

**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

**ANALISI SPERIMENTALE DEL COMPORTAMENTO  
DELLE PARAFFINE NEGLI ACCUMULI TERMICI**

CANDIDATA:  
Giulia Ghini

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

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

Anno Accademico 2019/20

Sessione III

# Indice

<b>Introduzione</b>	1
<b>1 I materiali a cambiamento di fase: caratteristiche e applicazioni</b>	<b>3</b>
1.1 Proprietà dei PCM	4
1.2 Classificazione dei PCM	7
1.2.1 I PCM organici	7
1.2.2 I PCM inorganici	10
1.3 Problemi di progettazione	15
1.3.1 Contenimento del PCM	15
1.3.2 Miglioramento della conducibilità termica	20
1.4 Applicazioni di accumulo di energia	24
1.4.1 Sistemi a energia solare	25
1.4.2 Modelli di scambiatori di calore	28
1.4.3 Materiali da costruzione	29
1.4.4 Pompe di calore	30
<b>2 Gli accumuli termici: stato dell'arte e utilizzo dei PCM</b>	<b>33</b>
2.1 Classificazione e caratteristiche dei sistemi di stoccaggio	33
2.1.1 Sistemi di accumulo a calore sensibile	36
2.1.2 Accumulo di calore latente	38
2.2 Configurazioni commerciali di LHTES	39
<b>3 La conduzione termica in regime variabile</b>	<b>45</b>
3.1 Sistemi a parametri concentrati	45
3.2 Conduzione termica monodimensionale in regime variabile	49
3.2.1 La soluzione esatta di un problema monodimensionale di con-	
duzione in regime variabile	52
3.2.2 La soluzione analitica approssimata e grafica di un problema	
monodimensionale di conduzione in regime variabile	54
3.3 Conduzione termica in regime variabile nei solido semi-infiniti	58
3.4 Conduzione termica in regime variabile per sistemi multidimensionali	62

<b>4</b>	<b>Set up sperimentale ed errori legati alle misure</b>	<b>63</b>
4.1	Materiali e apparecchiature	63
4.1.1	PCM Rubitherm	63
4.1.2	Schiуме metalliche	67
4.1.3	Scatoline	68
4.1.4	Bagni termostatici	69
4.1.5	Termocoppie di tipo T	69
4.1.6	LabVIEW e dispositivo DAQ	71
4.1.7	Generatore DC	73
4.1.8	Voltmetro e amperometro	73
4.1.9	Arduino	74
4.2	Schema generale del set up sperimentale	75
4.2.1	Test di raffreddamento	75
4.2.2	Test di invecchiamento	76
4.3	L'analisi dell'errore	77
4.3.1	Errore sulla misura della massa	78
4.3.2	Propagazione degli errori	78
4.3.3	Errore sul calcolo della superficie	79
4.3.4	Errore sulla misura della temperatura	80
4.3.5	Errore sul calcolo di $h$	80
4.3.6	Errore sul calcolo del $C_p$	81
4.3.7	Errore sul calcolo del numero di Biot	83
<b>5</b>	<b>Risultati sperimentali</b>	<b>84</b>
5.1	Test di raffreddamento	84
5.1.1	Test di raffreddamento acqua distillata	86
5.1.2	Test di raffreddamento RT 35	87
5.1.3	Test di raffreddamento RT 35 HC	89
5.1.4	Test di raffreddamento RT 42	91
5.1.5	Calcolo del numero di Biot	94
5.1.6	Conclusioni sui risultati ottenuti nei test di raffreddamento	94
5.2	Test di invecchiamento	95
5.2.1	Test di invecchiamento RT 35	95
5.2.2	Test di invecchiamento RT 35 HC	96
5.2.3	Conclusioni sui risultati ottenuti nei test di invecchiamento	97
	<b>Conclusioni</b>	<b>99</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>101</b>

# Elenco delle tabelle

2.1	Alcune caratteristiche dei sistemi TES [38].	34
2.2	Grandezze relative alle Ball ICE [41].	44
4.1	Proprietà RT 35.	64
4.2	Proprietà RT 35 HC.	65
4.3	Proprietà RT 42.	66
4.4	Caratteristiche morfologiche delle schiume di rame.	68
5.1	Dati di input e risultati test di raffreddamento dell'acqua.	87
5.2	Risultati delle prove effettuate sull'RT 35.	88
5.3	Risultati delle prove effettuate sull'RT 35 HC.	91
5.4	Risultati delle prove effettuate sull'RT 42.	93

# Elenco delle figure

1.1	Grafico energia - temperatura di un processo di riscaldamento [2]. . . . .	4
1.2	Criteri di selezione dei PCM [4]. . . . .	6
1.3	PCM organici di paraffina [8]. . . . .	8
1.4	Proprietà termiche di alcune comuni paraffine [2]. . . . .	9
1.5	Proprietà termiche di alcuni acidi grassi [2]. . . . .	10
1.6	Proprietà termiche di alcuni idrati salini [2]. . . . .	12
1.7	Proprietà termiche dei materiali metallici [2]. . . . .	14
1.8	Microincapsulamento [17]. . . . .	19
1.9	Immagine SEM di una schiuma di alluminio [21]. . . . .	22
1.10	Campo solare con specchi concentratori parabolic trough [29]. . . . .	26
1.11	Schema di impianto solare domestico con accumulo termico [2]. . . . .	28
1.12	Scambiatore di calore a fascio tubiero con PCM [2]. . . . .	29
2.1	Metodi di accumulo di calore: (a) sensibile; (b) latente; (c) termochi- mico [38]. . . . .	36
2.2	Esempio di serbatoio di accumulo stratificato [39]. . . . .	37
2.3	Stadi coinvolti nello sviluppo di un sistema LHTES [9]. . . . .	39
2.4	Design di incapsulamenti di PCM: heatStixx a sx e heatSel a dx [40]. . . . .	40
2.5	Entalpia e temperatura di fusione dei PCM della kraftBoxx [40]. . . . .	41
2.6	Serbatoi di accumulo termico con PCM incapsulati: a due zone (sx) e combinato (dx) [40]. . . . .	41
2.7	Curva di carica di un serbatoio di accumulo con heatStixx 58 [40]. . . . .	42
2.8	Curva di scarica di un serbatoio di accumulo con heatStixx 58 [40]. . . . .	42
2.9	Tipica curva giornaliera di domanda e generazione di potenza termica [40]. . . . .	43
2.10	Tipica curva giornaliera di domanda e generazione di potenza termica [41]. . . . .	44
3.1	Andamento della temperatura in un solido al variare del reciproco $b$ della costante di tempo [42]. . . . .	47
3.2	(a) Un'ampia parete piana; (b) Un lungo cilindro; (c) Una sfera [42]. . . . .	49
3.3	Profilo di temperatura di una parete piana durante lo scambio termico con l'ambiente per $T_i > T_\infty$ [42]. . . . .	50

3.4	Soluzione ed equazione caratteristica per i problemi di conduzione monodimensionale in regime variabile di una parete piana, un lungo cilindro e una sfera [42]. . . . .	54
3.5	Temperatura variabile e diagrammi di scambio termico per una parete piana di spessore $2L$ inizialmente a una temperatura uniforme $T_i$ soggetta a convezione da entrambi i lati verso un ambiente a temperatura $T_\infty$ e con coefficiente convettivo $h$ . [42]. . . . .	56
3.6	Schema di un corpo solido semi-infinito [42]. . . . .	58
3.7	Complemento della funzione degli errori [42]. . . . .	60
3.8	Variazione della temperatura con la posizione e il tempo in un solido semi-infinito soggetto a convezione [42]. . . . .	61
4.1	Distribuzione dell'entalpia tra $26^\circ\text{C}$ e $41^\circ\text{C}$ dell'RT 35 [8]. . . . .	64
4.2	Distribuzione dell'entalpia tra $27^\circ\text{C}$ e $42^\circ\text{C}$ dell'RT 35 HC [8]. . . . .	65
4.3	Distribuzione dell'entalpia tra $34^\circ\text{C}$ e $49^\circ\text{C}$ dell'RT 42 [8]. . . . .	66
4.4	Schiume di rame. . . . .	67
4.5	Scatolina di alluminio. . . . .	68
4.6	Bagno termostatico Julabo a sx e refrigerante Techne a dx. . . . .	69
4.7	Schema di funzionamento di una termocoppia [46]. . . . .	70
4.8	Dispositivo DAQ NI-9213 della National Instrument [47]. . . . .	71
4.9	Schermata labVIEW con diagramma di funzionamento a blocchi. . . . .	72
4.10	Schermata di acquisizione labVIEW. . . . .	73
4.11	Voltmetro e amperometro analogici utilizzati nei test di invecchiamento dei PCM. . . . .	74
4.12	Arduino e estratto del codice. . . . .	75
4.13	Set up sperimentale dei test di raffreddamento. . . . .	76
4.14	Set up sperimentale dei test di invecchiamento. . . . .	77
4.15	Bilancia digitale . . . . .	78
4.16	Calibro digitale . . . . .	80
5.1	Geometria e mesh 3D del case esperimento Jimmi. . . . .	85
5.2	Curva di raffreddamento acqua distillata. . . . .	86
5.3	Curva di raffreddamento RT 35. . . . .	87
5.4	Confronto dei valori di calore specifico ottenuti nelle 6 prove con il valore delle simulazioni numeriche e del datasheet per l'RT 35. . . . .	89
5.5	Curva di raffreddamento RT 35 HC. . . . .	90
5.6	Confronto dei valori di calore specifico ottenuti nelle 6 prove con il valore delle simulazioni numeriche e del datasheet per l'RT 35 HC. . . . .	91
5.7	Curva di raffreddamento RT 42. . . . .	92
5.8	Confronto dei valori di calore specifico ottenuti nelle 6 prove con il valore del datasheet per l'RT 42. . . . .	93
5.9	Confronto tra RT 35 invecchiato con 250 cicli di carica e scarica e non invecchiato. . . . .	96

5.10 Confronto tra RT 35 HC invecchiato con 250 cicli di carica e scarica	
e non invecchiato. . . . .	97

# Introduzione

L'accumulo di energia termica (*Thermal Energy Storage*) è una tecnologia che permette di immagazzinare energia per poterla utilizzare in un secondo momento, fondamentale quando la produzione e la richiesta di energia sono disaccoppiate.

I sistemi di accumulo di energia termica latente sono tecnologie innovative, che utilizzano materiali a cambiamento di fase (PCM). I PCM hanno elevate densità di accumulo di energia termica, perché rilasciano o assorbono energia durante il cambiamento di fase e quindi a temperatura quasi costante, il che li rende molto interessanti per le applicazioni TES. Tuttavia, mostrano anche degli svantaggi e dei limiti. Un esempio è la bassa conducibilità termica, che determina una elevata resistenza al flusso di calore all'interno del materiale. Inoltre, alcune proprietà e comportamenti dei materiali a cambiamento di fase sono ancora incerti.

Questa tesi è stata svolta nell'ambito di ricerca del progetto CLIWAX [1], dedicato a dimostrare l'efficacia dell'impiego di PCM nell'harvesting energetico condotto con pompe di calore per la climatizzazione civile.

In primo luogo saranno descritti i materiali a cambiamento di fase, le loro proprietà, le tipologie, e tutti i problemi che possono incorrere nella progettazione di sistemi di accumulo latente a PCM. Questi ultimi possono essere utilizzati in innumerevoli applicazioni, tra cui gli impianti a energia solare, gli scambiatori di calore o accoppiati a pompe di calore.

Successivamente saranno presentate le caratteristiche di un serbatoio termico e le modalità di accumulo di energia termica sensibile e latente. In commercio sono già presenti alcuni prodotti relativi allo stoccaggio latente, come varie tipologie di PCM incapsulati.

Lo studio sperimentale, eseguito all'interno del progetto, prevede il raffreddamento di alcune paraffine in un bagno refrigerante, poste all'interno di un contenimento in alluminio. Le schiume di rame sono state utilizzate per implementare la conducibilità termica del corpo sottoposto a raffreddamento. Il fenomeno che governa il processo è la conduzione termica in regime variabile, il cui meccanismo è stato presentato nel dettaglio. In particolare, l'analisi dei dati raccolti sperimentalmente è stata fatta approssimando il sistema a parametri concentrati, ovvero considerando la temperatura uniforme all'interno del solido.

Inoltre, il comportamento di alcune paraffine è stato studiato dopo che esse sono state sottoposte a ripetuti cicli di riscaldamento e raffreddamento, e i risultati ottenuti saranno presentati confrontandoli con quelli relativi ai PCM non invecchiati.

Gli obiettivi di questa tesi prevedono:

- l'acquisizione di una conoscenza del comportamento termico dei PCM di paraffina durante il raffreddamento, ovvero il rilascio di energia;
- l'ottenimento di risultati coerenti e quindi test sperimentali ripetibili di scarica dei PCM;
- la verifica delle proprietà termiche, in particolare del calore specifico della fase solida riportato sul datasheet del produttore;
- il confronto con le simulazioni numeriche riferite all'esperimento Jimmi, svolto nello stesso laboratorio;
- il confronto del comportamento termico tra le paraffine nuove e le paraffine invecchiate con 250 cicli di carica e scarica.

# Capitolo 1

## I materiali a cambiamento di fase: caratteristiche e applicazioni

I materiali a cambiamento di fase (*Phase Change Materials*) sono materiali che subiscono la trasformazione di fase solido-liquido, più comunemente nota come ciclo di fusione-solidificazione, a una temperatura all'interno dell'intervallo operativo di un'applicazione termica selezionata.

Durante il cambiamento di fase da solido a liquido, il materiale assorbe energia dall'ambiente circostante pur rimanendo ad una temperatura costante. L'energia che viene assorbita dal materiale aumenta l'energia degli atomi o molecole che lo compongono, incrementando il loro stato vibratorio. Alla temperatura di fusione i legami atomici si allentano e il materiale passa da solido a liquido.

La solidificazione è il processo opposto, durante il quale il materiale trasferisce energia all'ambiente circostante, gli atomi o le molecole perdono energia e si ordinano nella loro fase solida.

L'energia che viene assorbita o rilasciata durante il ciclo di fusione-solidificazione è nota come calore latente di fusione, e si distingue dal calore latente di vaporizzazione, il quale invece caratterizza il cambiamento di fase da liquido a gas. Il calore latente è quindi il calore che viene assorbito da un materiale senza che il materiale stesso aumenti di temperatura.

Il calore sensibile, a differenza del calore latente, è invece l'energia assorbita o rilasciata che si traduce in una variazione di temperatura del materiale.

Ad esempio, un processo di riscaldamento continuo può iniziare con un solido sottoraffreddato, che viene riscaldato fino al raggiungimento del punto di fusione attraverso un riscaldamento sensibile e, continuando il processo di riscaldamento, il solido cambia di fase grazie al calore latente di fusione. Il calore sensibile fa aumentare la sua temperatura fino al punto di ebollizione. Una volta raggiunta l'ebollizione, il liquido si trasforma in vapore grazie al calore latente di vaporizzazione fino al

completamento del processo di passaggio di fase. Un eventuale riscaldamento aggiuntivo sarà sotto forma di calore sensibile che agisce per surriscaldare il vapore. Un generico processo di riscaldamento è rappresentato nel grafico in figura 1.1.

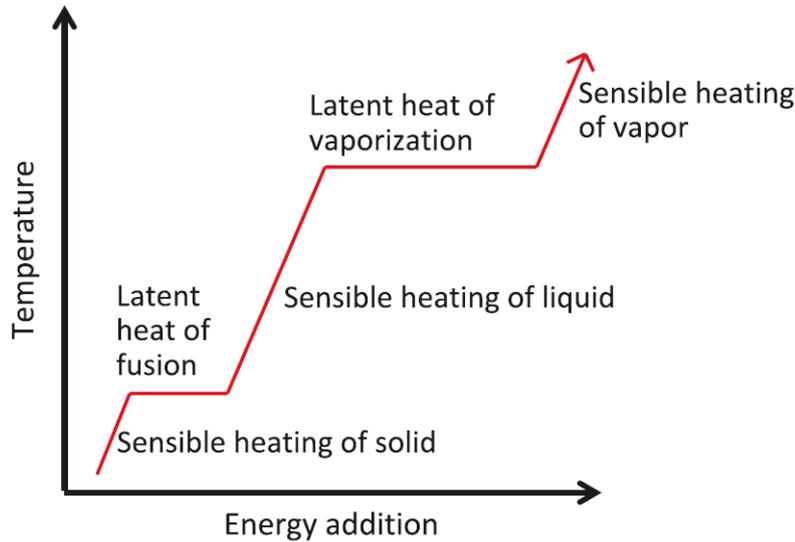


Figura 1.1. Grafico energia - temperatura di un processo di riscaldamento [2].

I PCM vengono utilizzati per sfruttare il loro calore latente di fusione, nonostante il calore latente di vaporizzazione sia più elevato, in quanto il processo di ebollizione/condensazione assorbe e rilascia più energia. Questo perché nel passaggio tra la fase liquida e la fase gas, la variazione di densità è troppo elevata per poter sfruttare il processo in modo vantaggioso nelle applicazioni esaminate.

Il calore latente di fusione è una grandezza espressa in J/g o kJ/kg. La quantità di energia assorbita durante il processo di fusione dipende unicamente dalla massa del materiale in questione, mentre la velocità del cambiamento di fase dipende dalle condizioni operative, quali il flusso di calore applicato e la differenza di temperatura tra il materiale e la fonte di calore.

## 1.1 Proprietà dei PCM

Esistono diverse tipologie disponibili di PCM e, per poter scegliere il materiale più adatto all'impiego come accumulo di calore latente, è necessario considerarne le proprietà termodinamiche, fisiche, cinetiche e chimiche. Inoltre devono essere presi in considerazione il fattore economico e la disponibilità del materiale.

Innanzitutto, il punto di fusione è la proprietà di primaria considerazione nella scelta di un materiale. Il punto di fusione del PCM deve essere sia al di sotto della

temperatura della fonte di calore che al di sopra delle condizioni ambientali a cui sarà esposto il dispositivo. Certamente, non servirebbe scegliere un materiale che sarà già in fase liquida prima di assorbire calore dalla fonte voluta.

Per i sistemi progettati preferenzialmente per la gestione termica - in cui l'energia che è rilasciata viene assorbita nel PCM per evitare il surriscaldamento altrove nel sistema (mantenimento di un punto operativo specifico) - si preferisce scegliere un PCM avente il punto di fusione il più alto possibile al di sotto del punto di controllo termico. Il vantaggio dell'utilizzo di un materiale ad alto punto di fusione in queste situazioni è un tempo di fusione più lungo e quindi un ciclo di lavoro di gestione termica più efficace prima che il PCM sia completamente fuso. I sistemi con un punto di fusione più alto dissipano più calore nell'ambiente e contemporaneamente fonderanno, a causa della maggiore differenza di temperatura tra il sistema e l'ambiente, prolungando così il tempo di fusione. È stato dimostrato [3] che considerando due PCM con calori latenti simili ma temperature di fusione rispettivamente di  $36^{\circ}\text{C}$  e  $44^{\circ}\text{C}$ , l'estensione del tempo di fusione transitorio tra il primo materiale e il secondo è del 50%.

Il secondo criterio più importante è il calore latente di fusione del materiale. Il calore latente è la misura della quantità di energia può essere immagazzinata in una specifica massa di materiale durante la fusione e rilasciata durante la solidificazione, espressa in kJ/kg. Maggiore è il calore latente di fusione, maggiore è l'efficienza energetica del sistema e minore è la massa di materiale che può essere utilizzata, riducendo al minimo le dimensioni del sistema. Si desidera selezionare il materiale con il più alto calore latente di fusione con una temperatura di fusione nell'intervallo di applicazione del sistema considerato.

I materiali con un elevato calore latente di fusione tendono ad avere anche un calore specifico relativamente elevato. Il calore specifico si riferisce alla quantità di energia necessaria per aumentare un kg di massa del materiale di un kelvin ed è espresso in unità di J/kgK. Per le applicazioni di accumulo di energia, avere un calore specifico elevato è tanto vantaggioso quanto avere un calore latente di fusione elevato perché una quantità significativa di energia può essere immagazzinata sia durante la fase di riscaldamento sensibile che durante la fase di riscaldamento latente.

Per quanto riguarda le proprietà fisiche, è desiderabile un materiale ad alta densità per consentire una dimensione limitata del volume di stoccaggio. Molti PCM mostrano una densità diversa tra la fase solida e quella liquida, che nella maggior parte dei casi porta alla formazione di un cono di ritiro durante la solidificazione. Questa differenza di densità deve essere considerata nella progettazione di qualsiasi struttura di contenimento. Inoltre, è preferibile una bassa tensione di vapore alle temperature di esercizio per ridurre al minimo il problema del contenimento.

È auspicabile che il PCM abbia un'elevata conduttività termica per poter immagazzinare o rilasciare il calore latente in breve tempo, cioè con sufficiente potenza termica o frigorifera, sebbene sia difficile trovare materiali che abbiano sia un elevato

calore latente e specifico che un'elevata conduttività termica. Nella maggior parte dei casi, il desiderio di immagazzinare più energia (alto calore latente) vince sulla necessità di un'elevata conduttività termica semplicemente a causa della natura delle applicazioni. I metodi per affrontare la bassa conduttività termica della maggior parte dei PCM saranno discussi nella sezione [1.3.2](#).

Il materiale deve poi mostrare stabilità, sia chimicamente che fisicamente, su cicli termici ripetuti con cicli di fusione/congelamento ripetibili e costanti. La compatibilità del materiale selezionato con l'involucro e altri materiali è un altro fattore fondamentale, in quanto alcuni PCM tendono ad essere corrosivi e/o chimicamente incompatibili. È inoltre preferibile che il PCM sia sicuro per l'ambiente, non infiammabile e non tossico.

Per garantire che la fusione e la solidificazione possano procedere in un intervallo di temperatura ristretto, è necessario che il materiale abbia un minimo effetto di sottoraffreddamento. Il sottoraffreddamento, chiamato anche supercooling, è l'effetto per il quale deve essere raggiunta una temperatura notevolmente inferiore alla temperatura di fusione affinché il materiale inizi a solidificare e rilasciare calore. Se tale temperatura non viene raggiunta, il PCM non si solidificherà affatto e quindi immagazzinerà solo il calore sensibile.

Infine, la disponibilità a basso costo e su larga scala dei materiali a cambiamento di fase sono fondamentali. Nello schema seguente sono riassunte le principali proprietà da prendere in considerazione nel momento in cui si sceglie la tipologia di PCM da utilizzare per la propria applicazione.

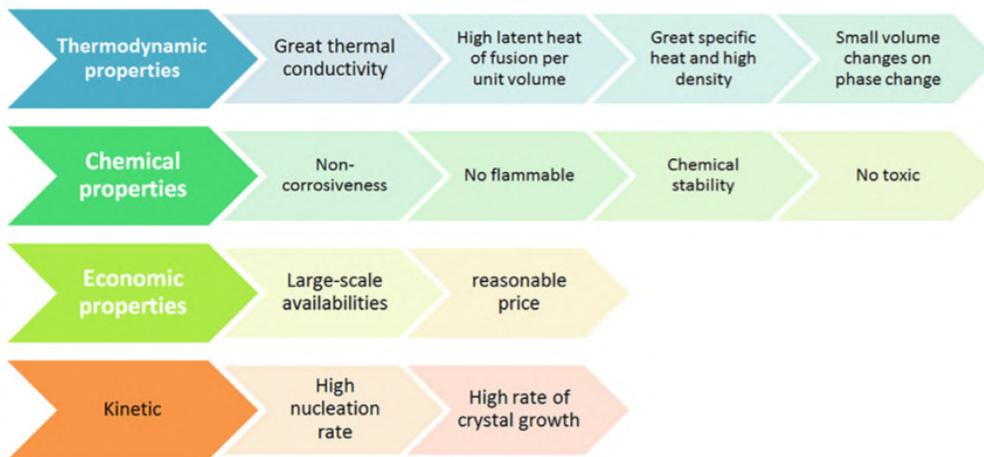


Figura 1.2. Criteri di selezione dei PCM [\[4\]](#).

## 1.2 Classificazione dei PCM

Un gran numero di materiali chimici organici e inorganici, con comportamento termico e chimico molto differente, possono essere identificati come PCM. Tuttavia, nessun singolo materiale può avere tutte le proprietà richieste. È quindi necessario utilizzare i materiali disponibili e cercare di compensare le scarse proprietà fisiche con una progettazione adeguata del sistema.

Sono discusse di seguito le proprietà di ciascun sottogruppo di materiali, le quali influiscono sulla progettazione di sistemi di accumulo di energia termica a calore latente che utilizzano PCM.

### 1.2.1 I PCM organici

I prodotti organici sono probabilmente il tipo più popolare di PCM. Essi possono includere un'ampia gamma di PCM, come quelli della famiglia degli alcani e della famiglia degli acidi grassi e per questo possono essere ulteriormente suddivisi in due sottogruppi: paraffine e non paraffine. Entrambe le categorie hanno caratteristiche fisiche simili, esibendo una superficie bianca morbida e di aspetto ceroso. I PCM organici tendono ad essere abbondantemente disponibili, relativamente economici e facili da lavorare.

Ci sono molti vantaggi nell'usare i PCM organici. Il principale tra questi è dato da un range di temperature di fusione che si adatta bene alle applicazioni di gestione termica e di accumulo di energia termica latente. Per i PCM organici, è in genere più accurato parlare di un intervallo di fusione, piuttosto che di una temperatura di fusione. Una temperatura di fusione specifica implica un forte gradiente di comportamento, mentre per la maggior parte dei PCM organici, la fusione si verifica più lentamente, in un intervallo di temperature.

I prodotti organici hanno anche un elevato calore latente che consente loro di immagazzinare un'elevata quantità di energia in una massa più piccola. Considerando gli altri criteri menzionati in precedenza per la selezione del PCM, i prodotti organici sono chimicamente e fisicamente stabili e manterranno le loro prestazioni per ripetuti cicli termici senza rompersi o separarsi. Essi sono compatibili con un'ampia gamma di materiali e non agiscono per corrodere o attaccare in altro modo i materiali di rivestimento più comuni. I materiali organici sono infiammabili a causa della loro natura idrocarburica, ma hanno punti di infiammabilità prossimi a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ben al di fuori dell'intervallo operativo delle loro comuni applicazioni.

Il principale svantaggio per la maggior parte dei prodotti organici è che mostrano conducibilità termiche estremamente basse ( $0,2\text{ W/mK}$  per una comune paraffina), questo determina una riduzione la loro efficacia sia nell'accumulo di energia che nelle applicazioni di gestione termica. La bassa conduttività termica crea un'elevata resistenza al flusso di calore impedendo al calore di penetrare efficacemente nel

PCM e di avviare il processo di fusione. Ciò può portare all'isolamento del processo di fusione vicino alla fonte di calore, formando uno strato liquido surriscaldato alla fonte e uno strato solido più lontano dalla fonte. Pertanto, gran parte del lavoro di ricerca si è concentrato sull'affrontare la sfida di aumentare la diffusività termica e la conduttività termica dei materiali organici a cambiamento di fase utilizzando strutture incorporate ad alta conduttività di vari design, come sarà discusso nel paragrafo [1.3.2](#).

Nonostante la loro popolarità, rimane difficile trovare dati precisi sulle proprietà termiche per le diverse sostanze organiche, in particolare quando i materiali sono in fase liquida. Sono in corso numerose attività di ricerca per classificare e caratterizzare completamente le proprietà termiche dei diversi PCM, per consentirne l'uso efficace nei sistemi [5](#), [6](#), [7](#).

In alcuni casi, l'utilizzo di PCM organici miscelati consente intervalli di temperatura di fusione personalizzati e proprietà termiche che possono essere adattate all'applicazione specifica.



Figura 1.3. PCM organici di paraffina [8](#).

## Paraffine

La paraffina è costituita da una miscela di n-alcani a catena prevalentemente lineare  $CH_3 - (CH_2) - CH_3$ . La cristallizzazione della catena idrocarburica rilascia una grande quantità di calore latente. Sia il punto di fusione che il calore latente di fusione aumentano con la lunghezza della catena. La gamma delle temperature di fusione dei materiali nella famiglia delle paraffine tende ad essere compresa tra  $35^\circ C$  e  $70^\circ C$ , a seconda della specifica struttura idrocarburica [9](#).

La paraffina è un materiale sicuro, affidabile, prevedibile, poco costoso e non corrosivo. È chimicamente inerte e stabile al di sotto di  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mostra piccole variazioni di volume nel cambiamento di fase e ha una bassa pressione di vapore [9].

Alcune paraffine sono mostrate in tabella 1.4 insieme al loro punto di fusione e calore latente di fusione. La densità, il calore specifico e la conducibilità termica sono riportate sia per la fase solida che per la fase liquida, a causa della variabilità di queste proprietà con il cambiamento di fase.

Name	Type	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Latent heat (kJ/kg)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$C_p$ (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)

Figura 1.4. Proprietà termiche di alcune comuni paraffine [2].

## Non paraffine

Gli organici non paraffinici sono i più numerosi dei materiali a cambiamento di fase e presentano proprietà molto varie. Questa è la più ampia categoria di materiali candidata per lo stoccaggio a cambiamento di fase. Una serie di esteri, acidi grassi, alcol e glicole sono stati considerati adatti per l'accumulo di energia termica latente [10].

I PCM organici non paraffinici più comunemente utilizzati sono gli acidi grassi, la cui formula chimica generale è  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$ . Gli acidi grassi hanno valori di calore di fusione elevati, paragonabili a quelli della paraffina, infatti, paraffine comuni presentano un calore latente compreso tra 200 e 300 kJ/kg e gli acidi grassi compreso tra 100 e 200 kJ/kg. Gli acidi grassi mostrano anche una stabilità su cicli ripetuti di fusione/solidificazione e congelano senza supercooling [11, 12].

Il loro principale svantaggio, tuttavia, è il costo, che è 2 - 2,5 volte superiore a quello della paraffina di grado tecnico. Sono anche leggermente corrosivi. Gli acidi grassi hanno punti di fusione inferiori rispetto alle paraffine, il che li rende di interesse per applicazioni di accumulo di energia termica a calore latente a bassa temperatura [9]. Le loro principali proprietà termiche sono tabulate di seguito.

Name	Type	$T_m$ (°C)	Latent heat (kJ/kg)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$C_p$ (kJ/kg)	$k$ (W/m K)
Oleic acid	Fatty acid	13	75.5	871 (liq)	1744 (liq)	0.103 (liq)
Capric acid	Fatty acid	32	153	1004 (sol) 878 (liq)	1950 (sol) 1720 (liq)	0.153 (liq)
Lauric acid	Fatty acid	44	178	1007 (sol) 965 (liq)	1760 (sol) 2270 (liq)	0.147 (liq)
Palmitic acid	Fatty acid	64	185	989 (sol) 850 (liq)	2200 (sol) 2480 (liq)	0.162 (liq)
Stearic acid	Fatty acid	69	202	965 (sol) 848 (liq)	2830 (sol) 2380 (liq)	0.172 (liq)

Figura 1.5. Proprietà termiche di alcuni acidi grassi [2].

### 1.2.2 I PCM inorganici

I materiali inorganici sono ulteriormente classificati come idrati salini e materiali metallici.

#### Idrati salini

Gli idrati salini sono combinazioni di membri della famiglia dei sali inorganici (ossidi, carbonati, solfati, nitrati e alogenuri) con molecole d'acqua in un rapporto specifico. Il solido cristallino che si viene a formare ha una formula generale  $AB \cdot nH_2O$ . I sali e gli idrati salini hanno caratteristiche simili. Gli idrati salini mostrano una struttura tridimensionale che è abbastanza aperta da consentire alle molecole d'acqua di adattarsi all'interno del reticolo cristallino. Ad esempio, la struttura cristallina del cloruro di calcio assorbe facilmente  $H_2O$  per diventare cloruro di calcio esaidrato; la sua struttura cristallina è abbastanza aperta rispetto alla struttura cristallina compatta di NaCl che invece non è facilmente idratata. Tutti i sali e gli idrati salini mostrano una struttura cristallina ben definita.

Si possono trovare sali e idrati salini con punti di fusione in un intervallo molto ampio di punti operativi, da 10 a 900 °C. Negli intervalli di temperatura di fusione inferiori, dove i punti di fusione si sovrappongono a quelli delle paraffine e degli acidi grassi, i sali e gli idrati salini non sono comunemente usati. Tuttavia, negli intervalli di temperatura di fusione più elevati, gli inorganici diventano la scelta primaria per i PCM. Gli inorganici sono ampiamente utilizzati nelle applicazioni di energia solare dove le temperature di fusione sono estremamente elevate, come negli impianti solari a concentrazione. Attualmente gli impianti solari a concentrazione in esercizio utilizzano sali inorganici interamente in fase fusa per immagazzinare energia

sfruttando il calore sensibile. Ciò è possibile a causa dell'elevato calore specifico che questi sali e gli idrati salini possiedono.

Pochissime sostanze organiche sono adatte per l'uso in applicazioni superiori a  $100^{\circ}\text{C}$ , quindi la gamma estesa degli inorganici è degna di nota. Gli inorganici, a differenza degli organici, hanno transizioni brusche al punto di fusione, non mostrano una regione pastosa estesa e hanno conducibilità termiche più elevate, nonostante debba essere ancora migliorata. Inoltre mostrano variazioni di densità minori durante la transizione da liquido a solido, il che riduce i problemi di contenimento. I calori latenti che paragonabili a quelli dei PCM organici. Gli inorganici hanno densità più elevate rispetto agli organici, che può essere positivo o negativo a seconda dell'applicazione. La densità più alta si traduce in una massa maggiore per un dato volume, che può portare a una maggiore densità di energia poiché l'energia viene immagazzinata su base per unità di massa. Questo è vantaggioso nella maggior parte dei casi. Tuttavia, può anche portare a pesi maggiori, che possono essere dannosi in alcune applicazioni.

Nonostante questi vantaggi, in tutte le applicazioni, gli attributi negativi dei sali e degli idrati salini ne limitano l'attuazione.

Il problema principale dell'utilizzo di idrati salini è che mostrano instabilità significative. La trasformazione solido-liquido di un idrato salino è in realtà una disidratazione che porta alla formazione di un altro sale idrato che contiene meno moli di acqua. Al punto di fusione, i cristalli di idrato si rompono in sale anidro e acqua, o in un idrato inferiore e acqua. Un problema con la maggior parte degli idrati salini è quello dello scioglimento incongruente, causato dal fatto che l'acqua di cristallizzazione rilasciata non è sufficiente a sciogliere tutta la fase solida presente. A causa della differenza di densità, l'idrato inferiore (o il sale anidro) si deposita sul fondo del contenitore e non è disponibile per la ricombinazione con l'acqua durante il processo di congelamento. Ciò si traduce in uno scioglimento irreversibile: il congelamento dell'idrato salino continua, diminuendo ad ogni ciclo di carica-scarica. Gli idrati tendono a disidratarsi quando l'acqua viene espulsa durante i cicli di riscaldamento, portando alla rottura del materiale stesso, e tutti i sali mostrano una tendenza a scomporsi e separarsi in parti costituenti su cicli ripetuti. Diversi studi hanno esaminato l'instabilità di questi materiali e notato la loro applicabilità limitata [13], [14].

