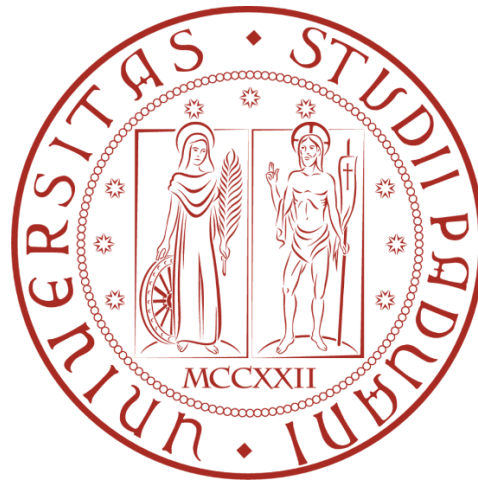


**Università degli Studi di Padova**

Dipartimento di Ingegneria Industriale



Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica

*Uso di PCM in accumuli termici per impianti di solar heating  
and cooling di piccola potenza*

Relatrice: Prof.ssa Anna Stoppato

Laureando: Matteo Mariella

Matricola: 1114630

Anno Accademico 2017 – 2018



## Sommario

1	Introduzione.....	1
2	Basi di termodinamica per accumuli di energia termica .....	3
2.1	Tipologie di accumuli di energia termica .....	3
2.1.1	Calore sensibile .....	4
2.1.2	Calore latente.....	5
2.1.3	Calore da reazioni chimiche .....	7
3	PCM.....	9
3.1	Perché utilizzare i PCM negli accumuli termici .....	10
3.2	Requisiti fisici, tecnici ed economici dei PCM.....	11
3.3	Classificazione dei PCM.....	13
3.3.1	PCM Organici.....	15
3.3.2	PCM Inorganici .....	18
3.4	PCM commerciale .....	21
4	Problemi tipici dei materiali e possibili soluzioni .....	23
4.1	Separazione di fase .....	23
4.2	Sottoraffreddamento .....	24
4.3	Incapsulamento .....	25
4.3.1	Macro-incapsulamento .....	26
4.3.2	Micro-incapsulamento.....	28
4.4	Miglioramento delle proprietà di un PCM.....	30
4.4.1	Conduttività termica .....	30
5	Applicazioni e design in accumuli domestici .....	37
5.1	Utilizzo di accumuli in sistemi per la produzione domestica di ACS con impianto solare termico .....	37
5.2	Design di accumuli con PCM .....	39
5.3	Design di scambiatori di calore con PCM .....	43
5.4	Gli studi di Enea .....	46
5.4.1	Presentazione dell'impianto sperimentale.....	47
5.4.2	Sperimentazione con l'impianto mini-PCM.....	64
6	Conclusioni.....	82
7	Bibliografia.....	83



## 1 Introduzione

Al giorno d'oggi, la gestione del riscaldamento in ambiente residenziale prevede spesso l'uso di sistemi ad accumulo di energia. Non solo, lo stoccaggio di energia termica, che si tratti di stoccaggio di caldo o di freddo, gioca un ruolo importante in molti sistemi energetici, sia in ambito residenziale che nei processi industriali. Il principale vantaggio dell'uso dei sistemi ad accumulo di calore è costituito dalla possibilità di abbinare domanda e offerta di energia qualora esse non persistano nello stesso momento. Questo può comportare dei vantaggi economici, cioè risparmi in termini monetari. L'accumulo termico non è una tecnologia univocamente definibile; esso, infatti, può essere utilizzato in vari settori e realizzato in diversi modi a seconda degli scopi. In linea generale potremmo, però, pensare all'accumulo termico come a una sorta di batteria che viene caricata e scaricata in funzione delle necessità energetiche. Tuttavia, a questi vantaggi se ne accompagnano anche altri come:

- Il risparmio di energia;
- Un miglioramento dell'efficienza;
- La riduzione delle emissioni di CO<sub>2</sub>;
- Il maggior sfruttamento di energie rinnovabili.

L'energia utilizzata per far funzionare questi sistemi può avere diverse fonti, che possono essere rinnovabili o non rinnovabili. Specialmente l'energia solare, non è un tipo di energia continua e costante nel tempo e quindi richiede la presenza di un accumulo termico. Per esempio, se vengono utilizzati dei collettori solari per riscaldare l'acqua calda sanitaria, lo stoccaggio di calore consente di accoppiare l'energia raccolta da questi durante le diverse ore della giornata con l'energia richiesta dagli erogatori dell'abitazione quando è necessaria l'ACS.

Il metodo più conosciuto per lo stoccaggio termico è costituito dallo stoccaggio di energia termica attraverso il cambiamento di temperatura di un materiale. Dato che possiamo percepire il cambiamento di temperatura attraverso i nostri sensi, possiamo chiamare questo metodo *stoccaggio di calore sensibile*. Questo particolare tipo di stoccaggio viene spesso realizzato con serbatoi di accumulo di acqua calda.

Un metodo alternativo di stoccaggio termico consiste nel cambiamento di fase di un materiale. Si pensi, ad esempio, allo stoccaggio di freddo attraverso il ghiaccio. Il

cambiamento di fase avviene da liquido a solido, durante la fase di scarica dell'accumulo, e da solido a liquido durante la fase di carica e questo comporta particolari vantaggi. Infatti, i processi di solidificazione e fusione avvengono a una determinata temperatura costante. I materiali utilizzati in questo tipo di stoccaggio termico sono chiamati materiali a cambiamento di fase, o brevemente *PCM* (Phase Change Materials). Dato che la temperatura rimane costante durante questi processi, il calore non può essere percepito e così questo particolare tipo di stoccaggio viene detto *latente*, o brevemente *LHS* (Latent Heat Storage). Al giorno d'oggi, c'è una grande varietà di materiali di stoccaggio e prodotti differenti a seconda dell'applicazione. Questi verranno presentati nei capitoli seguenti con tutti i loro pregi e difetti.

Si studierà anche la loro implementazione all'interno di un accumulo termico e, prendendo come caso studio quello di Enea, se ne sottolineeranno le conseguenti implicazioni a livello di miglioramento della risposta termica.

## 2 Basi di termodinamica per accumuli di energia termica

In questo primo capitolo verrà data una breve descrizione dei differenti metodi utilizzati per l'accumulo di energia termica. Saranno comparati l'uno con l'altro per capire meglio i vantaggi e gli svantaggi che l'accumulo di calore latente può comportare e quando esso risulta più o meno utile degli altri metodi se utilizzato nelle varie applicazioni.

### 2.1 Tipologie di accumuli di energia termica

L'accumulo di energia termica, dall'inglese Thermal Energy Storage (TES), permette lo stoccaggio di caldo o di freddo che può essere utilizzato in un secondo momento. Per permettere il recupero del calore dopo un certo periodo di tempo, il metodo di stoccaggio necessita di essere reversibile.

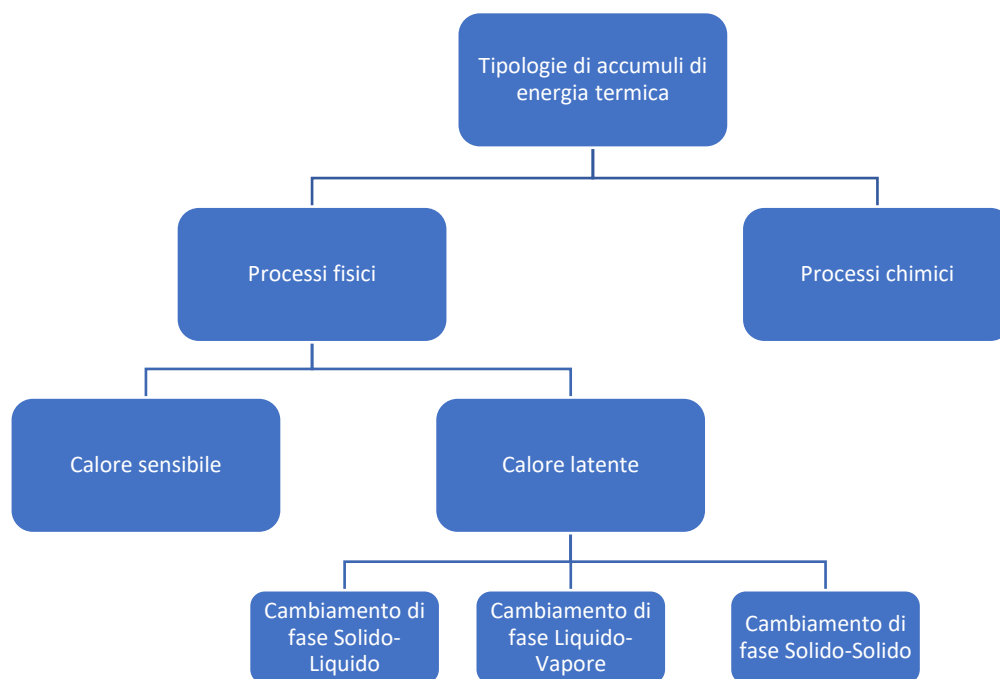


Fig. 2.1 Possibili metodi di stoccaggio reversibile di caldo e freddo.

Per capire i vantaggi di ogni metodo e specialmente per quello di nostro maggiore interesse, ovvero dell'accumulo di calore latente, è necessario avere una panoramica delle differenti tipologie di accumuli.

I più comuni sistemi di accumulo di calore, come un convenzionale scaldacqua, utilizzano il calore sensibile, corrispondente all'energia necessaria per modificare la temperatura di una sostanza senza che essa cambi di fase. Il calore latente, che può essere anche 100 volte maggiore del calore sensibile, è la quantità di energia richiesta per cambiare la materia da uno stato all'altro, ad esempio da liquido a solido o viceversa. Il calore sensibile e il calore latente lavorano insieme negli stoccaggi di energia termica e

ciò si traduce anche nella capacità di mantenere temperature specifiche per lunghi periodi di tempo.

### 2.1.1 Calore sensibile

La forma più semplice di accumulo di energia termica è senz'altro quella sensibile. Come mostrato in Fig.2.2, il calore trasferito all'accumulo termico comporta un innalzamento della temperatura dell'accumulo stesso.

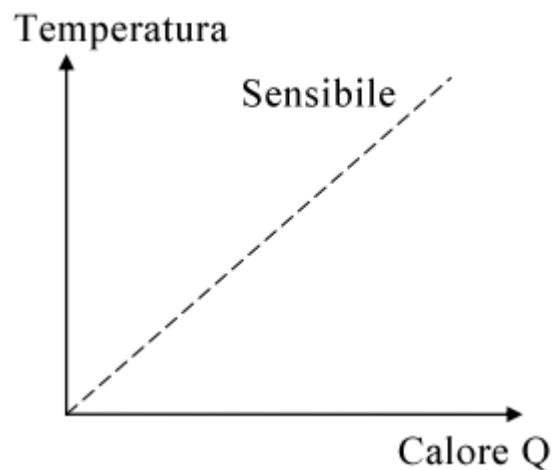


Fig.2.2 Relazione lineare tra calore fornito allo stoccaggio e temperatura dell'accumulo.

Il rapporto tra il calore fornito o ceduto dall'accumulo  $\Delta Q$  e il cambiamento di temperatura  $\Delta T$  è rappresentato dalla capacità termica media  $C$  dell'accumulo:

$$\Delta Q = C \cdot \Delta T = m \cdot c \cdot \Delta T$$

Spesso la capacità termica viene fornita in termini unitari di massa di materiale, in questi termini si parla di *calore specifico*  $c$ . Lo stoccaggio termico sensibile viene spesso utilizzato con materiale solido di accumulo come pietra o mattoni o con materiale di accumulo liquido come acqua. Dato il calore specifico basso dei gas, questi non vengono utilizzati in questo ambito.



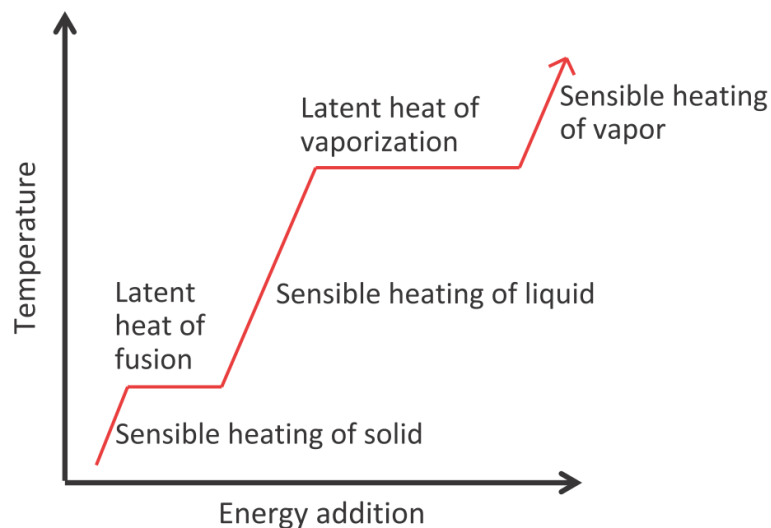


Fig.2.3 Curva standard di riscaldamento di un materiale.

Lo stoccaggio di calore sensibile è senz'altro il metodo più comune utilizzato nell'accumulo di energia termica. Si pensi al suo utilizzo nel riscaldamento di ACS nell'ambito domestico.

### 2.1.2 Calore latente

Se il calore viene stoccato come calore latente, allora viene utilizzato un materiale in cambiamento di fase, ossia un PCM. L'energia che viene assorbita dal materiale agisce aumentando l'energia degli atomi o delle molecole costituenti il materiale stesso, aumentandone il loro stato vibrazionale. Alla temperatura di fusione i legami atomici si allentano e i materiali passano dallo stato solido a quello liquido. La solidificazione è il processo inverso durante il quale il materiale cede energia all'ambiente e le molecole perdono energia ordinandosi nella loro fase solida.

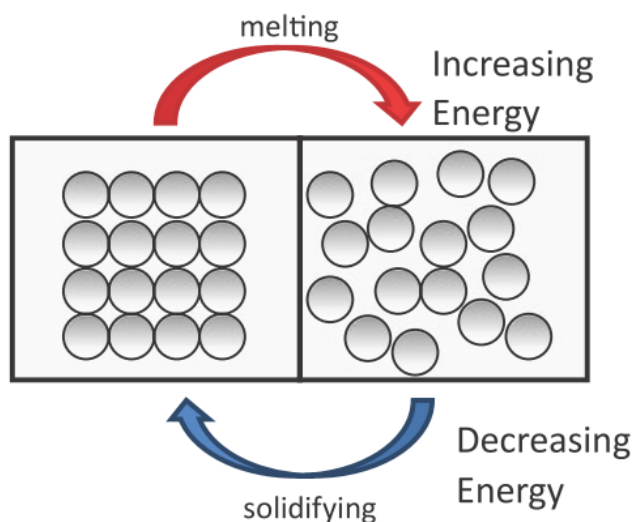


Fig.2.4 Schema dei processi di fusione e solidificazione di un PCM.<sup>1</sup>

Ci sono molte opzioni con distinti vantaggi e svantaggi. Il cambiamento di fase solido-liquido attraverso la fusione e la solidificazione può permettere un grande stoccaggio di calore se viene utilizzato un materiale adatto all'applicazione. La fusione del PCM comporta un piccolo cambiamento del volume, solitamente contenuto entro un incremento del 10% del volume iniziale, e quindi l'involucro che conterrà il materiale necessiterà di un dimensionamento adeguato. Se opportunamente progettato, il contenitore permetterà una variazione piccola della pressione e quindi un cambiamento di fase a temperatura pressoché costante. Tale temperatura costante viene definita *temperatura di cambiamento di fase* e corrisponde alla temperatura di fusione e solidificazione del materiale.

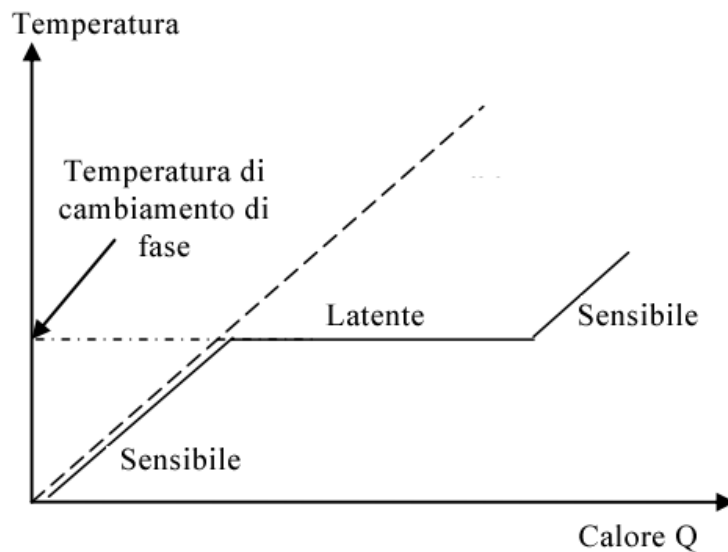


Fig.2.5 Stoccaggio di calore latente con materiale in cambiamento di fase solido-liquido.

Se la fusione viene completata e il calore continua ad essere trasferito al materiale, troveremo un nuovo innalzamento della temperatura del materiale legato al calore sensibile. Dato che la temperatura rimane costante durante il processo di cambiamento di fase, essa non può essere utilizzata per determinare il calore latente stoccato. A causa della piccola variazione di volume, il calore stoccato sarà pari alla differenza di entalpia tra l'inizio della fusione e il suo termine:

$$\Delta Q = \Delta H = m \cdot \Delta h = m \cdot \lambda$$

Nel caso di un cambiamento di fase solido-liquido,  $\Delta h$  viene chiamata *entalpia di fusione* e  $\lambda$  invece è il *calore latente di fusione*.

Quindi, nel caso più generale in cui lo scambio termico avvenga non completamente in corrispondenza del solo passaggio di stato a temperatura costante, il calore accumulato nel sistema potrà essere espresso mediante la seguente equazione (valida per un PCM in fusione):

$$Q = \int_{T_i}^{T_m} c_{p,s} \cdot m \cdot dT + m \cdot \lambda_{s-l} + \int_{T_m}^{T_f} c_{p,l} \cdot m \cdot dT$$

In questo modo è quindi possibile accumulare grandi quantità di energia termica con variazioni di temperatura pressoché nulle sfruttando il calore latente del materiale di accumulo.

Alcuni cambiamenti di fase solido-solido hanno le stesse caratteristiche dei cambiamenti di fase solido-liquido, solitamente però non sono caratterizzati da una grande entalpia di cambiamento di fase.

I cambiamenti di fase liquido-vapore sono invece associati solitamente a grandi entalpie di vaporizzazione. In ogni caso il processo di evaporazione dipende fortemente dalle condizioni al contorno:

- Nei sistemi chiusi con volume costante l'evaporazione porta a un grande accrescimento della pressione di vapore. Di conseguenza la temperatura necessaria per il cambiamento di fase cresce. Il cambiamento di fase liquido-vapore in un volume costante è quindi non utile ai fini di stoccaggi termici a temperature costanti.
- Nei sistemi chiusi a pressione costante l'evaporazione porta a un accrescimento importante del volume. Questo comporta difficoltà impiantistiche notevoli e per questo non viene adoperata negli stoccaggi termici.
- L'utilizzo di sistemi aperti a temperatura e pressione ambiente può essere una terza opzione per l'uso di cambiamenti di fase liquido-vapore. Una volta evaporato, il materiale deve essere recuperato dall'ambiente. L'unico materiale adatto a questo scopo è quindi l'acqua. Dato che essa non condensa velocemente nelle condizioni atmosferiche, la condensazione deve essere migliorata attraverso l'uso di materiale igroscopico sfruttando così l'adsorbimento dell'acqua sulle sue superfici.

Comunemente i termini “accumulo di calore latente” e “PCM” sono associati alle tecnologie legate a materiali in cambiamento di fase solido-solido e solido-liquido, con ancor più importanza per questo secondo tipo. Naturalmente ci sono molte applicazioni per il trasferimento di calore in ebollizione, ma qui ci concentreremo sulle applicazioni per le quali un processo di cambiamento di fase solido-liquido è più vantaggioso dai punti di vista della progettazione dell'impianto e della sua gestione.

### 2.1.3 Calore da reazioni chimiche

Quando ha luogo una reazione chimica, c'è una differenza tra l'entalpia delle sostanze presenti alla fine della reazione e l'entalpia delle sostanze presenti all'inizio della reazione. Questa differenza entalpica è conosciuta come *calore di reazione*. Se la reazione è endotermica, questa assorbirà calore dall'ambiente circostante; se è esotermica, invece, rilascerà calore. Ogni reazione chimica con un alto calore di reazione può essere utilizzata per lo stoccaggio di energia termica se i prodotti della reazione possono essere stoccati e se il calore accumulato durante la reazione può essere rilasciato in un secondo momento. Dato che l'energia di legame nelle reazioni chimiche è solitamente grande, la temperatura necessaria per distruggere questi legami sarà alta. Per

questo motivo questo tipo di stoccaggi non può essere utilizzato nell'ambito di applicazioni residenziali.

### 3 PCM

L'acronimo PCM sta per Phase Change Material, ossia materiale a cambiamento di fase. In termini molto semplici, un PCM è una sostanza che può accumulare o rilasciare grandi quantità di energia, tipicamente sotto forma di calore. Sebbene i cambiamenti di fase possano avvenire tra qualsiasi combinazione delle tre fasi di una sostanza – gas, liquido o solido – la transizione di fase più conveniente per gli obiettivi di questa tesi riguarda quella tra fase liquida e fase solida. Quando un PCM si trova nella sua fase solida, esso può assorbire calore, fornendo un effetto frigorifero. Invece, quando è nella sua fase liquida, esso può rilasciare calore, fornendo un effetto di riscaldamento. Il calore viene assorbito o rilasciato quando il materiale cambia di fase da solido a liquido o viceversa; quindi, i PCM vengono utilizzati come materiali di accumulo di calore latente. Durante la fusione o la solidificazione il PCM fornirà rispettivamente un effetto di raffreddamento o riscaldamento e la quantità di energia scambiata sarà determinata dall'entalpia di fusione del PCM, chiamata anche *calore latente di fusione*. L'entalpia varia a seconda del tipo di PCM stesso. Nel caso dei PCM, l'entalpia viene tipicamente misurata in J/g. Più alto è il valore dell'entalpia di fusione, più tempo ci vorrà, a parità di potenza, perché il PCM cambi completamente di fase.

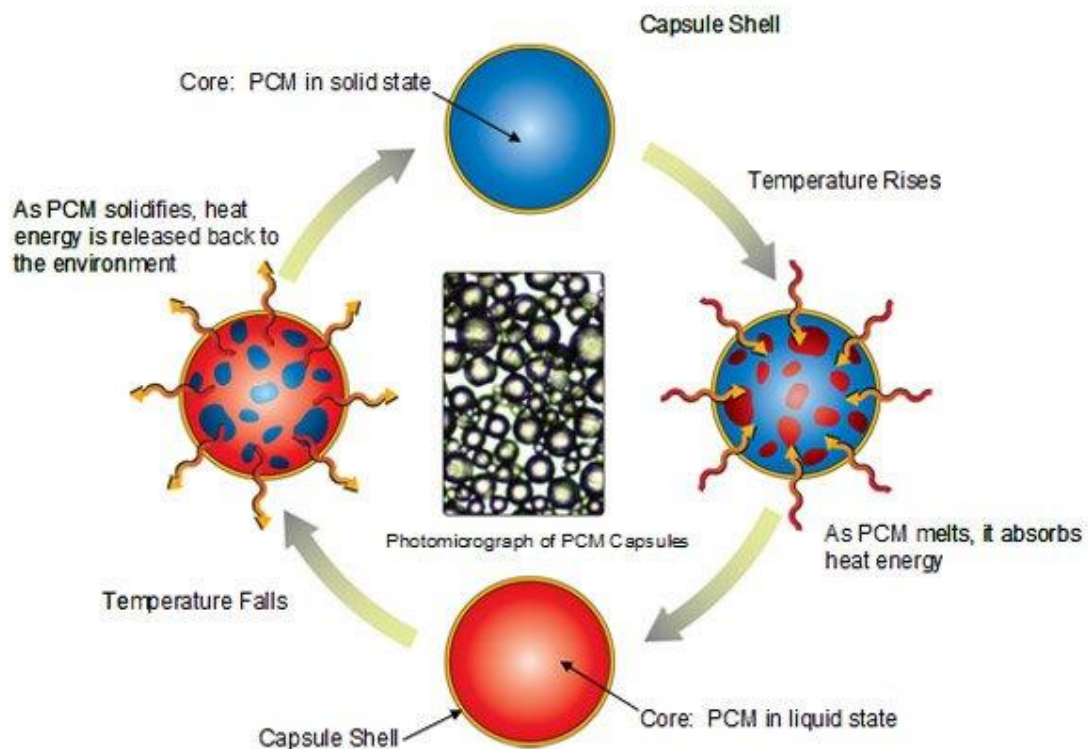


Fig.3.1 Ciclo fusione - solidificazione del nucleo di un PCM microincapsulato.

Mentre il materiale cambia di fase esso mantiene la temperatura attorno al suo caratteristico punto di fusione. I materiali a cambiamento di fase possono essere acquistati in un'ampia gamma di temperature che vanno da circa  $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $+885\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Troviamo un riepilogo sommario dei materiali più interessanti per le applicazioni indagate in Tab.3.1 con una breve sintesi dei loro rispettivi vantaggi e svantaggi.

I PCM risultano particolarmente interessanti tra le opzioni di accumulo di calore perché offrono un immagazzinamento di energia ad alta densità e in un intervallo ristretto di temperature. Quest'ultimo fatto, inoltre, li rende ideali per una varietà di applicazioni che richiedono il controllo della temperatura.

I PCM si possono classificare in tre grandi categorie: organici, inorganici ed eutettici. Le prime due categorie sono quelle di maggior interesse ai fini di questa tesi. Esse verranno quindi indagate nel dettaglio nei paragrafi seguenti. I PCM eutettici, invece, hanno temperature di fusione non adatte, perché troppo basse, per accumuli di energia termica in ambito domestico.

	<b>Esempi</b>	<b>Vantaggi chiave</b>	<b>Svantaggi chiave</b>
<b>Organici</b>	- Paraffine - Acidi grassi - Poliglicoli	- Chimicamente stabili - Alta entalpia - Sicuri e non reattivi - Stabili durante i cicli - Microincapsulabili	- Bassa conduttività termica - Costi maggiori
<b>Inorganici</b>	- Sali idrati	- Basso costo - Alta entalpia - Ampio range di fusione	- Instabili durante i cicli - Variazione di volume durante il cambiamento di fase - Ampio sottoraffreddamento necessario - Corrosivi - Non microincapsulabili
<b>Eutettici</b>	- Soluzioni saline	- Basso costo	- Range di temperatura limitati - Corrosivi - Non microincapsulabili

Tab.3.1 Riepilogo dei PCM più utilizzati.

### 3.1 Perché utilizzare i PCM negli accumuli termici

Tradizionalmente i serbatoi di accumulo di energia termica sono progettati in modo tale da sfruttare la variazione di temperatura e la capacità termica totale del fluido in essi contenuti. Quindi l'energia accumulata sarà funzione non soltanto della variazione di temperatura  $\Delta T$  ma anche del calore specifico  $c_p$  del fluido e della massa  $m$ . Avremo così che l'energia accumulata sarà pari a:

$$E = m \cdot c_p \cdot \Delta T$$

L'energia accumulabile sarà quindi limitata alla variazione di temperatura presente tra quella massima del fluido e quella richiesta dall'utenza.

