate in tabella 17 ed il diagramma dell'entalpia parziale, mostrato in figura 67.

Materiale	RT 44 HC
Densità allo stato liquido [Kg/dm ³]	0,7 a 80°C
Densità allo stato solido [Kg/dm ³]	0,8 a 25°C
Calore latente di fusione comprensivo di scambio sensibile [kJ/kg]	250
Range di temperature all'interno del quale avviene il cambiamento di fase durante il riscaldamento [°C]	41-44
Range di temperature all'interno del quale avviene il cambiamento di fase durante il raffreddamento [°C]	44-40
Capacità termica specifica [kJ/kg*K]	2
Conducibilità termica [W/m*K]	0,2
Variazione di volume percentuale da liquido a solido	12,5%

Tabella 17. Caratteristiche termofisiche di RT44 HC. [20]

Dal diagramma mostrato in figura 67 si evince che il range di temperature nel quale viene rilasciato il calore latente è molto stretto con un'estensione di appena 3°C.

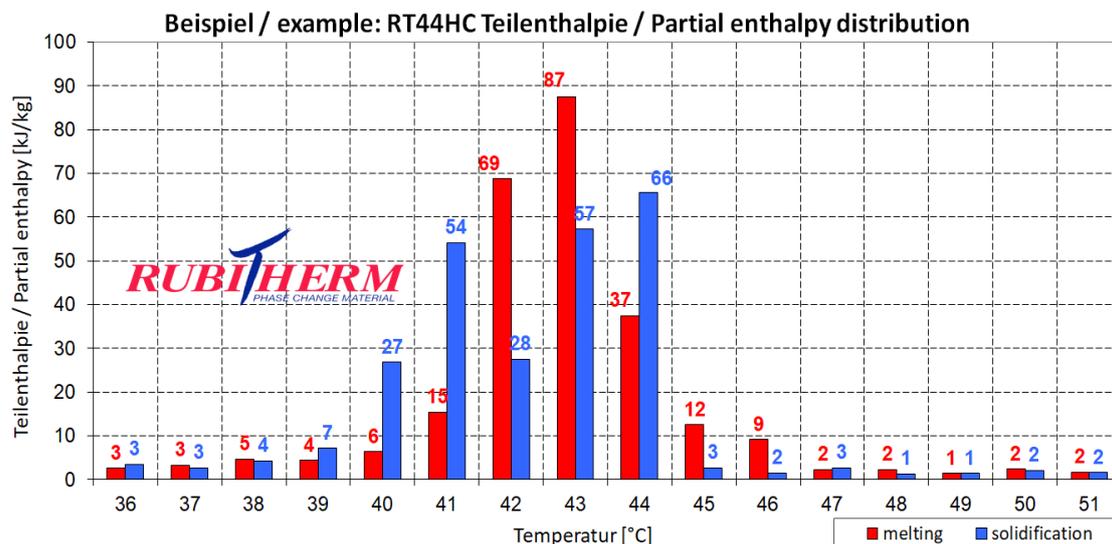


Figura 67. Diagramma dell'entalpia parziale per RT 44 HC. [20]

Si deve tenere conto, infine, che nel caso si decidesse di utilizzare RT 44 HC il costo del materiale risulterà maggiorato in quanto, come già accennato, i materiali ad alta capacità hanno un costo, indicativamente, pari al 50% in più rispetto ad un materiale non ad alta capacità.

4.7.2 La frazione di PCM rispetto all'acqua presente in accumulo in volume

Come già accennato in questo capitolo, il volume di PCM presente nell'accumulo è di molto inferiore in volume rispetto a quello presente negli accumuli commerciali. La bassa percentuale di materiale a cambiamento di fase all'interno dell'impianto prototipale descritto in questo lavoro di tesi è dovuta sia a difficoltà pratiche, dovute alla conformazione del bagno termostatico utilizzato, sia alla necessità di dover studiare l'andamento delle temperature all'interno dei contenitori. Nonostante la bassa quantità di materiale a cambiamento di fase presente nell'accumulo si è riusciti ad ottenere risultati soddisfacenti riguardo le prestazioni dell'accumulo stesso, ciò giustifica un avanzamento, all'interno del progetto CLIWAX, verso prototipi di scala commerciale in quanto una maggior percentuale di PCM all'interno dell'accumulo non potrà che avere effetti benefici sui tempi di scarica dell'acqua calda prodotta.

