## ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

## SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA ENERGETICA

## **TESI DI LAUREA MAGISTRALE**

in

ENERGETICA DEGLI EDIFICI E IMPIANTI TERMOTECNICI M

Analisi sperimentale di un accumulo con scambiatore alettato immerso in un materiale a cambiamento di fase

CANDIDATO

Consuelo Govoni

**RELATORE:** 

Prof.ssa Ing. Claudia Naldi

CORRELATORI Prof. Ing. Gian Luca Morini Prof. Ing. Matteo Dongellini Ing. Giulia Martino

Anno Accademico 2021/22

Sessione III

## INDICE

SOMMARIO	3
1. INTRODUZIONE	4
Riferimenti	7
2. L'ACCUMULO TERMICO	8
2.1 Classificazione per intervallo di temperatura di esercizio	10
2.2 Classificazione per intervallo di tempo di accumulo	11
2.3 Classificazione per tipologia di scambio termico	12
2.3.1 Accumulo di calore sensibile	14
2.3.2 Accumulo termochimico	15
2.3.3 Accumulo di calore latente	16
Riferimenti	20
3. MATERIALI A CAMBIAMENTO DI FASE	21
3.2 Classificazione dei PCM	23
3.2.1 Materiali a cambiamento di fase organici	23
3.2.2 Materiali a cambiamento di fase inorganici	25
3.2.3 I PCM metallici	28
3.2.4 Materiali a cambiamento di fase eutettici	29
3.3 Miglioramento della conducibilità termica	29
3.3.1 Aggiunta di componenti metallici	
3.3.2 Utilizzo del carbonio	
3.3.3 Sospensioni colloidali con nanoparticelle	31
Riferimenti	31
4. APPARATO SPERIMENTALE	32
4.1 Coefficiente di scambio termico dell'apparato sperimentale	44
Riferimenti	47
5. POST PROCESSING, ANALISI DELL'ERRORE E DEI RISULTATI	
DELLE PROVE	48
5.1 Prove sperimentali e post processing	48
5.2 Analisi dell'errore	50
5.2.1 Calcolo dell'errore casuale	50
5.2.2 Calcolo della propagazione degli errori	50
5.3 Errori che caratterizzano le prove effettuate	
5.4 Analisi dei risultati	54
5.4.1 Prova con acqua	54
5.4.2 Prove con RT44HC	61

5.5 Confronti finali	71
Riferimenti	72
CONCLUSIONE	73

#### **SOMMARIO**

In un mondo nel quale la popolazione mondiale è sempre in crescita e il fabbisogno di energia per le attività umane aumenta è necessario trovare fonti alternative a quelle fossili per produrre energia. Queste fonti alternative, come è noto, sono le fonti rinnovabili, però queste sono soggette alle variazioni delle condizioni atmosferiche. Ci sono momenti della giornata o periodi dell'anno nei quali l'energia prodotta è massima perché la fonte è presente. Ad esempio, quando c'è il sole l'irraggiamento è massimo ma durante la notte o durante le giornate nuvolose l'irraggiamento è praticamente assente. Di conseguenza, può succedere che nel periodo di massimo irraggiamento la produzione di energia sia maggiore di quella richiesta e nel periodo di minimo irraggiamento non ci sia produzione di energia sufficiente e quindi non si riesca a soddisfare la richiesta.

Dunque, la tecnica per ridurre il divario temporale fra richiesta e produzione nel caso delle fonti rinnovabili è lo stoccaggio dell'energia in eccesso per poi sfruttarla nei momenti di minor produzione.

A tal fine si stanno studiando e sviluppando sempre più sistemi di accumulo innovativi, fra i quali si trovano gli accumuli con materiali a cambiamento di fase (PCM).

L'argomento della presente Tesi è lo studio di un accumulo di calore latente innovativo, realizzato con scambiatore di calore alettato immerso in un PCM.

Dopo una prima e breve introduzione sulle motivazioni che portano allo studio di nuove tipologie di stoccaggio termico, nel secondo capitolo sono descritte le tipologie di accumulo già conosciute e commercializzate e quelle in via di sviluppo o di studio. Il terzo capitolo descrive le caratteristiche e le differenze delle diverse tipologie di PCM utilizzabili. Nel quarto capitolo si descrive in maniera dettagliata l'apparato sperimentale utilizzato per studiare il sistema di accumulo innovativo, oggetto di tesi e la capacità di quest'ultimo di immagazzinare e rilasciare calore.

Nell'ultimo capitolo sono descritte le modalità con cui è stato svolto il post processing dei dati ricavati dalle prove effettuate, il calcolo dell'errore che caratterizza le misure ottenute e, infine, la presentazione e l'analisi dei risultati delle prove. In particolare, in un primo momento l'accumulo è stato caricato con acqua demineralizzata e successivamente con un materiale a cambiamento di fase paraffinico, cioè l'RT44HC. Si è quindi fatto un confronto tra le due configurazioni dell'accumulo ed anche con un accumulo termico simile, precedentemente studiato.

#### **1. INTRODUZIONE**

Nel susseguirsi degli anni l'utilizzo e lo sfruttamento dei combustibili fossili in tutto il mondo ha intensificato il progresso industriale e tecnologico, però, questo ha implicato il rilascio di emissioni di gas serra in atmosfera, responsabili dell'inquinamento e del surriscaldamento globale che sembra peggiorare sempre di più.

Molti studi scientifici sui cambiamenti climatici, ormai da anni, affermano la necessità di diminuire o meglio abbattere le emissioni di sostanze inquinanti, fra le quali l'anidride carbonica. Inoltre, l'aumento della popolazione mondiale e dell'industrializzazione dei paesi emergenti, fra i quali i più rilevanti sono Cina ed India, suggerisce che il fabbisogno globale di energia continuerà ad aumentare poiché è risaputo che le attività umane quotidiane siano molto energivore. Quindi per tutelare l'ambiente ma anche per minimizzare i costi produttivi dell'energia si è spinto all'utilizzo sempre più frequente di risorse rinnovabili anziché quelle tradizionali.

Per tutte queste ragioni molti governi, soprattutto dei paesi industrializzati, stanno rafforzando ed intensificando i loro sforzi per incrementare l'utilizzo delle fonti rinnovabili quindi, in questi paesi le soluzioni impiantistiche per il loro impiego stanno avendo un'intensa crescita.

Sfortunatamente, il mondo nell'anno 2020 è stato afflitto dalla pandemia di covid-19 che ha avuto un forte impatto sulla domanda di energia, riducendo le emissioni globali di CO<sub>2</sub> del 5,1% rispetto all'anno precedente, a causa delle restrizioni per arginare la diffusione di questo nuovo virus. Da quel momento in poi, la ripresa trainata da stimoli fiscali e monetari senza precedenti e dal veloce lancio dei vaccini, è stata rapida e di conseguenza, è cresciuta anche la domanda di energia che nel 2021 è stata aggravata da condizioni meteo e di mercato avverse, preferendo lo sfruttamento di carbone rispetto alle fonti rinnovabili; anche se, nello stesso tempo, lo sfruttamento delle fonti rinnovabili ha avuto la sua più grande crescita.

Nel 2021 le emissioni di CO<sub>2</sub> sono aumentate di oltre 2.0 Gt dai livelli del 2020 e di circa 180 Mt in più rispetto al livello pre-pandemico del 2019, raggiungendo il massimo storico.

Nella figura 1.1 si può osservare l'andamento delle emissioni di CO<sub>2</sub> provenienti dai processi industriali e dai consumi di energia nel corso degli anni:



Figura 1.1 Andamento delle emissioni globali di CO2 nel corso degli anni

L'aumento del 6% delle emissioni di  $CO_2$  è in linea con l'aumento della produzione economica globale del 5,9%, a sottolineare la forte correlazione tra le emissioni di  $CO_2$  e la crescita del prodotto interno lordo, così come avvenne nel 2010 quando, dopo la crisi finanaziaria globale, le emissione crebbero del 6,2% e la produzione economica salì del 5,1%.

Le attività legate all'utilizzo del carbone sono responsabili dell'oltre 40% della crescita delle emissioni globali di CO<sub>2</sub>, queste emissioni sono al loro massimo storico di 15.3 Gt superando il precedende picco del 2014 di circa 200 Mt. Le emissioni di CO<sub>2</sub> provenienti dallo sfruttamento del gas naturale sono aumentate ben al di sopra del livello del 2019 e sono a 7.5 Gt perché la richiesta è cresciuta in ogni settore. Le uniche emissioni rimaste sotto al livello pre pandemico sono quelle provenienti dal petrolio, a 10.7 Gt, perché la ripresa delle attività di trasporto globale è stata limitata.

La crescita, soprattutto, dell'utilizzo del carbone suggerisce che la ripresa economica mondiale dal Covid-19 non ha rispettato la sostenibilità ambientale come era stato richiesto; anche se, alcune economie avanzate hanno enfatizzato le misure per la decarbonizzazione nel loro piano di ripresa economica.

Le disposizioni introdotte per l'utilizzo di energia pulita in alcuni progetti per la ripresa hanno contribuito, in qualche maniera, a mitigare l'innalzamento delle emissioni, in particolar modo, dove questi programmi erano già in atto; nel frattempo, molti piani di ripresa economica hanno aggiunto nuovi programmi per mitigare l'impatto ambientale negli anni a venire.

Pertanto, il mondo deve garantire che questo innalzamento delle emissioni nel 2021 sia stato solo un'eccezione e che gli investimenti sostenibili combinati con l'accelerazione dell'utilizo delle energie rinnovabili e pulite ridurrà le emissioni tenendo viva la possibilità di ridurre quasi a zero le emissioni di CO<sub>2</sub> per il 2050.

Tuttavia, la produzione da fonti rinnovabili è caratterizzata dall'intermittenza dell'erogazione di energia a causa delle variazioni delle condizioni atmosferiche. Ecco perché a livello mondiale, oltre alla ricerca di nuove e pulite fonti energetiche per limitare l'inquinamento ambientale, si stanno studiando sistemi alternativi di produzione o stoccaggio di energia. Infatti, l'opzione più promettente è l'accumulo energetico che consiste nell'immagazzinare alcune forme di energia, in dispositivi chiamati accumulatori, per poi essere utilizzate in un secondo tempo. I sistemi di accumulo più diffusi possono conservare l'energia sotto diverse forme: chimica, meccanica (potenziale o cinetica), magnetica e termica e si possono classificare come segue:

	Energia	Potenziale	Idraulico pompato o gravitazionale	
	MECCANICA	<u> </u>	Volani a bassa velocità	
		Cinetica	Volani ad alta velocità	
	Energia	Condensato	ori elettrostatici standard	
	ELETTROMAGNETICA	Condensatori elettrolitici		
Sistema di		Superconduttori magnetici		
accumulo	Energia CHIMICA	Batterie convenzionali		
		Batterie a sali fusi		
		Celle a combustibile		
	Energia BIOLOGICA			
		Sensibile		
	Energia TERMICA	Latente		
		Termochimico		

Tabella 1.1 Metodi di accumulo dell'energia

<u>Accumulo di energia meccanica</u>: i sistemi di accumulo dell'energia meccanica possono essere di natura potenziale o cinetica; comprendono lo stoccaggio gravitazionale idraulico o pumped hydropower storage (PHPS), lo stoccaggio in aria compressa (CAES) e i volani. I sistemi PHPS e CAES possono essere impiegati per l'accumulo energetico su larga scala, mentre i volani sono più adatti per un accumulo intermedio.

L'accumulo di energia avviene quando è disponibile una potenza eccedente la domanda, ad esempio durante la notte o nei weekend che viene successivamente rilasciata quando è necessaria una potenza maggiore rispetto a quella delle condizioni base di carico dell'impianto.

<u>Accumulo di energia elettrica</u>: avviene tramite tecnologie in grado di caricare, accumulare e restituire energia elettrica. Lo stoccaggio può essere di tipo elettromagnetico o di tipo chimico.

L'accumulo mediante batterie è il sistema più conosciuto: una batteria o pila è caricata da una sorgente diretta di corrente elettrica e stoccata in potenziale chimico; al momento della scarica l'energia chimica immagazzinata viene riconvertita in energia elettrica.

Le loro applicazioni spaziano dal recupero della potenza eccedente la domanda, al livellamento dei carichi, allo stoccaggio di energia elettrica generata da turbine eoliche e impianti fotovoltaici.

I più comuni tipi di batterie sono al piombo-acido o Ni-Cd.

<u>Accumulo di energia termica</u>: si può descrivere come una variazione dell'energia interna del materiale in forma di calore sensibile, calore latente di cambiamento di fase, energia termochimica (rottura o ricomposizione di legami) o una combinazione di questi fenomeni.

Un ramo che interessa particolarmente la ricerca è quello dell'accumulo termico di energia.

Nel capitolo successivo saranno descritti in dettaglio tutte le tipologie di accumulo termico esistenti e particolare attenzione sarà data agli accumuli di calore latente che utilizzano i PCM come materiali di stoccaggio dell'energia.

#### Riferimenti

[1] E. Viglianisi, Studio e modellazione multifisica di un sistema di accumulo termico innovativo, pp. 6-39.

[2] A. Rubin, *L'accumulo dell'energia termica: stato dell'arte e studio di sistemi e soluzioni per la media temperatura*, pp. 2-43.

[3] P.D. Prima, Analisi CFD di un sistema di accumulo termico latente (PCMs) per integrazione con pompa di calore aria-acqua, pp. 1-13

[4] International Energy Agency, *Global Energy Review: CO<sub>2</sub> Emissions in 2021*, www.iea.org, marzo 2022.

## 2. L'ACCUMULO TERMICO

L'accumulo di energia termica (Thermal Energy Storage, TES) si utilizza, come già introdotto, per stoccare energia termica in modo da risolvere il problema legato al gap tra produzione e domanda di energia.

L'energia termica può essere sfruttata per cedere o per recuperare calore dal sistema di accumulo. Può provenire da diversi processi o sorgenti quali: il solare termico, il calore di scarto dei processi industriali, il freddo invernale, il carico termico dell'acqua di un lago o di un golfo, il freddo di scarto da processi di riscaldamento (ad esempio mediante pompa di calore).

Il principio alla sua base consiste in tre fasi:

- carica;
- conservazione/accumulo;
- scarica.

Durante il periodo di carica il calore in eccesso viene trasferito e stoccato all'interno del mezzo di accumulo; successivamente o quando necessario, il calore precedentemente accumulato viene rilasciato durante il processo di scarica.

