



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA
Dipartimento di Ingegneria Industriale DII
Dipartimento di Tecnica e Gestione dei Sistemi Industriali
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica

**Analisi Teorica e Sperimentale delle Proprietà di Scambio
Termico di Nano - Emulsioni**

Relatore: Prof. Mancin Simone

Laureando: Frigo Simone 1183119

Anno Accademico 2019/2020

Indice

Sommario	11
Introduzione	12
Capitolo 1: Background Teorico	14
1.1 L'Accumulo Energetico	14
1.2 Nano – Emulsioni Incapsulate	18
1.3 Problematicità delle nano – EPCME	21
1.4 Componenti delle nano emulsioni	28
1.5 Proprietà Termofisiche delle nanoEPCMEs	32
Capitolo 2: Nano-emulsione NH3	39
2.1 Modalità di preparazione	39
2.2 Caratteristiche dell'emulsione	45
Capitolo 3: L'Impianto Sperimentale	53
3.1 Layout di Impianto	53
3.2 Componenti Principali	57
3.3 Metodologia di misurazione	62
Capitolo 4: Analisi Coefficiente di Scambio Termico	65
4.1 Grandezze Analizzate	65
4.2 Le correlazioni sperimentali	67
4.3 Risultati Moto Laminare	72
4.4 Risultati Moto Turbolento	98
Conclusioni	121
Bibliografia	123
Appendici	127
A.1 Teoria Della Nucleazione	127

Indice delle Figure

Figura 1 Target degli scenari EUCO [1].....	15
Figura 2 Principio di Funzionamento del Freecooling [3].....	17
Figura 3 Morfologia delle emulsioni incapsulate [4].....	19
Figura 4 Layout impianto per il test di resistenza ai processi di pompaggio [4].....	20
Figura 5 Fenomeno di creaming rilevato dopo un giorno [5].....	21
Figura 6 Fenomeno di flocculation [6].....	22
Figura 7 Effetto dell'inversione delle fasi [5].....	22
Figura 8 Fenomeni di degradazione delle emulsioni [7].....	23
Figura 9 Morfologia di emulsioni PCM/acqua con diversi surfattanti. a) SDS, b) Tween 20, c) Tween 80 [8].....	24
Figura 10 Fotografie delle emulsioni dopo un determinato periodo di tempo a) Tween 20, b) Tween 80, c) SDS [8].....	25
Figura 11 Foto dell'emulsione dopo un differente numero di cicli di cambiamento di fase a) Tween 20, b) Tween 80, c) SDS [8].....	26
Figura 12 Profili di riscaldamento (sinistra) e raffreddamento (destra) di emulsioni esadecano in acqua [8].....	27
Figura 13 Classificazione dei PCM [9].....	29
Figura 14 Molecole di surfattante in soluzione acquosa [12].....	30
Figura 15 Surfattanti impiegati nella preparazione di nano - EPCME [13].....	31
Figura 16 Densità dell'emulsione a 15°C.....	32
Figura 17 Conduttività termica dell'emulsione a 15°C.....	33
Figura 18 Incremento capacità termica vs quantità di PCM.....	35
Figura 19 Incremento capacità termica vs intervallo di temperatura operativo $\Delta T_1 - 2$	35
Figura 20 Viscosità dell'emulsione [14].....	36
Figura 21 Comportamento reologico di emulsioni con diversi PCM [14].....	37
Figura 22 Miscelazione acqua e SDS.....	39
Figura 23 Miscela esano e RT 55.....	39
Figura 24 Sonicazione a bagno di ultrasuoni.....	40
Figura 25 Sonicazione a punta.....	40
Figura 26 Evaporazione dell'esano.....	40
Figura 27 Caratteristiche termofisiche di RT 55 [16].....	41
Figura 28 Rappresentazione semplificata della disposizione delle molecole di SDS nell'emulsione [19].....	43
Figura 29 Ricostruzione computerizzata di Dahlila [20].....	44
Figura 30 Particolare nanostruttura Dahlila [20].....	44
Figura 31 Analisi DLS.....	46
Figura 32 DSC-curve Melting.....	48
Figura 33 DSC-curve Solidification.....	49
Figura 34 Confronto Capacità Termica di NH ₃ e Acqua.....	50
Figura 35 Viscosità NH ₃ [15].....	51
Figura 36 Apparato sperimentale di Morimoto et Al.....	54
Figura 37 Apparato sperimentale utilizzato da Ma. et Al [24].....	54
Figura 38 Layout Impianto Sperimentale Chiuso.....	56
Figura 39 La sezione sperimentale.....	58

Figura 40 Modello delle Tre Regioni [25]	59
Figura 41 Profili di Temperatura del Preriscaldatore	61
Figura 42 Schema Semplificato del Raffreddatore	62
Figura 43 Identificazione delle velocità significative per il dimensionamento dell'impianto	63
Figura 44 Disposizione Termocoppie nella Sezione Sperimentale [23]	64
Figura 45 Serie di Tubi in Rame Analizzata	65
Figura 46 Grafico Guida.....	73
Figura 47 Coefficiente di Scambio Termico α	75
Figura 48 Temperatura di Parete	75
Figura 49 Coefficiente di Scambio Termico α	77
Figura 50 Temperatura di Parete	77
Figura 51 Coefficiente di Scambio Termico α	79
Figura 52 Temperatura di Parete	79
Figura 53 Coefficiente di Scambio Termico α	81
Figura 54 Temperatura di Parete	81
Figura 55 Coefficiente di Scambio Termico α	83
Figura 56 Temperature di Parete	83
Figura 57 Coefficiente di Scambio Termico α	85
Figura 58 Temperatura di Parete	85
Figura 59 Coefficiente di Scambio Termico α	87
Figura 60 Temperature di Parete	87
Figura 61 Coefficiente di Scambio Termico α	89
Figura 62 Temperature di Parete	89
Figura 63 Coefficiente di Scambio Termico α	91
Figura 64 Temperatura di Parete e Temperatura Media del Fluido	91
Figura 65 Coefficiente di Scambio Termico α	94
Figura 66 Temperatura di Parete e Temperatura Media del Fluido	94
Figura 67 Coefficiente di Scambio Termico α	95
Figura 68 Temperatura di Parete e Temperatura Media del Fluido	95
Figura 69 Coefficiente di Scambio Termico α	96
Figura 70 Temperatura di Parete e Temperatura Media del Fluido	96
Figura 71 Coefficiente di Scambio Termico α	97
Figura 72 Temperatura di Parete e Temperatura Media del Fluido	97
Figura 73 Coefficiente di Scambio Termico	99
Figura 74 Temperatura di Parete	99
Figura 75 Coefficiente di Scambio Termico	101
Figura 76 Temperatura di Parete	101
Figura 77 Coefficiente di Scambio Termico	103
Figura 78 Temperatura di Parete	103
Figura 79 Coefficiente di Scambio Termico	105
Figura 80 Temperatura di Parete	105
Figura 81 Coefficiente di Scambio Termico	107
Figura 82 Temperatura di Parete	107
Figura 83 Coefficiente di Scambio Termico	109
Figura 84 Temperatura di Parete	109
Figura 85 Coefficiente di Scambio Termico	111
Figura 86 Temperatura di Parete	111
Figura 87 Coefficiente di Scambio Termico	113

Figura 88 Temperatura di Parete.....	113
Figura 89 Coefficiente di Scambio Termico.....	115
Figura 90 Coefficiente di Scambio Termico.....	115
Figura 91 Coefficiente di Scambio Termico.....	117
Figura 92 Temperatura di Parete.....	117
Figura 93 Coefficiente di Scambio Termico.....	118
Figura 94 Temperatura di Parete.....	118
Figura 95 Coefficiente di Scambio Termico.....	119
Figura 96 Temperatura di Parete.....	119
Figura 97 Coefficiente di Scambio Termico.....	120
Figura 98 Temperatura di Parete.....	120

Indice delle Tabelle

Tabella 1 Caratteristiche Termofisiche dell'esano [17]	42
--	----

Sommario

La richiesta di impianti termici sempre più efficienti ha spinto il mondo scientifico a cercare di sviluppare fluidi termovettori innovativi con caratteristiche migliori dell'acqua: tra questi nuovi fluidi, le nano emulsioni incapsulate stanno ricevendo particolari attenzioni al giorno d'oggi in quanto possiedono un'ottima capacità termica e un buon coefficiente di scambio termico, caratteristiche fondamentali per un fluido termovettore.

A causa della grande componente di innovazione tecnologica contenuta in queste nuove nano – emulsioni le informazioni presenti in letteratura sulle proprietà di scambio termico sono scarse mentre quasi nulle quelle riguardanti le perdite di carico. In particolare, da uno studio più approfondito, è stata riscontrata una carenza di prove di prove sperimentali eseguite in impianti in grado di emulare le reali condizioni operative di diversi settori.

In questo elaborato di tesi si sono utilizzate le correlazioni empiriche presenti in letteratura per dimensionare un impianto sperimentale in grado di riprodurre le condizioni operative tipiche degli impianti termici degli edifici e per poter quindi misurare il coefficiente di scambio termico in regime stazionario.

Inoltre, dai risultati ottenuti tramite applicazione delle correlazioni empiriche, si sono evidenziati i fenomeni che richiedono una maggiore attenzione da parte della ricerca per individuare e comprendere i meccanismi alla base dello scambio termico nelle nano-emulsioni.

Introduzione

Gli sforzi sempre più intensi fatti dall'Unione Europea per la decarbonizzazione dell'economia hanno spinto il mondo dell'ingegneria e della ricerca verso la costruzione di impianti energetici sempre più efficienti: nel settore del riscaldamento degli edifici, dove si concentra una buona fetta dei consumi finali di energia, per aumentare l'efficienza degli impianti termici, negli ultimi anni sono state create le nano – emulsioni incapsulate. Questi nuovi composti uniscono le buone proprietà di deflusso dell'acqua con la grande capacità termica dei materiali a cambiamento di fase e vengono considerati come possibili buoni sostituti dell'acqua.

Questi nuovi nano – fluidi rappresentano una novità per il mondo scientifico e solo negli ultimi due anni si sono svolte delle campagne sperimentali in cui venissero investigate le proprietà di scambio termico e le perdite di carico. In particolare, dall'analisi della letteratura, si è notato come non siano disponibili dati relativi a campagne sperimentali operate su impianti che riproducano condizioni operative simili a quelle degli impianti termici degli edifici. La mancanza di questi dati e la volontà di definire degli obiettivi ben chiari per la futura campagna sperimentale che porrà le basi su questo elaborato di tesi rappresentano le due motivazioni alla base della stesura di questo lavoro.

In questo elaborato è stato dimensionato un impianto sperimentale in grado di riprodurre fedelmente le condizioni operative che avvengono all'interno degli impianti termici degli edifici. Le scelte dei componenti da utilizzare e delle tecniche di misurazione sono state operate avvalendosi dei dati disponibili letteratura e utilizzando i comuni criteri cautelativi per poter garantire la corretta operatività dell'impianto nelle condizioni volute. Inoltre, dai risultati ottenuti con le correlazioni empiriche, si sono evidenziati i fenomeni che richiedono ulteriori sforzi di ricerca per poter essere chiariti in quanto al momento sono possibili solo spiegazioni ipotetiche, non essendovi presente alcuna evidenza sperimentale con cui possano essere argomentate.

Ad una completa revisione della letteratura disponibile sull'argomento è seguita una selezione della categoria di nanofluidi più adatti ad un futuro impiego industriale: è stato quindi sintetizzato un nanofluido con le caratteristiche volute e si sono in questo modo misurate le proprietà termofisiche, altrimenti difficilmente stimabili dai valori presenti in letteratura.

Tramite l'applicazione delle correlazioni empiriche al nanofluido creato, si sono stimati dei coefficienti di scambio termico che sono stati utilizzati per il dimensionamento dell'impianto sperimentale sopra citato e per la definizione delle linee guida secondo cui orientare le campagne di misura che verranno eseguite nella successiva campagna sperimentale.

Capitolo 1: Background Teorico

1.1 L'Accumulo Energetico

1.1.1 Obiettivi Europei Parigi 2015

Il lavoro di tesi svolto si inserisce nel piano di riduzione delle emissioni di gas serra (GHG) secondo le direttive e gli obiettivi stabiliti dal COP-21 di Parigi nel 2015. In questo senso, l'Unione Europea nel 2016 ha approvato la *Roadmap 2050*, un piano di azione allo scopo di mantenere la competitività economica dell'Unione durante il periodo di decarbonizzazione dell'economia. In questo documento sono proposti diversi scenari di decarbonizzazione, ognuno dei quali soddisfa gli obiettivi richiesti e rientra nei limiti fissati a Parigi nel 2015. In particolare, in ogni scenario si prevede la riduzione delle emissioni GHG dell'80% nel settore domestico al 2050: questo sarà possibile grazie ad una progressiva decarbonizzazione della produzione di energia elettrica, permessa da una maggior penetrazione delle fonti rinnovabili, e da un efficientamento del parco edilizio europeo in modo da ridurre l'intensità energetica dei servizi di riscaldamento e raffrescamento degli edifici. Si prevedono infatti una serie di massicci investimenti di riqualificazione energetica del settore residenziale e commerciale al 2030, relegando i combustibili fossili a ruoli marginali nel settore residenziale nel periodo 2030 – 2050. [1]

Gli scenari EUCO

Gli EUCO sono una serie di scenari utilizzati per l'implementazione di politiche mirate ad una decarbonizzazione dell'economia europea: l'orizzonte temporale di tutti gli scenari è il 2050, ma per l'implementazione delle politiche attuali, viene considerato un obiettivo intermedio al 2030. Gli scenari principali su cui si basano le politiche di decarbonizzazione messe in atto dall'Unione Europea sono EUCO 27 e EUCO 30, i quali differiscono per gli obiettivi al 2030: l'incremento dell'efficienza energetica del 27% e del 30% rispettivamente. [1]

Sono stati realizzati anche altri scenari più ambiziosi di quelli appena descritti, tuttavia, per la natura prettamente pratica di questo elaborato, l'analisi di questi scenari non è ritenuta opportuna in questa sede e si rimanda alla letteratura pubblicata dagli enti governativi europei per eventuali approfondimenti.

I target di decarbonizzazione

Tutti gli scenari prevedono quattro principali linee guida per il raggiungimento degli obiettivi prefissati: la riduzione dell'emissione di gas serra, l'aumento della penetrazione delle energie da fonti rinnovabili, delle forti politiche di riduzione e modifica del mercato dei titoli di emissione e un incremento dell'efficienza energetica, come rappresentato in Figura 1.

L'efficienza energetica gioca un ruolo fondamentale nella decarbonizzazione dell'economia prevista dagli scenari EUCO in quanto, per raggiungere gli obiettivi prefissati, non è considerato sufficiente raggiungere l'indipendenza dalle fonti fossili per la generazione di potenza, ma è al contempo necessaria una riduzione della domanda finale. A questo proposito, a fianco di un efficientamento del settore industriale, si prevede un'azione marcata sul settore residenziale e commerciale, che concerne principalmente l'efficientamento energetico degli edifici. Gli scenari

in esame prevedono infatti un intenso rinnovamento del parco edilizio europeo entro il 2030 con due conseguenze impattanti sul sistema energetico dell'unione: una diminuzione della domanda di energia finale e un decremento della quota dei combustibili fossili nelle utenze finali, a fronte di un aumento del consumo di energia elettrica, dando quindi maggior disponibilità di mercato alle fonti di energia rinnovabile. Per queste ragioni gli scenari EUCO identificano l'efficientamento del settore residenziale come uno dei principali *driver* per il raggiungimento degli obiettivi di medio periodo al 2030. [1]

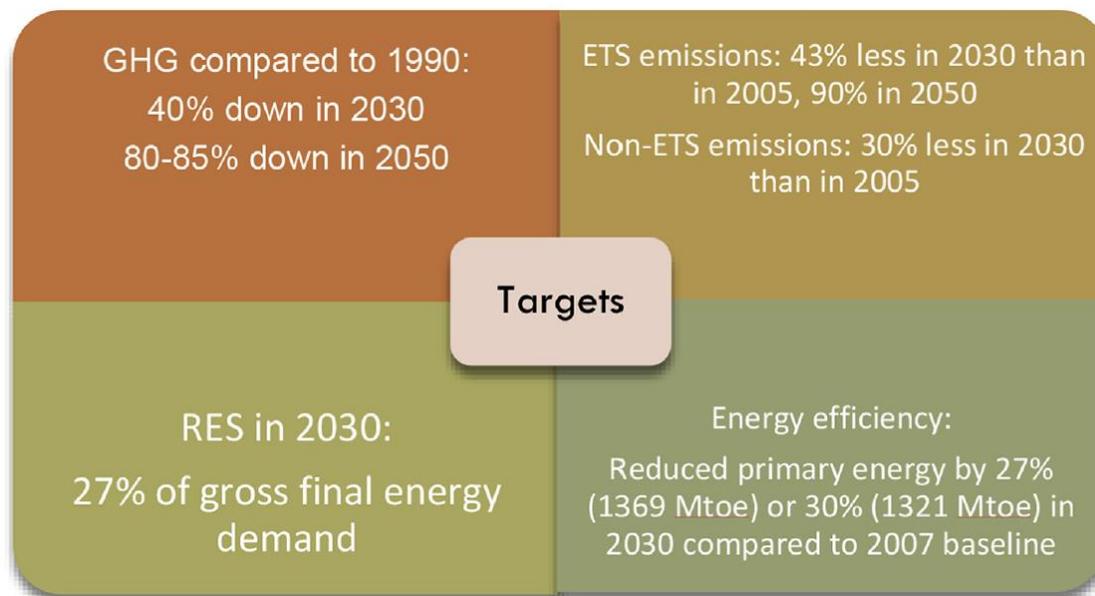


Figura 1 Target degli scenari EUCO [1]

1.1.2 Il miglioramento dell'efficienza energetica del parco edilizio europeo

L'isolamento di un edificio

Dalla teoria della fisica tecnica si è soliti considerare l'isolamento come un parametro statico, dato dalla serie delle resistenze termiche presenti tra l'ambiente esterno e l'ambiente interno. Il parametro che descrive la trasmissione di calore tra l'interno e l'esterno dell'edificio è detto coefficiente di scambio termico globale e solitamente indicato con K o U nella letteratura scientifica. In questo elaborato ci si riferirà a questo coefficiente con la prima denominazione. Fisicamente, questo parametro indica il flusso termico che, sotto una determinata differenza di temperatura, attraversa ogni metro quadro della superficie considerata. Può essere quindi scritto come segue:

$$K = \frac{1}{\alpha_i + \frac{s}{\lambda} + \alpha_e} \left[\frac{W}{m^2 K} \right]$$

Il coefficiente di scambio termico K è esauriente ai fini della descrizione fenomeno di trasmissione del calore nel caso in cui il sistema edificio – ambiente sia in condizioni stazionarie, ovvero non vi siano variazioni della differenza di temperatura nel tempo. Tuttavia, nel settore dell'energetica degli edifici questa condizione è raramente possibile in quanto vi è sempre presente un'escursione termica giornaliera data dal moto apparente del Sole. Per questi sistemi quindi è necessario introdurre, nelle equazioni descrittive, anche la variazione di energia interna dell'edificio.

La capacità di isolamento di un edificio deve quindi essere descritta con un parametro statico K , e un indice dinamico, che rappresenta l'inerzia dell'edificio, ovvero la sua reazione di risposta alle variazioni delle condizioni ambientali esterne; questo indice dipende dalla capacità termica, dalla densità e dal profilo della temperatura esterna in funzione dell'intervallo di tempo considerato. Si comprende che maggiore è il calore che viene immagazzinato dalle strutture, minore è il calore rimanente che entra all'interno dell'edificio. È possibile quindi descrivere il calore scambiato dall'edificio con l'ambiente, nell'arco di un giorno come:

$$Q_{TOT} = KA \cdot (T_{in} - T_{out}(t)) \cdot \Delta t + c_p \cdot m \cdot (T_{str} - T_{out}(t)) \quad [J]$$

dove:

- A : è l'area dell'edificio a cui si riferisce il coefficiente globale di scambio termico K ;
- T_{in} : è la temperatura interna dell'edificio, che è un valore costante durante tutto l'arco della giornata;
- Δt : è il tempo, in secondi di durata del giorno solare;
- c_p : è il calore specifico delle strutture dell'edificio $\left[\frac{J}{kg \cdot K} \right]$;
- m : è la massa totale delle strutture dell'edificio;
- T_{str} : è la temperatura delle strutture dell'edificio;
- $T_{out}(t)$: è il profilo di temperatura esterna in funzione del tempo;

Qualora il calore specifico delle strutture fosse nullo, si nota chiaramente come il calore trasmesso sarebbe solamente funzione della differenza di temperatura tra l'edificio e l'ambiente esterno, tuttavia, essendo la parete non a capacità termica nulla, parte del calore che viene trasmesso a causa della differenza di temperatura $T_{in} - T_{out}(t)$ viene assorbito dalla struttura che incrementa quindi la sua temperatura T_{str} .

Per esplicitare il fenomeno, senza alcuna perdita di generalità, si prenda a riferimento un caso estivo, dove il calore, spinto da una differenza di temperatura negativa $T_{in} - T_{out}(t)$ entrerà all'interno dell'edificio. In base a quanto affermato nel paragrafo precedente, possiamo notare come parte di quel calore venga immagazzinato dalla struttura e non raggiungerà quindi l'ambiente interno. L'assorbimento di calore da parte della struttura incrementerà la temperatura della struttura stessa, diminuendo quindi l'effetto di inerzia termica a mano a mano che la temperatura T_{str} aumenta. Si comprende come, se l'assorbimento di calore all'interno della struttura fosse di natura latente e non sensibile, lo svantaggio di aumento della temperatura delle strutture non si verificherebbe. Questo fenomeno non è ovviamente attuabile con i materiali da costruzione tradizionali, ma richiede l'integrazione, all'interno degli involucri dell'edificio di materiali a cambiamento di fase altresì detti, utilizzando la denominazione inglese *phase change materials* (PCM).

Nel corso degli ultimi anni, infatti, è stata largamente studiata l'integrazione di questi sistemi di accumulo termico latente negli edifici tramite l'impiego di materiali con cambiamento di fase (PCM). [2]

Le possibili soluzioni costruttive che attuino l'integrazione tra materiali tradizionali e PCM sono svariate tuttavia, negli ultimi anni, hanno trovato larga applicazione i sistemi di raffrescamento passivi (*freecooling*), ovvero tutte quelle modalità di raffrescamento dell'edificio che non richiedano impiego di energia da parte dell'impianto meccanico e, per estensione, anche quelli che impieghino delle pompe o delle ventole al solo scopo di incrementare l'effetto desiderato.

I PCM, per l'applicazione appena descritta, sono considerati come materiali designati: l'assorbimento e la cessione di calore avvengono a temperatura costante e questo risulta essere un grande vantaggio in quanto permette differenze di temperatura vantaggiose per gli scambi termici e un accumulo energetico a temperatura costante. Il principio del *freecooling* è quello di solidificare il materiale durante le ore notturne e liquefarlo durante il giorno, assorbendo in questo modo calore dagli ambienti climatizzati, aumentando virtualmente l'inerzia dell'edificio, che mostra una risposta più lenta alla variazione delle condizioni di temperatura esterna. Un'applicazione di questo tipo richiede un'escursione termica giornaliera di almeno 12-15°C per un funzionamento efficiente, tuttavia, dove applicabile, essa rappresenta un ottimo sistema per ridurre in modo significativo la richiesta energetica dell'edificio. Relativamente a questo campo di applicazione, il PCM utilizzato è stato paraffina per il 67% dei casi: questi idrocarburi, infatti, non generano fenomeni di corrosione con i materiali dei recipienti di contenimento e presentano una stabilità a lungo termine molto elevata. [3]

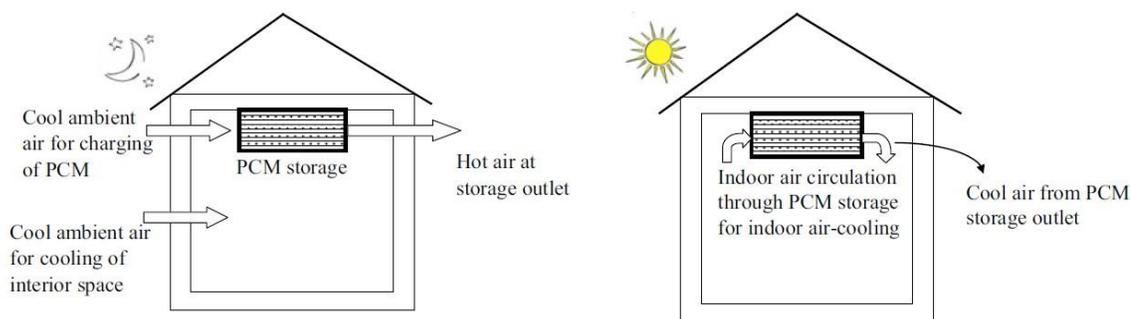


Figura 2 Principio di Funzionamento del Freecooling [3]

Altri metodi di efficientamento degli edifici

Un'altra strada percorribile per il raggiungimento degli obiettivi di riduzione della domanda di energia finale degli edifici è l'efficientamento energetico degli impianti meccanici che li servono. Gli interventi di ammodernamento tecnologico delle apparecchiature, rimangono una condizione necessaria, ma non sufficiente in questo senso: l'acqua, fluido operativo utilizzato nella quasi totalità delle applicazioni residenziali e commerciali, infatti, scambia calore con gli ambienti solamente con processi sensibili. Il basso costo e le ottime capacità di scambio termico fanno dell'acqua un fluido termovettore quasi insostituibile per queste applicazioni, tuttavia, nell'ottica di raggiungere i valori di efficienza previsti negli scenari EUCO, l'interesse del mondo scientifico si è mosso alla ricerca di fluidi termovettori innovativi da impiegare all'interno degli impianti meccanici che servono gli edifici attuali.

Visto il grande effetto positivo che i materiali a cambiamento di fase, integrati negli edifici, hanno dimostrato, si è quindi pensato di cambiare la natura del fluido termovettore in uso negli impianti con un sostituto che utilizzasse meccanismi di calore latente. A questo proposito è necessario specificare, prima di proseguire con la trattazione, che tutte le modifiche alla natura del fluido non possono richiedere alterazioni sostanziali alla struttura degli impianti meccanici degli edifici in

quanto essi sono parte degli edifici stessi e i benefici economici ottenuti dall'incremento di efficienza per l'introduzione del nuovo fluido termovettore sarebbero annullati dai costi di modifica all'impiantistica dell'edificio.

Essendo la linea guida quella dello sfruttamento degli scambi termici di natura latente, risulta chiaro come sia necessario che il fluido termovettore si debba mantenere liquido, e quindi pompabile, anche quando il PCM all'interno di esso è in fase solida. Queste esigenze contrastanti riescono ad essere conciliate tramite l'utilizzo di emulsioni: in questi fluidi, infatti, si ha una fase continua, in questo caso acqua, e una fase dispersa, il PCM. Si comprende come, essendo l'acqua sempre liquida durante i processi di solidificazione e liquefazione del PCM, poiché questo fonde a temperature ben inferiori ai 100°C, le esigenze di pompabilità del fluido siano soddisfatte e, al contempo, si è in grado di sfruttare il calore latente messo a disposizione dal materiale a cambiamento di fase.

1.2 Nano – Emulsioni Incapsulate

1.2.1 Morfologia delle emulsioni incapsulate

Con il termine emulsione si intende una dispersione di un liquido sotto forma di minutissime particelle, in seno ad un altro liquido nel quale rimangono completamente insolubili, essa risulta quindi composta da due parti distinte: la fase dispersa e la fase continua. I materiali che compongono le due fasi sono insolubili l'uno nell'altro, questa caratteristica rende le emulsioni composti termodinamicamente instabili poiché queste tenderanno, per natura, a raggiungere l'equilibrio agglomerando la fase dispersa in particelle sempre più grandi fino alla completa separazione dei due composti dopo un determinato periodo di tempo. L'instabilità delle emulsioni le rende inadatte all'applicazione come fluido termovettore, per questo motivo si sono sviluppate delle tipologie di emulsioni dette incapsulate le quali presentano uno strato protettivo che, separando la fase dispersa dalla fase continua, impedisce alle particelle di agglomerarsi, garantendo la stabilità della miscela nel lungo periodo.

Le emulsioni incapsulate con materiali a cambiamento di fase, *Encapsulated Phase Change Material Emulsions* (EPCMEs), presentano acqua come fase continua e PCM come fase dispersa; il guscio protettivo della fase dispersa, anche detto surfattante, è un polimero che può essere di diversa natura, in funzione del PCM.

La geometria della fase dispersa può assumere conformazioni casuali, come viene mostrato in Figura 3: vi possono essere particelle di forma irregolare o regolare, come strutture tubolari, sferiche od ovali. All'interno del medesimo guscio di surfattante vi può essere un'unica particella di PCM (*mononuclear*) oppure ve ne possono essere presenti un numero maggiore (*polynuclear*). Il guscio protettivo inoltre può essere singolo o multiplo, in funzione delle esigenze di stabilità richieste dall'applicazione per cui l'emulsione incapsulata è destinata.[4]

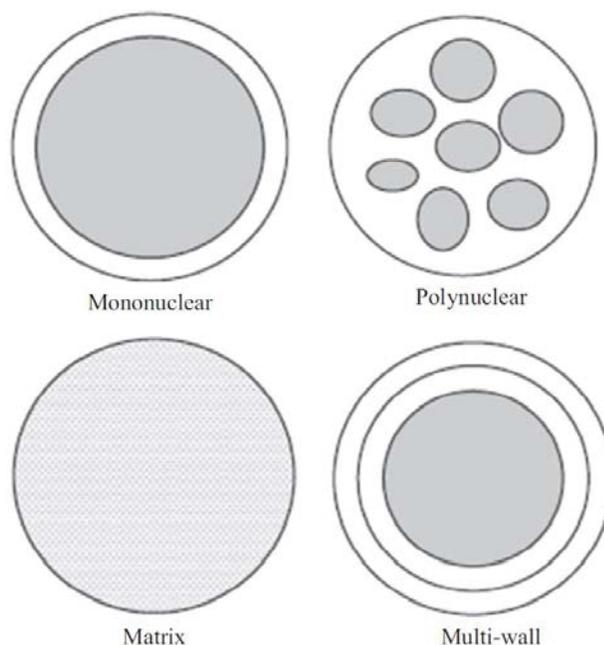


Figura 3 Morfologia delle emulsioni incapsulate [4]

1.2.2 Classificazione delle emulsioni incapsulate

A causa delle diverse configurazioni morfologiche che presentano le particelle nelle emulsioni incapsulate, per la classificazione di queste miscele viene utilizzato il diametro medio delle particelle della fase dispersa. Si possono quindi identificare tre grandi categorie di emulsioni incapsulate:

- macro-PCM: particelle della fase dispersa che eccedono il millimetro;
- micro-PCM: particelle della fase dispersa tra 1 e 1000 μm ;
- nano-PCM: particelle della fase dispersa tra 1 e 1000 nm.

Si è visto come la stabilità delle emulsioni incapsulate sia funzione del diametro medio delle particelle che le compongono, per questo motivo, nel corso degli anni si è cercato di sviluppare nuove emulsioni con diametri medi minori. Dopo oltre 50 anni di sviluppo si è riusciti a raggiungere la maturità tecnologica nella produzione delle micro-emulsioni incapsulate le quali, tuttavia, non hanno mostrato sufficiente stabilità per le applicazioni come fluidi termovettori. Gli sforzi di taglio che si generano durante i processi di pompaggio, infatti, alterano irreversibilmente la miscela, agglomerando la fase dispersa. Le ragioni di questo comportamento sono da ricercarsi nella non sufficiente capacità del surfattante di resistere agli stress meccanici imposti dagli organi di pompaggio all'interno dell'impianto.

È stato dimostrato che, come la stabilità nel lungo periodo, la resistenza delle emulsioni incapsulate ai processi di pompaggio aumenta al diminuire del diametro medio delle particelle; la ricerca scientifica in questo campo si è quindi indirizzata verso lo sviluppo di nano – emulsioni incapsulate le quali, oltre a presentare stabilità sul lungo periodo, possano resistere agli sforzi di taglio che si generano all'interno degli impianti degli edifici.

In questo elaborato verrà trattata una particolare tipologia di nano – emulsione per valutarne le caratteristiche termofisiche e le proprietà di scambio termico, documentando al contempo la resistenza agli sforzi di taglio. [4]

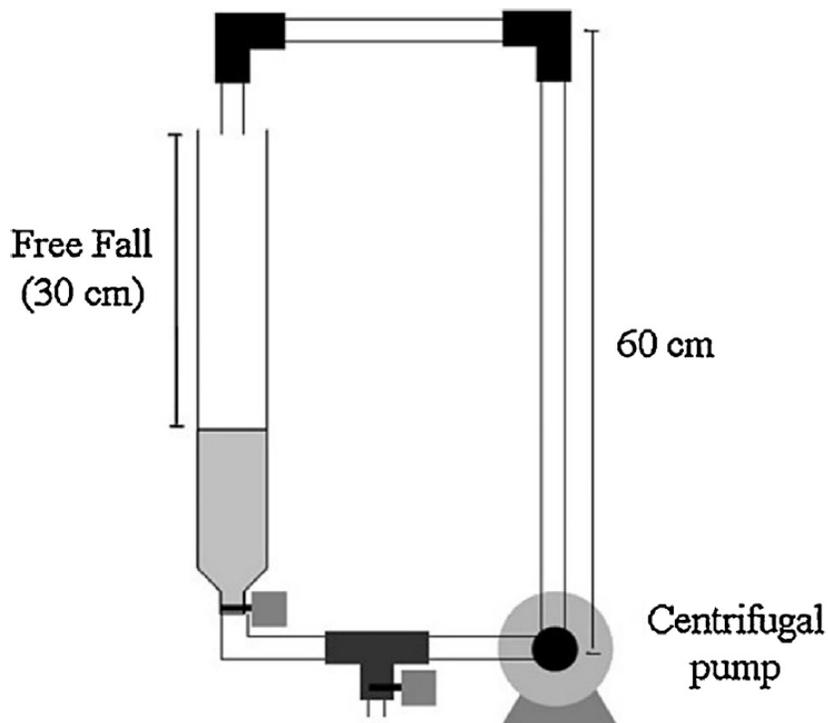


Figura 4 Layout impianto per il test di resistenza ai processi di pompaggio [4]

1.3 Problematicità delle nano – EPCME

Le nano – emulsioni sono sospensioni termodinamicamente instabili e quindi soggette a fenomeni di degenerazione che le spingono a raggiungere la separazione tra le fasi. La stabilità di questi composti, non essendo una proprietà intrinseca, viene di seguito definita tramite una definizione operativa. Si è scelto quindi di considerare una EPCME stabile se, per tutte le condizioni operative, in essa non avvengano processi di accrescimento delle particelle in modo distinto e non appaia separazione di fase. Le condizioni operative sono sia di tipo meccanico, sforzi di taglio dovuti ai processi di pompaggio, sia di tipo termico, in quanto la stabilità deve mantenersi tale attraverso i processi di cambiamento di fase.

Dallo studio della letteratura si possono identificare i seguenti processi di degradazione delle emulsioni che vengono presentati in modo dettagliato nei paragrafi successivi.

1.3.1 Fenomeni di Degradazione delle nano - EPCME

Creaming

È un fenomeno in cui si ha la formazione di uno strato a maggiore concentrazione nella parte superiore del campione per effetto della gravità, come mostrato da Figura 5. La densità del PCM, in questo caso paraffina, varia dal 80% al 90% rispetto a quello dell'acqua, in funzione che sia in fase liquida o in fase solida, rispettivamente. Si comprende quindi come la differenza di densità non sia trascurabile e che i fenomeni di attrazione gravitazionale, proporzionali alla densità del composto, siano da tenere in considerazione.

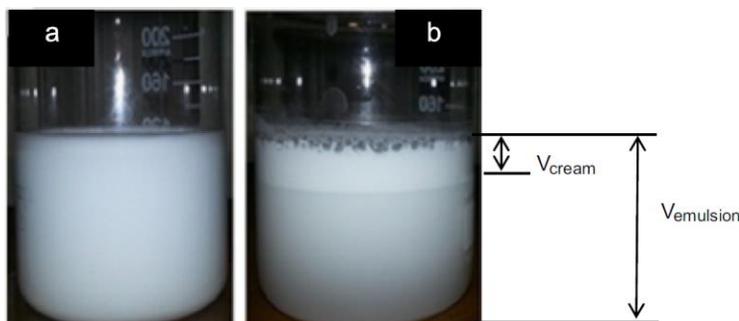


Figura 5 Fenomeno di creaming rilevato dopo un giorno [5]

Flocculation

È un particolare tipo di fenomeno che avviene quando due gocce si incollano le une alle altre a formare un aggregato e la condizione per la quale questo fenomeno avvenga è la ravvicinata distanza che incrementa l'energia di interazione tra le particelle. Gli aggregati che si vengono a formare tramite questo processo possono essere compatti oppure avere una struttura espansa di tipo gelificato. Come mostrato in Figura 6, le particelle che compongono l'aggregato sono comunque sempre divise da uno strato sottile della fase continua e non vi è continuità di fase tra una particella e l'altra a causa di questo fenomeno. Il fenomeno di *flocculation* può essere debole, e quindi reversibile, oppure forte e quindi irreversibile. Questa degenerazione dell'emulsione

incrementa la possibilità di formazione di *creaming*, visto che forma grandi agglomerati e si è notato come questo sia spesso un prerequisito per l'innesco del fenomeno di coalescenza. [6]

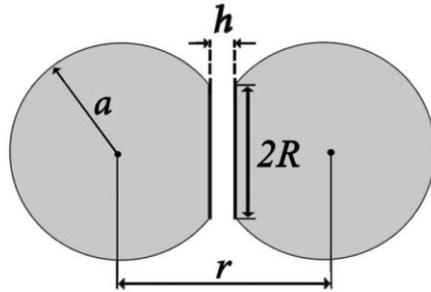


Figura 6 Fenomeno di flocculation [6]

Coalescence

È un fenomeno nel quale si ha l'unione di due o più particelle a formarne una più grande. Le particelle di fase dispersa, essendo composti organici, sono idrofobe e presentano quindi poca o nulla affinità con l'acqua, ma grande affinità tra loro stesse. Si comprende quindi come, nel caso in cui due particelle si trovino a distanza sufficientemente ravvicinata, l'affinità tra le molecole di PCM faccia sì che queste si uniscano le une alle altre. Questo fenomeno porta ad un effetto particolarmente deleterio sulla natura dell'emulsione in quanto incrementa il diametro medio delle particelle nella dispersione, eliminando tutti i vantaggi chimico – fisici di stabilità nel lungo periodo e di resistenza agli sforzi di taglio che sono stati analizzati in 1.3.

Inversione delle fasi

È un fenomeno nel quale si ha la fase dispersa che diventa la fase continua e viceversa. L'emulsione perderà quindi tutte le proprie caratteristiche elencate finora nei capitoli precedenti in quanto il PCM non risulta più confinato all'interno del surfattante, ma svolge il ruolo di isolare le molecole d'acqua le une dalle altre. Questo fenomeno può essere innescato da diversi fattori chimico – fisici come il superamento della quota massima di fase dispersa all'interno dell'emulsione o l'introduzione di composti chimici possano alterare in modo irreversibile i legami prima presenti tra le due fasi. Si può notare qualitativamente come questo fenomeno cambi l'aspetto dell'emulsione, in Figura 7, a destra vediamo l'emulsione prima dell'inversione delle fasi, mentre a sinistra l'emulsione con le fasi invertite.



Figura 7 Effetto dell'inversione delle fasi [5]

Ostwald Ripening

È un fenomeno di diffusione molecolare del PCM dalle particelle più piccole alle particelle più grandi. Questo processo è mosso dalla differenza di potenziale chimico, altresì detta del potenziale di Gibbs. Si comprende come questo meccanismo degenerativo porti a conseguenze particolarmente gravi in quanto incrementa il diametro medio delle particelle della fase dispersa compromettendo la stabilità dell'emulsione stessa.