4.7.3 Il corretto design dei contenitori del materiale a cambiamento di fase

Nell'ambito di questo lavoro di tesi si è accennato più volte al fatto che la superficie di scambio dei contenitori di PCM non favorisse lo scambio termico, infatti, se non vi fosse la necessità di studiare la temperatura all'interno di ogni contenitore come nel nostro caso, sarebbero presenti in commercio numerosi contenitori con un profilo volto a massimizzare la superficie di scambio. Tale profilo dovrebbe essere di forma allungata con superficie ondulata oppure a piastre come la soluzione proposta da HeaStixx[®] mostrata in figura 68. Tale configurazione, non avendo aperture, risolverebbe anche i problemi relativi alla tenuta del contenimento non avendo aperture. Questo consentirebbe di aumentare ancora la massa di PCM all'interno di ogni contenitore in quanto non ci sarebbe bisogno del cuscinetto d'aria di cui necessitavano i contenitori utilizzati in questo lavoro di tesi.



Figura 68. Contenimento per PCM prodotto da HeatStixx[®].

4.7.4. *Scale up* dell'apparato sperimentale

Come già accennato nelle sezioni precedenti, il fatto di aver a che fare con apparati su scala ridotta fa sì che l'errore dal quale i sistemi di misura sono affetti abbia una ricaduta importante sui risultati finali ottenuti. Ovviamente in base alla disponibilità economica dei vari laboratori è sempre possibile acquistare sistemi di misura più precisi ma il fattore che penalizza maggiormente le misure è la scala del sistema stesso. Infatti, operare su sistemi che abbiano una scala commerciale, per esempio accumuli termici con volume pari a 500 l o 1000 l ridurrebbe in modo netto l'importanza dell'errore sui risultati complessivi in quanto i tempi di scarica sarebbero di vari ordini di grandezza superiori rispetto a quelli attuali.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono stati studiati i sistemi ad accumulo termico, con particolare riferimento agli impianti per la produzione di energia più moderni costituiti da impianti a pompa di calore e impianti che utilizzano energie rinnovabili. Dopo i primi due capitoli introduttivi, riguardanti rispettivamente le caratteristiche dei PCM e le applicazioni degli accumuli termici nell'ambito dei sistemi per la produzione di energia termica, si è passati alla descrizione dell'apparato sperimentale utilizzato per portare a termine le prove svolte in laboratorio e, infine, alla presentazione dei risultati che le prove svolte in laboratorio sono state in grado di produrre.

Le prove descritte sono state svolte nell'ambito del progetto di ricerca CLIWAX che mira a caratterizzare i materiali a cambiamento di fase ed a comprendere quale contributo essi possano apportare in varie applicazioni industriali le quali, nel nostro caso, fanno uso di serbatoi per lo stoccaggio di energia termica. Tra tutti i materiali a cambiamento di fase presenti in commercio sono state testate le paraffine, particolari PCM organici dal costo contenuto che possono essere sfruttati in accumuli termici montati in impianti per uso civile ed industriale.

La stima delle prestazioni dell'accumulo termico utilizzato è stata effettuata elaborando un modello teorico che ha portato alla definizione di un fattore F funzione: della portata in massa, del tempo di scarica, del volume e della densità dell'acqua presente nell'accumulo. Il calcolo del fattore F per le prove effettuate ha rivelato che le prove non sempre hanno fornito risultati soddisfacenti; in particolare questo è accaduto nei casi in cui la temperatura di transizione liquido-solido del materiale a cambiamento di fase fosse lontana dalla temperatura massima dell'accumulo. Infatti, gli unici due fattori F che hanno dimostrato di essere superiori alle prove con sola acqua sono relativi al caso di RT 42 con schiume di rame. Tale risultato dimostra anche l'importanza, già evidenziata dalla letteratura scientifica, di dispositivi in grado di incrementare la conducibilità termica del materiale a cambiamento di fase. I risultati positivi ottenuti sono:

- Un fattore F pari a 1,31 per la prova con portata d'acqua pari ad 80 kg/h, contro un fattore F dell'accumulo con sola acqua pura pari a 1,22.
- Un fattore F pari a 1,23 per la prova con portata d'acqua pari ad 80 kg/h, contro un fattore F dell'accumulo con sola acqua pura pari a 1,19.

Nel presentare i risultati ottenuti sono state poste in risalto le caratteristiche tecniche dei PCM principali, delle quali il progettista deve tenere conto quando valuta quali materiali a cambiamento di fase utilizzare. Le scelte progettuali legate ai PCM sono strettamente legate, come mostrato dai risultati ottenuti, sia alle caratteristiche tecniche del materiale puro sia alla presenza o meno di schiume metalliche, dispositivi di fondamentale importanza per l'aumento della conducibilità termica dei materiali a cambiamento di fase. In merito all'utilizzo di schiume metalliche si è constatato che, pur avendo rame ed alluminio valori molto differenti di conducibilità, non vi è una differenza apprezzabile tra l'utilizzo di un materiale metallico rispetto ad un altro, come non vi è una grande variazione sul prezzo al quale le diverse schiume metalliche sono disponibili sul mercato. I fattori ritenuti utili per la scelta del PCM da adottare saranno poi presi in considerazione per valutare i futuri sviluppi del progetto di ricerca CLIWAX.