Un metodo che può essere più efficiente consiste nello sfruttare il calore latente di fusione dei PCM che, a parità di massa, permette di accumulare quantità molto maggiori di

energia con temperature pressoché costanti. L'energia accumulata durante il cambiamento di fase è pari a:

$$E = m \cdot \lambda$$

Per fornire un esempio chiarificatore poniamo di dover trovare la massa d'acqua necessaria ad assorbire in un  $\Delta T$  di  $10^\circ\text{C}$  l'energia che 1 kg di un PCM organico avente calore di fusione pari a 155 kJ/kg riesce ad accumulare.

$$E_{A46} = m \cdot \lambda = 155 \text{ kJ}$$

$$E_{H2O} = m \cdot c_p \cdot \Delta T \rightarrow m_{H2O} = \frac{E_{H2O}}{c_p \cdot 10} = 3.7 \text{ kg}$$

Quindi, per accumulare la stessa energia che 1 kg del PCM organico preso in considerazione assorbe durante la sua fusione, l'acqua necessiterebbe di quasi 4 volte la massa del PCM.

I materiali con elevato calore latente di fusione tendono anche ad avere calori specifici relativamente alti. Il calore specifico si riferisce alla quantità di energia necessaria per innalzare 1 kg di massa del materiale di un grado Kelvin e si misura in J/kgK. Per le applicazioni di accumulo di energia, avere un calore specifico elevato è positivo quanto avere un elevato calore latente di fusione. Ciò è dovuto al fatto che una quantità significativa di energia può essere accumulata sia durante lo stadio di riscaldamento sensibile – durante il quale il PCM si avvicina al punto di fusione – sia durante la fase di scambio di calore latente – attraverso la transizione di fusione.

Da quanto espresso nell'esempio precedente, lo stoccaggio di calore latente ha, perciò, una densità di energia molto più elevata rispetto all'accumulo attraverso lo sfruttamento del solo calore sensibile, con una conseguente riduzione della massa di materiale richiesta e volumi di stoccaggio più piccoli. Inoltre, la transizione solido-liquido comporta solo una piccola variazione di densità, con conseguente riduzione delle dimensioni del sistema e meno attrezzature di supporto rispetto a quando si tenta di immagazzinare energia termica per un uso a lungo termine attraverso il processo di cambio di fase liquido-vapore.

### 3.2 Requisiti fisici, tecnici ed economici dei PCM

Due requisiti triviali richiesti ai materiali in cambiamento di fase sono una temperatura di cambiamento di fase adatta all'applicazione e un'alta entalpia di fusione. Ci sono però molti altri requisiti richiesti per le diverse applicazioni. Questi requisiti possono essere raggruppati in fisici, tecnici ed economici.

- I requisiti fisici riguardano lo stoccaggio e il rilascio di calore:
  - Temperatura di cambiamento di fase  $T_{pc}$  adatta ad assicurare uno stoccaggio e un rilascio di calore nelle applicazioni caratterizzate da una data temperatura per la sorgente di calore e l'utenza termica. Deve consentire l'ottimizzazione delle prestazioni dello specifico impianto

all'interno del quale il materiale viene utilizzato. Le prestazioni del dispositivo, inoltre, vengono influenzate positivamente se l'intervallo di temperatura di cambiamento di fase risulta più contenuto.

- Entalpia di cambiamento di fase alta, in modo da raggiungere alte capacità termiche di stoccaggio almeno comparabili a quelle degli stoccaggi tradizionali di calore sensibile. Un'alta entalpia di fusione inoltre comporta una minore quantità di materiale da utilizzare per una data energia da stoccare.
- Stabilità del ciclo e nell'invecchiamento, affinché il PCM rimanga stabile nelle sue caratteristiche e proprietà durante i molti cicli di carica/scarica di calore. Il numero di cicli che dovrà sopportare il PCM sarà molto variabile a seconda dell'applicazione. Uno dei principali problemi della stabilità del ciclo è la separazione di fase. Questa comporta una diminuzione della capacità termica dello stoccaggio dato che esso viene progettato per la composizione iniziale del materiale. Ciò rappresenta il motivo principale per cui uno dei test di stabilità più utilizzati per i PCM è il test del ciclo termico che coinvolge più cicli di fusione e solidificazione.
- Piccolo sottoraffreddamento necessario ad assicurare che fusione e solidificazione procedano in un range di temperature limitato. Il sottoraffreddamento è l'effetto che costringe il materiale a raggiungere una temperatura al di sotto della sua temperatura di solidificazione per cominciare la sua fase di solidificazione stessa. Se non viene raggiunta questa temperatura di sottoraffreddamento, il materiale non solidificherà del tutto e quindi non verrà sfruttato appieno il suo potenziale legato all'entalpia di fusione.

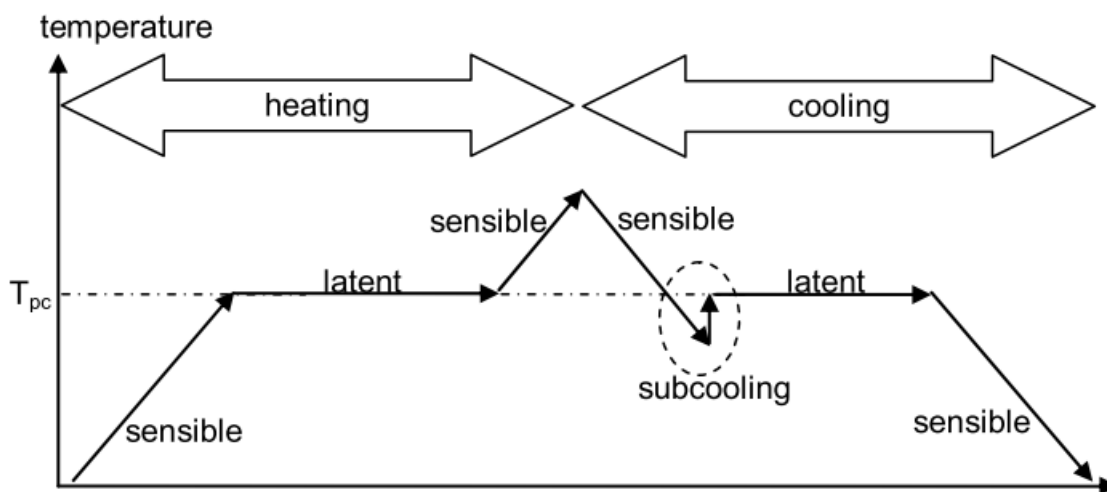


Fig.3.2 Schema dei cambiamenti di fase di un PCM con sottoraffreddamento.

- Buona conduttività termica per assicurare lo stoccaggio o il rilascio di calore latente di un dato volume in poco tempo. Una buona conduttività termica è necessariamente dipendente dall'applicazione e dal design dello stoccaggio.
- Densità elevata in modo tale da minimizzare le dimensioni dell'accumulo.



- Requisiti tecnici riguardanti la costruzione dell'accumulo:
  - Bassa pressione di vapore per ridurre i requisiti di stabilità meccanica e spessore del vessel contenente il PCM.
  - Piccola variazione di volume per ridurre i requisiti di stabilità meccanica del vessel contenente il PCM e per evitare un sovradimensionamento dello stesso.
  - Stabilità chimica del PCM per assicurarne una lunga vita in quanto potrebbe essere esposto ad alte temperature, radiazioni, gas, etc.
  - Compatibilità del PCM con gli altri materiali per assicurare una lunga vita al vessel contenente il PCM e ai materiali circostanti che dovrebbero, in caso di guasti, contenerne le perdite. Per esempio, nel caso si utilizzasse un PCM con proprietà corrosive, bisognerebbe scegliere materiali adeguati come acciai inox, HDPE, etc. La plastica è, generalmente, il contenitore meno costoso per i PCM. Tuttavia, i contenitori con pareti plastiche spesso soffrono di bassa conduttività termica. I metalli, al contrario, permettono un aumento della conduttività termica ma a prezzi più alti, sia in termini economici che di corrosività del materiale.
  - Vincoli di sicurezza legati alle leggi che regolano la costruzione degli accumuli. Ciò potrebbe riguardare il divieto di utilizzo di materiale tossico, infiammabile e non ecocompatibile.
- Requisiti economici riguardanti lo sviluppo di prodotti commerciabili:
  - Basso prezzo, per essere competitivo con altre opzioni per stoccaggio termico e consentire tempi brevi di rientro dell'investimento. In questi termini, solitamente, l'analisi economica del PCM da utilizzare porta alla definizione di un rapporto minimo €/kJ di calore utile.
  - Facile reperibilità e abbondanza in natura.
  - Buona riciclabilità per ragioni economiche e ambientali.

Nella maggior parte dei casi, la possibilità di riuscire a stoccare una maggior quantità di energia, attraverso lo sfruttamento di un elevato calore latente, vince sulla necessità di adempiere alle richieste legate ad una alta conduttività termica del PCM. Questo perché il requisito relativo alla conduttività termica può essere raggiunto attraverso diverse possibili soluzioni atte a migliorarne le caratteristiche di scambio termico. Il miglioramento della conduttività termica sarà spiegato in uno dei paragrafi successivi.

Solitamente un materiale non è capace di soddisfare tutti i criteri menzionati nella scaletta precedente. Quindi, risulta necessario studiare diverse strategie per cercare di adempiere a questi requisiti.

### 3.3 Classificazione dei PCM

I due principali criteri di scelta dei materiali sono senz'altro la temperatura e l'entalpia di fusione. Entrambi questi criteri dipendono dalla struttura molecolare dei materiali.

All'interno di una stessa classe di materiali non sarà quindi una sorpresa per noi ritrovare caratteristiche simili.

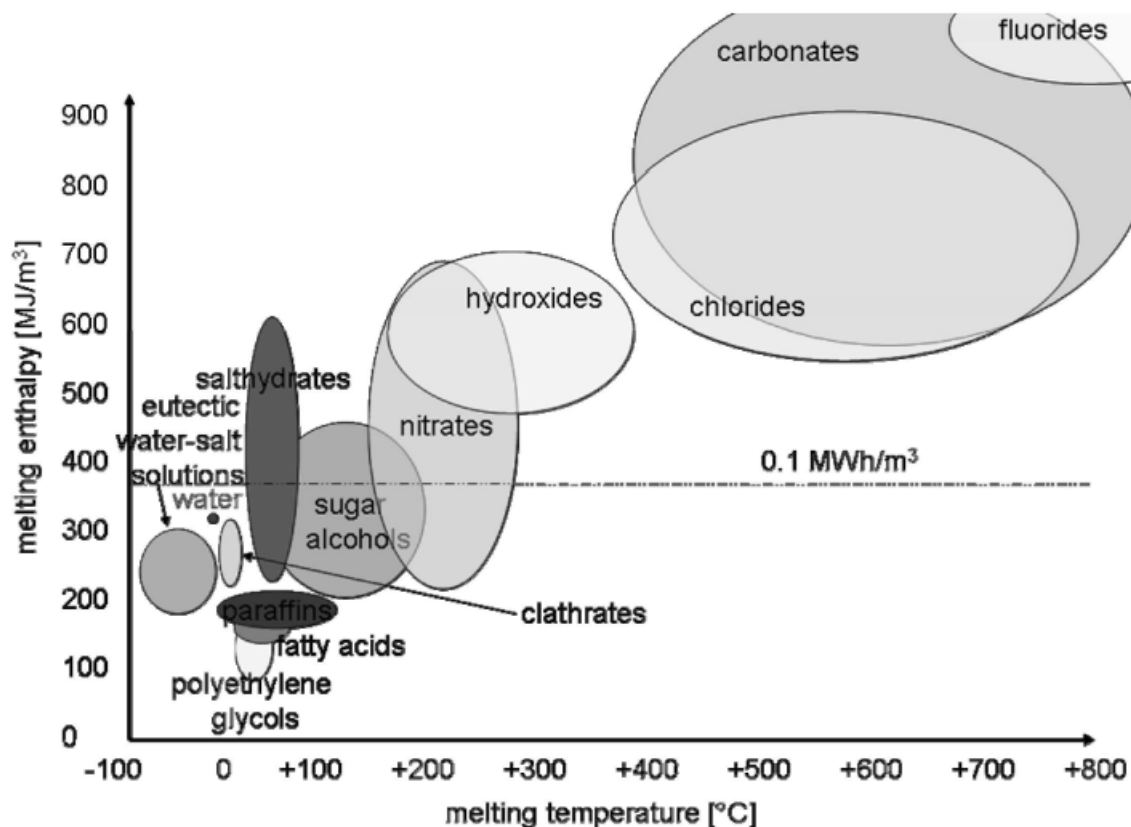


Fig.3.3 Classi di materiali che possono essere utilizzati come PCM, loro temperatura di fusione ed entalpia di fusione.<sup>2</sup>

Dando uno sguardo ravvicinato alla Fig.3.3 possiamo notare come la densità di energia sia pressoché proporzionale alla temperatura di fusione espressa in K. Ciò può essere compreso dalla termodinamica in accordo con la teoria di Richardson.

<b>Rule of Richardson</b>	
Latent heat of melting - solidification	
$1 \cdot R \cdot T_{mp} < \Delta Q_{mol} < 1.5 \cdot R \cdot T_{mp}$	metals
$\Delta Q_{mol} < 3.0 \cdot R \cdot T_{mp}$	semiconductors
$\Delta Q_{mol} < 4.5 \cdot R \cdot T_{mp}$	salts

Fig.3.4 Teoria di Richardson.

Come proposto in Fig.3.4, la regola di Richardson mostra che l'entalpia volumetrica di fusione è proporzionale alla temperatura di fusione.

Il calore latente è proporzionale alla temperatura di cambiamento di fase, che in questo caso è rappresentata dalla temperatura di fusione. La costante di proporzionalità include un fattore che dipende dalla classe del materiale e dalla costante universale dei gas R ( $R=8,314 \text{ kJ/kmol}\cdot\text{K}$ ). I principi alla base della regola di Richardson sono associati al cambiamento nella struttura del materiale durante la fusione e quindi al cambiamento

dell'entropia. A causa della temperatura costante di cambiamento di fase, il calore di fusione risulta direttamente proporzionale alla variazione di entropia:

$$\Delta Q = T \cdot \Delta S$$

### 3.3.1 PCM Organici

I PCM di tipo organico si distinguono a loro volta in paraffinici e non paraffinici.

Le paraffine, in genere, sono derivate dal petrolio e hanno una consistenza cerosa a temperatura ambiente. Hanno una buona capacità di stoccaggio termico e hanno dimostrato di solidificarsi senza sottoraffreddamento. Hanno anche il vantaggio della stabilità chimica su molti cicli di riscaldamento e raffreddamento. Non sono corrosive e sono compatibili con la maggior parte dei materiali di incapsulamento ma hanno una gamma limitata di punti di fusione - le temperature del punto di fusione variano tra  $-8^{\circ}\text{C}$  e  $40^{\circ}\text{C}$  - e il loro costo è legato ai prezzi del petrolio a loro volta instabili. Risulta comunque importante ricordare che, come tutti i combustibili fossili, il petrolio ha notevoli costi ambientali, quindi molte paraffine sono pericolose per la salute e l'ambiente. I PCM organici sono infiammabili a causa della loro natura, tuttavia hanno punti di infiammabilità prossimi a  $200^{\circ}\text{C}$ , ben al di fuori delle temperature di funzionamento delle loro comuni applicazioni. Alcune paraffine possono essere nocive al contatto, agli occhi e alle mucose. Altre, invece, hanno effetti narcotici se inalate. L'esadecano può esserne un esempio. La loro conducibilità termica risulta comunque bassa. Sono compatibili con i metalli, meno con la plastica a cui causano rammollimento.

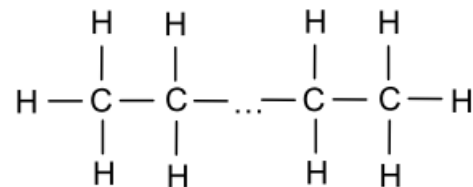


Fig.3.5. Struttura chimica di una paraffina.

Dei PCM non paraffinici, invece, fanno parte gli alcoli, gli esteri e gli acidi grassi. Questa classe di materiali ricoprire una gamma di temperature compresa tra i  $-40^{\circ}\text{C}$  e circa i  $150^{\circ}\text{C}$ . A causa dei legami covalenti presenti in questi materiali, molti di essi non sono stabili alle alte temperature. Altre caratteristiche generali riguardanti i PCM non paraffinici vengono elencate qui di seguito:

- Non sono tossici;
- Sono caratterizzati da un minimo cambiamento di volume tra le fasi;
- Sono stabili;
- Possono durare per decenni;
- Hanno un alto calore latente;
- Sono resistenti al fuoco;
- Sono meno costosi dei PCM a base di petrolio.



Fig.3.6 L'acido stearico fa parte degli acidi grassi. Si presenta solido a temperatura ambiente e fonde alla temperatura di 68.8°C.

Nella maggior parte dei casi la densità dei PCM organici risulta minore di  $1000 \text{ kg/m}^3$  e quindi molto minore rispetto a quella dei sali idrati. Ne risulta quindi che la maggior parte di essi avrà un'entalpia di fusione volumetrica minore rispetto alla maggior parte dei materiali inorganici.

I PCM organici solitamente sono più costosi dei PCM inorganici; spesso, infatti, i materiali organici costano più del doppio dei materiali inorganici. Nonostante la loro popolarità, rimane difficile trovare i dati accurati delle proprietà termiche per i diversi prodotti organici, in particolare quando i materiali sono in fase liquida.

Per i PCM organici risulta inoltre più appropriato parlare di “intervallo di fusione” e non di “temperatura di fusione”. Una temperatura di fusione specifica, infatti, implica un gradiente abbastanza netto nel cambiamento di fase mentre, per la maggior parte dei PCM organici, la fusione avviene su un intervallo più ampio. Ciò può essere notato con maggiore evidenza considerando una curva di riscaldamento.

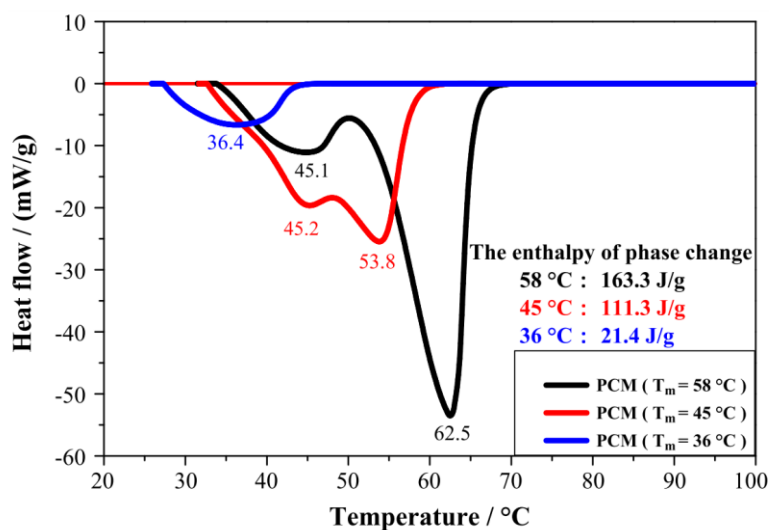


Fig.3.7 Curve di flusso termico di tre PCM paraffinici aventi differenti temperature di fusione<sup>3</sup>.

La Fig.3.7 mostra una curva di riscaldamento di tre differenti PCM organici risultante dall'uso della tecnica di calorimetria a scansione differenziale – Differential scanning calorimetry DSC – impiegata per il calcolo del calore specifico, del calore latente e dell'intervallo di fusione dei PCM in esame. La DSC misura i cambiamenti della capacità termica di un materiale al variare della temperatura. L'intervallo di fusione del materiale è chiamato *zona molle* in quanto il PCM prima si ammorbidisce e poi si liquefa effettivamente. È proprio questa zona molle ad essere molto differente tra materiali organici e inorganici. Ai PCM organici corrisponde una zona molle molto più ampia che può arrivare ad estendersi per 10-20°C. Le paraffine presentano inoltre una transizione di fase solido-solido prima della fusione, a questa transizione corrisponde il primo picco che possiamo notare in Fig.3.7.

Lo svantaggio principale della maggior parte dei prodotti organici è legato al loro valore basso di conducibilità termica. La bassa conduttività termica (pari a circa 0,2 W/mK per la maggior parte delle cere paraffiniche) diminuisce la loro efficacia nelle applicazioni di accumulo di energia e controllo termico. La bassa conduttività termica crea un'alta resistenza termica al flusso di calore che impedisce al calore di penetrare efficacemente nel PCM e avviare il processo di fusione. Questo può portare all'isolamento del processo di fusione soltanto nelle zone vicine alla fonte di calore, con conseguente formazione di uno strato liquido surriscaldato vicino alla sorgente e uno strato solido più lontano. Pertanto, molte ricerche si sono concentrate sull'affrontare la sfida di aumentare la diffusività termica e conduttività termica dei materiali a cambiamento di fase organici mediante l'uso di strutture ad alta conducibilità incorporate nei vari design. Le strategie utilizzate per raggiungere questi fini saranno approfondite in seguito.

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

Tab.3.2 Proprietà termiche di alcuni PCM organici.

Le proprietà termiche di diversi PCM organici comuni sono disponibili nella Tab.3.2. In alcuni casi, l'utilizzo di PCM organici miscelati consente di creare intervalli di

temperatura di fusione personalizzati e proprietà termiche che possono essere adattate all'applicazione specifica.

Un riassunto dei vantaggi e degli svantaggi derivanti dall'utilizzo di PCM organici può invece essere trovato nella tabella seguente.

Tipo di PCM	Vantaggi	Svantaggi
Organici	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Disponibili in un ampio range di temperature</li> <li>▪ Sicurezza e affidabilità</li> <li>▪ Non corrosivi</li> <li>▪ Stabili sotto i 500°C</li> <li>▪ Basso o assente sottoraffreddamento</li> <li>▪ Buone proprietà di nucleazione</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ciclo di condensazione-fusione lungo</li> <li>▪ Bassa conduttività termica</li> <li>▪ Incompatibilità con contenitori di plastica</li> <li>▪ Moderatamente infiammabili</li> <li>▪ Costosi</li> <li>▪ Bassa densità</li> </ul>

Tab.3.3 Vantaggi e Svantaggi dei PCM organici.

### 3.3.2 PCM Inorganici

I PCM inorganici si dividono in sali e sali idrati. Sali e idrati di sale hanno caratteristiche simili. I sali idrati mostrano una struttura tridimensionale abbastanza aperta da consentire alle molecole d'acqua di inoltrarsi all'interno del reticolo cristallino.

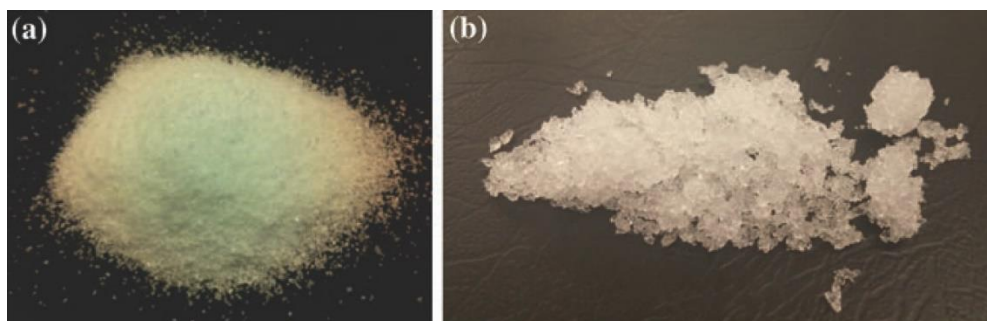


Fig.3.8 a) Cloruro di sodio. b) Cloruro di magnesio esaidrato.

I Sali e in Sali idrati possono essere trovati in un ampio intervallo di temperature di fusione compreso tra i 10°C e i 900°C. Negli intervalli di temperatura di fusione inferiori, dove i punti di fusione si sovrappongono a quelli delle paraffine e degli acidi grassi, i sali e i sali idrati non sono comunemente usati.

Rispetto ai materiali organici, i PCM inorganici solitamente sono caratterizzati da maggiori entalpie di fusione volumetriche a causa delle loro elevate densità, quindi hanno elevata capacità di accumulo di calore latente.

Rispetto ai materiali organici, i sali idrati cambiano di fase in un range molto più contenuto nell'intorno del loro punto di fusione. Gli inorganici hanno quindi più brusche transizioni di fase in corrispondenza del punto di fusione, piuttosto che esibire una *zona molle* estesa come nel caso dei materiali organici. Possiamo notare questa differenza dalla

comparazione fatta tra la paraffina A46 e il sale idrato S46 mostrati in Fig. 3.9. Come si può notare, la paraffina A46 presenta un primo picco in corrispondenza della riorganizzazione del reticolo molecolare nella fase solida. Nell'intorno dei 40°C comincia invece la transizione di fase da solido a liquido che si conclude all'incirca a 62°C, abbiamo così un intervallo di temperatura molto ampio, pari a 22°C. Il sale idrato S46 invece comincia a cambiare di fase alla temperatura di circa 43°C per poi concludere il processo a una temperatura di circa 48°C. Avremo in questo caso un intervallo di temperature abbastanza limitato, pari a 5°C.

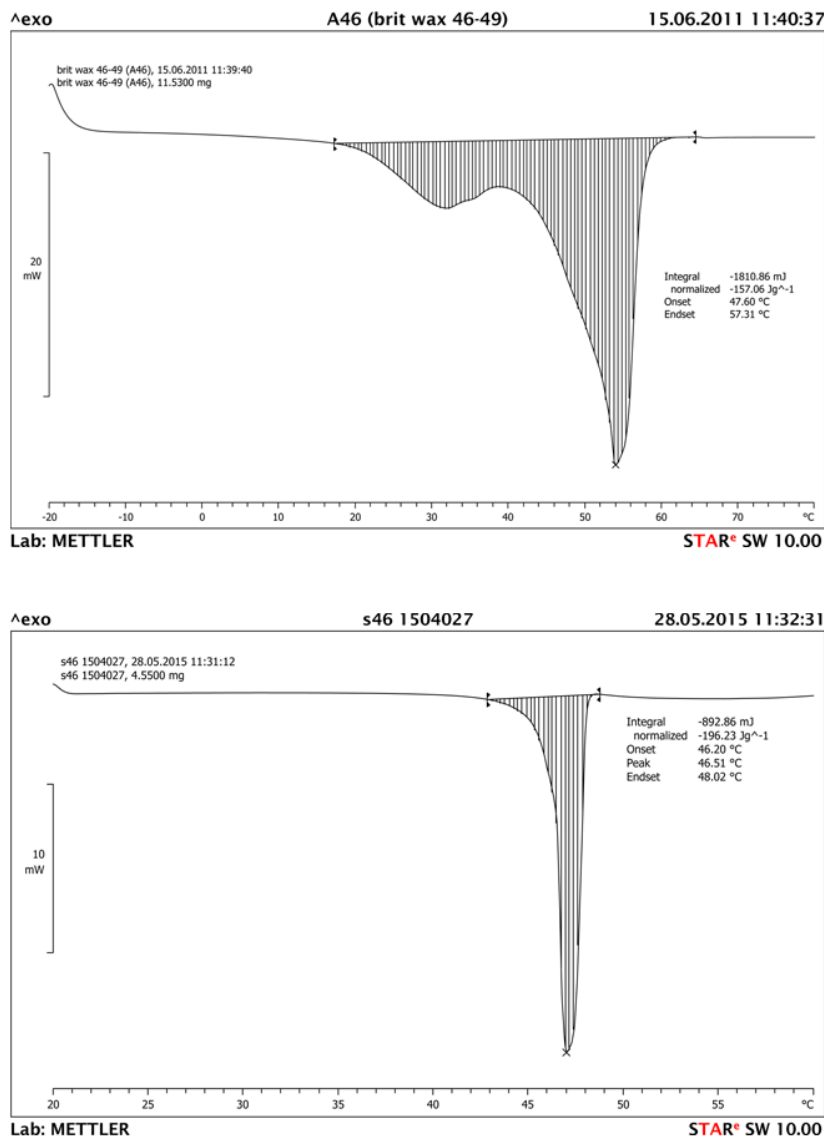
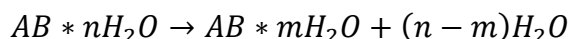


Fig.3.9 Nella figura notiamo la differenza tra l'intervallo di cambiamento di fase della paraffina A46 con quello del sale idrato S46. La temperatura di cambiamento di fase per entrambi è pari a 46°C.<sup>4</sup>

Hanno calori latenti paragonabili ai materiali organici e conducibilità termica simile a quella dell'acqua, quindi superiore rispetto ai materiali organici. In molti casi la loro conduttività termica necessita comunque di essere ulteriormente migliorata.