Il problema della fusione incongruente può essere affrontato con l'agitazione meccanica, con l'incapsulamento del PCM per ridurre la separazione, con l'aggiunta di agenti addensanti che impediscono l'indurimento dei sali solidi tenendolo in sospensione, mediante l'uso di un eccesso di acqua in modo che i cristalli fusi non producano soluzioni sovrasature o modificando la composizione chimica del sistema e rendendo incongruente materiale congruente.

Gli inorganici tendono ad attaccare in modo aggressivo molti materiali di rivestimento comuni, rendendo difficile la loro implementazione del progetto. Nonostante

la loro corrosività, tuttavia, la maggior parte dei sali inorganici non è altamente infiammabile.

Infine, gli inorganici tendono a mostrare un'elevata propensione al super raffreddamento, ciò significa che non iniziano a congelare al loro punto di solidificazione, ma possono richiedere un sottoraffreddamento sostanziale prima che inizi la nucleazione della solidificazione. Questa è una forma di instabilità indesiderabile rende difficile solidificare il PCM fuso per il successivo ciclo termico. La causa è da ricercare nelle scarse proprietà nucleanti degli idrati salini. Infatti, alla temperatura di fusione, la velocità di nucleazione è generalmente molto bassa. Per ottenere un ragionevole tasso di nucleazione, il materiale deve essere superraffreddato e quindi l'energia, invece di essere scaricata alla temperatura di fusione, viene scaricata a una temperatura molto più bassa. Questo può essere risolto in una certa misura utilizzando agenti di nucleazione. Un'altra possibilità è quella di trattenere alcuni cristalli, in una piccola regione fredda, che fungano da nuclei.

Le proprietà di diversi PCM inorganici comuni possono essere trovate nella tabella 1.6

Chemical formula	Name	Peak melt point (°C)	Latent heat (kJ/kg)	Density (kg/m <sup>3</sup> )	Thermal conductivity (W/m K)
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Magnesium chloride hexahydrate	117	168.6	1450 (liq) 1569 (solid)	0.579 (liq) 0.694 (solid)
CaCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Calcium chloride hexahydrate	29	170–192	1562 (liq) 1802 (solid)	0.561 (liq) 1.008 (solid)
NaSO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O	Glauber's salts	32	251	1485 (solid)	0.544
NaNO <sub>3</sub>	Sodium nitrate	307	172	2260 (solid)	0.5
KNO <sub>3</sub>	Potassium nitrate	333	266	2110 (solid)	0.5
MgCl <sub>2</sub>	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

Figura 1.6. Proprietà termiche di alcuni idrati salini [2].

## Metallici

La famiglia dei metalli e delle leghe metalliche è forse la meno utilizzata tra tutte le famiglie di PCM, probabilmente a causa del basso calore latente che mostra la maggior parte di questi materiali. Tuttavia, nonostante ciò, i metalli si mostrano promettenti in alcune applicazioni. I PCM di metallo e leghe metalliche includono una serie di materiali con punti di fusione nella gamma di applicazioni PCM desiderate. Molti di questi metalli sono facili da lavorare e sono stati utilizzati per anni in altre applicazioni che richiedono metalli fusi.

I metalli più promettenti nelle applicazioni a bassa temperatura sono Cesio, Gallio, Indio, Stagno e Bismuto, mentre i metalli per applicazioni ad alta temperatura includono zinco, magnesio, alluminio e loro leghe. Sebbene i metalli non siano utilizzati attivamente in molte applicazioni, stanno iniziando ad attirare un certo interesse a causa delle loro elevate conduttività termiche e della loro stabilità fisica e chimica alle alte temperature.

L'utilizzo del gallio è stato considerato come soluzione di gestione termica PCM per applicazioni in cui l'elevata conduttività termica è vantaggiosa per una rapida carica e scarica del materiale [15]. Tuttavia, la tendenza del gallio a mostrare un alto grado di supercooling nega in parte i vantaggi dell'elevata conduttività termica. Anche l'applicazione dei metalli ad alta temperatura di fusione nei sistemi di energia solare dovrebbe essere considerata a causa dei significativi problemi di stabilità dei sali inorganici.

I metalli e le leghe metalliche coprono una vasta gamma di temperature di fusione e mostrano una transizione di fusione molto più nitida rispetto alle sostanze organiche. Metalli come il cesio e il gallio possono fondere in condizioni ambientali in una giornata calda (28,65 e 29,8 °C rispettivamente), mentre il magnesio fonde a 648 °C e l'alluminio a 661 °C. È possibile progettare leghe personalizzate per creare punti di fusione su misura per applicazioni specifiche.

I metalli mostrano un'eccellente stabilità chimica e fisica e sono compatibili con un'ampia gamma di materiali di rivestimento, eliminando molte delle caratteristiche negative dei sali.

I metalli sono inoltre gli unici PCM che non soffrono di basse conduttività termiche, con valori che sono diversi ordini di grandezza maggiori di quelli delle sostanze organiche e degli inorganici. L'alluminio è ovviamente ben noto per la sua eccellente conduttività termica (237 W/mK) e, sebbene i metalli a basso punto di fusione non si avvicinino a questo valore, mostrano comunque conduttività termiche nell'intervallo di 8 – 40 W/mK, un miglioramento significativo rispetto allo 0,2 W/mK della famiglia delle paraffine. Questa caratteristica elimina qualsiasi preoccupazione circa la resistenza termica del PCM stesso e riduce significativamente eventuali problemi di isolamento termico alla fonte di calore.

Il principale svantaggio dei PCM metallici è il loro basso calore latente di fusione. Le alte densità compensano parte del problema del basso calore latente, poiché alte densità portano a maggiori densità di energia per unità di volume. Tuttavia, i calori latenti esibiti dai metalli sono talmente bassi che la maggiore densità di energia non può compensare completamente i bassi valori di accumulo di energia termica.

I calori latenti per i metalli e le leghe metalliche possono essere inferiori di un ordine di grandezza rispetto a quelli organici nello stesso intervallo di temperatura di fusione. Ad esempio, il cesio e il gallio hanno un calore latente di 16,4 e 80,1 kJ/kg rispettivamente mentre l'ottadecano ha un calore latente di 244 kJ/kg alla stessa temperatura di fusione. I metalli a temperatura di fusione più elevata sono più competitivi con i sali inorganici, esibendo calori latenti di 300 – 500 kJ/kg, che è lo stesso intervallo mostrato dai sali ad alta temperatura. Le proprietà di diversi PCM metallici comuni possono essere trovate nella tabella [1.7](#).

Name	T <sub>m</sub> (°C)	Latent heat (kJ/kg)	ρ (kg/m <sup>3</sup> )	C <sub>p</sub> (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

Figura 1.7. Proprietà termiche dei materiali metallici [2](#).

## 1.3 Problemi di progettazione

I PCM sono disponibili in molti tipi diversi, dai sali inorganici ai metalli fusi, e possono essere utilizzati in varie applicazioni. Tuttavia, durante l'implementazione, tutte le tipologie e le applicazioni PCM condividono determinati attributi e sfide di progettazione.

Naturalmente, la caratteristica principale condivisa da tutti i PCM è che passano da solido a liquido per la durata del tempo di funzionamento. Senza questa transizione il calore latente non sarebbe sfruttato e l'accumulo di energia o il controllo termico farebbero affidamento esclusivamente su un riscaldamento sensibile. Eppure, il passaggio allo stato liquido crea sfide progettuali specifiche incentrate sul contenimento della fase liquida in modo tale che l'affidabilità e le prestazioni del sistema non ne siano influenzate. Nella maggior parte dei casi il PCM dovrà essere posizionato all'interno di una specie di imballaggio. Il passaggio alla fase liquida nella maggior parte dei casi si traduce anche in una significativa variazione di densità. Durante il processo di cambiamento di fase solido-liquido si manifesta una variazione di volume fino al 15-20% per i PCM più comuni. Questa variazione di volume deve essere tenuta in considerazione durante la progettazione di sistemi PCM.

Infine, nella maggior parte delle applicazioni PCM, il tempo di risposta è una sfida significativa. Il PCM deve essere posizionato direttamente nel percorso del flusso di calore per favorire una rapida penetrazione e l'inizio della fusione. Tuttavia, la bassa conduttività termica dei PCM, porta a un'elevata resistenza termica che devia il flusso di calore in percorsi alternativi a bassa resistenza, creando un bypass del flusso di calore. Pertanto, è fondamentale nell'applicazione cercare di aumentare la conduttività termica.

Nei paragrafi successivi si discuteranno in dettaglio vari progetti di contenimento e le tecniche per migliorare la conducibilità termica del materiale.

### 1.3.1 Contenimento del PCM

Esistono diversi modi per implementare il PCM in una data applicazione in modo tale che la fase liquida di fusione rimanga contenuta e non contaminare il sistema.

In questa sezione si discuterà la progettazione e l'uso di sistemi contenitori in macroscale, di sfere di PCM microincapsulate e di PCM stabilizzati (SS-PCM). Questi sistemi tendono agli stessi obiettivi: contenere completamente il PCM liquido all'interno di una capsula o di un involucro di qualche tipo, fatto di un materiale che non cambia fase, ed evitare il contatto del PCM con l'ambiente. Inoltre, la superficie dell'incapsulamento funge da superficie di trasferimento del calore. Questo guscio può essere semplice come una scatola di alluminio o complesso come una nanosfera composita polimerica sintetizzata chimicamente.

Indipendentemente dalla complessità, una caratteristica condivisa da tutti i contenitori è il dover affrontare il problema della variazione di volume del PCM durante il processo di fusione. La maggior parte dei PCM mostra una variazione di volume fino al 15-20% al cambiamento di fase, con la fase solida tipicamente più densa e quindi di volume inferiore rispetto alla fase liquida. Ciò si traduce in uno spazio vuoto all'interno del contenitore che viene definito spazio di riempimento. Lo spazio di riempimento deve essere considerato durante la progettazione di qualsiasi tipo di contenitore appropriato per l'applicazione.

Lo spazio vuoto creerà un'intercapedine d'aria nel contenitore che, a seconda della sua posizione, può provocare un degrado delle prestazioni termiche. La conducibilità termica dell'aria è di diversi ordini di grandezza inferiore a quella di qualsiasi PCM e crea un'elevata resistenza termica che può deviare il flusso di calore verso percorsi alternativi. Pertanto, l'involucro deve essere progettato per favorire la formazione dello spazio di riempimento in un luogo lontano dalla fonte di calore. È stato dimostrato che la posizione e le dimensioni dello spazio di riempimento possono influenzare in modo significativo i gradienti di temperatura e il processo di fusione all'interno di un contenitore PCM, impedendo il flusso del calore e riducendo l'efficacia delle capacità di immagazzinamento dell'energia [16]. Ciò significa che, in condizioni in cui la gravità agisce come una forza verso il basso, gli assetti con la fonte di calore sul piano superiore del contenitore PCM dovrebbero essere evitate, poiché lo spazio di riempimento si formerà nella parte superiore del contenitore e la fonte di calore sarà isolata dal PCM dallo strato d'aria.

### PCM macro-incapsulati

Il modo più semplice per racchiudere il PCM, in modo che la fase liquida rimanga contenuta, è utilizzare una scatola rettangolare, fabbricata con un materiale compatibile con il PCM scelto e ad alta conduttività per ridurre la resistenza termica.

La compatibilità del PCM con il materiale del contenitore deve essere sempre tenuta presente, poiché alcuni PCM sono corrosivi per alcuni materiali comuni. Per incapsulare i sali idrati di solito vengono selezionati contenitori di plastica. Le materie plastiche non vengono corrose dagli idrati salini; tuttavia, è necessario prestare attenzione alla tenuta all'acqua del materiale della parete della capsula. Questo per assicurarsi che il contenuto di acqua nella capsula, e quindi la composizione dell'idrato salino, non cambi nel tempo. Gli incapsulamenti in plastica possono essere utilizzati anche per i PCM organici, ma la combinazione di PCM e materiale di incapsulamento deve essere scelta con molta attenzione perché i materiali organici possono ammorbidire la plastica [17]. Sotto ripetuti cicli di riscaldamento e raffreddamento, il PCM liquido si espanderà e si contrarrà rimanendo sigillato all'interno della scatola. La bassa viscosità e/o l'elevata temperatura di fusione di alcuni PCM possono rendere la sigillatura una sfida, quindi si dovrà progettare attentamente

la scatola per evitare perdite. Per questo motivo, i contenitori dovrebbero essere fabbricati con il minor numero di punti di perdita possibile.

È possibile utilizzare contenitori cilindrici o sferici al posto di contenitori rettangolari o cubici per ridurre al minimo i punti di perdita. È stato riscontrato che uno spazio di riempimento del 18-20% del volume si forma nella parte superiore di ciascuna capsula. In situazioni in cui la resistenza strutturale non è un problema, è possibile utilizzare sacchetti di plastica a film sottile. L'uso di imballaggi flessibili a film sottile riduce i problemi di contrazione dello spazio vuoto poiché esso è abbastanza flessibile da adattarsi al cambiamento di volume. Le sfere hanno il vantaggio di un ampio rapporto tra area superficiale e volume, che in un serbatoio favorisce il flusso d'aria tra e intorno alle sfere, favorendo elevate velocità di trasferimento del calore.

Tutti i metodi di contenimento su macroscale qui discussi possono essere combinati con i vari metodi di miglioramento della conduttività termica presentati successivamente.

### **PCM micro-incapsulati**

La microincapsulazione dei PCM evita l'ingombro delle capsule su larga scala e presenta invece microsfele con gusci polimerici che incapsulano un nucleo PCM. È stato riscontrato durante vari studi che l'incapsulamento ha un effetto minimo o nullo sul comportamento termico del PCM.

La scala del materiale è tipicamente di 1 – 1000  $\mu m$  di diametro per microsfele PCM e 10 - 500  $nm$  per nanosfele PCM. Sebbene queste sfere contengano una massa di PCM significativamente più piccola rispetto ai contenitori macroscale discussi nella sezione precedente, le dimensioni ridotte offrono alcuni vantaggi distinti. Uno dei vantaggi principali è la capacità di incorporare facilmente queste perle in altri materiali per facilitare la fabbricazione di materiali per l'accumulo di energia. Le microperle possono essere utilizzate per fabbricare pannelli per pareti, cemento, materiali per tetti e tessuti con capacità di accumulo di energia, mescolando le perle nel materiale mentre viene fabbricato o spruzzando le perle in fase di post-elaborazione utilizzando un rivestimento adesivo.

Un altro vantaggio è il loro elevato rapporto superficie/volume, che determina un'ampia area di trasferimento del calore e una rapida risposta termica, con tempi di fusione e solidificazione ridotti.

Esistono diversi modi per creare PCM microincapsulato utilizzando metodi fisici e chimici, sebbene i metodi chimici siano molto più comuni. Possibili metodi fisici possono includere il rivestimento con sospensione pneumatica, l'uso di ugelli vibranti e l'essiccazione a spruzzo. Tutti i metodi chimici comportano diverse forme di polimerizzazione. L'incapsulamento polimerico è una tecnica comune, utilizzata

in molti campi, e non è affatto limitata allo sviluppo del microPCM. Queste tecniche infatti sono comunemente utilizzate nell'industria alimentare e farmaceutica. I microPCM possono essere formati utilizzando varie tecniche di polimerizzazione ben note tra cui polimerizzazione interfacciale, polimerizzazione in sospensione e polimerizzazione in emulsione. Tutte e tre le tecniche si basano sulla creazione di una reazione chimica che crea la rapida crescita di un sottile rivestimento polimerico flessibile sulla superficie di una perla liquida di PCM.

È poi fondamentale considerare la resistenza del guscio al fine di evitare perdite durante il normale funzionamento. Il processo di fusione e solidificazione induce sollecitazioni interne sul guscio dovute alla variazione di volume, e nell'applicazione in cui viene utilizzato il materiale si possono esercitare anche sollecitazioni esterne. Considerando l'integrità del guscio della massima importanza, è importante comprendere che il pH del sistema in cui si verifica la reazione di polimerizzazione ha un effetto significativo sulla formazione delle microsfele di PCM. Quando la reazione avviene in una soluzione acida, la superficie delle perle diventa molto ruvida e ciò può portare alla formazione di perle con un profilo superficiale irregolare, con una maggiore possibilità di danneggiamento e propensione all'aggregazione. In condizioni basiche le superfici tendono invece ad essere lisce, e durante la reazione si formano sfere molto regolari. Ciò è dovuto al diverso modo in cui si formano le reti inorganiche in condizioni acide e basiche.

Anche le sfere PCM su scala nanometrica sono state fabbricate con successo utilizzando metodi simili. I nanoPCM sono interessanti per l'uso nei fluidi di trasferimento di calore, perché l'aggiunta di microPCM può aumentare la viscosità del fluido e renderlo soggetto a forze di taglio significative, che possono danneggiare il guscio mentre passano attraverso la pompa ad esempio. Le sfere PCM di dimensioni nanometriche hanno meno probabilità di influire sulla viscosità o di subire danni durante il pompaggio. Le perle di nanoPCM possono essere sintetizzate utilizzando un processo di polimerizzazione sol-gel. Il processo sol-gel ha dimostrato di essere fortemente dipendente dal valore di pH della soluzione [18]. In figura 1.8 è presente un'immagine al microscopio elettronico delle microcapsule per il contenimento del PCM.

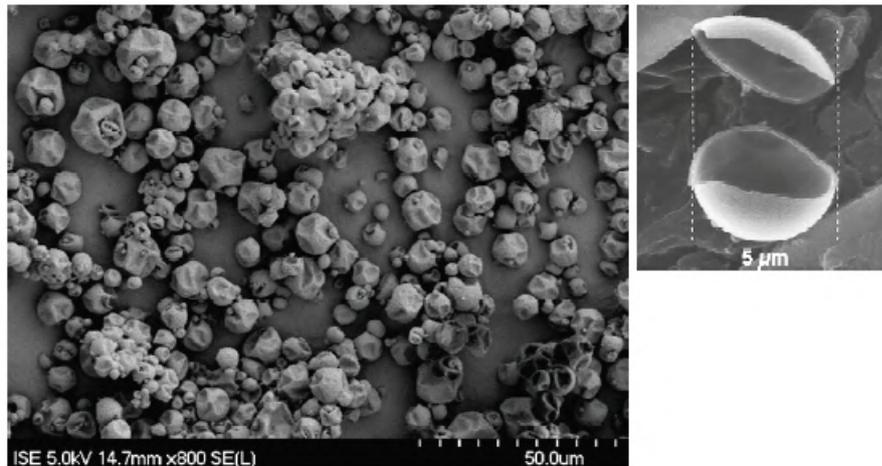


Figura 1.8. Microincapsulamento [17].

### PCM stabili

Un modo interessante per contenere il PCM senza l'uso di un contenitore o di un guscio è la creazione di PCM con stabilizzazione della forma. I PCM con stabilizzazione della forma sono PCM che mantengono la loro forma anche quando viene superato il punto di fusione: l'osservazione diretta del materiale non mostrerebbe alcuna transizione visibile alla forma liquida e nessun cambiamento di volume dovuto al cambiamento di fase. Naturalmente, il PCM stesso passa ancora a un liquido mentre si muove attraverso l'intervallo di fusione.

SS-PCM, come viene chiamato, viene solitamente fabbricato mescolando un polimero liquido con PCM liquido. Entrambi i materiali vengono riscaldati ben oltre i loro punti di fusione e miscelati insieme in combinazioni specifiche. Il materiale polimerico selezionato dovrebbe avere un punto di fusione molto al di sopra di quello del PCM. Il polietilene ad alta densità (HDPE) è una scelta classica se utilizzato con la paraffina, poiché l'HDPE fonde a  $130^{\circ}\text{C}$ , ben al di sopra dei  $55 - 60^{\circ}\text{C}$  per le paraffine comuni. Dopo la miscelazione, il materiale viene lasciato raffreddare, creando un ibrido PCM polimerico.

Nell'applicazione, l'SS-PCM viene utilizzato in sistemi in cui le temperature di esercizio sono al di sopra del punto di fusione del PCM, ma al di sotto del punto di fusione del polimero. Quando l'ibrido PCM polimerico si riscalda al di sopra del punto di fusione del PCM, il polimero rimane solido mentre il PCM inizia a fondere. Quando il materiale è progettato correttamente, il materiale polimerico crea una impalcatura solida che trattiene il PCM liquido attraverso l'azione capillare all'interno della struttura cellulare e non si osserva alcuna fusione. Dopo la solidificazione, non si forma uno spazio vuoto a causa del supporto polimerico.

Il vantaggio dell'utilizzo di SS-PCM è la capacità di questi materiali di fondersi e solidificarsi mantenendo la forma senza contenitori ingombranti. I materiali possono essere stampati o lavorati in forme specifiche, per consentire un facile adattamento alle diverse applicazioni. Il loro svantaggio è lo spostamento del PCM nel materiale a favore del polimero. Poiché il polimero non cambia fase, l'accumulo di energia complessivo del materiale viene ridotto proporzionalmente mediante l'aggiunta di polimero. Pertanto è desiderabile stabilizzare il PCM con la minor quantità di polimero possibile.

Anche l'aggiunta dell'HDPE a un PCM di paraffina influisce sulle sue proprietà termiche. Come notato in precedenza, il calore latente sarà ridotto proporzionalmente alla percentuale di HDPE nel materiale finale poiché il polimero non cambierà fase. Anche il calore specifico e le conduttività termiche saranno influenzate. Il calore specifico sarà solitamente leggermente ridotto. Tuttavia, la conduttività termica del materiale miscelato aumenterà nella maggior parte dei casi.

### 1.3.2 Miglioramento della conducibilità termica

Una delle sfide progettuali più urgenti e importanti nell'implementazione di materiali a cambiamento di fase per accumulo di energia termica è il miglioramento della conducibilità termica dei PCM. Una quantità significativa di lavoro di sviluppo è focalizzata su questo argomento, con l'obiettivo di creare materiali ad alto calore latente, alto calore specifico e alta conduttività termica.

L'uso di materiali per l'accumulo di energia con bassa conduttività termica può portare ad un degrado delle prestazioni del sistema stesso, oltre che condurre in alcuni casi a condizioni operative non sicure. Infatti, con conduttività termiche fino a  $0,2 \text{ W/mK}$ , la famiglia delle paraffine può facilmente agire come uno strato termoisolante se non vengono prese misure per migliorare il trasporto termico.

Nel caso della fusione, l'elevata resistenza termica impedisce al calore di penetrare nella massa del PCM e il fronte di fusione si blocca alla fonte di calore, lo strato di PCM più vicino alla fonte di calore si scioglie e lo strato liquido si surriscalda rapidamente. Ciò spesso induce la convezione naturale, che aumenterà le velocità di trasferimento del calore, ma poiché il flusso di calore costante dalla fonte di calore continua a pompare nel sottile strato liquido, la temperatura della fonte continua a salire. Per evitare questo scenario, è necessario fornire percorsi di flusso di calore a bassa resistenza che promuovano un'efficace penetrazione del calore nella massa di PCM, evitando il surriscaldamento dello strato liquido alla fonte. Un'ulteriore sfida consiste nel fornire un miglioramento della conduttività termica senza precludere la convezione naturale, che aumenta la velocità di fusione ed è vantaggiosa per l'applicazione nella maggior parte dei casi.

Nella solidificazione, che è il processo più lento e dominato dalla conduzione, la bassa conduttività termica del PCM può ostacolare in modo significativo il flusso

di calore. In questo caso, il PCM si solidifica sulla superficie fredda, e il calore del processo di cambio di fase deve penetrare in uno strato solido sempre più spesso man mano che procede la solidificazione. Perciò, il percorso del flusso di calore dalla fase liquida attraverso quella solida aumenta nel tempo, così come la resistenza termica. È estremamente importante fornire miglioramenti che aumentino la conduttività dello strato solido al fine di evitare tempi di solidificazione eccessivamente lunghi che precludono l'uso di questi materiali in molte applicazioni.

Esistono tre metodi principali per aumentare la conduttività termica del PCM, e saranno brevemente discussi nelle pagine successive. Il primo è l'uso di inclusioni metalliche su macroscale come alette o schiume. Il secondo è l'utilizzo di inclusioni di carbonio su macroscale, che usa l'elevata conduttività termica intrinseca dei materiali a base di carbonio, e infine, l'ultimo metodo è l'uso di materiali su nanoscale per creare sospensioni di PCM con proprietà termiche migliorate.

### **Inclusioni metalliche**

Una scelta progettuale comprensibile per migliorare il tempo di risposta termica dei PCM è quella di utilizzare inclusioni metalliche, data l'elevata conduttività termica dei più comuni metalli. Porzioni metalliche di varie forme possono essere incorporate all'interno dei PCM per fornire dei percorsi a bassa resistenza termica per il flusso di calore, affinché riesca a raggiungere la massa di PCM.

Una delle configurazioni più semplici prevede l'utilizzo di un dissipatore di calore alettato all'interno del contenitore di PCM. Il calore che proviene dalla base riscaldata fluisce facilmente lungo le alette metalliche, le quali poi dissipano il calore nel PCM. Le alette separano la massa di PCM in strati piccoli e sottili, che favoriscono la diffusione del calore. È stato dimostrato grazie ad un modello [19] che il calore che penetra lungo la lunghezza dell'aletta e poi nel PCM è in proporzione molto maggiore di quello che fluisce direttamente dalla base riscaldata al materiale a cambiamento di fase. Tuttavia, man mano che lo spazio tra le alette aumenta, e quindi anche lo spessore dello strato di PCM, la porzione di calore dissipato direttamente dalla piastra di base diventa maggiore. In questo studio è stato osservato anche il moto del fronte di fusione: quando le alette sono molto distanziate il moto del fronte avviene da una faccia di un'aletta all'altra; quando le alette sono ravvicinate si osserva anche l'effetto della fusione indotta dalla piastra di base. È stato definito un rapporto di forma come rapporto tra l'altezza di un'aletta e lo spazio tra l'aletta e la successiva [20]. Si è riscontrato che nei design a basso rapporto di forma il calore è dissipato per la maggior parte dalla piastra di base, mentre nel caso di rapporto di forma elevato la fusione è dominata dalla conduzione con fronte di fusione in direzione parallela da un'aletta all'altra.

Questi modelli hanno dimostrato l'efficacia di utilizzare dissipatori di calore ad alette nel favorire la diffusione del calore nei PCM. Tuttavia, essi presentano diversi

svantaggi tra cui un peso aggiuntivo e, cosa più importante, lo spostamento di un volume significativo di PCM dal contenitore, che riduce la capacità di accumulo di energia.

Le schiume metalliche sono oggetti che presentano elevati rapporti superficie/massa, e si sono dimostrate efficaci nel migliorare la diffusione del calore all'interno dei PCM. Il principio fisico è simile a quello dei dissipatori ad alette: la massa di PCM viene suddivisa in masse separate più piccole (all'interno delle celle delle schiume) e il calore fluisce lungo il percorso metallico che costituisce la schiuma stessa. In figura 1.9 è mostrata una immagine digitale di una porzione della schiuma metallica di alluminio ottenuta mediante SEM.

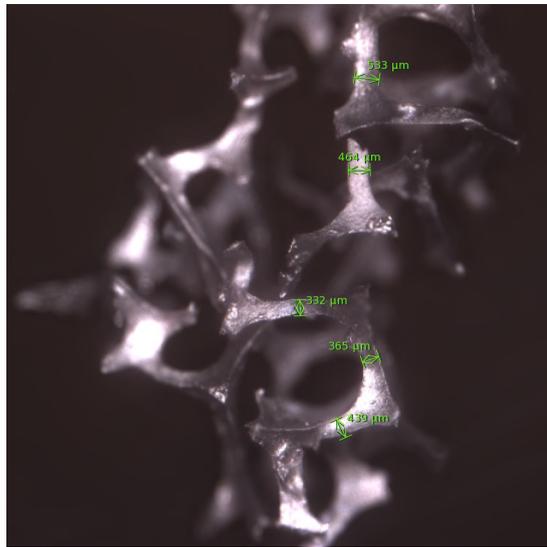


Figura 1.9. Immagine SEM di una schiuma di alluminio [21].

È stato dimostrato che l'uso della schiuma di alluminio sviluppa un processo di fusione più uniforme, grazie all'efficace diffusione del calore lungo la maglia metallica. Si è osservato che il processo era dominato dalla conduzione, molto simile a quello esaminato con l'uso di alette molto compatte [22].

Modelli numerici hanno confermato che il calore si diffonde rapidamente attraverso la schiuma e poi si diffonde più lentamente nel PCM in ciascun poro attraverso un processo dominato dalla conduzione [23]. Tuttavia, se la schiuma è abbastanza porosa e la differenza di temperatura abbastanza alta, può verificarsi convezione anche all'interno della schiuma, portando a un maggiore trasferimento di calore [24].

Durante il processo di solidificazione, dominato dalla conduzione, l'uso di una schiuma metallica riduce il tempo di solidificazione del PCM.

I risultati di misure sperimentali [25] mostrano che l'effettiva conduttività termica dei compositi di paraffina/schiuma aumenta al diminuire della porosità e all'aumentare dei pori per pollice, in entrambi i casi a causa di un rapporto metallo/PCM più elevato. Tuttavia, la minore porosità e maggiori pori per pollice, porta a una minore massa di paraffina in un volume equivalente, riducendo la capacità di accumulo di energia. La ridotta capacità di accumulo di energia deve essere presa in considerazione dal progettista al momento di decidere se sia un utile compromesso per una migliore diffusione termica.

### **Inclusioni di carbonio su macroscale**

Un altro metodo per aumentare la risposta termica dei PCM prevede l'utilizzo di materiali a base di carbonio, come ad esempio fibre di carbonio e schiume di grafite.

Le fibre di carbonio hanno elevate conduttività termiche lungo la lunghezza della fibra e sono resistenti alla corrosione e agli attacchi chimici, rendendole adatte per un uso a lungo termine. Le fibre di carbonio hanno dimostrato di essere altamente efficaci nell'aumentare la conduttività termica effettiva dei PCM [26]. Durante il processo di fusione, basse frazioni in volume di fibre di carbonio sopprimono la convezione naturale, ma se la frazione in volume di fibre sale sopra al 2%, il sistema diventa comunque più efficace nel promuovere la diffusione del calore. Durante il processo di solidificazione, l'aggiunta di fibre riduce il tempo di solidificazione e mostra un vantaggio per tutti i rapporti di carico delle fibre. Nella fase solida, l'aggiunta del 2% in volume di fibre di carbonio ha aumentato di 6 volte la conduttività termica effettiva del composito.

Le schiume grafite, così come le schiume metalliche, presentano un elevato rapporto superficie/volume, che porta a prestazioni ottimizzate di trasferimento del calore. Tuttavia, a differenza delle schiume metalliche, molte schiume di grafite hanno pori irregolari con bordi frastagliati che possono rendere difficile riempire la schiuma con PCM e portare ad un riempimento non completo. Sono perciò necessarie tecniche di infiltrazione più sofisticate. Se adeguatamente riempite, le schiume di grafite hanno dimostrato di essere molto efficaci nel migliorare la conduttività termica e la diffusività nei PCM, in alcuni casi anche di più delle schiume di alluminio o delle fibre di carbonio [22].

### **Inclusioni di carbonio su microscale**

Un altro promettente percorso di ricerca per migliorare la conduttività termica e la diffusività termica dei PCM è l'inclusione di micromateriali e nanomateriali a base di carbonio all'interno del PCM. Questi materiali hanno conduttività termiche intrinseche molto elevate, rapporti superficie/volume elevati e possono esercitare

un impatto significativo sulle proprietà termiche del composito PCM-nanomateriale anche con livelli di carico molto bassi.

Diversi studi hanno esaminato il comportamento dei compositi PCM/nanofibre di grafite nel ciclo di fusione e nel ciclo di solidificazione. Durante il ciclo di fusione, è stato riscontrato che gli alti livelli di carico di nanofibre di grafite riducono la difformità di temperatura all'interno del materiale composito, grazie alla sua maggiore conduttività termica [27]. Tuttavia, una volta raggiunto il punto di fusione, gli alti livelli di carico inibiscono la convezione naturale all'interno del PCM, proprio come accade con le schiume a bassa porosità. Durante la solidificazione, le prestazioni termiche sono migliorate, a causa della natura dominata dalla conduzione del processo di solidificazione. Infatti, un livello di carico del 10% in peso di nanofibre di grafite ha portato a una riduzione del 61% del tempo totale di solidificazione [28]. Per i sistemi che necessitano di una rapida ricarica del PCM per il successivo utilizzo, questo può essere molto vantaggioso.

Infine, questi materiali sembrano offrire vantaggi significativi, ma è necessario un ulteriore lavoro di sviluppo prima dell'implementazione.

## 1.4 Applicazioni di accumulo di energia

L'immagazzinamento dell'energia attraverso il cambiamento di fase solido-liquido è un processo intrinsecamente transitorio: il materiale sta assorbendo o rilasciando energia mentre si scioglie o si solidifica. Questo tipo di sistema perciò non è particolarmente adatto per applicazioni che operano principalmente in condizioni di stato stazionario. È invece più adatto per i sistemi che sperimentano transitori ripetuti, come cicli on-off, cicli di picco periodici o che richiedono l'accumulo di energia termica per un uso successivo.

I sistemi che operano in cicli di carico on/off o con picco utilizzeranno i PCM per quella che viene indicata come gestione termica. In queste applicazioni, l'energia che è rilasciata dal sistema viene assorbita nel PCM per evitare il surriscaldamento nell'apparato. Quando il ciclo di lavoro è terminato, l'energia immagazzinata viene rilasciata all'ambiente e i PCM si solidificano in preparazione per il prossimo evento di picco energetico.

I sistemi che richiedono l'accumulo di energia termica per un successivo utilizzo useranno PCM per l'accumulo di energia termica o TES. In queste applicazioni, durante i periodi di produzione di energia in eccesso, parte dell'energia termica può essere deviata in un sistema di stoccaggio dove viene conservata per l'utilizzo in un periodo successivo. Il sistema di stoccaggio è dotato di un PCM solido che diventa un liquido a temperatura costante mentre l'energia termica fluisce nel materiale.

L'energia è così immagazzinata all'interno del materiale stesso, e può essere facilmente estratta solidificando il materiale. Questa applicazione è molto diversa dalle applicazioni di gestione termica perché l'energia termica è il prodotto desiderato.

Le applicazioni TES non richiedono tempi di fusione prolungati come nel caso della gestione termica, ma richiedono materiali ad alto calore latente per immagazzinare più energia possibile. È meglio in entrambi i casi un PCM che risponda bene ai transitori rapidi, per un migliore funzionamento durante il passaggio del sistema all'accumulo di energia e per una penetrazione più rapida ed efficiente del calore nella massa del PCM. Nei paragrafi successivi saranno descritte varie applicazioni in cui i PCM possono essere utilizzati come accumulo di energia termica.