Il principio di funzionamento di un sistema TES può essere dunque rappresentato come in figura:



Figura 2.1 Principio di funzionamento dei sistemi di accumulo termico

Le principali caratteristiche di un sistema di accumulo sono:

- 1. la durata, cioè il tempo in cui l'energia è conservata con perdite accettabili;
- la densità o capacità di accumulo, ossia la quantità di energia immagazzinata nell'unità di volume (misurata in kWh/m<sup>3</sup>);

3. l'efficienza, risultato del rapporto tra l'energia estratta durante la scarica e l'energia immagazzinata durante la carica.

Un accumulo per essere definito efficiente dovrebbe avere lunga durata ed elevata densità di accumulo; inoltre, avere poche perdite termiche e consentire un elevato recupero di energia durante l'estrazione dall'accumulatore.

Affinché un accumulo termico venga utilizzato in maniera efficiente gli impianti devono innanzitutto poter operare stabilmente alle temperature di esercizio; in secondo luogo, i materiali usati per lo stoccaggio devono essere poco costosi, disponibili in grandi quantità e compatibili con una progettazione economicamente conveniente.

La scelta del materiale d'accumulo deve tenere conto di alcuni aspetti importanti:

- la capacità di accumulo: è necessaria un'elevata densità di energia nel materiale di stoccaggio;
- l'efficienza perché serve una buona trasmissione termica tra il mezzo di accumulo e l'eventuale termovettore;
- la stabilità meccanica e chimica del materiale di accumulo durante i molteplici cicli di carica/scarica;
- la sicurezza: la compatibilità tra termovettore, scambiatori di calore e mezzo di accumulo;
- il ciclo di vita: completa reversibilità nei molteplici cicli di carica/scarica;
- le basse perdite di calore;
- la facilità di controllo;
- il sufficiente carico massimo;
- la temperatura nominale adeguata;
- le specifiche cadute di entalpia durante il carico;
- la pressione di vapore.

Riuscire a combinare tutti questi aspetti per progettare un TES economicamente efficiente è particolarmente complicato e può costituire una sfida ingegneristica.

In definitiva, si può dire che la scelta di un sistema di accumulo dipende principalmente dal periodo di stoccaggio richiesto, dalla fattibilità economica, dalle condizioni operative e dai vincoli ambientali.

L'utilizzo dei sistemi TES può avere diversi punti a favore, per esempio, l'incremento della capacità di produzione dell'energia, perché l'energia può essere prodotta nei periodi di scarsa domanda ed accumulata per usi successivi; la riduzione dei consumi di energia da combustibili fossili e delle emissioni inquinanti poiché i materiali impiegati (zeoliti, paraffine e Sali) non presentano particolari problemi per il rilascio di sostanze inquinanti e per il consumo di materie prime; incremento dell'affidabilità dell'impianto; lo spostamento dell'acquisto di energia nei periodi a basso costo con conseguente riduzione dei costi di esercizio; un miglior utilizzo degli impianti di cogenerazione perchè la presenza dell'accumulo consente di non far lavorare l'impianto ad inseguimento del carico termico; il recupero di cascami energetici provenienti da altri processi di produzione che altrimenti andrebbero persi.

I sistemi di accumulo termico possono essere classificati in base all'intervallo di temperatura di esercizio, al tipo di scambio termico o al tempo di stoccaggio.

## 2.1 Classificazione per intervallo di temperatura di esercizio

La suddivisione più diffusa di questi sistemi è la seguente:

- HTTES (High Temperature Thermal Energy Storage): accumulo termico ad alta temperatura. Gli impianti di questa tipologia lavorano a temperatura di norma superiori ai 300°C e risultano molto importanti nelle tecnologie legate all'utilizzo di fonti rinnovabili e nel recupero del calore di scarto di altri processi. Per un gran numero di applicazioni industriali si può recuperare il cascame energetico in forma di calore di scarto, come nella produzione di materiali da costruzione, nelle miniere o negli impianti metallurgici in generale. Al giorno d'oggi l'impiego più frequente è quello associato al solare termico.
- MTTES (Medium Temperature Thermal Energy Storage): sono per lo più accumulatori di energia termica prodotta da processi industriali o da centrali solari e la temperatura alla quale lavorano è compresa tra i 150°C e 300°C.
- LTTES (Low Temperature Thermal Energy Storage): accumulo termico a bassa temperatura. I sistemi che comprende questa categoria sono tutti quelli che sono in grado di operare fino a 150°C. Sono utilizzati per il riscaldamento e il raffrescamento degli ambienti e degli edifici e per l'uso di acqua calda sanitaria.
- CTTES (Cold Temperature Thermal Eenergy Storage): accumulo termico del freddo, le temperature sono inferiori a quella ambientale (t < 20°C). I CTTES sono usati per correggere la mancata sincronia tra domanda e fornitura di freddo ed in varie applicazioni dell'industria alimentare, dove sono spesso richiesti carichi termici freddi per la conservazione dei cibi.

Quanto appena descritto è riportato nella tabella rissuntiva sottostante:

	TEMPERATURE	APPLICAZIONI	SORGENTI
HTTES: accumulo termico ad alta temperatura	t > 300°C	Generazione di potenza, riscaldamento edifici	Centrali solari, impianti, cascami energetici
MTTES: accumulo termico a media temperatura	150 < t< 300°C	Buffering, riscaldamento degli ambienti, macchine frigorifere ad assorbimento	Solare termico a concentrazione, calore di scarto da processi industriali
LTTES: accumulo termico a bassa temperatura	t < 150° C	Riscaldamento, raffrescamento edifici	Collettori solari, impianti cogenerativi
CTTES: accumulo termico freddo	t < 10°C	Raffrescamento edifici, conservazione degli alimenti	Collettori solari, ghiaccio invernale

Tabella 2.1.1 Classificazione per intervallo di temperatura di esercizio

### 2.2 Classificazione per intervallo di tempo di accumulo

Si possono individuare due categorie principali ricordando, però, che alcuni sistemi potrebbero ricorrere a periodi di stoccaggio misti cioè intermedi tra le due tipologie:

- 1. Accumulo termico a breve termine: raccoglie i sistemi con ciclo giornaliero e quelli con capacità di stoccaggio variabile da poche ore ad un massimo di una settimana. Solitamente l'energia termica in questi sistemi viene mantenuta a temperature abbastanza alte da permettere uno scambio diretto con l'utilizzatore alla temperatura richiesta.
- 2. Accumulo termico a lungo termine o stagionale: ne fanno parte i sistemi con capacità di stoccaggio maggiore di tre o quattro mesi, come gli impianti

accoppiati a centrali solari termiche (CSHPSS: Central Solar Plants With Seasonal Storage) che accumulano il calore durante l'estate per il riscaldamento invernale ed utilizzano il freddo invernale per il raffrescamento estivo, bilanciando la discrepanza tra l'alto irraggiamento solare estivo e la maggiore richiesta di calore dell'inverno. Sono impianti con accumuli d'acqua di grosso volume che ne rendono l'impiego economicamente conveniente, anche se il costo di installazione è elevato e lavorano con temperature medio basse impiegando collettori solari e pompe di calore. Il sistema di stoccaggio potrebbe essere interrato o integrato con il sottosuolo (UTES: Underground Thermal Energy Storage). L'accumulo stagionale per i sistemi solari risulta maggiormente favorevole alle elevate latitudini, per entrambi i tipi di accumulo sia di caldo che di freddo.

Nella seguente tabella si ha un quadro generale dei sistemi classificati in base all'intervallo di accumulo:

	TIPOLOGIE	NOTE
	BTES: stoccaggio in pozzi trivellati verticali	Principalmente accoppiati
	ATES: accumulo in acquiferi	ad un impianto solare termico, ad impianti
Lungo termine-stagionale: UTES (underground	CTES: accumulo in caverne di roccia	cogenerativi o al recupero di calore di scarto da processi
thermal energy storage)	GWTES: accumulo in pozzi di ghiaia e acqua	stoccaggio: acqua. impianti di grandi dimensioni per
	HWTES - WATER TANK, WATER PIT: accumulo di acqua calda in serbatoio d'acqua interrato o pozzo.	ammortizzare i costi di installazione
Preve termine/giornaliero	Sistemi attivi	Principalmente associato ai materiali costruttivi.
Breve termine/giomanero	Sistemi passivi	Accoppiati a collettori solari o altra fonte termica
Breve termine/variabile	Accumuli per produzione termoelettrica	Impianti per la generazione di vapore

Tabella 2.2.1 Classificazione in base al tempo di accumulo

#### 2.3 Classificazione per tipologia di scambio termico

Questa classificazione è la più diffusa ed utilizzata, basata sul tipo di scambio termico tra sorgente, accumulatore e utilizzatore. Lo stoccaggio di energia termica può avvenire come cambiamento di energia interna di un materiale attraverso il calore sensibile (riscaldamento e raffreddamento di un materiale), calore latente (fusione e solidificazione, vaporizzazione e condensazione) e termochimico

(rottura e formazioni di legami molecolari). Nella tabella 2.3.1 sono riportate le tipologie di scambio termico ed il loro principio di funzionamento:

TIPO DI SCAMBIO	PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO
Calore sensibile	Variazione di temperatura del mezzo di accumulo
Calore latente	Cambiamento di fase del mezzo di accumulo
Energia di legame	Assorbimento/rilascio di energia chimica di legame mediante spostamento dell'equilibrio di reazione dei reagenti che costituiscono il mezzo di accumulo

Tabella 2.3.1 Classificazione in base allo scambio termico

Utilizzando queste tecnologie si può stoccare energia a temperature che vanno dai - 40°C a più di 400°C.

I sistemi di accumulo termico possono essere suddivisi come indicato nella figura sottostante:



Figura 2.3.1 Principali tecnologie per lo scambio termico

La tabella sottostante, invece, riporta i dati per un confronto tra le tre opzioni di accumulo termico in termini di capacità di accumulo, potenza, efficienza e costo:

	Sensibile	Latente	Termochimico		
Capacità di accumulo (KWh/t)	10-50	50-150	120-150		
Potenza termica (MW)	0.001-10	0.001-1	0.01-1		
Efficienza %	50-90	75-90	75-100		
Costo (€/kWh)	0.1-10	10-50	8-100		

 Tabella 2.3.2 Valori tipici internazionali delle caratteristiche chiave dei sistemi di accumulo termico

#### 2.3.1 Accumulo di calore sensibile

L'accumulo di calore sensibile avviene attraverso l'aumento di temperatura del materiale di accumulo che può essere in forma solida o liquida senza provocare un passaggio di stato.

Il calore accumulato dipende dal calore specifico del materiale, dal salto di temperatura e dalla quantità di materiale d'accumulo come si puo vedere nella seguente formula:

$$Q = mc_p \Delta T = \rho V c_p \Delta T \tag{1}$$

Dove m è la massa del materiale accumulatore,  $c_p$  il suo calore specifico e,  $\rho$  indica la densità del materiale,V il volume ed il  $\Delta T$  è la differenza tra la temperatura finale ed iniziale del processo.

Solitamente un sistema di questo tipo è costituito da un materiale di accumulo, da un contenitore che deve contenere il materiale d'accumulo ed un eventuale fluido termovettore; per progettarlo è utile considerare diversi fattori, quali la velocità di estrazione del calore, le temperature di esercizio, la pressione di vapore, la corrosività, la compatibilità tra i materiali dei diversi componenti dell'impianto, il coefficiente di perdita di calore ed i costi.

I materiali utilizzabili possono essere sia solidi che liquidi e devono essere caratterizzati da elevata capacità termica, inoltre devono essere economici e reperibili in grandi quantità.

I mezzi di accumulo solidi più diffusi sono, ad esempio, rocce, sabbia, sassi o calcestruzzo e per questi materiali sono importanti anche le proprietà chimiche e strutturali, il coefficiente di dilatazione termica ed il loro comportamento durante il funzionamento del sistema. Questi materiali riducono i rischi legati alla fuoriuscita del mezzo anche se hanno capacità termica inferiore ed una minore densità di accumulo termico rispetto ai mezzi liquidi.

Il mezzo di accumulo liquido più diffuso è l'acqua perché è poco costosa, facilmente reperibile ed ha un'elevata capacità termica.

Per applicazioni che superano i 100°C sono utilizzati anche oli, sali fusi e metalli fusi.

In tabella 2.3.1.1 si riportano i materiali più utilizzati per l'accumulo di calore sensibile e alcune proprietà:

Medium	Tipo di fluido	Range di T $(^{\circ}\mathrm{C})$	$ ho~({ m kg/m^3})$	$c_p(J/kgK)$
Sabbia	-	20	1555	800
Roccia	-	20	2560	879
Cemento	-	20	1600	840
Granito	-	20	2640	820
Alluminio	-	20	2707	896
Ghisa	-	20	7900	837
Acqua	-	0-100	1000	4190
Calorie HT43	Olio	12-260	867	2200
Etanolo	Liq. organico	$\leq 78$	790	2400
Propano	Liq. organico	$\leq 97$	800	2500
Butano	Liq. organico	$\leq 118$	809	2400
Isobutanolo	Liq. organico	$\leq 100$	808	3000
Isopentanolo	Liq. organico	$\leq 148$	831	2200
Ottano	Liq. organico	$\leq 126$	704	2400

 Tabella 2.3.1.1 Materiali allo stato solido e liquido utilizzati per l'accumulo termico sensibile

## 2.3.2 Accumulo termochimico

L'accumulo termochimico si basa sull'assorbimento o il rilascio di energia attraverso la rottura o la riformazione dei legami chimici in reazioni chimiche completamente reversibili. Dunque, è possibile descriverlo con la seguente relazione:

$$Reagenti \rightleftharpoons Prodotti + \Delta H \tag{1}$$

La fase di carico è caratterizzata da uno spostamento dell'equilibrio della reazione a sinistra caratterizzato da assorbimento di calore (reazione endotermica). Viceversa, durante la scarica si ha uno spostamento verso destra dell'equilibrio con conseguente rilascio di energia termica.

I reagenti ed i prodotti devono essere sostanze facilemente accumulabili in condizioni ambientali standard per il maggior tempo possibile, sono dunque privilegiate le reazioni reversibili con reagenti e prodotti facilmente accumulabili in forma liquida o solida.

Questi sistemi hanno molti lati positivi quali: le perdite di calore trascurabili, alte densità energetiche così che si possano costruire sistemi più compatti eppure essi non sono molto diffusi e hanno bisogno ancora di essere studiati.

#### 2.3.3 Accumulo di calore latente

Gli accumuli che utilizzano il calore latente si differenziano dagli altri perché sono in grado di sfruttare anche il calore latente associato al cambio fase del materiale oltre che al calore sensibile.