I sali idrati sono costituiti principalmente da sali inorganici e acqua, ma, in realtà, sono

formati da numerose altre componenti. Questo comporta il maggiore dei loro svantaggi: la separazione di fase. È noto come al susseguirsi di numerosi cicli di utilizzo in cui il materiale cambia di fase, essi tendano a separarsi nelle diverse fasi, perdendo così le proprietà per cui erano stati scelti in fase di progetto. Questo comportamento, quindi, può essere sinteticamente espresso come *instabilità ciclica* dei sali idrati. Proprio la separazione delle fasi è un problema comune a cui è necessario ovviare. La fusione e la solidificazione del sale idrato sono nient'altro che una disidratazione e idratazione del sale. Come viene mostrato dalla formula sottostante, i cristalli idrati si scompongono in sale anidrate e acqua, o in uno meno idrato e acqua:



Dalla loro composizione chimica deriva un altro dei maggiori svantaggi dal loro utilizzo: la corrosività. Infatti, essi sono sempre formati almeno da un sale e acqua, da ciò deriva la loro incompatibilità con i metalli; essi, quindi, diventano altamente corrosivi nel momento in cui interagiscono con materiali metallici.

La scarsa proprietà nucleante di questo tipo di materiali, li rende vulnerabili al sottoraffreddamento, ossia al fenomeno per cui una sostanza si raffredda sotto il suo punto di congelamento senza solidificarsi. Ciò può essere utile in alcune applicazioni, ma per la maggior parte degli usi devono essere aggiunti agenti nucleanti per risolvere questo problema. Chiaramente un problema di questo tipo può diventare di notevole importanza se il PCM viene utilizzato in applicazioni che operano in diversi cicli. La variazione di volume nella transizione di fase solido / liquido di un sale idrato è più contenuta rispetto ai materiali organici e può arrivare fino al 10%. Risulta comunque necessario dimensionare adeguatamente il contenitore del PCM inorganico in modo tale che tenga conto di queste variazioni volumetriche.

Le proprietà termiche di diversi PCM inorganici comuni sono disponibili nella Tab.3.4.

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

Tab.3.4 Proprietà termiche di alcuni PCM inorganici.



Per quanto riguarda invece la sicurezza dal loro utilizzo c'è una grande diversificazione a seconda del tipo di sale utilizzato, quindi risulta necessario verificare caso per caso. Tuttavia, molti di essi risultano infiammabili e tossici, presentando così problemi non solo di sicurezza, ma anche di smaltimento.

Un vantaggio importante dei sali idrati riguarda il loro basso costo. La maggior parte dei sali idrati che si possono trovare in commercio hanno un costo nell'ordine di circa 1-3€/kg.

Nella tabella sottostante andiamo a riepilogare in maniera più schematica quanto appena detto, specificando i precisi vantaggi e svantaggi dei PCM inorganici.

Tipo di PCM	Vantaggi	Svantaggi
Inorganici	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Elevato calore di fusione volumetrico</li> <li>▪ Conducibilità termica alta</li> <li>▪ Piccole variazioni di volume durante il cambiamento di fase</li> <li>▪ Compatibili con la plastica</li> <li>▪ Elevata densità</li> <li>▪ Economici</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Segregazione di fase</li> <li>▪ Velocità di nucleazione bassa, necessario sottoraffreddamento</li> <li>▪ Perdita di stabilità</li> <li>▪ Corrosività</li> </ul>

*Tab.3.5 Vantaggi e Svantaggi dei PCM inorganici.*

### 3.4 PCM commerciale

La disponibilità di PCM commerciale, PCM composito con altri materiali e PCM incapsulato è cruciale per lo sviluppo e la commercializzazione delle applicazioni che si basano su materiali a cambiamento di fase. Solo con i PCM commerciali reperibili si può fare anche un'analisi economica dello sviluppo di un certo dispositivo. Senza scordare che solamente questi possono essere forniti in quantità rilevanti per una messa in produzione in futuro di una certa tecnologia. I PCM commerciali ricoprono una gamma di temperature molto ampia.

Qui di seguito vengono riportate due tabelle contenenti i dati relativi ai PCM disponibili in commercio e prodotti da una delle principali aziende produttrici di PCM.

PCM		PlusICE PCM (ORGANIC) (A) RANGE											2013-1	
PCM	Phase Change Temperature		Density		Latent Heat Capacity		Volumetric Heat Capacity		Specific Heat Capacity		Thermal Conductivity		Max Operating	Max Operating
Type	(°C)	(°F)	(kg/m <sup>3</sup> )	(lb / ft <sup>3</sup> )	(kJ/kg)	(Btu / lb)	(MJ/m <sup>3</sup> )	(Btu / ft <sup>3</sup> )	(kJ/kg K)	(Btu / lb °F)	(W/m K)	(Btu / ft <sup>2</sup> h°F)	Temp (°C)	Temp (°F)
<b>ORGANIC PCM SOLUTIONS</b>														
A164*	164	327	1,500	93.6	290	125	435	11,675	2.42	0.573	nd	nd	280	536
A155	155	311	900	56.2	100	43	90	2,416	2.2	0.521	0.230	0.133	250	482
A144	144	291	880	54.9	115	49	101	2,716	2.2	0.521	0.230	0.133	250	482
A133	133	271	880	54.9	126	54	111	2,978	2.2	0.521	0.230	0.133	250	482
A118**	118	244	1,450	90.5	340	146	493	13,232	2.7	0.640	nd	nd	300	572
A95	95	203	900	56.2	205	88	185	4,952	2.2	0.521	0.220	0.127	300	572
A82	82	180	850	53.1	155	67	132	3,536	2.21	0.524	0.220	0.127	300	572
A70	70	158	890	55.6	173	74	164	4,133	2.2	0.521	0.230	0.133	300	572
A62	62	144	910	56.8	145	62	132	3,542	2.2	0.521	0.220	0.127	300	572
A60H	60	140	800	49.9	212	91	170	4,552	2.15	0.509	0.180	0.104	400	752
A60	60	140	910	56.8	145	62	132	3,542	2.22	0.526	0.220	0.127	300	572
A58H	58	136	820	51.2	243	105	199	5,348	2.85	0.675	0.180	0.104	300	572
A58	58	136	910	56.8	132	57	120	3,224	2.22	0.526	0.220	0.127	300	572
A55	55	121	905	56.5	135	58	122	3,279	2.22	0.526	0.220	0.127	300	572
A53H	53	127	810	50.6	166	71	134	3,609	2.62	0.479	0.180	0.104	300	572
A53	53	127	910	56.8	130	56	119	3,175	2.22	0.526	0.220	0.127	300	572
A52	52	126	810	50.6	222	95	180	4,828	2.15	0.509	0.180	0.104	300	572
A50	50	122	810	50.6	218	94	177	4,739	2.15	0.509	0.180	0.104	300	572
A48	48	118	810	50.6	234	101	190	5,087	2.85	0.675	0.180	0.104	300	572
A46	46	115	910	56.8	155	67	141	3,785	2.22	0.526	0.220	0.127	300	572
A44	44	111	805	50.3	242	104	195	5,229	2.15	0.509	0.180	0.104	400	752
A43	43	109	780	48.7	185	77	129	3,454	2.37	0.561	0.180	0.104	300	572
A42	42	108	905	56.5	105	45	95	2,550	2.22	0.526	0.210	0.121	300	572
A40	40	104	810	50.6	230	99	186	5,000	2.43	0.576	0.180	0.104	300	572
A39	39	102	900	56.2	105	45	95	2,536	2.22	0.526	0.220	0.127	280	536
A37	37	99	810	50.6	235	101	190	5,109	2.85	0.675	0.180	0.104	300	572
A36	36	97	790	49.3	217	93	171	4,601	2.37	0.561	0.180	0.104	300	572
A32	32	90	845	52.8	130	56	110	2,948	2.20	0.521	0.210	0.121	300	572
A29	29	84	810	50.6	226	97	183	4,913	2.15	0.509	0.180	0.104	300	572
A28	28	82	789	49.3	155	67	122	3,282	2.22	0.526	0.210	0.121	280	536
A26	26	79	790	49.3	150	65	119	3,181	2.22	0.526	0.210	0.121	280	536
A25H	25	77	810	50.6	226	97	183	4,913	2.15	0.509	0.180	0.104	400	752
A25	25	77	785	49.0	150	65	118	3,160	2.26	0.535	0.180	0.104	280	536
A24	24	75	790	49.3	145	62	115	3,075	2.22	0.526	0.180	0.104	280	536
A23	23	73	785	49.0	145	62	114	3,055	2.22	0.526	0.180	0.104	280	536
A22H	22	72	820	51.2	216	93	177	4,754	2.85	0.675	0.180	0.104	400	752
A22	22	72	785	49.0	145	62	114	3,055	2.22	0.526	0.180	0.104	250	482
A17	17	63	785	49.0	150	65	118	3,160	2.22	0.526	0.180	0.104	250	482
A16	16	61	760	47.4	213	92	162	4,345	2.37	0.561	0.180	0.104	250	482
A15	15	59	790	49.3	130	56	103	2,758	2.26	0.535	0.180	0.104	250	482
A9	9	48	775	48.4	140	60	109	2,912	2.16	0.512	0.210	0.121	220	428
A8	8	46	773	48.3	150	65	116	3,112	2.16	0.512	0.210	0.121	220	428
A6	6	43	770	48.1	150	65	116	3,100	2.17	0.514	0.210	0.121	220	428
A4	4	39	766	47.8	200	86	153	4,112	2.18	0.516	0.210	0.121	220	428
A3	3	37	765	47.8	200	86	153	4,107	2.20	0.521	0.210	0.121	200	392
A2	2	36	765	47.8	200	86	172	4,616	2.20	0.521	0.210	0.121	200	392

Tab.3.6 Dati relativi ai PCM organici prodotti da PCMproducts Limited.

PCM		PlusICE PCM (HYDRATED SALT) (S) RANGE											2013-1	
PCM	Phase Change Temperature		Density		Latent Heat Capacity		Volumetric Heat Capacity		Specific Heat Capacity		Thermal Conductivity		Max Operating	Max Operating
Type	(°C)	(°F)	(kg/m <sup>3</sup> )	(lb / ft <sup>3</sup> )	(kJ/kg)	(Btu / lb)	(MJ/m <sup>3</sup> )	(Btu / ft <sup>3</sup> )	(kJ/kg K)	(Btu / lb °F)	(W/m K)	(Btu / ft <sup>2</sup> h°F)	Temp (°C)	Temp (°F)
<b>HYDRATED SALT BASED PCM SOLUTIONS</b>														
S117	117	243	1,450	90.5	160	69	232	6,227	2.51	0.618	0.700	0.405	140	284
S89	89	192	1,550	96.8	151	65	234	6,282	2.48	0.588	0.670	0.387	120	248
S83	83	181	1,600	99.9	141	61	226	6,055	2.31	0.547	0.620	0.358	120	248
S72	72	162	1,666	104.0	127	55	212	5,679	2.13	0.505	0.580	0.335	120	248
S70	70	158	1,680	104.9	110	47	185	4,960	2.10	0.497	0.570	0.329	120	248
S58	58	136	1,505	94.0	145	62	218	5,857	2.55	0.604	0.690	0.399	120	248
S50	50	122	1,601	99.9	100	43	160	4,297	1.59	0.377	0.430	0.249	120	248
S46	46	115	1,587	99.1	210	90	333	8,945	2.41	0.571	0.450	0.260	56	133
S44	44	111	1,584	98.9	100	43	158	4,251	1.61	0.381	0.430	0.249	120	248
S34	34	93	2,100	131.1	115	49	242	6,482	2.10	0.497	0.520	0.301	70	158
S32	32	90	1,460	91.1	200	86	292	7,837	1.91	0.452	0.510	0.295	60	140
S30	30	86	1,304	81.4	190	82	248	6,650	1.90	0.450	0.480	0.277	60	140
S27	27	81	1,530	95.5	183	79	280	7,515	2.20	0.521	0.540	0.312	60	140
S25	25	77	1,530	95.5	180	77	275	7,392	2.20	0.521	0.540	0.312	60	140
S23	23	73	1,530	95.5	175	75	268	7,186	2.20	0.521	0.540	0.312	60	140
S21	22	72	1,530	95.5	170	73	260	6,981	2.20	0.521	0.540	0.312	60	140
S19	19	66	1,520	94.9	160	69	243	6,527	1.90	0.450	0.430	0.249	60	140
S17	17	63	1,525	95.2	160	69	244	6,549	1.90	0.450	0.430	0.249	60	140
S15	15	59	1,510	94.3	160	69	242	6,485	1.90	0.450	0.430	0.249	60	140
S13	13	55	1,515	94.6	160	69	242	6,506	1.90	0.450	0.430	0.249	60	140
S10	10	50	1,470	91.8	155	67	228	6,115	1.90	0.450	0.430	0.249	60	140
S8	8	46	1,475	92.1	150	65	221	5,938	1.90	0.450	0.440	0.254	60	140
S7	7	45	1,700	106.1	150	65	255	6,844	1.85	0.438	0.400	0.231	60	140

Tab.3.7 Dati relativi ai sali idrati prodotti da PCMproducts Limited.

## 4 Problemi tipici dei materiali e possibili soluzioni

Abbiamo visto che i PCM sono disponibili in molti tipi diversi e possono essere applicati in differenti applicazioni. Tuttavia, in fase di implementazione, tutti i tipi di PCM e le applicazioni in cui vengono utilizzati condividono determinate sfide a livello di progettazione. Solitamente un materiale candidato per un certo utilizzo non adempie a tutti i requisiti richiesti dalla sua applicazione. Nonostante ciò è spesso possibile sviluppare una strategia per risolvere o evitare potenziali problemi.

Naturalmente, la caratteristica principale condivisa da tutti i PCM è la loro transizione da solido a liquido durante il cambiamento di fase. Senza questa transizione il calore latente non verrebbe sfruttato e lo stoccaggio di energia o il controllo termico si baserebbero esclusivamente sul riscaldamento sensibile. Tuttavia, la transizione verso uno stato liquido crea sfide progettuali specifiche focalizzate sul contenimento della fase liquida in modo tale che l'affidabilità e le prestazioni del sistema non siano influenzate. Nella maggior parte dei casi il PCM dovrà trovarsi all'interno di una sorta di imballaggio o di un contenimento. La transizione alla fase liquida, nella maggior parte dei casi, comporta anche un significativo cambiamento di densità con una corrispondente variazione di volume fino al 15-20% per i PCM più comuni. Questo cambiamento di volume deve essere tenuto in considerazione durante la progettazione dei sistemi con PCM.

Infine, nella maggior parte delle applicazioni con PCM, il tempo di risposta rappresenta una sfida significativa. Il PCM deve essere investito direttamente dal flusso di calore per favorire una rapida penetrazione e l'inizio della fusione. Tuttavia, la bassa conduttività termica dei PCM più diffusi, come indicato in questo capitolo, porta ad un'elevata resistenza termica che devia il flusso di calore in percorsi alternativi a resistenza inferiore, creando un bypass del flusso di calore del PCM. Pertanto, nell'applicazione, la maggior parte dei progetti utilizza una qualche forma di miglioramento della conducibilità termica.

Una delle principali criticità dei PCM riguarda la loro durabilità, ossia la stabilità delle loro proprietà meccaniche e termiche nel tempo. La durabilità di un PCM dipende principalmente da quattro fattori chiave: la quantità di PCM presente, le temperature operative di ciclo, la configurazione fisica del PCM (i.e. disperso in una soluzione, ammassato insieme, etc.), e la conduttività termica dei materiali con cui viene a contatto (schiume, tubazioni, etc.).

Qui di seguito verranno dunque esposte le maggiori questioni legate all'impiego di PCM e le corrispondenti soluzioni tipicamente adottate.

### 4.1 Separazione di fase

Quando una sostanza pura, ossia composta da un solo componente, viene riscaldata al di sopra della sua temperatura di fusione e quindi fusa, nella sua nuova fase liquida avrà una composizione omogenea proprio come lo era prima nella fase solida. Quando il materiale sarà raffreddato e riportato nella sua fase solida, la sua composizione continuerà ad essere omogenea. Se un materiale si comporta in questo modo, si dice allora che esso fonde *congruentemente*.

Se invece di una sostanza pura si ha una miscela o un composto, può verificarsi la cosiddetta *separazione di fase*. A causa della gravità, infatti, la fase con maggiore densità si sedimenterà sul fondo del contenitore e la fase con minore densità si posizionerà sulla parte superiore dello stesso. In funzione di quanto sia importante la separazione di fase, il comportamento di un PCM in fusione viene descritto come *semi-congruente* o *incongruente*.

Se un candidato PCM presenta questo tipo di problema, quale potrebbe essere la soluzione? Certamente potrebbe essere utilizzata una miscelazione ad hoc che però potrebbe diventare complicata in termini di messa in impianto.

La soluzione più comunemente adottata prevede l'aggiunta di un materiale addizionale che possa comportare un incremento della viscosità. Così, a causa dell'accresciuta viscosità, le fasi troveranno un ulteriore ostacolo alla loro separazione. Solitamente questi materiali possono essere costituiti da delle matrici di altri materiali ad alta conducibilità in modo tale da comportarne anche un miglioramento dello scambio termico. Dato che questo problema risulta di particolare rilevanza nel caso di composti inorganici, specialmente di sali idrati, un'altra soluzione prevedrebbe l'aggiunta di ulteriore acqua all'idrato salino. L'acqua addizionale renderebbe così più veloce l'omogeneizzazione della fase liquida mediante diffusione del sale ma, al contempo, diminuirebbe la densità di energia accumulabile e allargherebbe l'intervallo di fusione. Gli svantaggi, però, sono tali da mantenere questa soluzione solamente in secondo piano e solitamente si preferisce l'adozione di matrici o materiali porosi come detto precedentemente.

## 4.2 Sottoraffreddamento

Molti PCM non solidificano immediatamente al raggiungimento della temperatura di fusione, ma incominciano a cristallizzarsi solo a una temperatura ben più inferiore della temperatura di fusione. Questo effetto è chiamato *sottoraffreddamento*. La Fig.4.1 mostra l'effetto del sottoraffreddamento nel caso di accumuli termici.

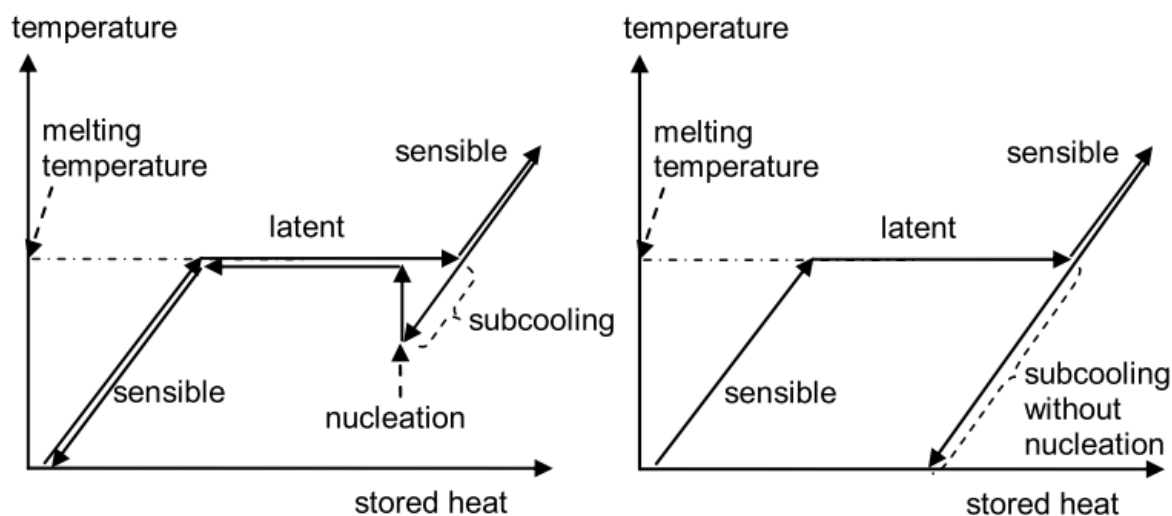


Fig.4.1 Effetto del sottoraffreddamento nel caso di accumuli termici. A sinistra: piccolo subcooling con nucleazione. A destra: grande subcooling senza nucleazione.

A causa dell'effetto del sottoraffreddamento il calore latente non viene rilasciato subito al raggiungimento della temperatura di fusione. Questo effetto quindi porta alla necessità di una diminuzione della temperatura ben al di sotto della temperatura di cambiamento di fase per permettere l'inizio della cristallizzazione e il rilascio del calore latente stoccato nel materiale. Se la nucleazione non avviene del tutto, il calore latente non viene rilasciato del tutto. Nelle applicazioni tecniche del PCM, il sottoraffreddamento può rappresentare quindi un serio problema.

Ad esempio: poniamo che dell'acqua venga sottoraffreddata e cominci la sua cristallizzazione solo a  $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Quindi,

$$8\text{ K} \cdot 4 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} = 32 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

di calore sensibile saranno andati persi per il sottoraffreddamento dell'acqua. Se il calore ceduto durante la solidificazione è maggiore del calore sensibile perso a causa del sottoraffreddamento, la temperatura cresce fino alla temperatura di fusione e rimane costante fino a che il cambiamento di fase viene completato. Questo è proprio ciò che viene mostrato a sinistra nella Fig.4.1. Se invece le perdite dovute al sottoraffreddamento sono maggiori del calore latente rilasciato durante la cristallizzazione, è possibile che la temperatura non risalga alla temperatura di fusione.

Il principale approccio per limitare l'effetto del sottoraffreddamento per i PCM consiste nell'aggiungere a questi dei speciali additivi, chiamati *nucleatori*, che causino una nucleazione eterogenea. I nucleatori sono stati sviluppati per i maggiori PCM conosciuti e comportano la riduzione del sottoraffreddamento a solo qualche grado Kelvin. I nucleatori non sono altro che dei materiali con una struttura cristallina solida simile a quella dei PCM e consentono la crescita della fase solida del PCM sulla loro superficie.

### 4.3 Incapsulamento

Il materiale a cambiamento di fase venduto all'ingrosso è noto come "PCM non incapsulato". Il PCM, però, necessita di essere incapsulato in qualche forma per essere implementato all'interno di una determinata applicazione. Questo per due principali motivi:

1. Contenere la fase liquida del PCM;
2. Evitare il contatto del PCM con l'esterno, che potrebbe alterare la composizione del materiale stesso.

L'incapsulamento viene solitamente classificato attraverso la sua taglia in macro- e micro-incapsulamento. Il macro-incapsulamento consiste nel riempire con il PCM dei contenitori che possono variare da qualche millilitro a qualche litro. Il micro-incapsulamento, invece, ha taglie che variano da  $1\text{ }\mu\text{m}$  a  $1000\text{ }\mu\text{m}$ . Questo paragrafo e i sotto paragrafi successivi discuteranno proprio la progettazione e l'uso di sistemi di contenimento per PCM in macro e micro-scala. Tutti questi sistemi sono simili in quanto il loro obiettivo comune è quello di contenere completamente il PCM liquido all'interno

di una capsula di qualche tipo, fatta di un materiale che non cambi di fase. Questo guscio può essere semplice come una scatola di alluminio o complesso come una nanosfera polimerica.

Indipendentemente dalla complessità, un problema che tutti i contenitori devono affrontare riguarda il cambiamento del volume del PCM durante il processo di fusione. La maggior parte dei PCM mostrano un cambiamento di volume che può essere fino al 15-20% maggiore rispetto al volume del PCM solido iniziale. Ciò si traduce in uno spazio vuoto che si viene a formare all'interno del contenitore mentre il materiale è nella sua fase solida. Questo spazio vuoto deve essere considerato durante la progettazione di qualsiasi tipo di contenitore in quanto ad esso sarà associato un vuoto d'aria che, a seconda della posizione nel contenitore, può comportare un degrado delle prestazioni di scambio termico. La conducibilità termica dell'aria – pari a  $0.026 \text{ W/mK}$  a  $20^\circ\text{C}$  – è di diversi ordini di grandezza inferiore a quella di qualsiasi PCM e crea un'elevata resistenza termica che può deviare il flusso di calore verso percorsi alternativi. Pertanto, l'involucro deve essere progettato per favorire la formazione dello spazio vuoto in un luogo lontano dalla fonte di calore o che comunque possa influenzare il meno possibile lo scambio termico. Nella ricerca di Gui et al.<sup>5</sup> è stato dimostrato che la posizione e le dimensioni dello spazio vuoto possono influenzare significativamente i gradienti di temperatura e la fusione del PCM all'interno di un contenitore, impedendo il flusso di calore e riducendo l'efficacia delle capacità di accumulo di energia. Ciò significa che, in normali condizioni operative, è necessario evitare situazioni in cui la fonte di calore sia posta sul piano superiore del contenitore PCM per ovvi motivi legati alla forza di gravità.



*Fig.4.2 Microcapsule di paraffina.*

#### 4.3.1 Macro-incapsulamento

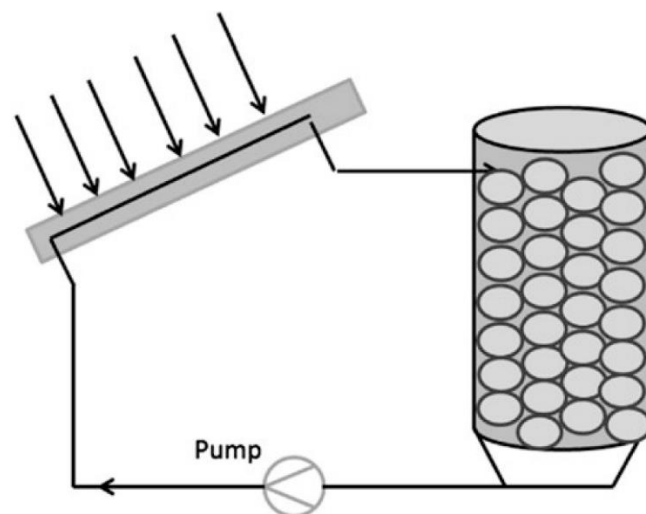
Il modo più semplice per racchiudere il PCM, in modo che la fase liquida rimanga contenuta, consiste nell'utilizzare una scatola rettangolare, fabbricata con un materiale compatibile con il PCM scelto e provvista di un'alta conducibilità in modo tale da ridurre la resistenza termica.

La compatibilità tra il PCM e il materiale del contenitore deve essere sempre tenuta presente poiché alcuni PCM sono corrosivi per alcuni materiali comuni. Ad esempio, i

sali idrati presentano numerosi problemi di compatibilità con i materiali di contenimento. In una serie di test effettuati nello studio di Ferrer et al.<sup>6</sup>, l'acciaio inossidabile ha mostrato la resistenza alla corrosione per la gran parte di PCM utilizzati, anche se la sua bassa conduttività termica rispetto ad altri materiali lo rende svantaggioso dal punto di vista dello scambio termico.