### 1.4.1 Sistemi a energia solare

#### Centrali solari a concentrazione

Un inconveniente dei sistemi solari di qualsiasi tipo è la limitazione dell'efficacia della tecnologia a periodi di elevata energia solare radiante. Questo è un problema soprattutto per le grandi centrali solari commerciali, poiché la domanda di elettricità non è limitata solamente alle ore diurne. L'uso di materiali a cambiamento di fase per l'accumulo di energia termica (TES) in queste applicazioni può estendere l'utilità della tecnologia, in modo che i vantaggi possano essere forniti anche in presenza di irraggiamento diretto basso o assente. In effetti, per le grandi centrali solari, l'accumulo di energia termica completamente integrato è necessario per la progettazione di impianti economicamente sostenibili e al fine di ridurre la dipendenza da bruciatori di combustibili fossili supplementari.

Le centrali solari commerciali sono progettate utilizzando il concetto di Concentrating Solar Power (CSP). In questi impianti, la luce solare viene riflessa e concentrata mediante specchi e poi utilizzata per riscaldare un fluido vettore. Esistono quattro tipi principali di concentratori: parabolic trough, linear Fresnel, impianti a torre (eliostati) e dish-stirling.

Il parabolic trough viene utilizzato in numerose centrali elettriche in funzione in tutto il mondo, essendo la tecnologia più matura. In questa configurazione, il ricevitore termico è montato sopra gli specchi concentratori. Il ricevitore è un tubo nero racchiuso in un tubo a vuoto atto a ridurre le perdite convettive. Un fluido termovettore (HTF) ad alta temperatura e alta pressione scorre nel tubo ricevitore. A seconda di come è progettato il sistema, il fluido HTF può fungere da fonte di calore in un evaporatore, creando vapore che alimenta una turbina che aziona un generatore, oppure l'HTF può vaporizzare direttamente mentre passa attraverso il campo solare e quindi passare attraverso la turbina senza uno scambiatore di calore intermedio. In entrambe le configurazioni, durante i periodi di forte insolazione, è possibile assorbire più energia solare termica nell'HTF di quella necessaria per

alimentare la turbina. Questa energia solare termica "in eccesso" può essere immagazzinata in forma sensibile o latente in serbatoi di stoccaggio. Un tipico campo solare con concentratori parabolici lineari è mostrato in figura [1.10](#).



Figura 1.10. Campo solare con specchi concentratori parabolic trough [\[29\]](#).

Lo stoccaggio dell'energia termica negli impianti CSP è stato studiato esaminando lo spostamento del carico; esso è vantaggioso sia in termini di produzione di energia durante i periodi solari non di punta, sia per migliorare la flessibilità del sistema [\[30\]](#).

La maggioranza degli impianti operativi che hanno capacità di stoccaggio dell'energia termica utilizzano il sistema di accumulo a sale fuso a due serbatoi. In questo sistema uno scambiatore di calore è posizionato tra i due serbatoi: l'HTF scorre su un lato dello scambiatore e il mezzo di stoccaggio, ovvero il sale fuso, sull'altro lato. Durante il ciclo di carica, parte dell'HTF proveniente dal solare viene deviato a questo scambiatore, in cui trasferisce energia al sale fuso. Durante il ciclo di scarica dell'energia, i percorsi del flusso HTF e del sale fuso vengono invertiti; il sale cede la sua energia all'HTF, e l'HTF ora caldo viene utilizzato nel ciclo di alimentazione. Sebbene questi sistemi abbiano avuto successo, l'uso di due serbatoi di stoccaggio comporta un costo significativo e la densità energetica è bassa poiché il sale rimane sempre nella fase liquida, quindi l'accumulo riguarda solamente il calore sensibile.

L'utilizzo di PCM in queste applicazioni può ridurre il numero di serbatoi (a uno), le dimensioni e i costi di installazione, creando quindi un vantaggio economico. I sali inorganici sono comunemente usati in queste applicazioni per via dei loro

punti operativi elevati. Questi materiali hanno punti di fusione compresi tra circa  $300^{\circ}\text{C}$  a oltre  $800^{\circ}\text{C}$ . L'HTF nel parabolic trough e nel sistema linear Fresnel può raggiungere circa  $300 - 400^{\circ}\text{C}$  nel ricevitore, mentre i ricevitori eliostatici possono funzionare oltre i  $2000^{\circ}\text{C}$  [31]. I sali soffrono di alcuni inconvenienti tra cui un'elevata corrosività e una bassa conduttività termica. Il problema principale dato dalla bassa conduttività termica è la necessità di caricare e scaricare rapidamente l'energia.

### Applicazioni solari domestiche

Mentre i grandi impianti a concentrazione solare hanno incentivi tecnici ed economici significativi per implementare sistemi di accumulo di energia termica PCM, anche i sistemi solari su piccola scala possono trarre alcuni vantaggi dal TES.

I sistemi solari termici possono essere utilizzati da piccole imprese e abitazioni per la produzione di acqua calda e per impianti di riscaldamento. Questi sistemi sono generalmente dotati di un collettore solare a piastra piana montato sul tetto, che presenta un fluido termovettore che passa attraverso i tubi del ricevitore. I tubi del ricevitore sono isolati all'interno di un rivestimento con una piastra di copertura in vetro. Per molti versi questo assetto è simile al campo solare CSP, ma senza i concentratori. La mancanza di concentratori determina temperature raggiunte dal fluido non così elevate come quelle caratteristiche del CSP. Per questo il fluido non può essere utilizzato per generare vapore, ma è abbastanza caldo per essere la fonte di calore di un serbatoio di acqua calda sanitaria.

L'impianto solare termico può essere progettato per immagazzinare energia termica utilizzando PCM nei serbatoi di stoccaggio, per estendere l'efficacia del sistema anche alle ore notturne e ridurre la dipendenza dai combustibili fossili.

L'accumulo di energia termica PCM può anche essere implementato come parte di un sistema a pompa di calore a supporto solare per consentire il funzionamento durante la notte e nei giorni nuvolosi [32]. Durante i periodi in cui si verifica l'insolazione solare, l'energia termica viene trasferita e immagazzinata nel serbatoio PCM e quando si verificano le richieste di riscaldamento dell'ambiente, vengono soddisfatte utilizzando l'energia immagazzinata nel serbatoio. Chiaramente, se le unità di accumulo di energia termica PCM sono utili per i sistemi di riscaldamento a pompa di calore solare assistita, allora saranno efficaci anche con i sistemi di riscaldamento a pompa di calore geotermica.

Infine, le temperature caratteristiche delle applicazioni domestiche ( $50 - 120^{\circ}\text{C}$ ) richiedono una precisa scelta di materiali a cambiamento di fase. I tipici PCM utilizzati hanno un range di temperature di melting tra i  $30$  e i  $55^{\circ}\text{C}$ ; alcuni esempi sono il cloruro di calcio esaidrato e le paraffine. Questi PCM si sono dimostrati efficaci se usati con acqua calda sanitaria, pompe di calore solari assistite e pompe di calore geotermiche, sebbene i vantaggi economici siano ridotti rispetto ai grandi impianti CSP.

Un sistema di acqua calda solare su piccola scala con accumulo di energia può essere visto in figura 1.11.

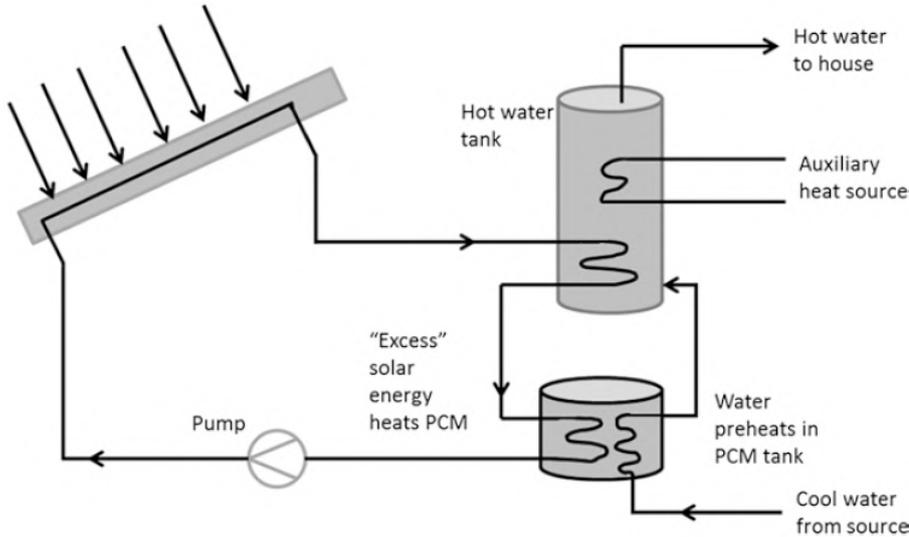


Figura 1.11. Schema di impianto solare domestico con accumulo termico [2].

## 1.4.2 Modelli di scambiatori di calore

Una ulteriore applicazione dei sistemi ad accumulo di energia implementati a PCM è rappresentata dagli scambiatori di calore. Questi ultimi sono utili nel caso in cui può essere immagazzinata energia attraverso lo scambio di calore da un fluido di processo a un sistema di accumulo PCM.

Questi progetti spesso assumono la configurazione di uno scambiatore di calore a fascio tubiero con il PCM sul lato del mantello. La scelta del tipo di materiale PCM in queste applicazioni dipende dal range di temperatura di esercizio del sistema: per recupero di calore ad alta temperatura saranno previsti sali fusi, mentre le paraffine saranno utilizzate per sistemi di riscaldamento a bassa temperatura.

Sono stati condotti numerosi studi sul PCM nei progetti di scambiatori di calore, e sono sorti alcuni problemi di progettazione e applicazione. Innanzitutto, per un corretto ed efficace utilizzo del PCM per l'accumulo di energia termica in uno scambiatore di calore è necessaria una bassa resistenza termica tra il fluido termovettore che scorre nei tubi e il PCM presente nel mantello. Durante la carica, il fluido fonde il PCM lato mantello e il trasferimento di calore avverrà principalmente grazie alla convezione all'esterno dei tubi. Durante la scarica, mentre il PCM si solidifica attorno ai tubi, il trasferimento di calore sarà principalmente dovuto alla conduzione. Nella maggior parte dei lavori di progettazione di questa applicazione sono stati

studiati metodi per ridurre la resistenza termica sia durante la fase di fusione che durante la fase di solidificazione, al fine di trasferire più efficacemente il calore dal PCM al fluido che scorre e viceversa. Ad esempio, è stato studiato l'utilizzo di tubi alettati internamente per diminuire così la resistenza termica; l'aggiunta delle alette garantisce l'aumento della velocità di fusione del PCM, diminuendo il tempo della fase di carica [33].

Anche l'utilizzo di particelle ad alta conduttività disperse nel PCM aiuta a ridurre la resistenza termica durante la fusione, rendendo la fase di carica più rapida [34]. Tuttavia, maggiore è la frazione di particelle incluse, minore è l'energia che viene complessivamente accumulata, perchè una parte del volume è occupata dalle particelle stesse e non da PCM.

Il fattore limitante nella progettazione degli scambiatori di calore PCM è la fase di solidificazione, in quanto il trasferimento di calore in questo processo è dominato dalla sola conduzione. La ricerca di un processo di scarica dell'energia dal PCM al fluido più efficace rappresenta quindi la sfida di progettazione per implementare questo tipo di sistemi.

In figura 1.12 è illustrato uno scambiatore di calore a fascio tubiero con PCM sul lato del mantello.

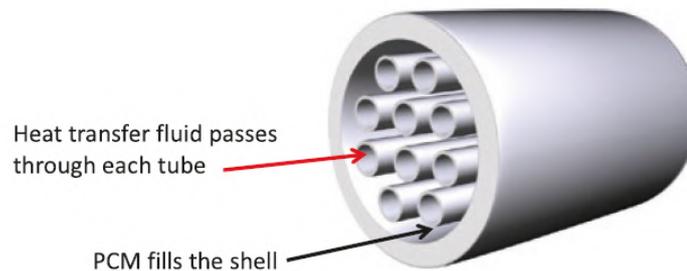


Figura 1.12. Scambiatore di calore a fascio tubiero con PCM [2].

### 1.4.3 Materiali da costruzione

Lo stoccaggio dell'energia è da tempo una parte della selezione dei materiali da costruzione. Per progettare abitazioni confortevoli, una prerogativa è che assorbano calore durante il giorno, prevenendo il surriscaldamento, e che trattengano quanto più calore possibile di notte, mantenendo una temperatura confortevole all'interno.

L'interesse dei PCM nei materiali da costruzione è da ricercare nella loro capacità di accumulare energia grazie alla transizione di fase, sfruttando il calore latente.

Il vantaggio principale nei materiali da costruzione è la maggiore densità di energia disponibile quando si immagazzina energia attraverso la transizione di fase, ciò significa che più energia può essere immagazzinata in un volume costante.

Immagazzinando energia durante la transizione di fase, il carico HVAC (Heating, Ventilation and Air Conditioning) complessivo della struttura può essere ridotto. Quando l'energia solare incide su materiali sensibili per l'accumulo di energia, la temperatura dei materiali aumenta. Per gli edifici questo significa che nei mesi caldi il sistema HVAC è necessario per mantenere temperature confortevoli all'interno. Tuttavia, con i materiali da costruzione a base di PCM, la temperatura aumenterà solo fino al raggiungimento del punto di transizione di fase; a quel punto, l'energia incidente viene assorbita attraverso il calore latente di fusione e la temperatura rimane costante. Se questo può essere abbinato al setpoint di comfort dell'edificio, il carico HVAC può essere notevolmente ridotto.

Le principali aree di interesse per l'implementazione del PCM per l'accumulo di energia nei sistemi degli edifici sono nel cartongesso basato su PCM. Nella maggior parte di questi sistemi, il PCM passa da solido a liquido nell'intervallo di 20-30 °C.

I PCM hanno dimostrato di essere un modo efficace per ridurre i costi energetici quando sono incorporati nei materiali da costruzione. I PCM possono essere inseriti mediante immersione diretta, macroincapsulamento o microincapsulamento, a seconda del materiale ospitante e dell'applicazione. Sono attualmente disponibili diversi prodotti commerciali e l'unico ostacolo alla loro maggiore implementazione è il costo e la disponibilità su vasta scala. Questi materiali possono essere ulteriormente perfezionati e ottimizzati affrontando il problema dell'intervallo di temperatura di fusione per evitare situazioni in cui il PCM rimane completamente liquido o completamente congelato per giorni, nonché problemi di peso e di integrità strutturale del calcestruzzo.

#### 1.4.4 Pompe di calore

Le pompe di calore hanno il potenziale per ridurre le emissioni di  $CO_2$  dovute al riscaldamento degli edifici rispetto al riscaldamento con combustibili fossili, soprattutto se l'energia elettrica è prodotta in gran parte utilizzando fonti rinnovabili. La progettazione degli edifici, con l'utilizzo di una pompa di calore accoppiata ad un efficace sistema di accumulo termico, può agire per diminuire i picchi nella rete elettrica, ridurre le emissioni complessive di  $CO_2$  dal riscaldamento residenziale, aumentare l'utilizzo di tecnologie a bassa  $CO_2$  (nucleare, idroelettrica, eolica, solare...), pur mantenendo il comfort termico all'interno dell'edificio.

Le pompe di calore tendono a funzionare in un intervallo di temperatura ridotto, che limita la densità di accumulo di energia dell'acqua. I materiali a cambiamento di fase (PCM) possono essere utilizzati per l'accumulo di energia in sistemi a pompa di

calore per applicazioni di riscaldamento e raffreddamento degli ambienti, ventilazione o produzione di acqua calda sanitaria. La difficoltà sta nel fatto che i PCM hanno una conduttività termica relativamente bassa che può limitare la velocità di carica e scarica dell'energia termica immagazzinata. Attualmente, non esiste una metodologia standard per dimensionare le unità di accumulo di energia termica PCM per sistemi a pompa di calore [35].

L'uso combinato di PCM e pompe di calore può essere vantaggioso da diversi punti di vista, infatti rende possibile ridurre le dimensioni totali del serbatoio utilizzato per l'accumulo di energia termica, separare i periodi di produzione da quelli di consumo e stabilizzare le temperature di esercizio delle pompe di calore, disaccoppiandole da fonti di calore variabile.

Le considerazioni più importanti da fare riguardano il range di temperatura di fusione del PCM, che deve essere appropriata per l'applicazione, il calore latente di fusione, la conducibilità termica, la stabilità, la compatibilità. Infine la fattibilità economica dell'utilizzo dei PCM non è da escludere, poiché sono materiali costosi rispetto all'acqua, e alle volte potrebbero non fornire miglioramenti che giustificano l'investimento. In base all'applicazione della pompa di calore possono essere distinte diverse soluzioni di accumulo di energia con PCM [36]:

- Integrazione di PCM collegati al condensatore o direttamente nel condensatore per il riscaldamento degli ambienti, con l'obiettivo di spostare la produzione di energia in periodi della giornata non di punta; è stato osservato che questa soluzione consente di ridurre il numero di cicli di avviamento/spegnimento del sistema.
- Utilizzo dei serbatoi di PCM come fonte di energia per le pompe di calore; le pompe di calore possono essere supportate da collettori solari, i quali riscaldano il PCM presente nel serbatoio di stoccaggio da cui poi la pompa stessa assorbirà calore. Questa configurazione può permettere di migliorare le condizioni di evaporazione della pompa di calore. Ciò è stato reputato conveniente dal punto di vista delle prestazioni ma non ancora dal punto di vista della fattibilità economica.
- Sistemi di accumulo PCM per implementare lo sbrinamento delle pompe di calore ad aria, grazie ai quali si potrebbe utilizzare il surplus del calore di condensazione per rilasciare energia termica nel serbatoio PCM durante il normale funzionamento e, quando è necessario lo sbrinamento, invertire il funzionamento della pompa di calore e utilizzare il serbatoio PCM come evaporatore. È stato studiato come, con questa modalità, il comfort termico non viene penalizzato come accade utilizzando invece resistenze elettriche.

- Produzione di acqua calda sanitaria con caricamento dei serbatoi di PCM sfruttando il calore di condensazione; si è dedotto che tale soluzione può portare dei vantaggi solamente utilizzando PCM con ottima capacità di accumulo di energia e trasferimento del calore.
- Raffreddamento degli ambienti per migliorare le prestazioni della pompa di calore grazie ad una temperatura di condensazione del refrigerante bassa per effetto dell'accumulo di PCM, e per prevenire il sovradimensionamento delle pompe di calore quando il carico di raffreddamento è elevato.

## Capitolo 2

# Gli accumuli termici: stato dell'arte e utilizzo dei PCM

L'accumulo di energia termica (TES) è una tecnologia che immagazzina l'energia termica riscaldando o raffreddando un supporto di accumulo in modo che l'energia immagazzinata possa essere utilizzata in un secondo momento per applicazioni di riscaldamento e raffreddamento e generazione di energia. I sistemi TES sono utilizzati in particolare negli edifici e nei processi industriali.

I sistemi TES riducono notevolmente la discrepanza tra la domanda e l'offerta di energia e migliorano le prestazioni e l'affidabilità termica dei sistemi energetici, inoltre, possono portare ad una riduzione dei costi di esercizio e di inquinamento dell'ambiente. Per questi motivi, la progettazione di sistemi TES efficienti ed economici è di grande importanza.

Nella prima parte di questo capitolo si descriveranno i principi dei diversi metodi di stoccaggio dell'energia termica, in particolare dei sistemi di accumulo SHS e LHS, le differenze tra le due tipologie, i vantaggi e gli svantaggi [37]. Nella seconda parte si illustreranno alcune configurazioni commerciali di serbatoi di accumulo LHS con PCM.

### 2.1 Classificazione e caratteristiche dei sistemi di stoccaggio

Un sistema di accumulo di energia può essere descritto in termini delle seguenti caratteristiche:

- La capacità definisce l'energia immagazzinata nel sistema e dipende dal processo di accumulo, dal materiale e dalle dimensioni del sistema.

- La potenza definisce la velocità con cui l'energia immagazzinata nel sistema può essere scaricata (e caricata).
- L'efficienza è il rapporto tra l'energia fornita all'utente e l'energia necessaria per caricare il sistema di accumulo. Tiene conto della perdita di energia durante il periodo di immagazzinamento e il ciclo di carica/scarica.
- Il periodo di stoccaggio definisce per quanto tempo l'energia viene immagazzinata.
- Il tempo di carica e scarica definisce quanto tempo è necessario per caricare o scaricare il sistema.
- Il costo si riferisce alla capacità (kWh) o alla potenza (kW) del sistema di accumulo e dipende dai costi operativi dell'attrezzatura di stoccaggio e dalla sua durata (ovvero il numero di cicli).

I parametri tipici dei sistemi TES sono mostrati nella Tabella 2.1, in particolare sono espresse capacità, potenza, efficienza e costo per le tre principali tipologie di serbatoi, classificati secondo la modalità di accumulo di energia. L'alta densità di accumulo di energia e l'elevata capacità di alimentazione per caricare e scaricare sono proprietà auspicabili in qualsiasi sistema di accumulo.

Sistema TES	Capacità [kWh]	Potenza [MW]	Efficienza [%]	Costo [€/kWh]
Sensibile	10-50	0.001-10.0	50-90	0.1-10
Latente	50-150	0.001-1.0	75-90	10-50
Termochimico	120-250	0.01-1.0	75-100	8-100

Tabella 2.1. Alcune caratteristiche dei sistemi TES [38].

Una metodo di classificazione dei sistemi di accumulo termico riguarda i diversi range di temperatura di esercizio:

- High Temperature Thermal Energy Storage (HTTES): accumulo termico ad alta temperatura, superiore a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; gioca un ruolo fondamentale nel recupero di calore di scarto derivante da altri processi e nelle applicazioni legate alla produzione di energia solare a concentrazione.
- Low Temperature Thermal Energy Storage (LTTES): accumulo termico a bassa temperatura, tra i  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  e i  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; le applicazioni più frequenti riguardano il riscaldamento e il raffrescamento degli ambienti degli edifici, i sistemi di trattamento dell'aria e le serre. Spesso sono accoppiati a collettori solari o impianti cogenerativi.

- Cold Thermal Energy Storage (CTES): accumulo termico a temperature inferiori di quelle ambiente, minori di  $20^{\circ}\text{C}$ . Durante l'utilizzo dell'energia, il sistema di accumulo assorbe il calore dall'ambiente raffreddandolo, viceversa durante la carica del sistema di stoccaggio. Le applicazioni più comuni dell'accumulo termico freddo, oltre al raffrescamento di edifici, riguardano l'industria alimentare, in cui i carichi vengono richiesti principalmente per la conservazione dei cibi.

Un altro metodo di classificazione dei sistemi TES, più utile dal punto di vista applicativo, riguarda la tipologia di scambio termico tra sorgente, sistema di stoccaggio e accumulatore. Secondo questo parametro si possono individuare:

- Accumulo di calore sensibile (SHTES, *Sensible Heat Thermal Energy Storage*): sono le tecnologie più sviluppate e prevedono l'utilizzo di materiali economici e disponibili sul mercato. L'energia viene accumulata attraverso la variazione di temperatura del mezzo di accumulo, senza alcun cambiamento di fase nell'intervallo di temperatura del processo. Lo svantaggio che li caratterizza è la bassa capacità di accumulo, la quale si traduce in un aumento delle dimensioni del sistema.
- Accumulo di calore latente (LHTES, *Latent Heat Thermal Energy Storage*): l'energia viene accumulata e rilasciata mediante il cambiamento di fase del mezzo di accumulo. Il vantaggio riguarda la maggior capacità di accumulo e quindi la possibilità di ridurre i volumi. Tuttavia, i materiali a cambiamento di fase portano con sé anche i numerosi svantaggi descritti nel capitolo 1.
- Accumulo termochimico: questa tecnologia possiede la più elevata capacità di accumulo, ma i problemi che ne derivano restringono notevolmente il campo di applicabilità. In questi sistemi, l'energia viene assorbita e rilasciata durante la rottura e la formazione di legami molecolari all'interno di una reazione chimica reversibile.

La scelta delle diverse tecnologie di stoccaggio dipende dalla natura del processo ed è legata alle caratteristiche del sistema di accumulo.

Un riassunto delle principali tipologie di accumulo di energia termica è illustrato in figura [2.1](#).

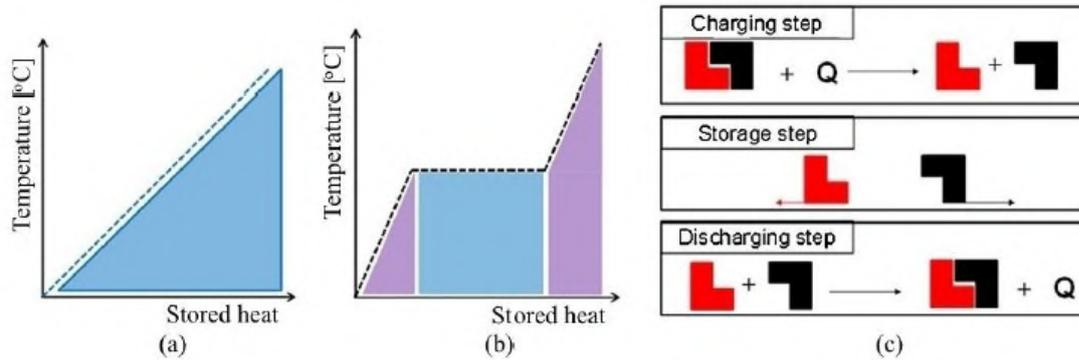


Figura 2.1. Metodi di accumulo di calore: (a) sensibile; (b) latente; (c) termochimico [38].

### 2.1.1 Sistemi di accumulo a calore sensibile

Nei sistemi di accumulo termico sensibile, l'energia viene stoccata attraverso la variazione di temperatura di un materiale liquido o solido. Questo processo non prevede alcun cambiamento di fase nell'intervallo di temperature di esercizio, infatti quello che varia è solo l'energia interna del mezzo di accumulo. In un sistema SHTES la quantità di calore immagazzinata dipende dal calore specifico del mezzo, dalla variazione di temperatura e dalla quantità di materiale di stoccaggio.

$$Q_s = \int_{t_i}^{t_f} mc_p dt = mc_p(t_f - t_i)$$

dove  $Q_s$  è la quantità di calore immagazzinata, in  $J$ ;  $m$  è la massa del mezzo di accumulo di calore, in  $kg$ ;  $c_p$  è il calore specifico, espresso in  $J/kgK$ ;  $t_i$  è la temperatura iniziale, in  $^{\circ}C$ ;  $t_f$  è la temperatura finale, in  $^{\circ}C$ .

Il materiale più comune utilizzato in un sistema di accumulo di calore sensibile è l'acqua. L'uso di serbatoi di acqua calda è una tecnologia ben nota per l'accumulo di energia termica. I serbatoi di acqua calda hanno lo scopo di risparmiare energia nei sistemi di riscaldamento dell'acqua.

Un TES a calore sensibile è costituito dal materiale di accumulo, da un serbatoio, un fluido termovettore diverso da quello utilizzato per l'accumulo e da dispositivi di ingresso e uscita. Il serbatoio deve essere in grado di mantenere il materiale di accumulo e prevenire le perdite di energia termica.

È stato dimostrato che lo stoccaggio dell'acqua nei serbatoi è un'opzione conveniente e che la sua efficienza può essere ulteriormente migliorata garantendo una stratificazione ottimale dell'acqua nel serbatoio e un isolamento termico altamente

efficace. La stratificazione consiste in una divisione tra una porzione di accumulo superiore più calda, e una inferiore più fredda. Maggiore è la stratificazione, maggiore è l'energia che accumulata all'interno del serbatoio.

Un esempio di un serbatoio di accumulo di acqua calda stratificato è mostrato in figura 2.2.

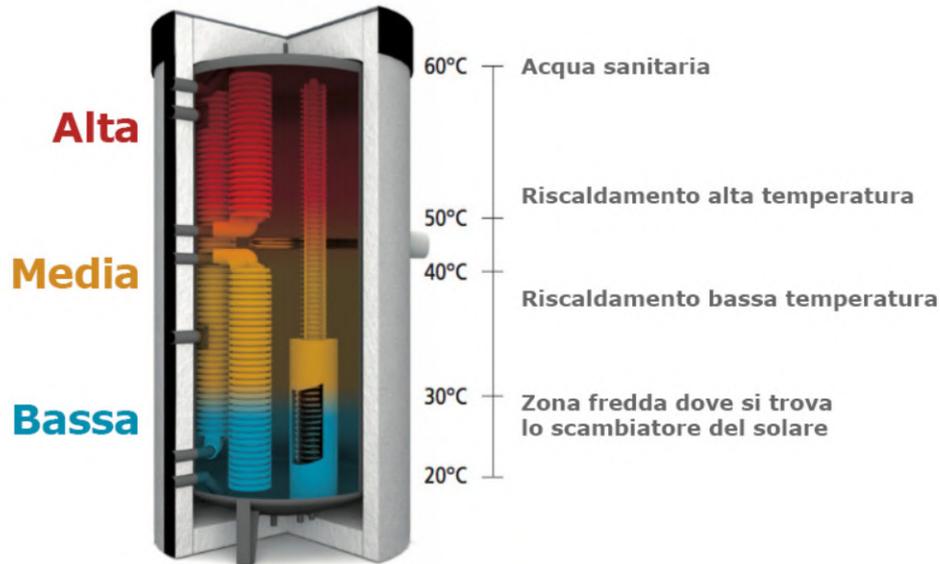


Figura 2.2. Esempio di serbatoio di accumulo stratificato [39].

Un bilancio energetico su un serbatoio di accumulo (non stratificato) è:

$$mc_p \frac{dt_s}{d\tau} = Q_u - Q_L - U_s A_s (t_i - t_a)$$

dove  $Q_u$  e  $Q_L$  sono tassi di aggiunta o rimozione di energia dal collettore e al carico;  $U_s$  è il coefficiente di dispersione termica dell'accumulo;  $A_s$  è la superficie del serbatoio di stoccaggio;  $t_i$  è la temperatura iniziale, in °C;  $t_a$  è la temperatura dell'ambiente in cui si trova il serbatoio in °C.

Ci sono diversi metodi di integrazione numerica per risolvere l'equazione e permettere di utilizzarla per prevedere la temperatura di conservazione dell'acqua in funzione del tempo. Una volta che la temperatura del serbatoio è nota, è possibile stimare altre quantità dipendenti da essa.

### 2.1.2 Accumulo di calore latente

Nei sistemi LHTEs il mezzo di accumulo (PCM) cambia di fase nel range delle temperature di esercizio. Il PCM rilascia o assorbe energia con un cambiamento di stato (quasi del tutto isotermico), ed il calore immagazzinato è per questo legato al calore latente del materiale.

Rispetto ai sistemi SHTEs, la densità di accumulo di energia è maggiore e quindi è possibile ridurre il volume del serbatoio. La capacità di immagazzinamento  $Q_s$ , in  $J$ , del sistema LHS con un supporto PCM è data da:

$$Q_s = \int_{t_i}^{t_m} mc_p dt + mf\Delta q + \int_{t_m}^{t_f} mc_p dt$$

$$Q_s = m[c_{ps}(t_m - t_i) + f\Delta q + c_{pl}(t_f - t_m)]$$

dove  $t_m$  è la temperatura di fusione, in  $^{\circ}C$ ;  $m$  è la massa del mezzo PCM, in kg;  $c_{ps}$  è il calore specifico medio della fase solida compreso tra  $t_i$  e  $t_m$ , in  $kJ/kgK$ ;  $c_{pl}$  è il calore specifico medio della fase liquida tra  $t_m$  e  $t_f$ , in  $kJ/kgK$ ;  $f$  è la frazione di fusione;  $\Delta q$  è il calore latente di fusione, in  $kJ/kg$ .

Ogni sistema di accumulo di energia termica latente possiede almeno i seguenti tre componenti:

1. un PCM adatto con il punto di fusione nell'intervallo di temperatura desiderato;
2. un'adeguata superficie di scambio termico;
3. un serbatoio adatto compatibile con il PCM.

I principali vantaggi del sistema SHTEs rispetto al SHTEs dell'acqua sono:

- la possibilità di ridurre il volume del serbatoio per una data quantità di energia immagazzinata, cosa che può essere eseguita solo se l'accumulo viene fatto funzionare in un intervallo di temperatura molto ristretto, vicino alla temperatura di transizione di fase;
- minor numero di cicli di accensione/spegnimento delle resistenze ausiliarie (per impianti con accumulo lato caldo) e chiller (per impianti con accumulo lato freddo).

I principali svantaggi del PCM rispetto agli SHS dell'acqua sono:

- maggiori costi di investimento;

- rischi maggiori dovuti a perdite di stabilità ed erosione del materiale che incapsula i PCM.

La selezione dei PCM è il passo più importante nella progettazione di LHTES, successivamente è fondamentale implementarne l'incapsulamento e migliorarne le caratteristiche per renderlo adatto all'applicazione (vedi capitolo 1 paragrafo 1.3). Un diagramma con alcuni step per l'implementazione di sistemi per immagazzinare energia termica latente a bassa temperatura è mostrato in figura 2.3.

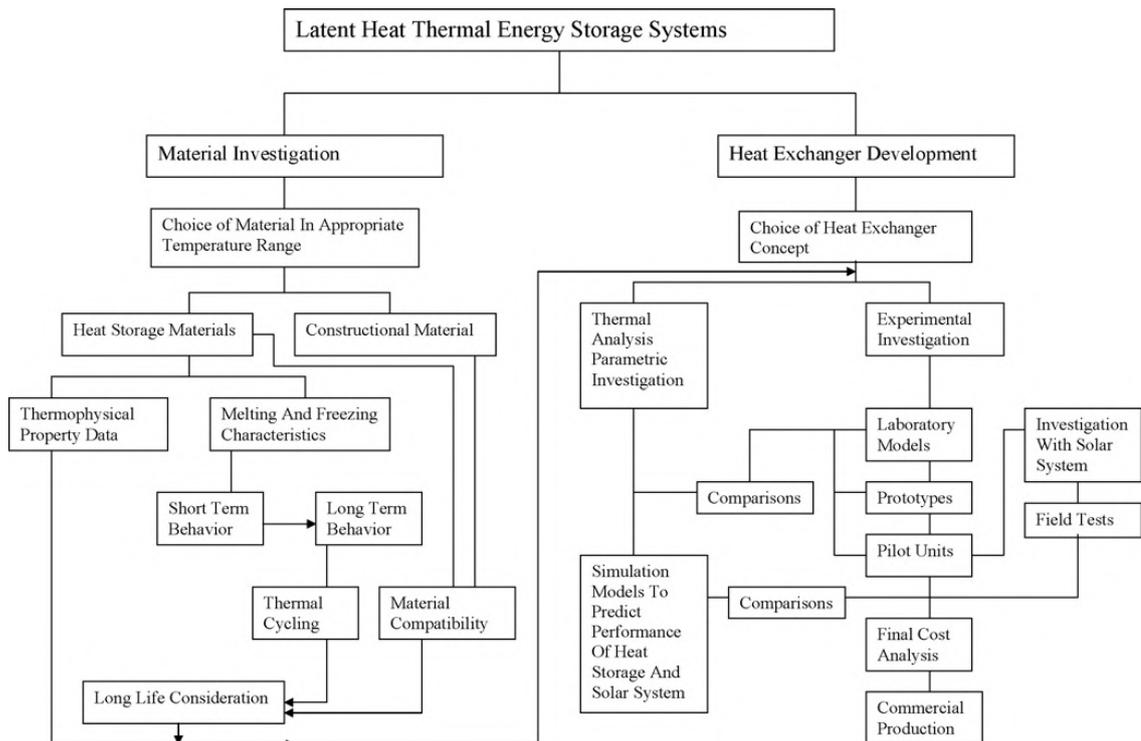


Figura 2.3. Stadi coinvolti nello sviluppo di un sistema LHTES [9].