Nei sistemi a calore sensibile la capacità di accumulo per unità di volume è limitata e porta alla costruzione di grandi serbatoi che risultano ingombranti, pesanti e costosi. Invece, la capacità di accumulo termico legata al calore latente è maggiore e aiuta a ridurre le dimensioni dei sistemi a parità di energia accumulata ed è per questo motivo che i sistemi di accumulo a calore latente stanno assumendo sempre più importanza, anche se sono più complicati da progettare.

La caratteristica di questo tipo di accumuli è quella di assorbire e rilasciare la quota parte di calore latente, a temperatura quasi costante, durante la transizione di fase. I materiali utilizzati in questi sistemi si chiamano materiali a cambiamento di fase o PCMs, di cui si parlerà approfonditamente nel capitolo successivo.

$$Q = m[(c_p \Delta T)_{sensibile} + H + (c_p \Delta T)_{sensibile}]$$
(1)

Le transizioni di fase possibili sono solido-liquido, solido-solido, liquido-gas. La transizione solido-liquido è quella più diffusa ed interessante da studiare, ed è un processo intrinsecamente transitorio perché il materiale assorbe energia mentre si scioglie e rilascia energia mentre si solidifica. La capacità di accumulo di questi sistemi con un mezzo come i PCM è data dalla seguente formula:

m indica la massa del materiale utilizzato, il primo e l'ultimo termine rappresentano il calore sensibile del materiale allo stato solido e allo stato liquido, mentre H rappresenta l'entalpia di fusione ovvero la quantità di energia scambiata durante la transizione di fase. Il  $c_p$  è il calore specifico del materiale nella sua fase solida e nella sua fase liquida. Sapendo che i sistemi di accumulo lavorano in un intervallo di temperatura con T<sub>i</sub> (temperatura iniziale) e T<sub>f</sub> (temperatura finale), nel quale è compreso la temperatura di fusione del PCM T<sub>m</sub>, i due  $\Delta$ T indicano rispettivamente (T<sub>m</sub> - T<sub>i</sub>) e (T<sub>f</sub> - T<sub>m</sub>).

Le figure 2.3.3.1a e 2.3.3.1b mostrano il fenomeno di transizione di fase solidoliquido e liquido-solido di un materiale per l'accumulo termico evidenziando al contempo i trasferimenti di calore sensibile che hanno luogo durante il processo. Si nota come il calore trasferito sia diviso in tre fasi: una fase iniziale ed una fase finale durante le quali si ha il trasferimento di calore sensibile con conseguente aumento o decremento di temperatura, ed una fase intermedia rappresentata dalla linea orizzontale, nella quale avviene il cambiamento di fase e dunque il trasferimento di energia sottoforma di calore latente.



Figura 2.3.3.1a Variazione di temperatura nel tempo in un materiale a cambiamento di fase durante la solidificazione



Figura 2.3.3.1b Variazione di temperatura nel tempo in un materiale a cambiamento di fase durante la liquefazione

Un sistema di stoccaggio con i PCM funziona se è presente un ulteriore fluido termovettore per trasferire il calore dalla fonte al PCM e dal PCM al carico. Il design del contenitore del PCM, inoltre, deve essere in grado di sopportare e contenere le variazioni di volume del PCM che deve essere compatibile con i vari materiali costituenti.

Concludendo, un qualsiasi sistema di stoccaggio di calore latente deve avere i seguenti elementi costituenti:

- Un PCM adatto con la sua temperatura di fusione al range di temperatura deisderato;
- Un'adeguata superficie di scambio;
- Un contenimento compatibile con il PCM.

Quindi, il loro sviluppo coinvolge lo studio di tre soggetti essenziali: i materiale a cambiamento di fase, i materiali di contenimento e gli scambiatori di calore.

Potenzialmente questa tecnologia potrebbe adattarsi a qualsiasi applicazione richieda l'accumulo di energia termica, dalle applicazioni per il solare al raffreddamento dell'elettronica, anche se è da valutare caso per caso la convenienza economica perché hanno un costo sicuramente maggiore dei materiali comunemente utilzzati nell'accumulo a calore sensibile.

La tabella 2.3.3.1 mostra un confronto fra le tre tipologie di accumulo termico mentre, la tabella 2.3.3.2 descrive il loro stato di sviluppo e la densità di accumulo:

Parametro prestazionale	Calore sensibile	Calore latente	Energia termochimica
Intervallo di temperatura	Fino a: 110°C (acqua) 50°C (falde acquifere e sottosuolo) 400° (cemento)	20-40°C (paraffine) 30-80°C (sali idrati)	20-200°C
Densità di energia accumulata	Bassa (con ampio intervallo di temperatura): 0.2 GJ/m <sup>3</sup> (acqua)	Moderata (con ristretto intervallo di temperatura): 0.3-0.5 GJ/m <sup>3</sup>	Tipicamente elevata: 0.5-3 GJ/m <sup>3</sup>
Tempo di vita	Esteso	Spesso limitato a causa del ciclo del materiale	Dipende dalla degradazione dei reagenti e dalle reazioni secondarie
Stato tecnologia	Disponibile commercialmente	Disponibile commercialmente per alcune temperature e materiali	In genere non disponibile, ricerca e test pilota in corso
Vantaggi	Basso costo Affidabile Applicazione semplice con i materiali disponibili	Densità di accumulo media Piccoli volumi Possibilità di trasporto a brevi distanze	Densità di accumulo alta Basse perdite di calore (stoccaggio a temperatura ambiente) Lungo periodo di stoccaggio Possibilità di trasporto a lunghe distanze Molto compatto
Svantaggi	Significative perdite di calore (dipende dalla coibentazione) Ampi volumi richiesti	Bassa conducibilità termica Corrosività dei materiali Significative perdite di calore (dipende dalla coibentazione)	Alti costi capitali Tecnicamente complesso

<b>Tabella 2.3.3.1</b>	Confronto	accumuli	termici



# Tabella 2.3.3.1 Caratteristiche dei sistemi di accumulo: densità di accumulo e stato di sviluppo

## Riferimenti

[1] E. Viglianisi, *Studio e modellazione multifisica di un sistema di accumulo termico innovativo*, pp. 6-39.

[2] A. Rubin, *L'accumulo dell'energia termica: stato dell'arte e studio di sistemi e soluzioni per la media temperatura*, pp. 2-43.

[3] P. D. Prima, Analisi CFD di un sistema di accumulo termico latente (PCMs) per integrazione con pompa di calore aria-acqua, pp. 1-13.

## **3. MATERIALI A CAMBIAMENTO DI FASE**

I materiali utilizzati per lo stoccaggio di calore latente sono i PCM ossia Phase Change Materials o materiali a cambiamento di fase.

Il trasferimento dell'energia termica, associata al calore latente, avviene quando il materiale da solido passa a liquido e da liquido a solido e questo è chiamato cambiamento di fase o di stato.

Diversamente dai convenzionali materiali utilizzati nello stoccaggio di energia termica i PCM assorbono e rilasciano energia ad una temperatura quasi costante. Sono in grado di stoccare dalle 5 alle 14 volte in più di calore per unità di volume rispetto ai materiali di accumulo sensibile come acqua o roccia.

I materiali a cambiamento di fase per essere utilizzati devono presentare le seguenti caratteristiche:

- 1. Proprietà termiche
- a. temperatura adeguata di transizione di fase;
- b. buon trasferimento di calore;
- c. elevato calore latente di transizione

Per selezionare un PCM per una particolare applicazione bisogna controllare che le temperature operative di riscaldamento e raffreddamento siano abbinate alle temperature di transizione del PCM. Il punto di fusione è molto importante e deve essere al di sotto della temperatura operativa massima, come è anche vero che il materiale non deve essere già in fase liquida prima di assorbire il calore dalla sorgente termica.

Per i sistemi progettati per funzionare preferibilmente ad un punto opertivo specifico, la guida generale è quella di scegliere un PCM con il punto di fusione più alto possibile ma che rimanga al di sotto della temperatura di controllo desiderata. Ad esempio, se per un dispositivo elettronico il punto di funzionamento è di 80°C, allora è vantaggioso selezionare un materiale con un intervallo di temperatura di fusione intorno ai 70-75°C così il tempo di fusione è maggiore e la temperatura desiderata si mantiene per più tempo prima che il PCM si fonda completamente.

Il calore latente rappresenta la misura di quanta energia può essere immagazinata in una massa specificata di materiale (kJ/kg) durante la fusione e rilasciata durante la solidificazione. Più è alto questo valore, maggiore sarà l'efficienza energetica del sistema e minore la massa da utilizzare, riducendo le dimensioni del sistema.

Questi materiali dovrebbero avere anche un elevato calore specifico che altro non è che la quantità di energia necessaria per aumentare di 1°C la temperatura di 1 kg di massa, misurato in J/kgK.

Per le applicazioni di accumulo di energia, avere un calore specifico elevato è altrettanto vantaggioso perché una quantità significativa di energia può essere immagazzinata durante entrambe le fasi di riscaldamento sensibile e di

riscaldamento latente. L'elevata conducibilità aiuterebbe la carica e la scarica dell'accumulo di energia.

- 2. Proprietà fisiche
- a. equilibrio di fase favorevole;
- b. alta densità;
- c. piccole variazioni di volume;
- d. bassa pressione di vapore

La stabilità durante lo scioglimento e la risolidificazione e l'alta densità consentirebbero di avere dimensioni ridotte del sistema di contenimento. Le piccole variazioni di volume durante la transizione di fase e la bassa pressione di vapore alla temperatura di esercizio riducono i problemi legati al contenimento del materiale a cambiamento di fase.

Molti PCM mostrano una densità diversa tra fase solida e liquida, che nella maggior parte dei casi porta alla contrazione in seguito alla solidificazione che deve essere considerata in fase di progettazione.

- 3. Proprietà cinetiche
- a. no supercooling;
- b. sufficiente velocità di cristallizzazione.

Il supercooling è un fenomeno fisico che avviene in un processo di raffreddamento di un liquido al di sotto della sua temperatura di solidificazione quando non avviene effettivamente la solidificazione ed il materiale rimane allo stato liquido. Questo fenomeno è un aspetto problematico dei PCM, in particolare per i Sali idrati. Il supercooling di più di pochi gradi può interferire con la corretta estrazione del calore ma il supercooling di 5-10°C può impedirlo del tutto.

- 4. Proprietà chimiche
- a. stabilità chimica a lungo termine;
- b. compatibilità con i materiali di costruzione;
- c. non tossicità;
- d. no rischio incendi;

I PCM possono degradarsi a causa della perdita di idratazione, per decomposizione chimica o potrebbero essere incompatibili con i materiali di costruzione. Per la sicurezza questi materiali non dovrebbero essere tossici, infiammabili ed esplosivi.

- 5. Proprietà economiche
- a. abbondanti;
- b. disponibili;
- c. efficaci in termini di costi;

È importante che il costo dei PCM utilizzati sia compatibile con la realizzazione dell'accumulo.

## 3.2 Classificazione dei PCM

I PCM si dividono in tre grandi famiglie: organici, inorganici ed eutettici ma nessun materiale ha tutte le caratteristiche precedentemente descritte quindi è necessario utilizzare i materiali disponibili e cercare di comprensare le scarse proprietà attraverso un design adeguato del sistema. Ad esempio, l'utilizzo di inserti metallici consente di aumentare la conduttività termica del PCM, mentre il supercooling è bloccato da agenti nucleanti.

Nella seguente figura è mostrata la classificazione dei PCM:



Figura 3.2.1 Classificazione dei materiali a cambiamento di fase

## 3.2.1 Materiali a cambiamento di fase organici

I PCM organici sono quelli maggiormente utilizzati tra le varie tipologie di PCM. Fanno parte di questa famiglia gli alcani (paraffine:  $C_nH_{2n+2}$ ) e la famiglia degli acidi grassi ( $CH_3(CH_2)_{2n}COOH$ ).

I PCM organici tendono ad avere un'ampia disponibilità, essere poco costosi e facili da utilizzare. Gli alcani e gli acidi grassi hanno caratteristiche simili, esibendo una superficie bianca e dall'aspetto morbido e ceroso, come si può notare dalla figura sottostante.



Figura 3.2.1.1 PCM organici: paraffine

I materiali appartenenti alla famiglia delle paraffine tendono ad avere temperature di fusione dai 35°C ai 70°C, a seconda della specifica struttura dell'idrocarburo, rendendoli un ottimo abbinamento con l'elettronica in cui si dispone di una temperatura massima intorno agli 85°C.

Il punto di fusione degli alcani aumenta con l'aumentare del numero di atomi di carbone.

Gli acidi grassi hanno punti di fusione inferiori rispetto alle paraffine, il che li rende più adatti per applicazioni a temperature più basse.

Per i materiali organici è tipicamente più preciso parlare di intervallo di fusione piuttosto che una temperatura di fusione.

Per la maggior parte dei PCM organici, infatti la fusione avviene tramite un processo relativamente lento, motivo per cui essi presentano un range di temperatura invece di un gradiente netto e definito. L'intervallo di fusione è noto come "mushy zone", durante la quale il PCM prima si ammorbidisce poi si scioglie. Questo intervallo è più ampio per gli acidi grassi e può essere di diversi gradi fino anche ad una differenza di 20°C.

I vantaggi nell'utilizzare questi tipi di materiale sono legati alla temperatura di fusione che si adatta bene alla gestione termica di componenti elettronici e di sistemi di costruzione.

I prodotti organici hanno anche elevati calori latenti che consentono loro di immagazzinare una elevata quantità di energia in una massa relativamente ridotta.

Le paraffine presentano valori di calore latente nell'intervallo di 200-300 kJ/kg e gli acidi grassi nell'intervallo di 100-200 kJ/kg. I prodotti organici sono fisicamente e chimicamente stabili e mantengono le loro prestazioni dopo ripetuti cicli termici senza rompersi o separarsi; sono compatibili con una vasta gamma di materiali e non corrodono i comuni materiali di rivestimento.

Tuttavia, i prodotti organici sono infiammabili in quanto idrocarburi, ma i loro punti di infiammabilità sono prossimi ai 200°C, ben al di fuori del loro normale funzionamento.

Il principale svantaggio è dato dai livelli estremamente bassi di conducibilità termica (esempio: 0,2 W/m\*K per la maggior parte delle paraffine), questo aspetto diminuisce la loro efficacia sia nelle applicazioni di accumulo di energia che nella gestione delle temperature.

Pertanto, molto lavoro di ricerca si è concentrato sull'affrontare il problema di aumentare la conducibilità termica e la diffusività termica dei materiali a cambiamento di fase utilizzando delle strutture incorporate e apposite.