Si è visto come, sebbene nella maggior parte dei casi, la degradazione dell'emulsione sia causata dalla coalescenza, è opportuno considerare tuttavia anche quelle che sono le condizioni che portano alla formazione di questo fenomeno. La coalescenza, infatti, per avvenire necessita di prossimità tra le particelle di fase dispersa e quindi è opportuno precisare che, sebbene i fenomeni di *creaming* e *flocculation* non cambino la distribuzione della dimensione delle particelle, non procurano alcuna alterazione alla natura nanometrica dell'emulsione, essi rappresentano comunque dei presupposti importanti per la generazione del fenomeno di coalescenza. In quanto essa, per avvenire, richiede prossimità tra le particelle. Risulta infatti fondamentale, nello studio e nella trattazione di queste nuove nano-emulsioni incapsulate, non solo la gestione dei fenomeni di degradazione principali, ma al contempo la prevenzione di tutti quei processi minori che possano fornire le condizioni per le quali si possano innescare i processi di degradazione macroscopica come la coalescenza e la successiva completa separazione delle fasi, come mostrato in Figura 8. [7]

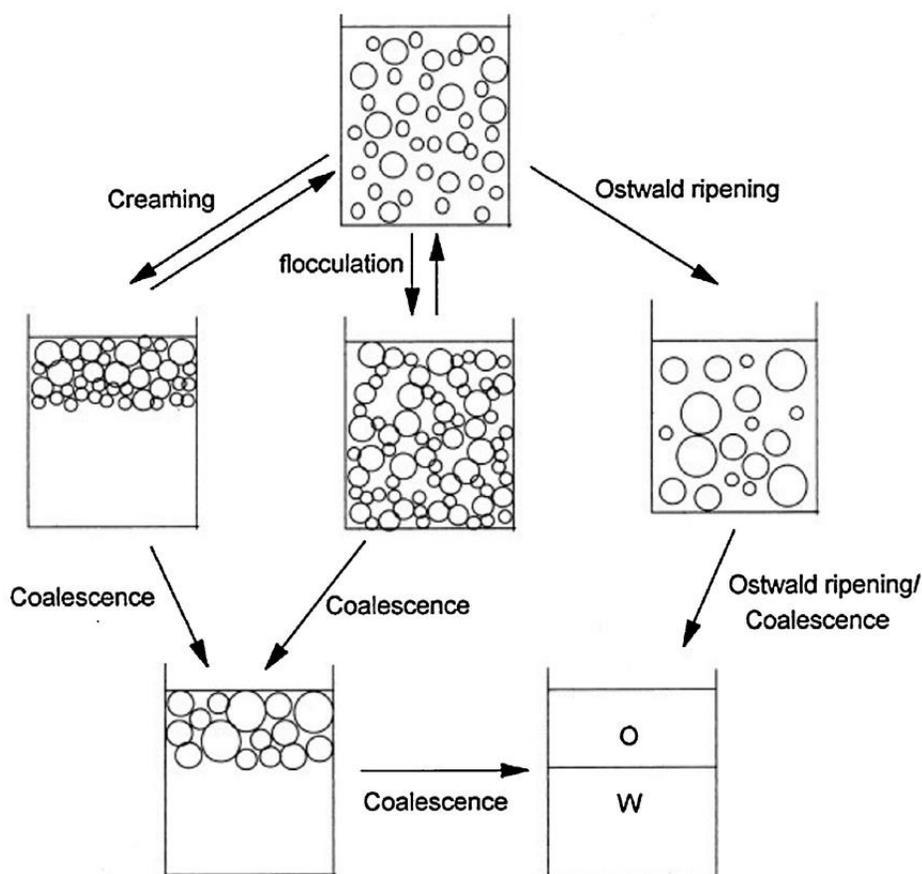


Figura 8 Fenomeni di degradazione delle emulsioni [7]

1.3.2 Il ruolo del surfattante

La stabilità è fortemente legata al surfattante: esso forma uno strato intorno al PCM il quale deve essere sufficientemente resistente da poter vincere le forze che spingono l'emulsione al processo di *creaming*. Il surfattante è un elemento da scegliere in modo accurato se si vuole produrre una emulsione con dimensioni nanometriche: ogni surfattante, infatti, presenta delle caratteristiche peculiari che risultano compatibili solo con alcuni materiali a cambiamento di fase. [7]

In questo paragrafo si analizzerà solamente il ruolo del surfattante come stabilizzante delle emulsioni, mentre si rimanda al capitolo successivo per la trattazione della composizione chimica e dei legami che queste molecole instaurano con la fase continua e la fase dispersa.

Il surfattante e la morfologia dell'emulsione

Il surfattante influenza il diametro medio delle particelle della fase dispersa e quindi, secondo quanto detto sopra, anche la stabilità nel lungo periodo dell'emulsione. In Figura 9, a titolo di esempio, è proposta la medesima emulsione esadecano / acqua sintetizzata con differenti surfattanti: SDS, Tween 20 e Tween 80. Si può notare qualitativamente come la dimensione delle particelle nell'emulsione con SDS sia inferiore alle altre che sono state invece trattate con surfattanti di altra natura.

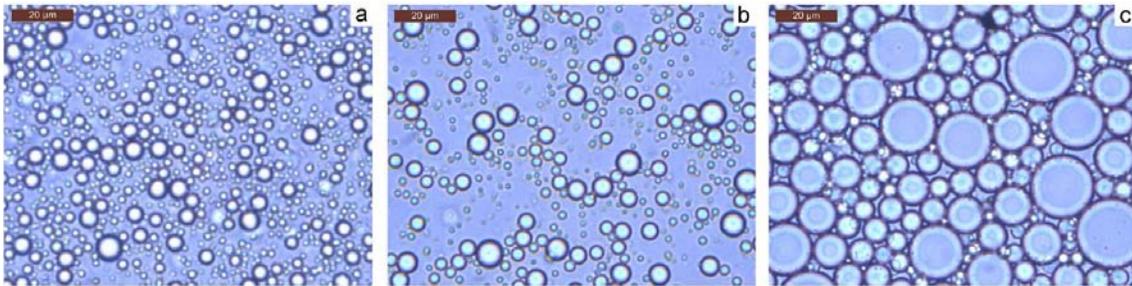


Figura 9 Morfologia di emulsioni PCM/acqua con diversi surfattanti. a) SDS, b) Tween 20, c) Tween 80 [8]

Il surfattante e la stabilità operativa dell'emulsione

Oltre alla relazione morfologia – surfattante è inoltre importante considerare anche il ruolo che svolgono i surfattanti nella stabilità dell'emulsione sia dal punto di vista fisico, ovvero stabilità nel lungo periodo ai fenomeni di innesco della coalescenza elencati sopra, sia dal punto di vista termico, ovvero la capacità dell'emulsione di rimanere integra dopo una serie di processi di fusione e solidificazione.

È possibile notare in Figura 10 come la medesima emulsione esadecano in acqua presenti fenomeni di *creaming* di entità diversa in funzione della tipologia di surfattante impiegata nella sua sintesi. Dalle foto proposte in figura è possibile vedere come, nel lungo periodo si abbia completa separazione delle fasi sia con l'impiego di Tween 20 che Tween 80, mentre con l'utilizzo di SDS, sebbene l'emulsione presenti uno spiccato fenomeno di *creaming*, la completa separazione delle fasi non avvenga.

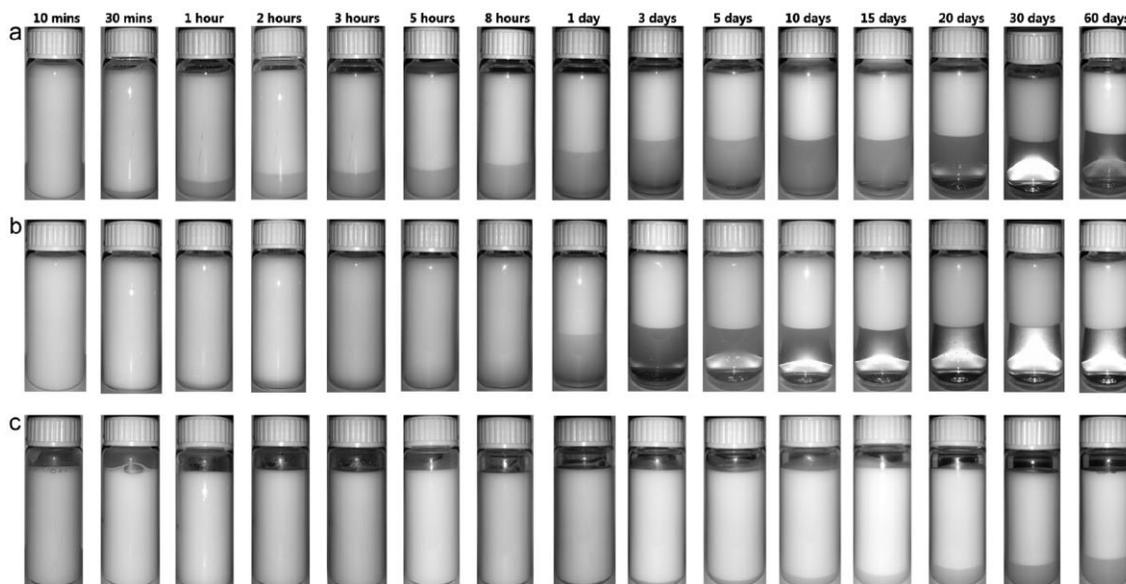


Figura 10 Fotografie delle emulsioni dopo un determinato periodo di tempo a) Tween 20, b) Tween 80, c) SDS [8]

Quando la medesima emulsione viene sottoposta ad una serie di processi di fusione e solidificazione, tuttavia, si possono notare comportamenti diversi rispetto a quelli osservati durante la prova di stabilità nel lungo periodo analizzata nel paragrafo precedente. Si vede come, dopo la medesima serie di stress termici, il campione con all'interno il surfattante SDS non si mostri come il più performante dei tre, come invece accadeva per la stabilità analizzata nel paragrafo precedente. In questo caso le migliori performance vengono raggiunte con l'impiego di Tween 20: si può apprezzare come il campione *a* in Figura 11 mantenga una certa stabilità alla fine del periodo di test, mentre le altre emulsioni sintetizzate con altri surfattanti mostrino invece una separazione delle fasi molto evidente. [8]

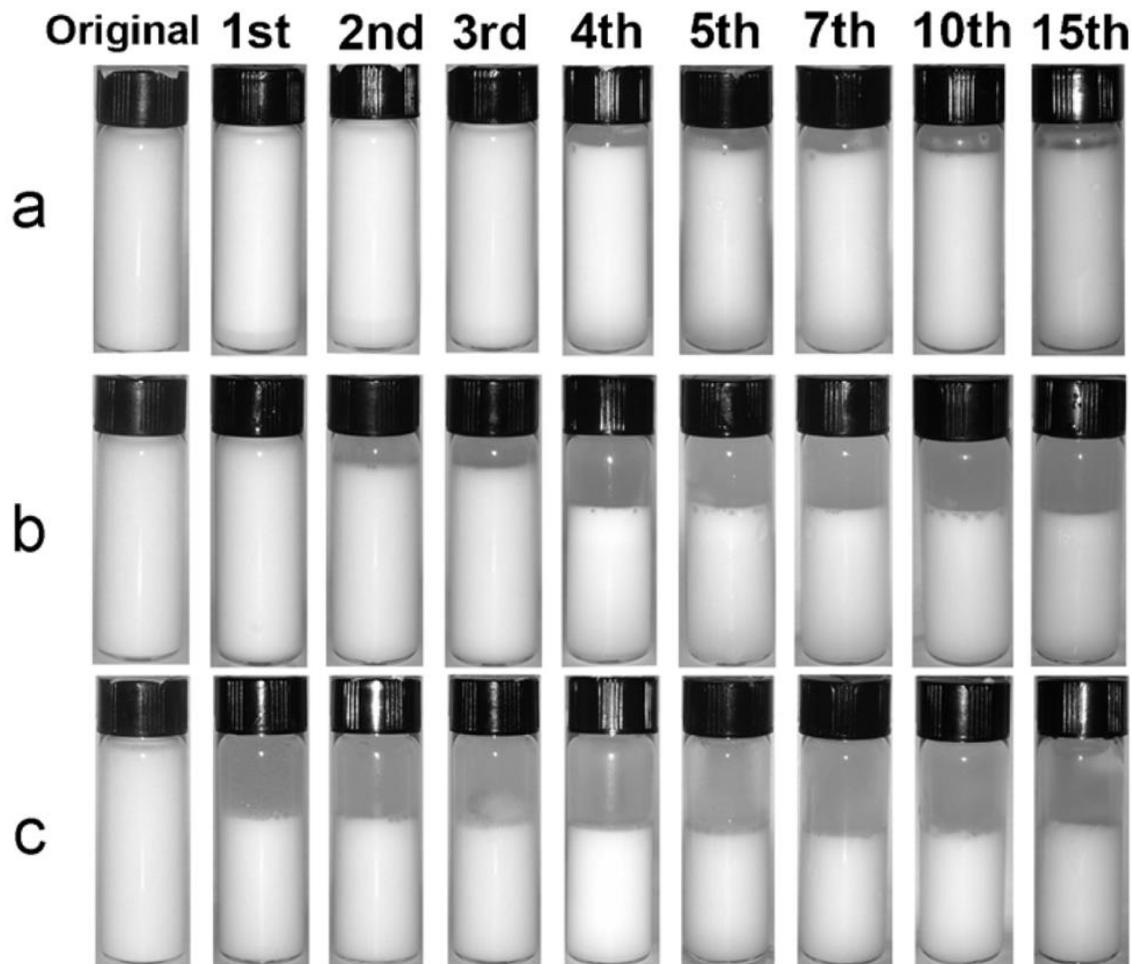


Figura 11 Foto dell'emulsione dopo un differente numero di cicli di cambiamento di fase a) Tween 20, b) Tween 80, c) SDS [8]

1.3.3 Sottoraffreddamento

Il sottoraffreddamento è un fenomeno termodinamico che abbassa la temperatura di cristallizzazione di una sostanza al di sotto del punto di fusione. L'insorgenza di questo fenomeno permette di trovare la materia allo stato liquido sebbene la temperatura sia inferiore al punto di fusione. Quantitativamente si definisce il grado di sottoraffreddamento come la differenza tra la temperatura di fusione e la temperatura di solidificazione. Dal punto di vista operativo questo fenomeno provoca un rilascio di calore latente ad una temperatura più bassa di quella di cristallizzazione o, più in generale, in un intervallo più ampio di temperature.

Si può capire come un grande sottoraffreddamento non sia un effetto desiderato nelle applicazioni che sfruttano il calore latente di cambiamento di fase in quanto esso provoca un allargamento della temperatura operativa del sistema, andando a deteriorare il vantaggio principale del PCM, ovvero quello di rilasciare ed assorbire calore ad una temperatura costante.[7]

Il fenomeno

È importante sottolineare che questo fenomeno può presentarsi nella PCME sebbene il PCM grezzo non presenti alcun tipo di sottoraffreddamento: questo comportamento è dovuto alla geometria che passa da macroscopica nel *bulk material* a nanoscopica nell'emulsione.

Alcuni ricercatori propongono di utilizzare la Teoria della Nucleazione per giustificare analiticamente questo fenomeno: essa descrive la formazione delle prime piccole particelle di solido della nuova fase in seno al liquido nei primi stadi del cambiamento di fase.

Quando la temperatura del liquido viene abbassata sotto il punto di fusione vi sarà la formazione spontanea di fase solida con conseguente rilascio di energia e formazione di una particella solida di raggio r confinata all'interno del liquido il quale, possedendo una propria tensione superficiale, si oppone all'accrescimento della particella solida. Per incrementare la sua dimensione essa deve vincere le forze di tensione superficiale del liquido e questo processo richiede energia: l'energia a disposizione localmente è il calore latente rilasciato dalla cristallizzazione che risulta essere proporzionale alla dimensione del cristallo appena formatosi. Si può comprendere come, nel caso in cui la nuova particella sia troppo piccola, il calore latente rilasciato non sia sufficiente a vincere le forze di tensione superficiale e l'accrescimento della fase solida, quindi, non può avvenire. Viceversa, se le dimensioni sono tali da rilasciare energia sufficiente per vincere le forze tensionali, l'accrescimento avverrà con continuità e si avrà solidificazione della materia. [7] [Appendice 1]

Il fenomeno del sottoraffreddamento, nella maggior parte dei casi, è particolarmente ingente e di conseguenza non può essere trascurato, inoltre, esso si mostra in tutte le emulsioni con paraffine indipendentemente dalla natura di queste. Per poter apprezzare meglio questo tipo di meccanismo sono proposti, in Figura 12, i profili di riscaldamento e di raffreddamento di una emulsione con esadecano in acqua, la paraffina utilizzata ha una temperatura di fusione di 18 °C. I grafici riportati vedono in ascissa la temperatura dell'emulsione, mentre in ordinata il flusso termico asportato dalla emulsione stessa: quando il PCM nell'emulsione subisce un cambiamento di fase vi sarà una grande variazione di flusso termico fornito (o asportato) con piccola variazione della temperatura dell'emulsione, sono infatti apprezzabili i picchi di fusione e di solidificazione.

Nel caso di una emulsione non addizionata con agente nucleante (*nucleating agent NA*) è possibile notare come la temperatura di fusione sia solamente leggermente superiore a quella dell'esadecano, mentre guardando i profili di raffreddamento si nota come la cristallizzazione del PCM avvenga solamente quando la temperatura dell'emulsione raggiunge circa 2°C: questa particolare emulsione presenta quindi un sottoraffreddamento di circa 15°C.

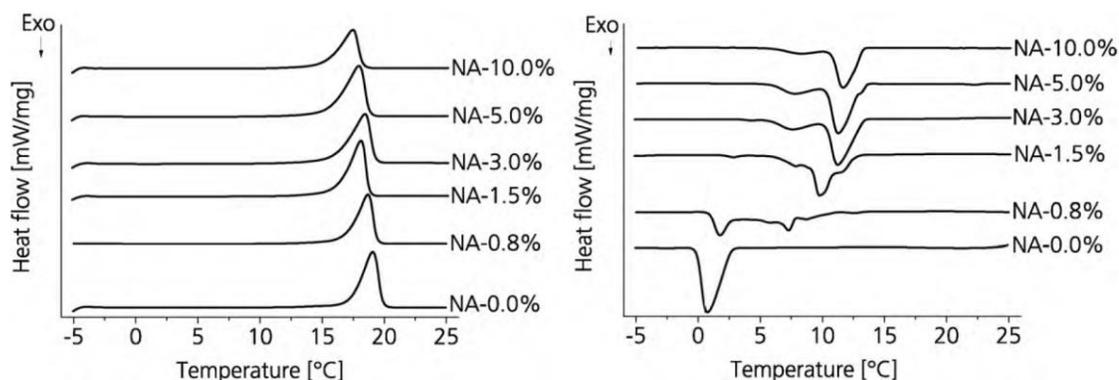


Figura 12 Profili di riscaldamento (sinistra) e raffreddamento (destra) di emulsioni esadecano in acqua [8]

Gli agenti nucleanti

Una soluzione al problema del sottoraffreddamento è stata trovata negli agenti nucleanti, ovvero sostanze con tensione superficiale particolarmente bassa che vengono aggiunti al liquido per facilitare la nucleazione: esse possono essere impurità o superfici con cui il liquido entra in contatto che, agendo come catalizzatori della reazione, creano localmente le condizioni necessarie per iniziare la nucleazione. [7]

In Figura 12 è possibile notare anche l'effetto che gli agenti nucleanti hanno sul sottoraffreddamento, appare infatti nei grafici, come parametro, la percentuale in massa relativa al solo PCM dell'agente nucleante addizionato alla emulsione. L'effetto dell'agente nucleante è proporzionale alla sua concentrazione all'interno dell'emulsione, la temperatura di cristallizzazione, infatti, aumenta all'aumentare della percentuale in massa di NA.

Dal medesimo studio è stata poi riscontrata l'esistenza di una minima percentuale (0.6% wt) di agente nucleante al di sotto della quale il fenomeno del sottoraffreddamento risulta invariato. [8]

1.4 Componenti delle nano emulsioni

1.4.1 PCM

Gli accumuli termici possono essere di tre tipologie, in funzione del processo con il quale viene immagazzinata l'energia: sensibile, latente e chimico. In questo paragrafo verrà analizzata solamente la categoria degli accumuli latenti che si dividono, in funzione del cambiamento di fase in: gas – liquido, solido – gas, solido – solido e solido – liquido. I PCM che possono essere utilizzati in quest'ultimo ambito, di interesse per questo elaborato di tesi, possono essere composti chimici inorganici od organici; all'interno della prima categoria si ritrovano le ben note miscele di sali impiegate nelle applicazioni solari a concentrazione, mentre nella seconda categoria è possibile differenziare ulteriormente questi materiali tra acidi grassi e paraffine. Gli acidi grassi non trovano particolare interesse nelle applicazioni per cui questo elaborato è scritto in quanto non presentano elevata stabilità nel lungo periodo al contrario delle paraffine che sono invece considerate come materiali designati in quanto esse non presentano corrosività verso la maggior parte dei materiali con cui sono costruiti gli impianti e possiedono una elevata stabilità chimica.

Le paraffine sono una miscela di alcani, ovvero idrocarburi aventi formula bruta C_nH_{2n+2} . Dalla letteratura si evince come la ricerca nel campo delle paraffine come PCM si sia sempre dedicata alle paraffine pure e solo marginalmente a quelle commerciali, le paraffine commercialmente disponibili, infatti, non possiedono un grado di purezza tale da poter essere considerate come sostanze pure e la modellazione delle loro proprietà termofisiche risulta più difficoltosa e meno precisa. [9]

Le paraffine pure presentano tuttavia dei costi di produzione eccessivamente elevati e risultano quindi difficilmente impiegabili per applicazioni pratiche. Per evitare questo problema in questo elaborato di tesi si è deciso di impiegare, come materiale a cambiamento di fase, una miscela di paraffine commerciali denominata RT 55[16].

La decisione di impiegare il solo criterio economico quale vincolo nella scelta del materiale è giustificata dal fatto che, nel settore del riscaldamento e raffreddamento degli edifici nel quale questo lavoro si inserisce, sono solitamente richieste grandi quantità di fluido termovettore a basso

costo e non è quasi mai possibile una minimizzazione dei volumi richiesti in quanto l'estensione degli impianti termici è strettamente vincolata alle dimensioni dell'edificio stesso. [7] [10]

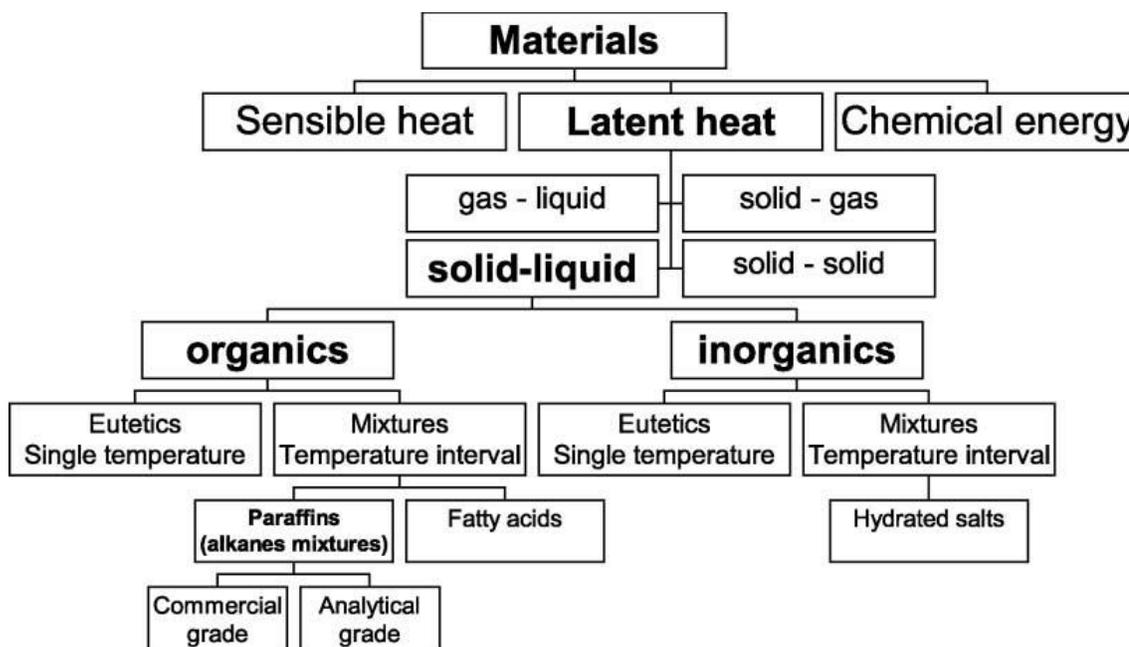


Figura 13 Classificazione dei PCM [9]

1.4.2 Surfattante

Generalità e ruolo del surfattante

I surfattanti, generalmente composti organici, sono molecole anfifiliche ovvero possiedono una parte polare (detta anche testa idrofila) e una apolare (detta coda idrofoba). Come mostrato in Figura 14, grazie alla sua struttura, quando immerso in un'emulsione olio in acqua esso si deposita sulle particelle organiche per affinità creando intorno a queste uno strato che le separa dalla soluzione acquosa circostante, mentre l'acqua diffonde sulla superficie esposta della fase dispersa, ovvero sulle teste polari. L'emulsione risulta quindi stabilizzata poiché con la copertura esterna delle particelle di fase dispersa da parte del surfattante, viene impedito alle molecole di formare aggregati tra loro e quindi generare i processi di degradazione delle emulsioni di cui si è parlato precedentemente. Da un punto di vista fisico, l'azione del surfattante provoca una riduzione della tensione superficiale tra fase continua e fase dispersa, riducendo di conseguenza i fenomeni di instabilità termodinamica che muovono i processi di degradazione dell'emulsione. [11]

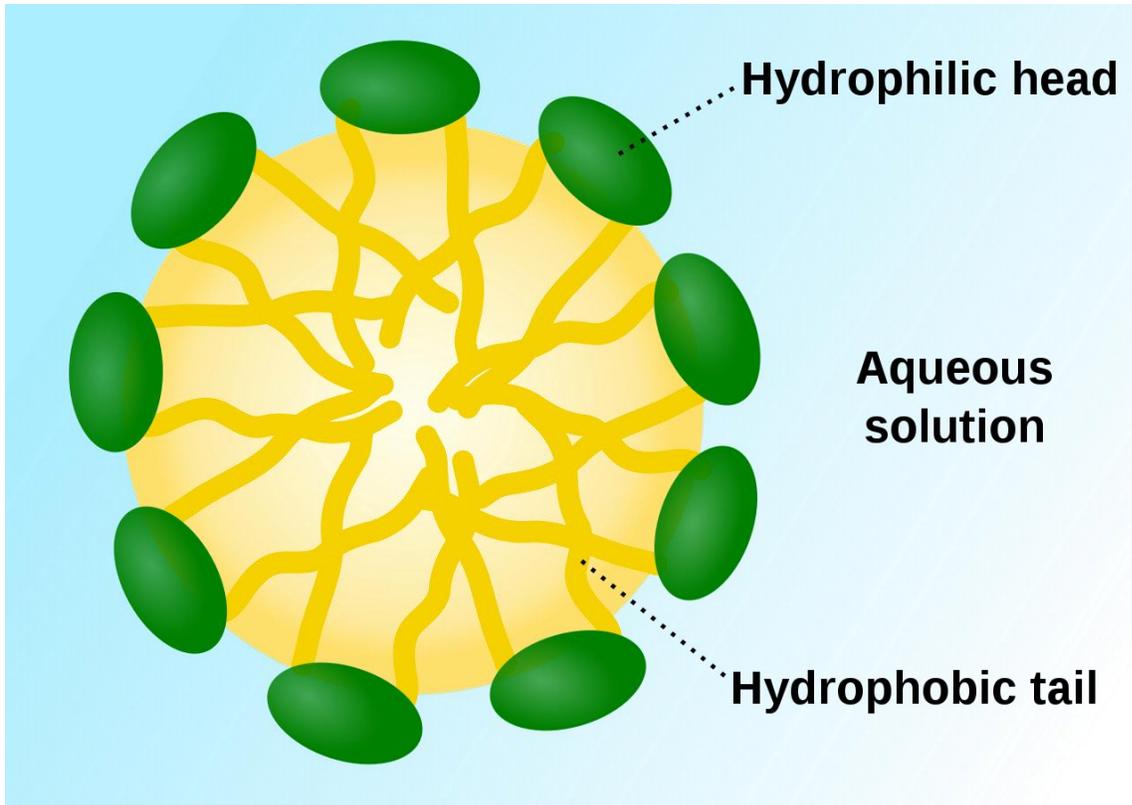


Figura 14 Molecole di surfattante in soluzione acquosa [12]

Tipologie di surfattante per nano – EPCME

I surfattanti hanno innumerevoli altre applicazioni industriali, anche se sono spesso univocamente collegati alla categoria dei detersivi. Nel campo delle nano emulsioni incapsulate fino ad ora sono stati utilizzati diversi surfattanti, in quanto si è notato come lo stesso PCM si comporti in maniera diversa in funzione del surfattante con il quale l'emulsione viene addizionata. In Figura 15 si riporta un elenco di alcuni metodi di preparazione di nano – EPCME in cui sono elencati le tipologie di surfattante utilizzate. È possibile notare come, sebbene tutti i PCM utilizzati siano paraffine pure o miscele di paraffine, come la serie commerciale RT, siano stati impiegati una grande diversità di surfattanti diversi.

La percentuale di surfattante da inserire nella nano – emulsione è, inoltre, un parametro fondamentale in quanto influenza la stabilità del fluido: una scarsità di surfattante non riesce ad impedire il fenomeno della coalescenza tra le molecole, mentre una quantità eccessiva compromette la stabilità dell'emulsione introducendo bolle all'interno del fluido che non sono facili da rimuovere e rappresentano un serio problema quando questo viene convogliato all'interno di tubi. Un modello di previsione della percentuale ottima di surfattante con il quale addizionare l'emulsione non è stato ancora sviluppato e, per la sua determinazione, si procede ancora, per le piccole produzioni di laboratorio destinate alla sperimentazione facendo riferimento ai dati presenti in letteratura e, quando questi non presenti, provando diverse tipologie e concentrazioni di surfattante analizzandone a posteriori gli effetti sulla stabilità dell'emulsione. [7]

Method	PCM	Surfactant
High-pressure homogenizer	RT10	Nonionic surfactant
High-pressure homogenizer	RT10	Brij 52 and Tween 20
High-pressure homogenizer	N-hexadecane	SDS Tween 20 Tween 80
High-pressure homogenizer	N-Octacosane	Tween 20, Tween 80 and Span 20 et al.
High-pressure homogenizer	Paraffin	PVA and PEG – 600
High-pressure homogenizer	OP10E	Span80 and Tween 80 (HLB = 8.9)
High-shear stirrer	RT6 RT10	Tween 60 and Hexadecanol
Ultrasound generator	Mixture of n-alkane	Non-ionic surfactant
Ultrasound generator	Paraffin	SDS
Ultrasound generator	Paraffin	Pluronic P-123
D-phase emulsification	N-hexadecane	Tween 80
	N-octadecane	
D-phase emulsification	N-hexadecane	Span 80 and Tween 80
	N-octadecane	
PIT	N-Tetradecane	Span 60 and Tween 60
EIP	Paraffin	Span 80 and Tween 80

Figura 15 Surfattanti impiegati nella preparazione di nano - EPCME [13]

1.5 Proprietà Termofisiche delle nanoEPCMEs

1.5.1 Densità

La densità di una nano – emulsione è data dalla somma pesata delle densità del PCM e dell’acqua, essa può essere quindi espressa come:

$$\rho_{PCME} = \rho_w Y_w + \rho_{SFT} \cdot Y_{SFT} + \rho_{PCM} Y_{PCM} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$$

- ρ_{PCME} : densità della nano – emulsione;
- ρ_w : densità dell’acqua;
- ρ_{SFT} : densità del surfattante;
- ρ_{PCM} : densità del PCM;
- Y_w : frazione volumica dell’acqua;
- Y_{SFT} : frazione volumica del surfattante;
- Y_{PCM} : frazione volumica del PCM.

Si vuole sottolineare che, sebbene sia stata inserita all’interno della formula per completezza, il contributo alla densità totale del surfattante è praticamente trascurabile in quanto solitamente incide solamente per qualche decimo di punto percentuale.

La densità delle paraffine è inferiore a quella dell’acqua e la densità dell’emulsione risulterà quindi inferiore a quella dell’acqua pura. Nelle emulsioni destinate all’impiego come fluidi termovettori, tuttavia, la percentuale in massa del PCM è mantenuta a valori tra 4 – 10 % per non incrementare eccessivamente la viscosità. Si riporta in Figura 16, a titolo esemplificativo, la variazione della densità dell’emulsione in funzione della percentuale in massa del PCM che in questo specifico caso è una miscela commerciale di paraffine denominata RT 55.

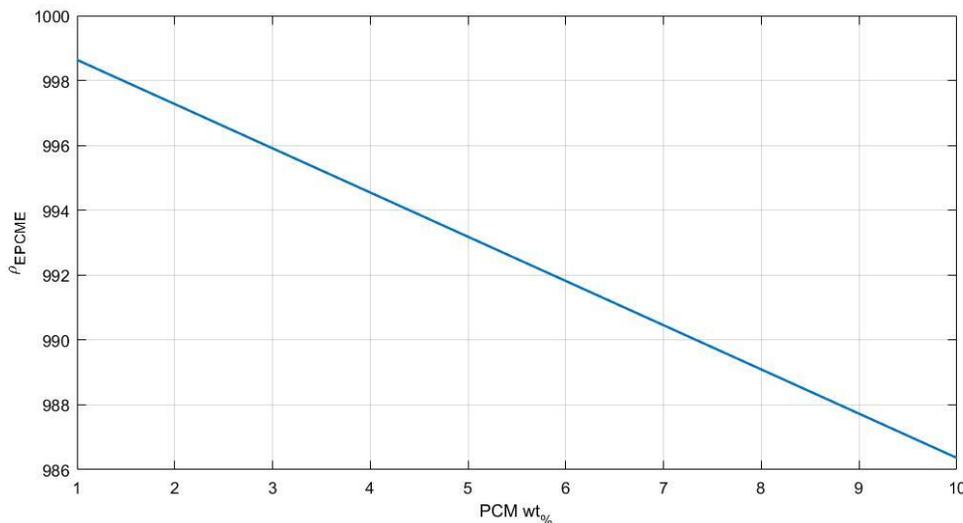


Figura 16 Densità dell'emulsione a 15°C

1.5.2 Conduttività termica

Le nano – emulsioni incapsulate mostrano una conduttività termica maggiore rispetto al PCM organico grezzo. La dimensione, la forma e i componenti della fase dispersa hanno influenza sulla conduttività termica del fluido: emulsioni con particelle più piccole mostrano una conduttività termica maggiore di quelle con diametri maggiori. Sebbene questi aspetti positivi siano presenti, il valore di conduttività è comunque inferiore a quello dell'acqua pura: è necessario quindi aumentare la conduttività termica dell'emulsione per rendere competitivo il fluido; si è visto che, aggiungendo allumina al composto si ottengono i risultati voluti in termini di efficienza di scambio termico, tuttavia la presenza di questo ossido comporta un aumento della viscosità, rendendo il fluido inadatto per essere impiegato come termovettore. [7]

Qualora dati sperimentali non siano presenti in letteratura si è visto come sia possibile stimare la conduttività termica di una nano – emulsione incapsulata con la formula proposta da Maxwell:

$$\lambda_{\text{EPCME}} = \lambda_w \cdot \frac{2\lambda_w + \lambda_{\text{PCM}} + 2Y(\lambda_w - \lambda_{\text{PCM}})}{2\lambda_w + \lambda_{\text{PCM}} - Y(\lambda_{\text{PCM}} - \lambda_w)}$$

dove:

- λ_{EPCME} : è la conduttività termica dell'emulsione;
- λ_w : è la conduttività termica dell'acqua;
- λ_{PCM} : è la conduttività termica del materiale a cambiamento di fase;
- Y: frazione volumetrica del PCM all'interno dell'emulsione.

Applicando l'equazione di Maxwell e prendendo come riferimento la paraffina commerciale RT 55, vediamo come in Figura 17 la conduttività termica della emulsione risultante decresca all'aumentare della quantità di PCM all'interno del composto. Per una maggior coerenza con il grafico precedente relativo alla densità, si è scelto di utilizzare come ascissa la percentuale massica di PCM anziché la frazione volumetrica. [13]

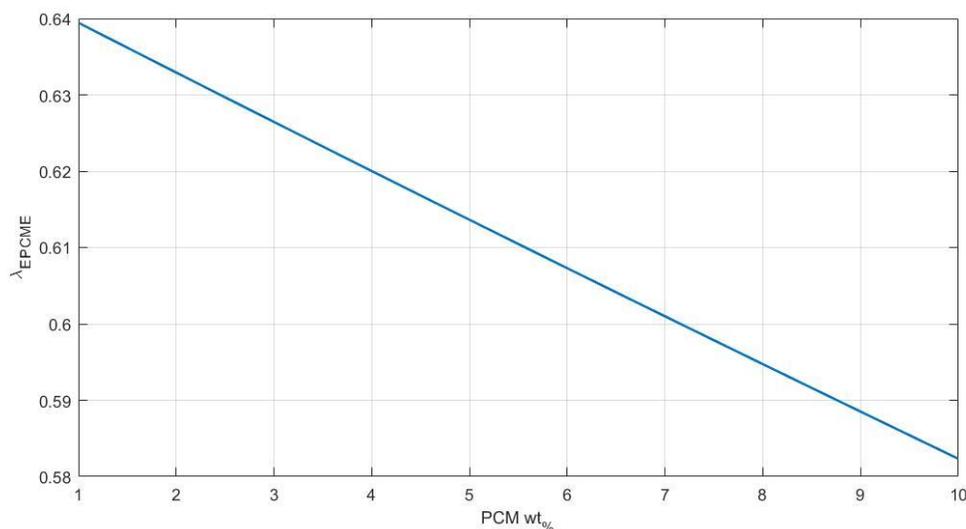


Figura 17 Conduttività termica dell'emulsione a 15°C

1.5.3 Capacità termica

Una emulsione può accumulare calore anche in forma sensibile, la definizione di capacità termica per questo deve tenere conto di:

- calore latente del PCM;
- calore specifico del PCM;
- calore specifico dell'acqua.

La capacità termica totale Δh_e di una nano – emulsione, nell'intervallo di temperatura $T_1 - T_2$ può essere quindi scritta come:

$$\Delta h_e = \Delta h_{f,e} + \Delta h_w + \Delta h_{PCM}$$

dove:

- $\Delta h_{f,PCM}$: calore latente del PCM;
- Δh_w : calore sensibile immagazzinato dall'acqua;
- Δh_{PCM} : calore sensibile immagazzinato dal PCM.
-

L'ultima equazione presentata può inoltre essere esplicitata in ognuno dei suoi termini come [7]:

$$\Delta h_e = X_{PCM}\Delta h_{f,PCM} + X_w c_{p_w}(T_2 - T_1) + X_{PCM}c_{p_{PCM}}(T_2 - T_1) \quad [J]$$

dove:

- X_{PCM} : frazione massica del PCM;
- X_w : frazione massica dell'acqua;
- c_{p_w} : calore specifico dell'acqua;
- $c_{p_{PCM}}$: calore specifico del PCM;
- $\Delta T_{1-2} = T_2 - T_1$: intervallo di temperatura in cui viene calcolata la capacità termica.

Per le applicazioni pratiche si è tuttavia interessati all'aumento percentuale della capacità termica rispetto all'acqua, in funzione della percentuale di PCM e dell'intervallo di temperature operative. È possibile quindi esprimere la variazione percentuale di capacità termica $\Delta h_{e\%}$ come:

$$\Delta h_{e\%} = \left(\frac{\Delta h_e}{c_{p_w} \Delta T_{1-2}} - 1 \right) \cdot 100$$

esplicitando quest'ultima in funzione dei parametri di interesse:

$$\Delta h_{e\%} = \left(\frac{X_{PCM} \cdot c_{p_{PCM}}}{c_{p_w}} + (1 - X_{PCM}) + \frac{X_{PCM} \Delta h_{f,PCM}}{c_{p_w} \Delta T_{1-2}} - 1 \right) \cdot 100$$

Dall'equazione appena scritta è possibile notare che all'aumentare della frazione di PCM all'interno dell'emulsione, a parità di ΔT_{1-2} , aumenta la capacità termica del fluido come mostrato in Figura 18. L'incremento è consistente e questo è dovuto al calore latente del PCM che generalmente è di circa due ordini di grandezza maggiore dei calori specifici della fase continua e della fase dispersa.

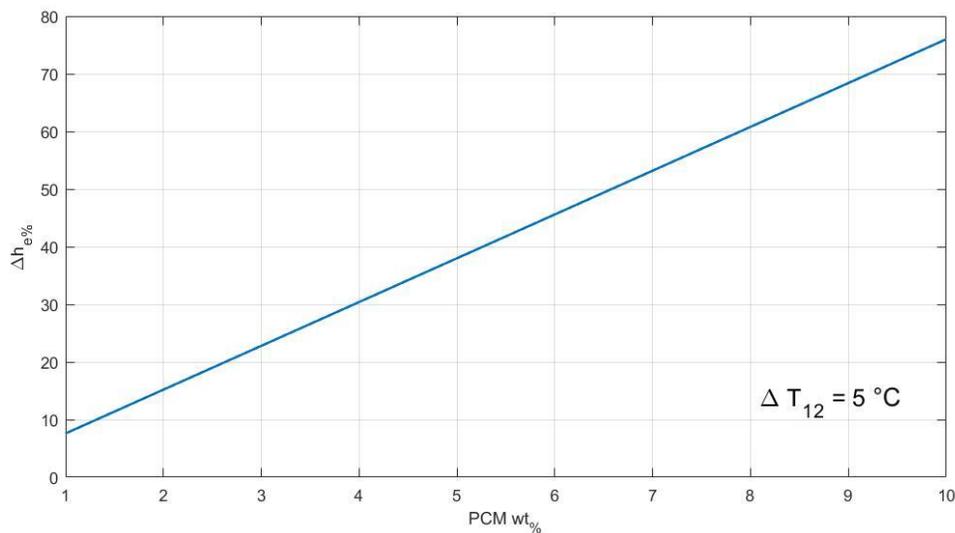


Figura 18 Incremento capacità termica vs quantità di PCM

Inoltre, in Figura 19, è possibile vedere come, a parità di frazione massica di PCM all'interno dell'emulsione, la differenza di temperatura operativa ΔT_{1-2} abbia un effetto fortemente negativo sulla capacità termica dell'emulsione che si deteriora in modo vistoso già per un intervallo operativo di qualche grado. Questo andamento è dovuto al fatto che, all'aumentare della differenza di temperatura operativa aumenta il calore sensibile immagazzinato dall'emulsione, mitigando quindi l'effetto del calore latente del PCM.