## 2.2 Configurazioni commerciali di LHTES

Alcuni sistemi di stoccaggio termico a calore latente che utilizzano PCM organici e a sali idrati come mezzo di accumulo sono già disponibili in commercio. In questo paragrafo, saranno descritti i prodotti commercializzati da una azienda tedesca *kraftBoxx* [40], che commercializza paraffine di tipo organico e a sali idrati, con un incapsulamento a base polimerica per aumentare la capacità di stoccaggio di energia termica e dall'azienda inglese *PCM Products Ltd* [41].

L'incapsulamento proposto dalla kraftBoxx è progettato per garantire un'ampia superficie di scambio. La geometria esterna si compone di protuberanze per aumentare la superficie di scambio e indurre perdite di carico, per favorire la turbolenza del fluido all'esterno.

Sono proposte due tipologie di design di incapsulamento del PCM, mostrate in figura 2.4. La prima (heatStixx) è un incapsulamento cilindrico con diametro di 42 mm e lunghezza di 310 mm, consigliata per una applicazione in serbatoi di stoccaggio normali sistemi di riscaldamento, con volumi fino a 1000 l. La seconda (heatSel) ha una forma a parallelepipedo, con due diverse dimensioni (185x185x32 mm e 275x275x32 mm), consigliata per serbatoi di stoccaggio con volumi fino a 2000 l e fino a 20000 l rispettivamente. Entrambi possono essere utilizzati per sistemi di accumulo caldi e freddi.

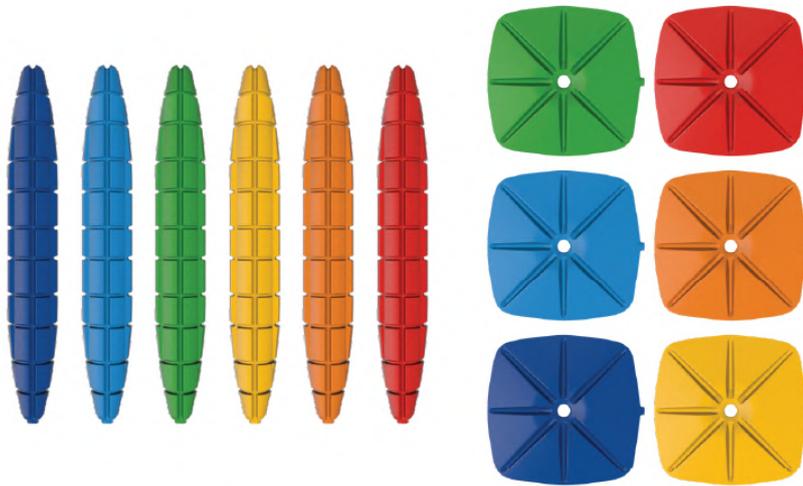


Figura 2.4. Design di incapsulamenti di PCM: heatStixx a sx e heatSel a dx [40].

I PCM utilizzati sono sia organici (paraffine ed esteri), sia inorganici (sali idrati) e sono disponibili con temperature di cambiamento di fase solido/liquido tra i  $-33^{\circ}\text{C}$  e gli  $89^{\circ}\text{C}$ . L'ampio range di temperature disponibili li rende adatti ad una notevole quantità di applicazioni in molti campi, tra cui: pompe di calore, boiler, solare, serre, ventilazione e recupero di calore, reti di teleriscaldamento, condizionamento dell'aria, accumulatori di ghiaccio, sistemi di refrigerazione. Il PCM selezionato dovrà avere la temperatura di cambio di fase all'interno del range di temperature di esercizio del sistema, in particolare è consigliato avere un PCM con temperatura di fusione massima possibile all'interno del range di esercizio. In figura 2.5 i punti nel diagramma temperatura-entalpia rappresentano i PCM disponibili acquistabili dalla kraftBoxx.

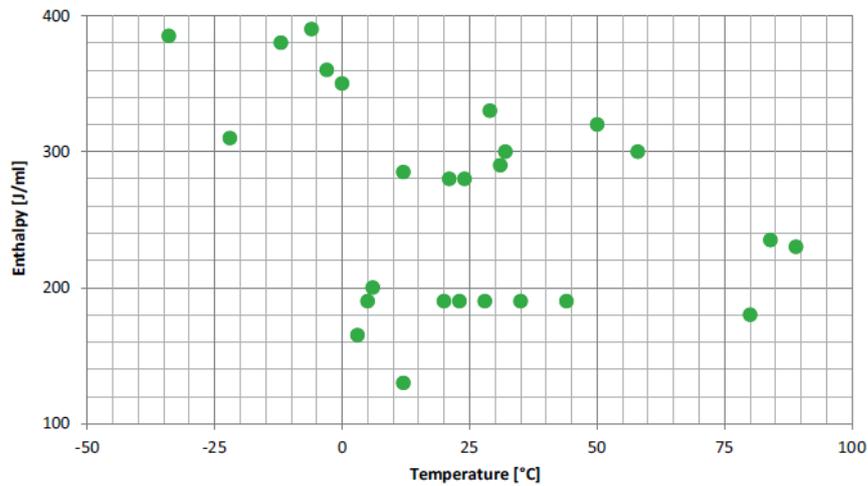


Figura 2.5. Entalpia e temperatura di fusione dei PCM della kraftBoxx [40].

I PCM incapsulati vengono inseriti all'interno di serbatoi di accumulo come mostrato in figura 2.6. Il serbatoio a sinistra è un accumulo termico caldo stratificato con due tipologie diverse di PCM, quello con temperatura di fusione maggiore in alto e quello con temperatura di fusione minore in basso; il serbatoio a destra invece rappresenta un design di tipo combinato, con accumulo a PCM nella porzione inferiore e accumulo sensibile nella porzione superiore.

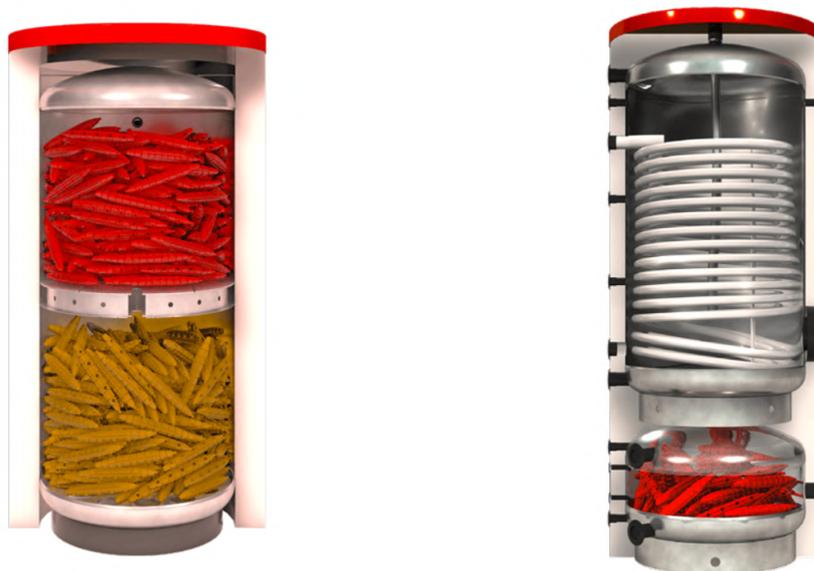


Figura 2.6. Serbatoi di accumulo termico con PCM incapsulati: a due zone (sx) e combinato (dx) [40].

In figura 2.7 e in figura 2.8 sono rappresentati i grafici dei processi di carica e scarica di un serbatoio di accumulo con PCM in configurazione heatStixx con temperatura di fusione di  $58^{\circ}\text{C}$ .

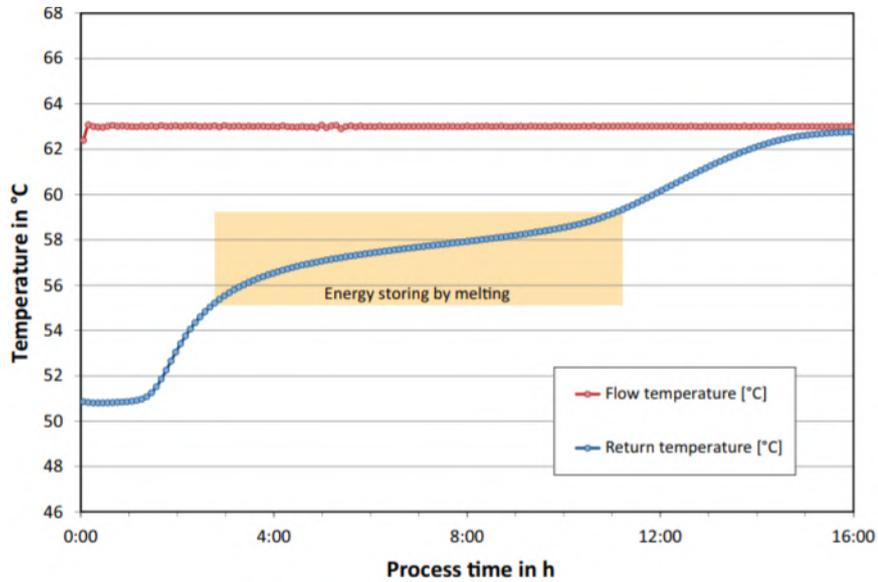


Figura 2.7. Curva di carica di un serbatoio di accumulo con heatStixx 58 [40].

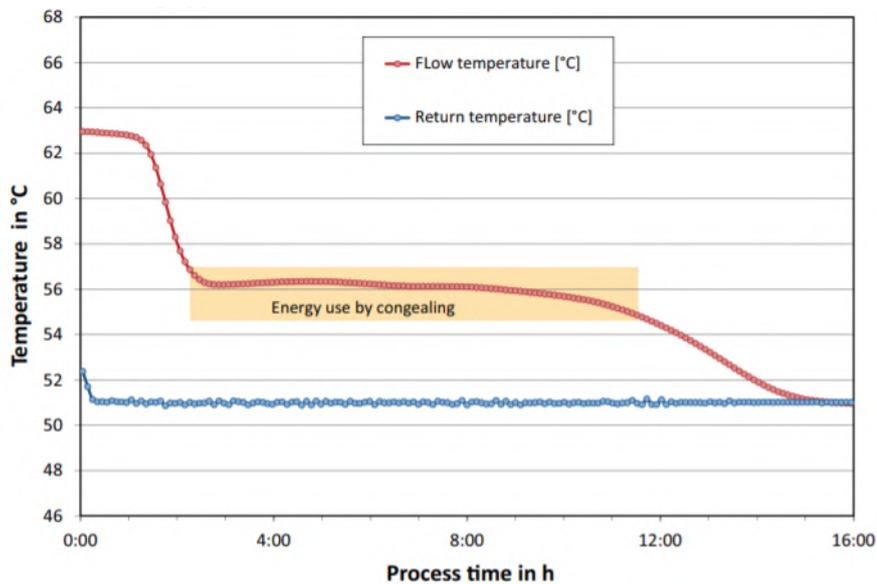


Figura 2.8. Curva di scarica di un serbatoio di accumulo con heatStixx 58 [40].

I vantaggi nell'utilizzare questo tipo di prodotti inseriti all'interno di serbatoi di accumulo, secondo quanto riportato nel catalogo dell'azienda, sono i seguenti:

- Riduzione dei costi operativi grazie allo spostamento dei picchi di potenza (peak shifting): i picchi di potenza vengono soddisfatti grazie all'energia immagazzinata nel serbatoio durante i momenti di minor richiesta, in cui il generatore ricarica l'accumulo termico. In figura 2.9 è illustrata una tipica curva di domanda e generazione di potenza, in cui è possibile visualizzare il cosiddetto peak shifting.

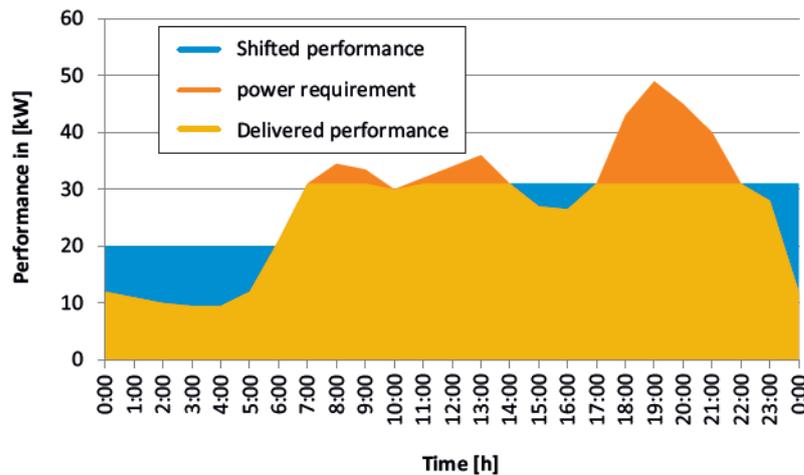


Figura 2.9. Tipica curva giornaliera di domanda e generazione di potenza termica [40].

- Aumento della capacità di accumulo termico a fissato volume del serbatoio.
- Riduzione del volume del serbatoio a parità di capacità di stoccaggio termico.
- Aumento della classe d'efficienza: riducendo le dimensioni del serbatoio, e quindi la sua area superficiale, saranno ridotte di conseguenza le dispersioni termiche.

Infine, l'aspetto economico assume rilevante importanza nella scelta dell'utilizzo dei prodotti appena descritti. Sulla base del design dell'incapsulamento, del tipo di PCM e della temperatura di cambiamento di fase, i prezzi per pezzo variano tra i 3, 10 € e i 18, 90 €. È consigliato per gli incapsulamenti heatStixx di utilizzare 1300 pezzi in un accumulo da 1000 l, per gli heatSel 1000 pezzi e gli heatSel XL 400 pezzi. Il prezzo totale, considerando le taglie dei serbatoi e il numero di PCM incapsulati che è necessario introdurre, risulta tutt'altro che trascurabile.

Un'altra azienda che commercializza PCM è l'azienda inglese *PCM Products Ltd* [41], essi commercializzano diverse tipologie di PCM (sali idrati, organici e eutettici) e incapsulamenti di vario genere.

In particolare, il prodotto più interessante per quanto riguarda lo stoccaggio di energia termica in serbatoi è chiamato Ball ICE. Si tratta di sfere formate da miscele plastiche contenenti il materiale organico a cambiamento di fase, illustrate in figura 2.10.



Figura 2.10. Tipica curva giornaliera di domanda e generazione di potenza termica [41].

La sfera a PCM è progettata proprio per applicazioni di accumulo di calore su piccola scala, come serbatoi per il solare termico e le applicazioni domestiche. Le sfere possono essere prodotte di qualsiasi diametro e con all'interno qualsiasi tipologia di PCM organico, ma, secondo quanto riportato dai produttori, la dimensione ottimale è di 40 mm con una massa di 30 g di PCM in ognuna. Le Ball ICE possono essere introdotte in serbatoi cilindrici o rettangolari, in sistemi a pressione atmosferica o pressurizzata, per molte varietà di accumulo termico.

In tabella 2.2 sono descritte alcune grandezze provenienti dal datasheet delle Ball ICE. In particolare per alcune diverse tipologie di PCM sono riportate la temperatura di cambiamento di fase, la capacità di accumulo di energia per ogni sfera e la capacità di accumulo del serbatoio.

PCM	Temperatura cambio di fase [°C]	Capacità [kWh/Ball]	Capacità del serbatoio TES [kWh/m <sup>3</sup> ]
A82	82	0,019989	20,09
A70	70	0,027086	27,22
A62	62	0,025428	25,56
A60	60	0,024799	24,92
A58	58	0,026436	26,57

Tabella 2.2. Grandezze relative alle Ball ICE [41].

## Capitolo 3

# La conduzione termica in regime variabile

Ai fini dello studio sperimentale presentato in questa tesi è necessario fornire una presentazione dettagliata del meccanismo di trasferimento di calore per conduzione in un corpo in regime variabile. L'approfondimento esposto in questo capitolo è stato interamente tratto dalla traduzione italiana del libro “*Termodinamica e trasmissione del calore*” di Yunus A. Çengel [42].

In generale, la temperatura di un corpo varia in funzione del tempo e della posizione. Inizialmente si studieranno i sistemi in cui la temperatura nel corpo non varia con la posizione ma solamente con il tempo. Questi sistemi sono detti a parametri concentrati. Dopodiché si passerà all'analisi di sistemi in cui i fenomeni di conduzione termica sono dominati dalla variazione di temperatura sia nel tempo che nello spazio, in problemi di tipo monodimensionali, semi-infiniti e multidimensionali.

### 3.1 Sistemi a parametri concentrati

In un problema di trasmissione del calore in un corpo in regime non stazionario è possibile fare una semplificazione che considera la temperatura uniforme in tutto il corpo, quindi indipendente dalla posizione:

$$T = T(t) \tag{3.1}$$

Non per tutti i problemi di scambio termico è possibile fare questa approssimazione, per alcuni infatti si ricadrebbe in un errore troppo elevato. I criteri secondo i quali risulta accettabile la trattazione a parametri concentrati saranno discussi in seguito.

Si consideri un corpo con massa  $m$ , volume  $V$ , area superficiale  $A_s$ , densità  $\rho$  e calore specifico  $c_p$ . Si supponga di poter schematizzare il problema considerando il

sistema a parametri concentrati. Il corpo in questione si trova ad una temperatura iniziale uniforme  $T_0$  al tempo  $t = 0$  ed è posto in un ambiente a temperatura costante  $T_\infty$  per tutta la durata del processo. Se il corpo si trova ad una temperatura  $T > T_\infty$  ci sarà uno scambio di calore dal corpo all'ambiente, viceversa se il corpo si trova ad una temperatura  $T < T_\infty$ .

Considerando il caso in cui  $T < T_\infty$ , è possibile applicare un bilancio energetico infinitesimo nel solido, ponendo l'energia che viene trasmessa al corpo dall'ambiente in un intervallo di tempo  $dt$  pari all'aumento di energia nel corpo stesso nel medesimo intervallo  $dt$ . La relazione che esprime il bilancio è la seguente:

$$hA_s(T_\infty - T)dt = mc_p dT \quad (3.2)$$

in cui  $h$  rappresenta il coefficiente di scambio termico convettivo tra l'ambiente e il solido, che incorpora gli effetti dovuti alla geometria del sistema, alle proprietà del fluido in cui è immerso il corpo, al suo campo di velocità e alla natura del moto.

L'equazione può essere riscritta, tenendo conto che  $m = \rho V$ , nella forma:

$$\frac{d(T - T_\infty)}{T - T_\infty} = -\frac{hA_s}{\rho V c_p} dt \quad (3.3)$$

Integrando tra l'istante  $t = 0$  e un generico istante  $t$  si ottiene:

$$\ln \frac{T(t) - T_\infty}{T_0 - T_\infty} = -\frac{hA_s}{\rho V c_p} t \quad (3.4)$$

Facendo l'esponenziale di entrambi i membri risulta:

$$\frac{T(t) - T_\infty}{T_0 - T_\infty} = e^{-\frac{hA_s}{\rho V c_p} t} \quad (3.5)$$

L'equazione [3.5](#) permette di calcolare la temperatura del corpo in un generico istante  $t$ , oppure il tempo necessario affinché il corpo raggiunga un determinato valore di temperatura  $T$ . La quantità all'esponenziale  $b = -\frac{hA_s}{\rho V c_p}$  ha le dimensioni di  $[tempo]^{-1}$  e il suo reciproco è detto costante di tempo. Al variare di  $b$  cambia l'andamento della temperatura del corpo che a partire da  $T_0$  tende a  $T_\infty$ . Un solido con un valore di  $b$  maggiore tenderà ad avvicinarsi alla temperatura dell'ambiente in un minor tempo, come mostrato dalla figura [3.1](#). Infatti, il valore di  $b$  è direttamente proporzionale all'area superficiale e inversamente proporzionale alla massa e al calore specifico.

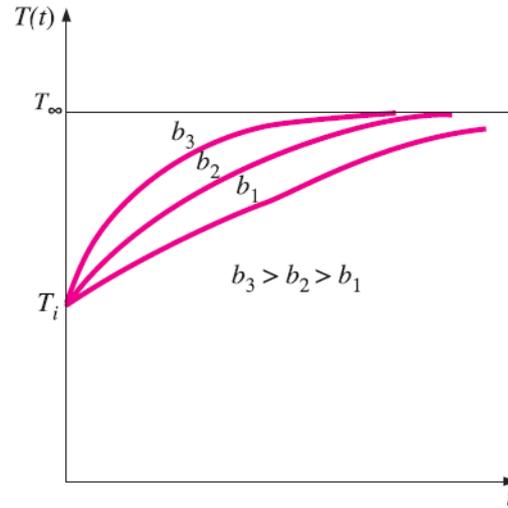


Figura 3.1. Andamento della temperatura in un solido al variare del reciproco  $b$  della costante di tempo [42].

Un volta che è stata calcolata la temperatura del solido ad un generico istante  $T(t)$ , si può calcolare, grazie alla legge di Newton per la convezione, la potenza termica scambiata tra il corpo e l'ambiente allo stesso istante  $t$ :

$$\dot{Q}(t) = hA_s[T(t) - T_\infty] \quad (3.6)$$

L'energia che il corpo acquisisce dall'ambiente nell'intervallo di tempo considerato coincide con la variazione di energia che è contenuta nel corpo:

$$Q(t) = mc_p[T(t) - T_\infty] \quad (3.7)$$

Lo scambio termico massimo si ottiene quando il corpo raggiunge la temperatura dell'ambiente  $T_\infty$ , quindi la massima energia scambiata è:

$$Q_{max} = mc_p[T_\infty - T_0] \quad (3.8)$$

Per capire se un problema di scambio termico può essere studiato utilizzando l'approssimazione a parametri concentrati è fondamentale definire il numero di Biot:

$$Bi = \frac{hL_c}{\lambda} \quad (3.9)$$

$$L_c = \frac{V}{A_s} \quad (3.10)$$

in cui  $h$  è il coefficiente di scambio termico per convezione,  $\lambda$  è la conducibilità termica del corpo e  $L_c$  è una lunghezza caratteristica data dal rapporto tra volume e area superficiale del solido.

Il numero di Biot può anche essere visto come:

$$Bi = \frac{h}{\lambda/L_c} \frac{\Delta T}{\Delta T} = \frac{\text{Convezione sulla superficie del corpo}}{\text{Conduzione all'interno del corpo}} \quad (3.11)$$

$$Bi = \frac{L_c/\lambda}{1/h} = \frac{\text{Resistenza conduttiva all'interno del corpo}}{\text{Resistenza convettiva sulla superficie del corpo}} \quad (3.12)$$

Durante il processo di scambio termico tra un solido e il fluido ambiente che lo circonda nel caso in cui  $T < T_\infty$ , inizialmente il calore si trasferisce dall'ambiente al corpo per convezione, dopodiché il calore fluisce per conduzione all'interno del corpo. Il numero di Biot è dato dal rapporto tra la resistenza conduttiva e la resistenza convettiva al trasferimento di calore. Ad un basso valore del numero di Biot corrispondono piccoli gradienti di temperatura all'interno del corpo perché significa che la resistenza conduttiva è ridotta. All'aumentare del numero di Biot, la resistenza conduttiva assume sempre più importanza, generando elevati gradienti di temperatura all'interno del corpo.

Nello studio a parametri concentrati si assume che il solido abbia una temperatura che non dipende dalla posizione durante il processo di scambio termico, ovvero che la distribuzione di temperatura all'interno del corpo sia uniforme. Questo si ottiene nel caso in cui il solido abbia una resistenza alla conduzione nulla, ossia nel caso in cui il numero di  $Bi = 0$ .

Il coefficiente di scambio termico convettivo  $h$  non è facilmente calcolabile, e, soprattutto per geometrie irregolari, è difficile ipotizzarlo costante ed uniforme. L'incertezza nel valore del coefficiente  $h$  si traduce in una non precisa stima nel calcolo del Biot. Quindi, in generale si ritiene accettabile studiare un sistema a parametri concentrati se:

$$Bi \leq 0,1 \quad (3.13)$$

Quanto è minore il numero di Biot, tanto più saranno precisi i risultati.

Solamente dopo aver calcolato il numero di Biot è possibile valutare l'applicabilità della semplificazione a parametri concentrati. Essendo il numero di Biot il rapporto tra il calore trasmesso per convezione al corpo e quello trasmesso per conduzione all'interno del corpo, questo metodo si applica bene nel caso di corpi piccoli con elevata conducibilità termica, immersi in un fluido poco conduttivo di calore e immobile.

La potenza termica trasmessa per conduzione in una determinata direzione  $n$  riferita all'unità di superficie è:

$$\dot{q} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial n} \quad (3.14)$$

in cui  $\lambda$  è la conducibilità termica del solido e  $\partial T/\partial n$  è il gradiente di temperatura. Per avere una distribuzione di temperatura uniforme, un corpo dovrebbe avere

conducibilità termica infinita, cosa che non è ancora stata osservata per nessun materiale. Per questo motivo gradienti di temperatura all'interno del corpo ci saranno sempre. La differenza massima di temperatura all'interno di un solido dipende dall'attitudine del corpo a trasmettere calore per conduzione, riferita alla capacità del mezzo in cui è immerso di scambiare calore per convezione.

### 3.2 Conduzione termica monodimensionale in regime variabile

In questa seconda parte del capitolo si considerano problemi in cui la temperatura varia sia con il tempo che con la posizione. In particolare, in questo paragrafo, sono presi in esame problemi monodimensionali, come ad esempio una parete piana di spessore  $2L$ , un lungo cilindro di raggio  $r_0$  ed una sfera di raggio  $r_0$ , che si trovano inizialmente ad una temperatura uniforme  $T_i$  (figura 3.2).

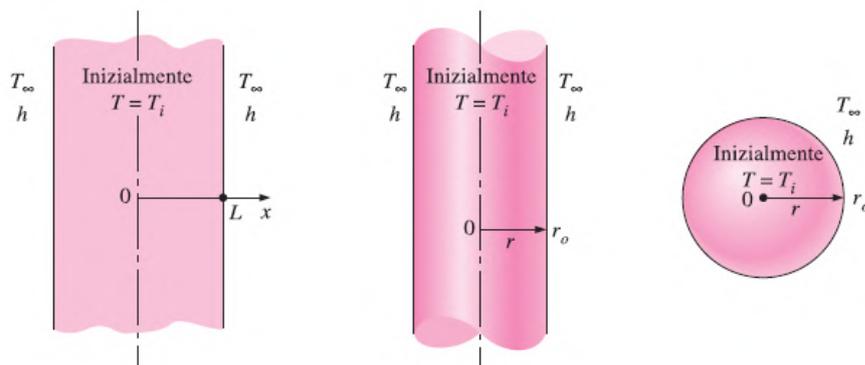


Figura 3.2. (a) Un'ampia parete piana; (b) Un lungo cilindro; (c) Una sfera [42].

Tutti e tre i corpi hanno una simmetria geometrica e termica: la parete piana attorno al suo piano centrale  $x = 0$ , il cilindro attorno al suo asse ( $r=0$ ) e la sfera intorno al suo punto centrale ( $r=0$ ). Si supponga che all'istante  $t=0$  i solidi si trovino in un ambiente a temperatura  $T_\infty$  costante e che ci sia una trasmissione di calore tra i corpi e l'ambiente per convezione, governata da un coefficiente di scambio termico  $h$  uniforme e costante, che tiene conto anche dell'effetto della radiazione con le superfici circostanti.

Prendendo l'esempio della superficie piana, l'andamento della temperatura con il tempo nella parete è rappresentata in figura 3.3. All'istante iniziale l'intera parete si trova ad una temperatura  $T_i > T_\infty$ . In prossimità delle superfici della lastra la temperatura inizia a diminuire grazie allo scambio convettivo con l'ambiente. A causa del gradiente di temperatura che si è creato all'interno del corpo, inizia il fenomeno

di conduzione del calore dalle zone interne del solido alle superfici esterne. Infine il profilo di temperatura diventa uniforme quando la parete raggiunge l'equilibrio termico con l'ambiente, cioè quando non c'è più una differenza di temperatura e lo scambio termico finisce.

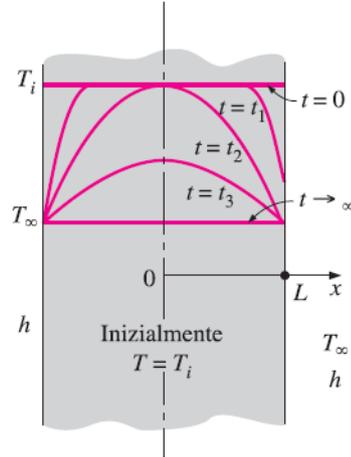


Figura 3.3. Profilo di temperatura di una parete piana durante lo scambio termico con l'ambiente per  $T_i > T_\infty$  [42].

Si noti che il profilo di temperatura rimane sempre simmetrico attorno al piano di simmetria: il valore della temperatura per ogni posizione  $-x$  nell'intervallo  $-L \leq x \leq 0$  è uguale, in ogni istante di tempo, al valore di temperatura nella posizione  $+x$  nell'intervallo  $0 \leq x \leq L$ . Allora si può risolvere il problema di conduzione del calore solamente nel semipiano ad ascisse positive del dominio e applicare la soluzione all'altra metà.

Si ipotizzino le proprietà termofisiche della parete costanti, assenza di generazione interna di calore, simmetria geometrica e termica rispetto al piano  $x = 0$ , temperatura iniziale uniforme  $T_i$  e coefficiente di scambio termico convettivo costante. L'equazione che governa il problema della conduzione del calore monodimensionale nel dominio  $0 \leq x \leq L$  della parete è l'equazione differenziale (3.15), con le relative condizioni al contorno (3.16) e condizione iniziale (3.17):

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial T(0, t)}{\partial x} = 0 \quad - \lambda \frac{\partial T(L, t)}{\partial x} = h[T(L, t) - T_\infty] \quad (3.16)$$

$$T(x, 0) = T_i \quad (3.17)$$

in cui  $\alpha = \lambda/\rho c_p$  è la diffusività termica del materiale.

Il problema può essere adimensionalizzato per rendere più semplice eventuali studi parametrici e per presentare i risultati in forma grafica. Si definiscono una variabile spaziale adimensionale e una temperatura adimensionale:

$$X = \frac{x}{L} \quad \theta(x, t) = \frac{[T(x, t) - T_\infty]}{[T_i - T_\infty]}$$

in questo modo entrambe sono comprese tra 0 e 1.

Andando a sostituire le nuove variabili nelle equazioni [3.15](#) e [3.16](#) si ottiene:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial X^2} = \frac{L^2}{\alpha} \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad \frac{\partial \theta(1, t)}{\partial X} = \frac{hL}{\lambda} \theta(1, t) \quad (3.18)$$

da cui si nota che la forma della variabile temporale adimensionale è  $\tau = \alpha t / L^2$  che viene detta numero di Fourier, mentre si riconosce il coefficiente di scambio termico adimensionale  $Bi = hL / \lambda$ , in cui la lunghezza caratteristica che compare è il semispessore  $L$  della parete.

Il problema di conduzione monodimensionale in regime variabile per una parete piana in forma adimensionalizzata è pertanto espresso da:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial X^2} = \frac{\partial \theta}{\partial \tau} \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial \theta(0, \tau)}{\partial X} = 0 \quad \frac{\partial \theta(1, \tau)}{\partial X} = -Bi \theta(1, \tau) \quad (3.20)$$

$$\theta(X, 0) = 1 \quad (3.21)$$

L'adimensionalizzazione del problema riduce il numero di variabili e di parametri indipendenti da otto ( $x, L, t, \lambda, \alpha, h, T_i, T_\infty$ ) a tre ( $X, Bi, Fo$ ), perciò:

$$\theta = f(X, Bi, Fo) \quad (3.22)$$

Si noti che nel caso dello studio a parametri concentrati le variabili sono solamente due, non essendo presente quella spaziale  $\theta = f(Bi, Fo)$ .

Lo stesso ragionamento può essere fatto per il cilindro e la sfera, utilizzando le equazioni della conduzione in coordinate cilindriche e sferiche e adimensionalizzandole in modo analogo.

### 3.2.1 La soluzione esatta di un problema monodimensionale di conduzione in regime variabile

L'equazione [3.15](#) che governa il problema di conduzione monodimensionale in regime variabile, in particolare per una lastra piana, può essere risolta utilizzando vari metodi analitici e numerici, quali le trasformate (di Laplace o altre), la separazione delle variabili, le differenze finite e gli elementi finiti.

Il metodo scelto per questa trattazione è quello della separazione delle variabili, elaborato da Fourier nel 1820 e basato sullo sviluppo di una funzione con la serie di Fourier. Si suppone che la variabile dipendente sia il prodotto di due funzioni, ciascuna funzione di un'unica variabile indipendente. Grazie a questa ipotesi, l'equazione differenziale alle derivate parziali si riduce ad un sistema di equazioni differenziali ordinarie, ciascuna funzione di un'unica variabile. Il metodo è applicabile a due condizioni, cioè se:

1. la geometria è semplice e di dimensione finita, in modo da poter descrivere le superfici che delimitano il corpo con funzioni matematiche semplici;
2. le equazioni differenziali e le relative condizioni al contorno e iniziale sono lineari (nessun termine che contenga prodotti della variabile o sue derivate).

Nel caso esaminato in precedenza della lastra piana, la temperatura adimensionale dipende dalle variabili  $X$  e  $\tau$  e può essere espressa come prodotto di una funzione nella sola variabile  $X$  e di un'altra funzione nella sola variabile  $\tau$ :

$$\theta(X, \tau) = F(X)G(\tau) \quad (3.23)$$

Si può sostituire l'equazione [3.23](#) nell'equazione [3.19](#) e dividere per il prodotto  $FG$ , ottenendo:

$$\frac{1}{F} \frac{\partial^2 F}{\partial X^2} = \frac{1}{G} \frac{\partial G}{\partial \tau} \quad (3.24)$$

I termini che sono funzione di variabili differenti sono così separati: la parte sinistra dell'equazione è funzione solo di  $X$  e la parte di destra solo di  $\tau$ . Questa uguaglianza vale solamente se l'equazione [3.24](#) è uguale ad una costante perchè sia  $X$  che  $\tau$  possono variare indipendentemente. La costante in questione è per forza negativa, perchè se fosse positiva porterebbe la funzione  $G(\tau)$  a crescere indefinitamente con il tempo (fisicamente impossibile), e se fosse pari a zero implicherebbe l'indipendenza dal tempo (incongruenza con il problema in regime variabile).