Un altro aspetto di cui tenere conto quando si progetta un contenitore per PCM riguarda le perdite. Per questo devono essere usate guarnizioni e sigillanti che si possano adattare anche a temperature più elevate. In altri casi si risolve la questione delle perdite utilizzando metodi definitivi come la saldatura. Per ridurre al minimo i punti di perdita, è possibile utilizzare contenitori cilindrici o sferici anziché contenitori rettangolari o cubici. I serbatoi a letto impaccato, di cui parleremo in seguito, solitamente utilizzano proprio contenitori sferici che, tra l'altro, hanno il vantaggio di un ampio rapporto tra superficie e volume.

Le sfere sono generalmente piuttosto grandi. Ad esempio, un letto impaccato utilizzato in un serbatoio di accumulo termico per un prototipo di sistema di riscaldamento solare nella ricerca di Esakkimuthu et al.<sup>7</sup> ha utilizzato sfere di diametro 75 mm di HDPE riempite con un PCM disponibile in commercio denominato HS58 con un intervallo di fusione di 55 – 58 °C. Il serbatoio di stoccaggio conteneva 500 sfere accuratamente imballate con 250 g di PCM ciascuna per una capacità di stoccaggio di energia totale di 31.250 kJ. Il serbatoio è stato caricato utilizzando un riscaldatore solare ad aria come mostrato in Fig.4.3.



*Fig.4.3 Configurazione di un impianto che utilizza un serbatoio a letto impaccato formato da macro-sfere contenenti PCM.*

Tutti i metodi di contenimento discussi qui possono essere combinati con i vari metodi di miglioramento della conduttività termica presentati in seguito per adattare il progetto all'applicazione specifica.

### 4.3.2 Micro-incapsulamento

La microincapsulazione dei PCM evita la voluminosità delle grandi capsule su scala macro e presenta invece microsferiche che incapsulano un nucleo di PCM come mostrato in Fig.4.4.

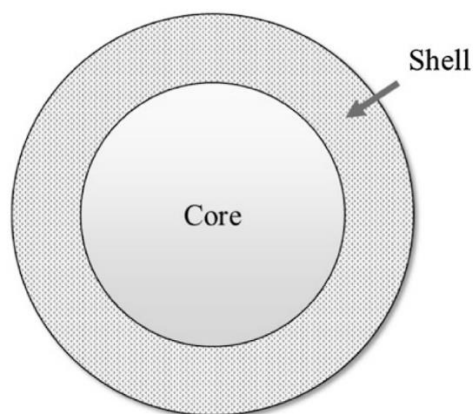


Fig.4.4 PCM microincapsulato.

Mentre queste microcapsule contengono una massa significativamente più piccola di PCM rispetto ai contenitori macroscale discussi nella sezione precedente, le piccole dimensioni offrono alcuni vantaggi. Accanto ai vantaggi legati al contenimento della fase liquida in capsule, altri aspetti positivi del micro-incapsulamento derivano dal miglioramento dello scambio termico a causa dell'aumento del rapporto tra la superficie di scambio e il volume delle capsule e dall'aumento della stabilità ciclica data dal fatto che la separazione di fase ora sarà limitata a distanze microscopiche.

Microtek, una delle principali aziende sul mercato, offre PCM microincapsulato in tre forme principali. Ognuna di queste forme è più adatta a determinate applicazioni. Troviamo un riepilogo nella tabella seguente.

	<b>PCM</b>	<b>PCM Microincapsulato</b>
<b>Descrizione</b>	Questo è il materiale in cambiamento di fase nella sua forma più semplice. Il materiale risulta allo stato solido al di sotto del punto di fusione e liquido al di sopra del punto di fusione.	Il processo di incapsulamento dà luogo alla creazione di microscopici contenitori per il PCM. Indipendentemente dallo stato solido o liquido del PCM, esso sarà contenuto entro piccolissime sferette. Le capsule risultano avere eccellenti stabilità chimica e termica (resistono a $T > 250^{\circ}\text{C}$ ).
<b>Forme disponibili</b>	-	Slurry: diametro medio 2-3 $\mu\text{m}$ , 35-45% di acqua, 65-55% di solido Wet Cake: diametro medio 14-24 $\mu\text{m}$ , 30% di acqua, 70% di solido Dry powder: diametro medio 14-24 $\mu\text{m}$ , >97% di solido



<b>Punti di fusione standard disponibili</b>	-30°C, -10°C, 6°C, 18°C, 24°C, 28°C, 32°C, 37°C, 43°C, 58°C	Slurry: 24°C, 28°C, 32°C Wet Cake e Dry Powder: -30°C, -10°C, 6°C, 18°C, 24°C, 28°C, 32°C, 37°C, 43°C, 58°C, 65°C
<b>Temperature personalizzate</b>	Disponibili a seconda della richiesta	Disponibili a seconda della richiesta
<b>Come usarli</b>	Il materiale può essere fuso una volta raggiunto il suo punto di fusione e quindi riversato nel contenitore adatto all'applicazione.	Wet cake: indicate per capsule da aggiungere in sistemi acquosi. Le capsule saranno pre-bagnate e si disperderanno facilmente nella soluzione. Dry powder: indicato per capsule da includere in schiume a base di poliuretano o per applicazioni nell'elettronica.
<b>Esempi di applicazioni</b>	Sistemi di riscaldamento a pavimento, impianti per la produzione di ACS	Isolamento, coperture, pavimenti, dispositivi portatili, impianti per la produzione di ACS

Tab.4.1 Riepilogo dei PCM microincapsulati offerti da Microtek.

Le tre forme di PCM disponibili sono formate nei seguenti modi:

- Powder (polvere): le particelle di PCM sono racchiuse in un guscio e immerse in una soluzione acquosa. L'acqua viene quindi rimossa, lasciando una polvere di PCM incapsulato.
- Cake (torta): le particelle di PCM sono racchiuse in un guscio e quindi immerse in una soluzione acquosa. La maggior parte dell'acqua viene rimossa, lasciando una torta che contiene il 30% di acqua e il 70% di solidi.
- Slurry (sospensione): le particelle di PCM sono racchiuse all'interno di un guscio e quindi immerse in una soluzione acquosa. Una certa quantità di acqua viene rimossa, lasciando una sospensione formata per il 60% di acqua e il 40% di solidi.

Nella produzione di PCM microincapsulato un ruolo importante viene ricoperto dalla percentuale di riempimento della capsula stessa. Infatti, una percentuale maggiore di PCM entro la capsula comporta vantaggi legati ad un miglioramento delle prestazioni di scambio termico.

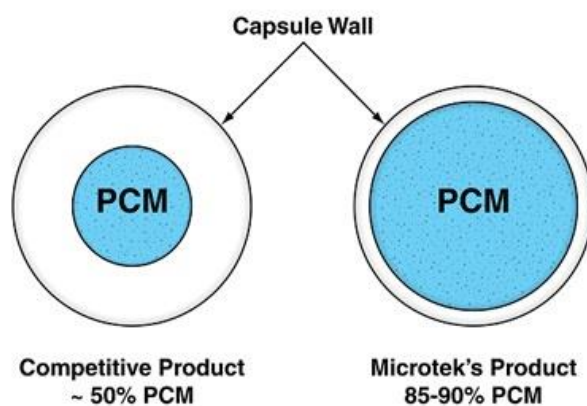
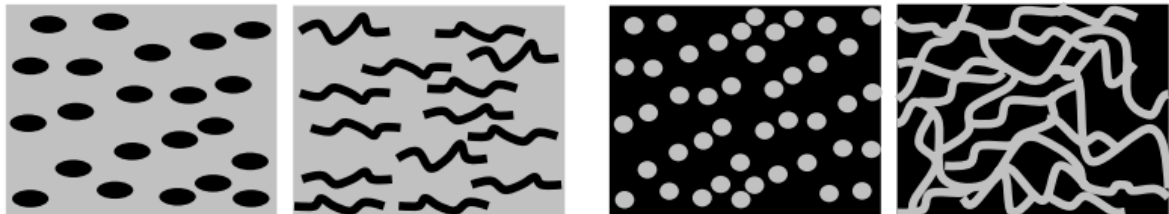


Fig.4.5 Una maggiore percentuale di PCM entro la capsula migliora le prestazioni di scambio termico.<sup>8</sup>

#### 4.4 Miglioramento delle proprietà di un PCM

Un PCM può essere combinato con altri materiali per formare un materiale composito con proprietà aggiuntive che si adattano meglio al suo scopo. Un materiale composito può essere formato in modi differenti: incorporando un altro materiale nel PCM o incorporando il PCM in una matrice di un altro materiale.



*Fig.4.6 A sinistra: particelle e fibre incorporate nel PCM. A destra: PCM (grigio) incorporato in una matrice di un materiale con pori e canali.*

In generale, per incrementare lo scambio di calore si procede con un aumento dell'area di scambio o l'aggiunta di un materiale addizionale con conduttività termica maggiore.

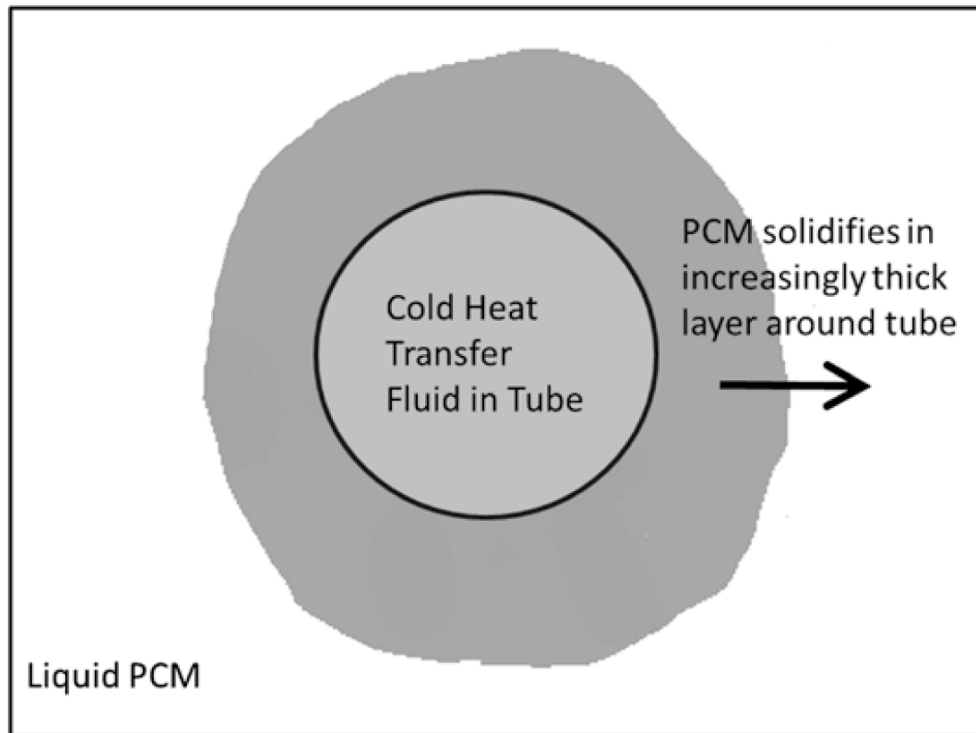
Quindi possiamo trovare nelle varie applicazioni l'utilizzo di: schiume metalliche, intelaiature metalliche, materiali addizionali e tubi alettati.

##### 4.4.1 Conduttività termica

Il miglioramento della conduttività termica dei materiali a cambiamento di fase è uno degli argomenti più importanti nella progettazione e implementazione di PCM. È inoltre ampiamente riconosciuto come la bassa conduttività termica dei materiali con elevate capacità di stoccaggio di energia sia uno degli ostacoli più significativi all'implementazione di PCM nelle applicazioni di accumulo di energia termica. Molti team di sviluppo si sono focalizzati su questo argomento con l'obiettivo di creare materiali con un calore latente e specifico elevati e con un'alta conduttività termica. Con le conduttività termiche tipiche pari a  $0,2 \text{ W/mK}$ , la famiglia dei PCM paraffinici può facilmente agire come strato termoisolante se non si adottano misure per migliorare il trasporto termico. Quindi, per iniziare la fusione, è importante che il flusso di calore possa diffondersi rapidamente nel PCM altrimenti, invece che accumulare energia, esso potrebbe interpretare il ruolo opposto di mero isolante termico.

Inoltre, si rende necessario fornire percorsi al flusso di calore che promuovano un'efficace penetrazione del calore nella massa del PCM, evitando il surriscaldamento dello strato liquido più esterno.

Nella solidificazione, che si è dimostrata essere il processo più lento perché dominata dalla conduzione, la bassa conduttività termica del PCM può ostacolare in modo significativo il flusso di calore. In questo caso il PCM si solidifica sulla superficie più esterna, il che significa che il calore del processo del cambiamento di fase deve penetrare in uno strato solido sempre più spesso. Questo viene mostrato in Fig.4.7.



*Fig.4.7 Solidificazione su una superficie fredda. Si può notare l'accrescimento dello spessore dello strato solido che impedisce il trasferimento di calore.*

In questo particolare caso risulta evidente come la resistenza termica al flusso di calore diventi sempre più grande con il passare del tempo, ossia all'accrescere dello strato di PCM solido che si viene a interporre tra PCM liquido e fluido freddo fluente all'interno del tubo. Così diventa importante fornire miglioramenti che aumentino la conduttività dello strato solido al fine di evitare tempi di solidificazione eccessivamente lunghi che precludano l'uso di questi materiali nei transitori relativamente più rapidi. Esistono tre metodi popolari per aumentare l'effettiva conduttività termica del PCM. Il primo consiste nell'uso di inclusioni metalliche in macroscale come alette, maglie o schiume. Il secondo comprende l'uso di inclusioni di carbonio in macroscale, in modo da sfruttare l'elevata conduttività termica intrinseca dei materiali a base di carbonio. Il terzo metodo usa materiali su scala nanometrica per creare sospensioni colloidali di PCM con proprietà termiche migliorate.

Per incrementare la velocità di trasferimento del calore è quindi necessario incrementare la conduttività termica del PCM addizionandovi dei materiali con una più elevata conduttività termica. È anche vero che, aggiungendo altro materiale al PCM, in questo modo si ridurrà o eliminerà la convezione nella fase liquida; è quindi necessario capire quale opzione sia la migliore.



Fig.4.8 Schiume di carburo di silicio; rame 10 ppi; rame 50 ppi.

#### 4.4.1.1 Inclusioni metalliche

L'elevata conduttività termica della maggior parte dei metalli rende l'uso di inclusioni metalliche una scelta di design quasi basilare per migliorare i tempi di risposta termica dei PCM. In questi sistemi, all'interno del PCM possono essere incorporate parti metalliche di varie forme per fornire percorsi al flusso di calore attraverso l'intera massa del PCM, portando ad una conduttività termica più interessante per le applicazioni.

Uno dei metodi più semplici consiste nell'utilizzo di inclusioni metalliche, quali le alette, sulla superficie dei tubi posti all'interno dell'accumulo con PCM. L'alta conduttività termica delle alette metalliche consente al calore di scorrere rapidamente, favorendo la penetrazione dello stesso calore in profondità. Il calore viene quindi scambiato tra le alette e il PCM come mostrato in Fig.4.9. Le alette inoltre separano efficacemente la massa del PCM in strati più piccoli e più sottili, portando così a una più facile diffusione del calore attraverso tutta la massa del PCM. La superficie extra fornita dalle alette è altamente efficace nel rimuovere rapidamente il calore dalla base riscaldata del sistema e l'interazione data dallo scambio attraverso l'aletta e l'instaurazione della convezione naturale nel PCM fuso migliora le prestazioni generali del sistema.

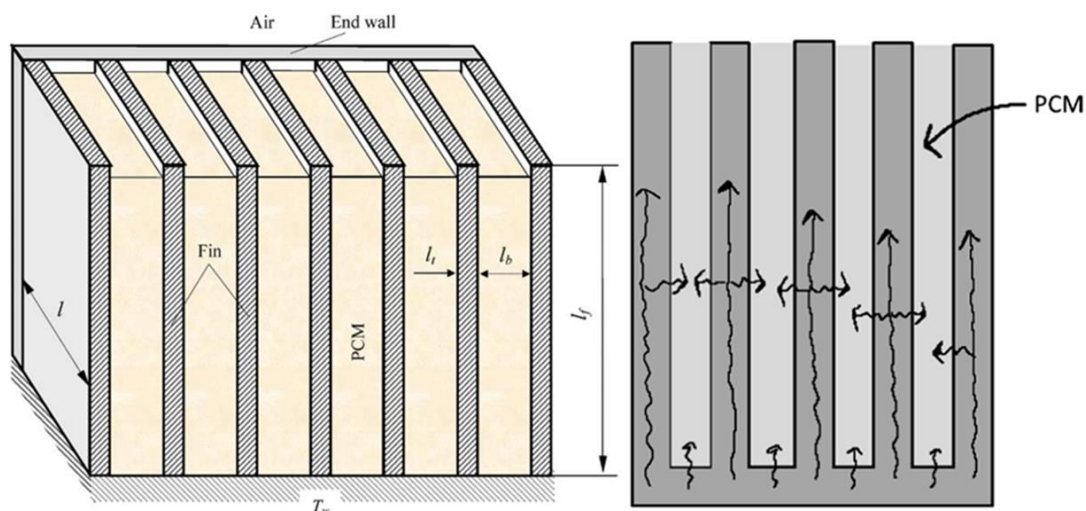
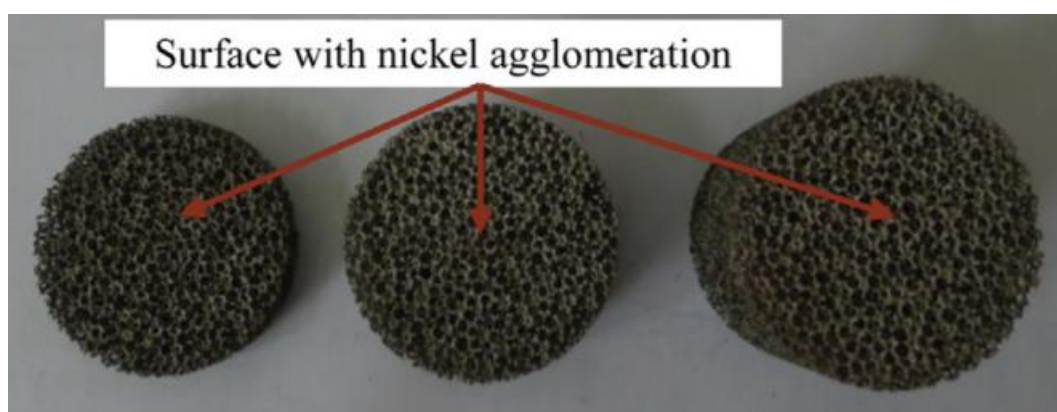


Fig.4.9. Uno scambiatore di calore alettato all'interno della massa del PCM comporta una maggiore penetrazione del calore. Nella figura di destra possiamo notare i percorsi dei flussi termici attraverso le alette.<sup>9</sup>

Questo tipo di inclusioni ha dimostrato essere molto efficace nei sistemi che utilizzano PCM.

Un altro tipo di inclusioni metalliche riguarda l'uso di schiume metalliche, capaci di fornire elevati rapporti superficie di scambio/massa e migliorare non solo la conduttività termica, ma anche la diffusività del calore nel PCM. Le schiume metalliche più studiate per migliorare la risposta termica dei PCM comprendono l'uso di alluminio, rame e nichel. Secondo lo studio di Chintakrinda et al.<sup>10</sup>, l'uso di schiuma di alluminio ha dimostrato ridurre significativamente le variazioni di temperatura all'interno della massa di PCM e di sviluppare un processo di fusione più uniforme grazie all'effettiva diffusione del calore lungo i legamenti della schiuma. Utilizzando un campione di schiuma di alluminio con 40 pori per pollice, si è visto che il processo di fusione era dominato dalla conduzione. La soppressione della convezione naturale nel fuso può portare a temperature più elevate nella base riscaldata durante la fusione, quindi vicino al tubo dove scorre il fluido termovettore. Tuttavia, gli studi sperimentali di Zhao et al.<sup>11</sup> hanno dimostrato che, sebbene la convezione possa essere soppressa, le prestazioni termiche complessive rimangono significativamente migliori con le schiume piuttosto che senza, comportando una minor differenza di temperatura all'interno del PCM, un miglior controllo della temperatura e una fusione più uniforme. Anche durante il processo di solidificazione, dominata dalla conduzione termica, l'uso di schiuma metallica diminuisce il tempo di solidificazione del PCM. Studi numerici, come quelli di Yang et al.<sup>12</sup> o Krishnan et al.<sup>13</sup>, sono stati in grado di approfondire l'interazione termica tra le schiume metalliche e il PCM. Queste analisi hanno confermato come il calore si diffonda rapidamente attraverso la schiuma e poi prosegue più lentamente in ciascun poro della schiuma occupato dal PCM attraverso un processo dominato dalla conduzione. Tuttavia, se la schiuma è abbastanza porosa, quindi con una grande percentuale di vuoto, e la differenza di temperatura è abbastanza elevata, la convezione può verificarsi anche all'interno della schiuma, portando a un maggiore trasferimento di calore.

L'effetto sulla conduttività termica del sistema derivante dall'utilizzo di schiume è stato misurato direttamente nella ricerca di Xiao et al.<sup>14</sup> In questo studio, schiume di rame e nichel con porosità comprese tra l'88 e il 96% sono state utilizzate in accoppiata ad un PCM paraffinico con temperatura di fusione di 62°C.



*Fig.4.10 Schiuma metallica a base di nichel con porosità del 94,24%.*

I risultati hanno mostrato che la conduttività termica effettiva del composito di paraffina-schiuma aumentava quando la porosità diminuiva a causa di un rapporto metallo/PCM

più elevato. Le schiume di rame hanno mostrato conduttività termica più efficace delle schiume di nichel, raggiungendo i 16 W/mK per schiume di rame con porosità pari a 88%. Considerando che la conduttività termica della paraffina è mediamente pari a 0,2 W/mK, questo miglioramento è considerevole – pari al 7900%. Tuttavia, la minore porosità porta ad una massa inferiore di paraffina in un volume equivalente, riducendo la capacità di immagazzinamento di energia. La ridotta capacità di accumulo di energia deve essere presa in considerazione dal progettista al momento di decidere se sia un valido compromesso per una migliore diffusione termica.

#### 4.4.1.2 *Inclusioni di carbonio*

Sebbene nei paragrafi precedenti abbiamo chiaramente dimostrato l'efficacia di alette e di schiume sulla risposta termica dei PCM, l'elevata conduttività termica della maggior parte dei materiali a base di carbonio li rende un'altra scelta popolare ed efficace per l'ottimizzazione dei PCM. Esistono vari tipi di materiali a base di carbonio, comprese le fibre di carbonio e le schiume di grafite, che possono essere utilizzati in questo senso.

Con lo studio di Fukai et al.<sup>15</sup> le fibre di carbonio hanno dimostrato di essere estremamente efficaci nell'aumentare l'effettiva conduttività termica dei PCM. Le fibre di carbonio in generale hanno elevate conducibilità termiche lungo la lunghezza della fibra e sono resistenti alla corrosione o all'attacco chimico, e sono, dunque, efficaci per un uso a lungo termine. In questo studio, le fibre di carbonio aventi diametro di 10  $\mu\text{m}$ , una densità di 2170  $\text{kg/m}^3$  e una conduttività termica di 220 W/mK sono state incorporate in due diverse configurazioni con PCM paraffinico avente temperatura di fusione di 41°C e una conduttività termica di base di 0,26 W/mK. Il materiale composito è stato posto in un contenitore cilindrico di 50 mm di diametro e 130 mm di altezza. Nel primo caso, le fibre di carbonio con lunghezze comprese tra 5 e 200 mm sono state disperse in modo casuale nel PCM. Nel secondo caso, le fibre erano state poste in una configurazione "a pennello", ossia un design in cui le fibre erano attaccate ad un asse posto al centro della capsula. Le fibre di carbonio si estendevano quindi radialmente dall'asse al bordo del contenitore e tutte erano esattamente lunghe 25 mm. Troviamo una schematizzazione delle due configurazioni in Fig.4.11.

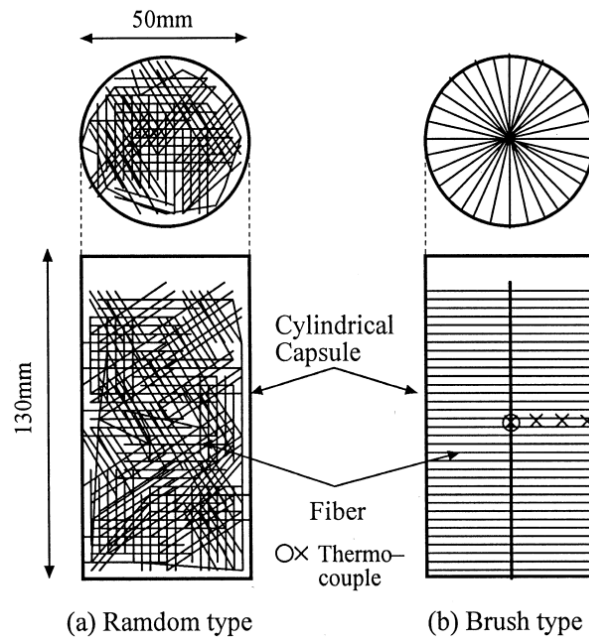


Fig.4.11 a) Fibre in ordine casuale. b) Fibre nella configurazione "a pennello".

La frazione volumetrica delle fibre è stata impostata al 2% perché è stato trovato che, durante il processo di fusione, anche basse frazioni di volume in fibre sopprimevano lo sviluppo della convezione naturale nel PCM fuso. Ciò comporta la diminuzione del trasferimento di calore complessivo durante la fusione ma, quando la frazione di volume sale al 2%, l'aumento nel trasferimento del calore di conduzione compensa più della riduzione del trasferimento di calore per convezione. Questo è simile a ciò che è stato visto con le schiume metalliche dove il sistema era più efficace anche con la soppressione della convezione naturale.

Durante il processo di solidificazione, l'aggiunta di fibre diminuisce il tempo di solidificazione e non esistono limiti della frazione volumetrica di fibre a cui attenersi poiché la convezione non svolge un ruolo significativo durante la solidificazione. È stato inoltre scoperto che l'effetto dell'orientamento delle fibre ha un ruolo significativo. La capsula è stata raffreddata dall'esterno verso il centro, quindi le fibre del tipo a pennello hanno fornito un percorso di conduzione diretto nella direzione del flusso di calore. Ciò ha comportato un aumento delle prestazioni termiche caratterizzato da fusione e solidificazione più rapide e un aumento della conduttività termica effettiva di 3 volte maggiore rispetto al caso delle fibre orientate casualmente.

Le schiume di grafite sono una scelta popolare per migliorare la risposta termica dei PCM. Come per le schiume metalliche, le schiume grafite presentano rapporti tra superficie e volume elevati, con prestazioni ottimizzate nel trasferimento del calore. Tuttavia, a differenza dei pori uniformi e facilmente controllati della maggior parte delle schiume metalliche, molte schiume di grafite hanno invece pori irregolari con bordi irregolari e possono persino presentare un numero di cellule chiuse all'interno della schiuma. Ciò può rendere difficile riempire efficacemente le schiume di grafite con PCM. Le schiume metalliche sono spesso riempite con PCM semplicemente versando liquido PCM nella schiuma all'interno di un contenitore, o immergendo la schiuma all'interno di un bagno PCM liquido e lasciando che il PCM si infiltri nei pori. Tuttavia, questi metodi sono inefficaci con schiume di grafite e portano a riempimento incompleto della schiuma.