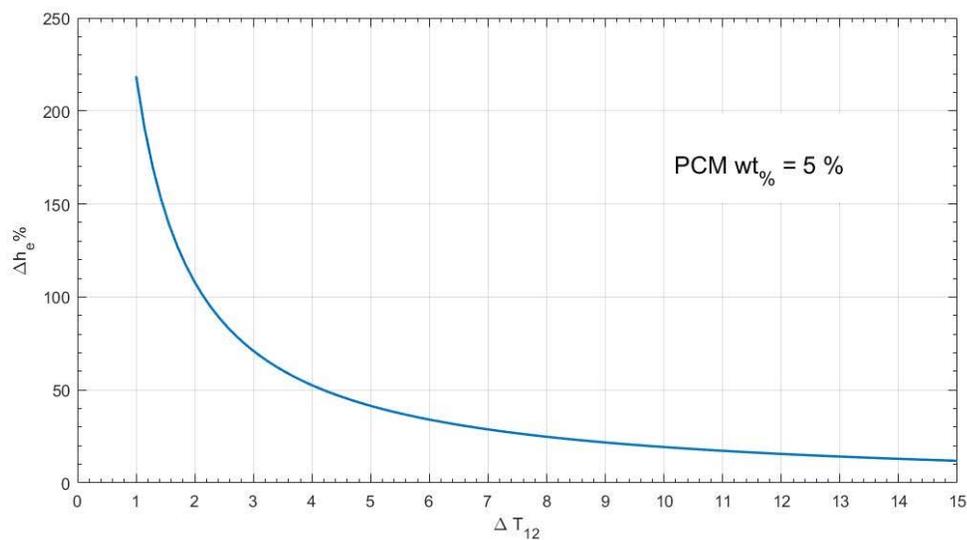


Figura 19 Incremento capacità termica vs intervallo di temperatura operativo ΔT_{1-2}

1.5.4 Viscosità

La viscosità è la resistenza che oppone un fluido allo scorrimento, qualitativamente si può comprendere come l'aggiunta di PCM all'interno di una soluzione acquosa porti ad un incremento di viscosità dovuto al maggiore attrito che si sviluppa a livello microscopico tra le particelle dei due liquidi. Nello studio delle nano-emulsioni la viscosità è un importante parametro in quanto è indice della stabilità dell'emulsione: se essa, infatti, rimane costante dopo un processo di pompaggio prolungato, allora l'emulsione si può definire cinematicamente stabile. [7]

L'incremento di viscosità rispetto all'acqua pura è un elemento di svantaggio per le emulsioni destinate ad applicazioni termiche in quanto esso provoca un aumento delle perdite di carico all'interno dell'impianto e quindi deteriora l'effetto positivo di efficienza energetica che l'emulsione avrebbe rispetto all'acqua. La viscosità è infatti un parametro di grande interesse che è necessario tenere in considerazione nella creazione di un'emulsione: da Figura 20, che riporta dati sperimentali, è possibile notare come l'emulsione veda un aumento di viscosità diverso in funzione del diverso PCM utilizzato. A riferimento è anche riportata la viscosità dell'acqua pura. [14]

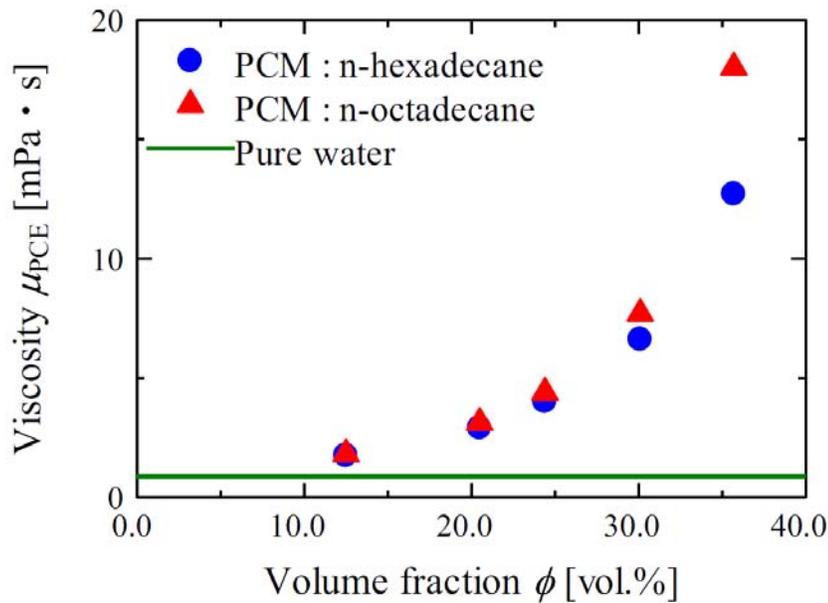
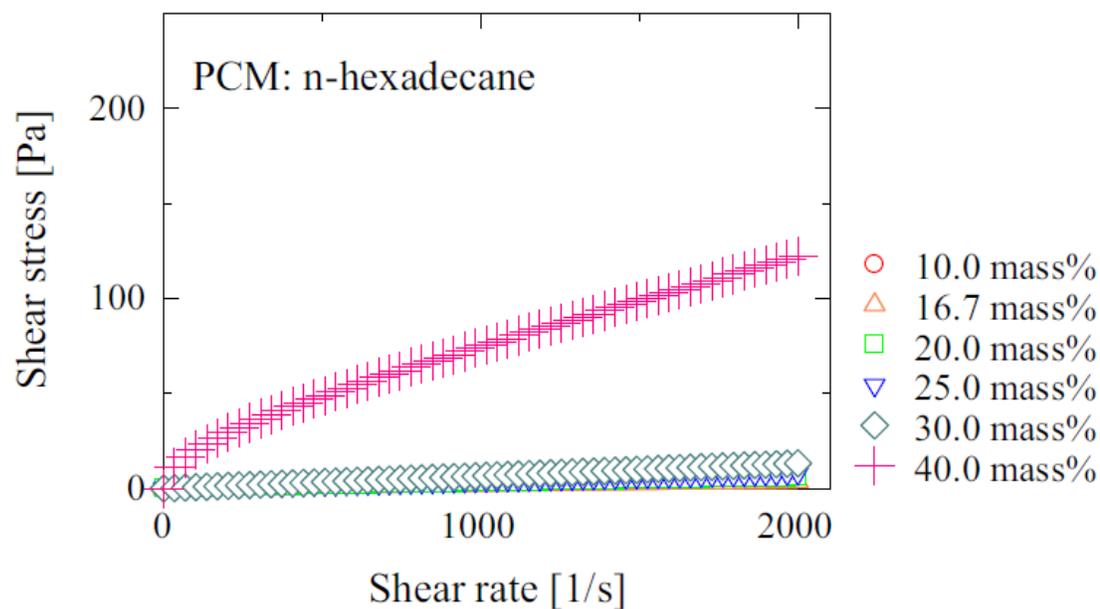


Figura 20 Viscosità dell'emulsione [14]

Il comportamento reologico dell'emulsione, inoltre, risulta influenzato dalla frazione massica di PCM all'interno dell'emulsione: come è possibile notare da Figura 21, che riporta dei dati sperimentali per due PCM diversi, che l'emulsione è considerabile come un fluido Newtoniano, poiché presenta una relazione lineare, solamente per le concentrazioni fino al 30 %. L'emulsione con una frazione massica di PCM del 40 % mostra un comportamento pseudoplastico per *shear rates* relativamente bassi $[0 - 500 \frac{1}{s}]$, mentre per valori superiori l'andamento della curva invece si mostra più lineare. Questo fenomeno è stato attribuito alla formazione di agglomerati reversibili all'interno dell'emulsione di fase dispersa, facilitati dalla presenza di un'alta concentrazione di

PCM, che mantengono la loro forma intatta solamente per bassi valori di *shear rate*, mentre si dissociano per valori maggiori.

È inoltre interessante notare che, come mostra Figura 21, anche il comportamento reologico dell'emulsione risulta fortemente influenzato dalla natura del PCM utilizzato, sebbene la concentrazione della fase dispersa e il diametro medio delle particelle sia il medesimo. [14]



(a) PCM: n-hexadecane

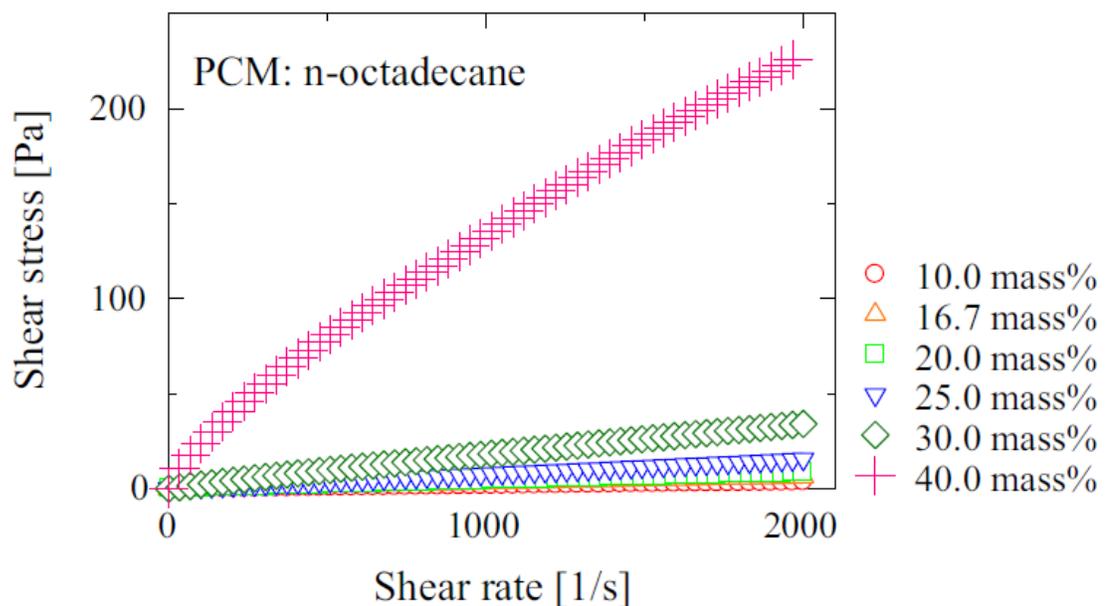


Figura 21 Comportamento reologico di emulsioni con diversi PCM [14]

Capitolo 2: Nano-emulsione NH₃

2.1 Modalità di preparazione

La preparazione di 600 g di nano – emulsione è stata eseguita seguendo la procedura e i reagenti descritti in dettaglio nei paragrafi seguenti. L'intero processo è stato attuato nei laboratori del CNR-ICMATE di Padova. Il metodo di preparazione è molto simile a quello descritto da Agresti et al. [15] e differisce solamente per le strumentazioni utilizzate poiché la quantità di nanofluido richiesta per questo elaborato di tesi era di molto superiore ai volumi per cui era stata pensata la procedura descritta nell'articolo.

2.1.1 Metodo di preparazione

- 600 g H₂O
- 3 g SDS;
- 120 g Esano;
- 24 g RT55;
- 0.06 g Nanohorns.

È stata miscelata acqua ed SDS fino al completo scioglimento di quest'ultimo, la medesima operazione è stata eseguita con esano e RT 55 il quale, essendo una miscela di paraffine, risulta completamente solubile all'interno del solvente organico.



Figura 22 Miscelazione acqua e SDS



Figura 23 Miscela esano e RT 55

Sono stati aggiunti i *Nanohorns* nella nuova soluzione organica la quale è stata poi sottoposta ad un processo di sonicazione di 5 minuti in un bagno a ultrasuoni. Sono state miscelate le due soluzioni a cui è seguita un'ulteriore sonicazione a punta per 5 minuti a 500 rpm e 60% del carico nominale della macchina (130 W): il modello della macchina sonicatrice è *SONICS VCX 130*.



Figura 24 Sonicazione a bagno di ultrasuoni



Figura 25 Sonicazione a punta

Si è operato poi un riscaldamento della miscela fino ad una temperatura di $70 \div 90^\circ\text{C}$ in modo da ottenere completa evaporazione dell'esano.

Al termine del processo di preparazione è stata calcolata la quantità di acqua evaporata in modo da poter riportare la miscela alla concentrazione voluta tramite operazione di rabbocco. La quantità di acqua persa nel processo è una grandezza non trascurabile in quanto al diminuire della concentrazione di esano, la resistenza al trasporto di massa del processo di evaporazione aumenta ed è quindi necessario incrementare la temperatura della miscela sensibilmente oltre il punto di ebollizione normale dell'esano per ottenere la completa evaporazione di quest'ultimo dalla miscela.

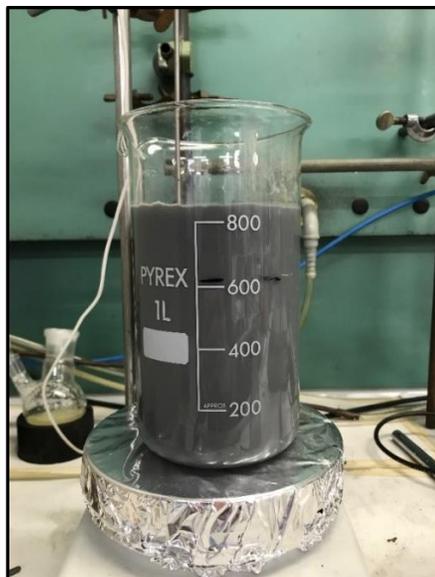


Figura 26 Evaporazione dell'esano

2.1.2 La paraffina commerciale RT 55

La miscela di paraffine utilizzata per lo sviluppo di questo lavoro di tesi è prodotta e commercializzata da Rubitherm Technologies GmbH. Essa viene fornita in forma di granuli di diametro medio 5 mm. Si riporta, di seguito, la scheda tecnica come da catalogo.

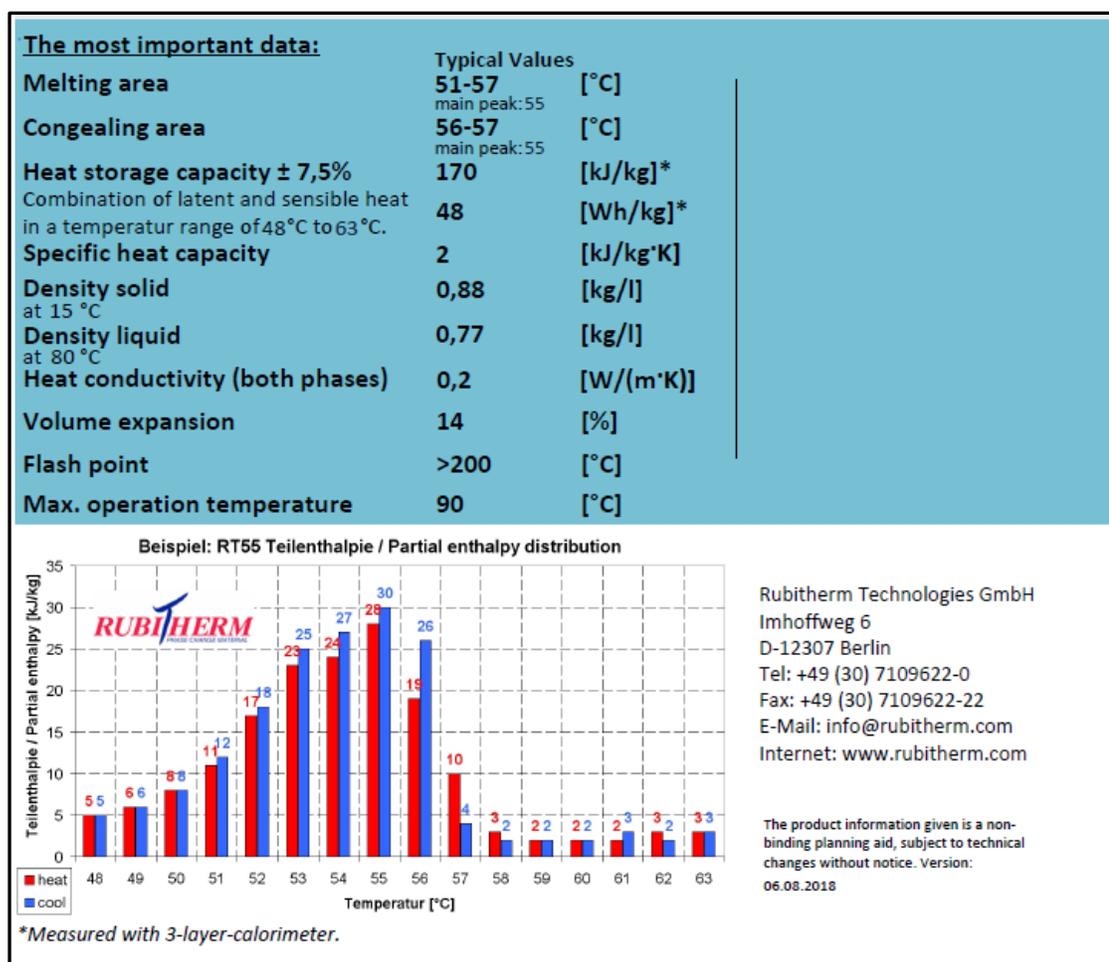


Figura 27 Caratteristiche termofisiche di RT 55 [16]

2.1.3 Solvente organico

L'esano utilizzato per la produzione della nano – emulsione in questo elaborato di tesi è una miscela di isomeri con grado di purezza maggiore di 98.5 %, prodotto da Sigma Aldrich. Le forme isomeriche che si possono trovare all'interno dell'esano sono 5: esano, iso – esano, 3 – metilpentano, neo – esano e 2,3 – dimetilbutano. In Tabella 1 sono riportate alcune delle caratteristiche termofisiche di base dell'esano, come da sito web della casa produttrice.

Si è scelto di impiegare l'esano in quanto solvente immediatamente disponibile nella struttura del laboratorio, non polare e basso bollente: queste caratteristiche sono fondamentali poiché rendono possibile la sua separazione tramite processo di evaporazione garantendo al contempo un ottimo rendimento dello stesso. Non si esclude tuttavia la possibilità di impiegare altri solventi nella procedura di preparazione senza compromettere la qualità dell'emulsione finale.

Tabella 1 Caratteristiche Termofisiche dell'esano [17]

ESANO	
Pressione di saturazione	256 mmHg (37.7 °C)
Temperatura di auto ignizione	233.89 °C
Limite di esplosività	7.7 %
Punto normale di ebollizione	69 °C
Punto di fusione	-95 °C
Solubilità in acqua	Insolubile
Densità	659 kg · m ⁻³
Flash Point	-26 °C
Formula chimica	CH ₃ (CH ₂)CH ₃

2.1.4 Surfattante

Il surfattante impiegato per la produzione della nano – emulsione in questo elaborato di tesi è sodio dodecilsolfato (SDS) prodotto da Sigma Aldrich con un grado di purezza maggiore di 98 % [18].

SDS è un composto costituito da una testa polare e da una non polare di tipologia organica. Come mostrato da Figura 28, la parte polare (in azzurro) è affine all’acqua e diffonde efficacemente dentro essa ed in modo uniforme, l’altra parte della molecola (in rosso) è invece affine alla paraffina RT 55. Il surfattante all’interno della nano – emulsione permette alla soluzione esano – RT55 di formare una miscela omogenea con l’acqua, altrimenti impossibile in quanto fluidi insolubili. Il surfattante si lega alle nanoparticelle di RT 55 sciolte all’interno dell’esano con la parte non polare, mentre la parte polare, che presenta affinità con l’acqua, permette la dispersione uniforme delle particelle organiche di RT 55 ed esano al suo interno.

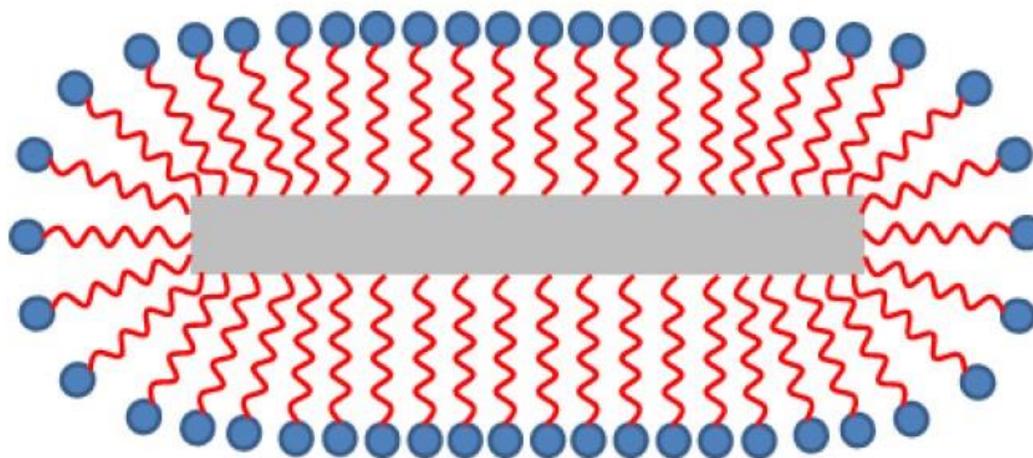


Figura 28 Rappresentazione semplificata della disposizione delle molecole di SDS nell'emulsione [19]

2.1.5 Agente nucleante

Nella preparazione di questo composto sono state utilizzate delle nanostrutture del carbonio dette nano – corni a parete singola (*Single Wall Carbon Nanohorns*, SWCNHs). Esse sono prodotte partendo da un sottile strato di grafene arrotolato a formare una struttura a corni avente una lunghezza di 30 – 50 nm e un diametro di 2 – 5 nm. La loro caratteristica principale è di formare aggregati che possono assumere forme differenti come “dahlia”, germogli o fiori.

I SWCNHs sono nanostrutture di carbonio la cui superficie presenta caratteristica apolare, essi diffondono efficacemente in seno alla paraffina, mentre non presentano affinità con l’acqua. Questa caratteristica li rende particolarmente adatti come agenti nucleanti in quanto essi diffondono unicamente nella miscela organica, andando a fungere da superfici a bassa tensione

superficiale solamente dove avviene il processo di cristallizzazione. Per i motivi appena detti si può comprendere come una piccola quantità di essi sia sufficiente per ridurre sensibilmente il fenomeno del sottoraffreddamento.

I *nanohorns* conferiscono inoltre proprietà ottiche alla miscela in quanto, per la loro particolare struttura, fanno apparire il liquido nero, maggiore è la dispersione all'interno dell'emulsione e più nera essa apparirà. La miscela finita presenta un colore nerastro lattiginoso per via dei fenomeni di scattering provocati dalla presenza delle nanoparticelle di PCM.

La scelta di utilizzare queste strutture del carbonio è giustificata dalle seguenti ragioni:

- i nanotubi di carbonio presentano il rischio di insorgenza di malattie professionali polmonari e, per il metodo con cui vengono prodotti, dei residui di metalli pesanti alle estremità i quali, oltre a presentare rischi per la salute dovuti alle dimensioni nanometriche, sono delle impurità che non presentano utilità per questa applicazione. È possibile operare un processo di lavaggio per eliminare i residui, tuttavia l'efficienza di questo processo non è unitaria e rappresenta una spesa ulteriore che va ad aumentare il costo del prodotto finito.
- Il grafene invece presenta difficoltà di gestione e dispersione all'interno dell'emulsione dovute alla sua struttura cristallina.

Queste nanostrutture del carbonio sono prodotte e commercializzate dall'azienda Carbonium Srl, è riportata di seguito un'immagine come da sito web del produttore e un'immagine ottenuta al microscopio.

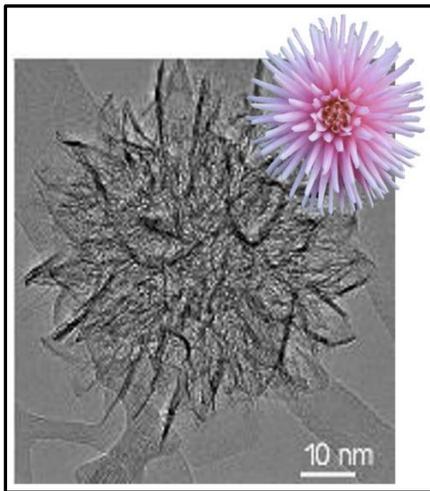


Figura 30 Particolare nanostruttura Dahlila [20]

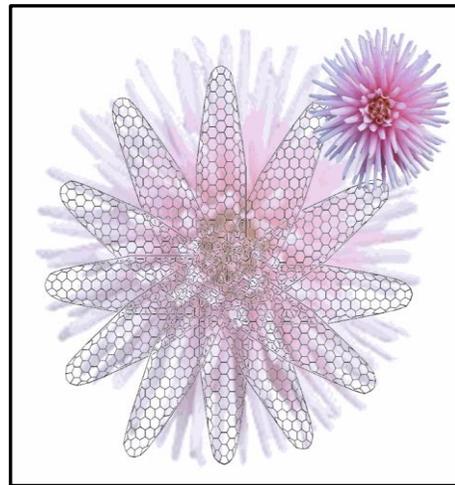


Figura 29 Ricostruzione computerizzata di Dahlila [20]

2.2 Caratteristiche dell'emulsione

2.2.1 Densità

Come già enunciato in 1.5.1 la densità di una emulsione viene calcolata con la:

$$\rho_{PCME} = \rho_w Y_w + \rho_{PCM} Y_{PCM} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$$

trascurando la presenza del surfattante, le grandezze fisiche prese in considerazione si riferiscono alla temperatura di 15°C, quindi la paraffina è presente in forma solida all'interno dell'emulsione. Le proprietà dell'acqua sono valutate con il software Refprop, analogamente a quanto fatto da Agresti et al. [15]:

- $\rho_w = 997.05 \frac{\text{g}}{\text{l}}$
- $Y_w = 0.957 \frac{l_{\text{H}_2\text{O}}}{l_{\text{EPCME}}}$
- $\rho_{PCM} = 880 \frac{\text{g}}{\text{l}}$
- $Y_{PCM} = 0.043 \frac{l_{\text{PCM}}}{l_{\text{EPCME}}}$

il che risulta in una densità della nano – emulsione di:

$$\rho_{PCME} = 997.05 \cdot 0.957 + 880 \cdot 0.043 = 992.01 \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right]$$

Si nota come il suo valore sia ovviamente inferiore a quello dell'acqua pura, inoltre essa è funzione della temperatura in modo più sensibile rispetto all'acqua in quanto la densità del liquido del PCM è nettamente minore di quella del solido.

Si vuole specificare che la frazione di surfattante all'interno dell'emulsione è stata trascurata nel calcolo della densità in quanto completamente trascurabile.

2.2.2 Dimensioni particelle

Il diametro medio delle particelle è stato stimato tramite DLS. Il DLS (*Dinamic Light Scattering*) è una metodologia misurazione comunemente impiegata per analizzare nanoparticelle, essa sfrutta il principio che la dimensione delle particelle può essere determinata misurando i cambiamenti casuali dell'intensità della luce diffusa da una sospensione o da un'emulsione.

Il principio fisico su cui si basa questa tecnica di misura è il “Moto casuale di Brownian”, originato dall'agitazione termica e descritto dall'equazione di Stokes – Einstein:

$$D_h = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_t}$$

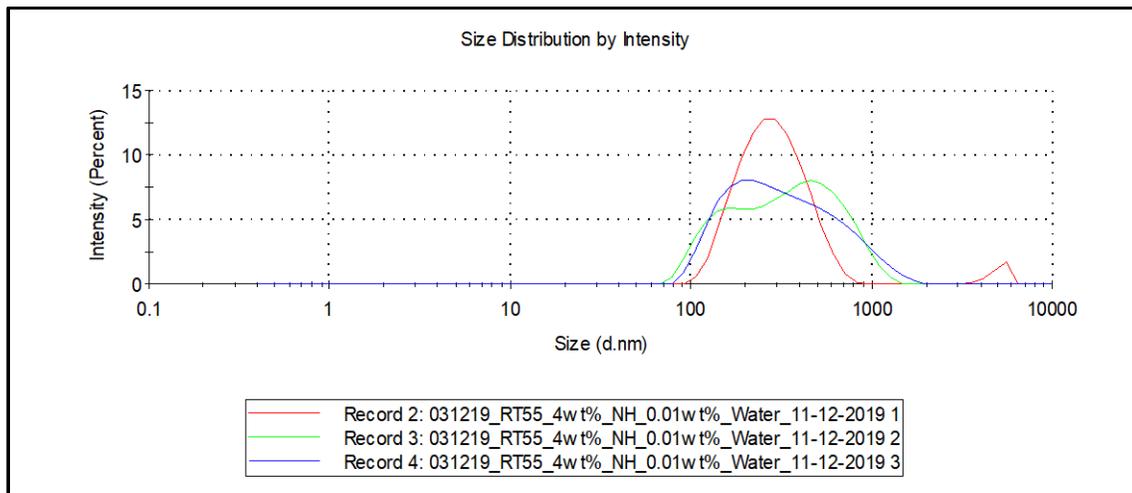
dove:

- D_h : diametro idrodinamico, è il nostro obiettivo, la dimensione della particella;
- D_t : *translational diffusion coefficient*, che viene calcolato durante il procedimento di misura;
- k_B : costante di Boltzmann $1.380649 \text{ E} - 23 \frac{\text{J}}{\text{K}}$;
- T : temperatura del sistema;
- η : viscosità dinamica;

Tutti i calcoli vengono ovviamente svolti dal software all'interno del dispositivo, l'equazione è stata riportata solamente a scopo qualitativo per evidenziare alcuni aspetti che è importante considerare quando si consultano delle misure fatte con questo strumento.

La temperatura alla quale sono riportate le misure è un parametro fondamentale che deve essere sempre specificato in quanto essa appare al numeratore nella formula con esponente unitario e influenza fortemente la viscosità dinamica. Il diametro idrodinamico D_h inoltre, non è la dimensione reale della particella, bensì il diametro di una sfera ideale che diffonde la luce al medesimo modo della particella analizzata. [21]

Si riporta di seguito l'output dato dallo strumento: la colonna di interesse è quella identificata da *z Ave*, la quale indica il diametro medio delle particelle in sospensione. Si può notare come la dimensione sia superiore a quella riportata da Agresti et al. [15], questa differenza può essere dovuta ai differenti metodi di preparazione delle emulsioni. Il campione iniziale aveva volumi di qualche millilitro, mentre per questo lavoro di tesi sono stati preparati 600 ml di soluzione in un unico processo: i due metodi di preparazione sono ovviamente diversi in quanto è richiesta una diversa strumentazione adatta ai maggiori volumi in gioco. Si comprende come non si possa escludere che questi fattori possano avere influenza sulla dimensione delle particelle e sulla qualità dell'emulsione.



RESULT MEETS QUALITY CRITERIA

Record	Type	Sample Name	Measurement Date and Time	T °C	Z-Ave d.nm	PdI	Pk 1 Mean Int d.nm	Pk 2 Mean Int d.nm	Pk 3 Mean Int d.nm	Pk 1 Area Int Percent	Pk 2 Area Int Percent	Pk 3 Area Int Percent
2	Size	031219_RT55_4wt%_NH_0.01wt%_Water	mercoledì 11 dicembre 2019	25.0	274.5	0.261	299.7	5072	0.000	96.7	3.3	0.0
3	Size	031219_RT55_4wt%_NH_0.01wt%_Water	mercoledì 11 dicembre 2019	25.0	270.5	0.263	495.9	156.7	0.000	67.5	32.5	0.0
4	Size	031219_RT55_4wt%_NH_0.01wt%_Water	mercoledì 11 dicembre 2019	25.0	265.3	0.250	395.4	0.000	0.000	100.0	0.0	0.0

Figura 31 Analisi DLS

2.2.3 Calore latente di fusione

Il calore latente della nano-emulsione è stato stimato tramite DSC.

Il DSC è una procedura di analisi termica dove le grandezze termofisiche di una sostanza vengono determinate misurando la differenza tra l'ammontare di calore richiesto per imporre a un campione e un materiale di riferimento la medesima rampa di temperatura nel tempo. Il riferimento deve possedere una ben definita capacità termica nel campo di temperature in cui si intende analizzare il campione, per questo i più indicati per i PCM sono gli ossidi ceramici come l'allumina. Quando il campione subisce un processo di cambiamento di fase, vi sarà una differenza tra il flusso termico erogato a quest'ultimo e al materiale di riferimento: se il processo è endotermico il calore fornito al campione sarà maggiore, viceversa se esotermico. Osservando la differenza nel flusso di calore tra campione e riferimento, il DSC è in grado di misurare l'ammontare di calore latente di cambiamento di fase.

La presentazione dei risultati avviene su un grafico con temperatura in ascissa e flusso termico in ordinata, questa curva prende il nome di *DSC-curve*. Il calore latente di fusione è calcolato integrando l'area sotto il picco. La temperatura a cui appare il fenomeno di cambiamento di fase (*Onset Temperature*) è ottenuta tramite fitting lineare della parte crescente di curva che forma il picco della *DSC-curve*.

Il DSC utilizzato per le misurazioni in questo lavoro di tesi è composto da due celle calorimetriche in cui sono ripetute tre misurazioni: la prima cella contiene sempre un crogiolo vuoto, la seconda contiene una tazza vuota nella prima misurazione, una con il materiale di riferimento nella seconda e l'emulsione nella terza. Il materiale di riferimento è zaffiro. Tutti i campioni vengono sottoposti alla medesima variazione di temperatura, alla stessa velocità, in particolare $2^{\circ}\frac{C}{min}$ per il riscaldamento e $1^{\circ}\frac{C}{min}$ per il raffreddamento. L'incertezza dello strumento è del 2%.

La *DSC-curve* è considerata un parametro per misurare la stabilità delle emulsioni, infatti, se essa rimane uguale a sé stessa prima e dopo aver sottoposto il campione a diversi processi di cambiamento di fase, allora si può definire l'emulsione termicamente stabile.

Vengono di seguito riportati in Figura 32 i risultati dell'analisi condotta sul campione di EPCME in esame.

Si può notare come la temperatura di picco coincida con la temperatura di fusione dichiarata a catalogo di RT 55, la temperatura di *onset* di $49.81^{\circ}C$ sia definita per via grafica secondo quanto indicato sopra e il calore latente stimato di $6.640\frac{J}{g}$. In particolare, l'ultimo dato è riportato in riferimento alla massa dell'emulsione e non del PCM in sospensione, riportandolo alla sola paraffina si nota che la fase sospesa presenta un calore latente di $174.73\frac{J}{g}$ in linea con quanto dichiarato dal fornitore del materiale grezzo.

Si evince quindi come il PCM in sospensione si comporti in modo soddisfacente in riscaldamento: fonde completamente ad una temperatura prossima a quella del *bulk material*; il che lo rende adatto per applicazioni di *latent heat storage*.

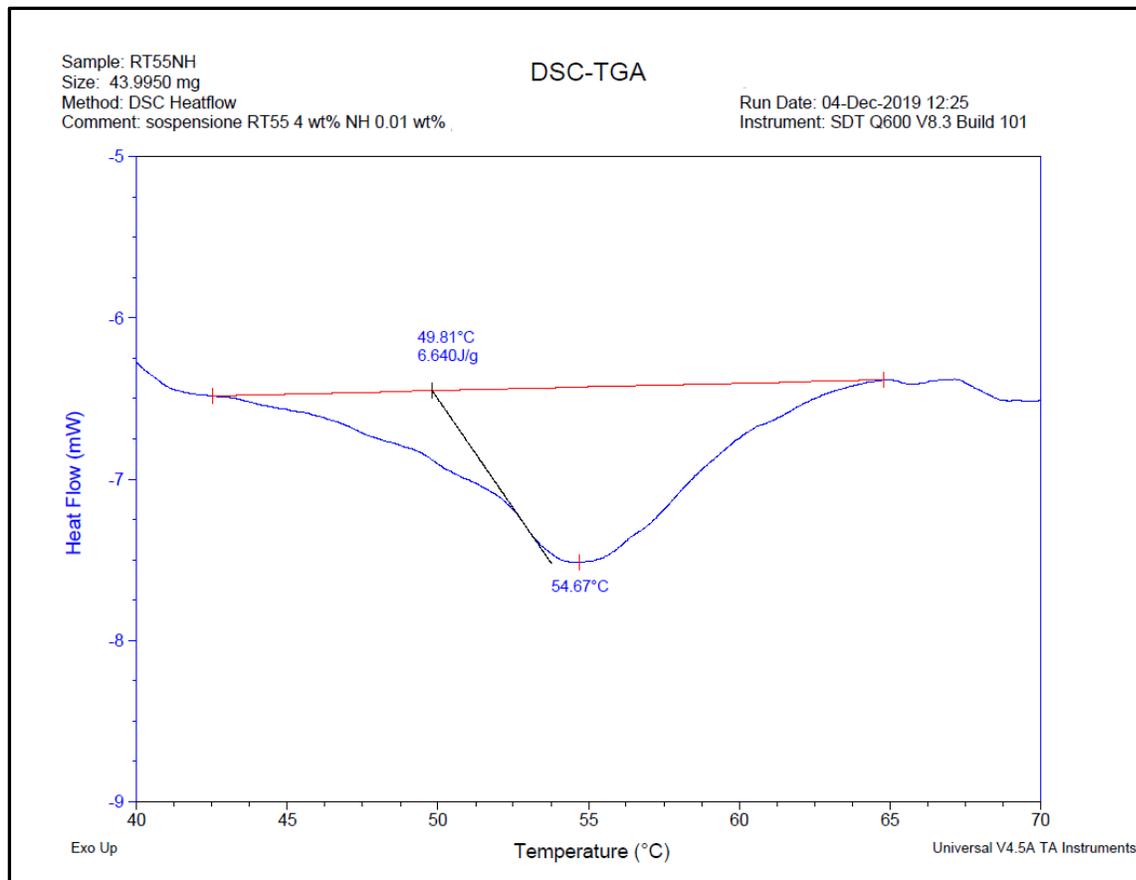


Figura 32 DSC-curve Melting

2.2.4 Calore latente di cristallizzazione

Il processo di cristallizzazione è stato anch'esso analizzato con DSC. In questo caso la rampa di temperatura a cui è stato sottoposto il campione è di $1 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ per evidenziare l'effetto del sottoraffreddamento durante il processo di cambiamento di fase.

Il sottoraffreddamento è operativamente definito come la differenza tra la temperature di *onset* di fusione e di cristallizzazione.

Si può notare, dalla *DSC - curve* in Figura 33 che la nano - emulsione in esame mostra un evidente sottoraffreddamento: la fusione si presenta a 49.81°C mentre la cristallizzazione a 42.30°C i quali indicano una differenza di temperatura $\Delta T_{\text{sub}} = 7.50^{\circ}\text{C}$. Il calore latente rilasciato durante la solidificazione non viene riportato in figura in quanto lo strumento utilizzato per le analisi è adatto alle alte temperature e non garantisce precisione sufficiente nella stima dei calori a temperature prossime a quella ambiente.

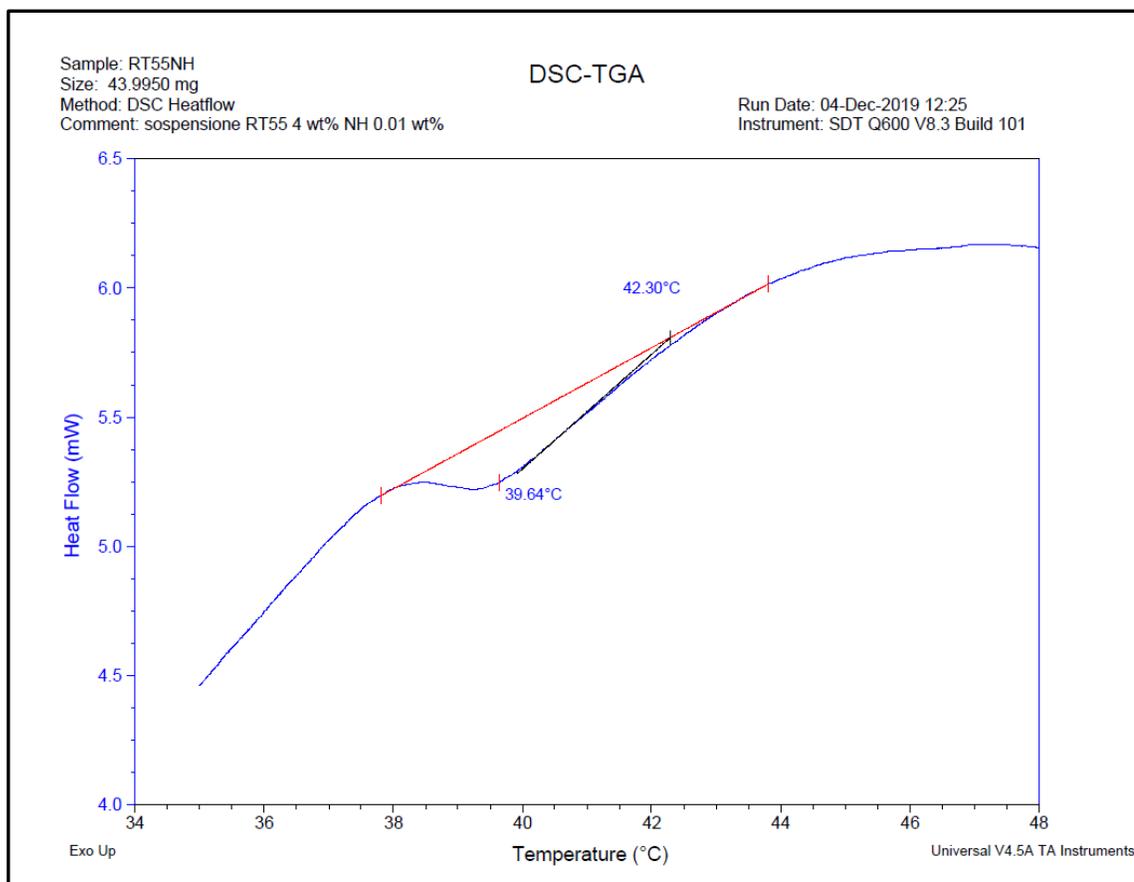


Figura 33 DSC-curve Solidification

2.2.5 Capacità termica

Dalle analisi al DSC fatte sul campione di NH03 si nota come i dati sperimentali siano in perfetto accordo con la teoria: come mostrato in Figura 34 viene segnalato un incremento della capacità termica, rispetto all'acqua, con $\Delta T_{1-2} = 5 \text{ K}$ teorico del 28.88 % dato confermato dalle analisi al DSC con 29.74 %. Il leggero scostamento dei due dati è da imputare all'errore sulla stima del calore latente del PCM ($\pm 7.5\%$ a catalogo) ed alla precisione dello strumento DSC (2%).