Ponendo l'equazione [3.23](#) uguale alla costante negativa  $-\lambda^2$  si ottiene:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial X^2} + \lambda^2 F = 0 \quad \frac{\partial G}{\partial \tau} + \lambda^2 G = 0 \quad (3.25)$$

le cui soluzioni generali sono:

$$F = C_1 \cos(\lambda X) + C_2 \sin(\lambda X) \quad G = C_3 e^{-\lambda^2 \tau} \quad (3.26)$$

e

$$\theta = FG = C_3 e^{-\lambda^2 \tau} [C_1 \cos(\lambda X) + C_2 \sin(\lambda X)] = e^{-\lambda^2 \tau} [A \cos(\lambda X) + B \sin(\lambda X)] \quad (3.27)$$

in cui  $A = C_1 C_3$  e  $B = C_2 C_3$  sono costanti arbitrarie.

Applicando le condizioni al contorno risulta:

$$\frac{\partial \theta(0, \tau)}{\partial X} = 0 \Rightarrow -e^{-\lambda^2 \tau} (A \lambda \sin 0 + B \lambda \cos 0) = 0 \Rightarrow B = 0 \Rightarrow \theta = A e^{-\lambda^2 \tau} \cos(\lambda X)$$

$$\frac{\partial \theta(1, \tau)}{\partial X} = -Bi \theta(1, \tau) \Rightarrow -A e^{-\lambda^2 \tau} \lambda \sin \lambda = -Bi A e^{-\lambda^2 \tau} \cos \lambda \Rightarrow \lambda \tan \lambda = Bi$$

La tangente è una funzione periodica con periodo  $\pi$ , quindi l'ultima equazione ha la radice  $\lambda_1$  tra 0 e  $\pi$ , la radice  $\lambda_2$  tra  $\pi$  e  $2\pi$ , la radice  $\lambda_n$  tra  $\pi$  e  $n\pi$ , eccetera. Il fatto che l'equazione trascendente abbia un numero infinito di soluzioni si esprime come:

$$\lambda_n \tan \lambda_n = Bi \quad (3.28)$$

L'equazione [3.28](#) è detta equazione caratteristica e le sue radici sono dette autovalori. In questo caso l'equazione caratteristica è implicita per cui gli autovalori devono essere determinati numericamente. Conseguentemente esistono infinite soluzioni del tipo  $\theta = A e^{-\lambda^2 \tau} \cos(\lambda X)$  e la soluzione di questo problema è una combinazione lineare di esse:

$$\theta = \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-\lambda_n^2 \tau} \cos(\lambda_n X) \quad (3.29)$$

Le costanti  $A_n$  vengono determinate grazie alla condizione iniziale:

$$\theta(X, 0) = 1 \Rightarrow 1 = \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-\lambda_n^2 \tau} \cos(\lambda_n X) \quad (3.30)$$

L'equazione [3.30](#) rappresenta lo sviluppo in serie di Fourier che esprime una costante in termini di una serie infinita di coseni. Se poi si moltiplicano entrambi i membri per  $\cos(\lambda_m X)$  e si integra tra  $X = 0$  e  $X = 1$ , la parte destra dell'equazione

porta a un numero infinito di integrali, i quali sono tutti nulli a eccezione del caso in cui  $n = m$ . In questo caso il coefficiente  $A_n$  diventa:

$$\int_0^1 \cos(\lambda_n X) dX = A_n \int_0^1 \cos^2(\lambda_n X) dX \Rightarrow A_n = \frac{4 \sin \lambda_n}{2\lambda_n + \sin(2\lambda_n)} \quad (3.31)$$

Questo completa la risoluzione analitica dei problemi di conduzione monodimensionale in regime variabile per una parete piana. Analogamente può essere trovata la soluzione per altri tipi di geometria, come il lungo cilindro e la sfera. In tabella 3.4 sono riportate le soluzioni di tutti e tre i problemi presentati supponendo la convezione su tutte le superfici.

Geometria	Soluzione	Radici $\lambda_n$ di
Piastra piana	$\theta = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4 \sin \lambda_n}{2\lambda_n + \sin(2\lambda_n)} e^{-\lambda_n^2 \tau} \cos(\lambda_n x/L)$	$\lambda_n \tan \lambda_n = \text{Bi}$
Cilindro	$\theta = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 J_1(\lambda_n)}{\lambda_n J_0(\lambda_n) + J_1(\lambda_n)} e^{-\lambda_n^2 \tau} J_0(\lambda_n r/r_o)$	$\lambda_n \frac{J_1(\lambda_n)}{J_0(\lambda_n)} = \text{Bi}$
Sfera	$\theta = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4 (\sin \lambda_n - \lambda_n \cos \lambda_n)}{2\lambda_n - \sin(2\lambda_n)} e^{-\lambda_n^2 \tau} \frac{\sin(\lambda_n x/L)}{\lambda_n x/L}$	$1 - \lambda_n \cot \lambda_n = \text{Bi}$

Figura 3.4. Soluzione ed equazione caratteristica per i problemi di conduzione monodimensionale in regime variabile di una parete piana, un lungo cilindro e una sfera [42].

### 3.2.2 La soluzione analitica approssimata e grafica di un problema monodimensionale di conduzione in regime variabile

La soluzione analitica che si ottiene per la conduzione monodimensionale in regime variabile coinvolge una serie di infiniti termini ed equazioni implicite difficili da risolvere. Per questo motivo può essere conveniente semplificare le soluzioni e presentarle in forma grafica o tabellare.

I termini della sommatoria nelle soluzioni delle serie decrescono rapidamente al crescere di  $n$  e quindi  $\lambda_n$  aumenta come conseguenza della diminuzione della funzione esponenziale  $e^{-\lambda_n^2 \tau}$ . Tradotto, significa che i termini nelle soluzioni delle serie convergono molto rapidamente al crescere del tempo e, per  $\tau > 0, 2$ , considerando solamente il primo termine si commette un errore inferiore al 2%.

Continuando a considerare l'esempio della parete piana, interessandoci a soluzioni per  $\tau > 0, 2$ , risulta conveniente utilizzare la soluzione approssimata al primo termine:

$$\theta_{parete} = \frac{T(X, \tau) - T_{\infty}}{T_i - T_{\infty}} = A_1 e^{-\lambda_1^2 \tau} \cos\left(\frac{\lambda_1 x}{L}\right) \quad \tau < 0, 2 \quad (3.32)$$

in cui  $A_1$  e  $\lambda_1$  sono funzioni solamente del numero di Biot e i loro valori possono essere trovati in alcune tabelle in funzione del numero di Biot.

La precedente relazione si semplifica al centro della parete piana, essendo in questo punto  $\cos(0) = 1$ :

$$\theta_{0,parete} = \frac{T_0 - T_{\infty}}{T_i - T_{\infty}} = A_1 e^{-\lambda_1^2 \tau} \quad (3.33)$$

Confrontando la [3.32](#) e la [3.33](#), si nota che le temperature adimensionali in una posizione qualsiasi della parete piana sono legate alla temperatura al centro del solido da:

$$\frac{\theta_{parete}}{\theta_{0,parete}} = \cos\left(\frac{\lambda_1 x}{L}\right) \quad (3.34)$$

Questo significa che la dipendenza della temperatura adimensionale dal tempo è sempre la stessa in ogni posizione di una data geometria. Se ad un certo istante la temperatura adimensionale  $\theta_0$  varia del 20%, stessa cosa accadrà per la temperatura adimensionale  $\theta$  in un qualsiasi punto del corpo al medesimo istante.

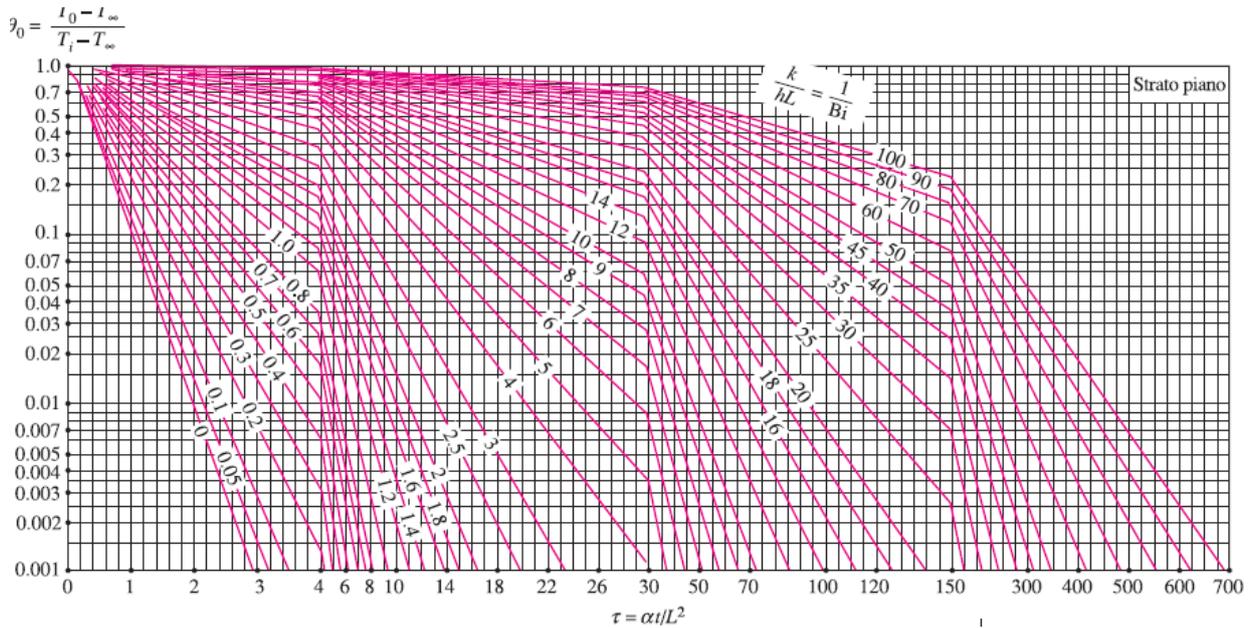
Noto il numero di Biot, le relazioni precedenti possono essere usate per determinare la temperatura in una qualsiasi posizione del solido.

Per determinare  $A_1$  e  $\lambda_1$  solitamente è necessaria una interpolazione dei dati tabulati che si trovano in letteratura. In alternativa all'utilizzo delle tabelle è possibile usare soluzioni approssimate al primo termine presentate in forma grafica. I diagrammi in questione sono detti diagrammi di Heisler (dal nome dello studioso che li ha presentati nel 1947) e sono stati poi integrati nel 1961 dai diagrammi di trasmissione del calore in regime variabile di Gröeber.

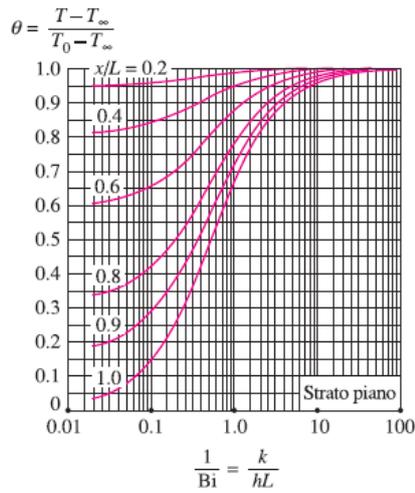
Per ogni geometria sono associati tre diagrammi:

- (a) il primo per calcolare la temperatura  $T_0$  al centro della geometria in un dato istante  $t$ ;
- (b) il secondo per calcolare la temperatura in un punto qualsiasi del solido allo stesso istante in funzione di  $T_0$ ;
- (c) e infine il terzo per calcolare la quantità complessiva di calore trasmesso fino all'istante  $t$ .

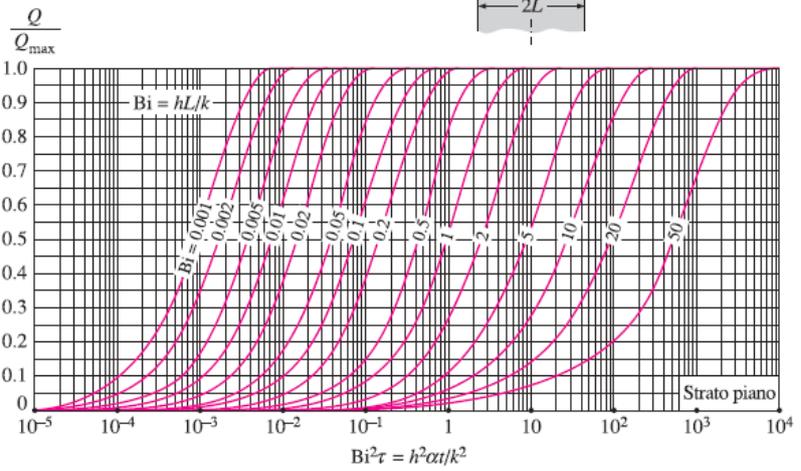
Tutti i diagrammi sono validi per  $\tau > 0, 2$ .



(a) Temperatura nel piano medio



(b) Distribuzione di temperatura



(c) Rapporto di scambio termico

Figura 3.5. Temperatura variabile e diagrammi di scambio termico per una parete piana di spessore  $2L$  inizialmente a una temperatura uniforme  $T_i$  soggetta a convezione da entrambi i lati verso un ambiente a temperatura  $T_\infty$  e con coefficiente convettivo  $h$ . [42].

La massima quantità di calore che un corpo può acquisire (se  $T_i < T_\infty$ ) o perdere (se  $T_i > T_\infty$ ) è data dalla variazione della quantità di energia del corpo:

$$Q_{max} = mc_p(T_\infty - T_i) = \rho V c_p(T_\infty - T_i) \quad (3.35)$$

in cui  $m$  è la massa,  $V$  è il volume,  $\rho$  è la densità e  $c_p$  il calore specifico del solido.  $Q_{max}$  rappresenta la quantità di energia trasmessa per  $t \rightarrow \infty$ . La quantità di energia trasmessa ad un certo istante  $t$  è inferiore a  $Q_{max}$  e può essere espressa come la somma delle variazioni dell'energia interna alla geometria:

$$Q = \int_V \rho c_p [T(x, t) - T_i] dV \quad (3.36)$$

in cui  $T(x, t)$  è la distribuzione di temperatura nel solido all'istante  $t$ . Se le proprietà del corpo sono costanti, il rapporto tra l'energia scambiata in un certo istante  $t$  e la massima energia scambiata è:

$$\frac{Q}{Q_{max}} = \frac{\int_V \rho c_p [T(x, t) - T_i] dV}{\rho V c_p (T_\infty - T_i)} = \frac{1}{V} \int_V (1 - \theta) dV \quad (3.37)$$

Considerando l'espressione della temperatura adimensionale basata sulla soluzione approssimata al primo termine per la parete piana, e sostituendola nelle relazioni precedenti si ottiene la seguente espressione per la frazione di calore trasmesso in questa geometria:

$$\left( \frac{Q}{Q_{max}} \right)_{parete} = 1 - \theta_{0,parete} \frac{\sin \lambda_1}{\lambda_1} \quad (3.38)$$

Questa quantità è anche graficata nel terzo diagramma di Heisler in funzione del numero di Biot e di  $h^2 \alpha t / \lambda^2$ .

In questa trattazione assume una notevole rilevanza il numero di Fourier che ha espressione:

$$\tau = \frac{\alpha t}{L^2} = \frac{\lambda L^2 (1/L) T}{\rho c_p L^3 / t T} = \frac{\text{Velocità di conduzione attraverso } L}{\text{Velocità di accumulo di calore nel corpo}} \quad (3.39)$$

Quindi il numero di Fourier è la misura del calore trasmesso per conduzione attraverso un corpo rispetto al calore accumulato nello stesso. Ad elevati numeri di Fourier corrispondono elevate velocità di propagazione del calore nel solido. Tutta l'analisi svolta per una parete piana può essere svolta analogamente per un lungo cilindro o una sfera.

### 3.3 Conduzione termica in regime variabile nei solido semi-infiniti

Un solido semi-infinito è un corpo che ha idealmente un'unica superficie piana e si estende in tutte le altre direzioni all'infinito. Questa idealizzazione può essere fatta nel caso in cui la variazione di temperatura nella regione prossima alla superficie dipende solamente dalle condizioni termiche sulla superficie stessa. Un esempio è quello di una superficie spessa, in cui si è interessati alla variazione di temperatura nella zona prossima ad una superficie, a condizione che l'altra superficie sia abbastanza lontana da non influire sullo scambio termico nella regione di interesse. In realtà, per intervalli di tempo molto limitati, quasi tutti i corpi possono essere modellati come solidi semi-infiniti, perché il calore non ha tempo per penetrare in profondità e quindi lo scambio termico non è influenzato dallo spessore del corpo.

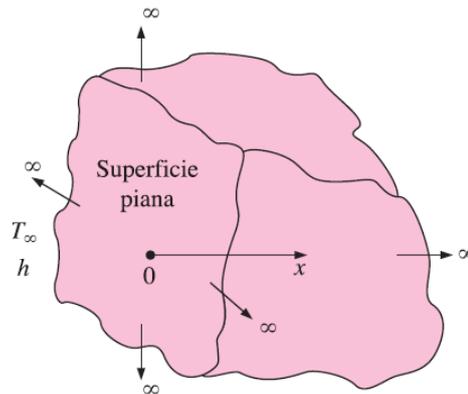


Figura 3.6. Schema di un corpo solido semi-infinito [42].

Si prenda in esame un solido semi-infinito con proprietà termofisiche costanti, senza generazione di calore al suo interno, con una distribuzione di temperatura uniforme sulla superficie e inizialmente alla temperatura  $T_i$ .

L'unica direzione in cui avviene la trasmissione del calore è quella perpendicolare alla superficie, per cui lo studio è monodimensionale e può essere applicata l'equazione 3.15 per la conduzione termica monodimensionale in coordinate cartesiane in regime variabile. La condizione al contorno, che esprime il fenomeno per cui la profondità del solido è molto grande rispetto alla profondità di penetrazione del calore, è  $T(x \rightarrow \infty) = T_i$ .

Se all'istante iniziale  $t = 0$  la temperatura della superficie diventa  $T_s$  e viene mantenuta costante a questo valore, il problema può essere formulato nel modo seguente:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.40)$$

$$T(0, t) = T_s \quad T(x \rightarrow \infty, t) = T_i \quad (3.41)$$

$$T(x, 0) = T_i \quad (3.42)$$

Per risolvere il problema, la tecnica più comoda è quella che prevede l'uso di un'unica variabile adimensionale che combina le due variabili indipendenti  $x$  e  $t$  e converte l'equazione differenziale alle derivate parziali in un'equazione differenziale ordinaria. La suddetta variabile è detta variabile di similitudine, e assume la forma:

$$\eta = \frac{x}{\sqrt{4\alpha t}} \quad (3.43)$$

Si assuma che la temperatura sia funzione della sola variabile di similitudine  $T = T(\eta)$ , allora si può procedere con il cambio di variabile in tutte le derivate dell'equazione di trasmissione del calore, utilizzando la regola della derivazione composta. In questo modo l'equazione [3.40](#) e le sue condizioni al contorno diventano:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial \eta^2} = -2\eta \frac{\partial T}{\partial \eta} \quad (3.44)$$

$$T(0) = T_s \quad T(\eta \rightarrow \infty) = T_i \quad (3.45)$$

Sia l'equazione differenziale trasformata sia le condizioni al contorno dipendono solamente da  $\eta$  e sono invece indipendenti da  $x$  e da  $t$ .

Si continua la risoluzione definendo un'altra variabile  $w = dT/d\eta$ . In questo modo l'equazione [3.44](#) si riduce ad un'equazione differenziale del primo ordine che può essere risolta separando le variabili:

$$\frac{\partial w}{\partial \eta} = -2\eta w \quad \rightarrow \quad \frac{\partial w}{w} = -2\eta d\eta \quad \rightarrow \quad \ln w = -\eta^2 + C_0 \quad \rightarrow \quad w = C_1 e^{-\eta^2}$$

in cui  $C_1 = \ln C_0$ . Sostituendo du nuovo l'espressione di  $w$  e integrando si ottiene:

$$T = C_1 \int_0^\infty e^{-u^2} du + C_2 \quad (3.46)$$

dove  $u$  è una variabile fittizia di integrazione.

Le condizioni al contorno forniscono:

$$C_2 = T_s \quad (3.47)$$

$$T_i = C_1 \int_0^\infty e^{-u^2} du + C_2 = C_1 \frac{\sqrt{\pi}}{2} + T_s \quad \rightarrow \quad C_1 = \frac{2(T_i - T_s)}{\sqrt{\pi}} \quad (3.48)$$

Andando a sostituire le espressioni di  $C_1$  e  $C_2$  nell'equazione [3.46](#) diventa:

$$\frac{T - T_s}{T_i - T} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-u^2} du = \operatorname{erf}(\eta) = 1 - \operatorname{erfc}(\eta) \quad (3.49)$$

Le funzioni  $\operatorname{erf}(\eta)$  e  $\operatorname{erfc}(\eta)$  sono la funzione degli errori e il complemento della funzione degli errori, di argomento  $\eta$ . La funzione  $\operatorname{erfc}(\eta)$  deve essere analizzata numericamente per diversi valori di  $\eta$ , non potendo risolvere per via analitica l'integrale presente nella sua definizione. In figura [3.7](#) sono riportati i valori calcolati del complemento della funzione degli errori per diversi valori di  $\xi = \eta$ .

$\xi$	$\operatorname{erfc}(\xi)$										
0.00	1.00000	0.38	0.5910	0.76	0.2825	1.14	0.10690	1.52	0.03159	1.90	0.00721
0.02	0.9774	0.40	0.5716	0.78	0.2700	1.16	0.10090	1.54	0.02941	1.92	0.00662
0.04	0.9549	0.42	0.5525	0.80	0.2579	1.18	0.09516	1.56	0.02737	1.94	0.00608
0.06	0.9324	0.44	0.5338	0.82	0.2462	1.20	0.08969	1.58	0.02545	1.96	0.00557
0.08	0.9099	0.46	0.5153	0.84	0.2349	1.22	0.08447	1.60	0.02365	1.98	0.00511
0.10	0.8875	0.48	0.4973	0.86	0.2239	1.24	0.07950	1.62	0.02196	2.00	0.00468
0.12	0.8652	0.50	0.4795	0.88	0.2133	1.26	0.07476	1.64	0.02038	2.10	0.00298
0.14	0.8431	0.52	0.4621	0.90	0.2031	1.28	0.07027	1.66	0.01890	2.20	0.00186
0.16	0.8210	0.54	0.4451	0.92	0.1932	1.30	0.06599	1.68	0.01751	2.30	0.00114
0.18	0.7991	0.56	0.4284	0.94	0.1837	1.32	0.06194	1.70	0.01612	2.40	0.00069
0.20	0.7773	0.58	0.4121	0.96	0.1746	1.34	0.05809	1.72	0.01500	2.50	0.00041
0.22	0.7557	0.60	0.3961	0.98	0.1658	1.36	0.05444	1.74	0.01387	2.60	0.00024
0.24	0.7343	0.62	0.3806	1.00	0.1573	1.38	0.05098	1.76	0.01281	2.70	0.00013
0.26	0.7131	0.64	0.3654	1.02	0.1492	1.40	0.04772	1.78	0.01183	2.80	0.00008
0.28	0.6921	0.66	0.3506	1.04	0.1413	1.42	0.04462	1.80	0.01091	2.90	0.00004
0.30	0.6714	0.68	0.3362	1.06	0.1339	1.44	0.04170	1.82	0.01006	3.00	0.00002
0.32	0.6509	0.70	0.3222	1.08	0.1267	1.46	0.03895	1.84	0.00926	3.20	0.00001
0.34	0.6306	0.72	0.3086	1.10	0.1198	1.48	0.03635	1.86	0.00853	3.40	0.00000
0.36	0.6107	0.74	0.2953	1.12	0.1132	1.50	0.03390	1.88	0.00784	3.60	0.00000

Figura 3.7. Complemento della funzione degli errori [\[42\]](#).

Nota la distribuzione di temperatura, il flusso termico può essere ricavato dalla legge di Fourier:

$$\dot{q}_s = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} \Big|_{\eta=0} = -\lambda C_1 e^{-\eta^2} \frac{1}{\sqrt{4\alpha t}} \Big|_{\eta=0} = \frac{\lambda(T_s - T_\infty)}{\sqrt{\pi\alpha t}} \quad (3.50)$$

Le soluzioni espresse dalle equazioni 3.49 e 3.50 valgono nel caso in cui la temperatura della superficie esposta del corpo sia variata bruscamente dal valore iniziale  $T_i$  al valore  $T_s$  e poi mantenuta costante. Questo caso approssima bene tutti i fenomeni di condensazione o ebollizione in corrispondenza della superficie stessa.

È possibile determinare la soluzione del problema di conduzione termica monodimensionale in regime variabile in un solido semi-infinito, inizialmente alla temperatura  $T_i$ , soggetto improvvisamente a convezione con un fluido a temperatura  $T_\infty$  con coefficiente di scambio termico  $h$ . Il flusso termico in questo caso è  $\dot{q}_s = h[T_\infty - T(0, t)]$ , mentre la soluzione della distribuzione di temperatura è:

$$\frac{T(x, t) - T_i}{T_\infty - T_i} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}}\right) - \exp\left(\frac{hx}{\lambda} + \frac{h^2 \alpha t}{\lambda^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}} + \frac{h\sqrt{\alpha t}}{\lambda}\right) \quad (3.51)$$

La variazione della temperatura con la posizione e il tempo in un solido semi-infinito soggetto a trasferimento di calore per convezione è rappresentata nel diagramma in figura 3.8. In particolare la temperatura adimensionale è riportata in funzione della variabile di similitudine  $\eta$ . Ogni curva corrisponde ad un valore del parametro  $h/\sqrt{\alpha t}\lambda$ . Si nota che per valori finiti del coefficiente di scambio termico convettivo  $h$ , la temperatura della superficie tende alla temperatura  $T_\infty$  del fluido man mano che il tempo tende all'infinito.

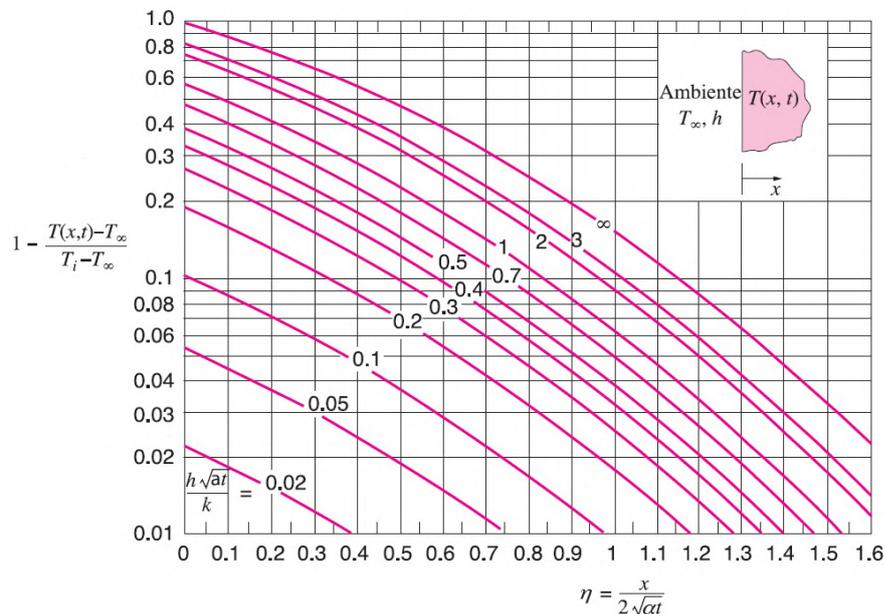


Figura 3.8. Variazione della temperatura con la posizione e il tempo in un solido semi-infinito soggetto a convezione 42.

### 3.4 Conduzione termica in regime variabile per sistemi multidimensionali

I diagrammi di Heisel-Gröeber, di cui un esempio è presentato in figura 3.5, sono utili a determinare la distribuzione di temperatura in problemi monodimensionali di conduzione termica in regime variabile. Essi possono però anche essere utilizzati per trovare soluzioni di problemi bidimensionali o tridimensionali, assumendo che tutte le superfici del solido in questione siano soggette a convezione con lo stesso fluido a  $T_\infty$ , con coefficiente di scambio termico  $h$  e in assenza di generazione di calore interna. La soluzione per geometrie multidimensionali si ottiene dal prodotto delle soluzioni per le geometrie monodimensionali che, intersecandosi, definiscono la geometria data.

Ad esempio può essere preso un corto cilindro con altezza  $a$  e raggio  $r_0$ , inizialmente a temperatura  $T_i$ , soggetto dall'istante  $t = 0$  a convezione. La temperatura del corpo varia con le coordinate spaziali  $x$  e  $r$  e con la coordinata temporale  $t$ , quindi  $T = T(r, x, t)$ . Il problema di conduzione termica è bidimensionale. Assumendo costanti le proprietà del solido, si dimostra che la soluzione del problema può essere espressa da:

$$\left( \frac{T(r, x, t) - T_\infty}{T_i - T_\infty} \right)_{\text{cilindro corto}} = \left( \frac{T(x, t) - T_\infty}{T_i - T_\infty} \right)_{\text{parete piana}} \left( \frac{T(r, t) - T_\infty}{T_i - T_\infty} \right)_{\text{cilindro infinito}} \quad (3.52)$$

La soluzione per il cilindro corto bidimensionale è pari al prodotto delle soluzioni adimensionalizzate per la parete piana monodimensionale e il lungo cilindro, ovvero le due geometrie che per intersezione danno il cilindro corto.

Generalizzando, per una geometria multidimensionale la soluzione è il prodotto delle soluzioni delle geometrie monodimensionali che per intersezione definiscono il solido considerato. La soluzione per un problema bidimensionale è fornita dal prodotto di due soluzioni monodimensionali, mentre la soluzione per un problema tridimensionale è fornita dal prodotto di tre soluzioni monodimensionali.

# Capitolo 4

## Set up sperimentale ed errori legati alle misure

Lo studio sperimentale è stato svolto utilizzando diversi materiali, apparecchiature, software e strumenti di misura. Essi saranno descritti nel dettaglio per rendere chiara la loro funzione nelle prove sperimentali. In seguito verrà illustrato uno schema generale del set up sperimentale, per descrivere lo svolgimento delle prove e infine sarà presentata un breve analisi degli errori sperimentali e della loro propagazione nei risultati finali.

### 4.1 Materiali e apparecchiature

#### 4.1.1 PCM Rubitherm

Le paraffine utilizzate per lo studio sono PCM della Rubitherm [8] puri. Questi materiali utilizzano i processi di cambiamento di fase solido-liquido per immagazzinare e rilasciare grandi quantità di energia termica a temperatura quasi costante. Secondo quanto scritto dal produttore, i materiali a cambiamento di fase Rubitherm forniscono un mezzo efficace per immagazzinare calore, anche in applicazioni con volumi limitati e basse differenze di temperatura di esercizio. Le principali proprietà per la linea di PCM RT sono:

- l'elevata capacità di accumulo di energia termica;
- l'accumulo e il rilascio del calore che avvengono a temperature relativamente costanti;
- nessun effetto di supercooling;
- l'inerzia chimica;

- la lunga durata, con prestazioni stabili durante i cicli di cambiamento di fase.

In particolare i PCM utilizzati in questa analisi sono l'RT 35, l'RT 35 HC e l'RT 42 e saranno descritti nel dettaglio nei paragrafi seguenti.

### PCM RT 35

Il datasheet dell'RT 35 fornisce le proprietà del materiale, le quali sono riportate in tabella 4.1. È da precisare il fatto che l'entalpia riportata, espressa in  $kJ/kg$ , è calcolata considerando sia il calore sensibile che il calore latente, nel range di temperatura tra  $26\text{ }^{\circ}C$  e  $41\text{ }^{\circ}C$ , ed è soggetta ad un errore del 7,5%.

Melting area	29-36 $^{\circ}C$
Congeealing area	36-31 $^{\circ}C$
Heat storage capacity	160 $kJ/kg$
Specific heat capacity	2 $kJ/kgK$
Density solid	0.86 $kg/l$
Density liquid	0.77 $kg/l$
Heat conductivity	0.2 $W/mK$
Volume expansion	12.5 $\%$
Flash point	167 $^{\circ}C$
Max. operation temperature	65 $^{\circ}C$

Tabella 4.1. Proprietà RT 35.

La distribuzione della suddetta entalpia alle diverse temperature è rappresentata nel grafico 4.1, in cui sono state distinte la fase di riscaldamento e di raffreddamento.

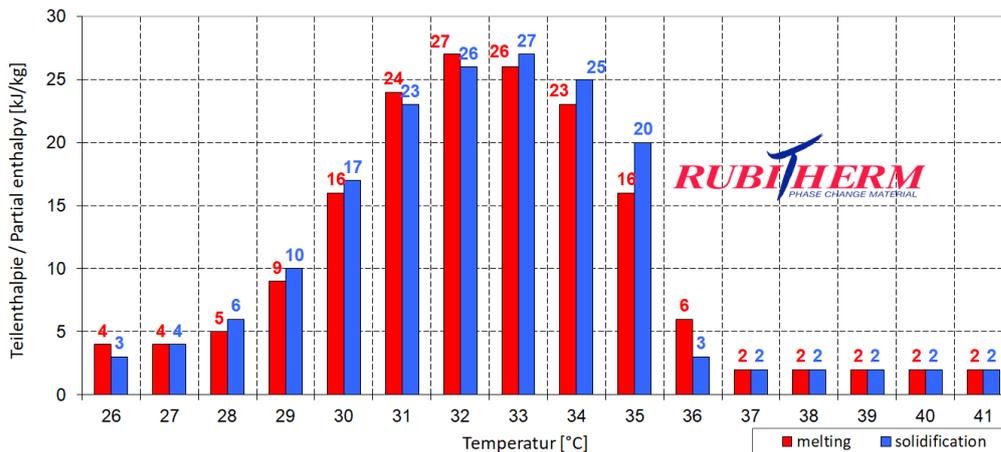


Figura 4.1. Distribuzione dell'entalpia tra  $26\text{ }^{\circ}C$  e  $41\text{ }^{\circ}C$  dell'RT 35 [8].

## PCM RT 35 HC

Per determinate temperature sono disponibili anche RT ad alta capacità termica. I prodotti RT HC possiedono una entalpia di fusione superiore del 25-30% rispetto ai classici materiali RT e fondono in un intervallo di temperatura più ristretto. Nel caso studio in esame è stato utilizzato il PCM RT 35 HC, le cui proprietà sono riportate in tabella 4.2

Melting area	24-36 °C
Congeealing area	36-34 °C
Heat storage capacity	240 kJ/kg
Specific heat capacity	2 kJ/kgK
Density solid	0.88 kg/l
Density liquid	0.77 kg/l
Heat conductivity	0.2 W/mK
Volume expansion	12 %
Flash point	177 °C
Max. operation temperature	70 °C

Tabella 4.2. Proprietà RT 35 HC.