I materiali a cambiamento di fase di tipo organico sono inoltre chimicamente inerti e stabili, presentano piccole variazioni di volume durante la fusione ed una bassa pressione di vapore quando sono fusi. Per queste proprietà delle paraffine, i sistemi che usano questi materiali hanno generalmente un lungo ciclo di raffreddamento-scioglimento.

Le proprietà di alcuni PCM organici sono riportati in tabella.

Name	Туре	Tm (°C)	Latent heat (kJ/kg)	ρ (kg/m <sup>3</sup> )	C <sub>p</sub> (kJ/kg)	k (W/m K)
Octadecane	Paraffin	29	244	814 (sol) 724 (liq)	2150 (sol) 2180 (liq)	0.358 (sol) 0.152 (liq)
Heneicosane	Paraffin	41	294.9	773 (liq)	2386 (liq)	0.145 (liq)
Tricosane	Paraffin	48.4	302.5	777.6 (liq)	2181 (liq)	0.124 (liq)
Tetracosane	Paraffin	51.5	207.7	773.6 (liq)	2924 (liq)	0.137 (liq)
IGI 1230A	Blended paraffin	54.2	278.2	880 (sol) 770 (liq)	2800 (liq)	0.25 (sol) 0.135 (liq)
Oleic acid	Fatty acid	13	75.5	871 (liq)	1744 (liq)	0.103 (liq)
Capric acid	Fatty acid	32	153	1004 (sol) 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)

Tabella 3.2.1.1 Proprietà termiche di alcuni principali PCM organici

Per alcune applicazioni specifiche è possibile avere particolari intervalli di temperature e proprietà fisiche miscelando diversi PCM.

#### 3.2.2 Materiali a cambiamento di fase inorganici

La famiglia dei PCM inorganici include i Sali e i Sali idrati ma anche i metalli di cui si descriveranno le caratteristiche in un paragrafo dedicato.

I sali idrati sono una combinazione di sali inorganici (ossidi, carbonati, sofati, nitrati e alogenuri) con molecole d'acqua in un rapporto molecolare specifico.

I sali e sali idrati più comuni sono MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.10H<sub>2</sub>O, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, KOH, MgCl<sub>2</sub> e NaCl.

I sali idrati hanno una struttura tridimensionale abbastanza aperta per permettere alle molecole d'acqua di penetrare all'interno del reticolo cristallino e tutti questi sali e sali idrati mostrano delle strutture cristalline ben definite con punti di fusione in un intervallo molto ampio, dai 10°C ai 900°C.

Questi materiali diventano la prima scelta quando le temperature di fusione richieste sono elevate perché le sostanze organiche adatte ad applicazioni con temperature superiori ai 100°C sono molto poche, infatti, sono molto utilizzati negli impianti solari a concentrazione dove si raggiungono temperature molto alte.



**Figura 3.2.2.1** PCM inorganici: (a) Cloruro di sodio (b) cloruro di magnesio Attualmente negli impianti esistenti per immagazzinare energia si usano i Sali inorganici in fase fusa utilizzando il calore sensibile perché possiedono un elevato calore specifico; tuttavia, si stanno facendo diverse ricerche per riuscire ad immagazzinare una quantità di energia ancora maggiore sfruttando anche il loro calore latente.

A differenza dei materiali organici, gli inorganici hanno transizioni brusche quando arrivano al punto di fusione, non esibiscono un intervallo di tempo esteso in cui avviene il passaggio di stato. I valori di calore latente sono paragonabili a quelli dei PCM organici presentando però una conducibilità termica più elevata. Mostrano inoltre, basse variazioni di densità nel passaggio di fase da solido a liquido, in questo modo, si riducono le problematiche di contenimento.

La densità è più elevata rispetto ai materiali organici quindi, può essere immagazzinata più energia per unità di massa ma potrebbe significare sistemi più pesanti che potrebbero rivelarsi uno svantaggio per alcune applicazioni.

I sali idrati sono instabili e tendono a disidratarsi quando perdono le molecole d'acqua per via della loro evaporazione nel processo di riscaldamento portando alla rottura del materiale stesso. Tendono inoltre ad essere molto agressivi nei confronti dei materiali di rivestimento comuni e questo può rendere il progetto del sistema abbastanza impegnativo, però nonostante questo non sono molto infiammabili ma la loro applicazione è limitata alle elevate temperature dove non è possibile utilizzare i PCM organici.

Nella tabella 3.2.2.1 sono riportate delle proprietà termiche di alcuni PCM inorganici:

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

 Tabella 3.2.2.1 Proprietà termiche di alcuni principali PCM organici

#### 3.2.3 I PCM metallici

I metalli e le leghe metalliche hanno bassi valori di calore latente e quelli che hanno aspettative di utilizzo nelle applicazioni a bassa temperatura sono cesio, gallio, indio, stagno e bismuto. Invece, quelli per applicazioni ad alta temperatura comprendono zinco, magnesio, alluminio e le loro leghe. Questi materiali sono poco utilizzati al momento ma stanno suscitando interesse per l'elevata conduttività termica e la stabilità chimica e fisica alle alte temperature.

I metalli e le leghe metalliche coprono un ampio intervallo di temperature di fusione e il loro passaggio di stato è netto a differenza di quello dei materiali organici. Il cesio ed il gallio possono fondere in una giornata calda (28.65°C e 29.8°C, rispetivamente), mentre il magnesio fonde a 648°C e l'alluminio a 661°C.

I metalli sono stabili e compatibili con molti materiali di rivestimento, eliminando così molti aspetti negativi dei sali. Sono inoltre gli unici materiali a cambiamento di fase ad avere elevati valori di conduttività termica, di diversi ordini di grandezza maggiori rispetto a quelli delle sostanze organiche ed inorganiche. L'alluminio, ad esempio, possiede una conducibilità termica pari a 237 W/mK, molto maggiore dello 0,2 W/mK delle paraffine. Le alte densità compensano lo svantaggio del basso calore latente, che può essere di un ordine di grandezza inferiore rispetto a quello delle sostanze organiche nello stesso intervallo di temperatura di fusione.

I PCM metallici si prestano per essere impiegati negli impianti solari a concentrazione per sostituire i sali inorganici che hanno diverse problematiche.

Si possono formare delle leghe appositamente per avere punti di fusione richiesti da specifiche applicazioni.

Nella seguente tabella sono riportate le proprietà termiche di alcuni PCM metallici:

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

Tabella 3.2.3.1 Proprietà termiche di alcuni principali PCM metallici

## 3.2.4 Materiali a cambiamento di fase eutettici

La combinazione di due o più materiali con punti di fusione e congelamento simili sono chiamati eutettici e questi fondono a temperatura più bassa rispetto a quella dei singoli materiali costituenti. Se si variano le percentuali in massa dei diversi materiali si ottiene un vasto intervallo di temperatura di fusione e solidificazione e quindi, anche se al momento sono la classe di materiali a cambiamento di fase meno considerata nell'accumulo termico per le loro basse capacità termiche e calori latenti di fusione possono rappresentare una valida alternativa per il futuro.

## 3.3 Miglioramento della conducibilità termica

Come è già stato sottolineato precedentemente, la bassa conducibilità termica dei materiali a cambiamento di fase è il loro più grande limite nelle applicazioni di gestione dell'energia termica, dal momento che se la resistenza termica è tale da non permettere al flusso di calore di diffondersi nel PCM, questo materiale potrebbe agire come un isolante termico.

Durante la fase di fusione, nel caso in cui la fonte di calore sia posta superiormente il calore si diffonde prevalentemente per conduzione sciogliendo lo strato di materiale più vicino alla sorgente di calore e surriscaldandolo senza che però il calore penetri all'interno di tutto il materiale. Se, invece, la sorgente di calore è posta inferiormente si ha una prima fase di conduzione e poi si può innescare la convezione naturale, che aumenterà la velocità di trasferimento di calore che, però, riscalderà soltanto lo strato di liquido sottile che si è formato, come si può vedere in figura, portando a rischiose condizioni operative.



Figura 3.3.1 Problemi operativi dati dalla scarsa conducibilità termica

Durante la solidificazione, la bassa conducibilità termica del PCM può ostacolare il flusso di calore perché il PCM solidificherà sulla superficie fredda e così il calore per penetrare dovrà attraversare uno strato di solido sempre più spesso ed incontrerà una resistenza sempre più alta.

È quindi necessario migliorare questo aspetto per evitare che tempi di solidificazione troppo lunghi portino all'esclusione di questi materiali dall'utilizzo nelle applicazioni che hanno bisogno di transitori rapidi.

Sono tre i principali metodi per aumentare la conduttività termica effettiva del PCM:

- impiego di componenti metallici come alette, maglie o schiume;
- impiego di componenti al carbonio;
- impiego di materiali su scala nanomentrica con cui creare sospensioni colloidali di PCM.

## 3.3.1 Aggiunta di componenti metallici

L'elevata conducibilità termica della maggior parte dei metalli rende l'uso di inserti metallici una delle possibili soluzioni per migliorare il tempo di risposta termica dei PCM.

Inserti metallici di varie forme possono essere incorporati nei vari sistemi fornendo così percorsi preferenziali per il flusso di calore che attraversa l'intera massa del PCM ottenendo una migliore conducibilità termica globale.

Utilizzando, ad esempio, alette metalliche è possibile far sì che il calore fluisca più rapidamente attraverso tutto il sistema e penetri in profondità all'interno del contenitore. Bisogna però considerare che questi elementi costituiscono un peso aggiunto e possono togliere spazio al PCM diminuendo la capacità di immagazzinamento dell' energia.

Ecco perché sono stati studiati altri metodi senza modificare eccessivamente massa e volume del sistema come le schiume metalliche che presentano un alto rapporto area/massa.

Le schiume metalliche essendo molto porose hanno un basso valore in massa ed influenzano poco il peso totale del sistema, ma aumentano la conducibilità termica. Il calore riesce, passando per i percorsi metallici, a propagarsi nel PCM.

Le schiume possono essere di vari tipi a seconda del materiale utilizzato, delle dimensioni dei pori e dello spessore, tutti elementi che risultano essenziali per deciderne le destinazioni d'uso.

Il processo di fusione è dominato dalla sola conduzione; durante la solidificazione e la fusione, queste schiume riducono il tempo del transizione di fase.

## 3.3.2 Utilizzo del carbonio

I materiali a base di carbonio hanno un'alta conducibilità termica che li rendono approppriati per migliorare le prestazioni dei PCM.

Si possono usare diversi materiali carboniosi come le fibre di carbonio e le schiume di grafite. Le prime hanno dimostrato di essere altamente efficaci nell'aumentare la conducibilità termica dei PCM; queste hanno in generale un' elevata conduttività termica lungo la direzione della fibra e sono resistenti alla corrosione e all'attacco da parte degli agenti chimici, risultando così ottimali anche per un loro utilizzo a lungo termine.

Le schiume grafitiche presentano un elevato rapporto area/volume, portando a prestazioni di trasferimento di calore migliori, però presentano pori irregolari con bordi frastagliati e possono avere un numero di celle chiuse all'interno della schiuma che potrebbe rendere difficile il loro completo riempimento con i PCM quindi, è necessario prestare particolare attenzione alla fase di infiltrazione, ad esempio, utilizzando un forno sottovuoto per rimuovere tutta l'aria della schiuma prima di fondere il PCM e lasciarlo assorbire negli spazi così creati.

#### 3.3.3 Sospensioni colloidali con nanoparticelle

Un' ulteriore alternativa promettente è l'inclusione di materiali di carbonio su micro e nanoscala.

Questi materiali hanno una straordinaria conduttività termica intrinseca, elevati rapporti tra superfici e volume e la chiave del loro successo starà nel capire come viene trasportato il calore all'interno dei nanomateriali stessi e tra nanoparticelle e materiale composito associato.

Su scala nanometrica la conduzione del calore all'interno della nanoparticella di carbonio avviene tramite vibrazione indotte dal reticolo atomico note come fononi, cioè pacchetti di energia che si muovono attraverso il materiale come una molla tesa che trasmette una vibrazione da un'estremità all'altra. Più la struttura cristallina è compatta, più facilmente i fononi percorrono la lunghezza e trasportano l'energia da una posizione all'altra tramite conduzione nanometrica.

La conduttività di queste nanoparticelle arriva a dei valori di 300-3000 W/mK a seconda del materiale. Degli esempi sono i nanotubi di carbonio a parete singola (SWCNT), nanotubi di carbonio a parete (MWCNT), nanofibre di grafite (GNF) e nanopiastrine di grafene (GNP).

### Riferimenti

[3] P. D. Prima, Analisi CFD di un sistema di accumulo termico latente (PCMs) per integrazione con pompa di calore aria-acqua, pp.1-13.

[5] V. T. C. D. B. Atul Sharma, *Review on thermal energy storage with phase change materials and applications*, 2009, ScienceDirect, pp. 318-345.

[6] A. S. Fleischer, *Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials, Fundamentals and Applications,* 2015.

[7] M. Monti, Analisi sperimentale del ruolo delle schiume metalliche sulle prestazioni di accumulo termico di materiali paraffinici a cambiamento di fase, pp. 7-27.

#### 4. APPARATO SPERIMENTALE

L'apparato sperimentale costruito e studiato in questa tesi è costituito da uno scambiatore di calore alettato delle dimensioni di 424×204×25 mm e peso di 1,6 kg, con le alette di alluminio (conducibilità termica a 20°C: 225 W/mK) di spessore di 0,5 mm ed il passo fra le alette di 1 mm, caratterizzato da un rango e con tubi di rame (conducibilità termica a 20°C: 401 W/mK).

Questo scambiatore è inserito insieme al PCM in una tasca metallica di acciaio 316 (conducibilità termica a 20°C: 13,9 W/mK) delle dimensioni 425×215×40 mm e peso di 8,7 kg. La tasca è, infine, isolata da del polistirene (conduttività termica 0,035 W/mK); gli strati di polistirene sono due: uno circonda ai lati la tasca metallica ed il secondo è posizionato sotto di essa per isolarla dal pavimento. Di seguito sono riportate alcune immagini per mostrare gli elementi appena descritti:



Figura 4.1 Lato A dello scambiatore di calore alettato utilizzato nell'apparato sperimentale



Figura 4.2 Lato B dello scambiatore di calore alettato utilizzato nell'apparato sperimentale



Figura 4.3 Tasca metallica contenente scambiatore di calore e PCM



Figura 4.4 Tasca metallica vuota



Figura 4.5 Isolante sagomato per la tasca metallica

Questo apparato è completato da altri elementi, quali:

- Due bagni termostatici, per preparare acqua calda e acqua fredda, dai quali si preleva acqua demineralizzata per la fase di carica e di scarica rispettivamente;
- un fancoil, utilizzato per dissipare calore durante la fase di scarica;
- una pompa di circolazione dell'acqua;
- un misuratore di portata di tipo Coriolis (EMERSON micro motion 1700, precisione del flusso massa/volume: +/- 0.05% a misura);
- una valvola di bilanciamento per la regolazione delle cadute di pressione;
- il sistema di acquisizione della temperatura;
- le valvole di apertura/chiusura dei tubi che collegano i bagni ed il fancoil allo scambiatore di calore.