Vista la non insorgenza di fenomeni di soppressione dei processi di cambiamento di fase, si può concludere che l'emulsione mostra un buon comportamento durante il processo di fusione.

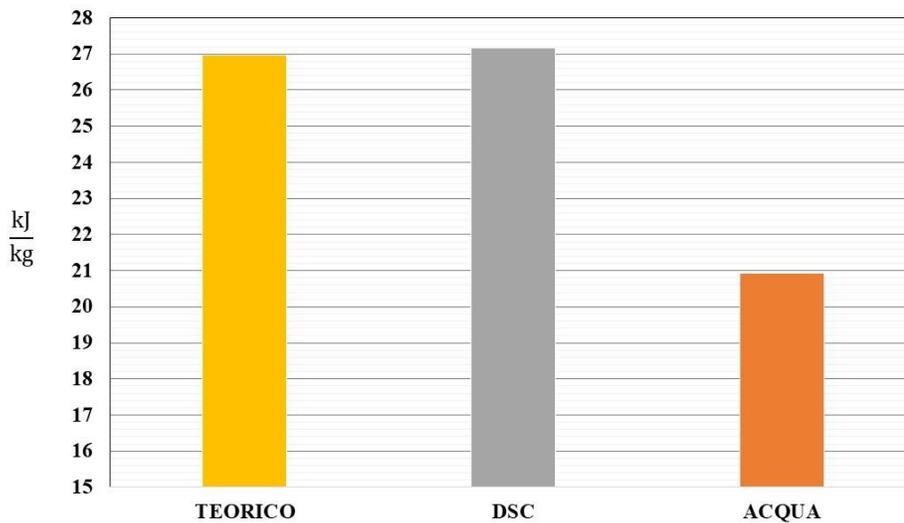


Figura 34 Confronto Capacità Termica di NH3 e Acqua

2.2.6 Viscosità

La viscosità dell'emulsione è stata misurata e vengono riportati i risultati Figura 35 in cui è possibile notare come la viscosità si mantenga praticamente costante per tutto il range di *shear stress* in cui viene misurata.

Si nota il previsto incremento di viscosità della nano – emulsione rispetto all'acqua, ma il comportamento reologico rimane Newtoniano, in quanto la concentrazione di PCM non è eccessivamente elevata: per campioni con concentrazione maggiore di PCM, infatti, si era notato un incremento di viscosità non proporzionale all'aumento della frazione massica e un comportamento non Newtoniano. [15]

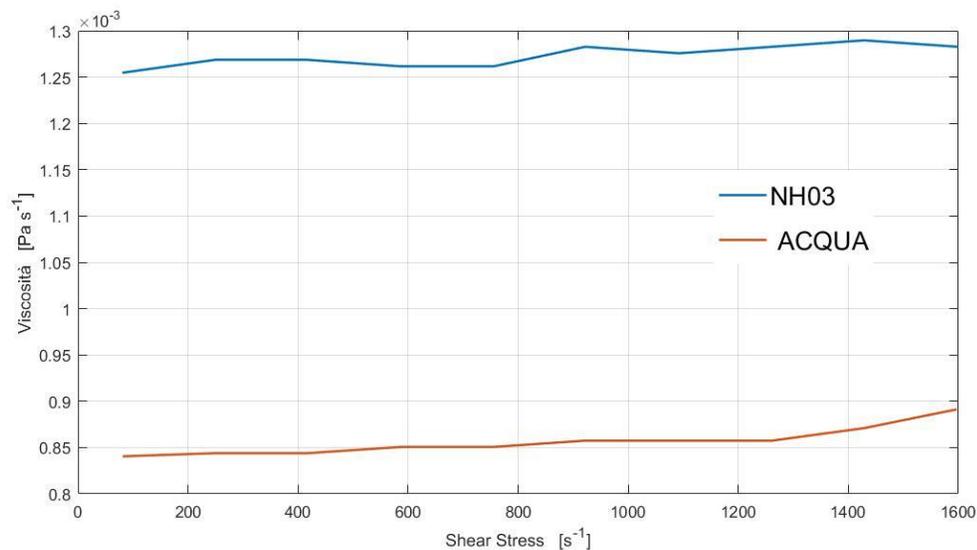


Figura 35 Viscosità NH03 [15]

Capitolo 3: L'Impianto Sperimentale

Da risultati di campagne sperimentali disponibili in letteratura si evince come non sia economicamente conveniente l'impiego di un nano – fluido con grande intervallo di temperatura di fusione come fluido termovettore. In particolare, l'aumento della viscosità e la diminuzione del calore specifico rispetto all'acqua annullano il beneficio dato dal calore latente di fusione del PCM. La ricerca futura deve quindi indirizzarsi verso emulsioni con intervalli operativi di temperatura ristretti, in modo che la parte latente del calore trasportato sia preponderante rispetto a quella sensibile. [19]

3.1 Layout di Impianto

3.1.1 Impianti precedenti

Gli apparati sperimentali utilizzati fino ad ora per l'analisi delle proprietà di scambio termico di nano – emulsioni incapsulate appartengono alla categoria degli impianti aperti, ovvero non prevedono un ricircolo dell'emulsione transitata dalla sezione sperimentale alla sezione sperimentale stessa.

Tutti gli apparati analizzati vedono la misurazione del coefficiente di scambio termico dell'emulsione in tubi circolari lisci con diametri di $2 \div 7$ mm, sottoposti a flusso termico imposto. I diversi lavori di ricerca che si ritrovano in letteratura mostrano soluzioni costruttive per impianti di questo tipo molto simili, l'unica differenza notevole è infatti la scelta di impiegare un pressurizzatore o una pompa per generare la differenza di pressione necessaria al transito della nano – emulsione attraverso la sezione sperimentale.

Nello studio di Morimoto et Al. [22] dove viene analizzato il coefficiente di scambio termico in regime laminare di nano – emulsioni di esadecano e octadecano in acqua, è stato utilizzato l'impianto sperimentale mostrato in Figura 36, in cui viene anche proposto un dettaglio della sezione sperimentale. L'impianto, che è stato utilizzato dagli stessi autori per indagare il regime turbolento, è costituito da due serbatoi, un bagno termostatico, una pompa ad ingranaggi, una lunghezza di tubo in entrata allo scopo di ottenere il flusso completamente sviluppato, la sezione di sperimentale per ottenere misurazioni di coefficiente di scambio termico e perdite di carico, un manometro differenziale e la strumentazione dedicata alla digitalizzazione delle misurazioni. [22] [23].

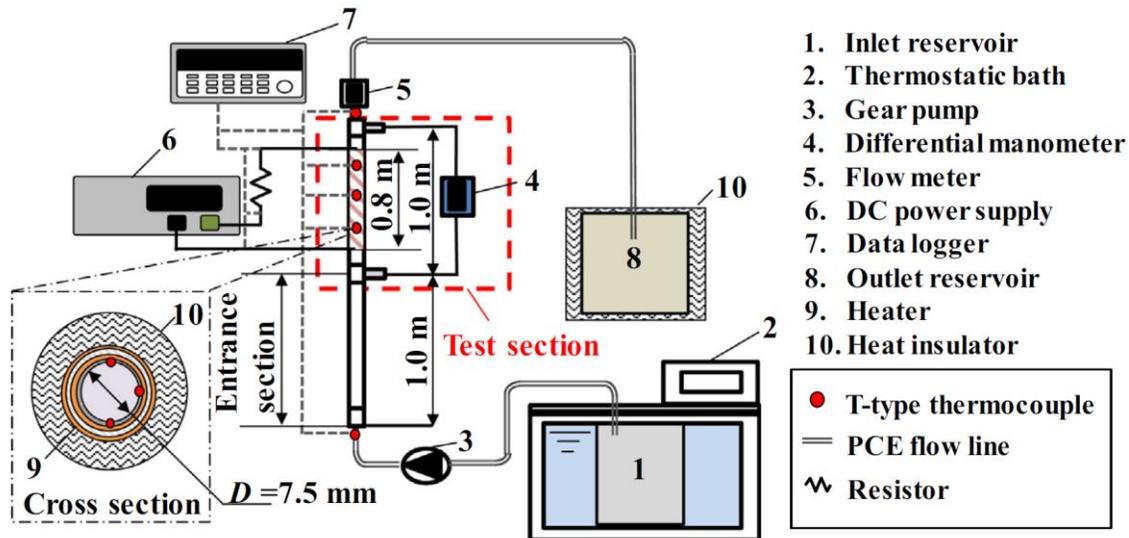


Figura 36 Apparato sperimentale di Morimoto et Al.

Viene proposto, infine, l'apparato sperimentale utilizzato da Ma et al. in Figura 37: si possono notare molte similitudini con la figura precedente, mentre l'unica differenza sostanziale è l'utilizzo di azoto per pressurizzare il contenitore di partenza in modo da ottenere la differenza di pressione necessaria al deflusso dell'emulsione all'interno della sezione sperimentale. [24]

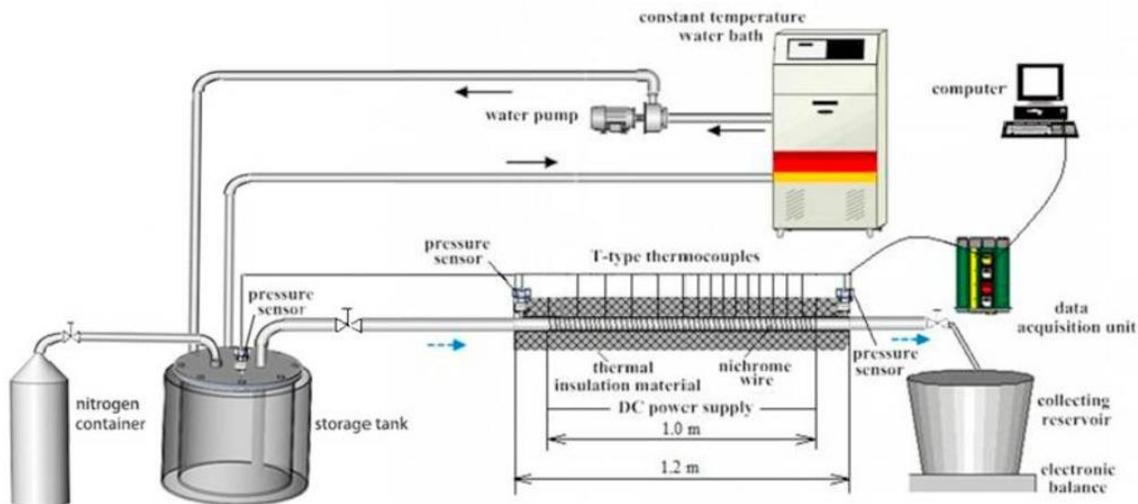


Figura 37 Apparato sperimentale utilizzato da Ma. et Al [24]

3.1.2 Impianto chiuso

In base a quanto riportato paragrafo precedente possiamo vedere come non sia ancora stato costruito un impianto sperimentale chiuso, come si vuole attuare in questo lavoro di tesi. Mancando ogni base di riferimento in letteratura è opportuno operare una progettazione oculata dell'impianto sperimentale: l'approccio progettuale deve essere diverso da quello che si utilizza per gli impianti industriali dove i parametri di efficienza e compattezza giocano un ruolo importante, l'obiettivo dell'impianto è infatti solo quello di generare e mantenere nel tempo le condizioni volute in ingresso alla sezione sperimentale.

Il presente capitolo sviluppa una serie di tematiche legate alla progettazione dell'impianto sperimentale utilizzando la letteratura scientifica come base per la giustificazione di tutte le scelte fatte in questa sede. Poiché questo elaborato verte nella sola misurazione delle grandezze relative al nano – fluido, verranno di seguito presentati, in modo dettagliato, solamente gli aspetti determinanti dei vari componenti, mentre sono tralasciati quelli che non hanno diretta influenza nelle misurazioni, come il calcolo dei flussi termici da scambiare o il valore delle resistenze da utilizzare come corpi scaldanti.

Lo schema di impianto in Figura 38 mostra i componenti e la loro disposizione in un circuito chiuso: la pressione nell'impianto è mantenuta ad un valore leggermente superiore di quello atmosferico da un vaso di espansione aperto, la differenza di pressione necessaria per vincere le perdite di carico è fornita da una pompa di tipo volumetrico e il circuito vede due rami a valle della pompa, comandati da due valvole deputate alla regolazione di portata. Il cuore del circuito è la sezione sperimentale, le cui misurazioni permettono di rilevare coefficiente di scambio termico e perdite di carico, mentre si considerano come elementi ausiliari il preriscaldatore e la sezione di raffreddamento in quanto la loro funzione è solamente quella di portare l'emulsione nelle condizioni volute per la fase di misura.

La disposizione di termometri e manometri è un aspetto molto significativo in quanto è necessario avere noti i valori di temperatura e pressione a valle e a monte di tutti gli scambiatori di calore per poter contestualizzare tutte le misure ottenute. Il nano – fluido, infatti, mostra comportamenti termo – fisici molto diversi in funzione della temperatura, soprattutto nell'intorno della zona di cambiamento di fase ed è quindi opportuno monitorare i parametri al contorno, come temperatura e pressione, per conoscere puntualmente le proprietà del fluido.

Per ottenere le misurazioni desiderate è necessario assicurarsi che il PCM all'interno del nano – fluido in entrata alla sezione sperimentale sia completamente solidificato, lo scambiatore di calore dedito al raffreddamento dell'emulsione ha quindi il compito di garantire che questa condizione sia sempre verificata per tutto il range di portate su cui si vogliono eseguire misurazioni.

Si vuole specificare infine come la scelta di una configurazione di impianto chiuso sia giustificata da due fattori:

- si vogliono ottenere misurazioni in condizioni stazionarie lasciando funzionare l'impianto per diverso tempo prima di fare alcuna operazione eliminando, in questo modo, tutti gli effetti delle inerzie termiche dei componenti all'interno dell'impianto;
- l'impianto chiuso replica, in modo più fedele di quelli aperti, gli impianti di riscaldamento degli edifici in cui la nano emulsione è destinata ad essere impiegata.

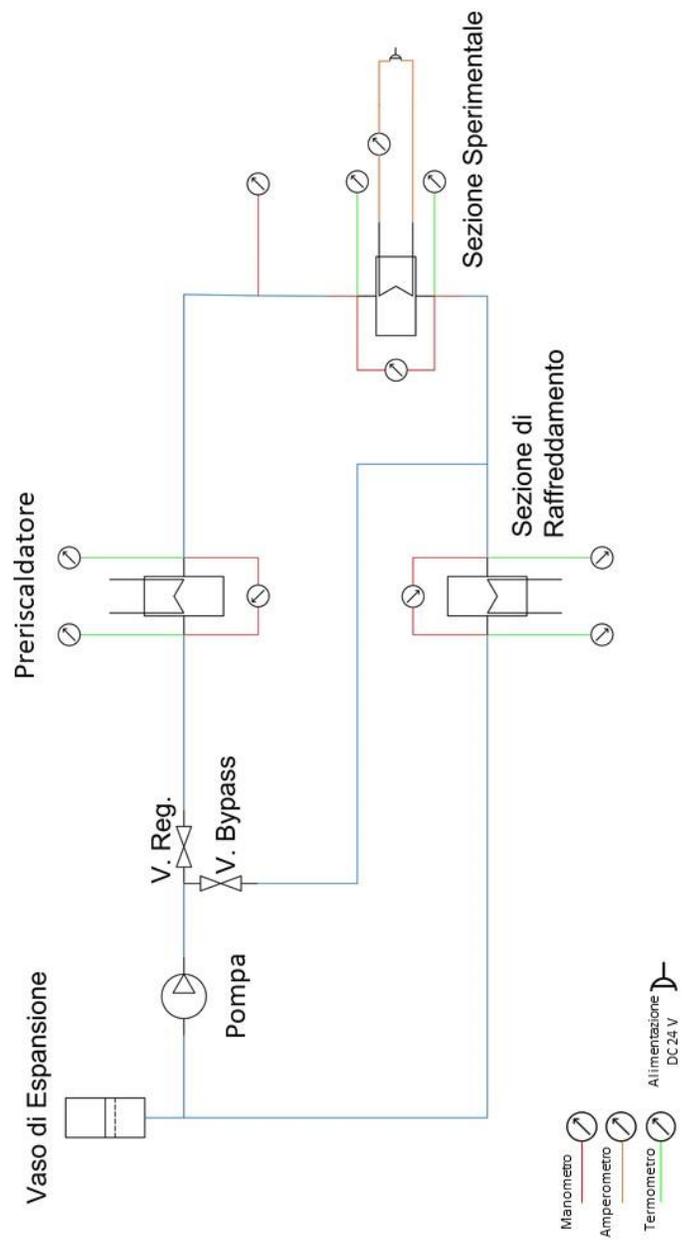


Figura 38 Layout Impianto Sperimentale Chiuso

3.2 Componenti Principali

3.2.1 La sezione sperimentale

Come in tutti i processi di cambiamento di fase anche nelle nano – emulsioni il coefficiente di scambio termico risulta essere funzione delle proprietà fisiche del fluido e quindi della quantità di PCM fuso all'interno. Poiché il moto si sviluppa lungo l'asse del tubo ci si aspetta quindi che il coefficiente di scambio termico vari lungo l'asse del tubo, a mano a mano che il PCM passa da solido a liquido.

La lunghezza del tubo che costituisce la sezione sperimentale, rappresentata in Figura 39, è un parametro determinante in quanto, poiché il tubo è uniformemente riscaldato da un resistore elettrico, la quantità di calore fornita è proporzionale alla lunghezza del tubo e quindi essa deve essere di un valore tale da assicurare la completa fusione del PCM. Poiché non si dispongono di un grande numero di correlazioni sperimentali, per il dimensionamento di questo componente è necessario adottare un criterio cautelativo, utilizzando i due punti qui di seguito:

- stima analitica della capacità termica come mostrato in § 1.5.3 dell'emulsione nell'intervallo di temperature di interesse;
- utilizzo del coefficiente di scambio termico per acqua liquida in convezione forzata con flusso termico imposto.

In questo modo la lunghezza risultante sarà sicuramente sufficiente per soddisfare le condizioni espresse precedentemente in quanto il fluido fittizio con cui viene dimensionata la sezione sperimentale presenta la capacità termica è dell'emulsione e il coefficiente di scambio termico convettivo dell'acqua, il quale si è mostrato come globalmente inferiore a quello delle nano – EPCME [24].

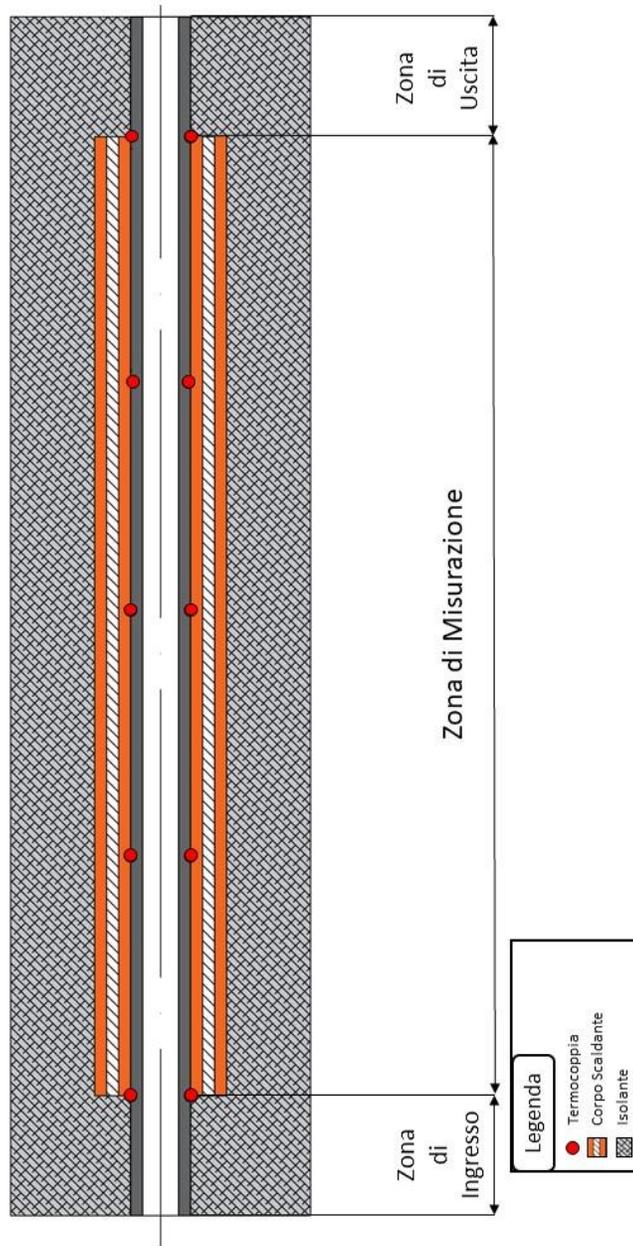


Figura 39 La sezione sperimentale

Utilizzare una lunghezza di tubo superiore a quella necessaria alla sola fase di fusione ha come conseguenza la generazione di un profilo di temperature all'interno della sezione sperimentale come mostrato in Figura 40, dove esso viene diviso in tre sezioni distinte secondo il "Modello delle Tre Regioni". [91] Il modello proposto prevede una prima fase in cui vi sia solamente scambio sensibile, in quanto tutto il PCM è solido, a cui segue una fase a temperatura costante dovuta all'immagazzinamento di calore latente a causa della fusione del PCM e una fase finale nuovamente con solo scambio di calore sensibile dove il PCM è completamente fuso. [24]

Le misurazioni del coefficiente di scambio termico devono essere operate unicamente nella II Regione ed è quindi necessario identificare chiaramente i confini della regione di interesse. Poiché il modello proposto è solamente teorico, in quanto prevede che l'emulsione sia a temperatura uniforme per tutta la sezione del tubo e trova riscontro nei dati sperimentali unicamente quando la turbolenza è tale da garantire un perfetto miscelamento, per discriminare tra una regione e la successiva si utilizza il valore della temperatura di parete. Il PCM, infatti, poiché uniformemente disperso all'interno dell'emulsione, vedrà sempre qualche particella a contatto con la parete e quindi, se questa si trova ad una temperatura superiore a quella della transizione di fase, potrà fondere anche se l'acqua che lo circonda si trova ad una temperatura inferiore.

Per evitare l'insorgenza di fusione prematura agli inizi della I Regione, è opportuno entrare nella sezione sperimentale con l'emulsione ad una temperatura prossima a quella di fusione, in questo modo il calore sensibile dell'acqua ha un impatto relativamente basso sul calore latente messo a disposizione dal PCM e le misurazioni risultano quindi di un'accuratezza maggiore.

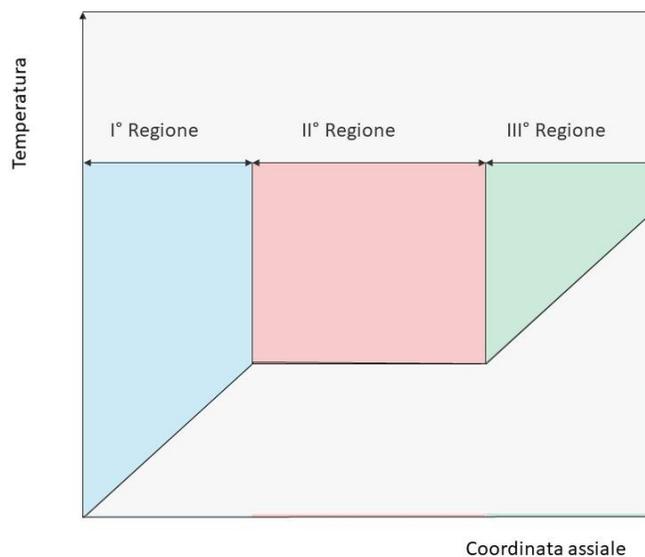


Figura 40 Modello delle Tre Regioni [25]

3.2.2 Il preriscaldatore

Poiché si è visto che è necessario avere l'emulsione ad una temperatura prossima a quella di fusione all'interno della sezione sperimentale, compito del preriscaldatore è quello di portare l'emulsione alla temperatura desiderata per l'ingresso nella sezione di misura.

Il preriscaldatore deve quindi fornire al nano – fluido tutto il calore sensibile necessario per portare il fluido in prossimità della II Regione, ma senza entrare in essa.

La necessità di evitare di entrare nella II Regione all'interno del preriscaldatore richiede delle analisi di scambio termico dettagliate in quanto è necessario che la temperatura di parete sia sempre ad un valore inferiore a quella di fusione.

Il preriscaldatore è costituito da una resistenza elettrica che impone un flusso termico per unità di superficie costante, la differenza tra temperatura di parete e temperatura del fluido sarà quindi funzione del coefficiente di scambio termico che il' emulsione realizza con la parete, ovvero:

$$T_P - T_F = \frac{\bar{q}}{\alpha}$$

dove:

- T_P : temperatura di parete;
- T_F : temperatura del fluido;
- \bar{q} : flusso termico imposto per unità di superficie;
- α : coefficiente di scambio termico convettivo tra nano – fluido e parete.

In Figura 41 vengono proposti i profili di temperatura che si vengono a formare all'interno del preriscaldatore in funzione della distanza assiale percorsa dal fluido. Poiché la temperatura di parete non può superare la temperatura di fusione, è possibile notare dalla figura come esista una temperatura massima $T_{F_{Max}}$ del fluido oltre il quale esso non può essere riscaldato, questo valore è funzione del solo rapporto $\frac{\bar{q}}{\alpha}$ e non dipende da altri parametri: è quindi un limite intrinseco del problema fisico.

Poiché lo scopo del preriscaldatore è quello di portare la nano – emulsione nelle condizioni volute all'entrata della sezione sperimentale, la temperatura di uscita del fluido è scelta di un grado inferiore alla temperatura di *onset*. Si sono scelti questi valori poiché:

- gli unici dati che si hanno a disposizione sulle proprietà termofisiche della nano – emulsione sono dalle *DSC – curve* presentate in §2.2.3. Si è scelto quindi di utilizzare la temperatura di *onset* definita in tale sede per coerenza espositiva nella stesura;
- le termocoppie hanno solitamente un errore assoluto di 0.03 °C, per tenere basso l'errore relativo legato alla sola strumentazione di misura della temperatura è opportuno non scendere sotto un'unità della scala centigrada.

Dalle considerazioni appena fatte per la definizione delle condizioni al contorno del problema, si nota come, con un flusso termico specifico costante su tutta la lunghezza del tubo, la differenza di temperatura tra parete e fluido debba essere di 1°C e a tale valore deve anche essere uguale al rapporto $\frac{\bar{q}}{\alpha}$. Poiché il valore del coefficiente di scambio termico non può essere deciso in fase progettuale in quanto è funzione principale delle caratteristiche del fluido, per avere quel rapporto a valore unitario sarà necessario aggiustare il flusso termico fornito dai resistori fino ad ottenere valori adeguati ad evitare l'insorgenza di fusione prematura.

Le condizioni al contorno per il dimensionamento del componente in questione sono presentate in Figura 42, è stata scelta una temperatura di ingresso pari a $59.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ in quanto valore simmetrico alla temperatura *onset* rispetto al picco di temperatura rilevato a $54.67\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'acqua di raffreddamento può invece essere prelevata dall'acquedotto o da un bagno termostatico, la sola condizione che deve essere rispettata è che la sua temperatura in entrata sia inferiore ai $37\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Figura 42 Schema Semplificato del Raffreddatore

3.3 Metodologia di misurazione

3.3.1 Pressioni operative e regolazione della portata

Per poter ottenere un ampio numero di risultati è necessario utilizzare sezioni sperimentali con diametri diversi, in modo da poter dedurre quale sia l'influenza del diametro sulle caratteristiche di scambio termico. Poiché non risulterebbe pratico e inutilmente dispendioso avere un impianto diverso per ogni tubo, si comprende come si necessiti un sistema di variazione della portata: con una sola pompa, in questo modo, è possibile utilizzare testare tutti i diametri scelti senza dover ricorrere a modifiche sostanziali dell'impianto ma sia necessario sostituire solamente la sezione sperimentale.

Una buona qualità dei risultati sperimentali richiede un campionamento molto fitto in termini di velocità entro i tubi, in modo da avere curve di dati che possano ritenersi quasi – continue. Questo obiettivo è stato raggiunto con una regolazione in tre punti dell'impianto sopra descritto:

- tensione elettrica ai morsetti della pompa, alimentata da un motore DC;
- *bypass* alla mandata, regolabile tramite valvola;
- contropressione alla mandata, tramite valvola regolatrice di portata.

L'ordine di regolazione segue la precisione degli organi attuatori: dapprima si riduce la portata tramite la riduzione di tensione, poi si apre la valvola di *bypass* per ridurre ulteriormente la portata senza compromettere la prevalenza messa a disposizione dalla pompa e infine si aggiusta manualmente la portata al valore desiderato con la valvola di regolazione. Per poter attuare la

legge di regolazione appena descritta è necessario disporre delle curve caratteristiche di tutti e tre i componenti per evitare di entrare in zone di instabilità che porterebbero l'impianto in condizioni non stazionarie falsando completamente le misurazioni attuate nella sezione sperimentale.

Un altro punto importante è determinare il range di variazione della portata per poter scegliere la pompa adeguata alle portate e alle prevalenze in gioco. Come mostra Figura 43 le portate in gioco sono definite in funzione del minimo e del massimo numero di Reynolds si vuole analizzare. Poiché portate e Reynolds sono entrambi funzione del diametro è bene distinguere che il primo varia in modo quadratico con il diametro, mentre il secondo presenta una relazione lineare: la portata massima transitante all'interno dell'impianto sarà quindi individuata dalla velocità w_{MaxQ_v} ovvero la velocità che si instaura all'interno della sezione sperimentale con diametro 5 mm quando viene raggiunto il numero di Reynolds massimo Re_{Max} , al contempo, poiché a diametri maggiori corrispondono numeri di Reynolds maggiori a parità di diametro, la minima velocità entro i tubi è sempre calcolata con la sezione da 5 mm ed è pari a w_{Min} .

La scelta della pompa richiede infine il calcolo delle perdite di carico dovute al deflusso all'interno dell'impianto, poiché tutti gli altri componenti non cambiano e le perdite di carico sono proporzionali al quadrato della velocità entro i canali, la velocità con la quale deve essere eseguito questo passaggio è w_{Max} ovvero la velocità di deflusso che si instaura quando la sezione di 2 mm è operata a Re_{Max} .

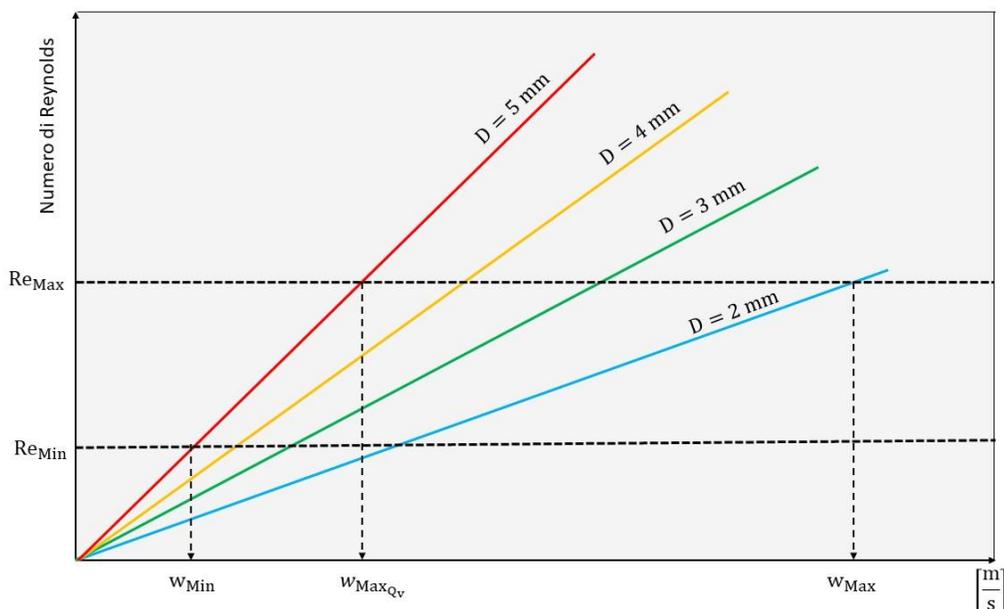


Figura 43 Identificazione delle velocità significative per il dimensionamento dell'impianto

3.3.2 Misurazione del coefficiente di scambio termico

La procedura di misurazione del coefficiente di scambio termico della nano – emulsione descritta di seguito si basa su quella utilizzata da Morimoto et Al. [23]: il coefficiente di scambio termico locale viene determinato dalla misura del flusso termico specifico fornito dai resistori elettrici e dalla temperatura di parete misurata con le termocoppie, tramite la relazione che segue:

$$\alpha(x) = \frac{\bar{q}}{T_p(x) - T_b(x)}$$

dove:

- x : distanza dall'inizio della regione riscaldata della sezione sperimentale;
- $\alpha(x)$: coefficiente di scambio termico locale alla generica distanza x ;
- $T_p(x)$: temperatura di parete misurata alla generica distanza x ;
- $T_b(x)$: temperatura media del fluido alla generica distanza x ;
- \bar{q} : flusso termico specifico imposto.

Poiché la misurazione della temperatura media del fluido non può essere determinata sperimentalmente durante la fase di fusione delle particelle di PCM, si procede ad una stima del suo andamento tramite interpolazione lineare come segue:

$$T_b(x) = T_{in} + \left(T_{out} - T_{in} \cdot \frac{x}{L_{TOT}} \right)$$

dove:

- T_{in} : temperatura di entrata del fluido nella sezione sperimentale;
- T_{out} : temperatura di uscita del fluido dalla sezione sperimentale;
- L_{TOT} : lunghezza totale della regione riscaldata della sezione sperimentale.

È importante notare, inoltre, che non vi siano disuniformità nella temperatura di parete, lungo la circonferenza della sezione sperimentale, per questo è opportuno disporre le termocoppie in modo simmetrico come mostrato in Figura 44: il calcolo del coefficiente di scambio termico verrà poi attuato utilizzando un valore medio della temperatura di parete misurata in questo modo.

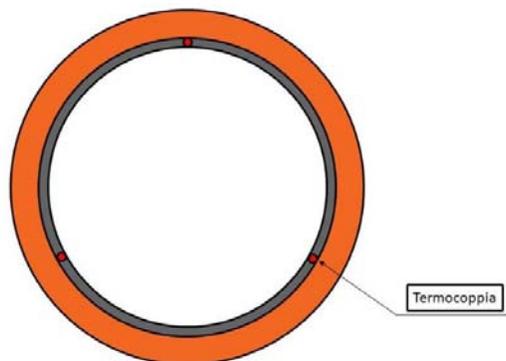


Figura 44 Disposizione Termocoppie nella Sezione Sperimentale [23]

Capitolo 4: Analisi Coefficiente di Scambio Termico

4.1 Grandezze Analizzate

4.1.1 I mini – channels

La scelta di focalizzare l'analisi di questo lavoro di tesi sui *mini – channels* è dovuta all'interesse sempre maggiore per questa categoria di condotti generata da una richiesta di design compatti per gli scambiatori di calore. Al contempo, il settore della refrigerazione, per ridurre i volumi di refrigeranti tradizionali richiesti per la carica di un impianto procede nella medesima direzione di progettazione degli scambiatori di calore. Si comprende come sia rilevante la conoscenza dettagliata dei meccanismi di scambio termico all'interno dei *mini – channels*; inoltre, in letteratura, sono scarse le pubblicazioni su questo argomento e le informazioni sono talvolta contrastanti. Devono essere quindi fatti maggiori sforzi in questa direzione per poter consolidare la conoscenza scientifica su questa particolare seppur importante applicazione delle nano – emulsioni incapsulate.

In questo studio verranno studiati quattro diversi *mini – channels* che vengono mostrati in Figura 45, discutendone le performance di scambio termico e l'incremento di efficienza che l'utilizzo di questi nano – fluidi porta con sé rispetto all'acqua pura [24].

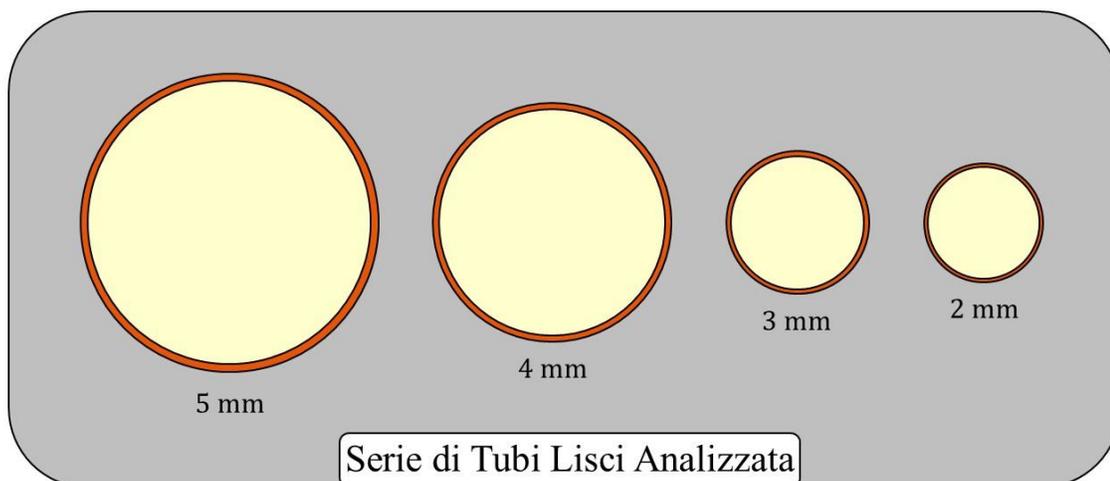


Figura 45 Serie di Tubi in Rame Analizzata

4.1.2 I quattro parametri di confronto

I risultati ottenuti tramite le correlazioni sperimentali proposte dalla letteratura del coefficiente di scambio termico che vengono presentati nel seguito di questo capitolo sono messi a confronto seguendo quattro diversi parametri significativi: il flusso termico specifico \bar{q} , il numero di Reynolds Re , il diametro del condotto D e il coefficiente di scambio termico convettivo dell'acqua pura.

Le motivazioni della scelta dei parametri sopra citati vengono riportate nei sotto – paragrafi a seguire, specificando le ragioni che rendono queste grandezze significative per la descrizione del problema.

Flusso Termico Specifico

Il flusso termico è inserito all'interno dell'analisi in quanto esso è una variabile di controllo del sistema in esame: la variazione di tensione sui morsetti dei resistori elettrici porta infatti una riduzione quadratica della potenza termica erogata e la temperatura di parete, variabile che guida lo scambio termico tra parete e fluido, è fortemente influenzata dal flusso termico che viene imposto al contorno.

Numero di Reynolds

Il numero di Reynolds è un indice della tipologia di moto, ovvero del grado di turbolenza che si instaura all'interno del condotto. Gioca un ruolo molto importante in questa analisi in quanto, dagli studi emerge come la temperatura media del fluido non sia mai pari alla temperatura di fusione del PCM se non prima che tutto il materiale si sia fuso. Questo permette di dedurre che le particelle, per fondere, necessitano di entrare in contatto con la parete: maggiore è il grado di mescolamento all'interno del condotto in cui scorre l'emulsione e maggiore sarà il numero delle particelle che entreranno in fusione per contatto con la parete del condotto.

Diametro del Condotto

Il diametro del condotto determina quelli che sono i confini geometrici del fenomeno, introducendo i confini spaziali tra i quali il fenomeno di fusione del PCM all'interno dell'emulsione deve avvenire. Si comprende che, patto che non venga alterata la composizione fisica dell'emulsione, la grandezza delle particelle di fase dispersa sia sempre uguale e quindi la scala dei fenomeni fisici a loro collegate: diminuendo il diametro, la grandezza dei confini del sistema fisico e la scala dei fenomeni legati alle particelle di PCM in fusione diventano relativamente più comparabili, introducendo nuovi comportamenti che, con i diametri maggiori, avevano influenza trascurabile.

Coefficiente di Scambio Termico dell'Acqua Pura

Il coefficiente di scambio termico convettivo dell'acqua pura non è una variabile con una relazione funzionale all'interno del problema fisico analizzato, tuttavia è stato incluso in quanto, come già

presentato nella parte introduttiva di questo elaborato, le nano – emulsioni incapsulate sono i fluidi designati a sostituire l’acqua come fluido termovettore all’interno degli impianti termici: confrontare i risultati del nano – fluido con quelli dell’acqua pura permette di contestualizzare in modo chiaro e ben definito le performance del nuovo fluido, permettendo anche una prima stima del potenziale incremento di efficienza energetica del sistema in cui il fluido termovettore è inserito.

4.2 Le correlazioni sperimentali

4.2.1 Correlazione per il moto laminare

Viene di seguito riportata la correlazione sperimentale utilizzata per lo studio del comportamento della nano – emulsione all’interno dei condotti precedentemente presentati. La relazione in utilizzata è stata formulata da Ma et Al. [24] investigando il campo laminare di emulsioni di paraffine pure all’interno di mini – channels con il secondo impianto presentato in §3.1.1.