Anche in questo caso, l'entalpia riportata nel datasheet è stata misurata considerando sia il calore latente che il sensibile, nel range di temperature tra 27°C e 42°C. L'errore a cui è soggetto questo dato è del 7,5%.

Nel grafico seguente è riportata la distribuzione di entalpia dell'RT 35 HC per il riscaldamento e il raffreddamento alle diverse temperature.

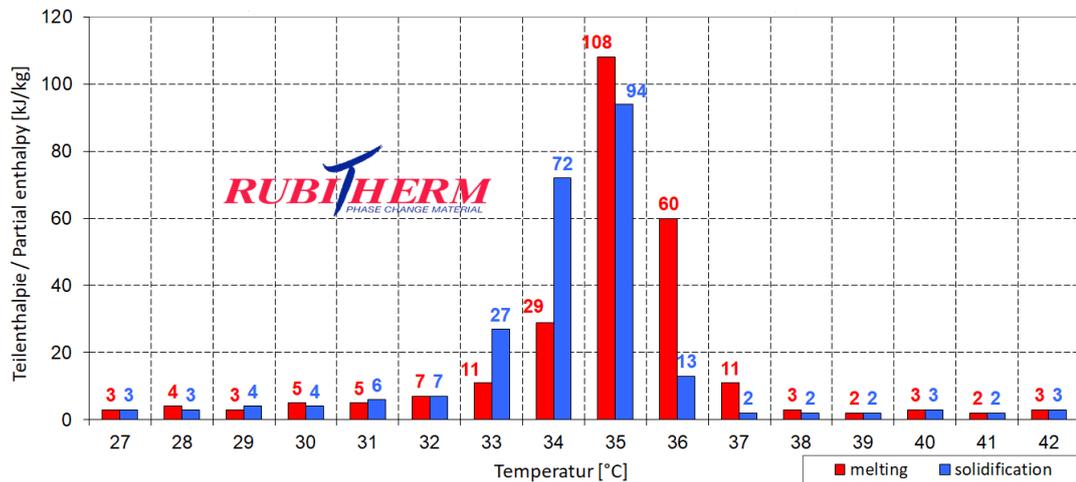


Figura 4.2. Distribuzione dell'entalpia tra 27°C e 42°C dell'RT 35 HC [8].

## PCM RT 42

Per l'analisi sperimentale si è utilizzato anche un PCM con una temperatura di cambiamento di fase più elevata, ovvero l'RT 42, le cui proprietà termofisiche sono riportate in tabella 4.3.

Melting area	38-43 °C
Congeealing area	43-37 °C
Heat storage capacity	165 kJ/kg
Specific heat capacity	2 kJ/kgK
Density solid	0.88 kg/l
Density liquid	0.76 kg/l
Heat conductivity	0.2 W/mK
Volume expansion	12.5 %
Flash point	186 °C
Max. operation temperature	72 °C

Tabella 4.3. Proprietà RT 42.

Come nei prodotti precedenti, l'entalpia è stata misurata tenendo conto sia del calore latente sia del sensibile, nel range di temperature tra 34 °C e 49 °C. L'errore a cui è soggetto questo dato è del 7,5%.

La distribuzione di entalpia dell'RT 42 per il riscaldamento e il raffreddamento è riportata nel diagramma seguente.

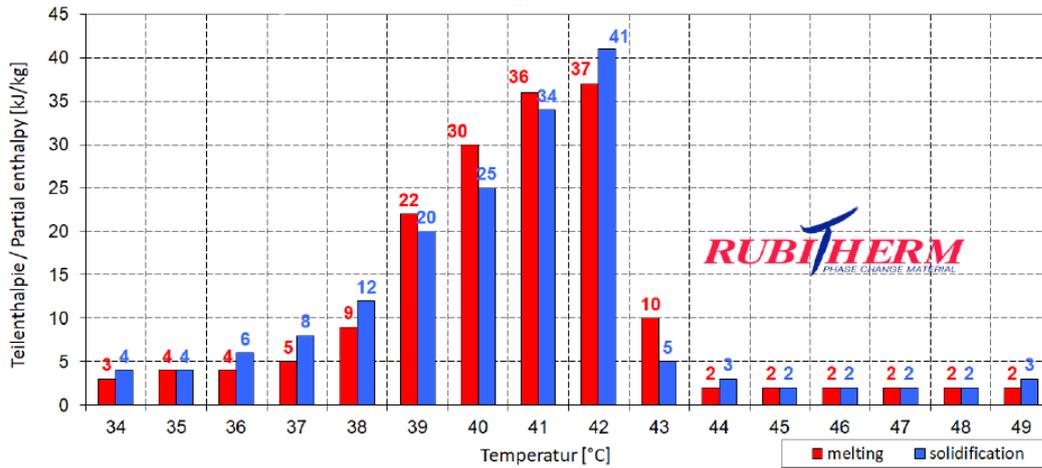


Figura 4.3. Distribuzione dell'entalpia tra 34 °C e 49 °C dell'RT 42 [8].

### 4.1.2 Schiume metalliche

Le schiume metalliche, come illustrato nel paragrafo 1.3.2, sono materiali metallici ad elevata porosità, elevato rapporto superficie/volume ed elevata conducibilità termica. Le cavità coprono più del 95% del volume totale, determinando una densità molto bassa ma buona resistenza meccanica.

Le schiume metalliche utilizzate per l'analisi sperimentale sono schiume in rame della Recemat 43, illustrate in figura 4.4. Esse vengono prodotte partendo da una schiuma poliuretanicica che viene metallizzata. Successivamente il poliuretano viene rimosso mediante pirolisi. Le suddette schiume si chiamano “a celle aperte” perché presentano pori interconnessi tra loro, consentendo il passaggio dei fluidi.



Figura 4.4. Schiume di rame.

Le caratteristiche morfologiche principali di queste schiume sono:

- Numero di grado (PPI-*Pores Per Inch*): indica il numero medio di pori presenti per ogni pollice lineare della schiuma. I costruttori solitamente forniscono un range di PPI perchè è un parametro soggetto a grandi variazioni data la struttura casuale della schiuma.
- Diametro dei pori: diametro medio del poro che costituisce la cella elementare della schiuma.
- Densità: densità media del materiale espressa in  $g/cm^3$ . Anche in questo caso viene fornito un range di densità.
- Densità relativa: indica il rapporto di massa tra la schiuma metallica e la massa dello stesso volume del materiale solido di base.

- Porosità: definita come il rapporto tra il volume occupato dai vuoti e il volume totale della schiuma.

In tabella 4.4 sono riportate le caratteristiche delle schiume utilizzate nello studio sperimentale svolto:

PPI	11 - 16	n° pori/inch
Diametro dei pori	1,4	mm
Densità	0,3 - 0,5	g/cm <sup>3</sup>
Densità relativa	5	%
Porosità	95	%

Tabella 4.4. Caratteristiche morfologiche delle schiume di rame.

### 4.1.3 Scatoline

L'incapsulamento scelto per contenere il PCM e le schiume è una scatolina di lega di alluminio utilizzata solitamente per le applicazioni elettriche. Sono di geometria simile ad un parallelepipedo di dimensioni esterne 100x100x59 mm e chiuse grazie a due viti poste su angoli opposti.

Il coperchio della scatola è forato nel centro, per permettere il passaggio di una termocoppia di tipo T, la quale è necessaria per misurare l'andamento di temperatura del PCM all'interno. Attorno alla termocoppia, nella zona in cui si infila nel foro del coperchio, è stata posta una guaina termorestringente, stretta grazie ad una pistola ad aria calda. La termocoppia viene poi fissata al coperchio grazie ad uno strato di silicone, atto anche ad evitare la fuoriuscita del materiale dal foro del coperchio.

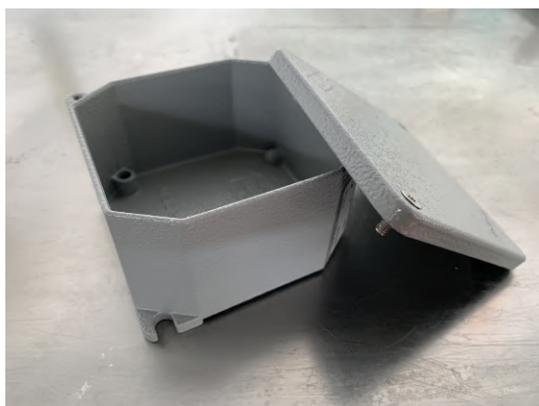


Figura 4.5. Scatolina di alluminio.

#### 4.1.4 Bagni termostatici

Per gli esperimenti sono stati utilizzati due bagni termostatici.

Il primo è un termostato Julabo [44] con vasca aperta, per riscaldare e mantenere a temperatura fissa l'acqua al suo interno. La vasca è di acciaio, con una capienza di 26l ed è dotata di una piattaforma mobile che è possibile alzare manualmente utilizzando dei regolatori esterni. La resistenza è di 1,6 kW ed è importante notare che non è possibile ridurre la temperatura dell'acqua nel bagno termostatico se non utilizzando degli ausiliari dissipativi, quali i fancoil.

Il secondo bagno termostatico è un bagno refrigerante Techne [45], modello RB-22A. La capacità della vasca è di 22l ed è presente un sistema di circolazione con refrigerazione incorporata. La minima temperatura raggiungibile è di  $-30^{\circ}\text{C}$ .



Figura 4.6. Bagno termostatico Julabo a sx e refrigerante Techne a dx.

#### 4.1.5 Termocoppie di tipo T

Le termocoppie sono dei sensori progettati per la misurazione della temperatura. Ogni termocoppia è formata da due fili di metallo differente, che uniti insieme formano un circuito. Il punto in cui i due conduttori si uniscono è chiamato giunto caldo e corrisponde al punto in cui viene applicata la temperatura da misurare. L'altra estremità, il giunto freddo, è formata da due fili liberi ed è collegata ad un corpo la cui temperatura è nota. La differenza di temperatura tra i due giunti crea un

voltaggio all'interno del circuito, generando una forza elettromotrice. Se il circuito è aperto al centro, la polarizzazione e l'intensità della forza elettromotrice generata dipende unicamente dalla tipologia dei due metalli che costituiscono la termocoppia e dalla temperatura a cui sono sottoposti i due giunti. Questo significa che quando il giunto caldo dei due metalli è riscaldato o raffreddato, viene prodotta una tensione che può essere correlata alla temperatura. Uno schema di funzionamento del circuito giunto caldo-giunto freddo è illustrato in figura 4.7.

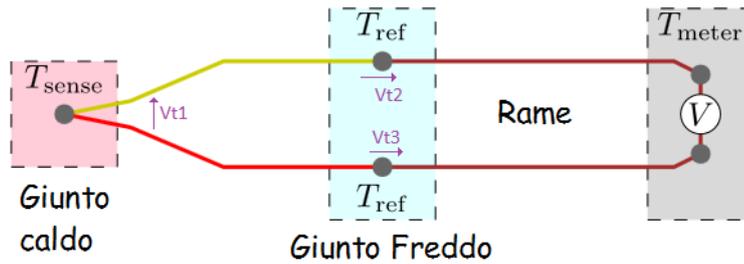


Figura 4.7. Schema di funzionamento di una termocoppia [46].

Le termocoppie sono disponibili in diverse combinazioni di metalli e tarature in base alle diverse applicazioni. Le tre tarature più comuni sono K, T e J. Vi sono calibrazioni ad alte temperature R, S, B, G, C e D che offrono prestazioni fino a 2320 °C e sono costituite da metalli preziosi (platino/rodio e tungsteno/renio), quindi relativamente costose.

Sebbene la calibrazione della termocoppia determini l'intervallo di temperatura, la portata massima è limitata dal diametro del filo termocoppia. Ovvero, una termocoppia molto sottile potrebbe non raggiungere l'intervallo di temperature operative desiderato.

I criteri utilizzati per selezionare una termocoppia dall'ampia gamma di quelle disponibili sono il campo di temperatura, la resistenza chimica del materiale della termocoppia o guaina, la resistenza alle vibrazioni o all'abrasione, i requisiti di installazione, compatibilità con attrezzature esistenti e fori esistenti che ne limitano il diametro.

La struttura delle termocoppie ad isolamento tradizionale è composta da:

- Giunto di misura (o giunto caldo): è la zona in cui i due conduttori della termocoppia sono uniti tra loro; essendo la sua dimensione molto ridotta, possiamo considerare la misura con le termocoppie di tipo puntiforme.
- Fili della termocoppia: devono essere adeguatamente dimensionati in base alle condizioni di impiego; è possibile inserire nella stessa sonda due o più termocoppie.

- Isolatori ceramici: servono per mantenere isolati i fili della termocoppia, per tutta la lunghezza della sonda, tra di loro e verso la guaina esterna.
- Guaina di protezione: ha lo scopo di proteggere i fili della termocoppia; infatti, essendo a diretto contatto con il processo, è fondamentale che la guaina di protezione sia del materiale più indicato e che abbia specifiche dimensioni.

Le termocoppie utilizzate per gli esperimenti esposti in questa tesi sono di tipo T. I conduttori che la compongono sono rame e nichel e il campo di temperatura misurabile è  $-270/400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.1.6 LabVIEW e dispositivo DAQ

L'acquisizione dati (DAQ) è un processo atto a misurare un fenomeno elettrico o fisico come la tensione, la corrente, la temperatura, la pressione o il suono. Un sistema DAQ è formato da sensori, hardware di misura DAQ e da un computer con software programmabile.

Il DAQ è un dispositivo hardware che agisce da interfaccia tra il computer e i segnali del mondo esterno. Funziona come un sistema che digitalizza i segnali analogici in entrata, in modo che il computer possa interpretarli. In particolare, il dispositivo utilizzato per gli esperimenti illustrati in questa tesi è il modulo NI-9213, con 16 canali di alloggiamento per le termocoppie.



Figura 4.8. Dispositivo DAQ NI-9213 della National Instrument 47.

LabVIEW è un software della National Instrument [47] di ingegneria dei sistemi per applicazioni che richiedono test, misurazione e controllo con accesso rapido a informazioni dettagliate su hardware e dati. Questo software offre un approccio di programmazione grafica che aiuta a visualizzare la configurazione hardware, i dati di misura e il debug.

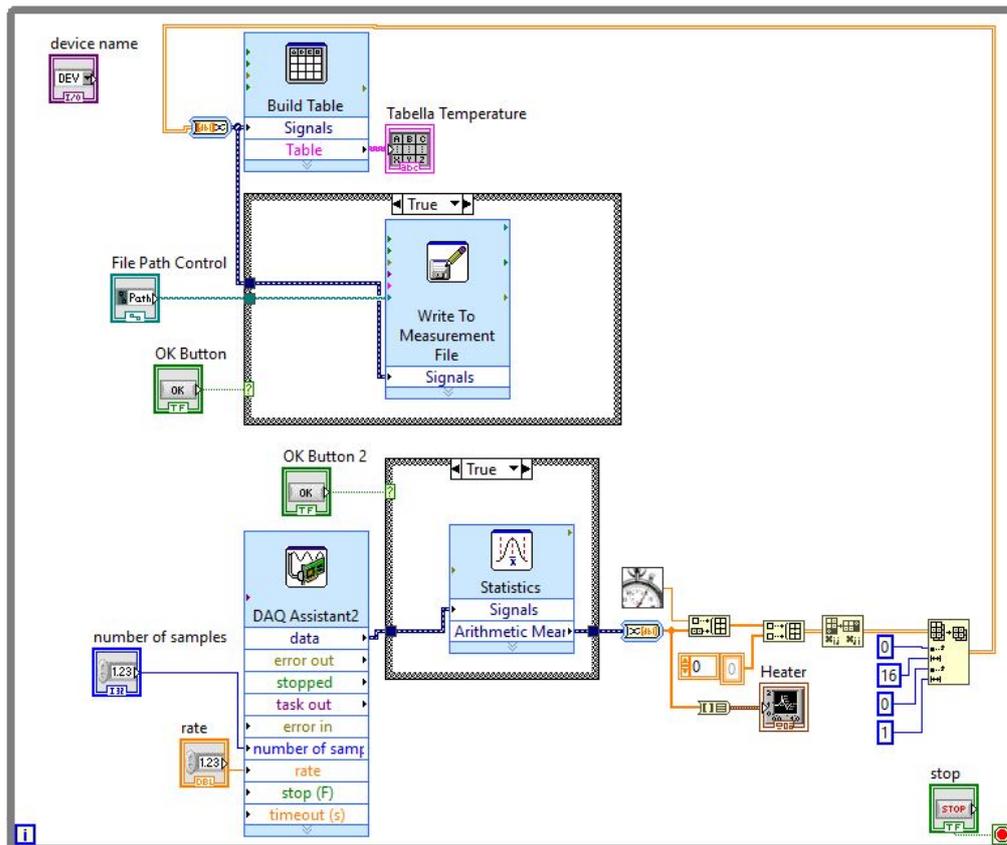


Figura 4.9. Schermata labVIEW con diagramma di funzionamento a blocchi.

In figura 4.9 è mostrata una immagine della schermata labVIEW progettata per acquisire i dati di temperatura durante gli esperimenti di tesi. Utilizzando la funzione DAQ assistant è possibile selezionare il numero di termocoppie necessarie per il test. Al DAQ vengono forniti in ingresso il number of samples, ovvero il numero di campionamenti, e il rate, cioè ogni quanti secondi avviene la selezione. Nel caso degli esperimenti svolti, vengono campionati cinque valori ogni 3 secondi, ovvero un valore ogni 0,6 secondi. In uscita dal DAQ il segnale arriva ad un analizzatore del segnale. L'array viene poi mandato ad un plotter grafico per la stampa, e, insieme al segnale del temporizzatore, ad una matrice. La matrice viene combinata per creare

la dimensione giusta e infine plottata in una tabella, visibile in figura [4.10](#). La tabella viene poi scritta su un file, nel caso in questione in un documento di testo.

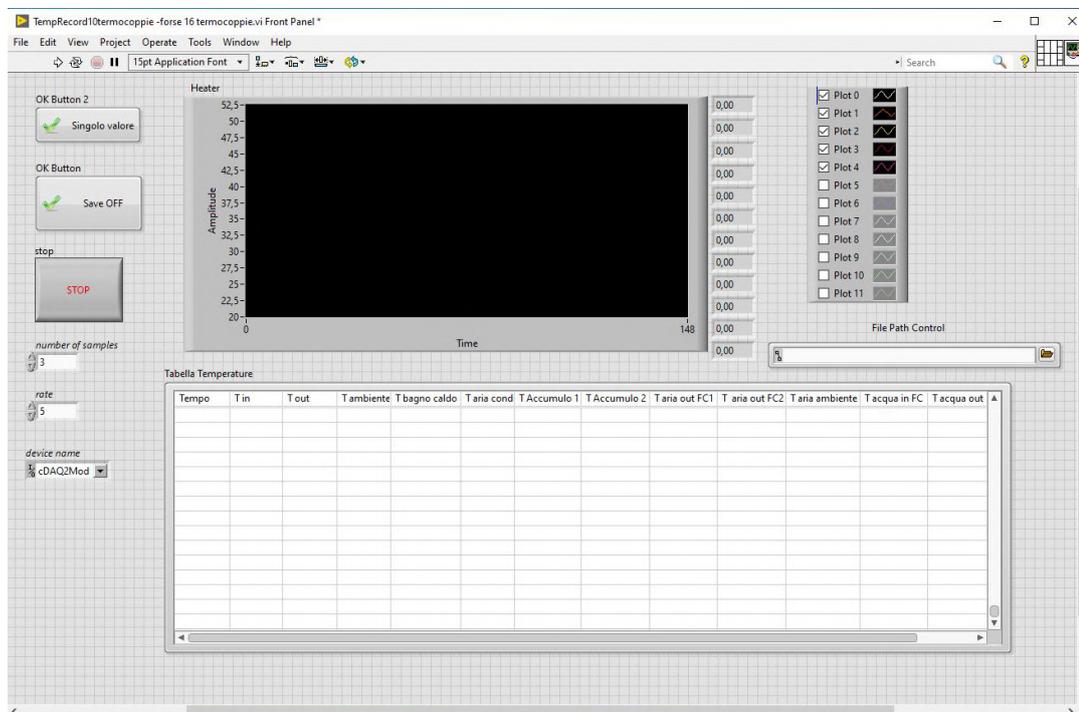


Figura 4.10. Schermata di acquisizione labVIEW.

### 4.1.7 Generatore DC

Il variac è trasformatore utilizzato per fornire tensione in continua al circuito durante l'esperimento, in particolare alle resistenze elettriche da 500 W e ad arduino durante i test di invecchiamento del PCM. Si tratta di un un autotrasformatore monofase a variazione continua di rapporto di trasformazione, maneggevole e compatto. Esso è costituito da un nucleo ferromagnetico toroidale sul quale è disposto a elica in un solo strato il conduttore che costituisce l'avvolgimento; gli estremi dell'avvolgimento fanno capo a due morsetti, mentre a un morsetto distinto fa capo una spazzola mobile di contatto con il conduttore.

### 4.1.8 Voltmetro e amperometro

Voltmetro ed amperometro sono due strumenti utilizzati per misurare rispettivamente tensione e corrente.

Il voltmetro è collegato in parallelo al componente di cui si desidera misurare la tensione, ovvero la differenza di potenziale tra due punti del circuito. Il voltmetro può essere utilizzato per misurare la tensione di un singolo componente o la somma delle cadute di tensione di due o più componenti del circuito. Nel caso dei test di invecchiamento svolti in laboratorio, è usato per una verifica e controllo della tensione fornita al sistema.

L'amperometro è collegato in serie in modo da essere attraversato dalla corrente elettrica di cui misura il valore in Ampere. La resistenza interna dell'amperometro deve essere piccola rispetto alla resistenza del circuito per rendere minima la perturbazione provocata dallo strumento.



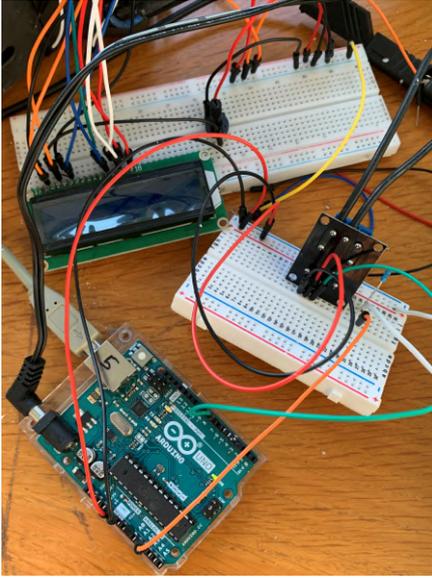
Figura 4.11. Voltmetro e amperometro analogici utilizzati nei test di invecchiamento dei PCM.

### 4.1.9 Arduino

Arduino [\[48\]](#) è una scheda elettronica dotata di un microcontrollore e programmabile attraverso una parte software che permette di scrivere e caricare codice informatico in linguaggio C nella scheda.

Nell'esperimento di invecchiamento dei PCM, Arduino viene utilizzato per aprire o chiudere i relè, e quindi fornire o meno tensione alle resistenze elettriche del circuito.

In figura [4.12](#) lo script di arduino, che permette di tenere chiuso il circuito per 1 ora, tenerlo aperto per 3 ore e stampare il numero di cicli.



```

int in1 = 8; // n. pin del relay
int var =0;
int ncic = 200; // numero di cicli da eseguire
float intv = 3600000; // tempo di heating
float intv2 = 10800000; // tempo di cooling

void setup() {
  pinMode(in1,OUTPUT);
  digitalWrite(in1, LOW);
  Serial.begin(9600);
}

void loop() {

  while (var<=ncic) {
    digitalWrite(in1, HIGH);
    Serial.println("H");
    delay(intv);
    digitalWrite(in1, LOW);
    Serial.println("C");
    var++;
    Serial.print("n. cicli:");
    Serial.println(var);
    delay(intv2);
  }
}

```

Figura 4.12. Arduino e estratto del codice.

## 4.2 Schema generale del set up sperimentale

In questo paragrafo saranno presentate le configurazioni dei set up sperimentali e saranno descritte nel dettaglio le procedure di svolgimento degli esperimenti di raffreddamento e invecchiamento delle paraffine analizzate.

### 4.2.1 Test di raffreddamento

Le prove sono state svolte al fine di analizzare il comportamento delle paraffine RT 35, RT 35 HC e RT 42 durante il raffreddamento, e studiarne le proprietà termiche.

I PCM sono inseriti all'interno di scatoline in alluminio insieme a schiume metalliche in rame; nella scatolina è inserita una termocoppia che misura la temperatura ed è collegata al NI-9213; il segnale viene poi mandato al computer e letto e stampato su file grazie al software LabVIEW.

La singola scatolina viene inserita all'interno del bagno termostatico Julabo, mantenuto a 60°. Una volta che il PCM è arrivato a temperatura, la scatola viene tolta dal bagno termostatico e inserita nel bagno refrigerante, che si trova ad una temperatura costante e pari a circa 5°C. L'acquisizione dati viene iniziata prima di togliere il PCM dal primo bagno.

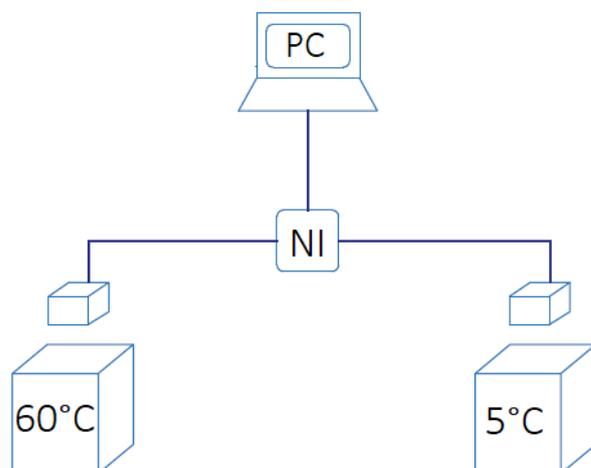


Figura 4.13. Set up sperimentale dei test di raffreddamento.

## 4.2.2 Test di invecchiamento

L'analisi sperimentale di invecchiamento ha l'obiettivo di valutare le prestazioni delle paraffine dopo averle stressate con numerosi cicli di carica (fusione) e scarica (solidificazione).

Una massa di circa 1,025 kg di PCM RT 35 e una massa di 1,010 kg di RT 35 HC sono state inserite rispettivamente in due case di policarbonato, simili a quelli utilizzati per l'esperimento Jimmi (vedi par. 5.1). All'interno dei recipienti erano presenti le schiume metalliche in rame e resistenze elettriche da 500 W. Le resistenze sono alimentate da un circuito a cui è collegato un variatore di tensione, che permette di fornire corrente continua. In particolare il trasformatore è sempre stato mantenuto ad una tensione di 90 V. I due interruttori per chiudere o aprire il circuito, quindi fornire o meno tensione alle resistenze, sono comandati da Arduino, il quale è in grado anche di contare e stampare il numero di cicli a cui è stato sottoposto il materiale. In particolare, Arduino mantiene chiuso il circuito per 1 ora, in cui le resistenze scaldano i PCM e li portano a fusione, e aperto per 3 ore, in cui i PCM solidificano. Nel circuito sono presenti anche un voltmetro e un amperometro, per misurare tensione e corrente. In figura 4.14 è mostrato uno schema del circuito sperimentale utilizzato per i cicli di invecchiamento.

Le due paraffine sono state sottoposte a 250 cicli di fusione e solidificazione, e infine sono stati svolti test di raffreddamento come quelli descritti in precedenza, per poter confrontare l'andamento della temperatura in raffreddamento del PCM invecchiato e non invecchiato.

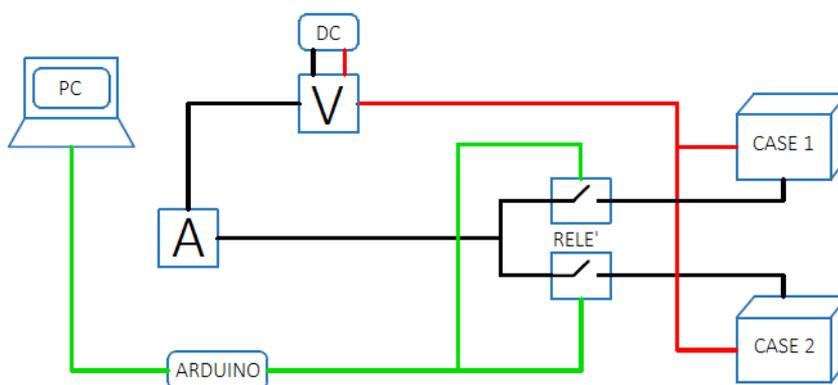


Figura 4.14. Set up sperimentale dei test di invecchiamento.

### 4.3 L'analisi dell'errore

L'analisi degli errori è lo studio e il calcolo dell'incertezza delle misure. Nessuna misura, per quanto accurata, può essere del tutto libera da incertezze. È pertanto fondamentale analizzare l'errore commesso durante le misurazioni effettuate e la loro propagazione nei calcoli svolti per trovare i risultati. L'approfondimento sull'analisi degli errori relativi alle grandezze in gioco nello studio sperimentale è tratto dal libro *“Theory and design for mechanical measurements”* [49]. Generalmente, gli errori di misura possono essere classificati in tre categorie:

- Errori sistematici: si verificano in seguito ad un difetto nella procedura di misurazione. Si suddividono a loro volta in due sottocategorie:
  - Errori ambientali: dovuti alle condizioni dell'ambiente in cui viene effettuata la misurazione. Infatti, la misurazione può essere influenzata da un diverso grado di umidità, temperatura, pressione, ecc...
  - Errori strumentali: causati dalla sensibilità dello strumento di misura.
- Errori casuali: sono causati da un cambiamento improvviso delle condizioni di misurazione. Sono errori inevitabili e non prevedibili, ma di cui si può minimizzare l'effetto eseguendo la misurazione più volte.
- Errori umani: sono dovuti al fatto che il processo viene fatto da una persona, la quale può sbagliare

### 4.3.1 Errore sulla misura della massa

Lo strumento usato per pesare la quantità di PCM utilizzato negli esperimenti è la bilancia illustrata nella foto [4.15](#). La sua sensibilità di misura è di 0,5 g. È intuitivo quindi calcolare l'errore sulla misura della massa di PCM, con  $x$  pari alla migliore stima della massa di PCM pesato:

$$m_{PCM} = (x \pm 0,5) \text{ g} \quad (4.1)$$



Figura 4.15. Bilancia digitale

### 4.3.2 Propagazione degli errori

Si considerino una variabile dipendente  $y$  e una variabile indipendente  $x$ , legate dalla relazione  $y = f(x)$ . Sia la variabile  $x$  misurata e associa alla sua incertezza di misura  $u_x$ . Questo implica che il valore di  $x$  reale si trovi all'interno dell'intervallo  $\bar{x} \pm u_x$ . Allora il valore di  $y$  rientrerà nell'intervallo:

$$\bar{y} \pm \delta y = f(\bar{x} \pm \delta x) \quad (4.2)$$

Utilizzando l'espansione in serie di Taylor diventa:

$$\bar{y} \pm \delta y = f(\bar{x}) \pm \left[ \left( \frac{dy}{dx} \right)_{x=\bar{x}} u_x + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2y}{dx^2} \right)_{x=\bar{x}} (u_x^2) + \dots \right] \quad (4.3)$$

Si può approssimare  $\delta y$  quando  $u_x$  è piccolo, trascurando i termini di ordine superiore, ottenendo:

$$\delta y \approx \left( \frac{dy}{dx} \right)_{x=\bar{x}} u_{\bar{x}} \quad (4.4)$$

in cui il termine derivato rappresenta una misura della sensibilità di  $y$  alle variazioni di  $x$ .

Questa trattazione può essere estesa anche a relazioni con più variabili. Si consideri un risultato  $R$  determinato attraverso una relazione tra le variabili indipendenti  $x_1, x_2, \dots, x_L$ , il cui  $L$  è il numero di variabili indipendenti coinvolte. Ogni variabile è associata ad una incertezza, che influisce sul risultato.

Il valor medio  $R'$  è calcolato con la relativa incertezza:

$$R' = f_1(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \dots, \bar{x}_L) \quad (4.5)$$

$$u_R = f_1(u_{\bar{x}_1}, u_{\bar{x}_2}, \dots, u_{\bar{x}_L}) \quad (4.6)$$

dove ogni termine ( $u_{\bar{x}_i}$  rappresenta l'incertezza associata all' $i$ -esimo parametro  $x$ . Quindi la miglior stima di  $R'$  è:

$$R' = R \pm u_R \quad (4.7)$$

Si può quindi definire un indice generale di sensibilità che esprime come le variazioni di ciascuna variabile indipendente influenzano  $R$ :

$$\theta_i = \frac{\partial R}{\partial x_{i=x=\bar{x}}} \quad i = 1, 2, \dots, L \quad (4.8)$$

Il contributo dell'incertezza delle variabili  $x_i$  sul risultato  $R$  è rappresentato dal prodotto  $\theta_i u_{\bar{x}_i}$  e la stima più accurata di  $u_R$  è:

$$u_R = \left[ \sum_{i=1}^L (\theta_i u_{\bar{x}_i})^2 \right]^{1/2} \quad (4.9)$$

### 4.3.3 Errore sul calcolo della superficie

Le dimensioni della scatola sono state misurate con un calibro digitale mostrato in figura [4.16](#). La sensibilità di questo strumento è di 0,01 mm.

La superficie esterna della scatola è quindi data dalla migliore stima  $\pm$  l'incertezza ad essa associata:

$$A = (342,0 \pm 0,4) \text{ cm}^2 \quad (4.10)$$

in cui l'errore commesso sul calcolo della superficie utile è la somma degli errori relativi delle singole misurazioni.



Figura 4.16. Calibro digitale

#### 4.3.4 Errore sulla misura della temperatura

Per stimare l'errore sulla misurazione e acquisizione dei dati di temperatura è necessario tenere in conto vari fattori. In primo luogo è presente un'incertezza intrinseca  $u_1$  del giunto freddo, legata al fatto che esso non è un giunto freddo fisico, dato ad esempio da una miscela di acqua e ghiaccio, ma è un polinomio caratteristico che fornisce il valore '0'.  $u_1$  è di  $\pm 0,8^\circ\text{C}$ . In secondo luogo è presente un'incertezza legata alle oscillazioni della tensione nel modulo NI, pari a  $u_2 = 0,02^\circ\text{C}$ .