Un metodo migliore, studiato da Warzoha et al.<sup>16</sup>, consiste nell'usare una camera a vuoto per rimuovere tutta l'aria all'interno della schiuma prima di sciogliere il PCM e lasciarlo penetrare nella schiuma evacuata. Questo metodo ha dimostrato di raggiungere percentuali di riempimento molto elevati, nell'ordine del 97-100%.

L'uso di aerogel di grafene<sup>17</sup>, che sono tra i materiali più leggeri esistenti, è stato indagato come possibilità di creare compositi di grafite/PCM altamente efficaci senza diminuire troppo la quantità di PCM presente e quindi ridurre la capacità complessiva di accumulo di calore latente. Il grafene a strato singolo presenta una delle più alte conduttività termiche note (4800 – 5300 W/mK) e anche un sottile strato di particelle di grafene presenta una conduttività termica estremamente elevata. Nella loro forma più semplice, gli aerogel di grafene possono essere pensati come una forma tridimensionale di pochi strati di grafene, con i fogli di grafene che formano la struttura di una schiuma macroscopica.

L'uso di aerogel come matrice di supporto per PCM è stato studiato nel lavoro di Zhong et al.<sup>18</sup> dove sono state indagate le prestazioni di un aerogel di grafite impregnato con acido stearico, di cui già si è accennato parlando dei PCM organici. In questo studio l'aerogel presentava una densità di 0,227 g/cm<sup>3</sup> e una diffusività termica di 8,580 mm<sup>2</sup>/s. Mentre la diffusività termica dell'acido stearico si attesta pari a 0,095 mm<sup>2</sup>/s, il materiale composito di aerogel PCM-grafene è risultato avere una conduttività termica 13 volte superiore a quella dell'acido stearico comportando solo una piccola variazione di calore latente. Infatti, partendo da un valore del calore latente dell'acido stearico pari a 186,1 kJ/kg, il materiale composito ha dimostrato un calore latente di 181,8 kJ/kg, quindi una riduzione del solo 2,3%. Pertanto, mentre la ricerca rimane preliminare, gli aerogel di grafene sembrano essere una via promettente di lavoro per sviluppare materiali PCM compositi ad alta conduttività termica e ad alto calore latente di stoccaggio.



## 5 Applicazioni e design in accumuli domestici

### 5.1 Utilizzo di accumuli in sistemi per la produzione domestica di ACS con impianto solare termico

In Fig.5.1 possiamo vedere l'applicazione di un accumulo termico all'interno di un impianto per la produzione domestica di acqua calda sanitaria. Il sistema è dotato di un collettore solare montato sul tetto dell'abitazione all'interno del quale è presente un fluido termovettore che passa attraverso i tubi del ricevitore. L'efficacia del sistema è limitata alle ore diurne, ma l'impianto solare termico può essere progettato per immagazzinare calore aggiuntivo utilizzando il PCM presente nel serbatoio di stoccaggio per le ore notturne, riducendo notevolmente la dipendenza dal gas naturale supplementare o dal riscaldamento elettrico. In letteratura sono presenti studi preliminari di queste applicazioni.

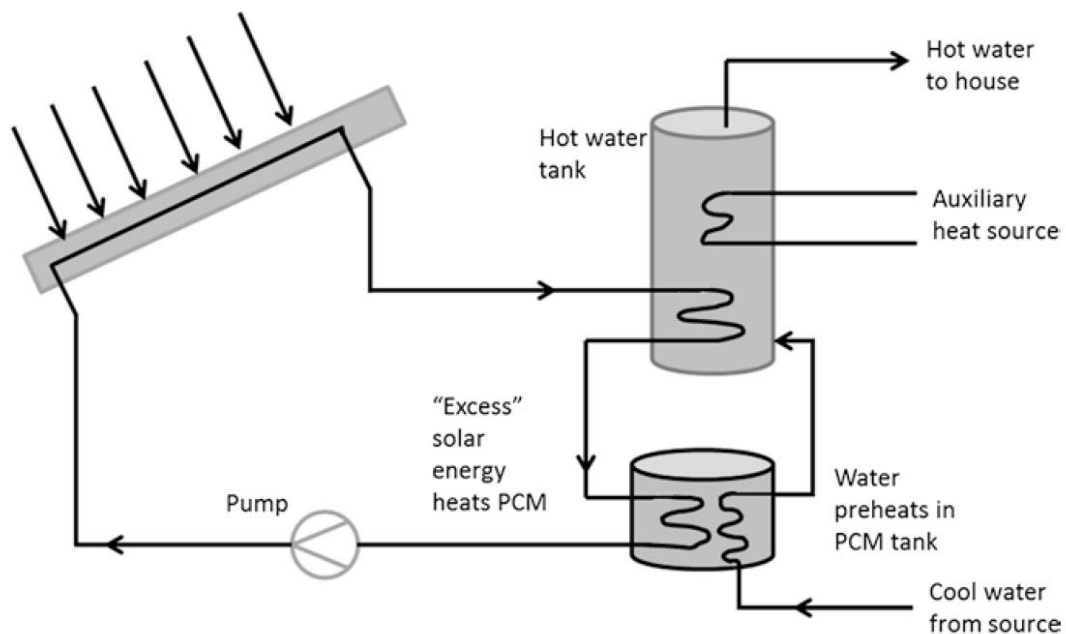


Fig.5.1 Utilizzo di un accumulo termico con PCM all'interno di un impianto solare per produzione di ACS.

Per esempio, Sole et al.<sup>19</sup> hanno sviluppato un'analisi energetica ed exergetica di un serbatoio di accumulo per ACS per fini domestici con l'utilizzo di materiale a cambiamento di fase. Il serbatoio sfruttava la combinazione tra la stratificazione dell'acqua contenuta all'interno del serbatoio e l'utilizzo di PCM incluso in un tubo a spirale installato nella parte superiore dell'accumulo stesso. Il PCM scelto, composto per il 90% di acetato di sodio triidrato e per il 10% di grafite, aveva una temperatura di fusione di 58°C e una massa di 4.9 kg rispetto ai 287 kg di acqua presente nel serbatoio. Lo studio è proseguito andando a comparare l'accumulo siffatto con l'accumulo convenzionale con sola acqua. I risultati hanno dimostrato che l'accumulo con PCM comportava un immagazzinamento di energia superiore del 3% rispetto al serbatoio con solo acqua, pari all'energia extra stoccata all'interno del materiale a cambiamento di fase.

Questa percentuale potrebbe essere ritenuta troppo piccola per essere considerata un risultato soddisfacente. Tuttavia, essa va valutata relativamente alla piccola quantità di PCM utilizzato effettivamente all'interno dell'accumulo. Considerando, invece, solamente il periodo in cui il PCM cambia di fase, l'immagazzinamento di energia risulta superiore del 7.8% rispetto all'accumulo tradizionale. Per il calcolo delle prestazioni energetiche sono state fatte le seguenti considerazioni:

- L'accumulo è stato considerato come un sistema aperto in regime transitorio;
- Sono stati trascurati il lavoro, le energie cinetiche e potenziali, la variazione volumetrica del PCM.

Il bilancio energetico quindi risultava pari a:

$$E_{in} - E_{out} = \Delta E_{tank} + E_{loss}$$

$$m \cdot (h_{in} - h_{out}) = \left( \sum V_i \cdot \rho_i \cdot \Delta u_i \right)_{water} + \left( \frac{m_{PCM} \cdot c_{v,PCM} \cdot \Delta T_{PCM}}{m_{PCM} \cdot \lambda} \right) + E_{loss}$$

Dove  $m$  è la totale massa di liquido circolante durante ogni step di calcolo e  $V_i$  rappresenta uno dei sei volumi in cui era suddiviso il serbatoio. Il bilancio veniva eseguito per ogni step della durata pari a 30s. È stata quindi calcolata l'efficienza energetica, definita come il rapporto tra l'energia immagazzinata all'interno del serbatoio e l'energia fornita dal flusso d'acqua durante le fasi di carica dell'accumulo.

$$\eta = \frac{\sum_{t_{ini}}^{t_{end}} \Delta E_{tank}}{\sum_{t_{ini}}^{t_{end}} m \cdot (h_{in} - h_{out})}$$

Come per l'analisi energetica, anche l'analisi exergetica è partita dal relativo bilancio.

$$\Delta E x_{tank} = \Delta E x_{in-out} - E x_D$$

$$\sum (V_i \cdot \rho_i \cdot (\Delta u_i - T_0 \Delta s_i)_{water}) + m_{PCM} \cdot (\Delta u - T_0 \Delta s)_{PCM}$$

$$= m \cdot [(h_{in} - h_{out}) - T_0 (s_{in} - s_{out})] - E x_D$$

Per questo bilancio exergetico sono state fatte le stesse considerazioni del bilancio energetico. Inoltre, non essendoci una variazione della composizione dei materiali considerati, la variazione dell'exergia chimica risultava nulla.

Quindi, l'efficienza exergetica è stata calcolata nel seguente modo:

$$\varepsilon = \frac{\sum_{t_{ini}}^{t_{end}} \Delta E x_{tank}}{\sum_{t_{ini}}^{t_{end}} \Delta E x_{inlet/outlet}}$$

Nella tabella seguente vengono riportati i risultati delle efficienze trovate al variare del flusso dell'acqua in ingresso:

Flow (L min <sup>-1</sup> )	$\eta$ (%)		$\varepsilon$ (%)	
	Without PCM	With PCM	Without PCM	With PCM
2	97.82	95.26	84.58	92.18
3	98.51	93.05	85.13	90.03
4	98.56	94.03	84.77	83.53

Tab.5.1 Rendimenti energetici ed exergetici dello studio "Sole et al.<sup>19</sup>" al variare del flusso.

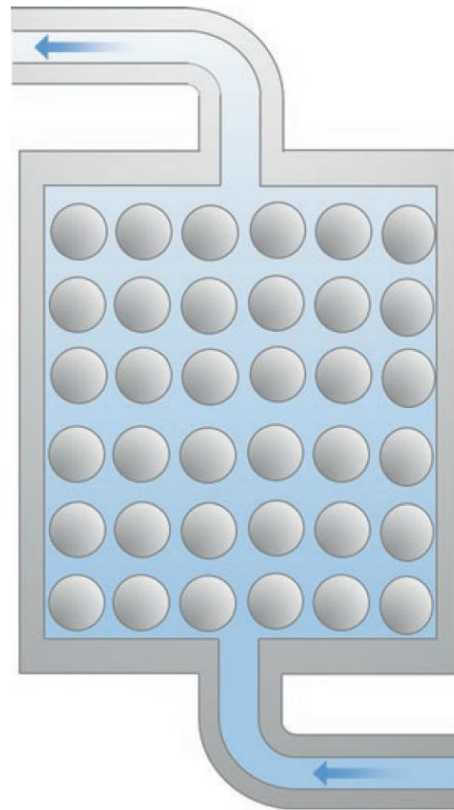
Le prestazioni energetiche dell'accumulo tradizionale sono risultate leggermente superiori rispetto alle prestazioni dell'accumulo PCM-acqua. Nonostante ciò, considerando il rendimento medio exergetico dell'accumulo a sola acqua pari circa all'85% e il rendimento medio exergetico dell'accumulo PCM-acqua pari circa all'89%, è stato confermato come il PCM non influenzi la stratificazione e comporti l'immagazzinamento di un'energia di maggiore qualità.

Questo presentato è solo uno dei numerosi studi presenti in letteratura e dà un'idea di quanto l'utilizzo di PCM entro accumuli termici, specialmente in ambito domestico, possa essere una strada importante nel prossimo futuro.

## 5.2 Design di accumuli con PCM

Sia i sistemi solari su larga scala che quelli su scala domestica sono in genere disposti in modo tale che lo stoccaggio di energia sia implementato utilizzando PCM contenuto in serbatoi che possono essere di varie dimensioni. In molti casi, la configurazione utilizzata per questi serbatoi si rifà ad una tecnologia esistente già da anni in altri ambiti e chiamata "packed bed" (colonna a letto impaccato).

I packed bed sono generalmente caratterizzati da grandi capsule sferiche contenenti PCM strettamente imballate all'interno del serbatoio. Il fluido termovettore scorre intorno alle sfere mentre passa attraverso il serbatoio, come mostrato in Fig.5.2.



*Fig.5.2 Packed bed design con PCM contenuto in capsule sferiche.*

Durante la carica, il fluido caldo passa attraverso il serbatoio, scambiando calore con ogni sfera, che contiene PCM nella fase solida. Lo scambio di energia attraverso il guscio della capsula porta alla fusione del PCM all'interno e allo stoccaggio di energia. Invece, durante la fase di scarica dell'energia accumulata sotto forma di calore latente durante lo step precedente, la direzione del flusso è invertita. Il fluido freddo che scorre attraverso il serbatoio, si riscalda assorbendo il calore ceduto dalle capsule di PCM. Il calore viene scambiato dalla capsula calda al fluido più freddo e il PCM passa alla fase solida mentre cede energia. I vantaggi di questo particolare tipo di configurazione comprendono l'elevata area di contatto per lo scambio di calore e la capacità di scambiare energia sia in fase di carica che di scarica. Il contenimento del PCM all'interno delle capsule sferiche porta anche a un'implementazione semplice e affidabile del sistema. Design esistenti di questa particolare configurazione comprendono l'inclusione all'interno delle capsule sferiche di materiale per l'accumulo di calore sensibile, materiale avente quindi un elevato calore specifico in modo tale da immagazzinare una quantità significativa di energia attraverso l'aumento della temperatura. Se vengono utilizzati PCM, anziché materiale di accumulo di calore sensibile, sono necessari volumi più piccoli per immagazzinare la stessa quantità di energia attraverso il calore latente, riducendo così i costi delle apparecchiature.

L'influenza del calore specifico e del calore latente sulla risposta termica di un sistema a letto impaccato è stata studiata da Arkar e Medved<sup>20</sup>. In questo studio il letto impaccato era formato da un serbatoio alto 1.53m con un diametro di 0.34m riempito con 35 file di sfere dal diametro di 50mm. Sapendo che la porosità viene definita come:

$$\varphi = \frac{V_p}{V_m}$$

Ossia dal rapporto tra il volume dei vuoti (pori) e il volume totale, il sistema preso in considerazione presentava porosità pari a 0.388. Ogni sfera aveva una parete dello spessore di 1mm ed era riempita con un PCM paraffinico. Studiando i modelli sperimentali e numerici di questo sistema, si è riscontrato che la velocità di carica/scarica dell'energia nel sistema dipende principalmente dal calore specifico e dal calore latente del PCM utilizzato, mentre la velocità del flusso del fluido termovettore attraverso il letto impaccato ha una valenza minore sulle prestazioni termiche. Pertanto, il PCM impiegato deve essere scelto attentamente per garantire i migliori risultati per una determinata applicazione.

Il cambiamento di fase, la conduzione termica e la convezione termica al di fuori della capsula sono state invece studiate da Lee et al.<sup>21</sup> I modelli numerici utilizzati hanno fatto riferimento alla struttura dell'accumulo rappresentato in Fig.5.3 e i calcoli sono stati eseguiti prendendo in considerazione una singola cella. Le condizioni al contorno di ciascun modello sono state applicate in modo diverso in ciascun caso:

- Il primo modello comprendeva la condizione al contorno di isoterma sulla superficie esterna del PCM;
- Il secondo modello comprendeva l'imposizione di una temperatura costante applicata uniformemente sulla superficie esterna della capsula in modo tale da prendere in considerazione l'influenza del materiale della capsula stessa sulle prestazioni termiche;
- Il terzo modello permetteva, invece, di prendere in considerazione la convezione termica all'esterno della capsula.

I risultati hanno mostrato che l'inclusione sia della convezione che della conduzione attraverso la parete della capsula ha comportato il rallentamento della risposta termica del sistema. Il processo di fusione è infatti risultato del 14% più lento prendendo in considerazione le condizioni imposte al secondo e terzo modello numerico, sono infatti essi a tener conto della presenza del materiale della capsula stessa.

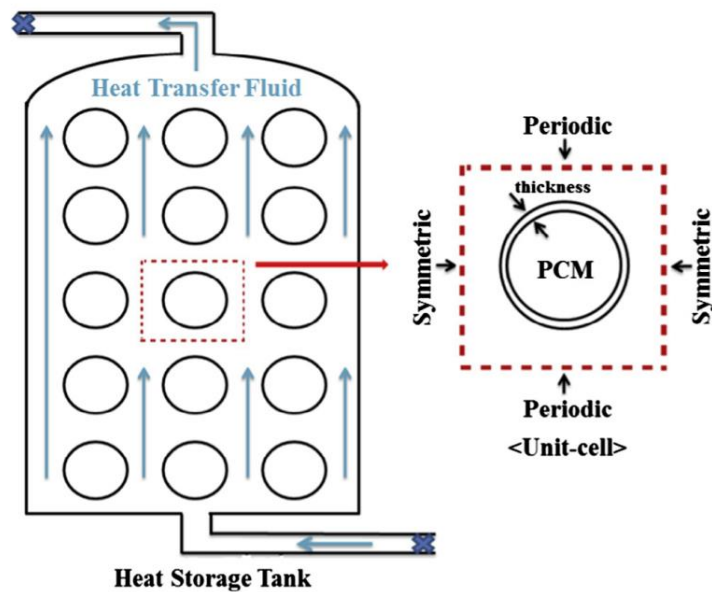


Fig.5.3 Modello del serbatoio studiato da Lee et al.<sup>21</sup>

Il terzo modello ha inoltre mostrato come al rallentamento del processo di fusione, la risposta termica del sistema dipenda maggiormente dalla scelta del PCM e in misura minore dal materiale della capsula di contenimento e dalla velocità del fluido all'esterno della capsula stessa. Poiché proprio il PCM risulta essere di importanza maggiore in questo tipo di accumuli a letto impaccato, molti altri ricercatori si sono concentrati sul miglioramento delle prestazioni termiche dei PCM utilizzando, per esempio, dispersioni di particelle ad alta conduttività all'interno della capsula, come nel caso dello studio di Narasimhan et al.<sup>22</sup> Quest'ultima ricerca ha sviluppato un modello numerico che permettesse di calcolare l'impatto sulle velocità di carica e scarica dell'accumulo causato dall'inclusione all'interno del PCM di materiale ad alta conduttività.

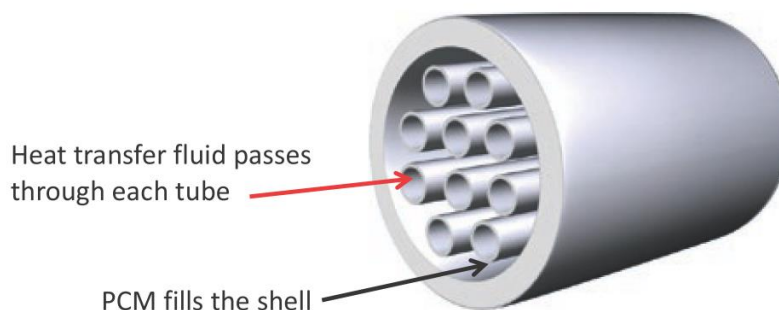
Le particelle ad alta conduttività non hanno influito molto sullo stadio iniziale di scarica durante il quale il PCM liquido si avvicinava al punto di solidificazione. Tuttavia, la loro presenza è diventata determinante una volta che la solidificazione era già cominciata e che il trasferimento di energia era diventato dominato dalla conduzione. L'aggiunta di particelle al PCM ha comportato una scarica di energia più rapida, il che ha portato a un riscaldamento più rapido del fluido termovettore e una velocità di solidificazione del PCM più rapida. Si è scoperto che frazioni maggiori di particelle portano a un processo di solidificazione più veloce del PCM. Con frazioni di particelle del 10, 20 e 30% si è ridotto il tempo di solidificazione rispettivamente del 8.7, 17,5 e 26.2%. Inoltre, si è scoperto che l'aumento della conduttività delle particelle aggiunte al PCM risulta significativo fino al raggiungimento di un rapporto conduttività particelle/conduttività PCM pari a 10. Con l'utilizzo di particelle ad ancora più alta conduttività, l'incremento della velocità di scarica di energia diventava meno importante.

Questa panoramica dei serbatoi a letto impaccato mostra che l'uso di questa configurazione offre vantaggi significativi nell'applicazione dei PCM per lo stoccaggio di energia. I sistemi sono semplici da installare e offrono un'ampia superficie che può portare a un maggiore trasferimento di calore al fluido operativo. La continua ricerca

volta all'ottimizzazione delle prestazioni mostra come la scelta del PCM sia di maggiore influenza sui processi di carica e scarica dell'accumulo. Mentre i PCM devono essere selezionati principalmente per l'intervallo di temperatura di fusione, i miglioramenti delle proprietà termiche per ora riguardano prettamente l'inclusione di materiali ad alta conduttività. La velocità del flusso attraverso il letto impaccato sembrava avere invece un'influenza minore sulle prestazioni generali del sistema.

### 5.3 Design di scambiatori di calore con PCM

Nei paragrafi precedenti sono stati illustrati i possibili benefici dallo stoccaggio di energia termica attraverso l'uso di PCM in sistemi solari commerciali e domestici. In molti di questi sistemi, il PCM è implementato in un tipo di scambiatore di calore in cui il calore proveniente dal campo solare viene utilizzato per caricare il serbatoio di stoccaggio. Gli scambiatori di calore con accumulo di energia con PCM possono essere utili però in qualsiasi sistema in cui una capacità di calore in eccesso può essere immagazzinata per un uso futuro attraverso lo scambio di calore dal fluido di processo al sistema di stoccaggio con PCM. Questi accumuli possono prendere la forma di un sistema di scambiatori di calore a fascio tubiero con il PCM lato fasciame, come mostrato in Fig.5.4, oppure con il PCM lato tubi. La scelta del materiale PCM in queste applicazioni dipende dal range di temperature operative del sistema e può includere sali idrati per il recupero del calore di scarto ad alta temperatura e paraffina per sistemi di riscaldamento domestico a bassa temperatura.



*Fig.5.4 Scambiatore a fascio tubiero con PCM lato fasciame.*

Qui di seguito verranno presentati alcuni dei problemi di progettazione e applicazione coinvolti nell'uso dei PCM negli scambiatori di calore. In letteratura sono presenti alcuni studi sull'uso di PCM in progetti di scambiatori di calore, uno di questi è stato fatto da Jegadheeswaran e Pohekar. Essi hanno esaminato una serie di progetti riguardanti scambiatori a fascio tubiero con PCM nel contesto di una revisione più ampia dei metodi di fusione, solidificazione e trasferimento del calore. Un altro studio di Al-Abidi et al.<sup>23</sup> invece include una sezione sull'utilizzo del PCM negli scambiatori di calore nel contesto di una revisione dell'accumulo di energia termica nei sistemi HVAC.

L'effettiva applicazione del PCM in uno scambiatore a fascio tubiero per lo stoccaggio di energia termica richiede una bassa resistenza termica tra il fluido termovettore lato tubi e il PCM lato fasciame. Quando si opera in un flusso di carica, con il fluido

termovettore caldo che agisce per fondere il PCM lato fasciame, è desiderabile trasferire quanto più calore possibile mentre il fluido scorre attraverso i tubi. In questo caso, con il PCM in fusione, il trasferimento di calore sarà dominato dalla convezione sull'esterno dei tubi, poiché viene indotta una convezione naturale del PCM. Quando si opera nel flusso di scarico, con il calore estratto dal PCM fuso, il trasferimento di calore sarà dominato dalla conduzione termica durante la solidificazione del PCM attorno a ciascun tubo. Gran parte del lavoro di progettazione in questi tipi di applicazioni ha preso in considerazione metodi per ridurre la resistenza termica sia nel processo di fusione che di solidificazione, al fine di trasferire il calore in entrata e in uscita dal PCM al fluido termovettore.

Sono state analizzate varie modifiche esternamente ai tubi per i loro effetti sulla resistenza termica. Ad esempio, l'uso di tubi alettati longitudinalmente è stato considerato un metodo per indurre turbolenze sul lato esterno del tubo e creare una resistenza termica totale inferiore lato fasciame. Il progetto è stato analizzato numericamente durante la fase di fusione/carica. L'aggiunta di alette è risultata essere significativamente importante nella diminuzione del tempo di fusione del PCM, e quindi nella riduzione del tempo di carica dell'accumulo.

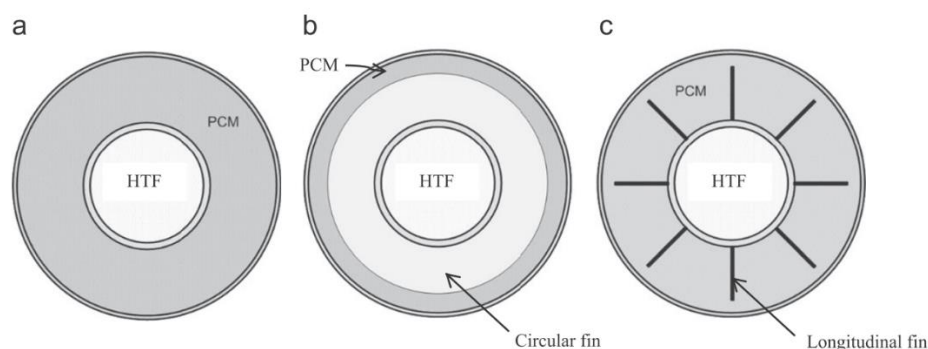


Fig.5.5 Sezione trasversale di un tubo senza alette (a), con alette circolari (b) e con alette longitudinali (c).

La frazione di volume del PCM fuso, che riflette la progressione del processo di fusione in un determinato momento, risulta inoltre maggiore all'aumentare del numero, dell'altezza e dello spessore delle alette. Ai fini della riduzione delle resistenze termiche sono state anche utilizzate particelle ad alta conduttività disperse all'interno del PCM lato fasciame. Tuttavia, l'inclusione di particelle ad alta conduttività va a rimpiazzare una certa massa di PCM. Maggiore sarà la frazione volumetrica di particelle, minore sarà quindi la quantità di energia potenzialmente accumulabile a causa di questo rimpiazzamento. Sono stati effettuati altri studi, come quello di Seeniraj et al.<sup>24</sup>, per capire quale fosse la quantità ottimale di particelle ad alta conduttività da includere all'interno del PCM e si è scoperto che questa quantità dipende dal rapporto tra le conduttività termiche delle particelle da includere e del PCM, dallo spessore dello strato di PCM attorno al tubo e dalla portata del fluido termovettore lato tubi.

Un altro modo per ottimizzare la risposta termica di uno scambiatore di calore con PCM durante la carica e la scarica è progettare lo scambiatore affinché contenga diverse tipologie di PCM aventi intervalli di fusione differenti. Un esempio è la ricerca di Li et al.<sup>25</sup> riguardante applicazioni ad alta temperatura.