La correlazione sperimentale

Il numero di Nusselt è presentato in funzione di x , la quale è la distanza dall’inizio della zona riscaldata:

$$Nu(x) = 1,5977 \cdot (Re \cdot Pr)^{0,1994} \cdot Ste^{-0,1319} \cdot \left(\frac{D_i}{x}\right)^{0,372} \cdot \left(\frac{d_p}{D_i}\right)^{-0,352}$$

dove:

- Ste
È il numero di Stefan e conteggia l’influenza della capacità termica dell’emulsione rispetto al flusso termico applicato alle pareti del tubo. È importante notare come il numero di Stefan aumenti all’aumentare del flusso termico applicato provocando una diminuzione del coefficiente di scambio termico, a causa dell’esponente negativo;
- $Re \cdot Pr$
È il prodotto di gruppi adimensionali ed è anche chiamato numero di Péclet, esso rappresenta il rapporto tra il calore trasmesso per convezione e il calore trasmesso per diffusione. Poiché tutte le grandezze fisiche che entrano nelle formulazioni dei numeri di Reynolds e Prandtl sono costanti in quanto si trascurano le variazioni di temperatura nel calcolo delle proprietà termofisiche, in questa correlazione questo gruppo considera semplicemente l’effetto che la velocità di deflusso ha sul coefficiente di scambio termico: l’esponente è positivo e quindi si apprende come un aumento della velocità provochi anche un conseguente aumento del numero di Nusselt;
- $\frac{D_i}{x}$
È un rapporto tra grandezze geometriche e conteggia l’influenza del diametro del condotto sulla lunghezza totale della parte riscaldata; l’esponente negativo suggerisce come, ad un aumento del diametro del tubo si abbia un calo del coefficiente di scambio termico, inoltre, a diametro del tubo costante, il coefficiente di scambio termico diminuirà all’aumentare della distanza x .

$$- \frac{d_p}{D}$$

È il secondo rapporto tra parametri geometrici e mette in relazione la dimensione delle particelle dell'emulsione d_p con i confini del sistema, ovvero le pareti della condotta rappresentate dal diametro D . L'esponente negativo mostra come, per evitare penalizzazioni eccessive sul numero di Nusselt, vi debbano essere diversi ordini di grandezza tra i due parametri geometrici: la scelta di operare nano-emulsioni permette infatti di mantenere questo rapporto relativamente basso anche con condotti di sezione millimetrica;

- La massima deviazione della correlazione sperimentale in analisi è del $\pm 20\%$;

Il calcolo dei gruppi adimensionali

Tutte le proprietà termofisiche del nano – fluido in analisi sono state calcolate alla temperatura di $55\text{ }^\circ\text{C}$, per il calcolo dei gruppi adimensionali si è proceduto come mostrato in seguito:

Numero di Reynolds

$$\text{Re} = \frac{\rho_{\text{EPCME}} \cdot u_m \cdot D}{\mu_{\text{EPCME}}}$$

dove per ρ_{EPCME} si rimanda a §1.5.1, mentre per μ_{EPCME} a §1.5.4. u_m rappresenta la velocità media all'interno del condotto.

Numero di Prandtl

$$\text{Pr} = \frac{c_p \cdot \mu_{\text{EPCME}}}{\lambda_{\text{EPCME}}}$$

dove per λ_{EPCME} si rimanda a §1.5.2, mentre c_p è il calore specifico della nano – emulsione nelle condizioni in cui il PCM al suo interno è completamente in fase solida, si faccia riferimento a §1.5.3.

Numero di Stefan

$$\text{Ste} = c_p \cdot \frac{\bar{q} D_i}{\Delta H}$$

dove ΔH è il calore latente della nano – EPCME come presentato in §2.2.3, mentre \bar{q} è il flusso termico specifico per unità di superficie.

Numero di Nusselt

$$\text{Nu}(x) = \frac{\alpha(x) \cdot D}{\lambda_{\text{EPCME}}}$$

dove α è il coefficiente di scambio termico convettivo obiettivo di questa analisi, invertendo la formula di Nusselt è possibile eseguire il suo calcolo ottenendo una funzione dipendente dalla coordinata spaziale x .

4.2.2 Correlazione per il moto turbolento

Viene di seguito riportata la correlazione sperimentale utilizzata per lo studio del comportamento della nano – emulsione all’interno dei condotti precedentemente presentati. La relazione in utilizzata è stata formulata da Morimoto et Al. [23] investigando il campo turbolento di emulsioni di paraffine pure all’interno di mini – channels con il primo impianto presentato in §3.1.1.

La correlazione sperimentale

Il numero di Nusselt è presentato in funzione di x , la quale è la distanza dall’inizio della zona riscaldata:

$$\text{Nu}(x) = 0.033\text{Re}^{0.771}\text{Pr}^{0.361}\text{Ste}(x)_{\text{mod}}^{-0.123}$$

dove:

- Ste_{mod}
È il numero di Stefan modificato e conteggia l’influenza che ha la capacità termica dell’emulsione rispetto al flusso termico applicato alle pareti del tubo. È importante notare come il numero di Stefan aumenti all’aumentare del flusso termico applicato provocando una diminuzione del coefficiente di scambio termico a causa dell’esponente negativo;
- Re
È il numero di Reynolds, un gruppo adimensionale che considera l’effetto che la velocità di deflusso ha sul coefficiente di scambio termico: l’esponente è positivo e si apprende come un aumento della velocità provochi anche un conseguente aumento del numero di Nusselt;
- Pr
È il numero di Prandtl, un gruppo adimensionale che considera il rapporto tra diffusività cinematica e diffusività termica, si vuole far notare come un aumento del Numero di Prandtl aumenti il coefficiente di scambio termico, visto l’esponente positivo con cui questo entra all’interno della correlazione;
- La massima deviazione della correlazione sperimentale in analisi è di circa $\pm 10\%$;

Il calcolo dei gruppi adimensionali

Tutte le proprietà termofisiche del nano – fluido in analisi sono state calcolate alla temperatura di 55 °C, per il calcolo dei gruppi adimensionali si è proceduto come mostrato in seguito:

Numero di Reynolds

$$Re = \frac{\rho_{EPCME} \cdot u_m \cdot D}{\mu_{EPCME}}$$

dove per ρ_{EPCME} si rimanda a §1.5.1, mentre per μ_{EPCME} a §1.5.4. u_m rappresenta la velocità media all'interno del condotto.

Numero di Prandtl

$$Pr = \frac{c_p \cdot \mu_{EPCME}}{\lambda_{EPCME}}$$

dove per λ_{EPCME} si rimanda a §1.5.2, mentre c_p è il calore specifico della nano – emulsione nelle condizioni in cui il PCM al suo interno è completamente in fase solida, si faccia riferimento a §1.5.3.

Numero di Stefan

$$Ste_{mod} = \frac{c_p (T_{w,x} - T_{b,x})}{l_{EPCE} \cdot \frac{T_{w,x} - T_{melt}}{T_{w,x} - T_{b,x}}} = \frac{c_p \cdot \left(\frac{\bar{q}}{h}\right)^2}{\Delta H \cdot \frac{x}{L} \cdot (T_b + \bar{q} - T_{melt})}$$

dove:

- $l_{EPCE} = \Delta H \cdot \frac{x}{L}$, con L lunghezza della zona riscaldata della sezione sperimentale, questa grandezza stima il calore latente residuo all'interno dell'emulsione dopo aver percorso un determinato tratto all'interno della zona riscaldata;
- $T_{w,x}$: è la temperatura della parete in funzione della coordinata spaziale x;
- $T_{b,x} = T_{in} - (T_{out} - T_{in}) \cdot \frac{x}{L}$ è la temperatura media del fluido all'interno del tubo che viene assunta come funzione lineare della coordinata spaziale x;
- T_{melt} : temperatura di fusione del PCM.

La seconda uguaglianza mostra come il numero di Stefan modificato sia funzione del coefficiente di scambio termico: la temperatura di parete che viene utilizzata nella prima definizione del gruppo adimensionale, infatti, è legata al coefficiente di scambio che il fluido realizza con la parete nel seguente modo:

$$\bar{q} = \alpha(T_{w,x} - T_{b,x}) \rightarrow T_{w,x} = T_{b,x} + \frac{\bar{q}}{\alpha}$$

Poiché le temperature di parete sono grandezze ottenibili solamente tramite misurazione sperimentale, per il calcolo del coefficiente di scambio termico in questo elaborato si è

utilizzata la definizione implicita del numero di Stefan presentata dopo il secondo segno di uguaglianza.

Numero di Nusselt

$$\text{Nu}(x) = \frac{\alpha(x) \cdot D}{\lambda_{\text{EPCME}}}$$

dove α è il coefficiente di scambio termico convettivo obiettivo di questa analisi, invertendo la formula di Nusselt è possibile eseguire il suo calcolo ottenendo una funzione dipendente dalla coordinata spaziale x .

4.3 Risultati Moto Laminare

Guida alla lettura

I risultati che sono stati ottenuti tramite l'applicazione delle correlazioni sperimentali riportate nel paragrafo precedente vengono qui esposte in forma grafica. Tutte le figure che vengono riportate in questo capitolo hanno come base di riferimento il grafico generico riportato in Figura 46.

Poiché, come esposto in §4.1.2, si vuole capire quale sia l'influenza dei parametri Re , \bar{q} , D per organizzare una presentazione ordinata si è deciso di raggruppare i risultati per diametri, fissando prima il numero di Reynolds e poi il flusso termico specifico. Ricordando che il coefficiente di scambio termico varia in funzione della coordinata assiale dall'inizio della zona riscaldata, è necessario definire l'asse delle ascisse in modo coerente con le grandezze rappresentate in ordinata, per questo motivo si è scelto di utilizzare la distanza assiale equivalente D_{eq} , ovvero il rapporto tra la lunghezza totale della sezione sperimentale e il diametro della sezione stessa: in questo modo si ha una generalizzazione maggiore dei risultati, che permette il confronto tra i diversi diametri. Poiché le variabili di controllo sono Re , \bar{q} a parità di diametro si avrà come unica variabile dipendente la lunghezza della sezione sperimentale L , la cui relazione con i parametri appena citati si può ricavare tramite semplice bilancio entalpico ottenendo:

$$L = c_{p\text{eff}} \cdot \frac{Re}{4\bar{q}} (T_{\text{melt}} - T_{\text{in}})$$

dove $c_{p\text{eff}}$ è la capacità termica effettiva della nano - emulsione come definita in §1.5.3 nell'intervallo di temperatura $T_{\text{melt}} - T_{\text{in}}$:

$$c_{p\text{eff}} = \frac{\Delta H_{\text{EPCME}} \cdot X_{\text{EPCME}} + (1 - X_{\text{EPCME}}) \cdot c_{p\text{w}} (T_{\text{melt}} - T_{\text{in}})}{T_{\text{melt}} - T_{\text{in}}}$$

è stata scelta la temperatura di fusione come temperatura di fine dello studio in quanto il numero di Stephan modificato non è definibile quando la temperatura dell'emulsione supera la temperatura di melting.

Per ogni grafico viene calcolata l'ascissa massima L e che viene poi resa adimensionale come mostrato in Figura 46: a parità di diametro, infatti, vi sarà un numero di Reynolds che, fissato il flusso termico, richiede maggiore lunghezza per completare la fusione del materiale di cambiamento di fase. Se ne deduce come la situazione sia opposta nel caso di altri numeri di Reynolds, e si avrà quindi, all'interno dello stesso grafico, una curva che ha sulle ordinate un numero di punti coincidente con quello delle ascisse, mentre l'altra un numero di punti inferiore. Analoghe considerazioni possono essere fatte per il regime turbolento, in quanto le grandezze caratteristiche che influenzano la lunghezza L possono essere applicate al medesimo modo, questa guida è quindi da impiegarsi anche come riferimento per la lettura dei grafici in regime turbolento.

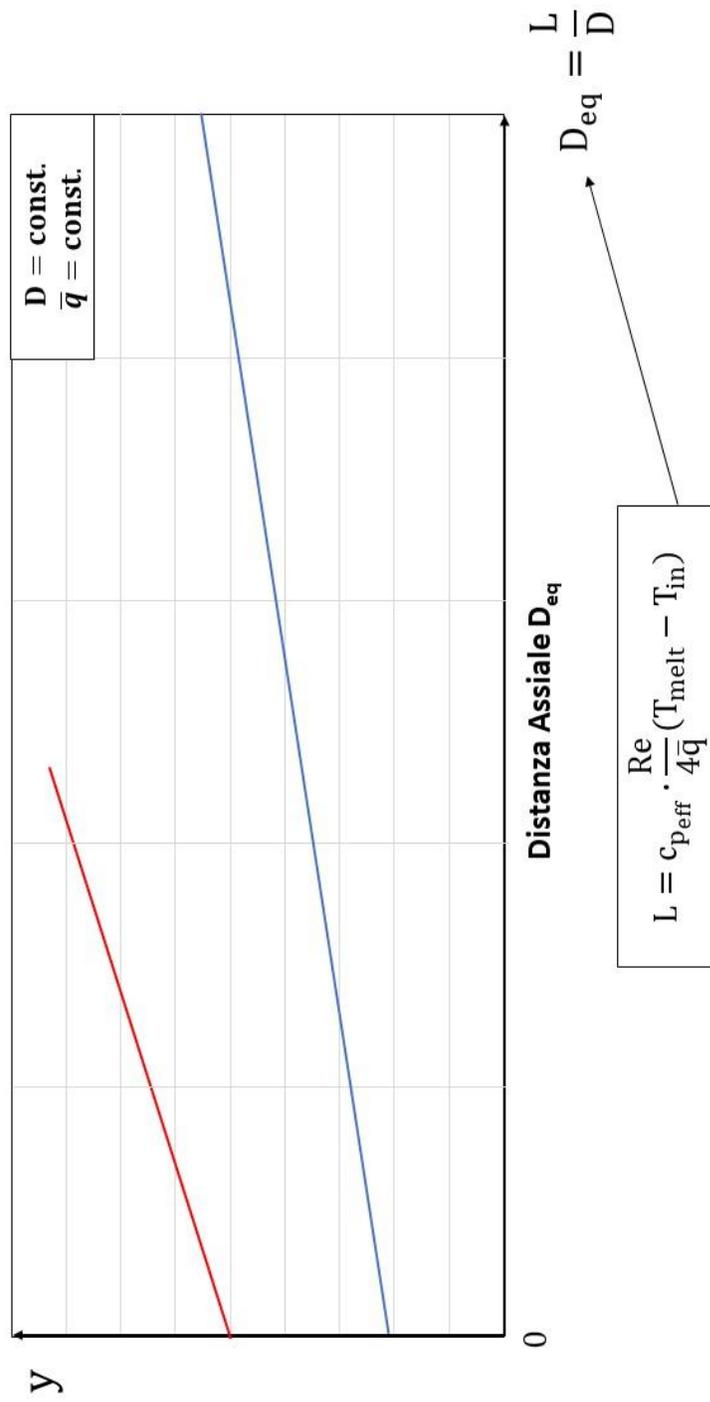


Figura 46 Grafico Guida

4.3.1 Flusso Termico

Diametro del Tubo Interno 2 mm

Vengono rappresentati in Figura 47 i coefficienti di scambio termico della nano – emulsione per un tubo liscio di diametro 2 mm, il parametro tenuto costante è il numero di Reynolds: non ci si aspetta dunque alcuna variazione del coefficiente di scambio termico dovuta alle condizioni di moto.

Il flusso termico, la variabile di controllo, appare parametrica nel grafico a fianco ed influenza la lunghezza dell'asse delle ascisse come presentato nel paragrafo precedente secondo la legge:

$$L = c_{p\text{eff}} \cdot \frac{900}{4\bar{q}} (T_{\text{melt}} - T_{\text{in}})$$

la lunghezza massima di sezione sperimentale necessaria per la completa fusione del PCM è ottenuta con il flusso termico minore e corrisponde a $371.21 D_{\text{eq}}$.

Il coefficiente di scambio termico α cala all'aumentare del flusso termico specifico imposto; questo è dovuto al fatto che, ad un maggiore flusso termico consegue una maggiore fusione del PCM all'interno dell'emulsione a parità di distanza dall'inizio della zona riscaldata. Con l'ipotesi di tubi orizzontali, l'abbondante fase liquida appena creatasi, per azione della gravità, si porterà nella parte superiore del tubo costituendo una sorta di film di PCM liquido intorno ad esso: poiché il regime di deflusso è laminare, la velocità di deflusso non è sufficiente a contrastare la forza di gravità che risulta la variabile governante del processo. Questo fenomeno provoca un incremento della resistenza termica parete – fluido che comporta un aumento della temperatura di parete e conseguente calo del coefficiente di scambio termico.

La temperatura di parete è diretta conseguenza del coefficiente di scambio termico, come riportato in Figura 48 in cui è possibile notare come con flussi termici minori si abbiano temperature di parete contenute, mentre con flussi termici maggiori i valori di temperatura raggiunti dalla parete diventino molto elevati.

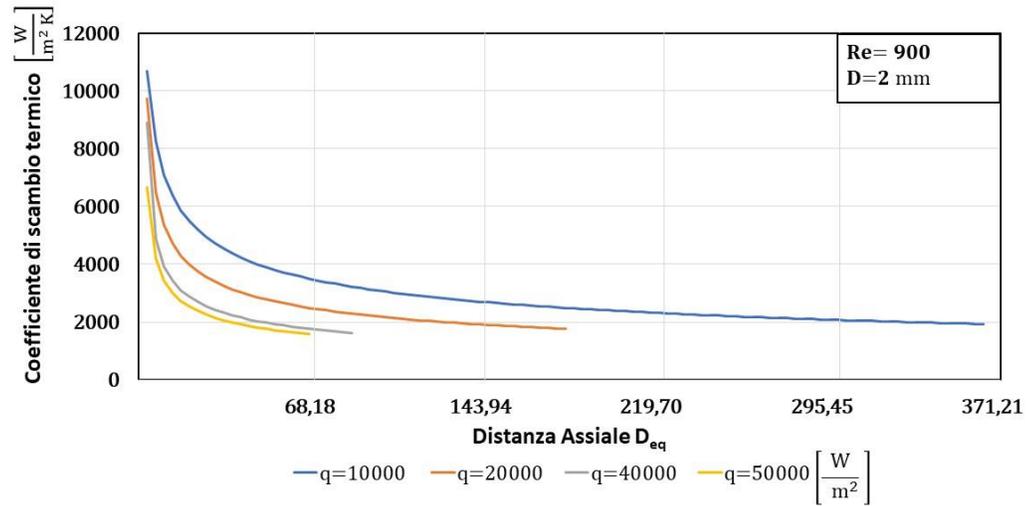


Figura 47 Coefficiente di Scambio Termico α

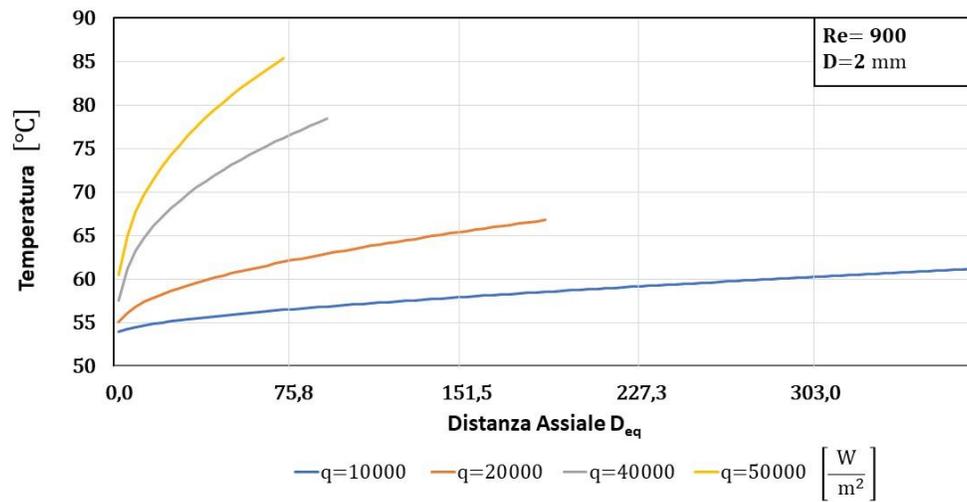


Figura 48 Temperatura di Parete

Diametro del Tubo Interno 3 mm

Vengono rappresentati in Figura 49 i coefficienti di scambio termico della nano – emulsione per un tubo liscio di diametro 3 mm, il parametro tenuto costante è il numero di Reynolds: non ci si aspetta dunque alcuna variazione del coefficiente di scambio termico dovuta alle condizioni di moto.

Il flusso termico, la variabile di controllo, appare parametrica nel grafico a fianco ed influenza la lunghezza dell'asse delle ascisse come presentato nel paragrafo precedente secondo la legge:

$$L = c_{p\text{eff}} \cdot \frac{900}{4\dot{q}} (T_{\text{melt}} - T_{\text{in}})$$

la lunghezza massima di sezione sperimentale necessaria per la completa fusione del PCM è ottenuta con il flusso termico minore e corrisponde a $202 D_{\text{eq}}$.

Il coefficiente di scambio termico α cala all'aumentare del flusso termico specifico imposto; questo è dovuto al fatto che, ad un maggiore flusso termico consegue una maggiore fusione del PCM all'interno dell'emulsione a parità di distanza dall'inizio della zona riscaldata. Con l'ipotesi di tubi orizzontali, l'abbondante fase liquida appena creatasi, per azione della gravità, si porterà nella parte superiore del tubo costituendo una sorta di film di PCM liquido intorno ad esso: poiché il regime di deflusso è laminare, la velocità di deflusso non è sufficiente a contrastare la forza di gravità che risulta la variabile governante del processo. Questo fenomeno provoca un incremento della resistenza termica parete – fluido che comporta un aumento della temperatura di parete e conseguente calo del coefficiente di scambio termico.

La temperatura di parete è diretta conseguenza del coefficiente di scambio termico, come riportato in Figura 50 in cui è possibile notare come con flussi termici minori si abbiano temperature di parete contenute, mentre con flussi termici maggiori i valori di temperatura raggiunti dalla parete diventino molto elevati.

La temperatura di parete eccessivamente elevata ($> 90^\circ\text{C}$) eccede il valore massimo raccomandato dalla casa produttrice della paraffina provocando la degradazione del materiale a cambiamento di fase e la non affidabilità delle misurazioni effettuate.

Si vuole inoltre far notare che, per temperature di parete superiori ai 100°C , l'acqua, a contatto con la parete, cambia di fase: in figura, i profili di temperatura sono rappresentati come curve continue anche per le regioni superiori al punto normale di ebollizione dell'acqua solamente a titolo esemplificativo, infatti, non sono da considerarsi validi in quanto l'ipotesi di base, su cui è stata costruita la correlazione empirica utilizzata in questo elaborato, è la permanenza allo stato liquido della fase continua.

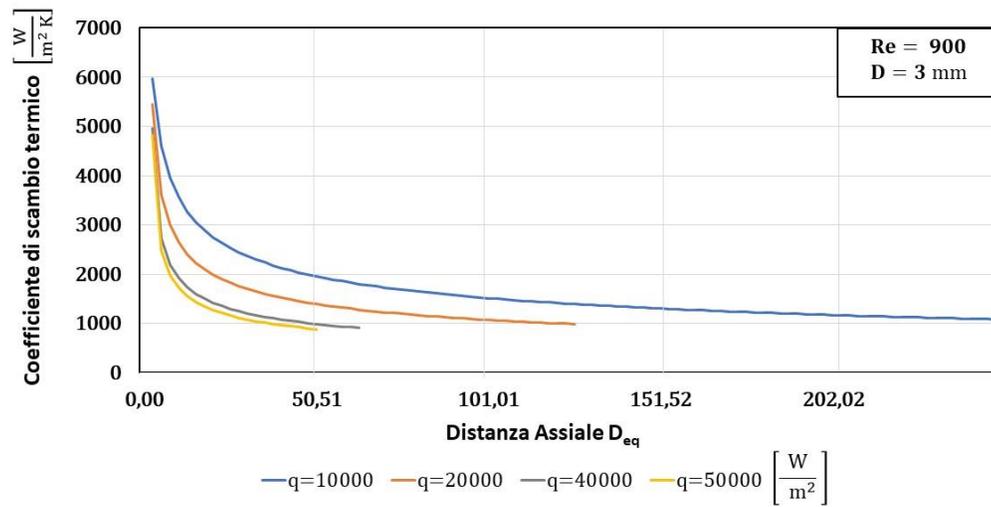


Figura 49 Coefficiente di Scambio Termico α

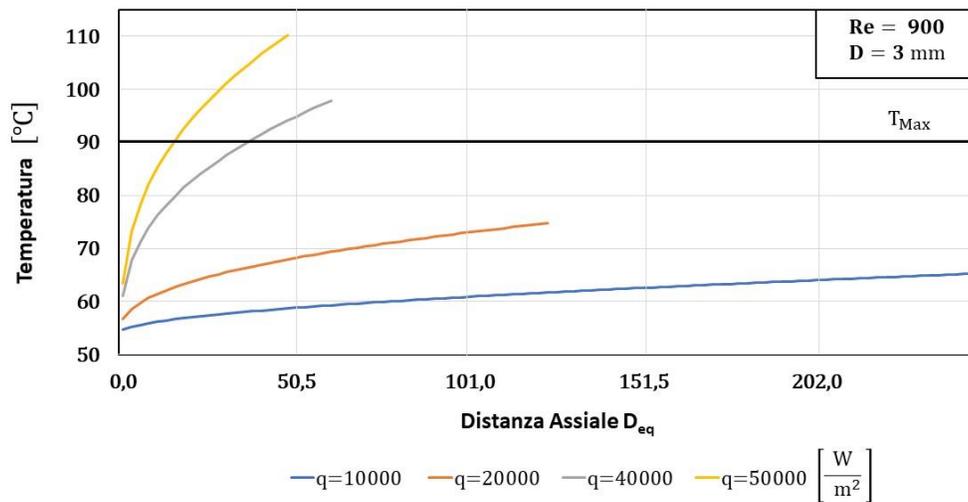


Figura 50 Temperatura di Parete

Diametro del Tubo Interno 4 mm

Vengono rappresentati in Figura 51 i coefficienti di scambio termico della nano – emulsione per un tubo liscio di diametro 4 mm, il parametro tenuto costante è il numero di Reynolds: non ci si aspetta dunque alcuna variazione del coefficiente di scambio termico dovuta alle condizioni di moto.

Il flusso termico, la variabile di controllo, appare parametrica nel grafico a fianco ed influenza la lunghezza dell'asse delle ascisse come presentato nel paragrafo precedente secondo la legge:

$$L = c_{p\text{eff}} \cdot \frac{900}{4\bar{q}} (T_{\text{melt}} - T_{\text{in}})$$

la lunghezza massima di sezione sperimentale necessaria per la completa fusione del PCM è ottenuta con il flusso termico minore e corrisponde a $185.6 D_{\text{eq}}$.

Il coefficiente di scambio termico α cala all'aumentare del flusso termico specifico imposto; questo è dovuto al fatto che, ad un maggiore flusso termico consegue una maggiore fusione del PCM all'interno dell'emulsione a parità di distanza dall'inizio della zona riscaldata. Con l'ipotesi di tubi orizzontali, l'abbondante fase liquida appena creatasi, per azione della gravità, si porterà nella parte superiore del tubo costituendo una sorta di film di PCM liquido intorno ad esso: poiché il regime di deflusso è laminare, la velocità di deflusso non è sufficiente a contrastare la forza di gravità che risulta la variabile governante del processo. Questo fenomeno provoca un incremento della resistenza termica parete – fluido che comporta un aumento della temperatura di parete e conseguente calo del coefficiente di scambio termico.

La temperatura di parete è diretta conseguenza del coefficiente di scambio termico, come riportato in Figura 52 in cui è possibile notare come con flussi termici minori si abbiano temperature di parete contenute, mentre con flussi termici maggiori i valori di temperatura raggiunti dalla parete diventino molto elevati.

La temperatura di parete eccessivamente elevata ($> 90^{\circ}\text{C}$) eccede il valore massimo raccomandato dalla casa produttrice della paraffina provocando la degradazione del materiale a cambiamento di fase e la non affidabilità delle misurazioni effettuate.

Si vuole inoltre far notare che, per temperature di parete superiori ai 100°C , l'acqua, a contatto con la parete, cambia di fase: in figura, i profili di temperatura sono rappresentati come curve continue anche per le regioni superiori al punto normale di ebollizione dell'acqua solamente a titolo esemplificativo, infatti, non sono da considerarsi validi in quanto l'ipotesi di base, su cui è stata costruita la correlazione empirica utilizzata in questo elaborato, è la permanenza allo stato liquido della fase continua.

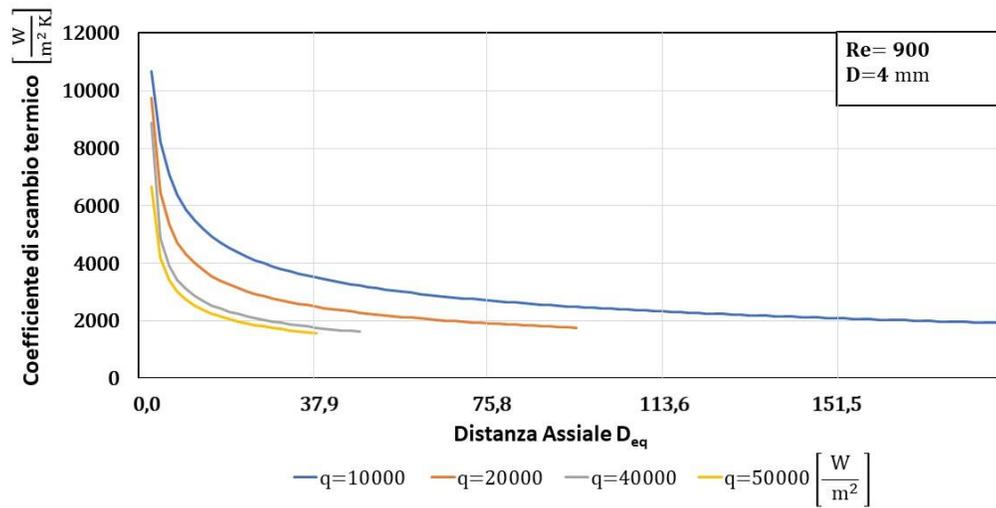


Figura 51 Coefficiente di Scambio Termico α

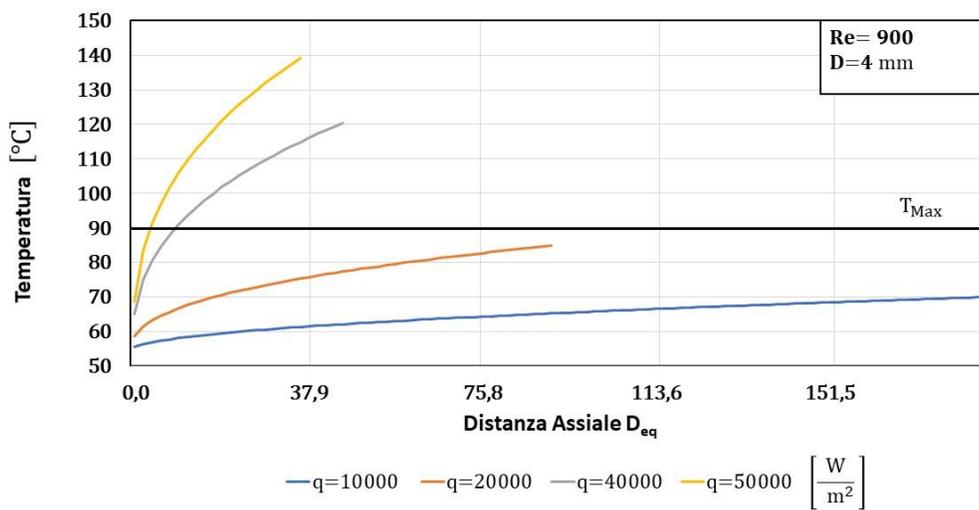


Figura 52 Temperatura di Parete

Diametro del Tubo Interno 5 mm

Vengono rappresentati in Figura 53 i coefficienti di scambio termico della nano – emulsione per un tubo liscio di diametro 5 mm, il parametro tenuto costante è il numero di Reynolds: non ci si aspetta dunque alcuna variazione del coefficiente di scambio termico dovuta alle condizioni di moto.

Il flusso termico, la variabile di controllo, appare parametrica nel grafico a fianco ed influenza la lunghezza dell'asse delle ascisse come presentato nel paragrafo precedente secondo la legge:

$$L = c_{p\text{eff}} \cdot \frac{900}{4\bar{q}} (T_{\text{melt}} - T_{\text{in}})$$

la lunghezza massima di sezione sperimentale necessaria per la completa fusione del PCM è ottenuta con il flusso termico minore e corrisponde a $53.54 D_{\text{eq}}$.

Il coefficiente di scambio termico α cala all'aumentare del flusso termico specifico imposto; questo è dovuto al fatto che, ad un maggiore flusso termico consegue una maggiore fusione del PCM all'interno dell'emulsione a parità di distanza dall'inizio della zona riscaldata. Con l'ipotesi di tubi orizzontali, l'abbondante fase liquida appena creatasi, per azione della gravità, si porterà nella parte superiore del tubo costituendo una sorta di film di PCM liquido intorno ad esso: poiché il regime di deflusso è laminare, la velocità di deflusso non è sufficiente a contrastare la forza di gravità che risulta la variabile governante del processo. Questo fenomeno provoca un incremento della resistenza termica parete – fluido che comporta un aumento della temperatura di parete e conseguente calo del coefficiente di scambio termico.

La temperatura di parete è diretta conseguenza del coefficiente di scambio termico, come riportato in Figura 144 in cui è possibile notare come con flussi termici minori si abbiano temperature di parete contenute, mentre con flussi termici maggiori i valori di temperatura raggiunti dalla parete diventino molto elevati.

La temperatura di parete eccessivamente elevata ($> 90^{\circ}\text{C}$) eccede il valore massimo raccomandato dalla casa produttrice della paraffina provocando la degradazione del materiale a cambiamento di fase e la non affidabilità delle misurazioni effettuate.

Si vuole inoltre far notare che, per temperature di parete superiori ai 100°C , l'acqua, a contatto con la parete, cambia di fase: in figura, i profili di temperatura sono rappresentati come curve continue anche per le regioni superiori al punto normale di ebollizione dell'acqua solamente a titolo esemplificativo, infatti, non sono da considerarsi validi in quanto l'ipotesi di base, su cui è stata costruita la correlazione empirica utilizzata in questo elaborato, è la permanenza allo stato liquido della fase continua.

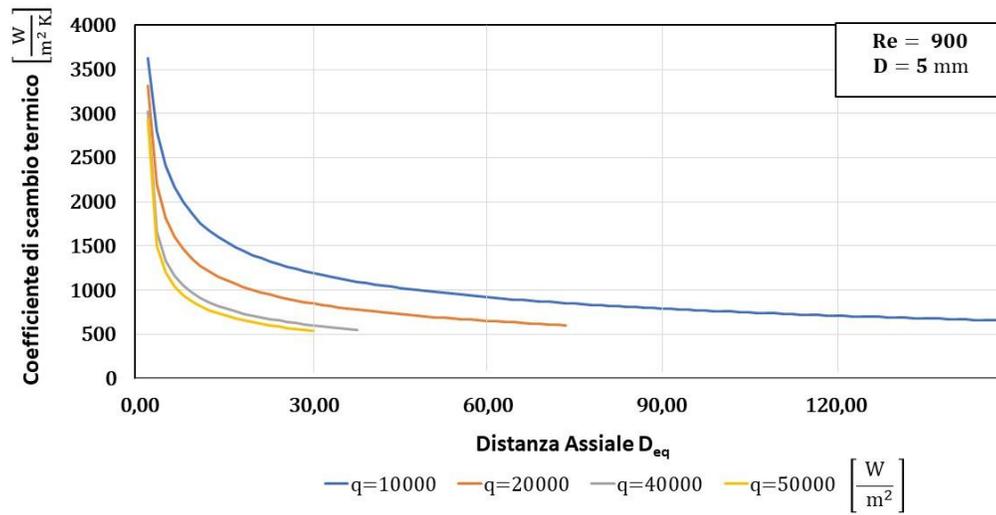


Figura 53 Coefficiente di Scambio Termico α

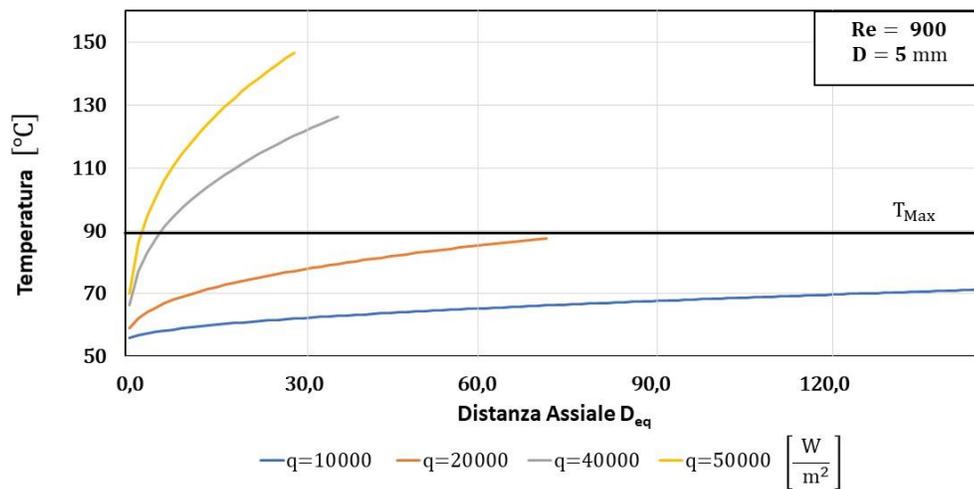


Figura 54 Temperatura di Parete

4.3.2 Numero di Reynolds

Diametro del Tubo Interno 2 mm

Vengono rappresentati in Figura 55 i coefficienti di scambio termico della nano – emulsione per un tubo liscio di diametro 2 mm, il parametro tenuto costante è il flusso termico: non ci si aspetta dunque alcuna variazione del coefficiente di scambio termico dovuta alla potenza termica imposta dalla parete.

Il numero di Reynolds, la variabile di controllo, appare parametrica nel grafico a fianco ed influenza la lunghezza dell'asse delle ascisse come presentato nel paragrafo precedente secondo la legge:

$$L = c_{p_{eff}} \cdot \frac{Re}{4 \cdot 25000} (T_{melt} - T_{in})$$

la lunghezza massima della sezione sperimentale necessaria per la completa fusione del PCM è ottenuta con il numero di Reynolds maggiore e corrisponde a $211.4 D_{eq}$.

Il coefficiente di scambio termico α aumenta all'aumentare del numero di Reynolds poiché al crescere di questo vi è un incremento della turbolenza e quindi una maggiore interazione delle particelle di PCM con la parete. Come espresso in §4.1.2 il contatto con la parete rappresenta l'unico modo per il quale le particelle di PCM possano innescare il processo di fusione: la temperatura media del fluido è infatti inferiore alla temperatura di fusione della paraffina della fase dispersa per tutta la durata del processo di fusione.

Un aumento dell'interazione particelle – parete provoca quindi un decremento della resistenza termica apparente tubo – fluido che comporta una diminuzione della temperatura di parete con conseguente aumento del coefficiente di scambio termico.

La temperatura di parete è diretta conseguenza del coefficiente di scambio termico, come riportato in Figura 55 in cui è possibile notare come con numeri di Reynolds maggiori si abbiano temperature di parete contenute, mentre con velocità di deflusso minori, i valori di temperatura raggiunti dalla parete diventano molto elevati.

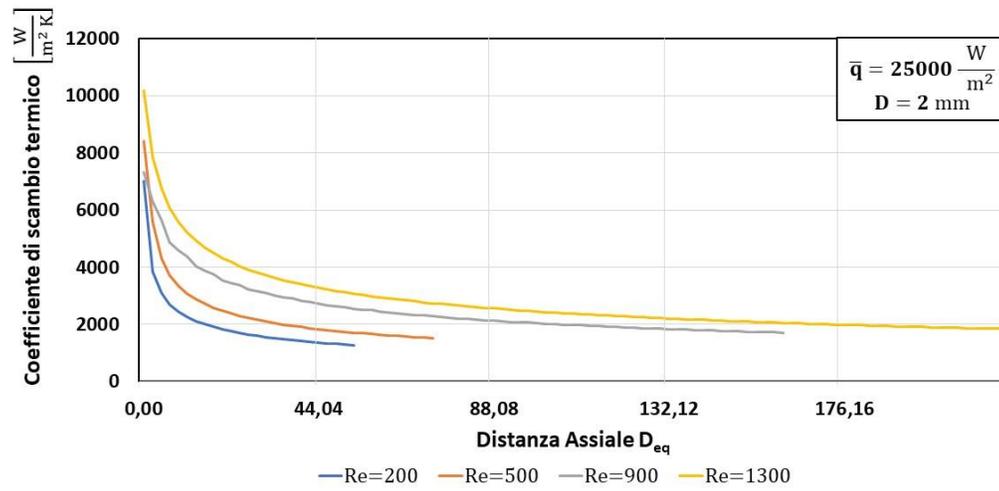


Figura 55 Coefficiente di Scambio Termico α

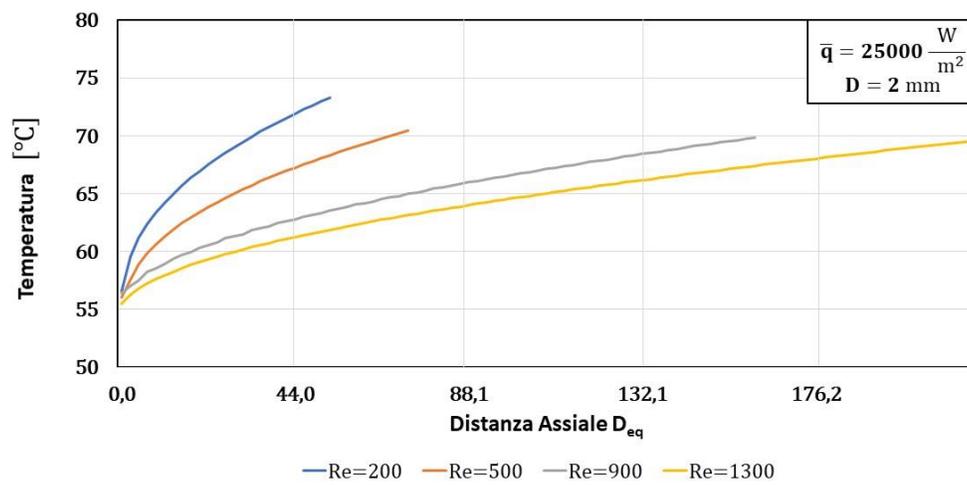


Figura 56 Temperature di Parete

Diametro del Tubo Interno 3 mm

Vengono rappresentati in Figura 57 i coefficienti di scambio termico della nano – emulsione per un tubo liscio di diametro 3 mm, il parametro tenuto costante è il flusso termico: non ci si aspetta dunque alcuna variazione del coefficiente di scambio termico dovuta alla potenza termica imposta dalla parete.