Secondo la [4.9](#), i due errori sopra citati si combinano come segue per fornire l'errore sul valore di temperatura misurato:

$$u_T = \sqrt{(u_1)^2 + (u_2)^2} = \sqrt{(0,8)^2 + (0,02)^2} = 0,8^\circ\text{C} \quad (4.11)$$

#### 4.3.5 Errore sul calcolo di $h$

Il coefficiente di scambio termico per convezione viene calcolato applicando la relazione [3.5](#) ai dati acquisiti nel test di raffreddamento dell'acqua. L'equazione diventa:

$$h = \frac{-A}{mC_p} t \frac{1}{\ln\left(\frac{T - T_w}{T_0 - T_w}\right)} = \frac{-x_1}{x_2 c} t \frac{1}{\ln\left(\frac{x_3 - x_4}{x_5 - x_4}\right)} \quad (4.12)$$

in cui  $x_1$  è la superficie esterna della scatola  $A$ ,  $x_2$  è la massa di acqua all'interno della scatola  $m$ ,  $x_3$  è la temperatura dell'acqua all'interno della scatola  $T$ ,  $x_4$  è la temperatura del bagno  $T_w$  e  $x_5$  è la temperatura iniziale dell'acqua  $T_0$ .

Si procede, come spiegato nel paragrafo [4.3.2](#), con il calcolo delle derivate parziali:

$$\frac{1}{y} \frac{\partial y}{\partial x_1} = \frac{1}{x_1} = \frac{1}{0,0342} \quad (4.13)$$

$$\frac{1}{y} \frac{\partial y}{\partial x_2} = -\frac{1}{x_2} = -\frac{1}{0,218} \quad (4.14)$$

$$\frac{1}{y} \frac{\partial y}{\partial x_3} = \frac{1}{(x_4 - x_3) \ln\left(\frac{x_3 - x_4}{x_5 - x_4}\right)} = \frac{1}{17,663} \quad (4.15)$$

$$\frac{1}{y} \frac{\partial y}{\partial x_4} = \frac{x_3 - x_5}{(x_3 - x_4)(x_4 - x_5) \ln\left(\frac{x_3 - x_4}{x_5 - x_4}\right)} = -\frac{1}{22,180} \quad (4.16)$$

$$\frac{1}{y} \frac{\partial y}{\partial x_5} = \frac{1}{(x_5 - x_4) \ln\left(\frac{x_3 - x_4}{x_5 - x_4}\right)} = -\frac{1}{86,723} \quad (4.17)$$

Le incertezze associate alle grandezze  $x_i$  sono  $u_1 = 0,00004 \text{ m}^2$ ,  $u_2 = 0,0005 \text{ kg}$ ,  $u_3 = u_4 = u_5 = 0,8 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Le derivate parziali e le incertezze vengono inserite nell'equazione 4.9 per calcolare l'errore relativo sul risultato  $h$ :

$$\begin{aligned} u_h &= \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial x_1} \frac{u_1}{y}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_2} \frac{u_2}{y}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_3} \frac{u_3}{y}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_4} \frac{u_4}{y}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_5} \frac{u_5}{y}\right)^2} = \\ &= \sqrt{\left(\frac{0,00004}{0,0342}\right)^2 + \left(-\frac{0,0005}{0,218}\right)^2 + \left(\frac{0,8}{17,663}\right)^2 + \left(-\frac{0,8}{22,180}\right)^2 + \left(-\frac{0,8}{86,723}\right)^2} \sim 6\% \end{aligned} \quad (4.18)$$

L'errore relativo al calcolo del coefficiente di scambio termico  $h$  per il sistema oggetto dello studio sperimentale risulta essere pari al 6%.

### 4.3.6 Errore sul calcolo del $C_p$

Il calore specifico viene calcolato per il PCM considerando il sistema a parametri concentrati. L'equazione utilizzata è perciò la 3.5. In particolare cercando il  $C_p$  l'equazione diventa:

$$C_p = \frac{-hA}{m} t \frac{1}{\ln\left(\frac{T - T_w}{T_0 - T_w}\right)} = \frac{-x_1 x_2}{x_3} t \frac{1}{\ln\left(\frac{x_4 - x_5}{x_6 - x_5}\right)} \quad (4.19)$$

in cui  $x_1$  è uguale al coefficiente di scambio termico per convezione  $h$  tra la scatola e l'ambiente in cui è immersa;  $x_2$  è la superficie esterna della scatola  $A$ ,  $x_3$  è la massa di PCM all'interno della scatola  $m$ ,  $x_4$  è la temperatura del PCM all'interno della scatola  $T$ ,  $x_5$  è la temperatura del bagno  $T_w$  e  $x_6$  è la temperatura iniziale del PCM  $T_0$ .

Il calcolo delle derivate parziali fornisce:

$$\frac{1}{y} \frac{\partial y}{\partial x_1} = \frac{1}{x_1} = \frac{1}{83} \quad (4.20)$$

$$\frac{1}{y} \frac{\partial y}{\partial x_2} = \frac{1}{x_2} = \frac{1}{0,0342} \quad (4.21)$$

$$\frac{1}{y} \frac{\partial y}{\partial x_3} = -\frac{1}{x_3} = -\frac{1}{0,218} \quad (4.22)$$

$$\frac{1}{y} \frac{\partial y}{\partial x_4} = \frac{1}{(x_5 - x_4) \ln\left(\frac{x_4 - x_5}{x_6 - x_5}\right)} = \frac{1}{17,663} \quad (4.23)$$

$$\frac{1}{y} \frac{\partial y}{\partial x_5} = \frac{x_4 - x_6}{(x_4 - x_5)(x_5 - x_6) \ln\left(\frac{x_4 - x_5}{x_6 - x_5}\right)} = -\frac{1}{22,180} \quad (4.24)$$

$$\frac{1}{y} \frac{\partial y}{\partial x_6} = \frac{1}{(x_6 - x_5) \ln\left(\frac{x_4 - x_5}{x_6 - x_5}\right)} = -\frac{1}{86,723} \quad (4.25)$$

L'incertezza  $u_1$  sul coefficiente di scambio termico è del 6%,  $u_2$  sulla superficie di scambio è pari a 0,00004 m<sup>2</sup>. L'incertezza sulla massa è  $u_3 = 0,0005$  kg, mentre le  $u_4$ ,  $u_5$  e  $u_6$  riferite alle temperature sono pari a 0,8 °C.

Le derivate e gli errori relativi alle grandezze  $x_i$  vanno poi inseriti nell'equazione

**4.9:**

$$\begin{aligned} u_{C_p} &= \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial x_1} \frac{u_1}{y}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_2} \frac{u_2}{y}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_3} \frac{u_3}{y}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_4} \frac{u_4}{y}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_5} \frac{u_5}{y}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_6} \frac{u_6}{y}\right)^2} = \\ &= \sqrt{\left(\frac{5}{83}\right)^2 + \left(\frac{0,00004}{0,0342}\right)^2 + \left(-\frac{0,0005}{0,218}\right)^2 + \left(\frac{0,8}{17,663}\right)^2 + \left(-\frac{0,8}{22,180}\right)^2 + \left(-\frac{0,8}{86,723}\right)^2} \sim 8\% \end{aligned} \quad (4.26)$$

L'errore relativo al calcolo del calore specifico delle paraffine risulta essere pari all'8%.

### 4.3.7 Errore sul calcolo del numero di Biot

Il numero di Biot è stato stimato per verificare che sia accettabile l'approssimazione di sistema a parametri concentrati. L'espressione del numero di Biot è data da [3.9](#):

$$Bi = \frac{hL_c}{\lambda} = \frac{x_1 x_2}{c} \quad (4.27)$$

in cui  $x_1$  corrisponde al coefficiente di scambio termico per convezione,  $x_2$  alla lunghezza caratteristica data dal rapporto tra volume e area del corpo e la costante  $c$  è la conducibilità termica.

Si calcolano le derivate parziali come segue:

$$\frac{1}{y} \frac{\partial y}{\partial x_1} = \frac{1}{x_1} = \frac{1}{83} \quad (4.28)$$

$$\frac{1}{y} \frac{\partial y}{\partial x_2} = \frac{1}{x_2} = \frac{1}{0,0088} \quad (4.29)$$

L'incertezza  $u_1$  relativa al coefficiente di scambio termico è del 6%, mentre quella relativa alla lunghezza caratteristica è di 0,0003 m.

Quindi l'errore sul calcolo del numero di Biot è:

$$u_{Bi} = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial x_1} \frac{u_1}{y}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_2} \frac{u_2}{y}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{5}{83}\right)^2 + \left(\frac{0,0003}{0,0088}\right)^2} \sim 7\% \quad (4.30)$$

# Capitolo 5

## Risultati sperimentali

In questo capitolo saranno esposti i risultati ottenuti dalle prove sperimentali svolte durante il lavoro di tesi e all'interno del progetto CLIWAX. In primo luogo verranno presentati i risultati relativi ai test di raffreddamento dell'acqua e delle tre diverse tipologie di PCM (4.1.1), inserite all'interno delle scatoline (4.1.3), insieme alle schiume metalliche in rame 4.1.2.

In secondo luogo si mostreranno i risultati dei test di raffreddamento dei PCM RT 35 e RT 35 HC precedentemente invecchiati con 250 cicli di raffreddamento e riscaldamento.

L'utilizzo delle schiume metalliche si è reso indispensabile al fine di studiare l'efficacia dei PCM all'interno di accumuli termici. Infatti, come è noto, la conducibilità termica dei materiali a cambiamento di fase è molto bassa (dell'ordine di  $0,2 \text{ W/mK}$ ), ovvero il materiale presenta un'elevata resistenza termica alla trasmissione del calore. La conduzione termica risulta perciò essere molto limitata considerando il solido di paraffina pura. Con l'utilizzo delle schiume metalliche si ottiene un aumento della conducibilità termica con conseguente miglioramento della capacità di acquisire e rilasciare energia termica. Inserendo le schiume metalliche nel materiale è possibile studiare il problema come se fosse un sistema a parametri concentrati, verificando che il numero di Biot sia minore di 0,1.

### 5.1 Test di raffreddamento

Come accennato nel capitolo 1, le proprietà termiche dei materiali a cambiamento di fase sono molto incerte, e numerose attività di ricerca sono in corso per classificarle e caratterizzarle. Da esperimenti di laboratorio riguardanti l'applicazione delle paraffine negli accumuli termici (in particolare test di carica e scarica) e svolti in precedenza al progetto di tesi, ci si è accorti che le proprietà termiche dei PCM RT dichiarate dal costruttore, in alcune situazioni, non sembravano essere quelle reali.

In particolare, il valore di calore specifico dichiarato ( $C_p = 2 \text{ kJ/kgK}$ ) non sembrava essere in linea con i risultati dei test sperimentali e le simulazioni numeriche ad essi associate. Per questo motivo è nata la scelta di indagare sul calore specifico di alcune paraffine - in particolare RT 35, RT 35 HC e RT 42 - e calcolarne il  $C_p$  in fase solida a partire dai risultati sperimentali.

Il calore specifico ottenuto nelle varie prove è poi stato confrontato con il valore riportato sul datasheet del costruttore di  $2 \text{ kJ/kgK}$  e con il valore inserito nelle simulazioni numeriche riferite ad un altro test sui PCM RT 35 e RT 35 HC, chiamato esperimento Jimmi. Infatti, nello stesso laboratorio in cui sono stati svolti gli esperimenti descritti in questa tesi, sono stati effettuati test sperimentali di riscaldamento e raffreddamento del PCM, al fine di studiarne le proprietà, l'andamento del flusso termico all'interno del materiale e i benefici dell'utilizzo delle schiume metalliche. In particolare, la paraffina è stata inserita, con e senza schiume metalliche, all'interno di un case in policarbonato, isolato all'esterno da uno strato di polistirolo. Nella parte alta del contenimento è stata inserita una resistenza elettrica, utilizzata come fonte di calore in grado di portare il materiale a fusione e poi aumentarne la temperatura in fase liquida. Quando la resistenza non viene alimentata, il materiale solidifica e la sua temperatura si riduce fino a raggiungere l'equilibrio termico con l'ambiente. Questo studio sperimentale è stato simulato con il software commerciale COMSOL Multiphysics. Sono state svolte numerose simulazioni 3D, in cui è stata applicata una convezione esterna con l'aria e una condizione di temperatura imposta nella facciata inferiore del corpo. Si è ricercato il valore di calore specifico che permette di ottenere un andamento di temperatura, ricavato numericamente, che meglio approssima la curva sperimentale. In figura [5.1](#) sono visibili le schermate di Comsol in cui si osserva la geometria del case e la mesh utilizzata per le simulazioni numeriche.

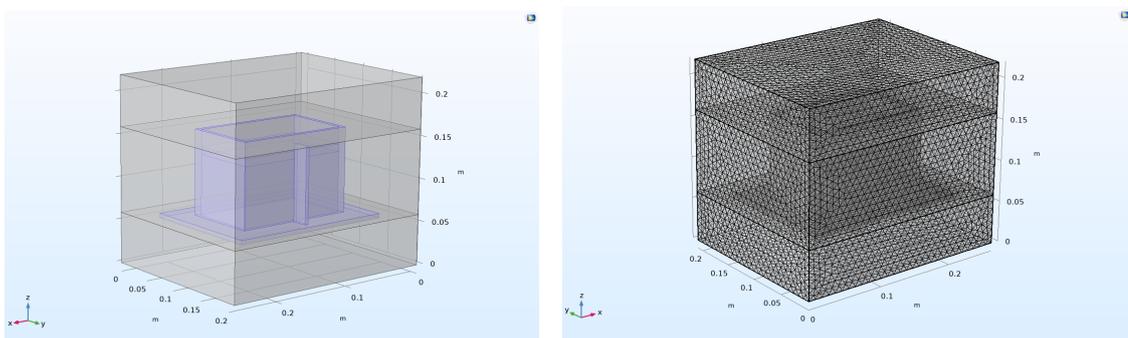


Figura 5.1. Geometria e mesh 3D del case esperimento Jimmi.

### 5.1.1 Test di raffreddamento acqua distillata

La prima prova presa in considerazione è quella del raffreddamento dell'acqua. All'interno della scatola era presente una massa di 0,218 kg di acqua distillata e le schiume di rame, che riempivano il volume della scatola. La temperatura dell'acqua all'inizio della prova è di  $60^{\circ}\text{C}$ , mentre la temperatura dell'acqua all'interno del bagno termostatico è mantenuta costante e pari a  $5,0^{\circ}\text{C}$ .

Nel grafico in figura 5.2 è mostrata la curva di raffreddamento dell'acqua all'interno della scatola.

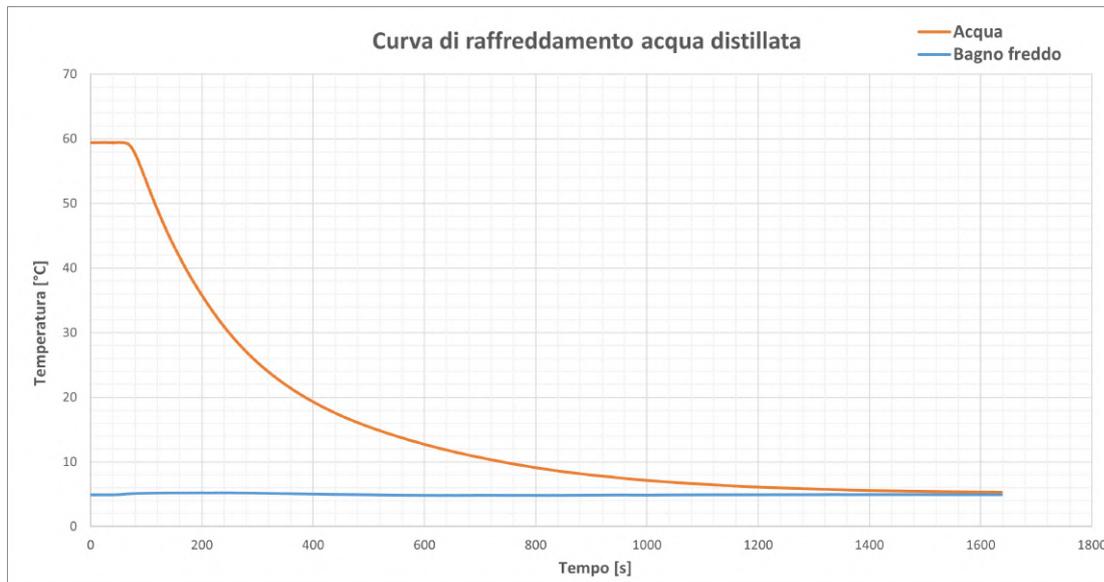


Figura 5.2. Curva di raffreddamento acqua distillata.

La prova è stata svolta per poter calcolare il coefficiente di scambio termico convettivo  $h$  del corpo all'interno del bagno termostatico refrigerante. Si suppone che il calore specifico del materiale all'interno della scatola sia una media pesata sul volume (di cui il rame è un 5%) dei singoli calori specifici dell'acqua e del rame.

Applicando l'equazione 3.5, conoscendo la superficie della scatola  $A$ , il calore specifico  $C_p$ , la massa  $m$  e avendo misurato durante la prova la temperatura iniziale del corpo  $T_0$ , la temperatura del bagno  $T_w$  e la temperatura dell'acqua all'interno delle scatole  $T$ , si ricava  $h$ .

Per poter stimare il valore del coefficiente di scambio termico, sono stati scelti diversi range di temperatura, in cui il vettore di temperature misurato dalle termocopie è stato interpolato dalla curva data dalla relazione esponenziale 3.5. Il risultato è ottenuto come una media dei coefficienti calcolati in vari range di temperatura.

Il valore ricavato è visibile in tabella 5.1 insieme ai dati utilizzati come input. È da notare che il risultato del calcolo è soggetto ad un errore del 6%.

Materiale	Massa [kg]	Area [m <sup>2</sup> ]	$C_p$ [kJ/kgK]	Temperatura del bagno [°C]	h medio [W/m <sup>2</sup> K]
Acqua	0,218	0,0342	3,996	5,0	83

Tabella 5.1. Dati di input e risultati test di raffreddamento dell'acqua

### 5.1.2 Test di raffreddamento RT 35

L'analisi del raffreddamento delle paraffine inizia con il PCM RT 35. Sono state svolte diverse prove, in ciascuna di esse erano presenti le schiume metalliche in rame e la massa di paraffina era pari a 0,218 kg.

Dal grafico in figura 5.3, è facilmente visibile l'andamento delle temperature del materiale durante una delle prove di raffreddamento a partire da 60 °C, mentre la temperatura del bagno refrigerante è stata mantenuta costante, con una lieve fluttuazione, ampiamente contenuta nell'incertezza della termocoppia.

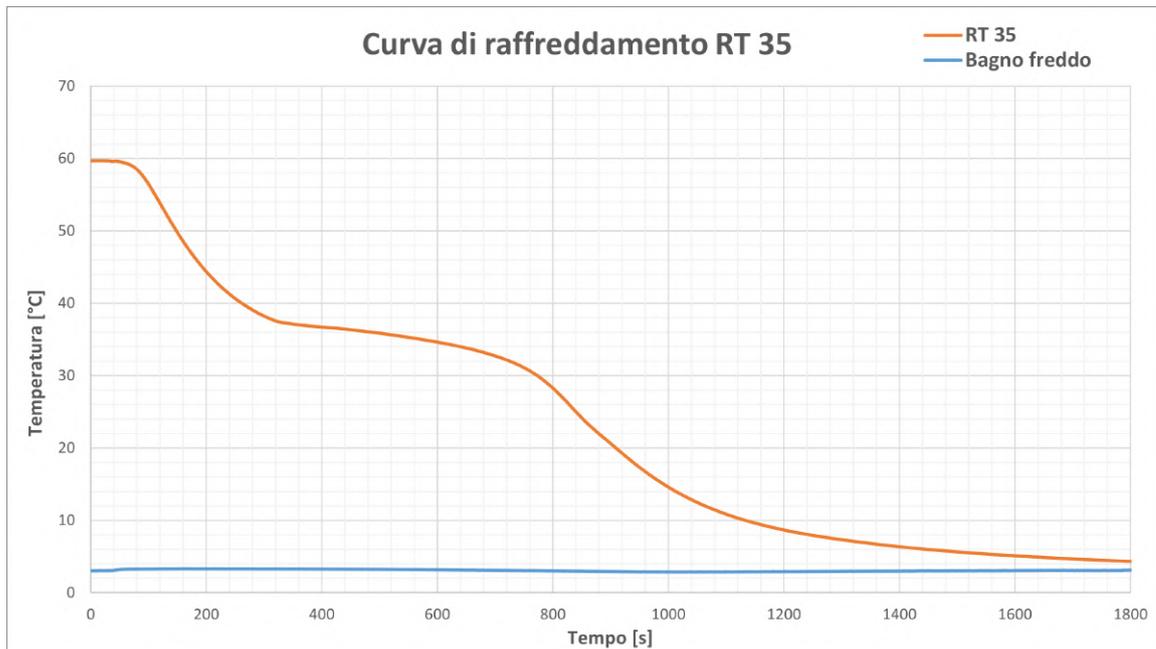


Figura 5.3. Curva di raffreddamento RT 35.

Per il calcolo del calore specifico è stato scelto un range di temperature da 21 °C a 16 °C, in cui si osserva un andamento esponenziale della curva di raffreddamento,

validato dall'interpolazione tra la curva sperimentale e teorica. Questa ipotesi è stata verificata andando a calcolare il calore specifico con la formula esponenziale in molti intervalli di temperatura, e all'interno del range  $21\text{ }^{\circ}\text{C}$  -  $16\text{ }^{\circ}\text{C}$  si ottengono risultati coerenti e accettabili. Sopra ai  $21\text{ }^{\circ}\text{C}$  il materiale ha appena concluso il cambiamento di fase (si osserva infatti una concavità diversa della curva), quindi il calcolo può essere influenzato da questo fenomeno.

Dalla curva di raffreddamento è evidente che il cambiamento di fase del materiale non avviene a temperatura costante e pari a  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ma in un range di temperature, che nel grafico in questione sembra essere  $38\text{ }^{\circ}\text{C}$  -  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Questo risultato è del tutto coerente con il diagramma in figura 4.1, che mostra le temperature in cui l'entalpia latente viene rilasciata o acquisita.

È possibile applicare la formula utilizzata per i sistemi a parametri concentrati, e calcolare per ogni prova il calore specifico, conoscendo la massa di materiale, la superficie, il coefficiente di scambio termico convettivo e le temperature iniziali, del bagno e del materiale.

I dati utilizzati e i risultati per ogni prova sono riportati in tabella 5.2, in cui il calore specifico è quello del PCM puro ed è soggetto ad un errore dell'8%.

È importante notare come i risultati ottenuti da diversi test di raffreddamento, riportino risultati coerenti e molto simili. Questo conferma la ripetibilità delle prove svolte durante l'analisi della paraffina RT 35.

Materiale	Prova	h [ $\text{W}/\text{m}^2\text{K}$ ]	T bagno [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Intervallo di calcolo [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$C_p$ [ $\text{kJ}/\text{kgK}$ ]
RT 35	1	83	2,5	21 - 16	3,335
	2	83	5,0	21 - 16	3,676
	3	83	5,0	21 - 16	3,425
	4	83	2,5	21 - 16	3,511
	5	83	1,7	21 - 16	3,705
	6	83	2,9	21 - 16	3,298

Tabella 5.2. Risultati delle prove effettuate sull'RT 35.

Successivamente, è stata calcolata la media dei calori specifici delle varie prove, e si è ottenuto un valore  $C_{p,medio} = 3,492\text{ kJ}/\text{kgK}$ .

Infine, i calori specifici riferiti alle sei prove sono stati confrontati con il valore riportato nel datasheet e con il valore ottenuto dalle simulazioni numeriche che ottimizzano le curve di raffreddamento e riscaldamento riferite all'esperienza Jimmi. In particolare, il dato riportato sul datasheet è  $C_p = 2,000\text{ kJ}/\text{kgK}$ , mentre quello risultante dalle simulazioni è  $C_p = 3,400\text{ kJ}/\text{kgK}$ .

Nel diagramma in figura 5.4, è interessante visualizzare come i valori ottenuti dalle sei prove, con le relative barre di errore dell'8%, siano in linea con il valore

utilizzato nella simulazione numerica che meglio interpola i valori sperimentali del test Jimmi. Il dato riportato nel datasheet invece risulta esserne piuttosto lontano.

Questi importanti risultati forniscono un riscontro su quanto si era inizialmente ipotizzato: il valore di calore specifico non è costante al variare della temperatura della paraffina e, in particolare nei range analizzati per la fase solida, è più elevato del dato riportato dal produttore sul datasheet.

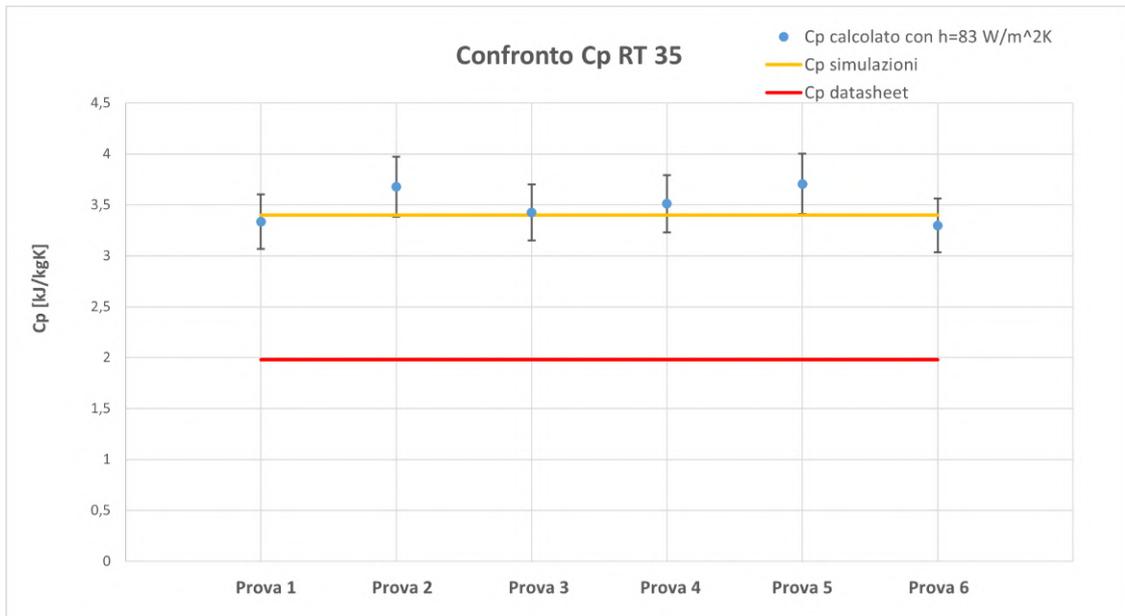


Figura 5.4. Confronto dei valori di calore specifico ottenuti nelle 6 prove con il valore delle simulazioni numeriche e del datasheet per l'RT 35.

### 5.1.3 Test di raffreddamento RT 35 HC

La paraffina RT 35 HC è un PCM ad elevata capacità termica. Come descritto nel paragrafo [4.1.1](#), il costruttore dichiara che questo materiale ha una entalpia di fusione superiore al 25-30% rispetto ad un materiale RT e un ristretto intervallo di temperature di cambiamento di fase.

I test di raffreddamento sono stati svolti nel bagno refrigerante a temperatura costante, a partire da una temperatura iniziale del materiale di  $60^\circ\text{C}$ . La massa di PCM è, anche in questo caso, 0,218 kg.

La curva di raffreddamento è illustrata nel grafico in figura [5.5](#). Essa mostra alcuni aspetti molto interessanti. Innanzitutto, confrontandola con la curva di raffreddamento dell'RT 35, si osserva come la temperatura a cui avviene il fenomeno di cambiamento di fase appaia più costante, si nota infatti un tratto di curva quasi orizzontale. Allo stesso tempo, il tratto di curva corrispondente allo scambio latente

risulta più lungo. In particolare l'RT 35 conclude il cambiamento di fase dopo circa 700 s, mentre l'RT 35 HC continua fino a 1000 s.

Il secondo aspetto, che si nota immediatamente osservando il grafico, è la variazione dell'andamento della curva nella fase solida da circa 1100 s, che appare con un cambiamento di concavità, come se si trattasse di una seconda solidificazione. Si suppone che in quella zona avvengano dei cambiamenti e delle ricombinazioni a livello chimico del materiale. Questa particolarità si nota in tutte le prove con l'RT 35 HC effettuate nei test di raffreddamento nelle scatoline all'interno del bagno refrigerante e anche nei test dell'esperimento Jimmi.

A causa di questo fenomeno, per il calcolo del calore specifico in fase solida, è stata scelta una zona in cui la curva potesse essere approssimata come esponenziale, per poter applicare la formula 3.5. In particolare, l'intervallo scelto va da  $12^{\circ}\text{C}$  a  $8^{\circ}\text{C}$ , in cui si è conclusa l'atipicità nell'andamento di temperatura.

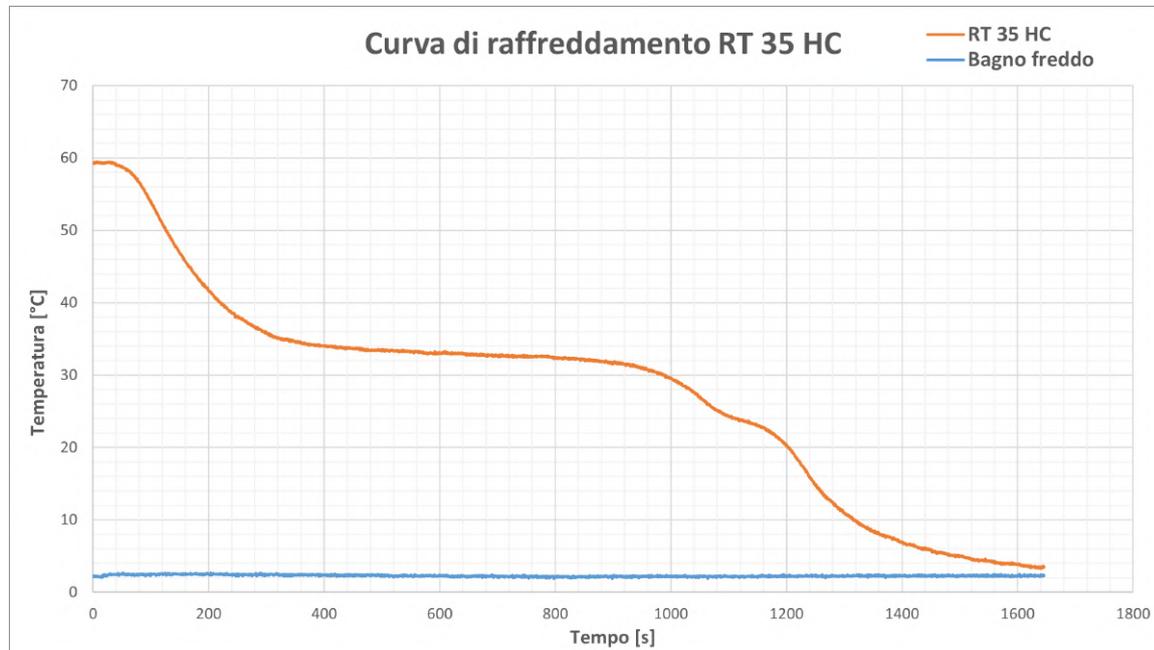


Figura 5.5. Curva di raffreddamento RT 35 HC.

Disponendo di tutti i dati necessari all'applicazione dell'equazione di bilancio tra l'energia fornita per convezione al corpo (in particolare il coefficiente di scambio termico per convezione  $h = 83 \text{ W/m}^2\text{K}$ ) e la variazione di energia nel solido, si calcola il valore del calore specifico per ogni prova. In tabella 5.3 sono riassunti per le tre prove il coefficiente  $h$ , la temperatura media del bagno, l'intervallo delle temperature di calcolo e i  $C_p$  ottenuti.

Si osserva come i risultati siano molto simili per tutte e 3 le prove, ciò dimostra la ripetibilità degli esperimenti. Il valore medio che si ricava è  $C_{p,medio} = 1,923 \text{ J/kgK}$ .

Materiale	Prova	h [ $W/m^2K$ ]	T bagno [ $^{\circ}C$ ]	Intervallo di calcolo [ $^{\circ}C$ ]	$C_p$ [ $kJ/kgK$ ]
RT 35 HC	1	83	2,3	12 - 8	1,909
	2	83	2,3	12 - 8	1,911
	3	83	2,5	12 - 8	1,950

Tabella 5.3. Risultati delle prove effettuate sull'RT 35 HC.

Infine, i calori specifici risultanti dalle prove sono stati confrontati con il valore riportato sul datasheet e il dato ottenuto dalle simulazioni numeriche sull'esperimento Jimmi, che in questo caso coincidono e sono pari a  $2,000 \text{ kJ/kgK}$ .

I risultati ottenuti dalle tre prove di raffreddamento nelle scatoline, considerando le relative barre di errore dell'8% sono in linea con il valore di datasheet e simulazioni.

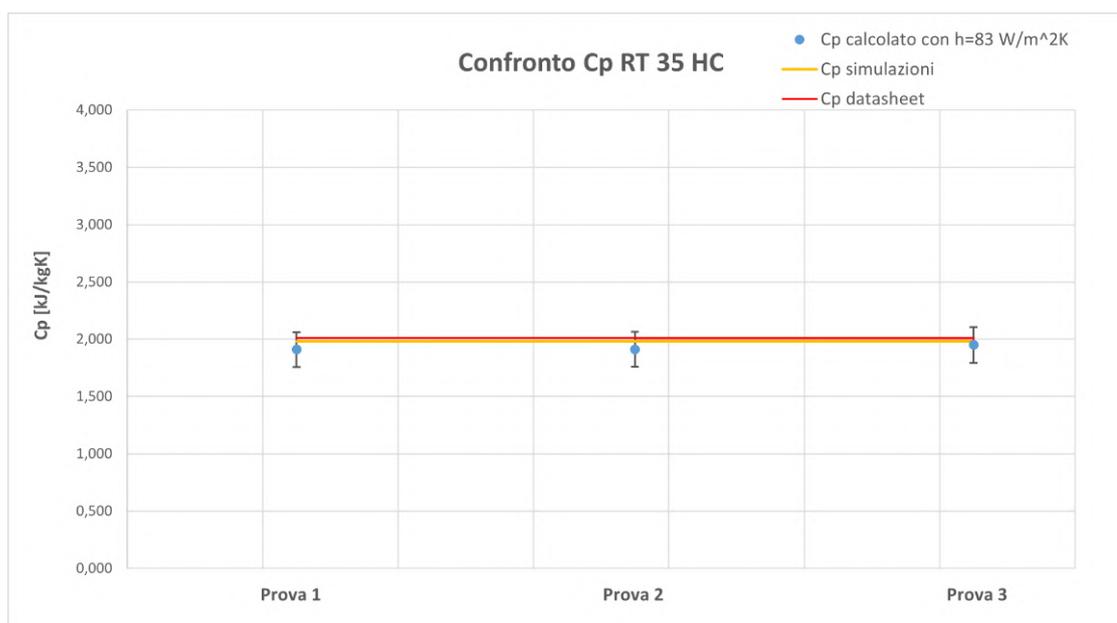


Figura 5.6. Confronto dei valori di calore specifico ottenuti nelle 6 prove con il valore delle simulazioni numeriche e del datasheet per l'RT 35 HC.