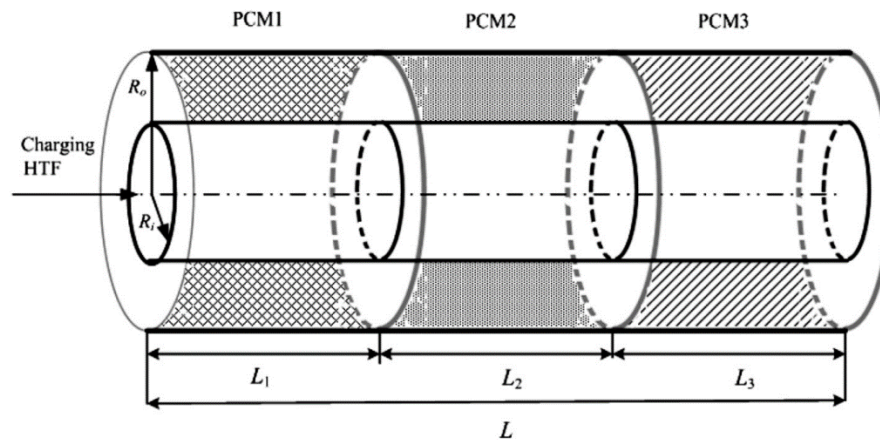


Fig.5.6 Modello fisico di uno scambiatore con 3 PCM differenti.

In questo progetto, il PCM con la temperatura di fusione più alta si trova all'ingresso dello scambiatore e occupa il primo terzo di fasciame lungo  $L_1$ , il secondo PCM con una temperatura di fusione inferiore riempie il terzo medio del fasciame lungo  $L_2$  e il PCM con il punto di fusione più basso riempie l'ultimo terzo del fasciame lungo  $L_3$  come mostrato in Fig.5.6. In questo modo, mentre il fluido termovettore si raffredda attraversando il tubo, la differenza di temperatura tra lo stesso fluido e il punto di fusione del PCM viene regolata passando a un PCM con punto di fusione inferiore e ciò comporta il mantenimento di un flusso di calore più costante.

Mentre gli studi analitici presentati precedentemente non considerano l'effetto della convezione naturale durante la fase di fusione, gli esperimenti hanno dimostrato invece che le differenze di densità tra le fasi solide e liquide del PCM inducono una convezione naturale significativa nella fase di fusione. Questa convezione naturale aumenta il trasferimento di calore portando ad un processo di fusione più rapido. Akgun et al.<sup>26</sup> ha proprio dimostrato con il suo studio che questo moto convettivo può essere migliorato inclinando lo scambiatore di  $5^\circ$ , ciò comporta infatti la diminuzione del tempo di fusione del PCM del 30%. Poiché la fase di fusione può essere abbreviata utilizzando gli effetti della convezione naturale, rimane il processo di solidificazione il fattore limitante nella progettazione degli scambiatori di calore con PCM. Durante lo scarico di energia, il PCM si solidifica lentamente sui tubi freddi. Il trasferimento di calore dal PCM al fluido termovettore è dominato dalla conduzione e richiede molto più tempo rispetto alla fusione. Il processo di scarica di energia deve essere abbreviato per un'efficace implementazione del PCM negli scambiatori di calore. Questo può essere fatto in diversi modi, incluso l'uso di alette o particelle ad alta conducibilità incorporate per migliorare la risposta termica. Una lunga aletta a spirale avvolta attorno al tubo interno viene utilizzata in uno scambiatore di calore a tubi concentrici nello studio di Liu et al.<sup>27</sup> Viene dimostrato che l'aletta migliora sia la convezione naturale nel PCM fuso che la conduzione del PCM solido, riducendo così il tempo di solidificazione fino al 50%.

Sanusi et al.<sup>28</sup> hanno mostrato che le nanofibre di grafite aggiunte al PCM paraffinico erano ancora più efficaci comportando una diminuzione del tempo di solidificazione di oltre il 60%.

Da questa panoramica è possibile osservare che i PCM possono essere implementati in progetti di scambiatori di calore per una rapida carica e scarica di energia termica. Il PCM è in genere installato sul lato fasciame di uno scambiatore a fascio tubiero e la tipologia dipende dalle temperature operative. La principale preoccupazione progettuale consiste nella riduzione della resistenza termica durante i processi di fusione e solidificazione. La resistenza termica viene spesso ridotta dall'uso di alette interne ed esterne sui tubi e dall'uso di particelle ad alta conduttività nel PCM stesso.

#### 5.4 Gli studi di Enea

Il SET (Strategic Energy Technology) Plan europeo ha riportato l'innovazione tecnologica al centro delle strategie per ridurre le emissioni e accelerare lo sviluppo delle low-carbon technologies. Ha inoltre individuato tra i settori strategicamente più interessanti, per il raggiungimento degli obiettivi di contenimento della spesa energetica da fonti fossili, quello relativo allo sviluppo delle tecnologie di solar heating and cooling (SHC) soprattutto nel settore civile (caratterizzato da una sempre maggiore richiesta di energia per il condizionamento degli ambienti ad uso residenziale). Tra le tecnologie applicabili a questo tipo di impianti rientra l'implementazione di materiale in cambiamento di fase per un miglioramento delle performance degli accumuli termici in essi utilizzati. Il caso studio che verrà presentato e che è stato studiato da Enea nell'ambito dell'aumento delle prestazioni dei sistemi di accumulo termico basati su materiali a cambiamento di fase riguarda l'introduzione di PCM avente una temperatura di transizione di fase pari a circa 46 °C nel serbatoio di accumulo caldo di un impianto di solar heating and cooling, al fine di massimizzare la frazione solare durante il periodo di funzionamento invernale rendendo disponibile per un tempo maggiore la temperatura dell'acqua calda necessaria ad alimentare l'impianto a pannelli radianti a pavimento.

In Fig.5.7 sono riportate le temperature acquisite dal serbatoio di accumulo termico nell'impianto di solar heating and cooling in un tipico giorno invernale.

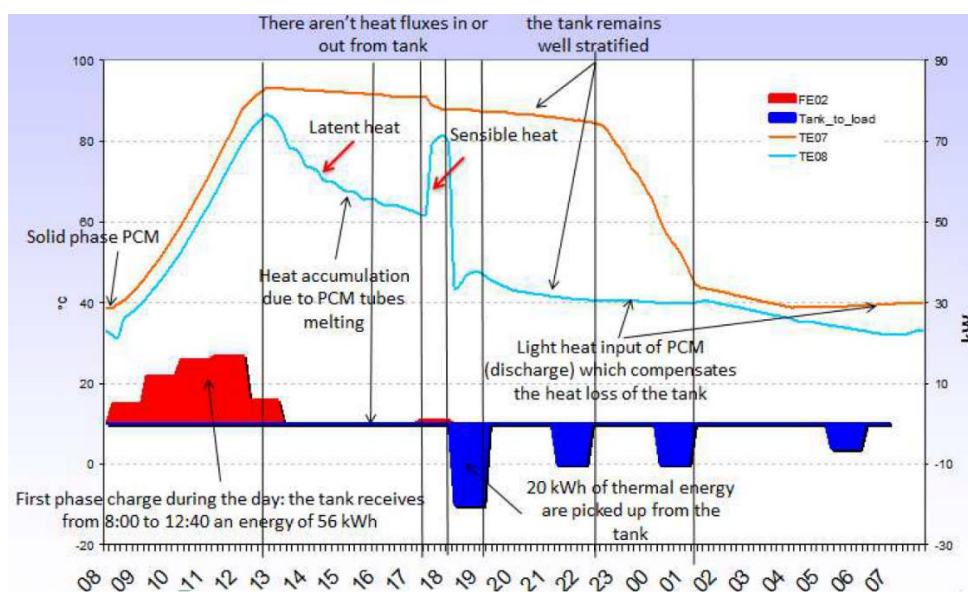


Fig.5.7. Temperature acquisite nel serbatoio di accumulo termico dell'impianto di SH&C.

La linea rossa rappresenta la temperatura dell'acqua nella parte alta del serbatoio, mentre la linea blu rappresenta la temperatura dell'acqua nella parte bassa. L'area rossa rappresenta l'energia fornita da parte dei pannelli solari al serbatoio, mentre l'area blu è l'energia prelevata dalle utenze per il riscaldamento dell'edificio. Notiamo come i tempi di assorbimento e rilascio dell'energia da parte del PCM risultino molto lunghi, rendendo necessaria una verifica più approfondita sulla rapidità della risposta al variare della temperatura dell'acqua.

In Fig.5.8 sono mostrati i tubi contenenti il PCM S46 durante l'installazione nel serbatoio di accumulo reale.



*Fig.5.8 Tubi con PCM S46 nel serbatoio di accumulo reale.*

Per studiare in maniera più dettagliata il comportamento del PCM al variare della temperatura si sono effettuate delle prove sperimentali su un singolo tubo con l'impianto HETNA-PCM, dove l'impianto HETNA (Hydraulic Experiments on Thermo-mechanical of NAnofluids) era stato già utilizzato per testare le proprietà dei nanofluidi.

Inizialmente sono stati eseguiti dei test sperimentali sui PCM commerciali in modo tale da verificare la loro risposta termica. Verificati alcuni risultati, quantomeno prevedibili, sono stati eseguiti altri test su un materiale composito ottenuto inserendo PCM in una schiuma solida di materiale a più alta conducibilità. Infine, le ricerche sono proseguite con lo studio di metodi che comportassero un aumento ulteriore delle prestazioni dei sistemi di accumulo termico basati su materiali a cambiamento di fase. Nel seguito verranno presentate queste ricerche con le relative conclusioni.

#### 5.4.1 Presentazione dell'impianto sperimentale

Nella prima parte dello studio si è esaminato il comportamento sperimentale delle candele contenenti PCM S46 utilizzate nel serbatoio da 1000 l dell'impianto solar heating and cooling di Enea. È stato utilizzato l'impianto sperimentale HETNA-PCM per fornire ad una singola candela la condizione tipica che assumerebbe all'interno dell'accumulo.

La risposta del PCM alle condizioni date è stata poi confrontata con una simulazione di un modello FLUENT in modo da verificare l'esattezza di quest'ultimo e così da poterlo utilizzare in seguito per effettuare altre simulazioni al variare di determinati parametri.

Nella Tab.5.2 troviamo un raffronto tra i PCM S46 e A46 utilizzati nello studio, altri PCM presi in considerazione da Enea e l'acqua. Come possiamo notare nel raffronto con l'acqua, l'utilizzo di materiali a cambiamento di fase si scontra con la limitazione dovuta alla bassa conducibilità. Questo limita fortemente le tempistiche di fusione del PCM e quindi compromette un accumulo termico maggiore se i tempi caratteristici delle variazioni di temperatura del fluido primario sono molto minori del tempo di fusione. Si rende necessario quindi determinare il valore di conducibilità necessario per una risposta sufficientemente rapida.

Nome	Tipo	$T_{pc}$ °C	$\rho$ kg/m <sup>3</sup>	$\lambda$ kJ/kg	VHC MJ/m <sup>3</sup>	$c_p$ kJ/kg K	$k$ W/m K	$T_{max}$ °C	pericolo
S46	Sale idrato	46	1587	<b>210</b>	333	2.41	<b>0.450</b>	56	irritante
S44	Sale idrato	44	1584	<b>100</b>	158	1.61	<b>0.430</b>	120	irritante
A48	Organico	48	810	<b>234</b>	190	2.85	<b>0.180</b>	300	irritante
A46	Organico	46	910	<b>155</b>	141	2.22	<b>0.220</b>	300	No
A43	Organico	43	780	<b>165</b>	129	2.37	<b>0.180</b>	300	tossico
X40	solido-solido	40	1046	<b>125</b>	131	1.67	<b>0.360</b>		dannoso
acqua	risc. 10°C		1000	<b>41.8</b>	41.8	4.18	<b>0.603</b>	100	

Tab.5.2 Caratteristiche dei PCM presi in considerazione da Enea. Per ogni materiale ne è stato indicato: tipo, temperatura di fusione, densità, calore latente, calore latente volumetrico, calore specifico, conducibilità termica, temperatura operativa massima e pericolosità nel trattamento.

Per lo studio del comportamento del PCM è stato utilizzato l'impianto HETNA adeguatamente modificato per lo studio dei PCM. L'impianto è rappresentato in Fig.5.9.

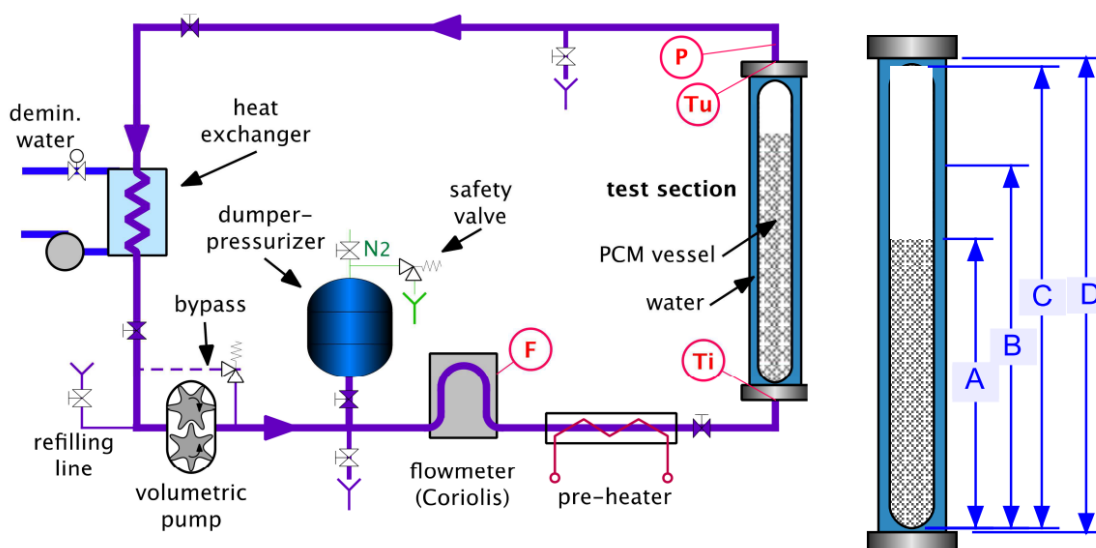


Fig.5.9 Schema dell'impianto HETNA-PCM. A destra le altezze delle prove sperimentali: A=660mm (sale fuso), B=825mm (sale granulare pre-fusione), C=970 mm (tubo contenente PCM), D=1000 mm (vessel).<sup>29</sup>

L'impianto è formato da:

- Pompa volumetrica con portata 2.4-230 l/h,  $T_{\max} = 121 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- Misuratore di portata Coriolis con range 12-250 kg/h;
- Preriscaldatore di potenza fino a 2.5 kW;
- Scambiatore compatto per raffreddare il fluido prima della pompa;
- Vessel contenente la candela con il PCM. Il passaggio anulare dell'acqua ha area uguale a quella del sottocanale associato a una candela nel serbatoio reale.

Dimensioni:

- $D_{i,\text{vessel}} = 60 \text{ mm}$ ;
- $D_{e,\text{PCM}} = 50 \text{ mm}$ ;
- $D_{i,\text{PCM}} = 44 \text{ mm}$ ;
- $L_{\text{vessel}} = 1 \text{ m}$ ;
- $L_{\text{PCMfuso}} = 0.66 \text{ m}$ ;
- $L_{\text{aria}} = 0.34 \text{ m}$ .

Un sistema di controllo, inoltre, mantiene la temperatura d'ingresso e la portata a valori imposti andando ad agire rispettivamente sull'alimentazione del preriscaldatore e sulla velocità della pompa. L'impianto HETNA-PCM è stato utilizzato quindi per la misura della temperatura dell'acqua in uscita, dopo che essa ha percorso la sezione anulare del vessel ed ha scambiato calore con il PCM, simulando una variazione della temperatura in ingresso pari a quella che si verifica nell'impianto reale.

#### 5.4.1.1 *Presentazione dei risultati sperimentali*

Le condizioni di prova dell'impianto HETNA-PCM sono state le seguenti:

- Temperatura di ingresso: da 20 a 85 °C
- Velocità dell'acqua nella sezione anulare: da 0.2 a 0.35 cm/s
- Pressione: da 0.1 a 0.13 MPa
- Gradiente di temperatura in ingresso: da 5 a 600 °C/h

Come si può dedurre dalle dimensioni precedentemente presentate, la sezione anulare entro cui scorre l'acqua, dal basso verso l'altro, ha uno spessore di 5 mm. Le temperature di entrata e di uscita vengono inoltre monitorate in continuo.

Le prime prove sono state effettuate imponendo un rapido incremento della temperatura pari a 600 °C/h (10 °C/min) e utilizzando una portata d'acqua di 6 l/h. In Fig.5.10 troviamo i risultati delle suddette prove, sia per la salita che per la discesa della temperatura. Nei grafici troviamo sulle ordinate la temperatura dell'acqua in uscita e la potenza scambiata in funzione dei transitori di temperatura in ingresso. La potenza è stata calcolata con:

$$W = \dot{m}c_p(T_u - T_i)$$

Non notandosi effetti chiari sul gradiente di temperatura in uscita attorno alla temperatura di cambiamento di fase del PCM in esame, pari a 46 °C, ne deriva la conferma che l'energia di fusione viene assorbita e rilasciata in tempi più lunghi e il suo contributo non può essere apprezzato con gradienti di temperatura troppo veloci.

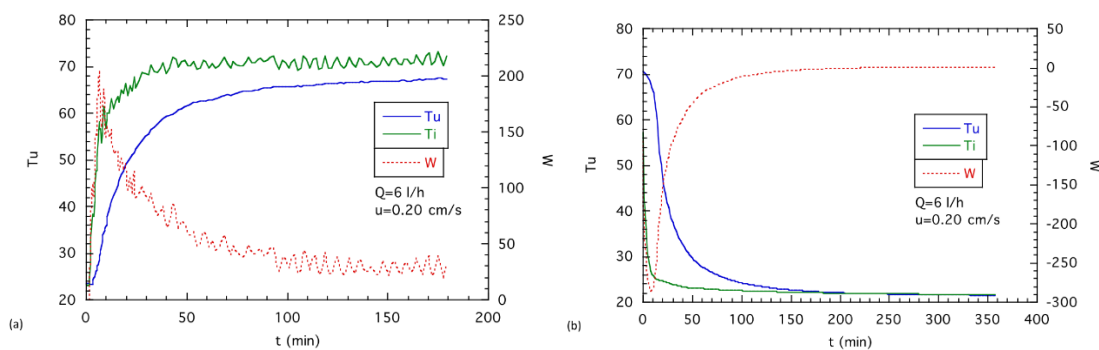


Fig.5.10 Rampa di temperatura veloce: a) salita; b) discesa.

Si sono quindi effettuate ulteriori prove, ora con un incremento di temperatura molto più lento: la rampa in salita è caratterizzata da un gradiente di  $15\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ , quella in discesa con un gradiente di  $5\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ . La portata d'acqua che fluisce è stata incrementata da  $6\text{ l/h}$  a  $10\text{ l/h}$  per ovviare a instabilità legate agli organi di controllo degli strumenti del circuito. Nonostante la rampa di temperatura più lenta, anche in questo caso non si riescono ad apprezzare gli effetti della presenza del PCM. Ciò viene mostrato in Fig.5.11.

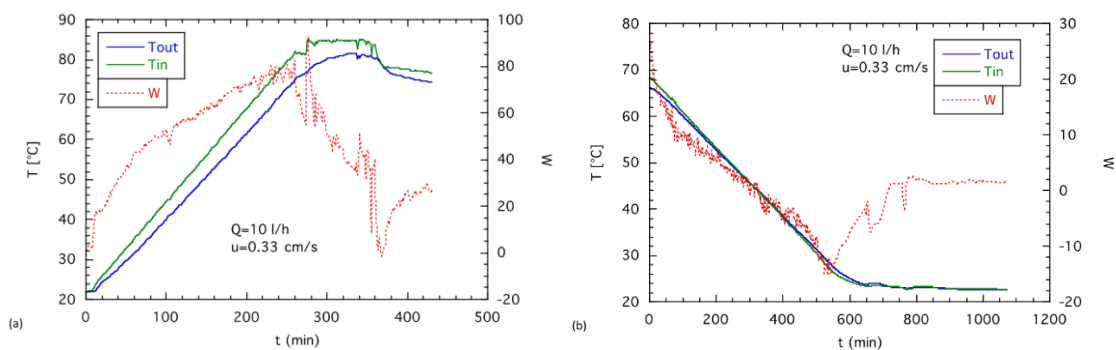


Fig.5.11 Rampa di temperatura lenta: a) salita; b) discesa.

Un piccolo cambiamento di pendenza della temperatura in uscita si è verificato nella prova con rampa veloce, tornando a  $600\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ , ma con portata aumentata a  $10\text{ l/h}$  (corrispondente a una velocità di  $0.33\text{ m/s}$ ). Il cambiamento si è verificato a una temperatura di uscita pari a  $52\text{ }^{\circ}\text{C}$ , quindi con un certo ritardo rispetto alla temperatura di inizio fusione pari a  $46\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Sono state quindi eseguite delle prove riempiendo il tubo d'acqua, mettendo così a confronto il caso di serbatoio d'accumulo sensibile tradizionale con quello contenente PCM. In questo confronto le prove sono state effettuate con condizioni di portata pari a  $10\text{ l/h}$  e rampa di temperatura veloce, ossia pari a  $600\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ . I risultati del confronto sono riportati in Fig.5.12.

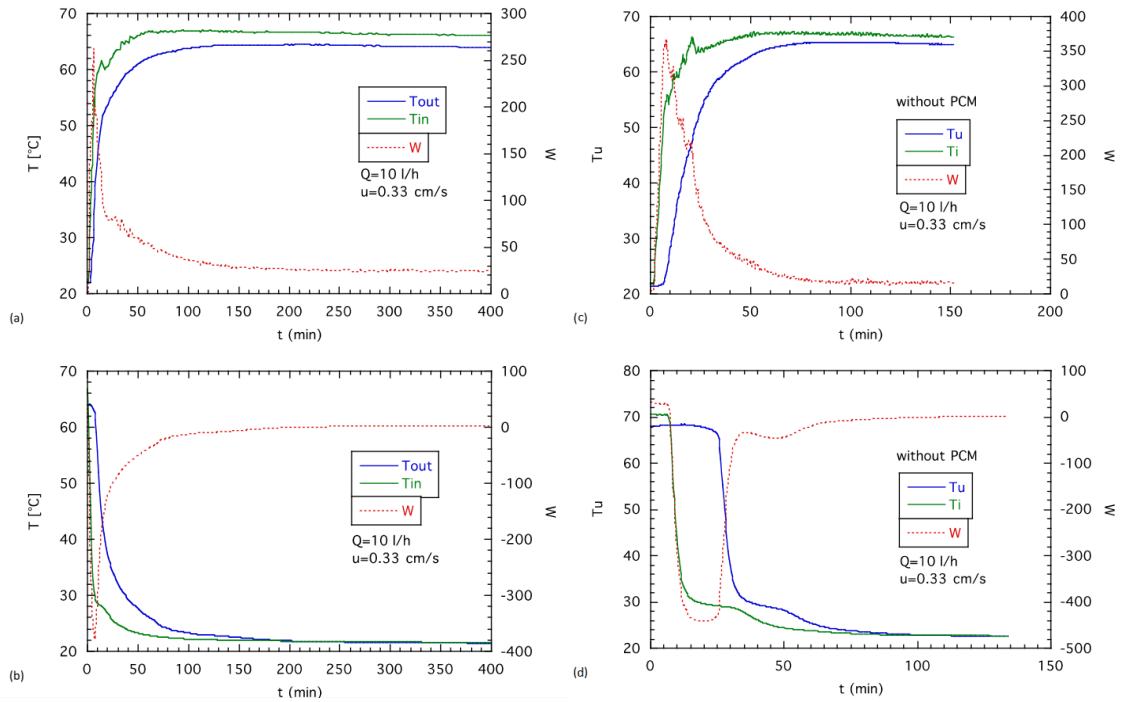


Fig.5.12 Rampe veloci: a-b) con PCM; c-d) con solo acqua.

Queste prove sono facilmente confrontabili con la sovrapposizione dei grafici come mostrato in Fig.5.13. Così si può notare che, nel caso si utilizzi PCM, l'aumento della  $T_{in}$  causa un aumento più rapido della  $T_{out}$  nei primi 30 minuti, ma dopo questo tempo il valore della  $T_{out}$  si mantiene più basso di quello della sola acqua. Un discorso simile si può fare durante la fase di scarica: senza il PCM la  $T_{out}$  si mantiene più alta nella prima fase del transitorio, ma poi scende rapidamente ad un valore molto vicino alla  $T_{in}$ . Con il PCM, invece, il calore latente di fusione mantiene la temperatura in uscita ad un valore leggermente superiore.

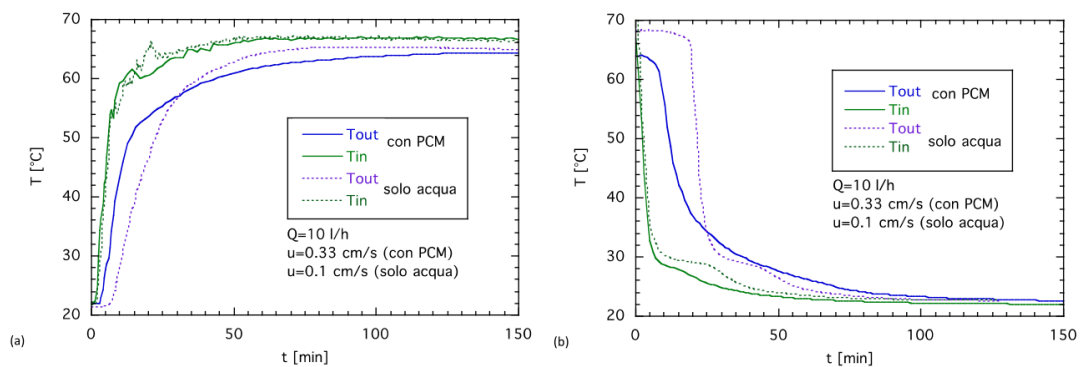


Fig.5.13 Confronto tra il comportamento con PCM e solo acqua con rampa veloce: a) salita; b) discesa.

Risulta quindi necessario aumentare la conducibilità dei materiali a cambiamento di fase in modo tale che lo scambio termico coinvolga anche gli strati più interni del PCM e si possa, di conseguenza, ottenere una risposta più rapida.

#### 5.4.1.2 Calcolo del parametro di galleggiamento

Le prove sono state realizzate inviando l'acqua dal basso e facendola uscire dalla sommità. Nella realtà però il serbatoio è strutturato in modo tale da avere ingressi ed uscite disposti in modo diverso, quindi si è deciso di verificare quanto potesse incidere la convezione naturale o forzata sul moto oppure se ci si trovasse in regime misto. Infatti, durante la fase di salita, ossia quando l'acqua calda viene immessa dal basso, il galleggiamento indotto dal PCM avrà verso opposto al moto dell'acqua, in altre parole: l'acqua entra più calda della parete, per cui lo strato limite tenderà ad opporsi al moto. Contrariamente, durante la fase di discesa, ossia quando l'acqua più fredda viene immessa dal basso, lo strato limite sarà più caldo perché più vicino al PCM ora carico, quindi tenderà a muoversi verso l'alto, nello stesso verso del moto dell'acqua. Con il calcolo di opportuni numeri adimensionali si è quindi andati a verificare il tipo di regime perché da questo potrà dipendere molto il downflow o upflow.

Il numero di Grashof è un parametro adimensionale che mette in relazione la forza di galleggiamento con gli effetti della viscosità; definiamolo come:

$$Gr_T = \frac{g\beta(T_{par} - T_b)D^3}{\frac{\mu_{par}}{\rho_{par}}}$$

Il numero di Rayleigh, invece, è un parametro adimensionale che viene utilizzato per determinare la tipologia di scambio termico all'interno di un fluido; definiamolo come:

$$Ra = GrPr$$

Dove Pr rappresenta il numero di Prandtl ed esprime il rapporto tra la diffusività molecolare e la diffusività termica di un fluido.