In aggiunta sono presenti tre valvole a sfera nel circuito idraulico per definire la corretta circolazione dell'acqua durante le varie prove da effettuare.

Di seguito sono riportate alcune immagini degli elementi che compongono l'apparato sperimentale:



Figura 4.6 Bagno termostatico caldo



Figura 4.7 Bagno termostatico freddo


Figura 4.8 Pompa di circolazione dell'acqua



Figura 4.9 Misuratore di portata Coriolis



Figura 4.10 Fancoil



Figura 4.11 Parte superiore del fancoil



Figura 4.12 Isolamento tasca metallica





Figura 4.13 Apparato sperimentale

Per misurare la distribuzione di temperatura all'interno della tasca, dei due bagni e dell'ambiente sono state inserite, in un primo momento, quindici termocoppie: una in grado di rilevare la temperatura ambiente; due per rilevare rispettivamente la temperatura del bagno caldo e freddo; due termocoppie per rilevare la temperatura di ingresso e uscita dell'acqua dallo scambiatore di calore alettato (TC<sub>in</sub> e TC<sub>out</sub>); una termocoppia che rileva la temperatura tra la tasca metallica e l'isolante ed infine nove termocoppie (TC6-TC14) sono state inserite tra le alette dello scambiatore di calore sui due lati disposte come nella seguente figura:



Figura 4.14 Disposizione termocoppie sullo scambiatore di calore alettato

I puntini rossi in Figura 4.14 rappresentano la posizione delle termocoppie: cinque termocoppie si trovano sul lato A, quattro si trovano sul lato B e due termocoppie misurano le temperature di ingresso e uscita dallo scambiatore dell'acqua proveniente dal bagno caldo/freddo.

Infine, in un secondo momento è stata inserita un'ultima termocoppia fra i due strati di polistirene che isolano la tasca metallica.

Ogni sensore è connesso ad un modulo di acquisizione cioè un DAQ, di marca National Instrument NI-9213, collegato ad un computer.

Sul computer saranno visualizzabili e registrabili i valori delle temperature misurati dalle varie termocoppie, ogni dieci secondi, attraverso il programma LabView.

Le prove sono state effettuate riempiendo la tasca in acciaio prima con acqua demineralizzata e successivamente con il PCM paraffinico RT44HC (Rubitherm).

Di seguito si riportano le proprietà termofisiche e la distribuzione dell'entalpia parziale dell'RT44HC provenienti dalla scheda tecnica di Rubitherm, oltre ad una foto del materiale quando si trova allo stato solido:

	Unità	Valore
Intervallo di fusione	[°C]	41-44
Intervallo di congealing	[°C]	44-40
Capacità di stoccaggio del calore	[kJ/kg]	250
Capacità termica specifica	[kJ/kg*K]	2
Densità del liquido a 80°C	[kg/l]	0,8
Densità del solido a 25°C	[kg/l]	0,7
Conducibilità termica (entrambe le fasi)	[W/(m*K)]	0,2
Variazione di Volume	[%]	12,5
Punto di infiammabilità	[°C]	>180
Temperatura operativa massima	[°C]	70





Figura 4. 15 Distribuzione dell'entalpia parziale dell'RT44HC



Figura 4. 16 RT44HC nel suo stato solido

In un lavoro precedente l'RT44HC è stato sottoposto a prove sperimentali per confrontare i dati ottenuti da queste con quelli presenti nella scheda tecnica fornita da Rubitherm. I risultati ottenuti da queste prove sperimentali effettuate con un tasso di riscaldamento/raffreddamento di 10°C/min e successivamente di 1°C/min sono riportati nella seguente tabella:

**Tabella 4.3** Risultati delle prove con RT44HC, l'asterisco indica che le misure di queste proprietà si sono dimostrate significativamente differenti quando

Materiale	RT44HC
Entalpia di fusione (J/g)	231,96 +/- 4,96
Entalpia di solidificazione (J/g)	233,95 +/- 3,98
Range temperatura fusione (°C)	35-62
	33-44*
Range temperatura solidificazione	17-40
(°C)	33-42*
Temperatura massima di picco di	49,52 +/- 1,01
fusione (°C)	43,79 +/- 0,93*
Temperatura massima di picco di	31,80 +/- 1,02
solidificazione (°C)	35,96+/-0,99*

effettuate con velocita di riscaldamento a 1°C/min.

Nella tabella sono presenti valori diversi di temperatura che caratterizzano la fusione e la solidificazione del PCM nelle due prove rispettivamente citate. Siccome nel test riprodotto con 10°C/min non si distinguono i singoli processi soprattutto nella fase di solidificazione si è optato per una velocità di riscaldamento/raffreddamento pari a 1°C/min dove si distinguono i singoli processi. I valori di entalpia delle transizioni di fase per le due prove sono simili. Le temperature massime di picco indicano il raggiungimento della massima quantità di calore ricevuta dal materiale nella fase di fusione e la massima quantità di calore ceduta dal materiale nella fase di solidificazione.

Come si può notare i valori non sono del tutto simili a ciò che riporta la scheda tecnica del materiale.

La prova di carica consiste nel mandare acqua calda, proveniente dal bagno termostatico caldo, all'interno dei tubi in rame dello scambiatore alettato, come è mostrato nella seguente immagine attraverso il percorso indicato dalle frecce. I puntini neri, invece, indicano la posizione delle termocoppie:



Figura 4.17 Percorso dell'acqua nella prova di carica

Come si vede dalla figura 4.17 l'acqua viene portata alla temperatura desiderata dal bagno termostatico caldo e inviata all'interno dello scambiatore alettato. A questo punto l'acqua percorre tutta la serpentina in rame dello scambiatore fornendo calore al PCM, per poi uscire e ritornare nel bagno termostatico caldo ad una temperatura inferiore.

Durante la prova di scarica, che avviene immediatamente dopo la carica, l'acqua portata alla temperatura desiderata dal bagno termostatico freddo viene inviata allo scambiatore alettato. L'acqua percorre la serpentina di rame dello scambiatore ricevendo calore dal PCM, per poi uscire con una temperatura maggiore e passare attraverso il fancoil e ritornare al bagno freddo.

Il passaggio attraverso il fancoil è utile per abbassare la temperatura dell'acqua che percorre le tubazioni prima di tornare al bagno termostatico freddo.

Quanto appena descritto si può vedere nella figura 4.18:



Figura 4.18 Percorso dell'acqua nella prova di scarica

Una volta raccolti tutti i dati attraverso LabView, durante le prove di carica e scarica, questi saranno rielaborati attraverso Excel per analizzare il comportamento del materiale studiato.

Di seguito si riportano i range di misura e l'incertezza dai quali sono affetti gli strumenti di misura utilizzati, quali le termocoppie e la bilancia del laboratorio:

Strumento	Range di misura	Incertezza
Termocoppia	0°-750°C	0,8°C
Bilancia	0-30 kg	0,0005 kg

Tabella 4.1 Range di misura ed incertezza degli strumenti utilizzati

#### 4.1 Coefficiente di scambio termico dell'apparato sperimentale

Al fine di quantificare le dispersioni termiche dell'apparato sperimentale precedentemente descritto si è proceduto con il calcolo del coefficiente di scambio termico h. A tal proposito, si può considerare la teoria sul comportamento dei sistemi a parametri concentrati.

In generale è risaputo che la temperatura di un corpo varia con il tempo e con la posizione ma alcuni corpi si comportano come un "insieme concentrato" cioè sono quei corpi caratterizzati da una temperatura praticamente uniforme in ogni istante del processo di scambio termico e funzione solo del tempo; si verifica dunque che T = T(t). Questa idealizzazione di un sistema a parametri concentrati semplifica alcune problematiche legate allo scambio termico senza penalizzare troppo la precisione. Ad esempio, se si è scaldata una sfera di rame, sperimentalmente si nota che la temperatura varia nel tempo ma non con la posizione; quindi, la sfera ha una temperatura uniforme al suo interno e si può definirla senza fare riferimento ad un punto preciso all'interno della sfera stessa.

Si esamini un corpo di forma arbitraria di massa m, volume V, area superficiale A, densità  $\rho$  e calore specifico  $c_p$  che al tempo t = 0 si trovi alla temperatura uniforme T<sub>i</sub> e posto in un ambiente a temperatura T<sub>∞</sub>.

Se  $T_{\infty} > T_i$  la trasmissione del calore avviene dall'ambiente al corpo con un coefficiente di scambio termico h; se  $T_{\infty} < T_i$  allora la trasmissione del calore avviene dal corpo all'ambiente.

Applicando a questo generico corpo la schematizzazione di un sistema a parametri concentrati, allora in un intervallo infinitesimo di tempo dt la temperatura del corpo aumenta di quantità infinitesima dT e il bilancio di energia è espresso dalla seguente relazione:

$$hA(T_{\infty} - T) = mc_p dT \tag{1}$$

con m =  $\rho V$ , dT = d (T- T<sub> $\infty$ </sub>) e T<sub> $\infty$ </sub> costante, la formula precedente si può scrivere:

$$\frac{d(T-T\infty)}{T-T\infty} = -\frac{hA}{\rho V cp} dt$$
(2)

Integrando l'equazione (2) fra l'istante t = 0 nel quale  $T=T_i$  ed un generico instante t caratterizzato da T=T(t) si ottiene:

$$\ln \frac{(T-T\infty)}{Ti-} = -\frac{hA}{\rho V cp} t$$
(3)

L'equazione precedente, con l'utilizzo dell'esponenziale, diventa:

$$\frac{(T(t)-T\infty)}{Ti-T\infty} = e^{-bt}$$
(4)

dove b è espresso come:

$$\mathbf{b} = \frac{\mathbf{h}\mathbf{A}}{\rho \mathbf{V}\mathbf{c}} \quad [\mathbf{s}^{-1}] \tag{5}$$

che è una quantità sempre positiva.

Attraverso l'equazione (4) si può valutare la temperatura T(t) di un corpo all'istante t, oppure per calcolare il tempo necessario t per raggiungere una certa temperatura T.

Sempre attraverso la stessa formula si può notare che la temperatura ha un andamento esponenziale avvicinandosi sempre più a  $T_{\infty}$  prima velocemente e poi lentamente. Più il termine b è elevato meno tempo il corpo considerato impiega a raggiungere la temperatura ambiente cioè  $T_{\infty}$ .

Come si può verificare dall'equazione (5) il termine b è proporzionale all'area superficiale ed inversamente proporzionale alla massa e al calore specifico; questo perché ci vuole più tempo a riscaldare o a raffreddare una massa più grande, soprattutto se questa ha un grande calore specifico.

Una volta che la temperatura è stata calcolata ad un certo istante t si può calcolare la potenza termica scambiata per convezione tra corpo e l'ambiente circostante nello stesso istante:

$$Q(t) = hA[T(t) - T_{\infty}] \qquad [W] \tag{6}$$

La variazione di energia all'interno del corpo è data da:

$$E(t) = mc_p[T(t) - T_{\infty}] \qquad [J] \qquad (7)$$

e coincide con la quantità di calore trasferito tra il corpo e l'ambiente nell'intervallo di tempo considerato.

Lo scambio di calore, dunque, si interrompe quando il corpo raggiunge la temperatura  $T_{\infty}$  dell'ambiente che lo circonda e quindi la quantità massima di calore è:

$$E_{max} = mc_p(T_i - T_{\infty}) \qquad [J] \qquad (8)$$

Per conoscere il coefficiente di scambio termico h o il prodotto hA dell'apparato sperimentale, questo è stato riempito di acqua distillata ed è stato considerato come un sistema a parametri concentrati così da poter utilizzare l'equazione (3).

In questo caso A è la superficie disperdente esterna compreso il rivestimento di polistirolo,  $\rho V$  è la massa di acqua distillata all'interno della tasca metallica cioè 1.91 kg, il c<sub>p</sub> dell'acqua è 4186 J/kgK ed il logaritmo naturale si ottiene conoscendo T (temperatura media delle termocoppie dalla 6 alla 14 dell'acqua all'interno della tasca), T<sub>i</sub> (temperatura media di partenza dell'acqua) e T<sub>∞</sub> (temperatura media dell'ambiente circostante, nel caso di interesse il laboratorio). Al fine di ottenere il valore al coefficiente hA sono state effettuate due diverse prove con all'interno del case metallico acqua demineralizzata. La prima prova è stata effettuata inviando all'interno dei tubi in rame dello scambiatore acqua a 50°C e la seconda inviando acqua a 70°C. Le due prove sono durate ciascuna una notte intera per rilevare lo scambio termico tra l'apparato sperimentale e l'ambiente circostante.

Una volta che le prove sono state concluse, attraverso Excel è stato graficato il logaritmo di  $\ln(\theta/\theta_0)$  in funzione del tempo, dove  $\theta = T - T_{\infty} e \theta_0 = T_i - T_{\infty} ed$  è stata

trovata la pendenza della retta interpolante della funzione logaritmica, che altro non è che il coefficiente b cambiato di segno:  $b = 2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Conoscendo b,  $\rho$ , V e c<sub>p</sub> è stato quindi ottenuto il prodotto hA = 0,16 W/K.

L'andamento del logaritmo naturale e della temperatura media dell'acqua rispetto al tempo per entrambe le prove è simile e decrescente quindi, per semplicità, si riportano i grafici della sola prova a 50°C:



**Figura 4.1.1** Andamento della funzione logaritmica ed equazione della sua retta interpolante; prova con acqua a 50°C.



Figura 4.1.2 Andamento della temperatura media dell'acqua all'interno della tasca

## Riferimenti

[7] M. Monti, Analisi sperimentale del ruolo delle schiume metalliche sulle prestazioni di accumulo termico dei materiali paraffinici a cambiamento di fase, pp.28-30, pp.78-79.

[8] C. N. M. D. F. S. M. S. G. L. M. Giulia Martino, *Experimental study on the storage performance of a finned heat exchanger immersed in phase change material*.

[9] Yunus A. Çengel, *Termodinamica e trasmissione del calore*, seconda edizione, McGraw-Hill Education, pp. 341-343.