#### 5.1.4 Test di raffreddamento RT 42

L'ultima paraffina analizzata è l'RT 42. Essa presenta un cambiamento di fase a temperature più elevate rispetto ai PCM precedenti, in particolare intorno ai  $42^{\circ}C$ .

Le prove di raffreddamento sono state svolte con una massa di 0,218 kg di PCM a partire da una temperatura di  $60^{\circ}\text{C}$ , nel bagno refrigerante a temperatura costante.

Dalla curva di raffreddamento rappresentata nel grafico 5.7, si osserva un intervallo di temperature in cui avviene il cambiamento di fase tra i  $42^{\circ}\text{C}$  e i  $34^{\circ}\text{C}$ , in linea con quanto riportato dal costruttore nel diagramma di entalpia rilasciata durante il raffreddamento 4.3.

È interessante notare il cambiamento di pendenza della curva durante la fase solida, intorno ai  $20^{\circ}\text{C}$ . Questa improvvisa variazione denota un mutamento delle proprietà del materiale al di sotto di una data temperatura, in particolare un rilascio più lento del calore.

A causa di questo aspetto, e del fatto che sopra i  $28^{\circ}\text{C}$  si nota ancora un effetto residuo del cambiamento di fase, come intervallo di temperatura di calcolo del calore specifico si utilizza  $28^{\circ}\text{C} - 22^{\circ}\text{C}$ .

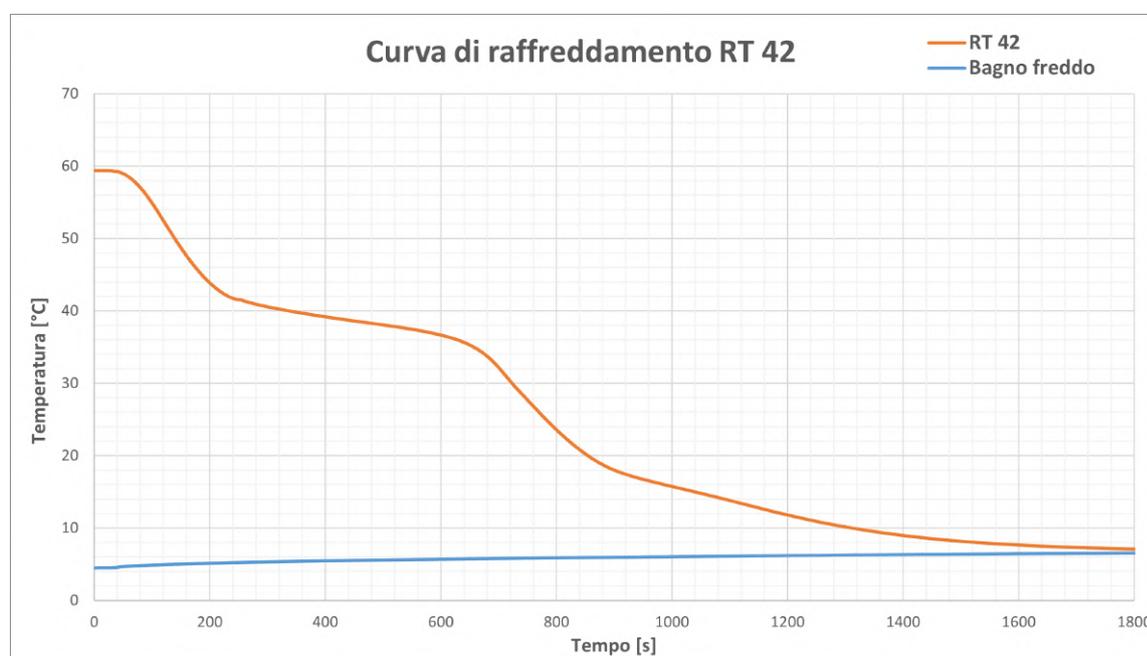


Figura 5.7. Curva di raffreddamento RT 42.

Noti i valori del coefficiente di scambio termico per convezione, della massa, della superficie di scambio e avendo misurato la temperatura iniziale del materiale, la temperatura del bagno refrigerante e l'andamento della temperatura del PCM, si procede applicando la relazione 3.5 per il calcolo del calore specifico.

In tabella 5.4, sono riportati alcuni dati utili per il calcolo e i  $C_p$  ottenuti per ognuna delle 6 prove. Anche in questo caso si osserva la ripetibilità delle prove, legata al fatto che i risultati di tutte le prove sono coerenti tra loro.

Materiale	Prova	h [ $W/m^2K$ ]	T bagno [ $^{\circ}C$ ]	Intervallo di calcolo [ $^{\circ}C$ ]	$C_p$ [ $kJ/kgK$ ]
RT 42	1	83	6,5	30 - 20	3,810
	2	83	5,3	30 - 20	3,550
	3	83	4,7	30 - 20	3,504
	4	83	5,9	30 - 20	3,252
	5	83	6,7	30 - 20	3,695
	6	83	4,8	30 - 20	3,619

Tabella 5.4. Risultati delle prove effettuate sull'RT 42.

Il materiale RT 42 non è stato analizzato nell'esperimento Jimmi, per cui non è disponibile il dato  $C_p$  relativo alle simulazioni numeriche. Il confronto è possibile con il valore riportato nel datasheet della Rubitherm [8], ovvero  $C_p = 2,000$  kJ/kgK, uguale a quello per l'RT 35 e l'RT 35 HC. Il risultato di ognuna delle 6 prove è stato inserito nel grafico 5.8 con la corrispondente barra di errore dell'8%. Si evince che il valore ottenuto dai dati sperimentali tra  $28^{\circ}C$  e  $22^{\circ}C$  si discosta molto dai 2,000 kJ/kgK dichiarati dal costruttore.

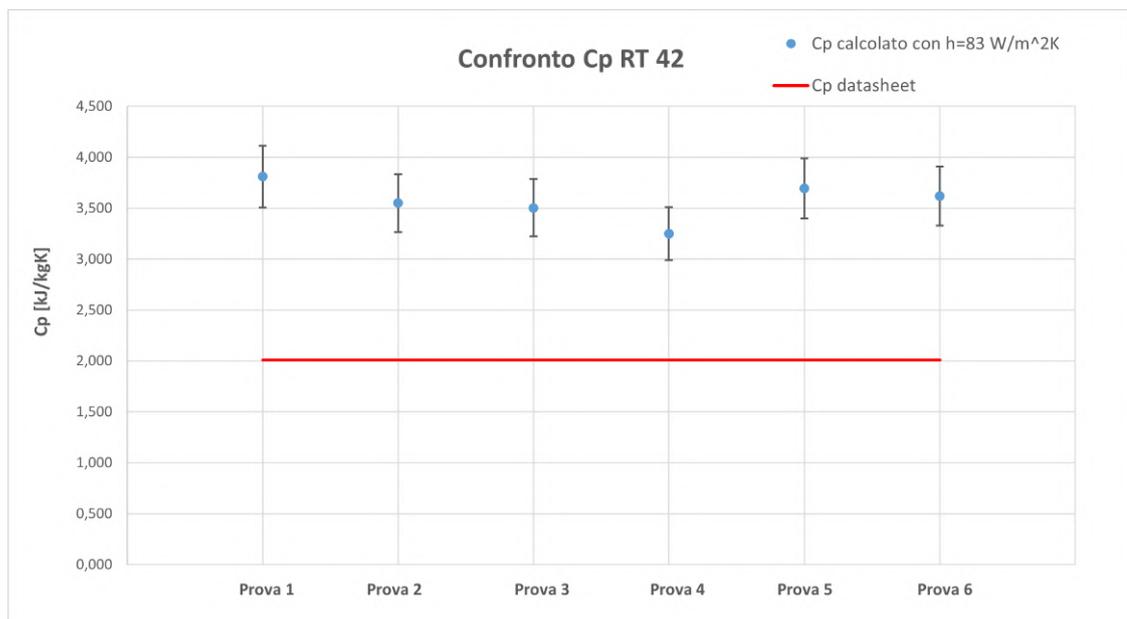


Figura 5.8. Confronto dei valori di calore specifico ottenuti nelle 6 prove con il valore del datasheet per l'RT 42.

### 5.1.5 Calcolo del numero di Biot

Il numero di Biot è stato calcolato per le prove relative ai test di raffreddamento sui PCM. Esso esprime il rapporto tra il calore scambiato per convezione tra il corpo e l'ambiente e l'attitudine del corpo a trasmettere energia per conduzione al suo interno.

È necessario che  $Bi \leq 0,1$  affinché il problema possa essere studiato come un sistema a parametri concentrati, e quindi utilizzando l'equazione 3.5. Infatti, la relazione può essere applicata quando il solido presenta una elevata capacità di conduzione al suo interno rispetto alla convezione sulla sua superficie, che permetta di considerare la temperatura all'interno del corpo pressoché uniforme.

Grazie all'utilizzo delle schiume di rame, che aumentano notevolmente il valore della conducibilità termica complessiva del corpo, il numero di Biot risulta essere minore di 0,1. È quindi verificato il corretto utilizzo dell'approssimazione a parametri concentrati del sistema. Il calcolo è riportato nell'equazione seguente:

$$Bi = \frac{hL_c}{\lambda} = 0,04 \quad (5.1)$$

in cui  $h$  è il coefficiente di scambio termico convettivo ricavato dalla prova sperimentale con l'acqua,  $L_c$  è la lunghezza caratteristica data dal rapporto tra il volume e la superficie del solido all'interno della scatola e  $\lambda$  è la conducibilità termica calcolata come una media pesata sul volume tra PCM e rame, in cui il rame rappresenta il 5% sul totale.

### 5.1.6 Conclusioni sui risultati ottenuti nei test di raffreddamento

I test di raffreddamento delle tre diverse tipologie di paraffine RT hanno mostrato risultati in alcuni casi contrastanti con quanto dichiarato dal costruttore.

Mentre per l'RT 35 HC non si registrano significativi scostamenti dal valore dichiarato da Ruitherm, per l'RT 35 e l'RT 42 il valore di calore specifico calcolato a partire dalle prove sperimentali risulta essere molto più elevato rispetto a quello presente sul datasheet. È importante tenere conto del fatto che per il calcolo è stato scelto un ristretto range di temperature in fase solida, mentre il costruttore non specifica un  $C_p$  diverso a seconda della fase e della temperatura in cui si trova il materiale. Quindi è possibile che il valore fornito dalla Rubitherm sia un calore specifico medio su tutto il raffreddamento, in quanto dai grafici ottenuti dalle prove sperimentali è evidente che ci sia una variazione di pendenza della curva in funzione della temperatura.

Avere un calore specifico più elevato significa che è necessario fornire una maggior quantità di energia per ottenere un dato incremento di temperatura del materiale. Di

conseguenza, il PCM sarà in grado di immagazzinare più energia termica a parità di massa. Se i risultati ottenuti da questo studio saranno confermati, si potrà affermare che il PCM è in grado di restituire più energia nella fase sensibile, anche se la zona di interesse per sfruttare al meglio le proprietà dei PCM rimarrà quella latente.

Il calore specifico variabile con la temperatura comporta una scarsa conoscenza di ciò che effettivamente accade al materiale quando acquisisce o rilascia energia termica sensibile. L'elevata incertezza legata al calcolo del  $C_p$  costituisce un limite nella definizione di modelli numerici che abbiano un alto grado di predittività. Per questa ragione, ulteriori studi sono necessari per caratterizzare i PCM di paraffina e per capire gli effettivi vantaggi del loro utilizzo all'interno di accumuli termici.

L'esperimento Jimmi, più preciso e con meno variabili in gioco rispetto ai test con le scatoline, fornisce, in sinergia con le simulazioni numeriche, un valore di  $C_p$  in linea con i risultati ottenuti e sperati dalle prove descritte in questa tesi, sia per l'RT 35 che per l'RT 35 HC. Questo dimostra l'affidabilità dei risultati ottenuti.

## 5.2 Test di invecchiamento

La stabilità del materiale a ripetuti cicli di fusione e congelamento è un requisito importante per la scelta delle paraffine in applicazioni di accumulo termico. Si è scelto di sottoporre i PCM RT 35 e RT 35 HC a 250 cicli di raffreddamento/riscaldamento e di ripetere i test di raffreddamento all'interno delle scatoline. Infine i risultati sono stati confrontati con i test dei PCM “nuovi” per valutare l'effettivo grado di stabilità del materiale.

L'invecchiamento dei PCM è stato svolto inserendo una massa di RT 35 e RT 35 HC in due recipienti in policarbonato, analoghi a quelli utilizzati per l'esperimento Jimmi, insieme alle schiume di rame. Una resistenza elettrica era inserita in ogni case, e alimentata da un circuito elettrico. Il circuito era provvisto di un interruttore comandato da Arduino. I tempi di carica (interruttore chiuso) e di scarica (interruttore aperto), erano rispettivamente di 1 ora e 3 ore. Le condizioni a cui erano posti i materiali erano predisposte al fine di sollecitare il più possibile i PCM. I case erano posti all'interno di un congelatore (anche per velocizzare il processo di solidificazione dei PCM) e la massima temperatura raggiunta durante la fase di carica era di  $70^\circ\text{C}$ .

### 5.2.1 Test di invecchiamento RT 35

Per poter confrontare a parità di condizioni il PCM invecchiato e non invecchiato, è stata scelta una prova dei precedenti test di raffreddamento dell'RT 35 come riferimento, in particolare la prova 2. La temperatura del bagno è perciò stata mantenuta costante a  $5^\circ\text{C}$  ed è stata utilizzata una massa di 0,218 kg. Nel grafico in figura [5.9](#) si osservano due curve di raffreddamento a confronto.

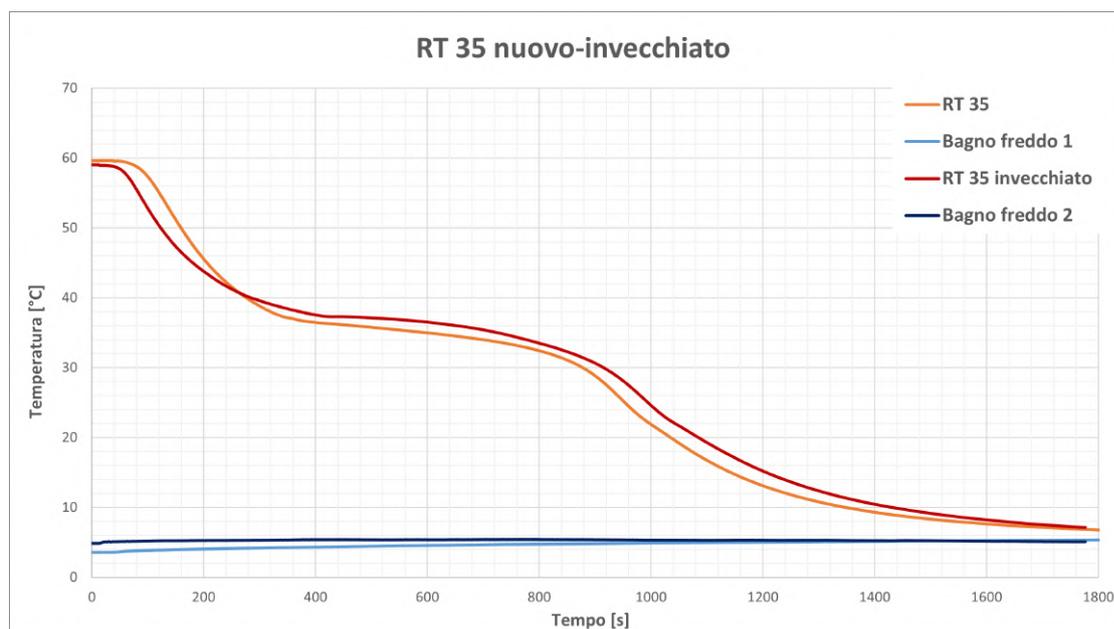


Figura 5.9. Confronto tra RT 35 invecchiato con 250 cicli di carica e scarica e non invecchiato.

È interessante notare che non vi è molta differenza tra l'andamento della temperatura del PCM invecchiato (curva rossa) e del non invecchiato (curva arancione). Il tempo di scarica, considerato come il tempo a cui il PCM ha scaricato tutta l'energia immagazzinata, è lo stesso per entrambi i materiale, e circa pari a 1800 s.

### 5.2.2 Test di invecchiamento RT 35 HC

La paraffina RT 35 HC, dopo aver subito 250 cicli di carica e scarica, è stata raffreddata nel bagno refrigerante nelle stesse condizioni in cui è avvenuta la prova 1 per poter effettuare il confronto. È stata testata una massa di 0,218 kg di PCM nel bagno termostatico a una temperatura costante di  $2,3^{\circ}\text{C}$ . In figura [5.10](#) sono graficate le due curve di raffreddamento a confronto.

Nel caso del PCM RT 35 HC, si nota un forte scostamento tra l'andamento di temperatura del materiale invecchiato e del materiale nuovo. In particolare, la curva riferita al PCM invecchiato rimane più in basso rispetto all'altra. L'aspetto interessante è la riduzione delle temperature a cui avviene il cambiamento di fase, il quale sembra essere anche più breve per il PCM sottoposto già a 250 cicli di raffreddamento/riscaldamento. Inoltre, per l'RT 35 HC nuovo la temperatura di cambiamento di fase è quasi costante (si vede infatti una linea orizzontale), per lo stesso materiale invecchiato questa attitudine peggiora e si osserva una linea a maggior pendenza.

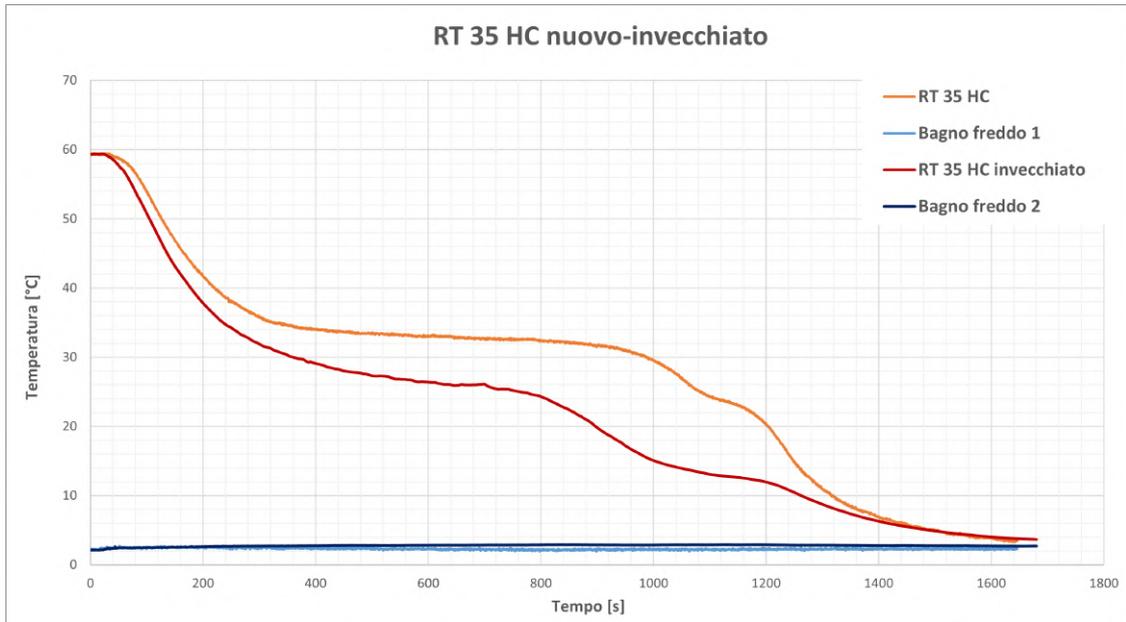


Figura 5.10. Confronto tra RT 35 HC invecchiato con 250 cicli di carica e scarica e non invecchiato.

Per entrambi i materiali si osserva l'anormalità nella pendenza della curva, intorno ai 1200 s ma a temperature diverse.

Nonostante questi aspetti, il tempo di scarica dell'energia termica è lo stesso per entrambi i PCM, ovvero circa 1600 s.

### 5.2.3 Conclusioni sui risultati ottenuti nei test di invecchiamento

Dopo aver sottoposto la paraffina RT 35 a 250 cicli di carica e scarica non si nota una marcata differenza rispetto al materiale nuovo, in particolar modo tenendo conto dell'errore legato alla misura di temperatura.

Le curve non sono perfettamente sovrapponibili a causa di condizioni di prova leggermente differenti. In primo luogo la temperatura del bagno refrigerante nei test di raffreddamento della paraffina invecchiata e non invecchiata presenta uno scostamento per la prima parte della prova. In secondo luogo, l'inizio del raffreddamento per il PCM nuovo avviene circa un minuto dopo rispetto alla prova con il PCM invecchiato.

L'interessante variazione di prestazioni si osserva invece per il materiale RT 35 HC. In questo caso infatti, l'intervallo a cui avviene il cambiamento di fase diventa più ampio e si sposta verso temperature più basse. Se questa situazione avvenisse

all'interno di un serbatoio termico, è possibile che l'accumulo non riesca più a fornire acqua alla temperatura richiesta per l'applicazione a cui è asservito l'accumulo stesso.

Nel dettaglio degli esperimenti eseguiti, il PCM RT 35 HC nuovo è in grado di fornire energia a  $30^{\circ}\text{C}$  perché solidifica a temperatura quasi costante e di poco superiore, per un tempo piuttosto lungo (circa 700 s). La stessa paraffina invecchiata invece non sarà in grado di fornire energia a  $30^{\circ}\text{C}$  perché cambia di fase a temperature più basse.

Inoltre, è da tenere in considerazione il fatto che durante i test di invecchiamento sono state utilizzate le schiume di rame insieme al PCM per velocizzare il processo. È possibile quindi che la presenza del materiale metallico abbia in qualche modo modificato il materiale. Per l'RT 35 HC si è notato un cambiamento di colore in fase liquida, che potrebbe essere dovuto ad una ossidazione del rame. La formazione di ossido di rame avviene perché le schiume poste sulla parte superiore del case si trovano in parte a contatto con l'aria. Questo dipende principalmente dal fatto che durante la fase di solidificazione si genera un cono di ritiro e quindi una diminuzione di volume che lascia scoperta una parte di schiume. Inoltre una massa ridotta di PCM evapora durante lo svolgimento dei cicli di invecchiamento, a fronte di un forte stress termico.

Tuttavia, per comprendere e studiare in modo più preciso che cosa potrebbe accadere alle paraffine negli accumuli termici è necessario proseguire con molti più cicli di carica e scarica, e arrivare ad un valore simile a quello che dovrebbero fare nel corso della vita del serbatoio. Infatti, dagli articoli presenti in letteratura si evince che il numero minimo di cicli di scarica per i quali poter commercializzare un materiale a cambiamento di fase è di almeno 1000, che corrispondono circa ad un anno di attività dell'accumulo termico. È necessario considerare che i cicli di invecchiamento sono stati volutamente svolti sottoponendo le paraffine a cariche e scariche complete per testarle in condizioni di stress termico estremo.

# Conclusioni

Questo elaborato è stato prodotto nell'ambito del progetto di ricerca CLIWAX finanziato dalla regione Emilia Romagna, con l'obiettivo di caratterizzare e testare materiali innovativi chiamati "*Phase Change Materials*".

È stato presentato lo studio sperimentale del comportamento dei PCM di paraffina RT 35, RT 35 HC e RT 42 sottoposti a raffreddamento all'interno di un bagno termostatico a temperatura costante. Le paraffine erano incapsulate all'interno di scatoline di alluminio, insieme a schiume di rame che ne riempivano il volume. Le schiume di rame si sono rese necessarie per aumentare la conducibilità termica del solido e favorire quindi il rilascio di calore. È stato dimostrato il corretto utilizzo della semplificazione a parametri concentrati, calcolando il numero di Biot che è risultato inferiore di 0,1. Per tutti i test è quindi accettabile considerare uniforme la temperatura all'interno del solido.

I test di raffreddamento delle paraffine hanno mostrato delle curve interessanti, il particolare la differenza tra i due PCM con range di temperatura di cambiamento di fase intorno ai  $35^{\circ}\text{C}$ , ma con diversa entalpia di fusione. La paraffina RT 35 HC presenta una entalpia di fusione più elevata, quindi un cambiamento di fase più lento a parità di condizioni rispetto all'RT 35.

Si osservano nella fase solida dei cambiamenti di concavità e pendenza della curva per l'RT 35 HC, probabile segno di una variazione dei legami chimici all'interno del materiale in funzione della variazione di temperatura. Tale variazione può essere ricondotta, ad esempio, alla formazione di cristalli dopo un certo grado di sottoraffreddamento del PCM. La definizione di un valore di  $C_p$  univoco per la fase solida è risultata pertanto difficoltosa, e dovrà essere oggetto di successivi approfondimenti.

Le prove svolte su ogni paraffina mostrano risultati coerenti tra loro, e questo dimostra la ripetibilità delle prove effettuate.

Il calcolo del calore specifico in precisi tratti delle curve di raffreddamento dell'RT 35 e dell'RT 42 ha portato risultati non coerenti con quanto dichiarato dal produttore, ma in linea con dati provenienti da simulazioni numeriche riferite ad un altro studio sperimentale svolto sugli stessi PCM. Questi risultati portano alla conclusione che il calore specifico non sia unico e costante, ma che vari in relazione alla temperatura del materiale con una funzione ancora ignota. In particolare, per

l'RT 35 e l'RT 42 il valore di  $C_p$  in fase solida, a temperature vicine a quella di cambiamento di fase, è circa pari a 3,400 kJ/kgK. Questo valore, nettamente maggiore dei 2,000 kJ/kgK dichiarati sui datasheet del costruttore, comporta una maggior quantità di energia termica sensibile che può essere immagazzinata nel materiale. Ulteriori esperimenti sono necessari per caratterizzare il valore di calore specifico in fase liquida, ma osservando le curve di raffreddamento è possibile supporre che sia minore rispetto alla fase solida.

Infine, i test di invecchiamento con 250 cicli di fusione e solidificazione effettuati sui PCM RT 35 e RT 35 HC hanno mostrato risultati differenti. Il PCM RT 35 dopo i 250 cicli mostra un comportamento termico in raffreddamento analogo a quello del materiale non invecchiato; invece l'RT 35 HC mostra un cambiamento di fase più breve e a temperature minori rispetto al materiale nuovo. Temperature di cambiamento di fase più basse implicano che, dopo un certo numero di cicli di riscaldamento e raffreddamento, l'RT 35 HC non sarà più un materiale ottimale per le applicazioni industriali per le quali era stato pensato inizialmente. Infatti, nel caso in esame, l'accumulo termico con RT 35 HC non sarebbe in grado di fornire acqua a 30 °C una volta superati i 250 cicli di carica e scarica. Inoltre, una frazione non irrilevante di energia immagazzinata non verrebbe rilasciata dal materiale fino al raggiungimento di un valore di temperatura pari a 25 °C, e quindi non sarebbe utile all'applicazione.

Tuttavia, sono necessarie ulteriori prove, aumentando il numero di cicli di carica e scarica a cui le paraffine vengono sottoposte, per poter confermare o meno la stabilità dei materiali al fine di poterli utilizzare in applicazioni di accumulo di energia termica latente.

# Bibliografia

- [1] URL: <http://cliwax.it/>.
- [2] Amy S Fleischer. *Thermal energy storage using phase change materials: fundamentals and applications*. Springer, 2015.
- [3] N Leoni e CH Amon. «Transient thermal design of wearable computers with embedded electronics using phase change materials». In: *ASME - PUBLICATIONS - HTD* 343 (1997), pp. 49–56.
- [4] Hussein Akeiber et al. «A review on phase change material (PCM) for sustainable passive cooling in building envelopes». In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 60 (2016), pp. 1470–1497.
- [5] Belen Zalba et al. «Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications». In: *Applied thermal engineering* 23.3 (2003), pp. 251–283.
- [6] Murat Kenisarin e Khamid Mahkamov. «Solar energy storage using phase change materials». In: *Renewable and sustainable energy reviews* 11.9 (2007), pp. 1913–1965.
- [7] S Dutt Sharma e Kazunobu Sagara. «Latent heat storage materials and systems: a review». In: *International Journal of Green Energy* 2.1 (2005), pp. 1–56.
- [8] URL: <https://www.rubitherm.eu/en/productCategories.html>.
- [9] Atul Sharma et al. «Review on thermal energy storage with phase change materials and applications». In: *Renewable and Sustainable energy reviews* 13.2 (2009), pp. 318–345.
- [10] A Abhat et al. «Development of a modular heat exchanger with integrated latent heat energy store». In: *Final Report* (1981).
- [11] George A Lane et al. «Heat of fusion systems for solar energy storage». In: *Proc. Workshop on Solar Energy Storage Subsystems for the Heating and Cooling of Buildings*. 1975, pp. 43–55.

- 
- [12] CS Herrick e DC Golibersuch. *Qualitative behavior of a new latent heat storage device for solar heating/cooling systems*. General Electric Company Corporate Research e Development, 1977.
- [13] Manish K Rathod e Jyotirmay Banerjee. «Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: A review». In: *Renewable and sustainable energy reviews* 18 (2013), pp. 246–258.
- [14] Qiang Peng et al. «High-temperature thermal stability of molten salt materials». In: *International Journal of Energy Research* 32.12 (2008), pp. 1164–1174.
- [15] Haoshan Ge e Jing Liu. «Keeping smartphones cool with gallium phase change material». In: *Journal of heat transfer* 135.5 (2013).
- [16] Xiaohong Gui et al. «Influence of void ratio on thermal performance of heat pipe receiver». In: *International journal of heat and fluid flow* 33.1 (2012), pp. 109–117.
- [17] Harald Mehling e Luisa F Cabeza. *Heat and cold storage with PCM*. Vol. 308. Springer, 2008.
- [18] Sara Tahan Latibari et al. «Synthesis, characterization and thermal properties of nanoencapsulated phase change materials via sol–gel method». In: *Energy* 61 (2013), pp. 664–672.
- [19] V Shatikian, G Ziskind e R Letan. «Numerical investigation of a PCM-based heat sink with internal fins». In: *International journal of heat and mass transfer* 48.17 (2005), pp. 3689–3706.
- [20] SK Saha e P Dutta. «Heat transfer correlations for PCM-based heat sinks with plate fins». In: *Applied Thermal Engineering* 30.16 (2010), pp. 2485–2491.
- [21] Stefano Cancellara et al. «Experimental investigation on the pressure drop of air flows through aluminum and nickel-chromium metallic foams for HVAC applications». In: *Energies* 13.1 (2020), p. 172.
- [22] Kireeti Chintakrinda, Randy D Weinstein e Amy S Fleischer. «A direct comparison of three different material enhancement methods on the transient thermal response of paraffin phase change material exposed to high heat fluxes». In: *International Journal of Thermal Sciences* 50.9 (2011), pp. 1639–1647.
- [23] Shankar Krishnan, Jayathi Y Murthy e Suresh V Garimella. «Analysis of solid–liquid phase change under pulsed heating». In: (2007).
- [24] Zhen Yang e Suresh V Garimella. «Melting of phase change materials with volume change in metal foams». In: *Journal of Heat Transfer* 132.6 (2010).

- [25] X Xiao, P Zhang e M Li. «Effective thermal conductivity of open-cell metal foams impregnated with pure paraffin for latent heat storage». In: *International Journal of Thermal Sciences* 81 (2014), pp. 94–105.
- [26] Jun Fukai et al. «Thermal conductivity enhancement of energy storage media using carbon fibers». In: *Energy Conversion and Management* 41.14 (2000), pp. 1543–1556.
- [27] Kireeti Chintakrinda et al. «Quantification of the impact of embedded graphite nanofibers on the transient thermal response of paraffin phase change material exposed to high heat fluxes». In: *Journal of heat transfer* 134.7 (2012).
- [28] Omar Sanusi, Ronald Warzoha e Amy S Fleischer. «Energy storage and solidification of paraffin phase change material embedded with graphite nanofibers». In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 54.19-20 (2011), pp. 4429–4436.
- [29] URL: <https://www.fotovoltaicosulweb.it/guida/>.
- [30] Paul Denholm e Mark Mehos. «Enabling greater penetration of solar power via the use of CSP with thermal energy storage». In: *Solar Energy: Application, Economics, and Public Perception* 99 (2014).
- [31] David Barlev, Ruxandra Vidu e Pieter Stroeve. «Innovation in concentrated solar power». In: *Solar energy materials and solar cells* 95.10 (2011), pp. 2703–2725.
- [32] Mehmet Esen, Aydin Durmuş e Ayla Durmuş. «Geometric design of solar-aided latent heat store depending on various parameters and phase change materials». In: *Solar energy* 62.1 (1998), pp. 19–28.
- [33] Abduljalil A Al-Abidi et al. «Review of thermal energy storage for air conditioning systems». In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16.8 (2012), pp. 5802–5819.
- [34] Yuwen Zhang e A Faghri. «Heat transfer enhancement in latent heat thermal energy storage system by using the internally finned tube». In: *International journal of heat and mass transfer* 39.15 (1996), pp. 3165–3173.
- [35] R Hirmiz et al. «Performance of heat pump integrated phase change material thermal storage for electric load shifting in building demand side management». In: *Energy and Buildings* 190 (2019), pp. 103–118.
- [36] Ángel Á Pardiñas et al. «State-of-the-art for the use of phase-change materials in tanks coupled with heat pumps». In: *Energy and Buildings* 140 (2017), pp. 28–41.
- [37] Ioan Sarbu e Calin Sebarchievici. «A comprehensive review of thermal energy storage». In: *Sustainability* 10.1 (2018), p. 191.

- [38] Alvaro De Gracia e Luisa F Cabeza. «Phase change materials and thermal energy storage for buildings». In: *Energy and Buildings* 103 (2015), pp. 414–419.
- [39] URL: <https://www.genialenergy.it/accumulatore-acqua-calda/>.
- [40] URL: <https://www.heatstixx.de/en/>.
- [41] URL: [https://www.pcmproducts.net/Encapsulated\\_PCMS.htm](https://www.pcmproducts.net/Encapsulated_PCMS.htm).
- [42] Giuliano Dall'O e Luca Sarto. *Termodinamica e trasmissione del calore*. Ed. Mc Graw Hill Companies, 2013.
- [43] URL: <https://www.recemat.nl/metalfoam/>.
- [44] URL: <https://www.julabo.com/it-it/prodotti/termostati-di-riscaldamento/termostati-a-circolazione/sl-26>.
- [45] URL: <http://www.techne.com/product.asp?dsl=198>.
- [46] URL: <https://www.ne555.it/termocoppie/>.
- [47] URL: <https://www.ni.com/it-it.html>.
- [48] URL: <https://www.arduino.cc/>.
- [49] Richard S Figliola e Donald E Beasley. *Theory and design for mechanical measurements*. 2001.