Il numero di Reynolds, la variabile di controllo, appare parametrica nel grafico a fianco ed influenza la lunghezza dell'asse delle ascisse come presentato nel paragrafo precedente secondo la legge:

$$L = c_{p\text{eff}} \cdot \frac{\text{Re}}{4 \cdot 25000} (T_{\text{melt}} - T_{\text{in}})$$

la lunghezza massima della sezione sperimentale necessaria per la completa fusione del PCM è ottenuta con il numero di Reynolds maggiore e corrisponde a $140.9 D_{\text{eq}}$.

Il coefficiente di scambio termico α aumenta all'aumentare del numero di Reynolds poiché al crescere di questo vi è un incremento della turbolenza e quindi una maggiore interazione delle particelle di PCM con la parete. Come espresso in §4.1.2 il contatto con la parete rappresenta l'unico modo per il quale le particelle di PCM possano innescare il processo di fusione: la temperatura media del fluido è infatti inferiore alla temperatura di fusione della paraffina della fase dispersa per tutta la durata del processo di fusione.

Un aumento dell'interazione particelle – parete provoca quindi un decremento della resistenza termica apparente tubo – fluido che comporta una diminuzione della temperatura di parete con conseguente aumento del coefficiente di scambio termico.

La temperatura di parete è diretta conseguenza del coefficiente di scambio termico, come riportato in Figura 58 in cui è possibile notare come con numeri di Reynolds maggiori si abbiano temperature di parete contenute, mentre con velocità di deflusso minori, i valori di temperatura raggiunti dalla parete diventano molto elevati.

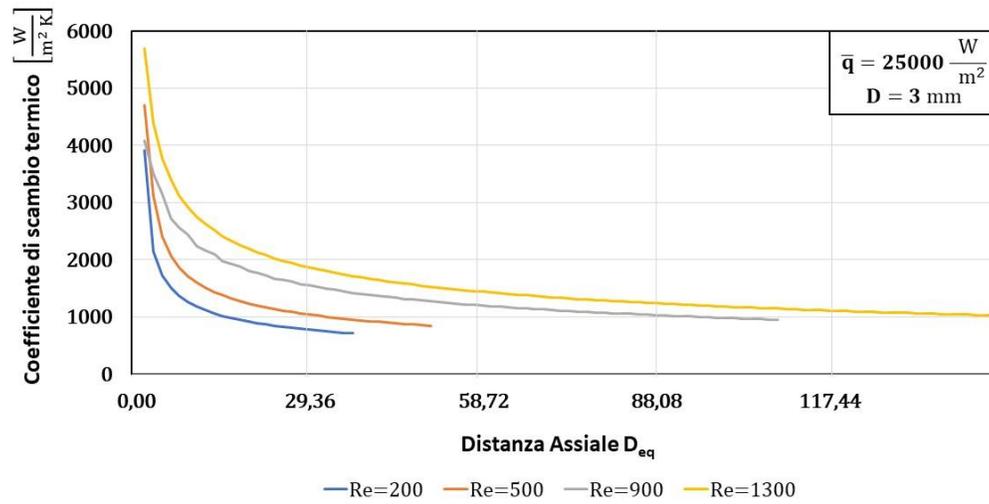


Figura 57 Coefficiente di Scambio Termico α

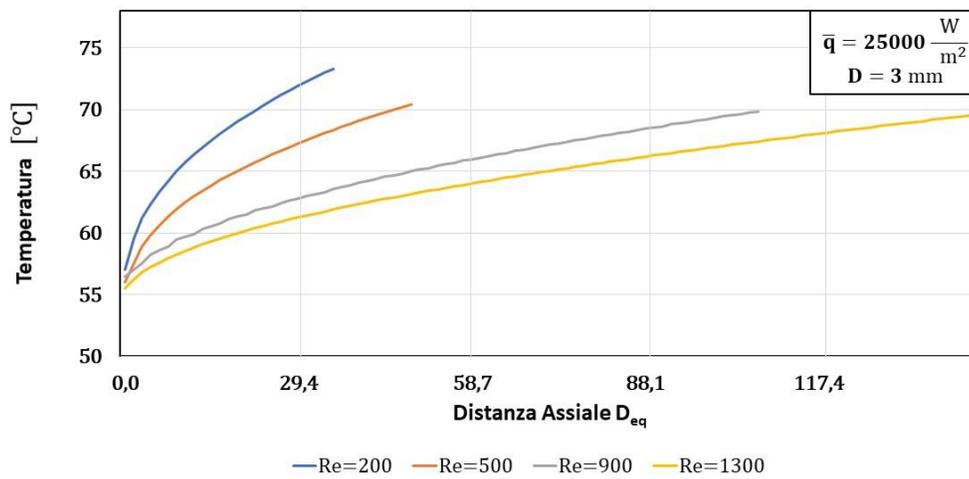


Figura 58 Temperatura di Parete

Diametro del Tubo Interno 4 mm

Vengono rappresentati in Figura 59 i coefficienti di scambio termico della nano – emulsione per un tubo liscio di diametro 4 mm, il parametro tenuto costante è il flusso termico: non ci si aspetta dunque alcuna variazione del coefficiente di scambio termico dovuta alla potenza termica imposta dalla parete.

Il numero di Reynolds, la variabile di controllo, appare parametrica nel grafico a fianco ed influenza la lunghezza dell'asse delle ascisse come presentato nel paragrafo precedente secondo la legge:

$$L = c_{p\text{eff}} \cdot \frac{\text{Re}}{4 \cdot 25000} (T_{\text{melt}} - T_{\text{in}})$$

la lunghezza massima della sezione sperimentale necessaria per la completa fusione del PCM è ottenuta con il numero di Reynolds maggiore e corrisponde a $105.7 D_{\text{eq}}$.

Il coefficiente di scambio termico α aumenta all'aumentare del numero di Reynolds poiché al crescere di questo vi è un incremento della turbolenza e quindi una maggiore interazione delle particelle di PCM con la parete. Come espresso in §4.1.2 il contatto con la parete rappresenta l'unico modo per il quale le particelle di PCM possano innescare il processo di fusione: la temperatura media del fluido è infatti inferiore alla temperatura di fusione della paraffina della fase dispersa per tutta la durata del processo di fusione.

Un aumento dell'interazione particelle – parete provoca quindi un decremento della resistenza termica apparente tubo – fluido che comporta una diminuzione della temperatura di parete con conseguente aumento del coefficiente di scambio termico.

La temperatura di parete è diretta conseguenza del coefficiente di scambio termico, come riportato in Figura 60 in cui è possibile notare come con numeri di Reynolds maggiori si abbiano temperature di parete contenute, mentre con velocità di deflusso minori, i valori di temperatura raggiunti dalla parete diventano molto elevati.

La temperatura di parete eccessivamente elevata ($> 90^\circ\text{C}$) eccede il valore massimo raccomandato dalla casa produttrice della paraffina provocando la degradazione del materiale a cambiamento di fase e la non affidabilità delle misurazioni effettuate.

Si vuole inoltre far notare che, per temperature di parete superiori ai 100°C , l'acqua, a contatto con la parete, cambia di fase: in figura, i profili di temperatura sono rappresentati come curve continue anche per le regioni superiori al punto normale di ebollizione dell'acqua solamente a titolo esemplificativo, infatti, non sono da considerarsi validi in quanto l'ipotesi di base, su cui è stata costruita la correlazione empirica utilizzata in questo elaborato, è la permanenza allo stato liquido della fase continua.

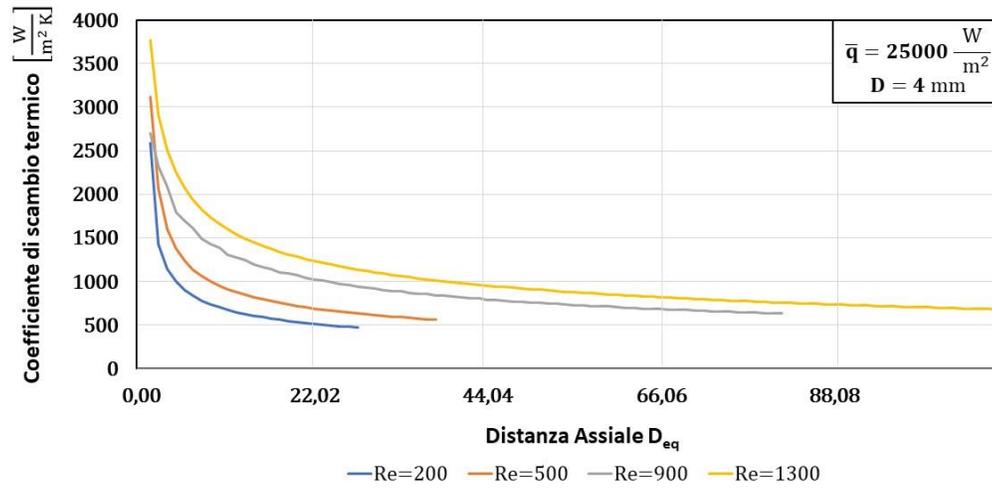


Figura 59 Coefficiente di Scambio Termico α

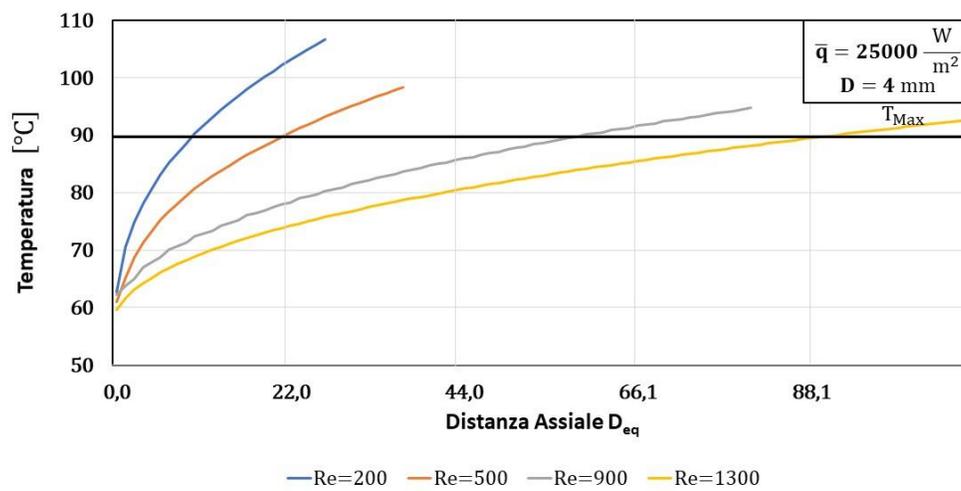


Figura 60 Temperature di Parete

Diametro del Tubo Interno 5 mm

Vengono rappresentati in Figura 61 i coefficienti di scambio termico della nano – emulsione per un tubo liscio di diametro 5 mm, il parametro tenuto costante è il flusso termico: non ci si aspetta dunque alcuna variazione del coefficiente di scambio termico dovuta alla potenza termica imposta dalla parete.

Il numero di Reynolds, la variabile di controllo, appare parametrica nel grafico a fianco ed influenza la lunghezza dell'asse delle ascisse come presentato nel paragrafo precedente secondo la legge:

$$L = c_{p\text{eff}} \cdot \frac{\text{Re}}{4 \cdot 25000} (T_{\text{melt}} - T_{\text{in}})$$

la lunghezza massima della sezione sperimentale necessaria per la completa fusione del PCM è ottenuta con il numero di Reynolds maggiore e corrisponde a $87.2 D_{\text{eq}}$.

Il coefficiente di scambio termico α aumenta all'aumentare del numero di Reynolds poiché al crescere di questo vi è un incremento della turbolenza e quindi una maggiore interazione delle particelle di PCM con la parete. Come espresso in §4.1.2 il contatto con la parete rappresenta l'unico modo per il quale le particelle di PCM possano innescare il processo di fusione: la temperatura media del fluido è infatti inferiore alla temperatura di fusione della paraffina della fase dispersa per tutta la durata del processo di fusione.

Un aumento dell'interazione particelle – parete provoca quindi un decremento della resistenza termica apparente tubo – fluido che comporta una diminuzione della temperatura di parete con conseguente aumento del coefficiente di scambio termico.

La temperatura di parete è diretta conseguenza del coefficiente di scambio termico, come riportato in Figura 62 in cui è possibile notare come con numeri di Reynolds maggiori si abbiano temperature di parete contenute, mentre con velocità di deflusso minori, i valori di temperatura raggiunti dalla parete diventano molto elevati.

La temperatura di parete eccessivamente elevata ($> 90^\circ\text{C}$) eccede il valore massimo raccomandato dalla casa produttrice della paraffina provocando la degradazione del materiale a cambiamento di fase e la non affidabilità delle misurazioni effettuate.

Si vuole inoltre far notare che, per temperature di parete superiori ai 100°C , l'acqua, a contatto con la parete, cambia di fase: in figura, i profili di temperatura sono rappresentati come curve continue anche per le regioni superiori al punto normale di ebollizione dell'acqua solamente a titolo esemplificativo, infatti, non sono da considerarsi validi in quanto l'ipotesi di base, su cui è stata costruita la correlazione empirica utilizzata in questo elaborato, è la permanenza allo stato liquido della fase continua.

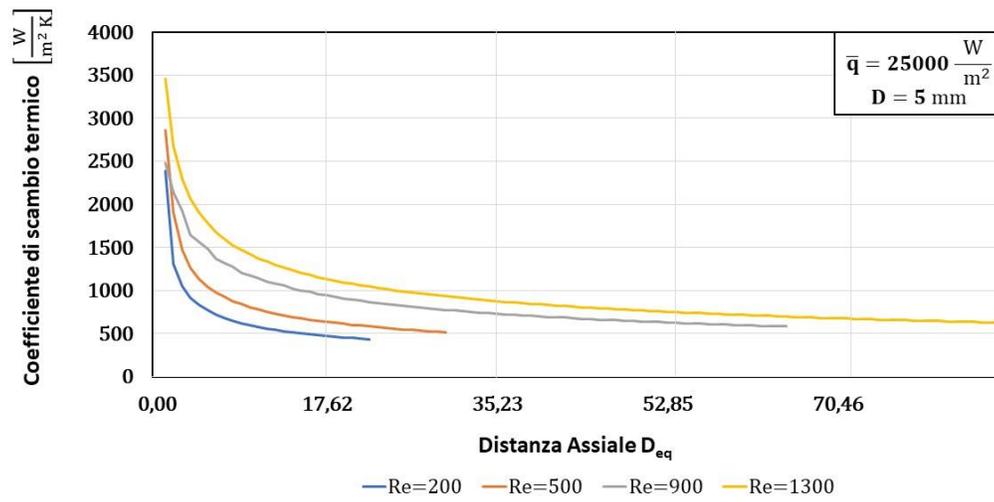


Figura 61 Coefficiente di Scambio Termico α

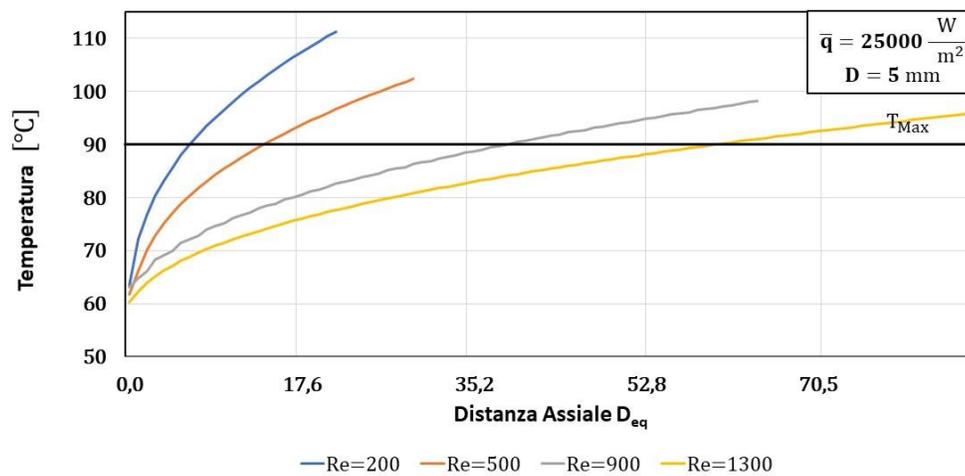


Figura 62 Temperature di Parete

4.3.3 Diametro del tubo

Vengono rappresentati in Figura 63 i coefficienti di scambio termico della nano - emulsione per l'intera serie di tubi lisci studiata in questo lavoro di tesi, i parametri mantenuti costanti sono il flusso termico e il numero di Reynolds: ci si aspetta dunque che tutte le variazioni del coefficiente di scambio termico siano dovute alla sola variazione dei rapporti tra geometrie del sistema; come presentato in §4.1.2 infatti, il diametro è la variabile che rappresenta le dimensioni dei confini del sistema e quindi la scala all'interno della quale i fenomeni studiati avvengono.

Riprendendo la legge che definisce l'asse delle ascisse si può notare come in questo caso non vi sia variazione della lunghezza L con il diametro in quanto il numero di Reynolds e il flusso termico specifico sono costanti:

$$L = c_{p\text{eff}} \cdot \frac{Re}{4 \cdot 25000} (T_{\text{melt}} - T_{\text{in}}) = 0.15 \text{ m}$$

Poiché non avrebbe alcun significato riportare ad un unico diametro equivalente tutte le curve rappresentate, si è scelto di utilizzare i millimetri come unità di misura dell'asse delle ascisse, in accordo con l'ordine di grandezza dei diametri dei tubi considerati.

Il coefficiente di scambio termico α aumenta al diminuire del diametro poiché ad un decremento di questo corrisponde una maggiore interazione tra particelle della fase dispersa e parete. Come espresso in §4.1.2 il contatto con la parete rappresenta l'unico modo con il quale le particelle di PCM possano innescare il processo di fusione: la temperatura media del fluido è infatti inferiore alla temperatura di fusione della paraffina della fase dispersa per tutta la durata del processo di fusione. Un aumento dell'interazione particelle – parete provoca quindi un decremento della resistenza termica apparente tubo – fluido che comporta una diminuzione della temperatura di parete con conseguente aumento del coefficiente di scambio termico.

La temperatura di parete è diretta conseguenza del coefficiente di scambio termico, come riportato in Figura 64 in cui è possibile notare come con diametri maggiori si raggiungano temperature di parete più elevate che con diametri minori. In Figura 64 viene anche presentato l'andamento della temperatura *bulk* ovvero la temperatura media definita come in §4.2.2 in modo da mostrare la differenza di temperatura parete – fluido che muove lo scambio termico.

Si nota, inoltre, una non linearità della diminuzione del coefficiente di scambio termico, e delle conseguenti temperature di parete, con il diametro: i profili da 2 e 3 mm si distanziano in modo netto, mentre non sembra esserci molta differenza tra i profili da 4 e 5 mm. Il fenomeno appena descritto non è ancora stato chiarito e richiede ulteriori investigazioni in quanto nella letteratura non è presente alcun tipo di studio sperimentale dove sia stata fatta una comparazione tra più di due diametri in regime laminare. Si nota inoltre che, solamente con il diametro dei 2 mm si riescano a rispettare le condizioni di temperatura operativa massima (90°C) imposte dalla casa produttrice, mentre in tutti gli altri casi le temperature raggiungono valori anche molto maggiori dei 100 °C provocando la completa alterazione della struttura molecolare del PCM e l'evaporazione dell'acqua che costituisce la fase dispersa.

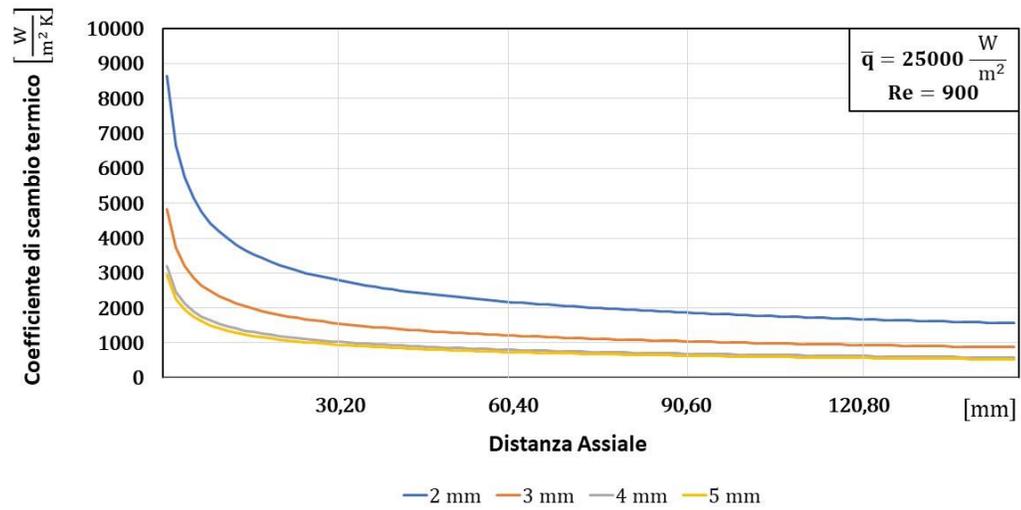


Figura 63 Coefficiente di Scambio Termico α

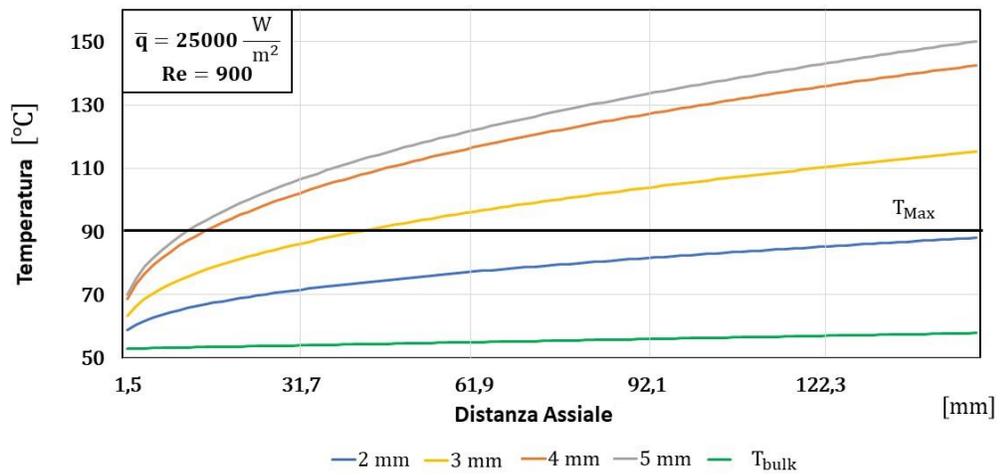


Figura 64 Temperatura di Parete e Temperatura Media del Fluido

4.3.4 Confronto con acqua

Vengono di seguito riportati due grafici per ogni diametro analizzato, il primo mostra il coefficiente di scambio termico, mentre il secondo la differenza di temperatura motrice dello scambio termico. In ogni grafico le variabili Re, \bar{q}, D sono mantenute costanti e vengono rappresentate due curve: il coefficiente di scambio termico della nano – emulsione incapsulata, e le performance dell’acqua nelle medesime condizioni.

Il calcolo del coefficiente di scambio termico dell’acqua è stato eseguito con la correlazione proposta da Shah per il moto laminare [27]:

$$Nu = 5.364 \left[1 + \left(220 \frac{Gz(x)}{\pi} \right)^{-\frac{10}{9}} \right]^{\frac{3}{10}} - 1$$

dove Gz è il numero di Graetz definito come segue:

$$Gz(x) = \frac{x \cdot \lambda}{\rho \cdot c_p \cdot u_m \cdot D^2}$$

Poiché le grandezze Re, \bar{q} sono fissate in tutti i grafici la lunghezza della sezione sperimentale L sarà uguale per tutti i casi, si è scelto tuttavia di separare i risultati per diametri in modo da poter comparare più efficacemente i le curve ottenute utilizzando i diametri equivalenti D_{eq} come unità nell’asse delle ascisse.

Dai risultati riportati nelle Figure 65-72 si nota come il coefficiente di scambio termico della nano – emulsione sia globalmente superiore a quello dell’acqua: nella parte iniziale, all’interno della quale si ha fusione della maggior parte del PCM, spinta dal relativamente alto flusso termico applicato, la nano – EPCME mostra coefficienti di scambio di 2 ÷ 3 volte superiori a quelli dell’acqua pura; mano a mano che la fusione procede tuttavia, la differenza tra le performance dei due fluidi si assottiglia fino ad un eventuale incrocio dei profili.

Il fenomeno di avvicinamento dei profili di scambio termico avviene per tutti i diametri analizzati ed è dovuto principalmente al fatto che la nano – emulsione, una volta fuso completamente il PCM tende ad assumere un comportamento simile a quello dell’ acqua pura, essendo la fase dispersa il 96% della massa totale.

L’eventuale incrocio dei profili di nano – EPCME e acqua è un fenomeno non presente nel diametro di 2 mm, mentre è vistoso in tutti gli altri casi; inoltre, il punto di incrocio avviene ad un numero di diametri equivalenti minori all’aumentare del diametro D .

Vi è poi un fenomeno di non linearità nell’apparizione dei punti di incrocio rispetto alla variazione del diametro: vi è infatti una netta differenza tra i profili di 2 e 3 mm e una forte similarità tra quelli di 4 e 5 mm.

Dal punto di vista fisico è possibile motivare l’esistenza del punto di incrocio tra i due profili argomentando che la minore conduttività termica della paraffina liquida rispetto all’acqua (si veda

§2.1.2) conduca ad un coefficiente di scambio termico minori, tuttavia ci si aspetterebbe che questo aspetto diventi predominante solo dal momento in cui la fusione è ultimata, visto che la percentuale in massa della paraffina è solo del 4%, invece, da quanto emerge dalle ricerche fatte in questo elaborato di tesi, il punto di incrocio avviene prima della completa fusione del PCM. Poiché le proprietà della nano – emulsione sono fortemente influenzate dalla frazione massica di PCM al suo interno, per poter chiarire appieno questo aspetto sono necessarie ulteriori investigazioni in quanto in letteratura non sono presenti studi sperimentali di comparazione tra acqua e nano – EPCME con percentuali di PCM simili a quella utilizzata in questo studio.

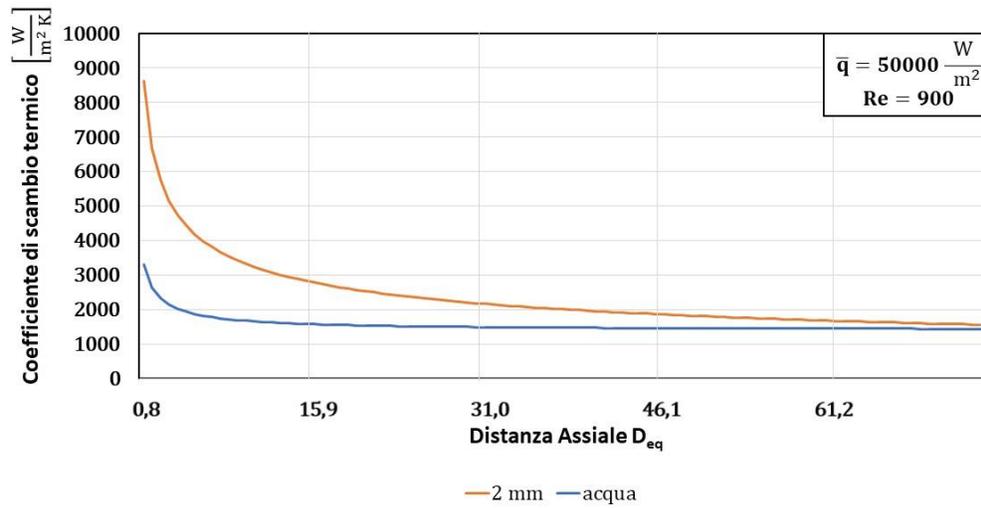


Figura 65 Coefficiente di Scambio Termico α

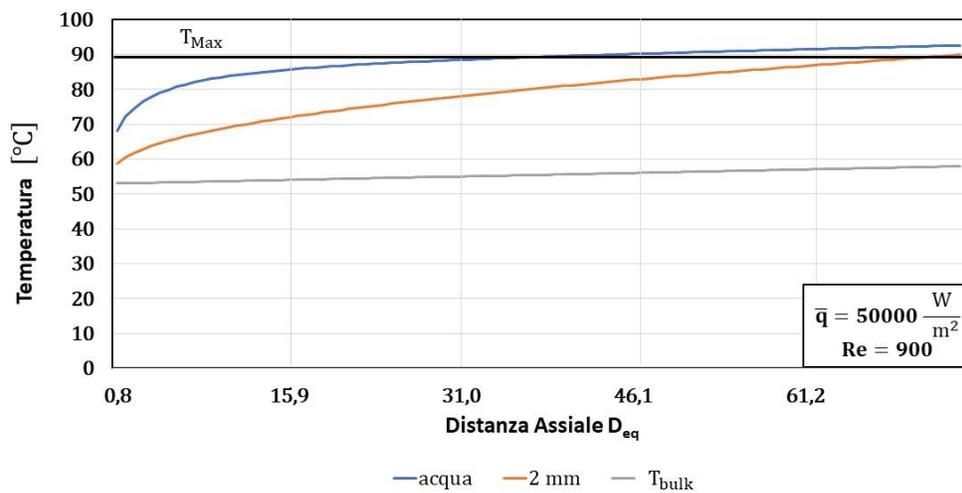


Figura 66 Temperatura di Parete e Temperatura Media del Fluido

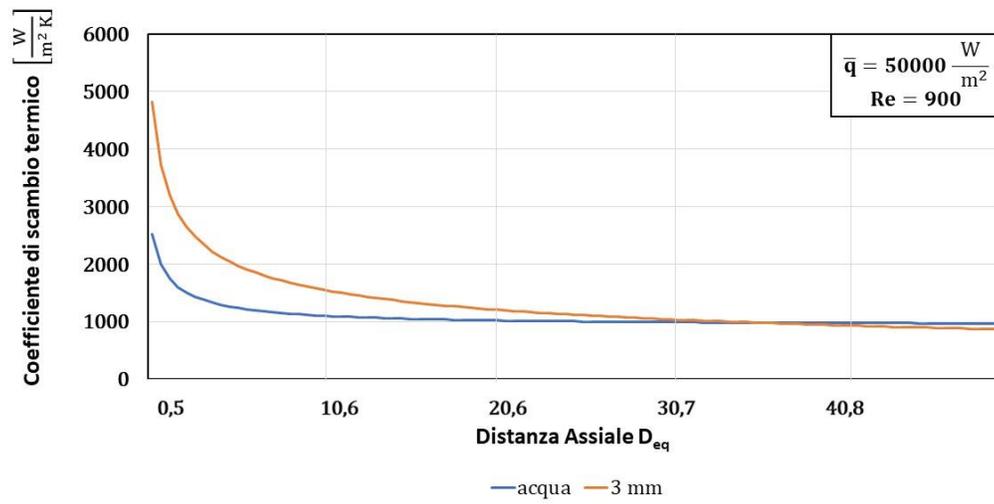


Figura 67 Coefficiente di Scambio Termico α

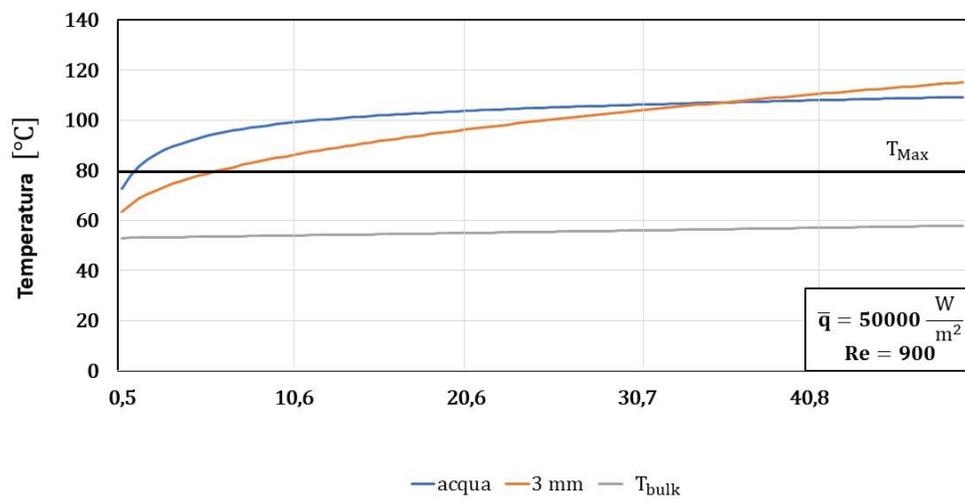


Figura 68 Temperatura di Parete e Temperatura Media del Fluido

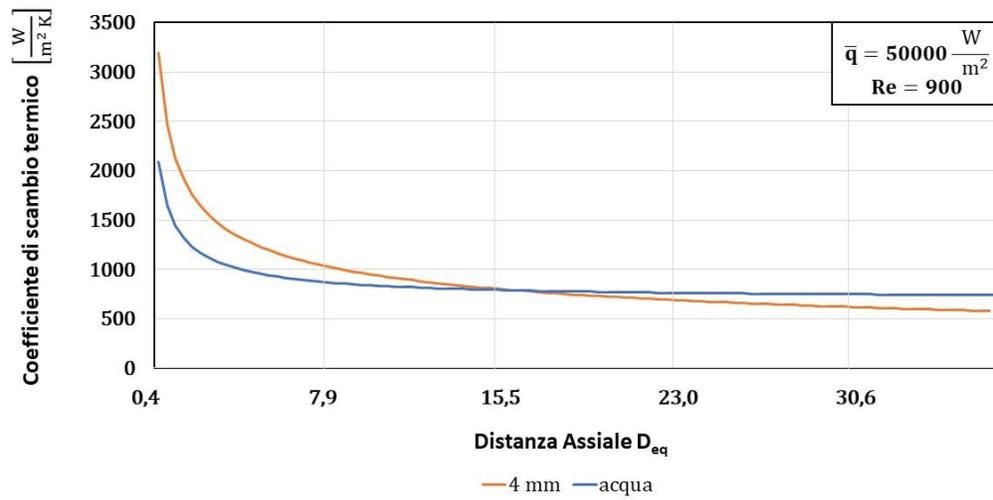


Figura 69 Coefficiente di Scambio Termico α

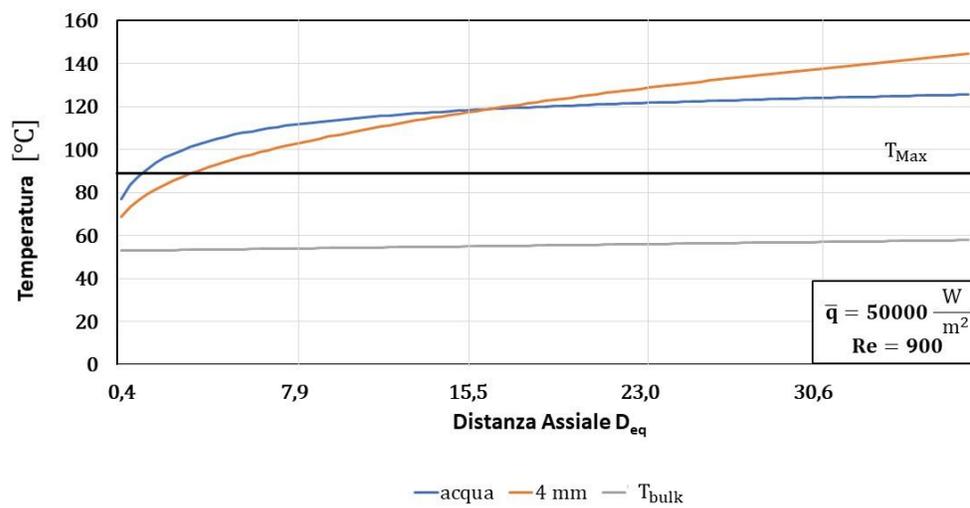


Figura 70 Temperatura di Parete e Temperatura Media del Fluido

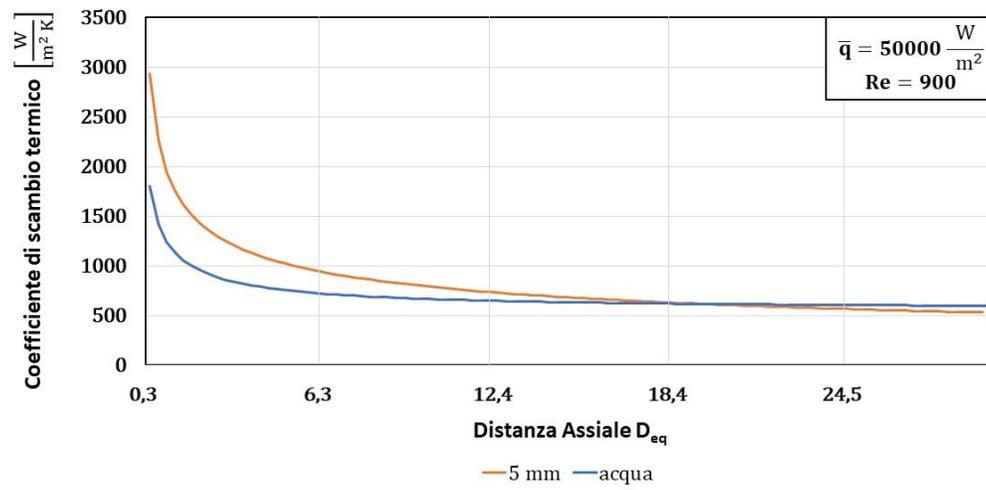


Figura 71 Coefficiente di Scambio Termico α

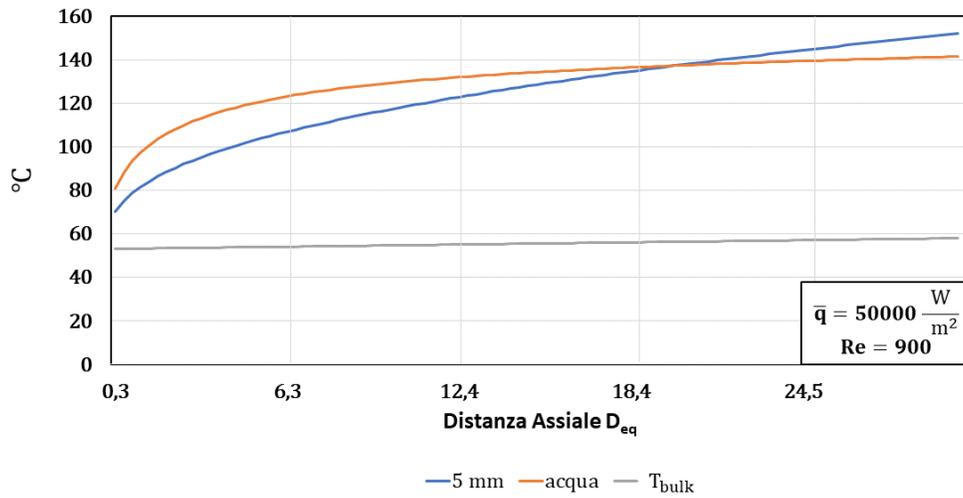


Figura 72 Temperatura di Parete e Temperatura Media del Fluido

4.4 Risultati Moto Turbolento

4.4.1 Numero di Reynolds

Diametro del Tubo Interno 2 mm

Vengono rappresentati in Figura 73 i coefficienti di scambio termico della nano – emulsione per un tubo liscio di diametro 2 mm, il parametro tenuto costante è il flusso termico: non ci si aspetta dunque alcuna variazione del coefficiente di scambio termico legata al calore erogato dalla parete.

Il numero di Reynolds, la variabile di controllo, appare parametrica nel grafico a fianco ed influenza la lunghezza dell'asse delle ascisse come presentato in 4.2 secondo l'equazione:

$$L = c_{p\text{eff}} \cdot \frac{Re}{4 \cdot 12000} (T_{\text{melt}} - T_{\text{in}})$$

la lunghezza massima di sezione sperimentale necessaria per la completa fusione del PCM è ottenuta con il flusso termico minore e corrisponde a $1847 D_{\text{eq}}$.

Il coefficiente di scambio termico mostra un andamento a campana in cui presenta una lenta fase ascendente e una fase discendente più ripida. Il fenomeno è legato alla quantità di PCM che raggiunge la parete ed entra in fusione: all'inizio del processo tutte le particelle con cui la parete viene in contatto sono solide e fondendo scambiano calore latente generando un aumento del coefficiente di scambio termico; mano a mano che il processo procede la percentuale di particelle solide che raggiungono la parete si restringe, provocando una diminuzione nel calore scambiato sotto forma latente e quindi un decremento del coefficiente di scambio termico globale.