I valori tipici di questi gruppi adimensionali per le prove sperimentali effettuate sono:

- $Gr_T \approx 3000$
- $Re = 30 \div 70$
- $Ra \approx 3 \cdot 10^5$

Si è proceduto quindi con una rappresentazione dei numeri calcolati su una mappa del regime di convezione mostrata in Fig.5.15. La maggior parte delle prove sperimentali rientravano nella regione di convezione mista, al limite di quella naturale.



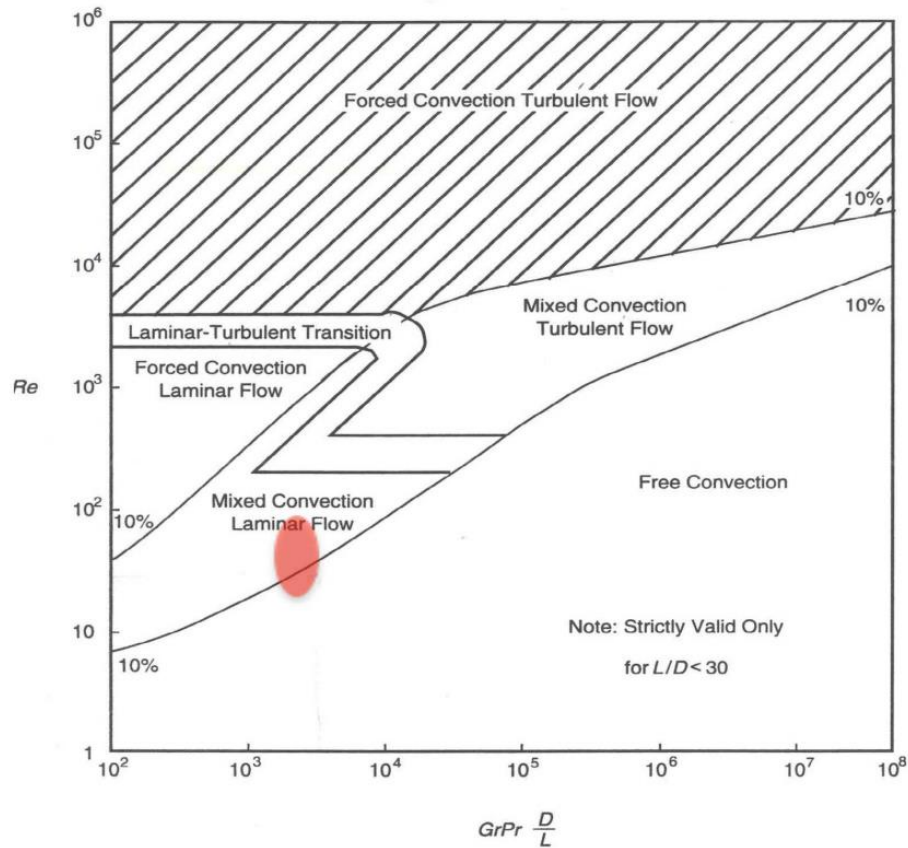


Fig.5.15 Mappa regime di convezione delle prove sperimentali effettuate.

Essendo quindi in regime misto, si è deciso di verificare se tale regime condizionasse lo scambio termico in maniera differente in caso di downflow o upflow. Come si può notare dalla mappa in Fig.5.16, la regione in cui la convezione mista può far assumere comportamenti diversi nei due casi è quella con il parametro in ascissa compreso tra 0.1 e 0.3. Nel nostro caso abbiamo

$$\frac{Ra^{\frac{1}{3}}}{Re^{0.8}Pr^{0.4}} = 1.4 \div 2.2$$

E quindi ci si trova nella regione in cui l'effetto della convezione mista risulta trascurabile ed il comportamento è quello della convezione naturale pura. Ciò assicura la compatibilità dei risultati sperimentali con quelli del serbatoio reale anche nelle situazioni in cui il galleggiamento ha un effetto diverso rispetto al moto.

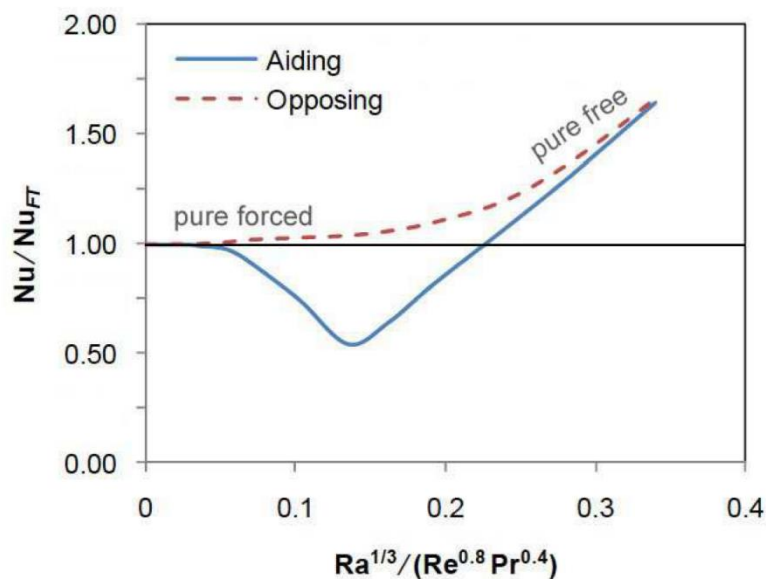


Fig.5.16 Scambio termico in convezione mista in caso di flusso con verso uguale od opposto al galleggiamento.

#### 5.4.1.3 Modellazione con Fluent

È stato simulato il vessel utilizzato nelle prove sperimentali utilizzando il codice fluidodinamico FLUENT. In Fig.5.17 viene mostrato il tubo in cui si può distinguere la cavità anulare con l'acqua, la sezione di tubo blu occupata dal PCM liquido e la sezione di tubo rossa occupata dall'aria.

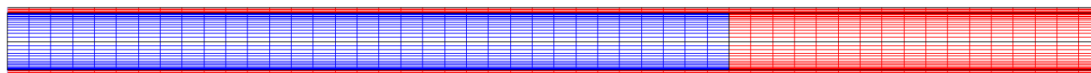


Fig.5.17 Vessel sperimentale simulato con FLUENT.

È stata valutata sperimentalmente la potenza dispersa attraverso la coibentazione della parete esterna in condizioni stazionarie, ossia quando il PCM risultasse completamente fuso ed in equilibrio termico con l'acqua della cavità anulare. La diminuzione di temperatura dell'acqua tra ingresso e uscita è risultata così pari alle dispersioni verso l'esterno:

$$W_{disp} = \dot{m}c_p(T_u - T_i)$$

Le condizioni di lavoro utilizzate erano:

- $T_i = 65^\circ\text{C}$
- $T_u = 63^\circ\text{C}$
- $T_{amb} = 22^\circ\text{C}$

Si è ottenuto così un flusso disperso pari a

$$q'' = -120 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$$

A cui corrisponde un coefficiente di scambio convettivo pari a

$$h = \frac{q''}{\Delta T} = 2.86 \frac{W}{m^2 K}$$

Valore inserito nella modellazione come condizione al contorno della parete esterna.

#### 5.4.1.4 Simulazioni con Fluent e confronto con i risultati sperimentali

La prima simulazione ha riguardato le stesse condizioni delle prove sperimentali di Fig.5.12 a-b), ossia con portata pari a 10 l/h e rampa di temperatura veloce pari a 600 °C/h. È stato simulato il tubo di polietilene del caso reale contenente PCM S46 fino all'altezza di 66 cm e per i restanti 34 cm occupato da aria. I risultati della simulazione sono quindi stati diagrammati confrontandoli con quelli della prova sperimentale e rappresentati in Fig. 5.18.

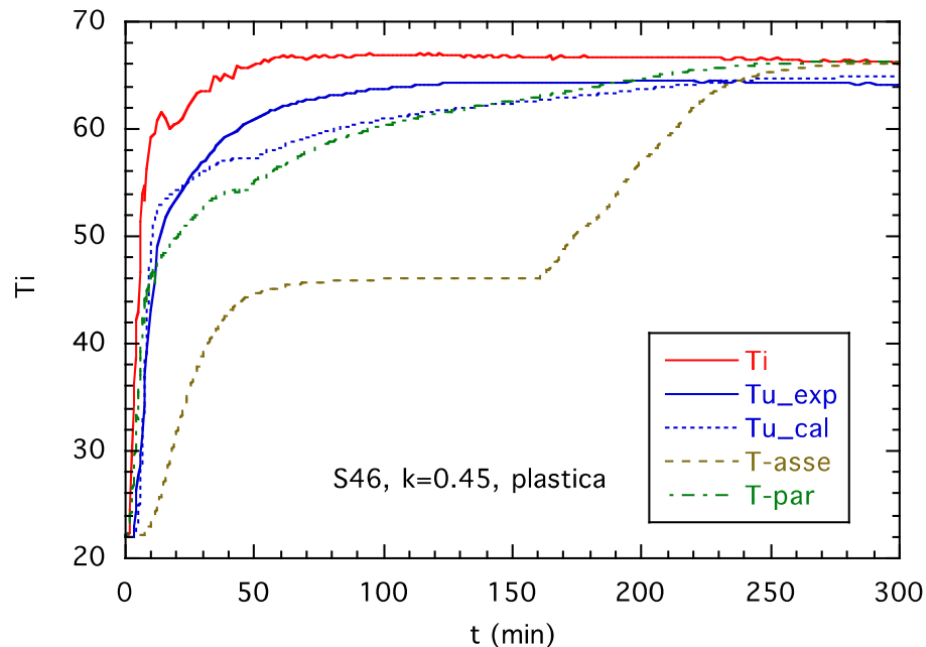


Fig.5.18 Confronto della  $T_u$  sperimentale e simulata con S46 e tubo in PE.

Il risultato del confronto evidenzia una accettabilità della simulazione per i primi 25 minuti di salita della  $T_i$ , poi la  $T_u$  calcolata nel modello inizia ad appiattirsi a causa della fusione del PCM. Nel caso reale, invece, questo effetto sembra molto più lento. Si è proceduto, quindi, con una simulazione in cui il PCM era di tipo paraffinico, il particolare l'A46. Il confronto della suddetta simulazione con il caso reale viene mostrato in Fig. 5.19.

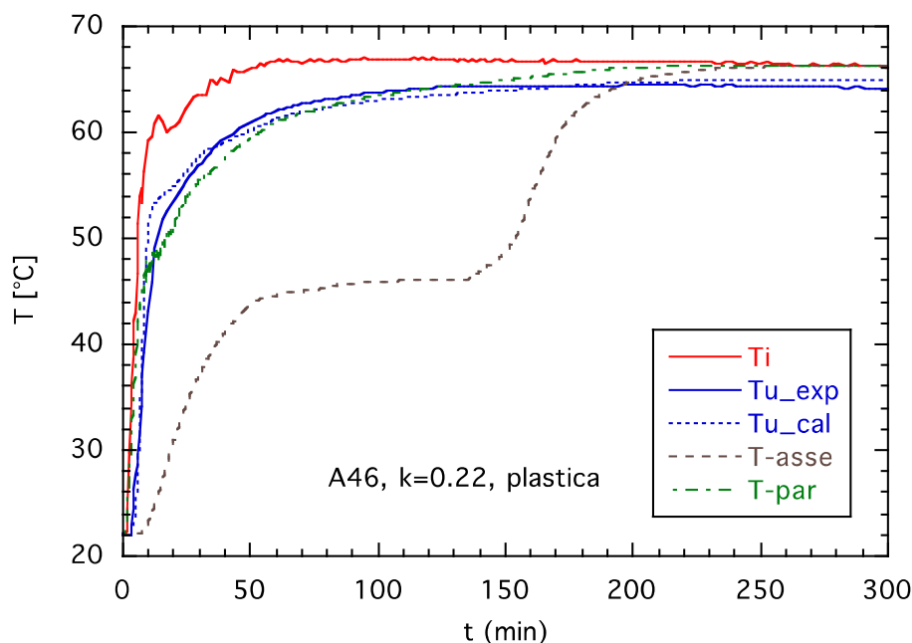


Fig.5.19 Confronto della  $T_u$  sperimentale e simulata con A46 e tubo in PE.

Con A46 e parete in polietilene i risultati della simulazione rispondono molto più coerentemente ai risultati sperimentali. Ciò indica che nella simulazione con S46 non si era tenuto conto dell'influenza dei vuoti derivanti dalla granulosità iniziale del sale sulla conducibilità e la capacità termica.

La  $T_{-par}$  rappresenta la temperatura sulla parete interna del PCM, mentre la  $T_{-asse}$  quella sull'asse. Questi valori sono stati calcolati da FLUENT come medie sulla superficie e media sull'asse della zona occupata dal PCM. Possiamo notare come nel caso dell'A46 la  $T_{-asse}$  inizi ad aumentare dopo 140 minuti, mentre con l'S46 dopo 160 minuti. Questo è una prova di come l'A46 fonda più velocemente nonostante la conducibilità notevolmente più bassa dell'S46; questa, infatti, è bilanciata dalla più bassa densità dell'A46 e quindi dalla sua più bassa capacità termica a parità di volume occupato. Dal punto di vista dello stoccaggio di calore è invece l'S46 a uscirne vincitore in quanto la  $T_{u\_cal}$  si mantiene più bassa per un tempo maggiore – fino a 200 minuti – a causa dell'assorbimento del calore di fusione da parte del PCM e nonostante l'effetto sia ritardato – comincia a  $T_{u\_cal} = 53$  °C mentre la fusione inizia a 46 °C – per via della resistenza termica della parete di PE.

Lavorando su quest'ultimo aspetto si è fatto un confronto con un tipo di materiale differente per il contenitore del PCM, utilizzando l'alluminio. In Fig. 5.20 possiamo valutare l'effetto positivo di questo cambiamento notando come, con S46, la temperatura di uscita ora inizi ad appiattirsi proprio a 46 °C, ossia in corrispondenza proprio della temperatura di fusione del PCM utilizzato.

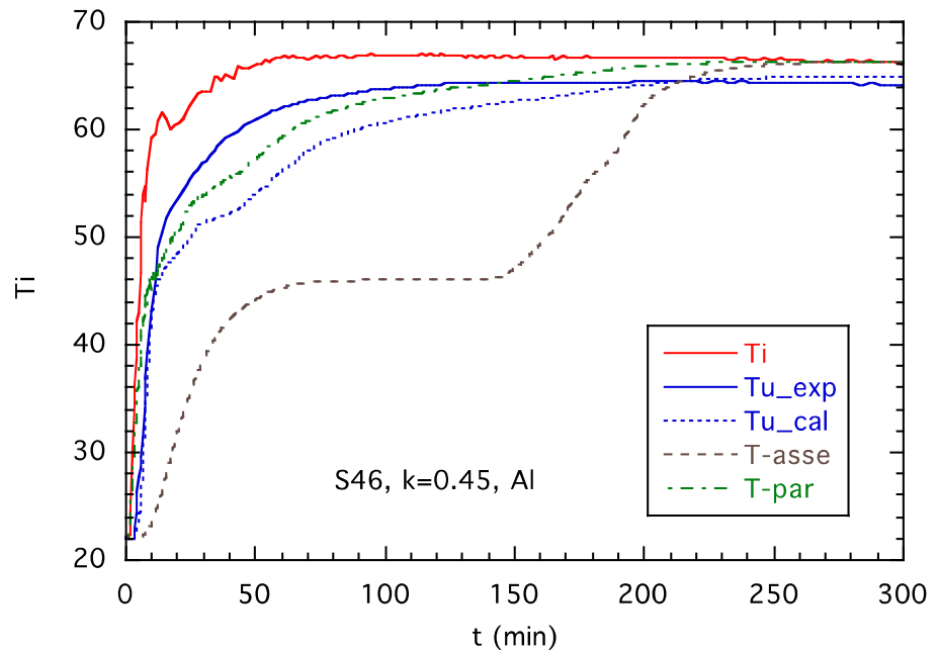


Fig. 5.20 Confronto della temperatura sperimentale e simulata con S46 e parete del tubo di PCM in alluminio.

In Fig.5.21 vengono mostrati i flussi termici specifici verso i due tipi di PCM – S46 e A46 – calcolati dai dati sperimentali con l’equazione

$$q'' = \frac{\dot{m}c_p}{S} (T_u - T_i)$$

E quelli calcolati attraverso le simulazioni FLUENT. Il flusso calcolato dai dati sperimentali presenta un primo picco all’inizio della fusione causato da una non completa compattazione del sale, i flussi calcolati dalle simulazioni, invece, risultano più continui. Anche da questi grafici possiamo constatare la maggior potenza assorbita dell’S46 rispetto al PCM paraffinico. Oltre a ciò, in figura viene mostrata la frazione di PCM liquido che si viene a formare durante il processo.

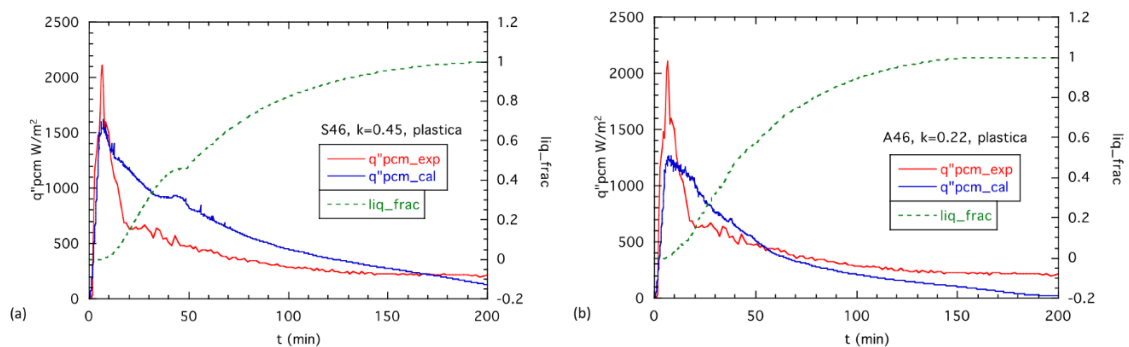


Fig. 5.21 Confronto dei flussi termici specifici calcolati dai dati sperimentali e dalle simulazioni durante la salita della temperatura: a) con S46, b) con A46.

Fino ad ora sono stati confrontati i transienti con salita della temperatura. In Fig. 5.22 ora riportiamo anche i risultati del confronto dei transienti con discesa della temperatura, ossia quando il flusso termico si inverte e il PCM cede calore all’acqua nella cavità anulare.

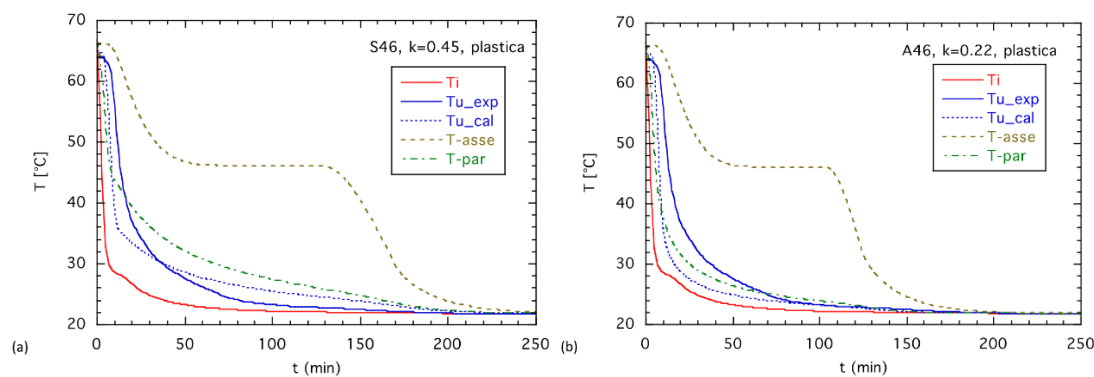


Fig. 5.22 Confronto della  $T_u$  sperimentale con la simulazione durante la discesa di temperatura con: a) S46, b) A46.

Possiamo quindi trovare risultati simili a prima. Si verifica in particolare che la solidificazione del sale idrato impiega un tempo maggiore rispetto al PCM paraffinico a causa della maggiore capacità termica. Tuttavia, l'effetto scaldante sull'acqua ne risulta comunque migliore a causa della più alta conducibilità. Questo risultato viene inoltre confermato da Fig. 5.23 dove sono stati valutati gli andamenti del flusso termico.

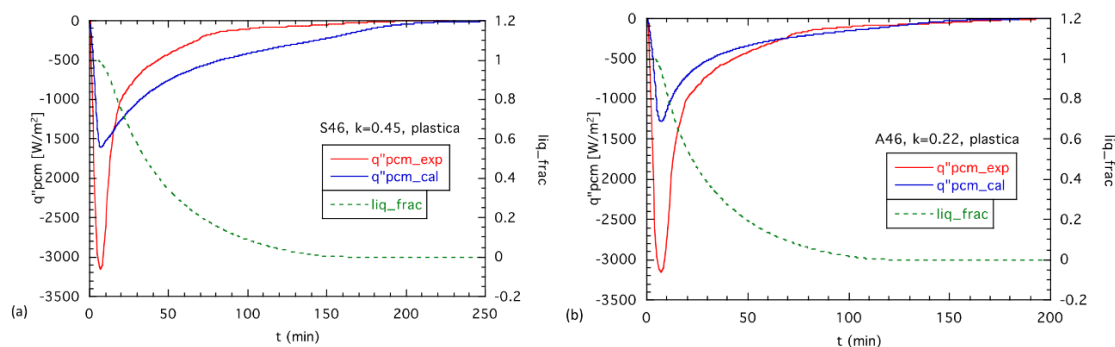


Fig. 5.23 Confronto dei flussi termici specifici calcolati dai dati sperimentali e dalle simulazioni durante la discesa della temperatura: a) con S46, b) con A46.

Considerando ora il serbatoio reale costituito da 120 candele di PCM S46, esso avrà una superficie di scambio pari a

$$S = \pi D_{e,PCM} \cdot L_{PCM} \cdot 120 = 12.4 \text{ m}^2$$

La potenza assorbita dopo un aumento di temperatura di circa  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , o rilasciata dopo una diminuzione simile, può essere valutata attraverso i risultati trovati rispettivamente in Fig. 5.21a e in Fig. 5.23a.

Durante la fase di aumento della temperatura la simulazione prevede per 88 minuti un flusso termico specifico medio assorbito pari a  $1000 \text{ W/m}^2$ , quindi una potenza totale pari a circa  $12.4 \text{ kW}$ . Poi l'assorbimento continua ma a potenze molto minori. I risultati sperimentali, invece, mostrano un picco iniziale molto maggiore, ma anche più breve, e la stessa potenza media viene scambiata per 42 minuti.

Durante la discesa della temperatura vengono ceduti dal PCM  $15 \text{ kW}$  nei primi 67 minuti della simulazione, mentre la stessa quantità viene scambiata nei primi 61 minuti nel caso sperimentale.

Tuttavia, le potenze succitate vengono scambiate solamente se il salto di temperatura tra acqua e temperatura di fusione del PCM risulta abbastanza alto, pari a circa  $8 - 10 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ciò vuol dire che, per ottenere un buon accumulo di energia bisogna che l'acqua superi

i 55 °C, mentre, per avere un buon rilascio dell'energia bisogna che l'acqua scenda sotto i 38°C.

Proseguiamo lo studio con un confronto dal punto di vista della capacità termica tra serbatoio con PCM e serbatoio con sola acqua. Assumiamo come gradiente di temperatura quello utilizzato nelle prove sperimentali

$$\Delta T = 45^\circ C$$

Il volume totale occupato dai tubi all'interno dell'accumulo sarà pari a

$$V_{tot} = n^{\circ}_{tubi} \cdot V_{1tubo} = 120 \cdot 0.03^2 \cdot \pi \cdot 1 = 0.34 \text{ m}^3$$

L'energia accumulata dall'acqua nello stesso volume e in questo salto di temperatura vale

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T = V_{tot} \cdot \rho \cdot c_p \cdot \Delta T = 0.34 \cdot 997 \cdot 4.186 \cdot 45 = 64 \text{ MJ}$$

Assumendo la potenza precedente pari a 12.4 kW in fase di salita di temperatura, avrà saturato la sua capacità termica dopo

$$t = \frac{Q}{W} = \frac{64 \cdot 10^3}{12.4} = 5161 \text{ s} = 86 \text{ min}$$

Quindi possiamo dire che la sostituzione dell'acqua con il PCM diventa conveniente solo se le variazioni di temperatura hanno durata abbastanza lunga, mentre per tempi fino a circa 90 minuti l'accumulo di energia nell'acqua risulta maggiore.

Qui di seguito vengono presentate le *color maps* in tre istanti diversi delle temperature e della frazione di liquido nella simulazione con PCM S46 durante la salita di temperatura.

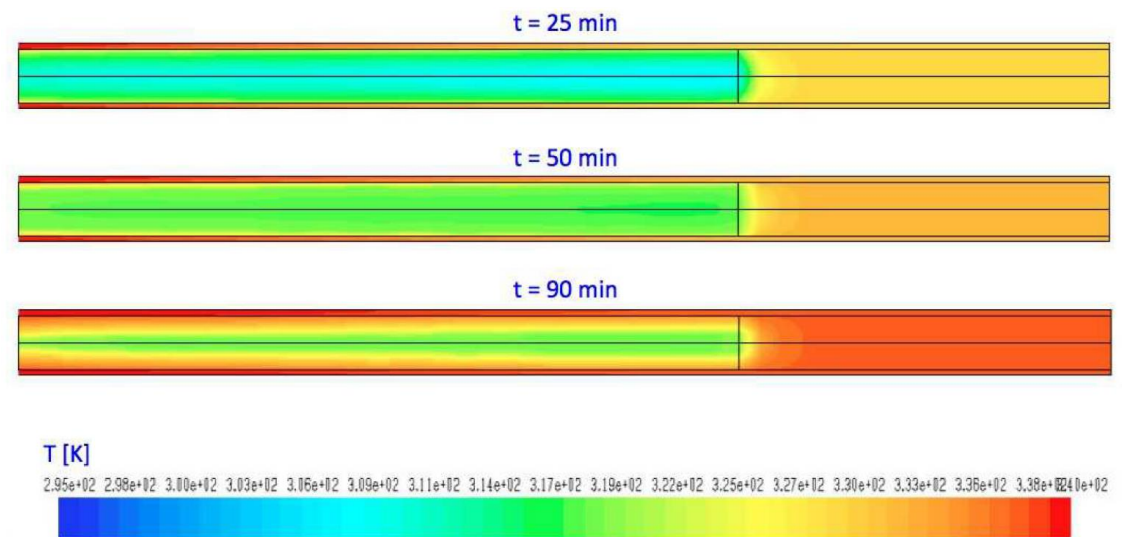


Fig. 5.24 Color map della temperatura durante la salita di temperatura da 20 °C a 65 °C.