[10] Rubitherm, Scheda tecnica RT44HC.

[11] [Online]. Available: <u>https://neutrium.net/heat-transfer/thermal-conductivity-of-metals-and-alloys/</u>.

[12] M. Solaroli, *Caratterizzazione sperimentale delle proprietà termo-fisiche di diversi materiali a cambiamento di fase di tipo paraffinico.* 

[13] M. Rahimi, A.A. Ranjbar, D.D. Ganji, K. Sedighi, M.J. Hosseini, Experimental Investigation of Phase Change inside a Finned-Tube Heat Exchanger, Journal of Engineering (2014) 641954.

# 5. POST PROCESSING, ANALISI DELL'ERRORE E DEI RISULTATI DELLE PROVE

#### 5.1 Prove sperimentali e post processing

I diversi set di prove presentati nel capitolo precedente sono stati effettuati con diversi valori di temperatura dell'acqua in ingresso allo scambiatore alettato, sia in fase di carica che in fase di scarica. Per ogni valore di temperatura di carica e scarica sono stati testati quattro diversi valori di portata in massa dell'acqua inviata all'interno della batteria alettata. I diversi valori di portata in massa circolante nel sistema sono stati: 25, 50, 75,100 kg/h.

Al fine di caratterizzare il comportamento del sistema d'accumulo, è stata effettuata una prova preliminare riempiendo la tasca in acciaio con 1,91 kg di acqua demineralizzata.

La prova con acqua demineralizzata è stata condotta utilizzando una temperatura dell'acqua in arrivo dal bagno caldo  $(T_H)$  ed una temperatura dell'acqua in arrivo dal bagno freddo  $(T_C)$  per le prove di carica e scarica rispettivamente. La prova condotta è stata:

1)  $T_{H1} = 50^{\circ}C; T_{C1} = 25^{\circ}C$ 

Successivamente l'accumulo è stato caricato con 1,5 kg di PCM RT44HC.

In questo caso le temperature in ingresso allo scambiatore in fase di carica e in fase di scarica sono state scelte considerando volta per volta un  $\Delta T$  sempre crescente rispetto all'intervallo di fusione (41-44°C) e di solidificazione (40-44°C) del PCM rimanendo al di sotto della sua temperatura limite (70°C):

- 1)  $T_{H1} = 55^{\circ}C; T_{C1} = 30^{\circ}C \text{ con } \Delta T = 11^{\circ}C$
- 2)  $T_{H2} = 65^{\circ}C; T_{C2} = 20^{\circ}C \text{ con } \Delta T = 21^{\circ}C$
- 3)  $T_{H3} = 70^{\circ}C; T_{C3} = 15^{\circ}C \text{ con } \Delta T = 26^{\circ}C$

Una volta raccolti tutti i dati è necessario calcolare la potenza e l'energia istante per istante, cioè ogni dieci secondi, fornita dall'acqua in ingresso allo scambiatore di calore alettato per ogni prova utilizzando le seguenti formule:

(fase di carica)

$$Q = m c_p \left( T_{in} - T_{out} \right) \quad (W) \tag{1}$$

$$E = m c_p (T_{in} - T_{out}) \Delta t \quad (J)$$
<sup>(2)</sup>

dove  $\Delta t = 10$  s cioè ogni quanto tempo vengono registrate le temperature dalle termocoppie; m è la portata in massa dell'acqua in arrivo dal bagno termostatico caldo in kg/s, il c<sub>p</sub> è il calore specifico dell'acqua 4,186 [kJ/kgK], T<sub>in</sub> e T<sub>out</sub> sono le temperature in ingresso ed in uscita allo scambiatore, rispettivamente.

(fase di scarica)

$$Q = mc_p \left( T_{out} - T_{in} \right) \quad (W) \tag{3}$$

$$E = m c_p (T_{out} - T_{in}) \Delta t \quad (J)$$
(4)

Per ottenere l'energia totale fornita dall'acqua al sistema nella fase di carica e ceduta dal sistema nella fase di scarica vengono sommati i valori di energia lato acqua ottenuti ogni dieci secondi nell'intervallo di tempo in cui avviene lo scambio termico. Dunque, si considera l'energia scambiata dal sistema dall'istante

di tempo in cui la termocoppia più lenta registra una temperatura x fino a quando registra una temperatura x'.

In questo lavoro di tesi, per calcolare il tempo di carica è stata presa in considerazione la termocoppia che registrava la temperatura più bassa rispetto alle altre. Quando quest'ultima registra una temperatura pari a 48 °C (4°C al di sopra dell'estremo superiore del range di fusione) il processo di carica si considera concluso.

Analogamente quando, in fase di scarica, la termocoppia che registra la temperatura più alta rispetto alle altre raggiunge una temperatura pari a 36 °C (4°C al di sotto dell'estremo inferiore del range di solidificazione) il processo di scarica si considera concluso.

Una volta ottenuta l'energia totale si calcola il tempo necessario per la termocoppia più lenta a raggiungere le temperature desiderate, così dividendo l'energia per il tempo otteniamo la potenza.

Sono state utilizzate le formule:

$$E_{tasca} = M_{tasca} c_p \Delta T \tag{5}$$

$$E_{scambiatore} = M_{scambiatore} c_p \Delta T \tag{6}$$

$$E_{PCM} = H_{tot} M_{PCM} \tag{7}$$

dove  $M_{tasca}$  è la massa della tasca metallica, il  $c_p$  è quello dell'acciaio 316 di cui è costituita la tasca.  $M_{scambiatore}$  è la massa dello scambiatore di calore e il  $c_p$  è la media del calore specifico dei due materiali (alluminio e rame) che lo compongono. Il  $\Delta T$  è l'intervallo di temperatura scelto.  $H_{tot}$  è la somma delle entalpie parziali presenti sulla scheda tecnica del PCM utilizzato e  $M_{PCM}$  è la massa del PCM inserito nella tasca.

Sommando le equazioni (5), (6), (7) si calcola l'energia massima immagazzinata dall'intero apparato nei cicli di lavoro. Invece, per calcolare l'energia massima accumulata dall'acqua demineralizzata si ha:

$$E_{maxH2} = m c_p \Delta T \tag{8}$$

m sono i kg di acqua all'interno della tasca metallica,  $c_p$  è il calore specifico dell'acqua e il  $\Delta T$  è l'intervallo di temperatura scelto.

### 5.2 Analisi dell'errore

Le prove sperimentali sono affette da errori che non sono del tutto eliminabili. L'errore è definito come la differenza tra il valore vero ed il valore misurato della grandezza considerata.

Gli errori possono essere sistematici o accidentali.

Gli errori sistematici si dividono in:

- **strumentali**, legati appunto alla sensibilità degli strumenti utilizzati e alla loro taratura;
- **ambientali**, cioè legati a dei fattori esterni che possono influenzare le misure, ad esempio, fonti di calore o campi magnetici;
- **soggettivi**, dovuti all'inesperienza o alla poca abilità dell'operatore, per esempio, nel leggere i valori delle misure.

Gli errori accidentali sono imprevedibili e non si possono evitare, determinando un'oscillazione incontrollabile intorno al valore reale. Possono essere provocati dalla variazione dei fattori ambientali, ad esempio, temperatura, pressione ed umidità dell'aria. Per ridurre al minimo questi errori è necessario ripetere le misure più volte e poi, fare la media aritmetica dei valori trovati. Per le misure sperimentali si accetta un'incertezza media anche del 5%.

L'incertezza determina il campo di errore entro il quale il valore della grandezza può oscillare; più questo campo è ristretto più si ha precisione analitica e capacità predittiva dell'andamento. Al contrario, se la banda d'errore è molto ampia la capacità di predire un andamento basandosi sui dati sperimentali è limitata poiché le grandezze misurate possono oscillare liberamente all'interno del range di incertezza impendendo di stabilire se esiste una tendenza fra di loro.

### 5.2.1 Calcolo dell'errore casuale

La ripetizione di diverse misure della stessa grandezza mantenendo determinate condizioni operative può essere affetta da errori casuali, sotto forma di dispersione delle grandezze misurate. Questi errori oltre ad essere dovuti alla ripetizione delle misure, possono dipendere anche dalla precisione dei sistemi di misura e dall' acquisizione dei dati.

La variazione delle proprietà temporali e spaziali della variabile ma anche piccole variazioni delle condizioni operative e di processo possono provocare lo scostamento casuale della variabile dal suo valor medio. Per stimare il range dell'errore accidentale si fa riferimento all'incertezza casuale standard  $s_{\bar{x}}$ , definita dall'intervallo  $\pm s_{\bar{x}}$ , dato dalla seguente formula:

$$S_{\bar{x}} = S_{\bar{x}} / \sqrt{N} \tag{9}$$

dove  $s_x$  è la deviazione standard del set di N dati.

#### 5.2.2 Calcolo della propagazione degli errori

In generale la relazione fra un parametro dipendente y ed uno indipendente x si rappresenta come y = f(x). Se si vuole conoscere il valor medio  $(\bar{x})$ , e l'incertezza,

dovuta a errori casuali ed indicata con  $ts_{\bar{x}}$ , del parametro x, x deve essere misurato numerose volte in determinate condizioni operative.

È noto che il vero valore di x si trova in un intervallo dato dal valor medio di x ed una certa incertezza cioè  $\bar{x} \pm ts_{\bar{x}}$  allora si può pensare che il valore del parametro y = f (x) si trovi nell'intervallo:

$$\bar{y} \pm \delta y = f\left(\bar{x} \pm ts_{\bar{x}}\right) \tag{10}$$

Se si esegue l'espansione in serie di Taylor di questo intervallo si ottiene:

$$\bar{y} \pm \delta y = f(\bar{x}) \pm \left[ \left( \frac{dy}{dx} \right)_{x=\bar{x}} ts_{\bar{x}} + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2 y}{dx^2} \right)_{x=\bar{x}} (ts_{\bar{x}})^2 + \cdots \right]$$
(11)

Si può approssimare dy che è rappresentato dal termine fra parentesi quadre come:

$$\delta y \approx \left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=\bar{x}} t s_{\bar{x}}$$
(12)

Si sono trascurati tutti gli ordini superiori al primo nello sviluppo in serie di Taylor. Il termine  $(dy/dx)_{x=\bar{x}}$  è la pendenza della retta passante per il punto  $\bar{x}$ .

Se le variazioni  $\bar{x}$  sono piccole allora la pendenza approssima in maniera soddisfacente la relazione tra  $ts_{\bar{x}} \in \delta y$ . Quindi, si può affermare che il termine derivativo rappresenta la sensibilità di y alle piccole variazioni di x.

Quest'analisi è applicabile anche all'incertezza del parametro x. L'incertezza di x indicata come  $u_x$  è correlata a quella di y attraverso la seguente formula:

$$u_y = \left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=\bar{x}} u_x \tag{13}$$

E si può applicare a diverse relazioni anche fra più variabili.

Se R è una relazione fra più grandezze  $x_1, x_2, x_3...x_L$  definita come:

$$R = f_1\{x_1, x_2, x_3, \dots, x_L\}$$
(14)

L è il numero di variabili indipendenti.

Ogni variabile è caratterizzata da un grado di incertezza che influenza il risultato. Il vero valor medio di R cioè R' è:

$$R' = \bar{R} \pm u_R \tag{15}$$

Dove R' è calcolato come:

$$R' = f_1\{\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \dots, \bar{x}_L\}$$
(16)

L'incertezza in  $\overline{R}$  è trovata da:

$$u_R = f_1\{u_{\bar{x}_1}, u_{\bar{x}_2}, \dots, u_{\bar{x}_L}\}$$
(17)

In cui i termini  $u_{\bar{x}i}$  con i=1,2...L indicano l'incertezza associata all'i-esimo parametro x. La  $u_R$  indica il contributo di ogni singola incertezza e della sua propagazione all'interno del risultato finale.

Si può definire un indice generale di sensibilità  $\Theta_i$ :

$$\theta_i = \frac{\partial R}{\partial x_{i_{x=\bar{x}}}} \qquad i = 1, 2, \dots, L$$
(18)

che esprime come le variazioni di ciascun x<sub>i</sub> influenzino R.

Passando dal continuo al discreto si può valutare l'incertezza  $u_R$  tramite il metodo delle differenze finite.

L'indice  $\Theta_i$  si può calcolare con i valori medi nominali delle grandezze o, in mancanza di questi, adoperando delle adeguate stime di tali valori.

L'incertezza di x contribuisce sul risultato R rappresentato da  $\theta_i u_{\bar{x}i}$ .

La stima più accurata e accettata di  $u_R$  è:

$$u_{R} = \left[\sum_{i=1}^{L} \left(\theta_{i} u_{\bar{x}_{i}}\right)^{2}\right]^{1/2} \quad i = 1, 2, \dots, L \quad "$$
(19)

### 5.3 Errori che caratterizzano le prove effettuate

Gli errori che caratterizzano le prove sono presenti nel calcolo della potenza Q e dell'energia massima accumulabile dal PCM, o da qualsiasi altro materiale all'interno della tasca metallica, e dall'apparato sperimentale.

Per stimarli è utile considerare l'incertezza degli strumenti di misura utilizzati e valutare anche la propagazione degli errori nel calcolo delle grandezze in gioco.

Gli strumenti utilizzati e le loro incertezze sono:

• la bilancia del laboratorio, utilizzata per pesare gli elementi costituenti dell'apparato (tasca, scambiatore) ed i materiali inseriti nella tasca (PCM, acqua), ha una sensibilità di 0,5 grammi.

l'errore sulla misurazione delle varie masse (x) è:

$$m_{PCM} = (x \pm 0.5) [g]$$
 (20)

 Le termocoppie per l'acquisizione dei dati di temperatura devono tenere conto dell'incertezza intrinseca u<sub>1</sub> del giunto freddo di ± 0,8 °C ed un'incertezza legata alle oscillazioni della tensione nel modulo della NI, pari a u<sub>2</sub> = 0,02°C. Questi errori si combinano fornendo l'errore sul valore di temperatura misurato:

$$u_T = (\sqrt{(u_1)^2 + (u_2)^2}) = \sqrt{(0.8)^2 + (0.02)^2} = 0.8^{\circ}C$$
(21)

 Il misuratore di portata dell'acqua inviata allo scambiatore di calore che ha un'incertezza u=0,05%

Per conoscere la propagazione dell'errore nel calcolo della potenza si utilizza il seguente metodo:

considerando l'equazione

$$Q = m c_p \left( T_{in} - T_{out} \right) \tag{22}$$

questa diventa

$$y = x_1 c_p (x_2 - x_3) \tag{23}$$

si calcolano poi le derivate di y rispetto ai parametri indipendenti x presenti nella formula  $(x_1, x_2, x_3)$  e si moltiplica per y<sup>-1</sup> come nelle seguenti formule:

$$\frac{1}{y}\frac{\partial y}{\partial x_1} = \frac{1}{x_1 c_p(x_2 - x_3)} c_p(x_2 - x_3) = \frac{1}{x_1}$$
(24)

$$\frac{1}{y}\frac{\partial y}{\partial x_2} = \frac{1}{x_1 c_p (x_2 - x_3)} x_1 c_p = \frac{1}{x_2 - x_3}$$
(25)

$$\frac{1}{y}\frac{\partial y}{\partial x_3} = \frac{1}{x_1 c_p (x_2 - x_3)} (-x_1 c_p) = -\frac{1}{x_2 - x_3}$$
(26)

Dove  $x_1$  è la portata in massa di acqua inviata allo scambiatore di calore che può essere di 25, 50,75 e 100 kg/h,  $x_2$  e  $x_3$  sono le temperature di inizio e fine intervallo di scambio sensibile e latente del PCM che in questi casi è 36-48°C.