All'aumentare del numero di Reynolds si hanno coefficienti di scambio termico globalmente superiori rispetto a quelli ottenuti con velocità di deflusso minori. Un aumento del numero di Reynolds, infatti, provoca una diminuzione dello strato limite e un aumento delle interazioni tra parete e particelle della fase dispersa, facilitando di conseguenza l'innescio dei meccanismi di fusione.

La temperatura di parete è diretta conseguenza del coefficiente di scambio termico, come riportato in Figura 74 in cui è possibile notare come con numeri di Reynolds maggiori si abbiano temperature di parete minori, coerentemente con quanto detto sopra. Si vuole far notare inoltre come le temperature di parete, sotto queste condizioni di deflusso, siano entro i valori di massima temperatura operativa della nano – emulsione consigliati e non vi sia il rischio di incorrere in evaporazione della fase continua poiché la temperatura di parete non raggiunge il limite dei 100 °C.

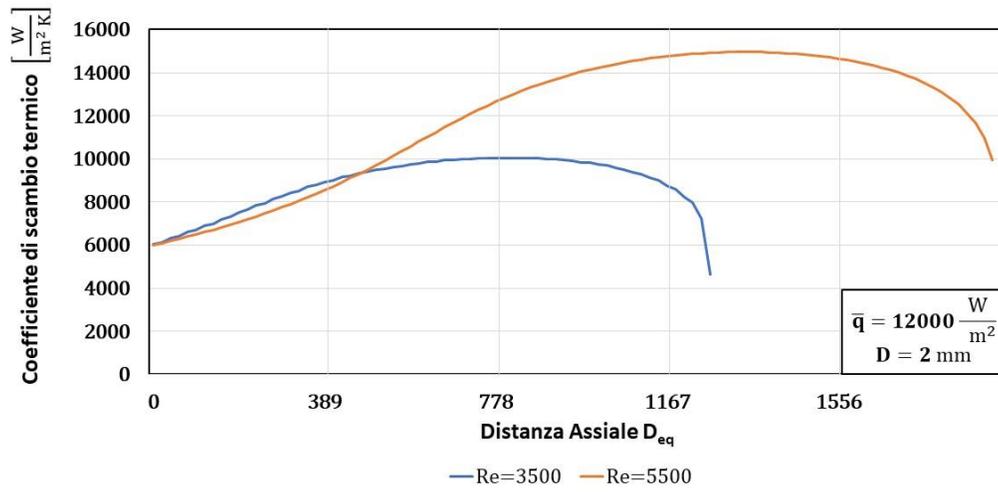


Figura 73 Coefficiente di Scambio Termico

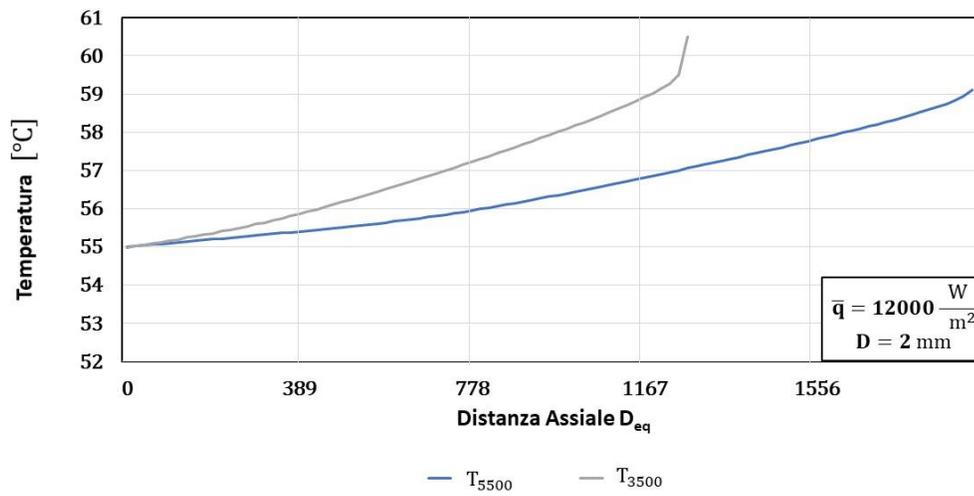


Figura 74 Temperatura di Parete

Diametro del Tubo Interno 3 mm

Vengono rappresentati in Figura 75 i coefficienti di scambio termico della nano – emulsione per un tubo liscio di diametro 3 mm, il parametro tenuto costante è il flusso termico: non ci si aspetta dunque alcuna variazione del coefficiente di scambio termico legata al calore erogato dalla parete.

Il numero di Reynolds, la variabile di controllo, appare parametrica nel grafico a fianco ed influenza la lunghezza dell'asse delle ascisse come presentato in 4.2 secondo l'equazione:

$$L = c_{p\text{eff}} \cdot \frac{Re}{4 \cdot 12000} (T_{\text{melt}} - T_{\text{in}})$$

la lunghezza massima di sezione sperimentale necessaria per la completa fusione del PCM è ottenuta con il flusso termico minore e corrisponde a $1244 D_{\text{eq}}$.

Il coefficiente di scambio termico mostra un andamento a campana in cui presenta una lenta fase ascendente e una fase discendente più ripida. Il fenomeno è legato alla quantità di PCM che raggiunge la parete ed entra in fusione: all'inizio del processo tutte le particelle con cui la parete viene in contatto sono solide e fondendo scambiano calore latente generando un aumento del coefficiente di scambio termico; mano a mano che il processo procede la percentuale di particelle solide che raggiungono la parete si restringe, provocando una diminuzione nel calore scambiato sotto forma latente e quindi un decremento del coefficiente di scambio termico globale.

All'aumentare del numero di Reynolds si hanno coefficienti di scambio termico globalmente superiori rispetto a quelli ottenuti con velocità di deflusso minori. Un aumento del numero di Reynolds, infatti, provoca una diminuzione dello strato limite e un aumento delle interazioni tra parete e particelle della fase dispersa, facilitando di conseguenza l'innescio dei meccanismi di fusione.

La temperatura di parete è diretta conseguenza del coefficiente di scambio termico, come riportato in Figura 76 in cui è possibile notare come con numeri di Reynolds maggiori si abbiano temperature di parete minori, coerentemente con quanto detto sopra. Si vuole far notare inoltre come le temperature di parete, sotto queste condizioni di deflusso, siano entro i valori di massima temperatura operativa della nano – emulsione consigliati e non vi sia il rischio di incorrere in evaporazione della fase continua poiché la temperatura di parete non raggiunge il limite dei 100 °C.

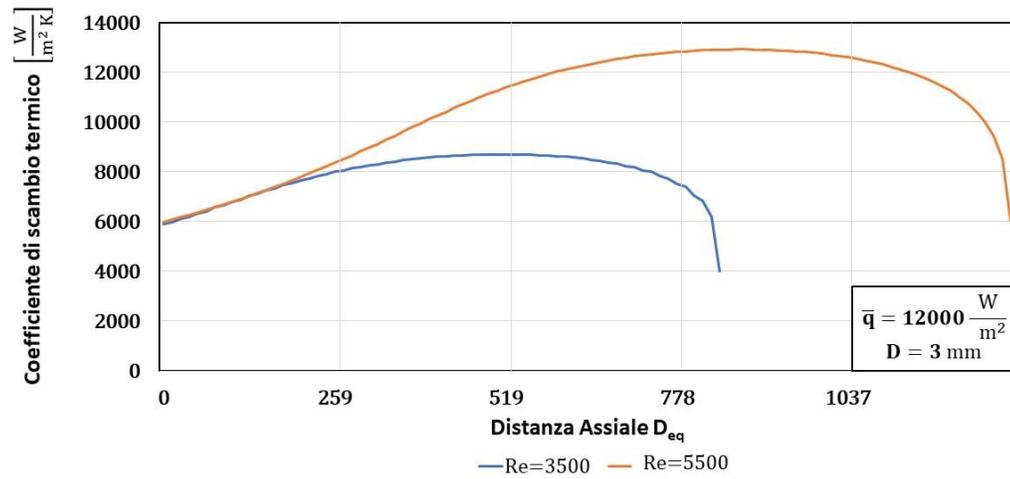


Figura 75 Coefficiente di Scambio Termico

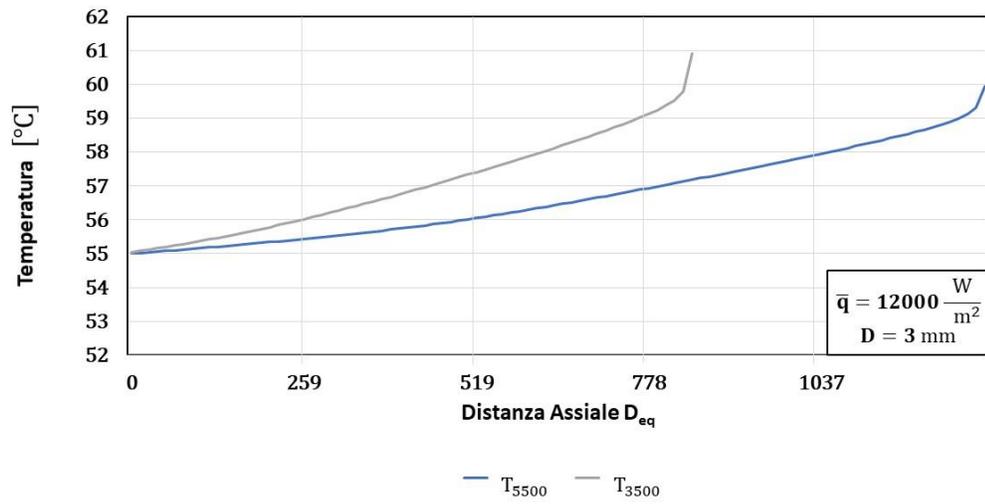


Figura 76 Temperatura di Parete

Diametro del Tubo Interno 4 mm

Vengono rappresentati in Figura 77 i coefficienti di scambio termico della nano – emulsione per un tubo liscio di diametro 4 mm, il parametro tenuto costante è il flusso termico: non ci si aspetta dunque alcuna variazione del coefficiente di scambio termico legata al calore erogato dalla parete.

Il numero di Reynolds, la variabile di controllo, appare parametrica nel grafico a fianco ed influenza la lunghezza dell'asse delle ascisse come presentato in 4.2 secondo l'equazione:

$$L = c_{p\text{eff}} \cdot \frac{Re}{4 \cdot 12000} (T_{\text{melt}} - T_{\text{in}})$$

la lunghezza massima di sezione sperimentale necessaria per la completa fusione del PCM è ottenuta con il flusso termico minore e corrisponde a 933 D_{eq} .

Il coefficiente di scambio termico mostra un andamento a campana in cui presenta una lenta fase ascendente e una fase discendente più ripida. Il fenomeno è legato alla quantità di PCM che raggiunge la parete ed entra in fusione: all'inizio del processo tutte le particelle con cui la parete viene in contatto sono solide e fondendo scambiano calore latente generando un aumento del coefficiente di scambio termico; mano a mano che il processo procede la percentuale di particelle solide che raggiungono la parete si restringe, provocando una diminuzione nel calore scambiato sotto forma latente e quindi un decremento del coefficiente di scambio termico globale.

All'aumentare del numero di Reynolds si hanno coefficienti di scambio termico globalmente superiori rispetto a quelli ottenuti con velocità di deflusso minori. Un aumento del numero di Reynolds, infatti, provoca una diminuzione dello strato limite e un aumento delle interazioni tra parete e particelle della fase dispersa, facilitando di conseguenza l'innescare dei meccanismi di fusione.

La temperatura di parete è diretta conseguenza del coefficiente di scambio termico, come riportato in Figura 78 in cui è possibile notare come con numeri di Reynolds maggiori si abbiano temperature di parete minori, coerentemente con quanto detto sopra. Si vuole far notare inoltre come le temperature di parete, sotto queste condizioni di deflusso, siano entro i valori di massima temperatura operativa della nano – emulsione consigliati e non vi sia il rischio di incorrere in evaporazione della fase continua poiché la temperatura di parete non raggiunge il limite dei 100 °C.

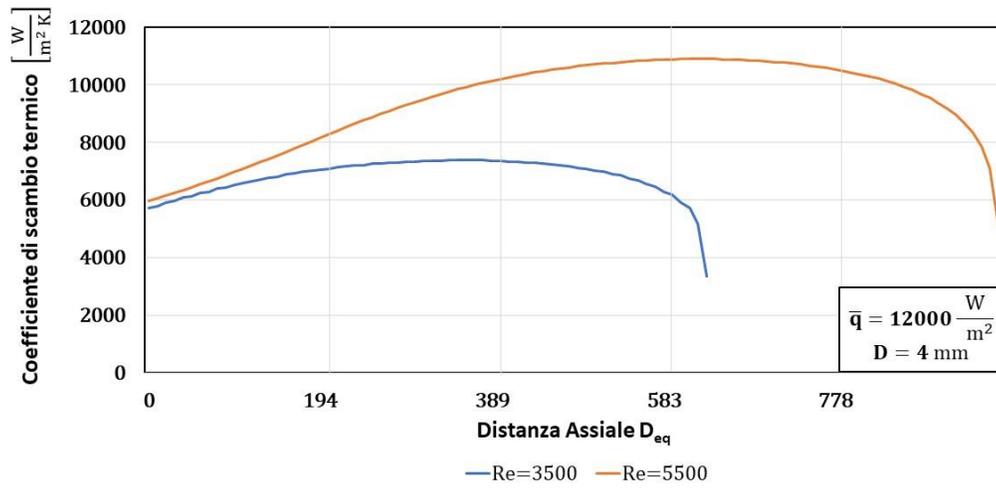


Figura 77 Coefficiente di Scambio Termico

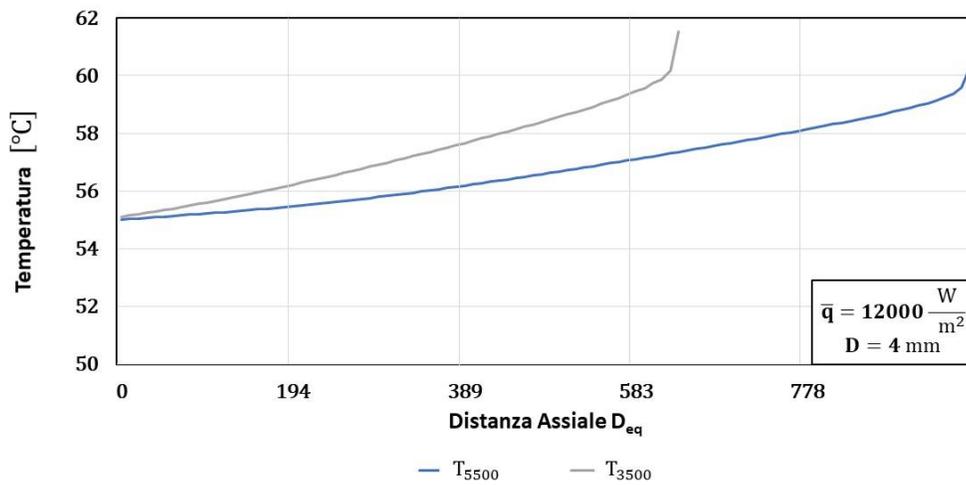


Figura 78 Temperatura di Parete

Diametro del Tubo Interno 5 mm

Vengono rappresentati in Figura 79 i coefficienti di scambio termico della nano – emulsione per un tubo liscio di diametro 5 mm, il parametro tenuto costante è il flusso termico: non ci si aspetta dunque alcuna variazione del coefficiente di scambio termico legata al calore erogato dalla parete.

Il numero di Reynolds, la variabile di controllo, appare parametrica nel grafico a fianco ed influenza la lunghezza dell'asse delle ascisse come presentato in 4.2 secondo l'equazione:

$$L = c_{p\text{eff}} \cdot \frac{Re}{4 \cdot 12000} (T_{\text{melt}} - T_{\text{in}})$$

la lunghezza massima di sezione sperimentale necessaria per la completa fusione del PCM è ottenuta con il flusso termico minore e corrisponde a 1000 D_{eq} .

Il coefficiente di scambio termico mostra un andamento a campana in cui presenta una lenta fase ascendente e una fase discendente più ripida. Il fenomeno è legato alla quantità di PCM che raggiunge la parete ed entra in fusione: all'inizio del processo tutte le particelle con cui la parete viene in contatto sono solide e fondendo scambiano calore latente generando un aumento del coefficiente di scambio termico; mano a mano che il processo procede la percentuale di particelle solide che raggiungono la parete si restringe, provocando una diminuzione nel calore scambiato sotto forma latente e quindi un decremento del coefficiente di scambio termico globale.

All'aumentare del numero di Reynolds si hanno coefficienti di scambio termico globalmente superiori rispetto a quelli ottenuti con velocità di deflusso minori. Un aumento del numero di Reynolds, infatti, provoca una diminuzione dello strato limite e un aumento delle interazioni tra parete e particelle della fase dispersa, facilitando di conseguenza l'innescare dei meccanismi di fusione.

La temperatura di parete è diretta conseguenza del coefficiente di scambio termico, come riportato in Figura 80 in cui è possibile notare come con numeri di Reynolds maggiori si abbiano temperature di parete minori, coerentemente con quanto detto sopra. Si vuole far notare inoltre come le temperature di parete, sotto queste condizioni di deflusso, siano entro i valori di massima temperatura operativa della nano – emulsione consigliati e non vi sia il rischio di incorrere in evaporazione della fase continua poiché la temperatura di parete non raggiunge il limite dei 100 °C.

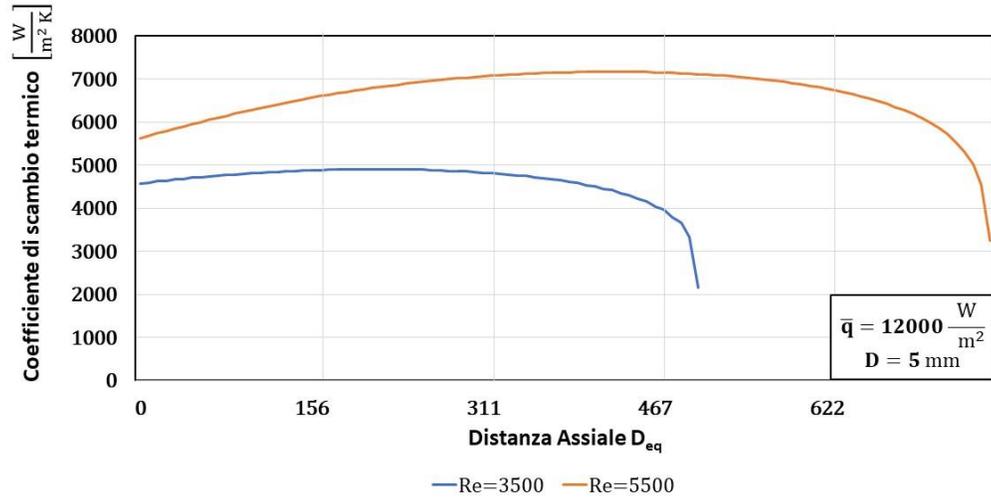


Figura 79 Coefficiente di Scambio Termico

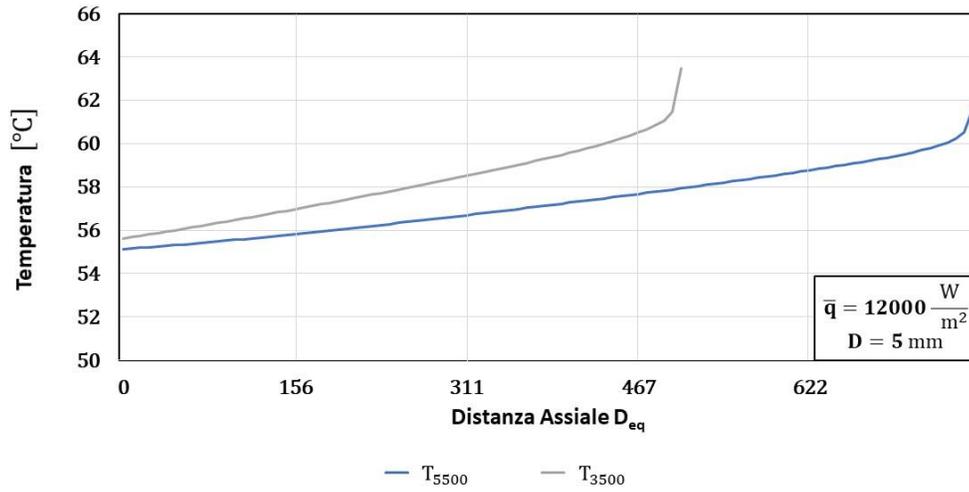


Figura 80 Temperatura di Parete

4.4.2 Flusso Termico

Diametro del Tubo Interno 2 mm

Vengono rappresentati in Figura 81 i coefficienti di scambio termico per un tubo liscio di diametro 2 mm, il parametro tenuto costante è il numero di Reynolds: non ci si aspetta dunque alcuna variazione del coefficiente di scambio termico dovuta alle condizioni di moto.

Il flusso termico, la variabile di controllo, appare parametrica nel grafico a fianco ed influenza la lunghezza dell'asse delle ascisse come presentato in 4.2 secondo la legge:

$$L = c_{p\text{eff}} \cdot \frac{3500}{4 \cdot \bar{q}} (T_{\text{melt}} - T_{\text{in}})$$

la lunghezza massima di sezione sperimentale necessaria per la completa fusione del PCM è ottenuta con il flusso termico minore e corrisponde a $2445 D_{\text{eq}}$.

Il coefficiente di scambio termico mostra un andamento a campana in cui presenta una lenta fase ascendente e una fase discendente più ripida. Il fenomeno è legato alla quantità di PCM che raggiunge la parete ed entra in fusione: all'inizio del processo tutte le particelle con cui la parete viene in contatto sono solide e fondendo scambiano calore latente generando un aumento del coefficiente di scambio termico; mano a mano che il processo procede la percentuale di particelle solide che raggiungono la parete si restringe, provocando una diminuzione nel calore scambiato sotto forma latente e quindi un decremento del coefficiente di scambio termico globale.

Al diminuire del flusso termico si hanno coefficienti di scambio termico globalmente maggiori rispetto a quelli che si ottengono con flussi termici più elevati. La capacità di assorbire calore in forma latente da parte dell'emulsione è funzione del numero di particelle solide di fase dispersa che entrano in contatto con la parete nell'unità di tempo e il numero di collisioni è a sua volta funzione del numero di Reynolds, come spiegato in §4.3.3. Si comprende come, essendo qui Re una costante anche il numero di collisioni sia costante e quindi il calore asportabile, per unità di tempo è costante: se il flusso termico applicato è inferiore alla soglia massima asportabile dalla fase dispersa in forma latente allora si avranno coefficienti di scambio termico con valori simili a quelli che si riscontrano nei cambiamenti di fase. Con valori di flusso termico superiori a quelli massimi asportabili dall'emulsione in sola forma latente, poiché \bar{q} è imposto, si avrà uno scambio monofase tra parete e fase continua e la fusione delle particelle di PCM avverrà anche in seno alla fase continua grazie al trasferimento di calore tramite l'acqua per conduzione e convezione: la trasmissione di calore all'interno dell'acqua provoca un incremento della resistenza termica totale e di conseguenza un decremento del coefficiente di scambio termico.

La temperatura di parete è diretta conseguenza del coefficiente di scambio termico, come riportato in Figura 82 in cui è possibile notare come con flussi termici maggiori si abbiano temperature di parete maggiori, coerentemente con quanto esposto nel paragrafo precedente. Si vuole far notare inoltre come le temperature di parete sotto queste condizioni siano entro i valori di massima temperatura operativa della nano – emulsione consigliati.

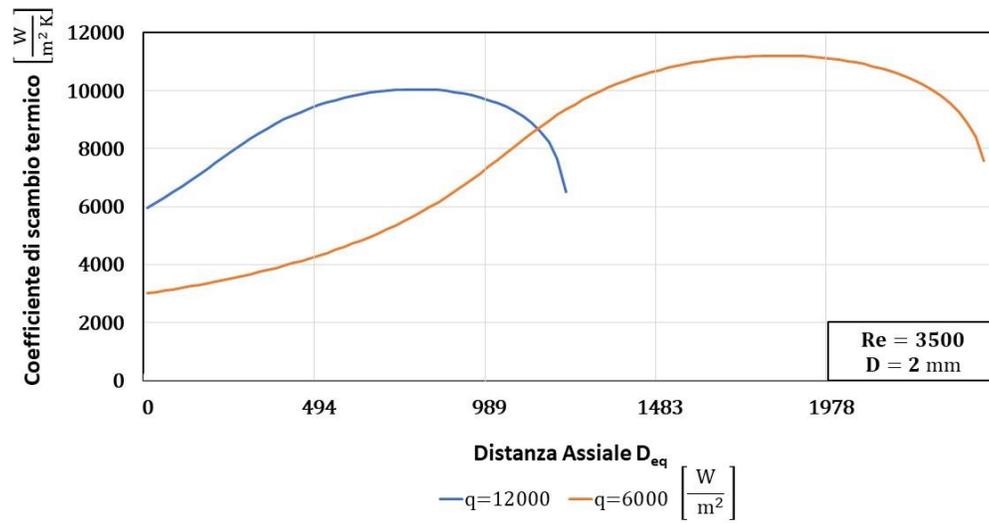


Figura 81 Coefficiente di Scambio Termico

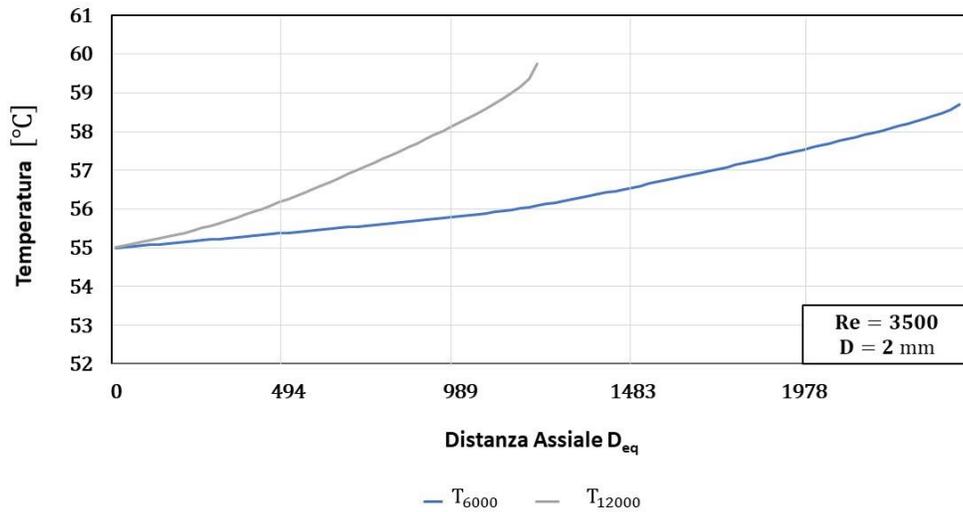


Figura 82 Temperatura di Parete

Diametro del Tubo Interno 3 mm

Vengono rappresentati in Figura 83 i coefficienti di scambio termico che si realizzano all'interno di un tubo liscio di diametro 3 mm, il parametro tenuto costante è il numero di Reynolds: non ci si aspettano variazioni del coefficiente di scambio termico dovute alle variazioni delle condizioni di moto.

Il flusso termico, la variabile di controllo, appare parametrica nel grafico a fianco ed influenza la lunghezza dell'asse delle ascisse come presentato in 4.2 secondo la legge:

$$L = c_{p\text{eff}} \cdot \frac{3500}{4 \cdot \bar{q}} (T_{\text{melt}} - T_{\text{in}})$$

la lunghezza massima di sezione sperimentale necessaria per la completa fusione del PCM è ottenuta con il flusso termico minore e corrisponde a $1615 D_{\text{eq}}$.

Il coefficiente di scambio termico mostra un andamento a campana in cui presenta una lenta fase ascendente e una fase discendente più ripida. Il fenomeno è legato alla quantità di PCM che raggiunge la parete ed entra in fusione: all'inizio del processo tutte le particelle con cui la parete viene in contatto sono solide e fondendo scambiano calore latente generando un aumento del coefficiente di scambio termico; mano a mano che il processo procede la percentuale di particelle solide che raggiungono la parete si restringe, provocando una diminuzione nel calore scambiato sotto forma latente e quindi un decremento del coefficiente di scambio termico globale.

Al diminuire del flusso termico si hanno coefficienti di scambio termico globalmente maggiori rispetto a quelli che si ottengono con flussi termici più elevati. La capacità di assorbire calore in forma latente da parte dell'emulsione è funzione del numero di particelle solide di fase dispersa che entrano in contatto con la parete nell'unità di tempo e il numero di collisioni è a sua volta funzione del numero di Reynolds, come spiegato in §4.3.3. Si comprende come, essendo qui Re una costante anche il numero di collisioni sia costante e quindi il calore asportabile, per unità di tempo è costante: se il flusso termico applicato è inferiore alla soglia massima asportabile dalla fase dispersa in forma latente allora si avranno coefficienti di scambio termico con valori simili a quelli che si riscontrano nei cambiamenti di fase. Con valori di flusso termico superiori a quelli massimi asportabili dall'emulsione in sola forma latente, poiché \bar{q} è imposto, si avrà uno scambio monofase tra parete e fase continua e la fusione delle particelle di PCM avverrà anche in seno alla fase continua grazie al trasferimento di calore tramite l'acqua per conduzione e convezione: la trasmissione di calore all'interno dell'acqua provoca un incremento della resistenza termica totale e di conseguenza un decremento del coefficiente di scambio termico.

La temperatura di parete è diretta conseguenza del coefficiente di scambio termico, come riportato in Figura 84 in cui è possibile notare come con flussi termici maggiori si abbiano temperature di parete maggiori, coerentemente con quanto esposto nel paragrafo precedente. Si vuole far notare inoltre come le temperature di parete sotto queste condizioni siano entro i valori di massima temperatura operativa della nano-emulsione consigliati e non vi sia il rischio di incorrere in evaporazione della fase continua poiché la temperatura di parete non raggiunge il limite dei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

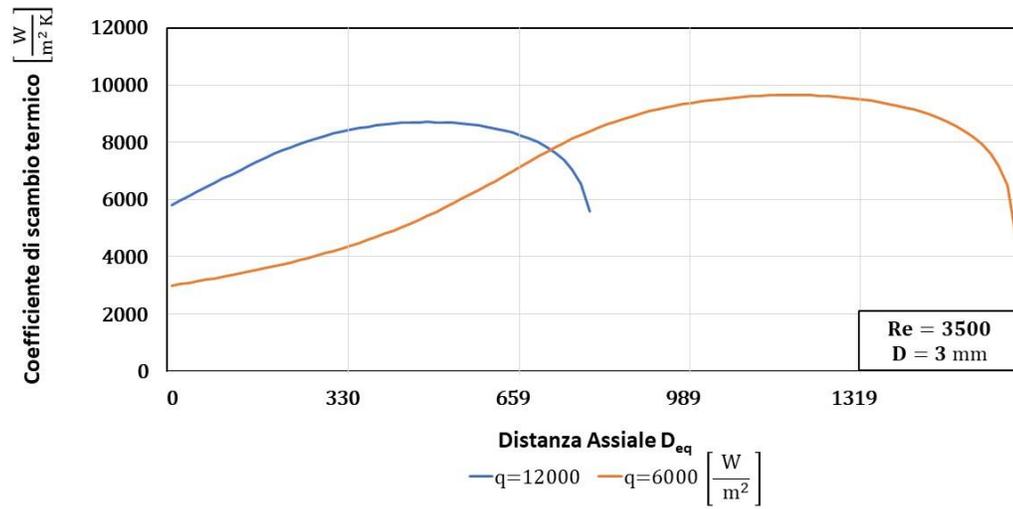


Figura 83 Coefficiente di Scambio Termico

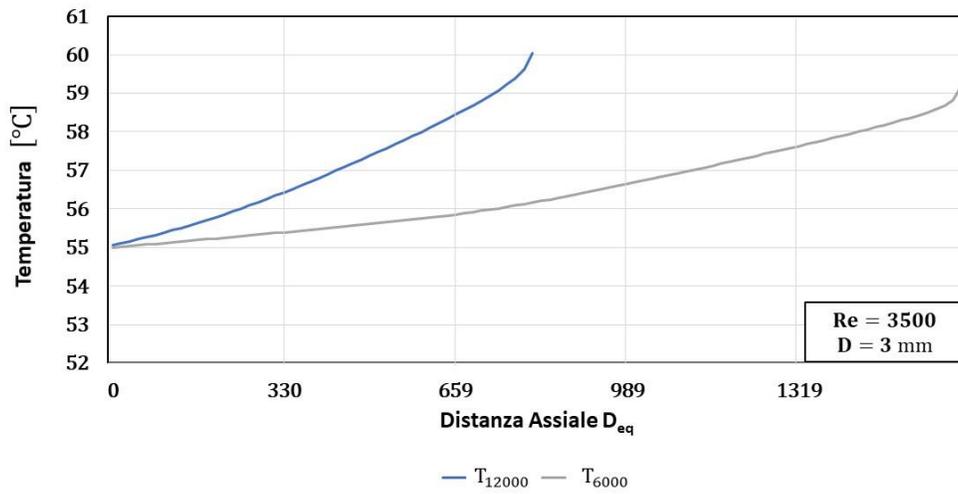


Figura 84 Temperatura di Parete

Diametro del Tubo Interno 4 mm

Vengono rappresentati in Figura 85 i coefficienti di scambio termico che si realizzano all'interno di un tubo liscio di diametro 4 mm, il parametro tenuto costante è il numero di Reynolds: non ci si aspettano variazioni del coefficiente di scambio termico dovute alle variazioni delle condizioni di moto.

Il flusso termico, la variabile di controllo, appare parametrica nel grafico a fianco ed influenza la lunghezza dell'asse delle ascisse come presentato in 4.2 secondo la legge:

$$L = c_{p\text{eff}} \cdot \frac{3500}{4 \cdot \bar{q}} (T_{\text{melt}} - T_{\text{in}})$$

la lunghezza massima di sezione sperimentale necessaria per la completa fusione del PCM è ottenuta con il flusso termico minore e corrisponde a 1186 D_{eq} .

Il coefficiente di scambio termico mostra un andamento a campana in cui presenta una lenta fase ascendente e una fase discendente più ripida. Il fenomeno è legato alla quantità di PCM che raggiunge la parete ed entra in fusione: all'inizio del processo tutte le particelle con cui la parete viene in contatto sono solide e fondendo scambiano calore latente generando un aumento del coefficiente di scambio termico; mano a mano che il processo procede la percentuale di particelle solide che raggiungono la parete si restringe, provocando una diminuzione nel calore scambiato sotto forma latente e quindi un decremento del coefficiente di scambio termico globale.

Al diminuire del flusso termico si hanno coefficienti di scambio termico globalmente maggiori rispetto a quelli che si ottengono con flussi termici più elevati. La capacità di assorbire calore in forma latente da parte dell'emulsione è funzione del numero di particelle solide di fase dispersa che entrano in contatto con la parete nell'unità di tempo e il numero di collisioni è a sua volta funzione del numero di Reynolds, come spiegato in §4.3.3. Si comprende come, essendo qui Re una costante anche il numero di collisioni sia costante e quindi il calore asportabile, per unità di tempo è costante: se il flusso termico applicato è inferiore alla soglia massima asportabile dalla fase dispersa in forma latente allora si avranno coefficienti di scambio termico con valori simili a quelli che si riscontrano nei cambiamenti di fase. Con valori di flusso termico superiori a quelli massimi asportabili dall'emulsione in sola forma latente, poiché \bar{q} è imposto, si avrà uno scambio monofase tra parete e fase continua e la fusione delle particelle di PCM avverrà anche in seno alla fase continua grazie al trasferimento di calore tramite l'acqua per conduzione e convezione: la trasmissione di calore all'interno dell'acqua provoca un incremento della resistenza termica totale e di conseguenza un decremento del coefficiente di scambio termico.

La temperatura di parete è diretta conseguenza del coefficiente di scambio termico, come riportato in Figura 86 in cui è possibile notare come con flussi termici maggiori si abbiano temperature di parete maggiori, coerentemente con quanto esposto nel paragrafo precedente. Si vuole far notare inoltre come le temperature di parete sotto queste condizioni siano entro i valori di massima temperatura operativa della nano-emulsione consigliati e non vi sia il rischio di incorrere in evaporazione della fase continua poiché la temperatura di parete non raggiunge il limite dei 100 °C.

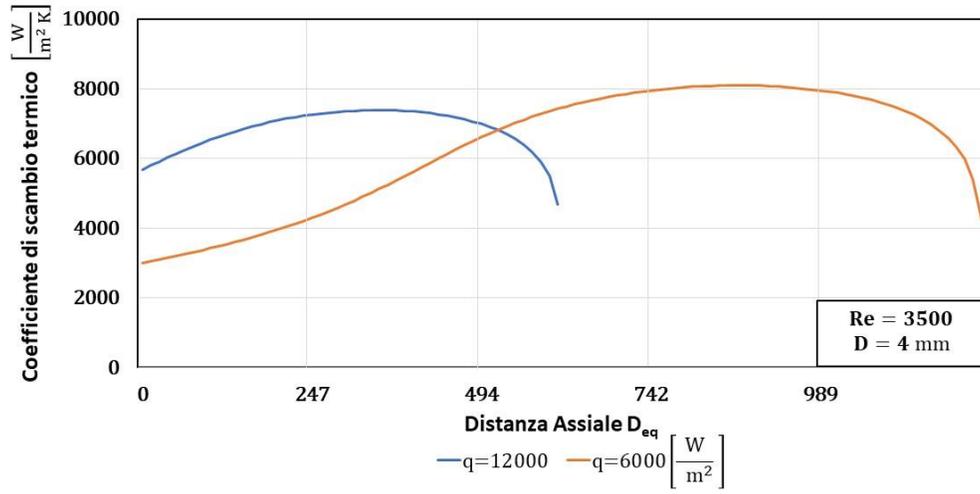


Figura 85 Coefficiente di Scambio Termico

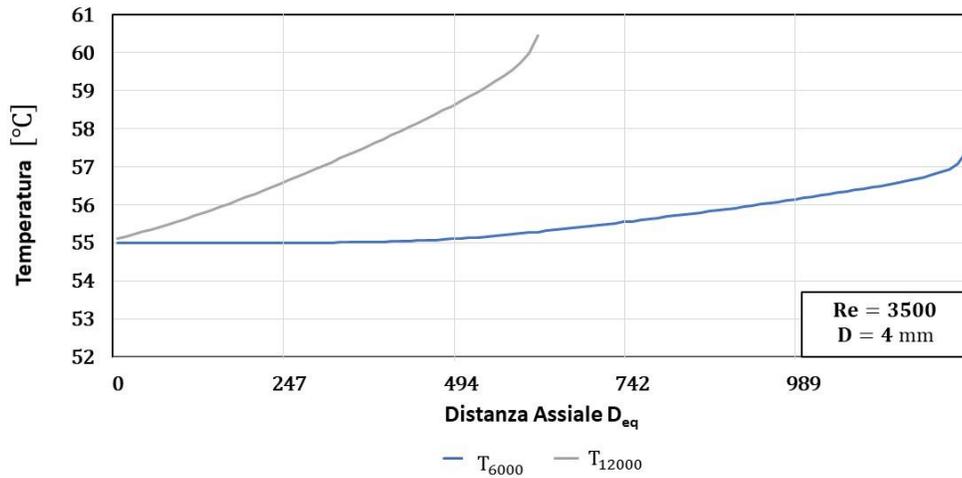


Figura 86 Temperatura di Parete

Diametro del Tubo Interno 5 mm

Vengono rappresentati in Figura 87 i coefficienti di scambio termico che si realizzano all'interno di un tubo liscio di diametro 5 mm, il parametro tenuto costante è il numero di Reynolds: non ci si aspettano variazioni del coefficiente di scambio termico dovute alle variazioni delle condizioni di moto.

Il flusso termico, la variabile di controllo, appare parametrica nel grafico a fianco ed influenza la lunghezza dell'asse delle ascisse come presentato in 4.2 secondo la legge:

$$L = c_{p\text{eff}} \cdot \frac{3500}{4 \cdot \bar{q}} (T_{\text{melt}} - T_{\text{in}})$$

la lunghezza massima di sezione sperimentale necessaria per la completa fusione del PCM è ottenuta con il flusso termico minore e corrisponde a $950 D_{\text{eq}}$.

Il coefficiente di scambio termico mostra un andamento a campana in cui presenta una lenta fase ascendente e una fase discendente più ripida. Il fenomeno è legato alla quantità di PCM che raggiunge la parete ed entra in fusione: all'inizio del processo tutte le particelle con cui la parete viene in contatto sono solide e fondendo scambiano calore latente generando un aumento del coefficiente di scambio termico; mano a mano che il processo procede la percentuale di particelle solide che raggiungono la parete si restringe, provocando una diminuzione nel calore scambiato sotto forma latente e quindi un decremento del coefficiente di scambio termico globale.

Al diminuire del flusso termico si hanno coefficienti di scambio termico globalmente maggiori rispetto a quelli che si ottengono con flussi termici più elevati. La capacità di assorbire calore in forma latente da parte dell'emulsione è funzione del numero di particelle solide di fase dispersa che entrano in contatto con la parete nell'unità di tempo e il numero di collisioni è a sua volta funzione del numero di Reynolds, come spiegato in §4.3.3. Si comprende come, essendo qui Re una costante anche il numero di collisioni sia costante e quindi il calore asportabile, per unità di tempo è costante: se il flusso termico applicato è inferiore alla soglia massima asportabile dalla fase dispersa in forma latente allora si avranno coefficienti di scambio termico con valori simili a quelli che si riscontrano nei cambiamenti di fase. Con valori di flusso termico superiori a quelli massimi asportabili dall'emulsione in sola forma latente, poiché \bar{q} è imposto, si avrà uno scambio monofase tra parete e fase continua e la fusione delle particelle di PCM avverrà anche in seno alla fase continua grazie al trasferimento di calore tramite l'acqua per conduzione e convezione: la trasmissione di calore all'interno dell'acqua provoca un incremento della resistenza termica totale e di conseguenza un decremento del coefficiente di scambio termico.