Gli sviluppi futuri che deriveranno da questo lavoro di tesi tenderanno di simulare sistemi di accumulo sempre più simili a quelli presenti in commercio, pertanto sono stati individuati alla fine di questo lavoro di tesi alcuni aspetti sui quali si ritiene sia necessario effettuare ulteriori studi. Gli sforzi in questo ambito saranno presumibilmente volti a:

- Testare materiali più performanti quali, ad esempio, RT 44 HC;
- Migliorare il design dei contenitori;
- Aumentare la scala dell'accumulo termico e dell'apparato sperimentale in genere;
- Ottimizzare i costi di impianto.

L'ultima voce citata avrà un ruolo di rilievo nel ridurre drasticamente il grado di incertezza che accompagna i risultati delle prove qui presentate e che è in larga parte imputabile alla piccola scala dell'apparato testato. Oltre ad avere prove con minor incertezza un impianto su scala più ampia risponde anche alle esigenze del mercato in termini sia di volume di stoccaggio di acqua tecnica sia in termini di volume di acqua tecnica che è possibile produrre.

Bibliografia

- [1] Fleischer, Amy S.” *Thermal energy storage using phase change materials: fundamentals and applications*. Springer, 2015.
- [2] Michelin, Rino A., and Andrea Munari. *Fondamenti di chimica*. Cedam, 2011.
- [3] Enciclopedia degli idrocarburi- Treccani.
- [4] R. Montanari- “Studio dei principali parametri di schiumatura per schiume di alluminio e supporto alla progettazione di un impianto pilota di schiumatura”- *Report Rds 2011/201- Enea*
- [5] Ehid R, Weinstein RD, Fleischer AS (2012) “*The shape stabilization of paraffin phase change material to reduce graphite nanofibers settling during the phase change process*”. *Energy Convers Manag* 57:60–67
- [6] Paolo Principi, Roberto Fioretti. “Realizzazione di strutture multistrato contenenti Materiali a Cambiamento di Fase (PCM) per la realizzazione di celle frigorifere.” *Report Rds 2013/101*
- [7] Caleffi s.p.a. Il dimensionamento degli impianti idrosanitari
- [8] Cunha, Burke A., Almudena Burillo, and Emilio Bouza. "Legionnaires' disease." *The Lancet* 387.10016 (2016): 376-385.
- [9] Caleffi s.p.a. Produzione di acqua calda ad accumulo – il pericolo della legionella
- [10] Hirmiz, R., et al. "Performance of heat pump integrated phase change material thermal storage for electric load shifting in building demand side management. " *Energy and Buildings*”190 (2019): 103-118.
- [11] Pardiñas, Ángel Á., et al. "State-of-the-art for the use of phase-change materials in tanks coupled with heat pumps." *Energy and Buildings*” 140 (2017): 28-41.
- [12] Gu, Zhaolin, Hongjuan Liu, and Yun Li. "Thermal energy recovery of air conditioning system—heat recovery system calculation and phase change materials development." *Applied Thermal Engineering*” 24.17-18 (2004): 2511-2526.
- [13] Long, Jian-You, and Dong-Sheng Zhu. "Numerical and experimental study on heat pump water heater with PCM for thermal storage. " *Energy and Buildings* ”40.4 (2008): 666-672.
- [14] Wu, Jianghong, et al. "Transient behavior and dynamic performance of cascade heat pump water heater with thermal storage system. " *Applied Energy*” 91.1 (2012): 187-196.

- [15] M. Hoseini Rahdar, A. Emamzadeh, A. Ataei, A comparative study on PCM and ice thermal energy storage tank for air-conditioning systems in office buildings, *Appl. Therm. Eng.* 96 (2016) 391–399.
- [16] Fuxin, Niu, et al. "A novel triple-sleeve energy storage exchanger and its application in an environmental control system." *Applied thermal engineering* 54.1 (2013): 1-6.
- [17] Minglu, Qu, et al. "Improved indoor thermal comfort during defrost with a novel reverse-cycle defrosting method for air source heat pumps." *Building and Environment* 45.11 (2010): 2354-2361.
- [18] Wenju, Hu, et al. "An experimental study on the operating performance of a novel reverse-cycle hot gas defrosting method for air source heat pumps." *Applied Thermal Engineering* 31.2-3 (2011): 363-369.
- [19] <https://www.recemat.nl/specifications/>.
- [20] <https://www.rubitherm.eu/en/index.php/productcategory/organische-pcm-rt>.