Una volta calcolate queste quantità, ogni termine è moltiplicato per il suo termine di incertezza:  $u_1=0,0005$ ,  $u_2=0,8$  e  $u_3=0,8$  ed elevati al quadrato. Poi si sommano e se ne fa la radice quadrata come segue:

$$u_Q = \left(\left(\frac{\partial y}{\partial x_1}\frac{u_1}{y}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_2}\frac{u_2}{y}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial x_2}\frac{u_3}{y}\right)^2\right)^{1/2}$$
(25)

Si può affermare, quindi, che sia per i test effettuati caricando l'accumulo con acqua sia per quelli effettuati caricandolo con l'RT44HC il calcolo della potenza fornita dall'acqua (in fase di carica) o ceduta all'acqua (in fase di scarica) è affetto da un errore del 9,3%.

L'errore invece che caratterizza il calcolo dell'energia massima accumulabile sia dall'acqua che dal PCM è legata solo all'incertezza della bilancia con la quale è stata pesata la massa inserita nella tasca metallica.

Calcolando l'errore dell'equazione (8), come mostrato in precedenza, per l'acqua si ha 0,03% mentre, sommando gli errori calcolati per le equazioni da (5) a (7) si ha un errore sulla massa dello 0,6%.

# 5.4 Analisi dei risultati

# 5.4.1 Prova con acqua

In questo paragrafo si riportano i risultati della prova effettuata caricando l'accumulo con acqua.

Per prima cosa, viene mostrato l'andamento della temperatura registrata dalle termocoppie all'interno della tasca metallica nelle fasi di carica e scarica con la sola portata d'acqua di 25 kg/h perché l'andamento della temperatura è simile per tutte le portate d'acqua considerate nei due processi che caratterizzano la prova.



Figura 5.4.1.1 Andamento della temperatura delle termocoppie all'interno della tasca metallica nella prova di carica a 50°C



Figura 5.4.1.2 Andamento della temperatura delle termocoppie all'interno della tasca metallica nella prova di scarica a 25°C

Come si può notare dalle due figure soprastanti, si hanno andamenti crescenti e decrescenti rispettivamente per la fase di carica e per quella di scarica. La temperatura aumenta o diminuisce, questo vuol dire che l'acqua è in grado di immagazzinare (nei range di temperatura considerati) energia solo attraverso lo scambio di calore sensibile. I valori di temperature misurati dalle diverse termocoppie sono molto simili fra loro ma nell'esaminare le varie prove si è visto che la termocoppia un po' più lenta è la T7, perché è la termocoppia che nel lato A della batteria è raggiunta per ultima dall'acqua che passa nei tubi di rame.

Nella tabella 5.4.1.1 sono riportati i risultati ottenuti in termini di energia totale, tempo di carica/scarica e potenza nel set di prova effettuato con l'acqua, scegliendo come range di temperatura 36°-48°C e come termocoppia più lenta la T7:

	CARICA 50 °C			SCARICA 25 °C		
	E <sub>TOT</sub> [kJ]	Tempo [min]	Potenza Q [W]	E <sub>TOT</sub> [kJ]	Tempo [min]	Potenza Q [W]
25 kg/h	130	13,8	157	140	7,5	311
50 kg/h	140	7,7	303	140	4,5	519
75 kg/h	128	6	356	141	3,3	712
100 kg/h	129	4,7	457	129	2,3	935

Tabella 5.4.1.1 Dati riassuntivi della prova con acqua carica 50°C-scarica 25°C

I valori dell'energia totale ottenuti possono essere ritenuti simili poiché rientrano all'interno della banda di errore del 9,3% precedentemente calcolato.

Quello che si può notare, osservando il tempo, è che i tempi di carica sono il doppio rispetto a quelli di scarica. Il tempo, inoltre, diminuisce all'aumentare della portata sia in fase di carica sia in fase di scarica.

All'aumentare della portata di acqua fatta scorrere nei tubi di rame cresce anche la potenza; essendo i tempi di scarica minori rispetto a quelli di carica, i valori delle potenze sono maggiori nella fase di scarica.

Di seguito sono riportati i grafici che mostrano l'andamento della temperatura media dell'acqua all'interno della tasca e all'uscita dello scambiatore di calore per le fasi di carica/scarica e per le diverse portate in massa. Ciò che si può osservare è che gli andamenti sono simili per le quattro portate in massa di acqua e ciò che cambia è il tempo impiegato dall'acqua nel case a raggiungere la temperatura di uscita dell'acqua dai tubi di rame.

In questo caso il raggiungimento della temperatura d'uscita avviene dopo pochi minuti a seconda della portata in massa sia nella fase di carica che di scarica, perché lo scambio di calore tra l'acqua nei tubi e l'acqua nello scambiatore avviene senza "ritardi" ed è praticamente istantaneo (qui non è presente il cambio fase). Cosa che non succede poi con il PCM che impiega molto più tempo a raggiungere la temperatura d'uscita dell'acqua dallo scambiatore.



**Figura 5.4.1.3** Andamento della temperatura media dell'acqua nella tasca e di quella in uscita dai tubi di rame per la carica a 50°C e 25 kg/h



**Figura 5.4.1.4** Andamento della temperatura media dell'acqua nella tasca e di quella in uscita dai tubi di rame per la carica a 50°C e 50 kg/h



**Figura 5.4.1.5** Andamento della temperatura media dell'acqua nella tasca e di quella in uscita dai tubi di rame per la carica a 50°C e 75 kg/h



**Figura 5.4.1.6** Andamento della temperatura media dell'acqua nella tasca e di quella in uscita dai tubi di rame per la carica a 50°C e 100 kg/h



**Figura 5.4.1.7** Andamento della temperatura media dell'acqua nella tasca e di quella in uscita dai tubi di rame per la scarica a 25°C e 25 kg/h



**Figura 5.4.1.8** Andamento della temperatura media dell'acqua nella tasca e di quella in uscita dai tubi di rame per la Scarica a 25°C e 50 kg/h



**Figura 5.4.1.9** Andamento della temperatura media dell'acqua nella tasca e di quella in uscita dai tubi di rame per la Scarica a 25°C e 75 kg/h



**Figura 5.4.1.10** Andamento della temperatura media dell'acqua nella tasca e di quella in uscita dai tubi di rame per la Scarica a 25°C e 100 kg/h

Riportando il grafico dell'andamento della potenza nel tempo, per le due fasi di carica e scarica si può osservare un andamento decrescente.

Per le varie portate gli andamenti sono molto simili tra loro, con un picco iniziale (quando lo scambiatore riceve acqua calda o fredda a seconda del processo) per poi diminuire fino ad appiattirsi verso un valore nullo nel momento in cui non c'è più scambio termico.

Si nota che più è alta la portata più il picco è alto e più rapida è la diminuzione della potenza quindi, con una portata di 100 kg/h, ad esempio, l'andamento della potenza si appiattisce più velocemente rispetto ad una portata di 25 kg/h perché lo scambio termico cessa prima.

Confrontando i grafici dei due processi di carica e scarica si osserva che i picchi sono leggermente spostati verso l'alto nella fase di scarica ma si può dire che sono estremamente simili. Al contrario, considerando le potenze totali riportate in tabella 5.4.1.1 si può affermare che in scarica le potenze totali sono il doppio rispetto a quelle di carica, infatti, i tempi di carica sono il doppio rispetto a quelli di scarica.



Figura 5.4.1.2 Andamento della potenza istante per istante nella fase di carica a 50°C con diverse portate in massa



**Figura 5.4.1.3** Andamento della potenza istante per istante nella fase di scarica a 25°C con diverse portate in massa

L'energia massima accumulabile dall'acqua calcolata attraverso la formula (8) del capitolo 5.1 con m<sub>acqua</sub>=1,91 kg, c<sub>p</sub>=4,186 kJ e  $\Delta$ T= (48-36) °C risulta uguale a 96 kJ quindi, si può affermare che il resto del calore per arrivare ai valori di energia riportati in tabella 5.4.1.1 è ceduto (e quindi rilasciato) allo scambiatore alettato ed al case in acciaio.

#### 5.4.2 Prove con RT44HC

Nelle prove con l'RT44HC si può constatare che l'andamento della temperatura all'interno dei tubi di rame dello scambiatore di calore abbia un andamento decrescente in carica ed uno crescente in scarica. In carica, la termocoppia TC6 rileva la temperatura più alta, perché incontra l'acqua in ingresso, che è alla temperatura più alta, in arrivo dal bagno termostatico caldo; percorrendo il rango, cioè attraversando il tubo di rame, la temperatura via via si abbassa fino ad arrivare all'ultima termocoppia del lato A, cioè la TC7 che registra la temperatura più bassa. Nel lato B, escludendo la TC12 perché non registra dati corretti ed infatti è stata anche esclusa dai calcoli effettuati, la temperatura più alta è registrata dalla prima termocoppia che si incontra cioè la TC13, mentre la termocoppia TC11 registra la temperatura più bassa.

Nel processo di scarica, invece, la TC6 registra la temperatura più bassa perché l'acqua proviene direttamente dal bagno termostatico freddo e la TC7 registra la temperatura più alta poiché l'acqua percorrendo tutto il rango della batteria alza la sua temperatura ricevendo calore dal PCM. Nel lato B dello scambiatore di calore la TC13 registra la temperatura più bassa poiché è la prima termocoppia che l'acqua incontra e la TC11 registra la temperatura più alta.

Per osservare l'andamento delle temperature registrate dalle termocoppie si riportano i grafici della prova di carica con  $T_H = 65^{\circ}C$  e della prova di scarica con  $T_C = 20^{\circ}C$ , per la portata in massa di 25 kg/h.

Come si può osservare nel grafico sottostante, in fase di carica, l'andamento delle temperature rilevate dalle varie termocoppie all'interno della tasca metallica presenta un andamento crescente andando dalla termocoppia TC7 alla termocoppia TC6. Si nota, inoltre, come l'andamento di temperatura registrato dalle termocoppie all'interno del PCM, in un primo momento aumenti, ciò vuol dire che il PCM in fase solida scambia calore sensibile; in un secondo momento, quando la curva si appiattisce, il materiale cambia fase e non immagazzina più calore attraverso lo scambio sensibile ma attraverso il calore latente, in corrispondenza del range della sua temperatura di fusione (per l'RT44HC il range è 41-44°C). Una volta superato questo range la temperatura tornerà a salire e il PCM in fase liquida tornerà ad immagazzinare calore attraverso lo scambio sensibile.



**Figura 5.4.2.1** Andamento della temperatura delle termocoppie per la prova di carica a 65°C e 25 kg/h

Nel caso della fase di scarica avviene esattamente lo stesso fenomeno spiegato precedentemente per la fase di carica ma le temperature hanno un andamento decrescente poiché la temperatura dell'acqua in ingresso è più bassa del range di solidificazione del PCM. Quanto appena detto è visibile nel grafico sottostante nel quale è raffigurato l'andamento delle temperature registrate dalle termocoppie all'interno della tasca metallica.



**Figura 5.4.2.2** Andamento della temperatura delle termocoppie per la prova di scarica a 20°C e 25 kg/h

Nelle seguenti tabelle sono riportati i risultati ottenuti in termini di energia totale, tempo di carica/scarica e potenza di tutti i set di prove effettuati, considerando come range di temperatura 36°- 48°C e come termocoppia più lenta la TC7:

			-			
	CARICA 55 °C			SCARICA 30 °C		
	E <sub>TOT</sub> [kJ]	Tempo [min]	Potenza Q [W]	E <sub>TOT</sub> [kJ]	Tempo [min]	Potenza Q [W]
25 kg/h	482	29	277	494	30,8	267
50 kg/h	456	15,3	497	458	18,8	406
75 kg/h	449	11,3	662	453	14,3	528
100 kg/h	434	8,2	882	441	11,7	628

Tabella 5.4.2.1 Dati riassuntivi della prova con PCM carica 55°C-scarica 30°C

Tabella 5.4.2.2 Dati riassuntivi della prova carica 65°C-scarica 20°C

	CARICA 65 °C			SCARICA 20 °C		
	E <sub>TOT</sub> [kJ]	Tempo [min]	Potenza Q [W]	E <sub>TOT</sub> [kJ]	Tempo [min]	Potenza Q [W]
25 kg/h	486	15,5	523	486	17,8	455
50 kg/h	459	8,7	879	473	9,8	804
75 kg/h	459	6,8	1125	446	6,8	1093
100 kg/h	468	5,7	1368	449	5,5	1360

Tabella 5.4.2.3 Dati riassuntivi della prova carica 70°C-scarica 15°C

	CARICA 70 °C			SCARICA 15 °C		
	E <sub>TOT</sub> [kJ]	Tempo [min]	Potenza Q [W]	E <sub>TOT</sub> [kJ]	Tempo [min]	Potenza Q [W]
25 kg/h	485	12,8	632	476	14,5	547
50 kg/h	474	7,1	1113	439	7,7	954
75 kg/h	456	5	1520	418	5,5	1267
100 kg/h	458	4,3	1775	423	4,6	1533

I valori dell'energia possono essere considerati tutti simili poiché rientrano all'interno della percentuale dell'errore precedentemente calcolato del 9,3%. Solo nel caso delle prove di scarica a 15°C per 75 kg/h e 100 kg/h i valori di energia sono leggermente più bassi (di circa 10 kJ) perché le portate di acqua molto alte probabilmente non hanno il tempo di riprendere tutta l'energia ceduta in precedenza. Con una temperatura molto bassa dell'acqua in ingresso durante una prova di scarica, può succedere che una piccola quantità di PCM si solidifichi subito soprattutto nelle vicinanze dei tubi di rame. Questo avviene a causa della bassa conducibilità termica che caratterizza tutti i PCM e che li porta a comportarsi come un isolante (conducibilità 0,2 W/mK nel caso del materiale impiegato). Quindi, portate troppo alte unite a temperature molto basse, come succede effettivamente in questo caso, creano immediatamente uno strato solido intorno ai tubi di rame impedendo così all'acqua di riprendere tutta l'energia dal PCM.