La temperatura di parete è diretta conseguenza del coefficiente di scambio termico, come riportato in Figura 88 in cui è possibile notare come con flussi termici maggiori si abbiano temperature di parete maggiori, coerentemente con quanto esposto nel paragrafo precedente. Si vuole far notare inoltre come le temperature di parete sotto queste condizioni siano entro i valori di massima temperatura operativa della nano-emulsione consigliati e non vi sia il rischio di incorrere in evaporazione della fase continua poiché la temperatura di parete non raggiunge il limite dei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

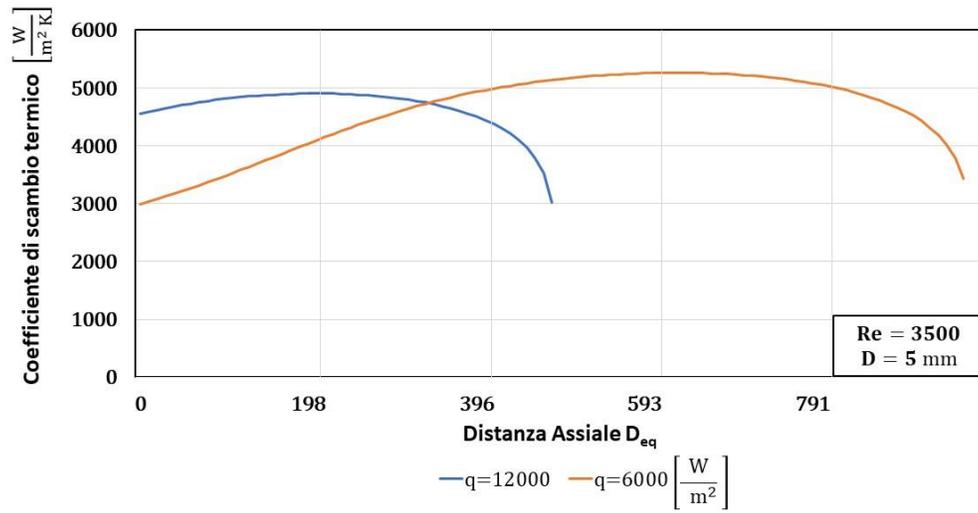


Figura 87 Coefficiente di Scambio Termico

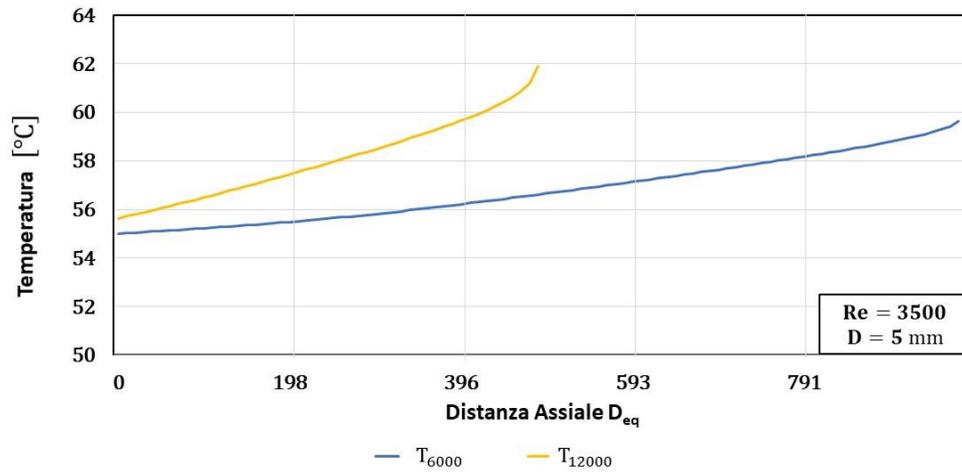


Figura 88 Temperatura di Parete

4.4.3 Diametro del tubo

Vengono rappresentati in Figura 89 i coefficienti di scambio termico per l'intera serie di tubi lisci studiata in questo lavoro di tesi, i parametri mantenuti costanti sono il flusso termico e il numero di Reynolds: ci si aspetta dunque che tutte le variazioni del coefficiente di scambio termico siano dovute alla geometria del sistema.

Riprendendo la legge che definisce l'asse delle ascisse si può notare come in questo caso non vi sia variazione della lunghezza L con il diametro in quanto il numero di Reynolds e il flusso termico specifico sono costanti:

$$L = c_{p_{eff}} \cdot \frac{3500}{4 \cdot 12000} (T_{melt} - T_{in}) = 2.447 \text{ m}$$

Poiché non avrebbe alcun significato riportare ad un unico diametro equivalente tutti i risultati, si è scelto di utilizzare i millimetri come unità di misura, in accordo con l'ordine di grandezza dei diametri dei tubi studiati.

All'aumentare del diametro diminuisce il coefficiente di scambio termico: questo significa che vi è un maggiore scambio di tipo monofase con la parete, mentre la fusione del PCM avviene anche in seno alla fase continua. Poiché il numero di Reynolds è costante, in questo caso la motivazione del decremento del coefficiente di scambio termico è da ricercarsi nel rapporto tra le geometrie in gioco. Non vi sono tuttavia, al momento, elementi sufficienti per poter fare ulteriori affermazioni in questa direzione in quanto sono presenti evidenze sperimentali in letteratura con le quali poter argomentare eventuali ipotesi.

La temperatura di parete è diretta conseguenza del coefficiente di scambio termico, come riportato in Figura 90 in cui è possibile notare come con diametri maggiori si raggiungano temperature di parete più elevate che con diametri minori. In Figura 90 viene anche presentato l'andamento della temperatura *bulk* ovvero la temperatura media definita come in §4.2.2 in modo da mostrare la differenza di temperatura parete – fluido che muove lo scambio termico.

Si nota infine che vi è una certa linearità nella variazione del coefficiente di scambio termico con la variazione del diametro del condotto: il fenomeno è giustificabile tramite l'assunzione che la turbolenza generata dall'alto numero di Reynolds annulli completamente gli effetti di non linearità che la geometria del condotto ha sul coefficiente di scambio termico, che si erano rilevati in regime laminare. Il fenomeno non è tuttavia completamente chiaro e sono necessarie ulteriori ricerche in quanto al momento non vi sono in letteratura disponibili dati che comparano il coefficiente di scambio termico per diversi diametri di condotti circolari lisci in regime turbolento.

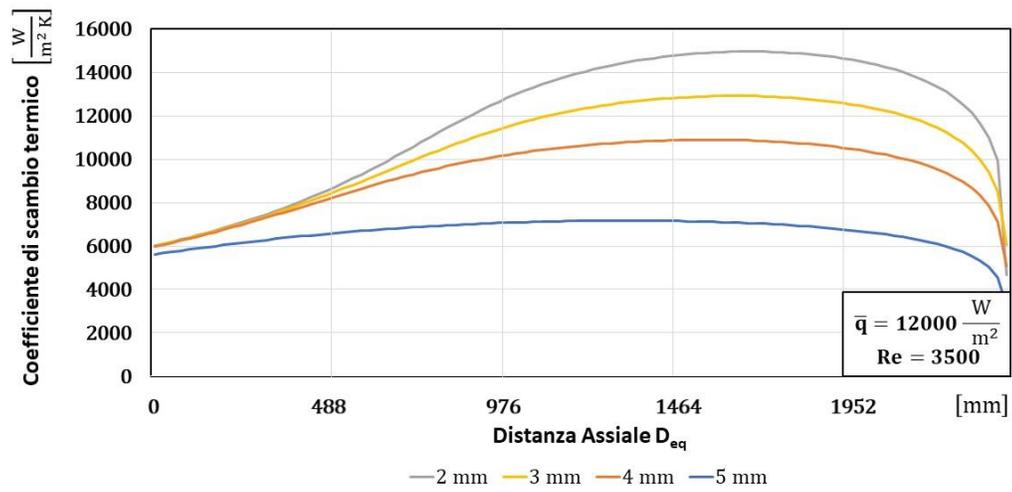


Figura 89 Coefficiente di Scambio Termico

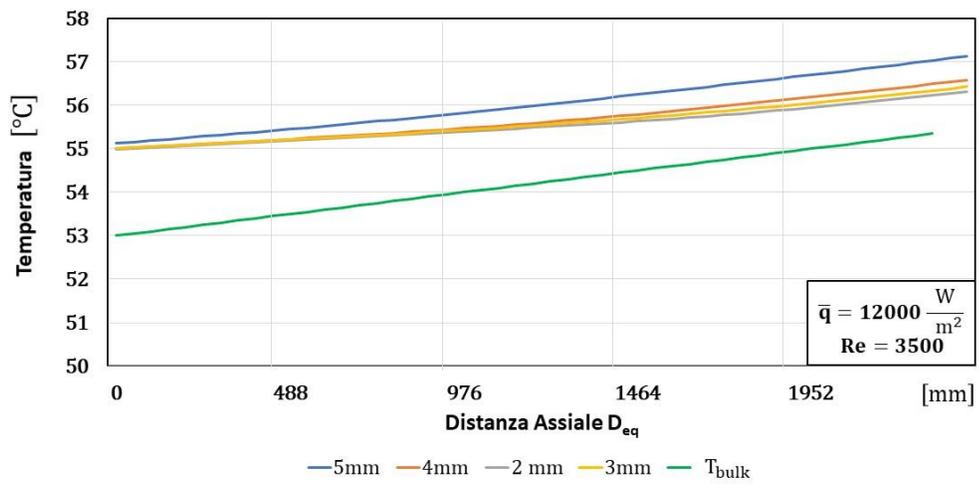


Figura 90 Coefficiente di Scambio Termico

4.4.4 Confronto con acqua

Vengono di seguito riportati due grafici per ogni diametro analizzato, il primo mostra il coefficiente di scambio termico, mentre il secondo la differenza di temperatura motrice dello scambio termico. In ogni grafico le variabili Re, \bar{q}, D sono mantenute costanti e vengono rappresentate due curve: il coefficiente di scambio termico della nano – emulsione incapsulata, e le performance dell’acqua nelle medesime condizioni.

Il calcolo del coefficiente di scambio termico dell’acqua è stato eseguito con la nota correlazione proposta da Gnielinski per il moto turbolento [28]:

$$Nu = \frac{\frac{\xi}{3} (Re - 1000) \cdot Pr}{1 + 12.7 \sqrt{\frac{\xi}{8}} \left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1 \right)} \left[1 + \left(\frac{D}{L} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \left(\frac{Pr_m}{Pr_w} \right)^{0.11}$$

dove ξ è definito come segue:

$$\xi = (1.82 \log_{10} Re - 1.64)^{-2}$$

Poiché le grandezze Re, \bar{q} sono fissate, la lunghezza della sezione sperimentale L sarà uguale per tutti i grafici, si è scelto tuttavia di separare i risultati per diametri in modo da poter comparare più efficacemente i risultati ottenuti utilizzando i diametri equivalenti D_{eq} come unità nell’asse delle ascisse.

Dai risultati riportati nelle Figure 91-98 si nota come il coefficiente di scambio termico della nano – emulsione sia superiore a quello dell’acqua per tutta la fase di fusione del PCM: la fusione delle particelle di paraffina all’interno dell’emulsione permettono infatti un assorbimento di calore sotto forma di calore latente, mantenendo una temperatura di parete inferiore e quindi sviluppando un maggiore coefficiente di scambio termico.

Il profilo di scambio termico della nano – emulsione si avvicina ai valori realizzati dall’acqua una volta che la fusione è terminata, questo fenomeno avviene per tutti i diametri analizzati ed è dovuto principalmente al fatto che la nano – emulsione, una volta completato il processo di fusione, tende ad assumere un comportamento simile a quello dell’acqua pura, essendo la fase dispersa il 96% della massa totale.

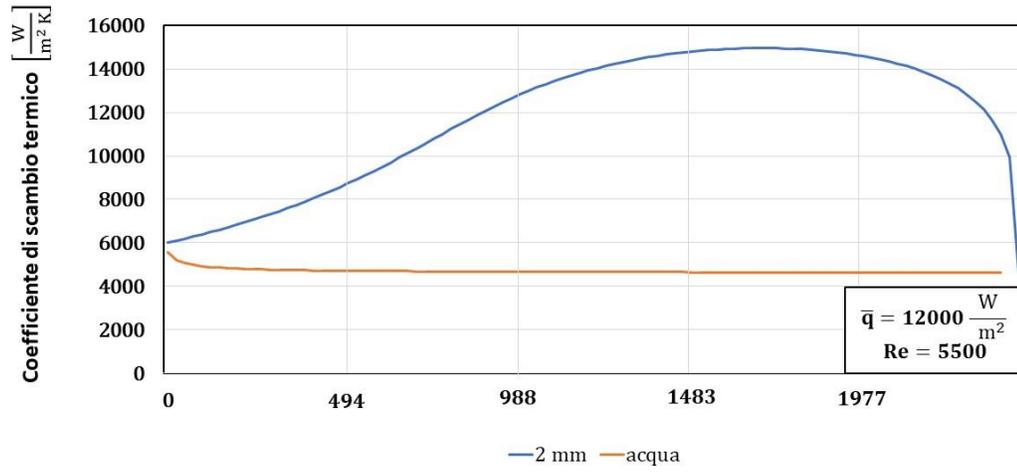


Figura 91 Coefficiente di Scambio Termico

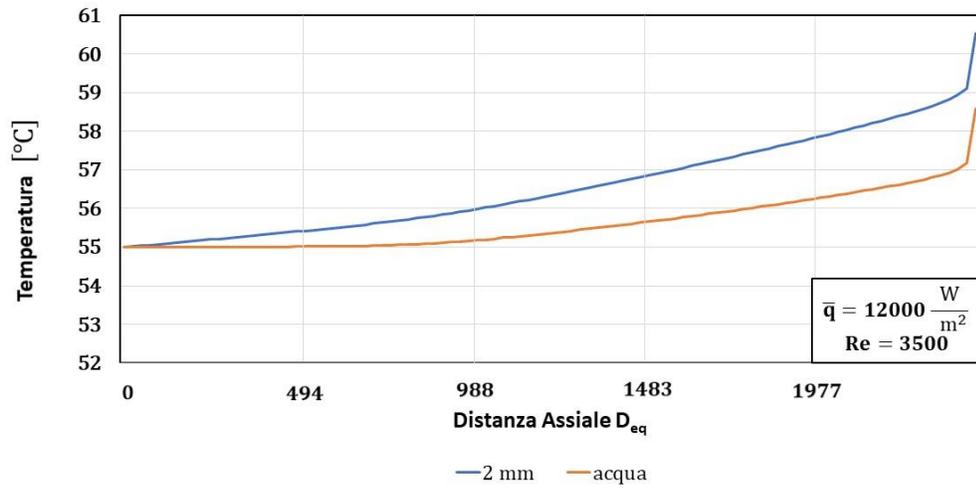


Figura 92 Temperatura di Parete

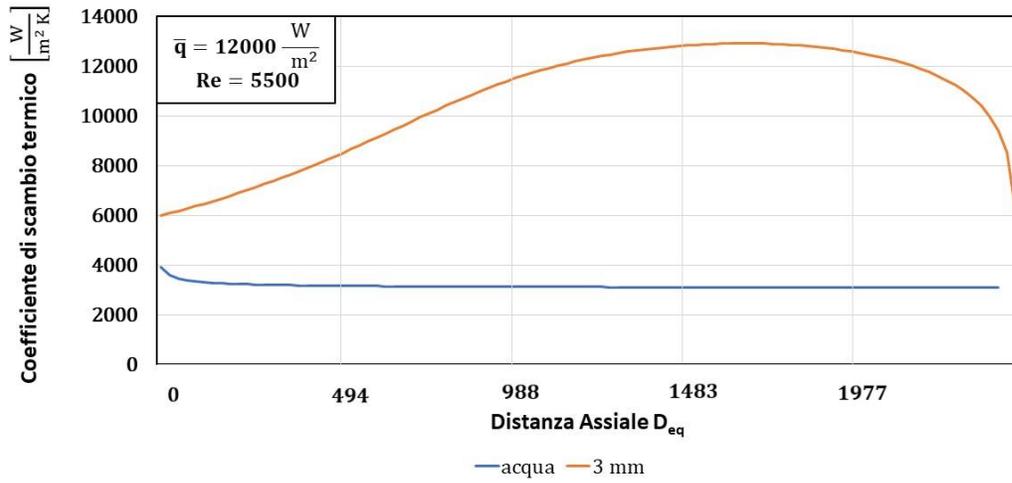


Figura 93 Coefficiente di Scambio Termico

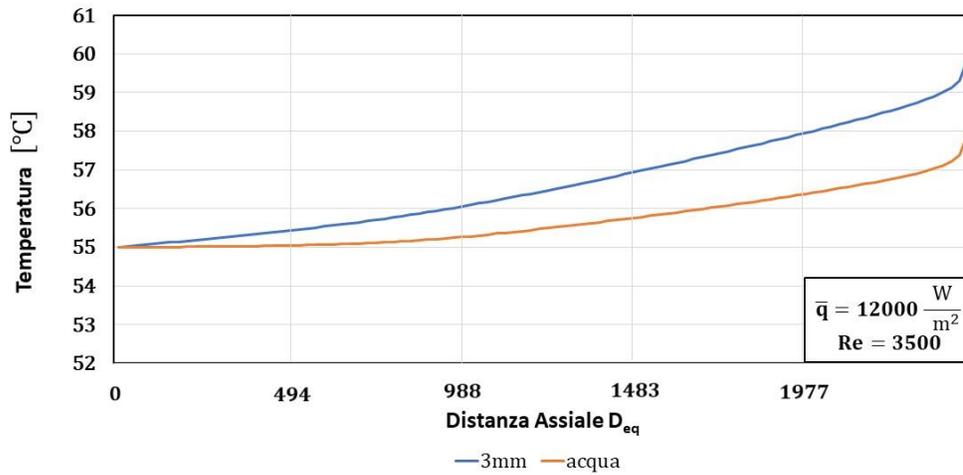


Figura 94 Temperatura di Parete

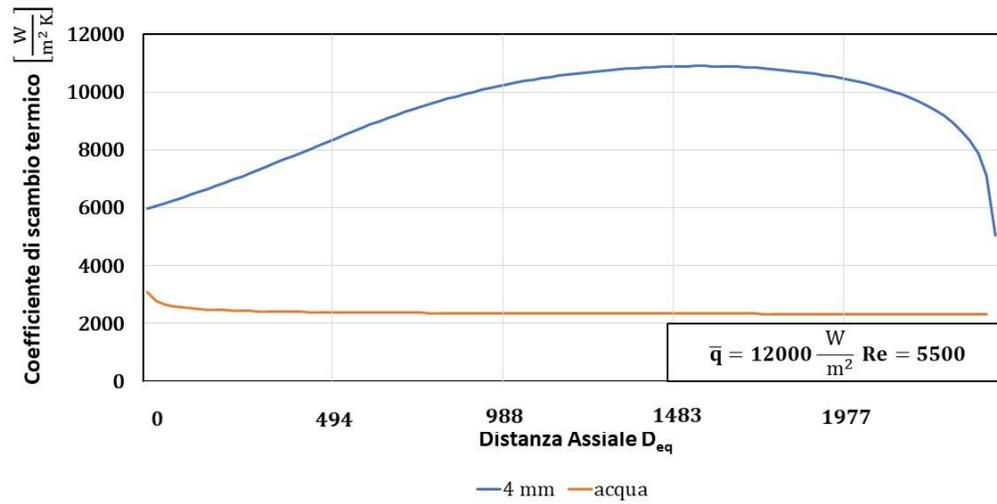


Figura 95 Coefficiente di Scambio Termico

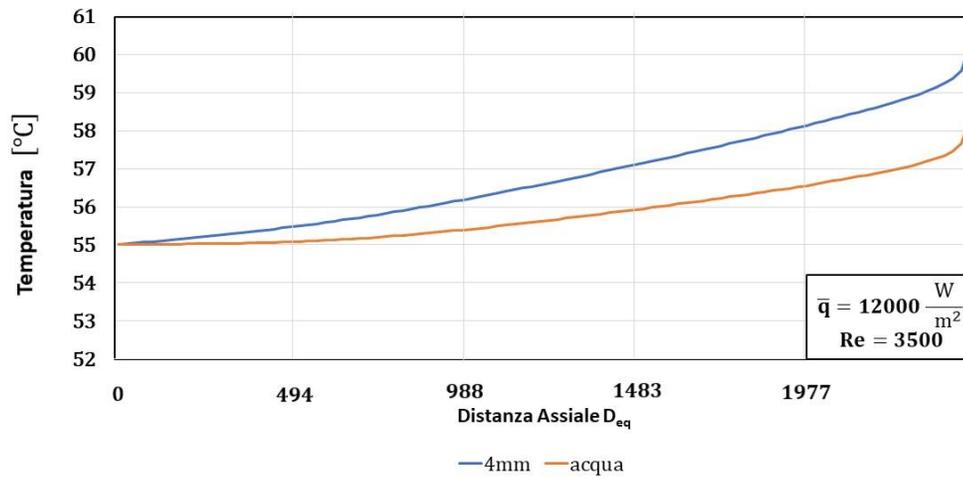


Figura 96 Temperatura di Parete

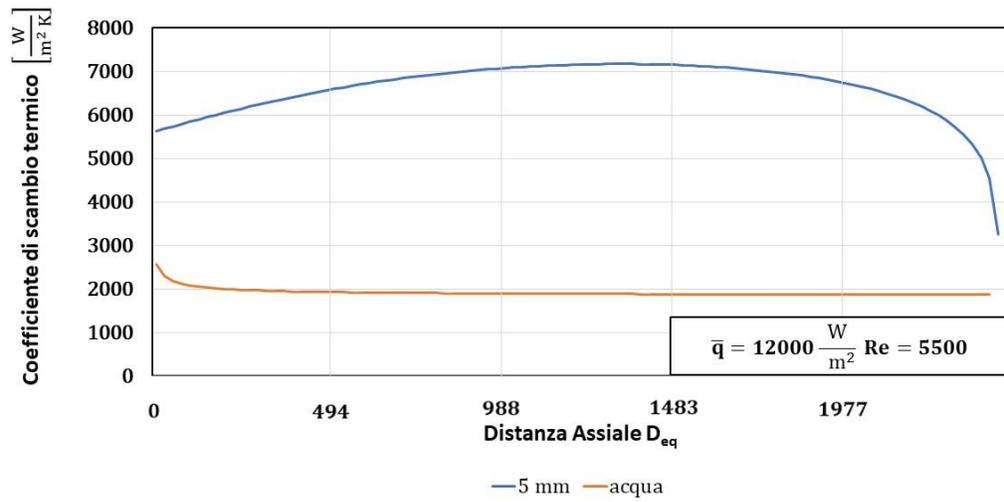


Figura 97 Coefficiente di Scambio Termico

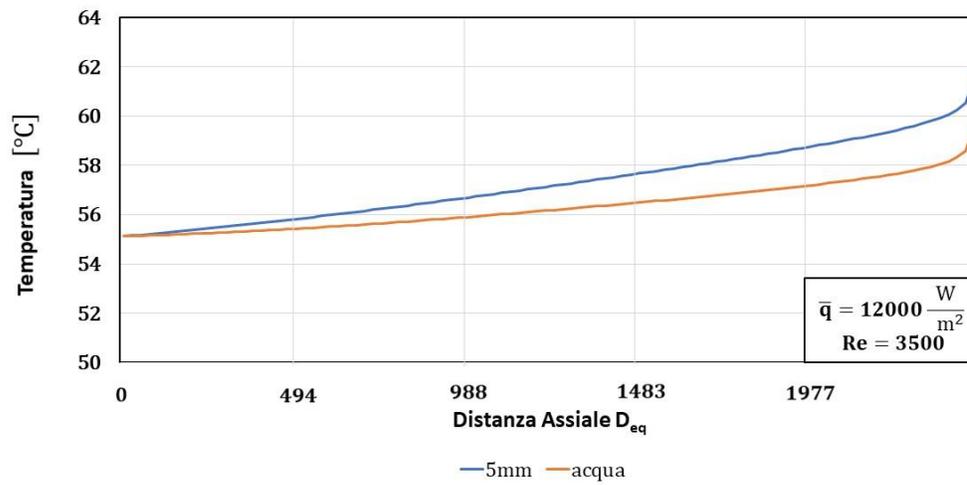


Figura 98 Temperatura di Parete

Conclusioni

La richiesta di impianti energetici sempre più efficienti ha spinto la ricerca a lavorare non solo sui layout di impianto, ma anche alla creazione di nuovi fluidi innovativi con caratteristiche migliori dell'acqua. Ad una revisione dettagliata della letteratura disponibile sull'argomento si è evidenziato come non vi fossero al momento presenti dati relativi al coefficiente di scambio termico in riscaldamento di nano – emulsioni incapsulate con paraffine commerciali e con percentuali di fase dispersa adatte ad applicazioni commerciali.

È stato dunque creato in laboratorio un nano – fluido, NH₃, con il 4% in massa di paraffina commerciale RT 55 e ne sono state misurate tutte le proprietà termofisiche: in particolare, è emerso un incremento della capacità termica del 29.74 % per un intervallo di 5 °C di temperatura.

Si sono poi applicati i dati di NH₃ alle correlazioni empiriche presenti in letteratura per ottenere le stime dei coefficienti di scambio termico in riscaldamento in regime laminare e turbolento. Il regime di deflusso, infatti, ha un'influenza molto marcata sul coefficiente di scambio termico e ne condiziona sia il valore massimo che l'andamento.

Dai risultati ottenuti si è notato come in regime laminare il coefficiente di scambio termico della nano – emulsione sia una funzione monotona decrescente all'aumentare della quota parte fusa di PCM all'interno dell'emulsione. Il numero di Reynolds ha un'influenza positiva sul coefficiente di scambio a parità di flusso termico, mentre un aumento di quest'ultimo provoca una diminuzione delle performance di scambio. Si è inoltre riscontrato che, all'aumentare del diametro del condotto, si hanno coefficienti di scambio termico minori, ma non vi sono variazioni sulla forma della curva. Dal confronto di questi risultati con quelli dell'acqua si è visto come le nano – emulsioni presentino coefficienti di scambio termico di 2 ÷ 3 volte superiori all'inizio del processo di fusione, mentre il vantaggio apportato dal calore latente decresce fino ad annullarsi a mano a mano che il PCM passa da solido a liquido.

La medesima procedura di analisi è stata operata sul regime turbolento dove si è notato come il coefficiente di scambio termico della nano – emulsione sia una funzione a campana non simmetrica con la fase decrescente molto ripida. Il numero di Reynolds ha un'influenza positiva sul coefficiente di scambio a parità di flusso termico, mentre un aumento di quest'ultimo provoca una diminuzione delle performance di scambio. Si è inoltre riscontrato che, all'aumentare del diametro del condotto si hanno coefficienti di scambio termico minori e le curve formano dei plateau intorno al valore massimo. Dal confronto di questi risultati con quelli dell'acqua si è visto come le nano – emulsioni presentino coefficienti di scambio termico molto superiori per tutta la durata del processo di fusione, al termine del quale si verifica un brusco calo del coefficiente di scambio dovuto alla scomparsa dei fenomeni di cambiamento di fase.

Vista la mancanza di prove sperimentali riguardanti il fluido NH₃, utilizzando i risultati delle correlazioni empiriche, si è dimensionato un impianto sperimentale in grado di riprodurre le reali condizioni operative che avvengono all'interno degli impianti allo scopo futuro di ottenere

misurazioni del coefficiente di scambio termico, in regime stazionario, che possano confermare i risultati previsti in questo lavoro di tesi.

Dallo studio delle curve del coefficiente di scambio termico delle nano – emulsioni e dalla comparazione di queste con le performance dell’acqua si sono evidenziati i seguenti fenomeni sui quali è opportuno incentrare gli sforzi della ricerca:

- le curve che descrivono il coefficiente di scambio termico in regime laminare della nano – emulsione intersecano quelle dell’acqua ad una coordinata assiale inferiore a quella del punto di fine fusione, nel quale ci si sarebbe aspettata invece l’intersezione;
- confrontando le curve dei coefficienti di scambio termico in regime laminare della nano – emulsione si notano dei fenomeni di non linearità al variare del diametro. Poiché il regime di deflusso e il flusso termico sono fissati queste variazioni sarebbero da imputare a cambiamenti nella geometria del sistema dovuti all’aumento della sezione del condotto, tuttavia non vi è alcuna evidenza sperimentale con cui argomentare questa ipotesi;
- analizzando le curve in regime turbolento sotto le medesime ipotesi del punto precedente si nota che i fenomeni di non linearità dovuti al diametro non sono apprezzabili. Poiché le variazioni della geometria del sistema sono identiche al regime laminare, in quanto i diametri studiati sono gli stessi, la causa di questo fenomeno sarebbe da ricercare nel cambiamento del regime di moto, tuttavia anche questo punto richiede ulteriori investigazioni per poter escludere influenze dovute ad eventuali altri fattori esterni che, data la natura teorica – computazionale di questo elaborato, non si sono potuti tenere in considerazione in questa sede;

Bibliografia

- [1] Pantelis Capros, Maria Kannavou, Stavroula Evangelopoulou, Apostolos Petropoulos, Pelopidas Siskos, Nikolaos Tasios, Georgios Zazias, Alessia DeVita, “Outlook of the EU energy system up to 2050: The case of scenarios prepared for European Commission's “clean energy for all Europeans” package using the PRIMES model”, *Energy Strategy Reviews*, Volume 22, 2018, Pages 255-263, ISSN 2211-467X, <https://doi.org/10.1016/j.esr.2018.06.009>.
- [2] Ruben Baetens, Bjørn Petter Jelle, Arild Gustavsen, “Phase change materials for building applications: A state-of-the-art review”, *Energy and Buildings*, Volume 42, Issue 9, 2010, Pages 1361-1368, ISSN 0378-7788, <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2010.03.026>.
- [3] Adeel Waqas, Zia Ud Din, “Phase change material (PCM) storage for free cooling of buildings—A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 18, 2013, Pages 607-625, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.034>.
- [4] Chenzhen Liu, Zhonghao Rao, Jiateng Zhao, Yutao Huo, Yimin Li, Review on nanoencapsulated phase change materials: Preparation, characterization and heat transfer enhancement, *Nano Energy*, Volume 13, 2015, Pages 814-826, ISSN 2211-2855, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.02.016>. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285515000750>)
- [5] Refat Al-Shannaq, Mohammed Farid, Shaheen Al-Muhtaseb, Jamal Kurdi, Emulsion stability and cross-linking of PMMA microcapsules containing phase change materials, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 132, 2015, Pages 311-318, ISSN 0927-0248, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.08.036>.
- [6] Petsev, Dimiter. (2004). Chapter 8 Theory of emulsion flocculation. *Interface Science and Technology*. 4. [10.1016/S1573-4285\(04\)80010-3](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(04)80010-3).
- [7] Jingjing Shao, Jo Darkwa, Georgios Kokogiannakis, “Review of phase change emulsions (PCMEs) and their applications in HVAC systems”, *Energy and Buildings*, Volume 94, 2015, Pages 200-217, ISSN 0378-7788, <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2015.03.003>

- [8] Zhang, X., Niu, J., Zhang, S. and Wu, J.-Y. (2015), PCM in Water Emulsions: Supercooling Reduction Effects of Nano-Additives, Viscosity Effects of Surfactants and Stability. *Adv. Eng. Mater.*, 17: 181-188. doi: 10.1002/adem.201300575
- [9] Belén Zalba, José M Marín, Luisa F. Cabeza, Harald Mehling, Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications, *Applied Thermal Engineering*, Volume 23, Issue 3, 2003, Pages 251-283, ISSN 1359-4311, [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(02\)00192-8](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(02)00192-8).
- [10] Valtteri Mikkola, Salla Puupponen, Kari Saari, Tapio Ala-Nissila, Ari Seppälä, “Thermal properties and convective heat transfer of phase changing paraffin nanofluids”, *International Journal of Thermal Sciences*, Volume 117, 2017, Pages 163-171, ISSN 1290-0729, <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2017.03.024>.
- [11] Li Huang, Eva Günther, Christian Doetsch, Harald Mehling, “Subcooling in PCM emulsions—Part 1: Experimental”, *Thermochimica Acta*, Volume 509, Issues 1–2, 2010, Pages 93-99, ISSN 0040-6031, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.06.006>.
- [12] https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/4/4d/Micelle_schemeen.svg/1280px-Micelle_scheme-en.svg.png
- [13] Fangxian Wang, Wenzhu Lin, Ziyue Ling, Xiaoming Fang, A comprehensive review on phase change material emulsions: Fabrication, characteristics, and heat transfer performance, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 191, 2019, Pages 218-234, ISSN 0927-0248, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.11.016>.
- [14] Takashi Morimoto, Kenichi Togashi, Hiroyuki Kumano, Hiki Hong, Thermophysical properties of phase change emulsions prepared by D-phase emulsification, *Energy Conversion and Management*, Volume 122, 2016, Pages 215-222, ISSN 0196-8904, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.05.065>.
- [15] Filippo Agresti, Laura Fedele, Stefano Rossi, David Cabaleiro, Sergio Bobbo, Gloria Ischia, Simona Barison, “Nano-encapsulated PCM emulsions prepared by a solvent-assisted method for solar applications”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 194, 2019, Pages 268-275, ISSN 0927-0248, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.02.021>.
- [16] https://www.rubitherm.eu/media/products/datasheets/Techdata_RT55_EN_06082018.PDF

- [17] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigald/139386?lang=it®ion=IT>
- [18] https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/451851?lang=it®ion=IT&gclid=CjwKCAjw26H3BRB2EiwAy32zhUjo1Xc7e9ICXst0m7rCCm-jTasE5pFghYaGbo8dPSv1ahmwnEMq2BoCP_0QAvD_BwE
- [19] Valtteri Mikkola, Salla Puupponen, Kari Saari, Tapio Ala-Nissila, Ari Seppälä, “Thermal properties and convective heat transfer of phase changing paraffin nanofluids”, *International Journal of Thermal Sciences*, Volume 117, 2017, Pages 163-171, ISSN 1290-0729, <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2017.03.024>.
- [20] <http://www.carbonium.it/public/site/index.php>
- [21] https://www.horiba.com/en_en/en-en/technology/measurement-and-control-techniques/material-characterization/dynamic-light-scattering/
- [22] Takashi Morimoto, Kenichi Togashi, Hiroyuki Kumano, Hiki Hong, Thermophysical properties of phase change emulsions prepared by D-phase emulsification, *Energy Conversion and Management*, Volume 122, 2016, Pages 215-222, ISSN 0196-8904, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.05.065>.
- [23] Takashi Morimoto, Hiroyuki Kumano, Flow and heat transfer characteristics of phase change emulsions in a circular tube: Part 2. Turbulent flow, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Volume 117, 2018, Pages 903-911, ISSN 0017-9310, <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.10.052>.
- [24] F. Ma, J. Chen, P. Zhang, Experimental study of the hydraulic and thermal performances of nano-sized phase change emulsion in horizontal mini-tubes, *Energy*, Volume 149, 2018, Pages 944-953, ISSN 0360-5442, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.02.085>.
- [25] Choi Eunsoo, Young I. Cho, Harold G. Lorsch, Forced convection heat transfer with phase-change-material slurries: Turbulent flow in a circular tube, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Volume 37, Issue 2, 1994, Pages 207-215, ISSN 0017-9310, [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(94\)90093-0](https://doi.org/10.1016/0017-9310(94)90093-0).
- [26] Forsberg, Viviane. (2019). Liquid-Phase Exfoliation of Two-Dimensional Materials. 10.13140/RG.2.2.20928.69127.

[27] W.M. Shah, *Laminar Flow Forced Convection in Ducts*, Academic Press, New York, 1978.

[28] V. Gnielinski, New Equations for heat and mass transfer in the turbulent pipe and channel flow. *Int. Chem. Eng.* 16 (1976), 359-368.

Appendici

A.1 Teoria Della Nucleazione

La teoria della nucleazione descrive i primissimi stadi di un meccanismo di transizione di fase, ovvero il lasso di tempo in cui si ha la formazione di una piccola particella della nuova fase in seno alla fase madre. Viene descritta in seguito prima la termodinamica del processo e vengono successivamente fornite tutte le grandezze quantitative utili alla sua descrizione.

A.1.1 Funzione di Gibbs e raggio critico

I processi termodinamici, se isobari e isotermi, sono spontanei quando ad essi è associata una riduzione del potenziale di Gibbs G del sistema considerato. Durante i processi di transizione di fase sono contemporaneamente presenti due stati della materia diversi nello stesso sistema. Le due fasi sono separate da un'interfaccia alla quale è associata un'energia.

La formazione di una nuova fase in un volume V quindi cambia il potenziale di Gibbs del sistema termodinamico di un valore ΔG costituito da due componenti, in volume e in superficie:

$$\Delta G = V \cdot \Delta g_V + A \cdot \Delta g_A$$

Dove A è l'area dell'interfaccia e Δg_V e Δg_A identificano le variazioni specifiche del potenziale di Gibbs. Considerando la transizione da liquido a solido, si avrà che il processo è esotermico per temperature al di sotto del punto di equilibrio di fusione.

La creazione dell'interfaccia è un processo endotermico associato alla tensione superficiale σ che è pari a Δg_A . Approssimando Δg_V come variazione di entalpia specifica Δh , densità della fase ρ e temperatura di fusione T_m , l'effetto netto della transizione di fase di una particella sferica di raggio r può essere scritta come:

$$\Delta G(r, T) = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta h \cdot \rho \cdot \left(\frac{T}{T_m} - 1 \right) + 4\pi \cdot r^2 \sigma$$

A una data temperatura inferiore al punto di fusione, la variazione netta di G provocata dalla transizione di fase è negativa solo oltre un determinato raggio della particella r_{crit} , detto raggio critico. Questo significa che solamente particelle con raggio superiore al raggio critico vedono l'accrescimento del cristallo appena formatosi e il processo di solidificazione procede spontaneamente.

Sebbene si userà, nei paragrafi successivi l'equazione appena scritta per descrivere il fenomeno di transizione di fase, è necessario tenere a mente che, tutti i parametri del materiale come T_m , ρ , Δh e σ sono i valori all'equilibrio del materiale in forma grezza e questa approssimazione può non essere lecita nello studio di nano sospensioni dove la dimensione del sistema è di diversi ordini di grandezza inferiore al caso del materiale grezzo.

A.1.2 Tasso di nucleazione

La barriera alla nucleazione può essere superata grazie a fluttuazioni termiche. Queste fluttuazioni sono fenomeni locali stocastici, quindi è possibile affermare che la nucleazione è un evento probabilistico. Il tasso di nucleazione descrive quanti eventi possono presentarsi in un intervallo di tempo e per volume di sostanza: più grande è il volume considerato e maggiore è la probabilità, in termini assoluti, di avere la presenza di un evento di nucleazione. Generalmente termodinamica classica prende a riferimento il numero di particelle mentre qui, per ragioni applicative, si è scelto invece il volume di materiale come variabile in quanto ritenuta più utile e rappresentativa per la descrizione del fenomeno. È sempre possibile ottenere il numero di particelle racchiuse in un determinato volume assumendo una densità delle particelle costanti.

A.1.3 Temperatura di nucleazione

Le fluttuazione termiche, così come la barriera alla nucleazione, dipendono dalla temperatura e quindi il tasso di nucleazione è fortemente dipendente dalla medesima variabile.

I valori assoluti di tasso di nucleazione tipicamente possono variare di diversi ordini di grandezza: l'intervallo di temperatura in cui si passa dalla situazione "pochi eventi in tanto tempo" a quella "tanti eventi in poco tempo" è generalmente molto piccolo, si evince quindi come la temperatura sia la grandezza determinante per questo meccanismo.

Viene definita temperatura di nucleazione come la temperatura alla quale ci si può prontamente aspettare nucleazione in seno al materiale.

A.1.4 Nucleazione omogenea ed eterogenea

Nel caso in cui si abbia una sola sostanza che cambia di fase si parla di nucleazione omogenea, in questo caso σ è la tensione superficiale all'interfaccia tra fase solida e fase liquida. Se invece è presente un'altra sostanza in grado di fornire una superficie di contatto con il liquido sviluppando una tensione superficiale inferiore a quella della nucleazione omogenea, si avrà nucleazione locale su questa nuova interfaccia: questo fenomeno prende il nome di nucleazione eterogenea. I valori di raggio critico tra nucleazione omogenea ed eterogenea possono essere molto diversi.

A.1.5 Agenti nucleanti

Sostanze che hanno un valore particolarmente basso di σ per un dato solido, dette agenti nucleanti, possono essere aggiunte al liquido per favorire il fenomeno della nucleazione eterogenea. Non è ancora nota una lista di agenti nucleanti ottimi per ogni materiale, tuttavia, in linea di principio, qualsiasi impurità o superficie in contatto con il liquido offre un'interfaccia a tensione superficiale σ ridotta e quindi riduce l'energia necessaria richiesta per rompere la barriera alla nucleazione.

La nucleazione omogenea può avvenire in ogni luogo del sistema, quindi per estensione si può affermare che il volume globale del sistema è un sito di nucleazione, il tasso di nucleazione omogenea è di conseguenza una funzione del volume totale. La nucleazione eterogenea invece è limitata alle immediate vicinanze dei siti a bassa tensione superficiale. Solamente se questa riduzione del volume attivo, ovvero il volume in cui vi sono le condizioni per l'innescò della nucleazione eterogenea, è compensata dalla riduzione del raggio critico, allora la probabilità di

formare una particella con raggio critico è maggiore rispetto al caso della nucleazione omogenea e si ha quindi miglioramento del processo di nucleazione.