Facendo riferimento invece al tempo di carica e scarica, si può constatare che all'aumentare della portata inviata allo scambiatore di calore il tempo diminuisce.

Confrontando i due processi di carica e scarica si nota che i tempi sono leggermente più alti nelle fasi di scarica.

Guardando i valori della potenza si può notare che questa aumenta all'aumentare della portata d'acqua. I valori sono lievemente più alti nella fase di carica rispetto alla scarica. Così come succedeva nella prova in acqua, se il tempo aumenta allora la potenza diminuisce.

Con l'aumentare della temperatura delle prove di carica il tempo impiegato è minore e la potenza è sempre maggiore. Nelle prove di scarica, al contrario, abbassando le temperature il tempo diminuisce e la potenza aumenta.

La temperatura media del PCM all'interno della tasca metallica e la temperatura dell'acqua in uscita dallo scambiatore possono essere graficate e si può notare che hanno un andamento simile in tutte le fasi e in tutte le prove; al contrario di quanto accadeva in acqua, in questo caso le due curve non sono esattamente sovrapposte cioè la temperatura media del PCM raggiunge la temperatura di uscita dell'acqua in tempi diversi e questa differenza è legata anche alla portata circolante. Più la portata d'acqua è alta, meno tempo impiega la temperatura media del PCM a raggiungere la temperatura di uscita dell'acqua. Poiché si è notato dai risultati che con il variare delle temperature di carica e scarica questi tempi risultano molto simili si riportano i grafici di un unico set di prove: carica con  $T_H = 55^{\circ}C$  e scarica con  $T_C = 30^{\circ}C$ , con diverse portate in massa dell'acqua circolante nei tubi in rame.



**Figura 5.4.2.3** Andamento della temperatura media del PCM all'interno della tasca e della temperatura di uscita dell'acqua dallo scambiatore in fase di carica a 55°C e 25 kg/h



**Figura 5.4.2.4** Andamento della temperatura media del PCM all'interno della tasca e della temperatura di uscita dell'acqua dallo scambiatore in fase di carica a 55°C e 50 kg/h



Figura 5.4.2.5 Andamento della temperatura media del PCM all'interno della tasca e della temperatura di uscita dell'acqua dallo scambiatore in fase di carica a 55°C e 75 kg/h



**Figura 5.4.2.6** Andamento della temperatura media del PCM all'interno della tasca e della temperatura di uscita dell'acqua dallo scambiatore in fase di carica a 55°C e 100 kg/h



**Figura 5.4.2.7** Andamento della temperatura media del PCM all'interno della tasca e della temperatura di uscita dell'acqua dallo scambiatore in fase di scarica a 30°C e 25 kg/h



**Figura 5.4.2.8** Andamento della temperatura media del PCM all'interno della tasca e della temperatura di uscita dell'acqua dallo scambiatore in fase di scarica a 30°C e 50 kg/h



**Figura 5.4.2.9** Andamento della temperatura media del PCM all'interno della tasca e della temperatura di uscita dell'acqua dallo scambiatore in fase di scarica a 30°C e 75 kg/h



**Figura 5.4.2.10** Andamento della temperatura media del PCM all'interno della tasca e della temperatura di uscita dell'acqua dallo scambiatore in fase di scarica a 30°C e 100 kg/h

Di seguito si riporta l'andamento della potenza di tutte le prove instante per istante partendo dalla temperatura di inizio intervallo considerato al minuto 1. Ciò che si può vedere è che gli andamenti sono somiglianti. A seconda della portata di acqua le curve partono da livelli diversi: più la portata è alta più alto sarà il picco di potenza. Una volta raggiunto il picco si avrà un andamento decrescente quindi, si può dire che più è alta la portata più sarà ripido il calo della curva. Con l'aumento della temperatura della prova aumenterà il valore della potenza in fase di carica; in fase di scarica, invece, i valori della potenza diminuiranno.



Figura 5.4.2.11 Andamento della potenza istante per istante nelle prove di carica a 55°C con diverse portate in massa



**Figura 5.4.2.12** Andamento della potenza istante per istante nelle prove di scarica a 30°C con diverse portate in massa



**Figura 5.4.2.13** Andamento della potenza istante per istante nelle prove di carica a 65°C con diverse portate in massa



Figura 5.4.2.14 Andamento della potenza istante per istante nelle prove di scarica a 20°C con diverse portate in massa



Figura 5.4.2.15 Andamento della potenza istante per istante nelle prove di carica a 70°C con diverse portate



Figura 5.4.2.16 Andamento della potenza istante per istante nelle prove di scarica a 15°C con diverse portate in massa

Osservando le equazioni dalla (5) alla (7) del capitolo 5.1 considerando i seguenti dati: il peso della tasca metallica di 8,7 kg, il c<sub>p</sub> dell'acciaio 316 uguale a 0,5 kJ/kgK e l'intervallo di temperatura considerato,  $\Delta T$ = (48-36) si ottiene che l'energia accumulata dal case metallico è pari a 52,2 kJ.

Per stimare, invece, l'energia accumulata dallo scambiatore alettato sono stati considerati: il peso della batteria che è pari a 1,6 kg, il c<sub>p</sub> utilizzato è una media fra quello dell'alluminio e del rame (c<sub>pAl</sub>=0,88 kJ/kgK e c<sub>pCu</sub>= 0,385 kJ/kgK) cioè 0,6 kJ/kgK e la differenza di temperatura è sempre la stessa. Si ottiene quindi che lo scambiatore assorbe 11,5 kJ di energia. Si può quindi, affermare che i metalli presenti nell'apparato sperimentale assorbono circa 64 kJ di energia.

Il termine H invece si calcola sia per la fase di carica che di scarica come la somma delle entalpie parziali presenti nella scheda tecnica del materiale considerandole dalla temperatura di 36°C a quella di 48°C. Si ottiene per la carica  $H_C = 254$  kJ/kg e per la scarica  $H_S = 258$  kJ/kg, entrambi i termini devono essere moltiplicati per la massa di PCM inserito nella tasca cioè 1,5 kg di RT44HC e si ottiene che l'energia massima accumulata dal PCM in carica è pari a 381 kJ, in scarica invece risulta essere pari a 387 kJ.

Sommando i termini appena descritti si ottiene l'energia massima accumulabile dall'apparato in fase di carica ed in fase di scarica:

$$E_{max,C} = 445 \text{ kJ}$$
  
 $E_{max,S} = 451 \text{ kJ}.$ 

### 5.5 Confronti finali

Confrontando i dati ricavati dalla prova con acqua e quelli ottenuti con l'RT44HC si rileva che l'energia immagazzinata dal PCM, a parità di volume, è tre volte maggiore rispetto a quella stoccata dall'acqua, questo grazie alla capacità del materiale di accumulare energia anche durante le sue transizioni di fase.

Per esempio, si possono mettere a confronto la prova effettuata con acqua e la prova effettuata con l'RT44HC con  $T_H=70^{\circ}C$  e  $T_C=15^{\circ}C$  perché si può notare che i tempi dei due processi di carica e scarica sono confrontabili fra di loro.

Osservando i dati delle tabelle 5.4.1.1 e 5.4.2.2 si può affermare che l'energia stoccabile e ceduta è maggiore di circa il 30% nel caso del PCM, di conseguenza si ottengono dei valori di potenza molto alti per questo materiale, cosa che per l'acqua non avviene.

I tempi di scarica nella prova con acqua sono più bassi rispetto al processo di carica; questo, però, non succede con il PCM dove il processo di scarica ha tempi leggermente più alti rispetto alla carica.

Per concludere si effettua un raffronto tra la tipologia di accumulo presentata in questa tesi ed un accumulo studiato precedentemente presentato nell'articolo scientifico "*Experimental study on the storage performance of a finned heat exchanger immersed in phase change material*" nel quale la tasca metallica aveva dimensioni molto maggiori (490 260×50 mm) rispetto allo scambiatore di calore utilizzato (342×203×25 mm) ed il PCM utilizzato era l'RT64HC.

L'RT44HC e l'RT64HC hanno due range di transizione di fase diversi tra loro, il primo fonde e solidifica nel range di 40-44°C mentre il secondo opera nel range 61-65°C.

Confrontando i due sistemi di accumulo si può dire che nel caso degli esperimenti effettuati utilizzando l'RT64HC il PCM non era in grado di sfruttare la propria capacità termica teorica sia in fase di carica sia, soprattutto, in fase di scarica. Il cattivo comportamento di questo sistema di accumulo è imputabile sicuramente alle ridotte dimensioni dello scambiatore alettato rispetto alle dimensioni del case metallico in cui era stato alloggiato. Ciò che è emerso, dall'analisi dei dati, è che il PCM che non veniva raggiunto dalle alette metalliche non partecipava ai processi di fusione/solidificazione del materiale, penalizzando notevolmente la capacità di stoccaggio del sistema stesso.

In questo lavoro di tesi, invece, le dimensioni del case metallico in cui viene posto lo scambiatore sono tali da permettere a tutto il PCM di essere raggiunto dalle alette metalliche dello scambiatore stesso. In questo modo è possibile sfruttare tutte le potenzialità del PCM riuscendo a fonderlo e solidificarlo quasi del tutto quindi, a recuperare in fase di scarica quasi completamente l'energia ceduta in carica senza che si creino degli strati di materiali solido che agiscano da barriera termica impedendo al flusso di calore di abbandonare il materiale, fenomeno che, invece, era stato osservato nell'accumulo precedente.
## Riferimenti

[7] M. Monti, *Analisi sperimentale del ruolo delle schiume metalliche sulle prestazioni di accumulo termico dei materiali paraffinici a cambiamento di fase*, pp.36-40, pp.73-75.

[8] C. N. M. D. F. S. M. S. G. L. M. Giulia Martino, *Experimental study on the storage performance of a finned heat exchanger immersed in phase change material.* 

[14] R.S Figliola, D.E. Beasley *Theory and Design for Mechanical Measurements*, 2011, 5th ed, John Wiley & Sons Inc., pp.147-150.

## CONCLUSIONE

Nel presente elaborato è stata presentata una tipologia innovativa di accumulo realizzata inserendo uno scambiatore di calore alettato all'interno di un case metallico, riempito prima con acqua demineralizzata e poi con un materiale a cambiamento di fase (PCM). Il PCM utilizzato è stato l'RT44HC con range di fusione fra 41-44°C e solidificazione 40-44°C.

Sono state effettuate diverse prove di carica e scarica dell'accumulo attraverso l'immissione di acqua a diversa temperatura e portata nei tubi di rame dello scambiatore. Si è notato che l'energia che si riesce a cedere all'accumulo nella fase di carica si può recuperare quasi del tutto nella fase di scarica. Non tutta l'energia è assorbita dal PCM o dall'acqua (utilizzati come materiali accumulatori), ma si deve tenere conto anche di quella, non trascurabile, assorbita dai metalli della tasca e dello scambiatore di calore.

Nella prova effettuata caricando l'accumulo con acqua si è potuto osservare che i tempi di carica sono più alti rispetto a quelli di scarica, ottenendo così valori di potenza scambiata più alti nella fase di scarica che in quella di carica. L'andamento della temperatura dell'acqua all'interno della tasca è crescente per la carica e decrescente per la scarica, questo indica che l'acqua (nel range di temperature considerato) può assorbire o cedere calore solo tramite lo scambio termico sensibile, cioè variando la sua temperatura rimanendo in fase liquida. I valori di energia ottenuti con la prova in acqua risultano essere tre volte minori rispetto a quelli ottenuti effettuando le prove con il PCM. Nella prova con acqua, la temperatura media dell'acqua nell'accumulo raggiunge dopo pochissimi minuti, mai più di cinque, il valore della temperatura dell'acqua in uscita dai tubi in rame dello scambiatore di calore. Per quanto riguarda l'andamento temporale della potenza, nelle fasi di carica e scarica si ha un andamento decrescente caratterizzato da un picco che risulta essere tanto più alto quanto più è alta la portata di acqua.

Analizzando, invece, i risultati delle prove effettuate utilizzando l'RT44HC come materiale di riempimento ed accumulo, anche in questo caso l'energia ceduta nella fase di carica si riesce a recuperare quasi del tutto nella fase di scarica. I tempi sono leggermente maggiori, di un paio di minuti, nelle fasi di scarica rispetto a quelle di carica, quindi, le potenze hanno valori più elevati nella fase di carica. L'andamento della temperatura in fase di carica e scarica del PCM è particolare poiché questo materiale è in grado di assorbire/cedere calore non solo attraverso lo scambio sensibile ma anche con lo scambio di calore latente durante il suo cambio fase da solido a liquido e da liquido a solido. In fase di carica l'andamento è crescente in un primo momento (scambio sensibile con PCM solido) poi nel range di fusione (41-44°C) la curva si appiattisce e il materiale accumula attraverso lo scambio latente mantenendo la propria temperatura pressoché costante, alla fine di questo range il PCM è in fase liquida, la sua temperatura ritorna a crescere e si verifica nuovamente uno scambio termico di tipo sensibile.

In scarica si verifica un fenomeno analogo ma in questo caso l'andamento è decrescente dal momento che si ha una riduzione della temperatura. La temperatura del PCM raggiunge la temperatura di uscita dell'acqua dallo scambiatore dopo alcuni minuti e questi tempi (6 minuti circa per una portata d'acqua di 100 kg/h fino a 20 minuti per una portata di 25 kg/h) sono simili per tutte le temperature dell'acqua in ingresso testate e si abbassano all' aumentare della portata d'acqua che scorre nei tubi dello scambiatore. La potenza ha un andamento temporale decrescente, con un picco che si alza all'aumentare della portata di acqua inviata allo scambiatore.

In conclusione, si può affermare che questi materiali hanno molte potenzialità nell'accumulo di energia termica, mostrando una capacità di accumulo (a parità di volume) nettamente superiore rispetto all'utilizzo di acqua come sistema di stoccaggio termico. Alcuni spunti per ricerche future potrebbero riguardare l'inserimento di differenti PCM con diversi range di fusione/solidificazione e l'utilizzo di uno scambiatore di calore a due ranghi associato ad una tasca metallica più leggera.