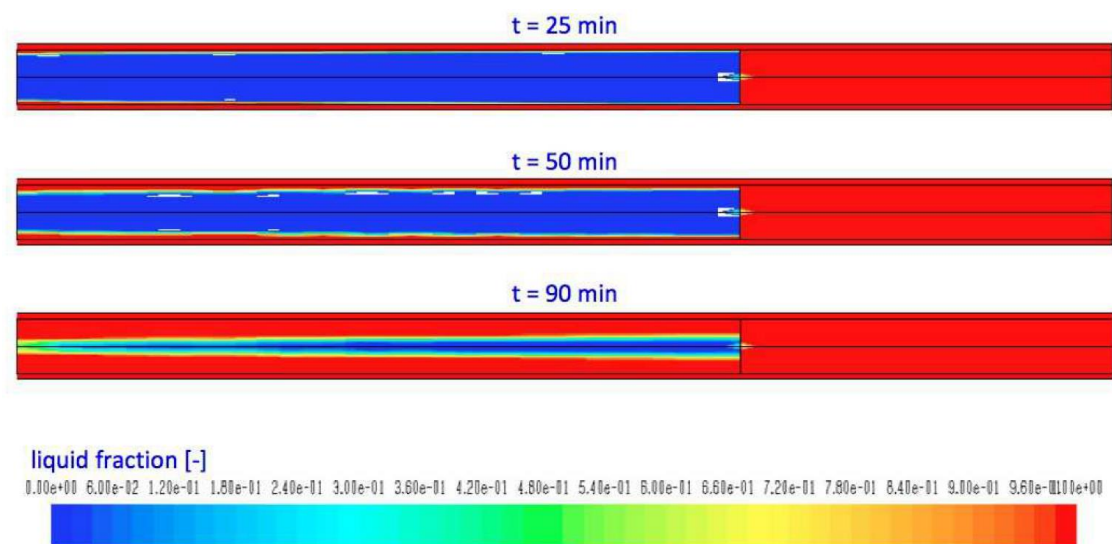


Fig. 5.25 Color map della frazione di liquido durante la salita di temperatura da 20 °C a 65 °C.

In corrispondenza di  $t = 25$  min l'effetto della fusione è diventato visibile; dopo 50 minuti la superficie del PCM è ormai fusa e la temperatura interna del solido tende a stabilizzarsi; dopo 150 min la fusione è quasi completa. Dalla color map di Fig.5.24 si può notare come l'acqua presente nella cavità anulare attorno al PCM tenda a raffreddarsi sempre meno all'aumentare dello spessore di liquido intorno al nocciolo di PCM solido. Questo viene mostrato anche dal grafico in Fig. 5.21a.

In Fig. 5.26 viene mostrata, invece, la color map per tubo in alluminio e  $t = 50$  min. Confrontando le mappe con le figure precedenti si può notare un aumento dello scambio per via della maggior frazione di liquido e delle temperature più elevate raggiunte nelle zone più vicine alla superficie del tubo.

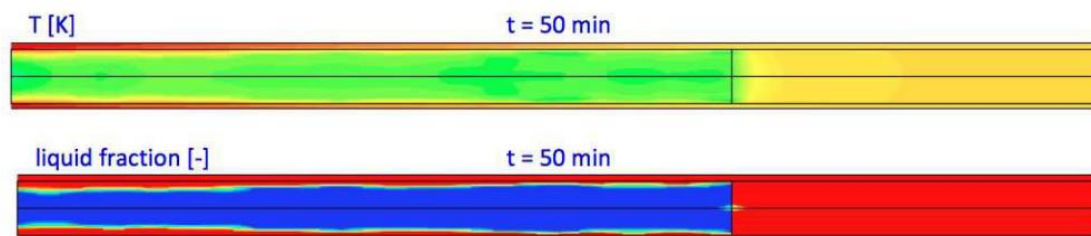


Fig. 5.26 Color map della temperatura e della frazione di liquido durante la salita di temperatura da 20 °C a 65 °C con tubo in alluminio.

Considerazioni simili si possono fare anche per le color maps simulate in fase di discesa della temperatura. Per completezza vengono riportate qui di seguito.



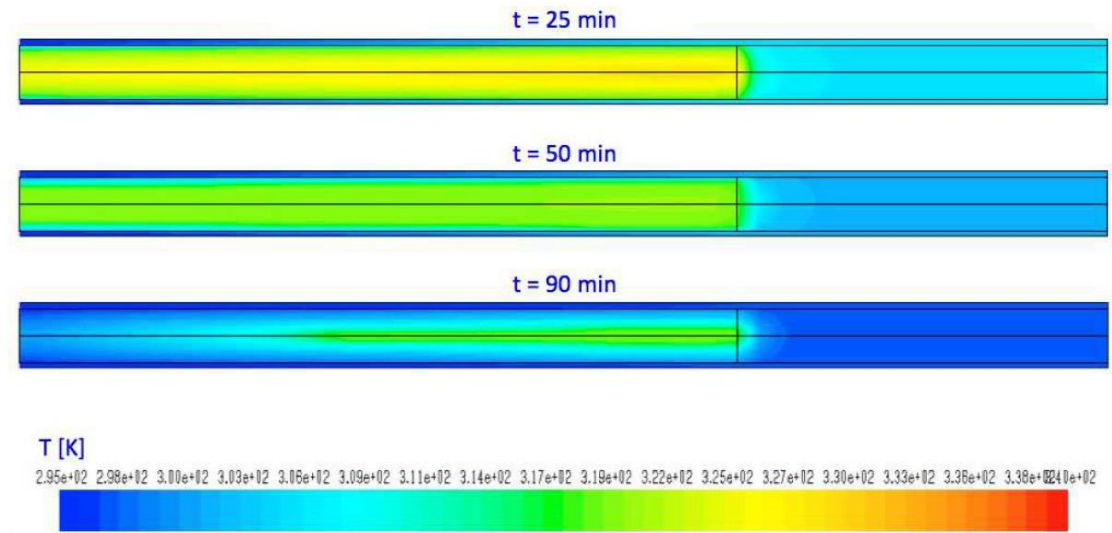


Fig. 5.27 Color map della temperatura durante la discesa.

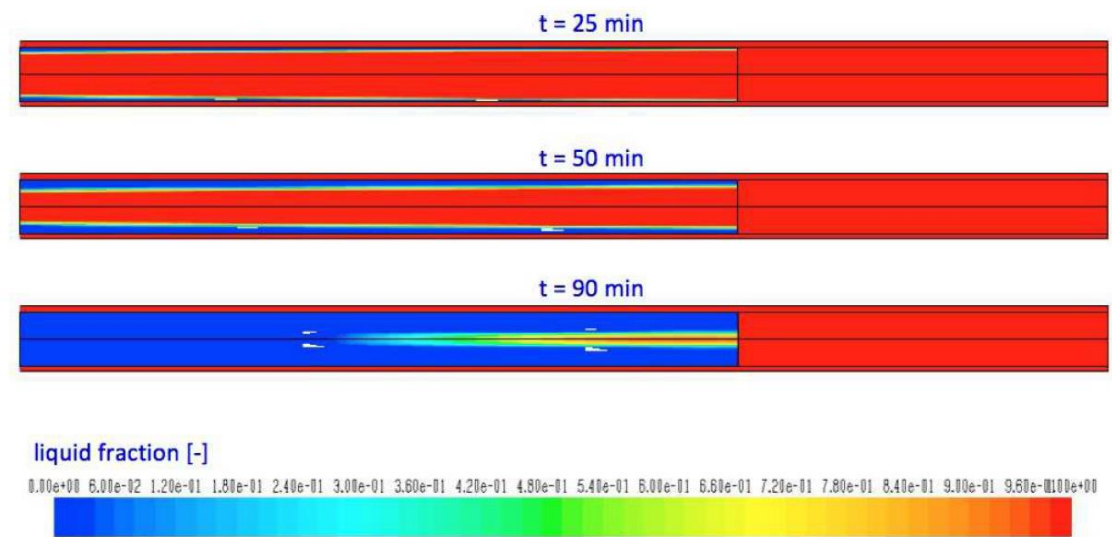


Fig. 5.28 Color map della frazione di liquido durante la discesa.

Dalle analisi effettuate si può dire che la simulazione sia abbastanza fedele al processo reale, con le discrepanze imputabili a imprecisioni dei dati derivanti dalle condizioni sperimentali non perfettamente misurabili. Per esempio, le candele di PCM S46 contengono inizialmente un volume di sale granulare che, dopo le prime fusioni, si compatta diminuendo l'altezza occupata; la solidificazione, però, non avviene sempre in modo uniforme in quanto provoca la formazione di vuoti d'aria nella massa solida e ciò comporta la diminuzione della conducibilità media rispetto al suo valore nominale. Un altro aspetto che non è stato preso in considerazione riguarda la temperatura massima operativa del materiale. Mentre per la paraffina non ci sono problemi in quanto la sua temperatura massima operativa è di circa  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , con il sale idrato possono venirsi a creare situazioni di degradazione del PCM in quanto la temperatura massima operativa risulta pari a  $56 \text{ }^\circ\text{C}$ , minore delle temperature normalmente raggiunte nelle prove sperimentali di questo tipo di impianti.

Verificato come il modello risulti accettabile, l'analisi ha messo in luce i parametri su cui è necessario lavorare. L'indicazione principale, rispetto alle esigenze di accumulo

termico nel serbatoio dell'impianto di solar cooling, è che, con le loro caratteristiche nominali, tutti i PCM valutati presentano una risposta molto lenta. Per rendere quindi il PCM conveniente anche nelle variazioni più brevi, emerge la necessità di aumentare la conducibilità del materiale ottenendo così una risposta più rapida.

#### 5.4.1.5 Analisi di sensibilità alle variazioni di materiali e condizioni

Per valutare quali siano i parametri più importanti per aumentare la rapidità di risposta del PCM si sono effettuate delle simulazioni variando la conducibilità del PCM, il materiale della parete della candela contenente il PCM e il salto di temperatura intorno al punto di fusione ( $\Delta T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$  invece che  $\Delta T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$  utilizzato in precedenza). Sono stati utilizzati gli stessi PCM utilizzati delle prove precedenti – A46 e S46 – ma con conducibilità aumentate:

- A46 con  $k = 1 \text{ W/mK}$ , che chiameremo A46+;
- S46 con  $k = 10 \text{ W/mK}$ , che chiameremo S46+.

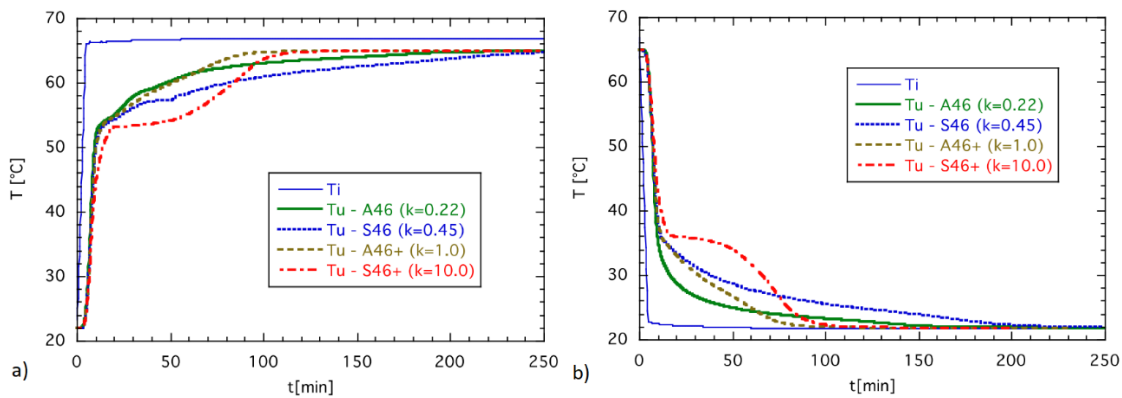


Fig. 5.29 Confronto delle temperature in uscita con PCM a diverse conducibilità: a) salita di temperatura, b) discesa di temperatura

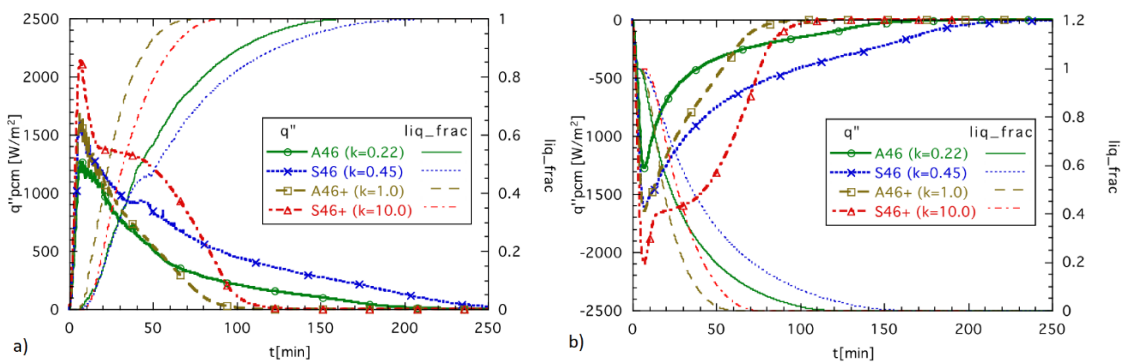


Fig. 5.30 Confronto del flusso termico e della frazione di liquido per PCM a diverse conducibilità: a) salita di temperatura, b) discesa di temperatura

In Fig. 5.29 vediamo l'effetto dell'aumento della conducibilità del PCM sulla temperatura in uscita. Riferendoci particolarmente alla Fig. 5.29a, notiamo come la diminuzione di temperatura dovuta all'incremento di conducibilità della paraffina A46 risulti molto modesta; per il sale S46, invece, l'effetto dell'aumento della conducibilità

da 0.45 W/mK a 10 W/mK risulta molto più evidente. Con S46+ il miglioramento della conducibilità comporta un assorbimento di calore maggiore già nel solido prima della fusione, comportando così, nello stesso istante, temperature più basse dell'acqua del caso con S46. L'abbassamento della curva della  $T_u$  parte già dai 40 °C e risulta più marcato dopo i 46 °C, quando raggiunge una differenza di 5.4 °C, per poi diminuire leggermente restando maggiore di 3 °C fino a 90 minuti. Raggiunto questo tempo, l'S46+ è completamente fuso mentre l'S46 originale continua ad assorbire calore per cui le temperature si invertono.

In Fig. 5.30 vengono confrontati i flussi termici specifici e la frazione di liquido qualora venissero apportati i miglioramenti alle conducibilità già citati. In Fig. 5.30a viene confermato quanto detto precedentemente ossia che, fino a  $t = 80$  minuti circa, l'aumento del flusso termico con il PCM S46+ risulta notevolmente migliorato, tendenza che poi si inverte essendo la frazione di liquido pari a 1 a circa 74 minuti. Anche la paraffina A46+ presenta un aumento del flusso; tuttavia l'aumento della conducibilità non garantisce un flusso maggiore di quello dell'S46 poiché, pur avendo ora conducibilità uguali, quest'ultimo risulta più denso e, quindi, con una capacità termica più alta che lo favorisce.

Considerazioni simili possono essere fatte anche durante il rilascio di calore da parte del PCM. Come si può vedere da Fig. 5.29b e Fig. 5.30b, il PCM S46+ sarebbe in grado di cedere all'acqua gran parte del calore di fusione in tempi minori di un'ora, rendendo molto più efficiente la funzione di accumulo di calore durante le variazioni dovute ad effetti meteorologici.

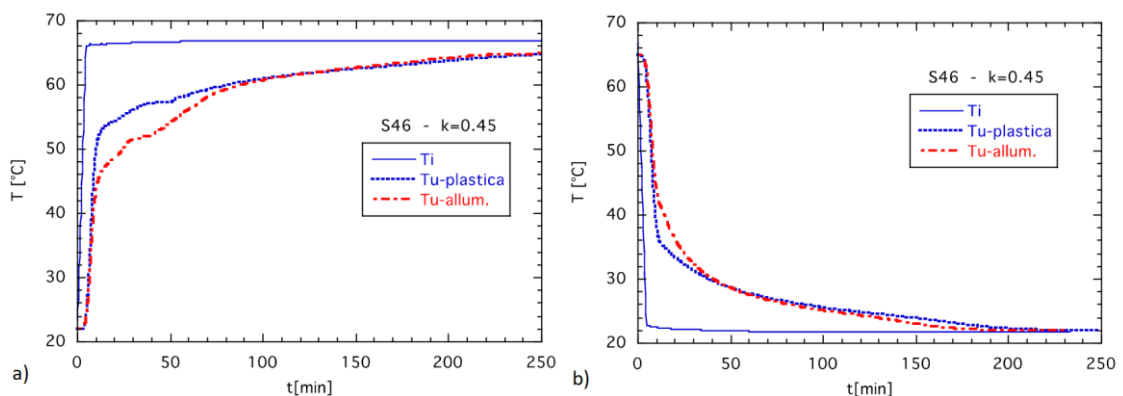


Fig. 5.31 Confronto delle temperature in uscita con materiali diversi per la candela di PCM: a) salita di temperatura, b) discesa di temperatura

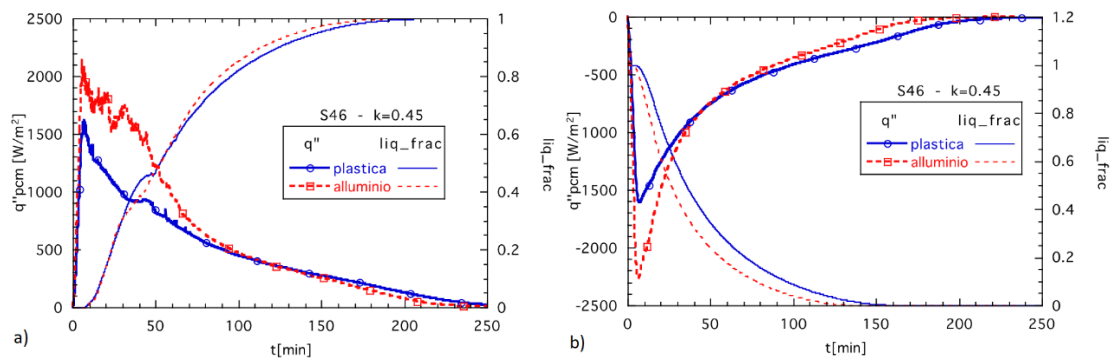


Fig. 5.32 Confronto del flusso termico e della frazione di liquido per PCM con materiali diversi per la candela di PCM: a) salita di temperatura, b) discesa di temperatura

Anche l'utilizzo di materiali alternativi alla plastica per il contenimento del PCM si presenta come un parametro importante da tenere in conto. Come si può notare da Fig. 5.31 e Fig. 5.32, l'utilizzo di alluminio al posto della plastica porta ad un miglioramento sensibile dello scambio termico, soprattutto nella fase di salita della temperatura, paragonabile a quello ottenuto nel miglioramento della conducibilità con l'S46+.

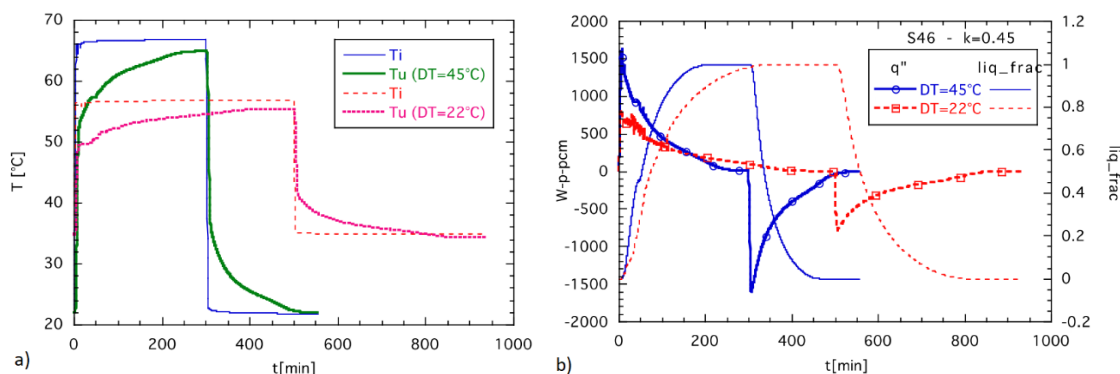


Fig. 5.33 Confronti con  $\Delta T = 22$  °C nell'intorno della temperatura di fusione (da 35 a 57 °C): a) effetti sulla  $T_u$ , b) effetti sul flusso termico e sulla frazione di liquido.

Interessante è il caso di studio con un salto di temperatura molto più contenuto ma pur sempre nell'intorno della temperatura di fusione del PCM. In Fig. 5.33 vengono mostrati gli effetti di un  $\Delta T$  pari a 22 °C – precedentemente valeva 45 °C – sulla temperatura in uscita, sul flusso termico specifico e sulla frazione di liquido. Possiamo notare come esso comporti un allungamento del tempo necessario alla fusione dell'intero PCM e complessivamente un flusso termico minore nei primi 150 minuti.

#### 5.4.2 Sperimentazione con l'impianto mini-PCM

Il PCM S46 utilizzato, essendo un sale idrato, ha grossi limiti di utilizzo poiché non può essere maneggiato in quanto irritante e può degradarsi facilmente se si supera una certa temperatura massima operativa – in questo caso molto limitata in quanto pari a 56 °C – e se esposto all'aria in quanto si disidrata.

Per la sperimentazione seguente è quindi stata fatta la scelta di utilizzare la paraffina A46, la quale ha proprietà termiche certo inferiori ma sicuramente si presenta più versatile. L'impianto mini-PCM, utilizzato per la valutazione degli effetti sull'assorbimento dell'energia dall'aumento della conducibilità termica globale, è formato da un provino al cui interno è presente una matrice solida di carburo di silicio (SiC) in cui è stato poi inglobato il PCM. Il provino ha le seguenti caratteristiche:

Base b [m <sup>2</sup> ]	Altezza h [m]	Volume V [m <sup>3</sup> ]	Massa m [Kg]	Densità $\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	Grado di vuoto $\phi$
0.00162	0.0255	$4.131 \cdot 10^{-5}$	0.0147	355	0.889

Tab. 5.3 Proprietà del provino con schiuma di SiC.

Nella tabella che segue, invece, vengono riportate le proprietà nominali del SiC, dell'A46 e della schiuma riempita con A46. Le proprietà relative a quest'ultima configurazione sono state calcolate tramite una media pesata con il grado di vuoto del materiale.

Materiali	Densità $\rho$ [Kg/m <sup>3</sup> ]	Conducibilità k [W/mK]	Calore specifico $c_p$ [J/kgK]	Calore latente [kJ/kg]
SiC	3210	370	1100	-
A46	910	0,22	2220	155
SiC+A46	1164	41	2096	138

Tab. 5.4 Proprietà dei materiali usati.

Il provino contenente PCM viene disposto in un piccolo contenitore di PVC e avvolto, quando è allo stato solido, in un foglio di un materiale di contenimento a base di polietilene e alluminio. Successivamente viene poggiato sulla lastra scaldante con la faccia aperta della scatola di PVC rivolta verso il basso. Tra il provino e il riscaldatore, quindi, è presente solo il foglio del materiale di contenimento e una lastrina di rame. Un piccolo schema del dispositivo mini-PCM è raffigurato in Fig. 5.34.

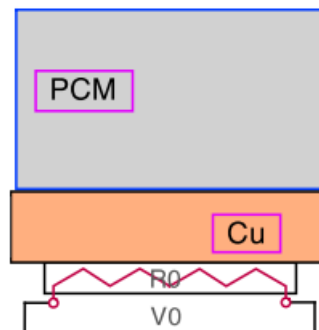


Fig. 5.34 Schema del dispositivo mini-PCM.

Per i test con la schiuma di SiC contenuta nel blocchetto assieme al PCM, si è provveduto a fondere completamente il PCM e a colarlo all'interno del provino in cui era stata già inserita la schiuma. In Fig. 5.35 possiamo vedere il provino durante la fase di preparazione del test.

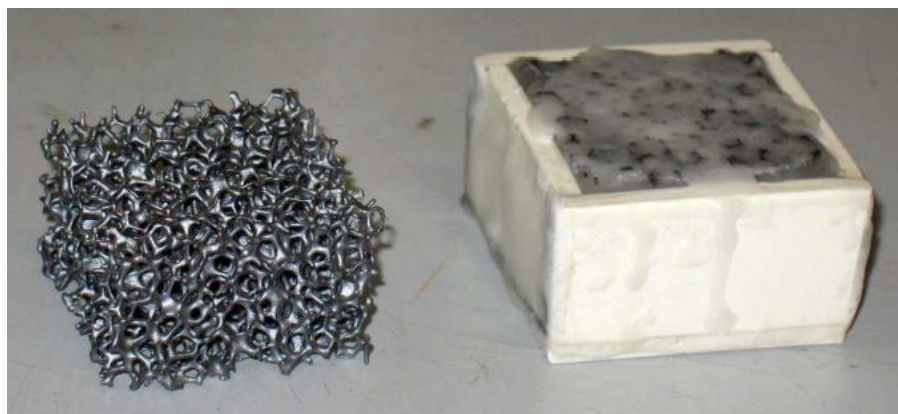


Fig. 5.35 A sinistra il blocchetto di schiuma di SiC, a destra il provino con SiC e PCM A46 durante la fase di preparazione.

Le misure di conducibilità sul materiale composito SiC+A46 sono state effettuate con un misuratore di conducibilità di tipo “Transient Plane Source” ed ha dato come risultati i valori riportati in Tab. 5.5, dove Eff è l’effusività e viene definita come

$$Eff = \sqrt{k\rho c_p} \quad [Ws^{1/2}/m^2K]$$

Materiale	k [W/mK]	Eff [Ws <sup>1/2</sup> /m <sup>2</sup> K]	T [°C]
PCM A46 solido	0.238	741	25
PCM A46 liquido	0.155	480	50
PCM A46 solido + schiuma SiC	0.293	896	25

Tab. 5.5 Misure di conducibilità sul provino.

Si è valutata la potenza dispersa interrompendo l’alimentazione del riscaldatore e acquisendo la fase di discesa della temperatura, ossia la fase di raffreddamento del blocco di rame. Si sono raccolti i risultati da tre prove così effettuate in modo tale da poter ricavare il polinomio in grado di descrivere la potenza dispersa in funzione del  $\Delta T = T - T_a$ , dove  $T_a$  è la temperatura ambiente. I risultati sono schematizzati dal grafico in Fig. 5.36.

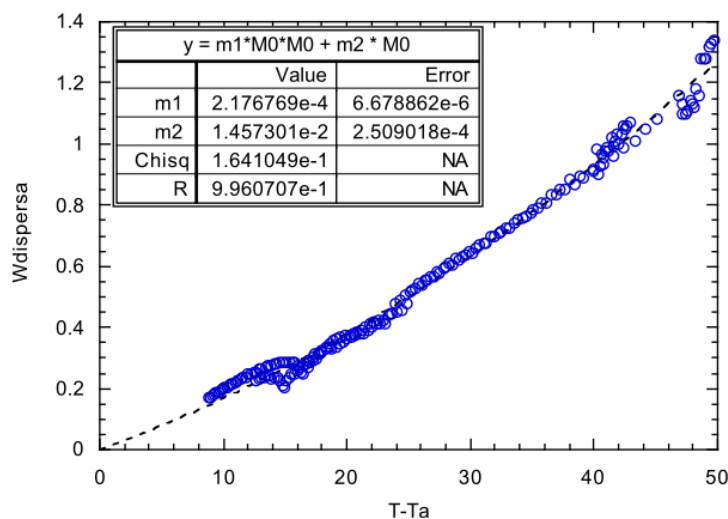


Fig. 5.36 Potenza dispersa in funzione di  $T - T_a$ .

Dall’interpolazione dei risultati si è ottenuto il seguente polinomio per la valutazione della potenza dispersa

$$W_{disp} = 2.177 \cdot 10^{-4} (T - T_a)^2 + 1.457 \cdot 10^{-2} (T - T_a)$$

#### 5.4.2.1 Risultati sperimentali dell’impianto mini-PCM

In Fig. 5.37 viene mostrato il grafico relativo al confronto tra la temperatura misurata all’interfaccia rame-PCM nel caso con solo PCM e nel caso con schiuma conduttiva, imponendo un flusso termico di  $1200 \text{ W/m}^2$ . Nel caso con solo PCM si può notare come la temperatura cresca risentendo poco del punto d’inizio fusione. Nel caso con schiuma di SiC, invece, si verifica un abbassamento della curva già a partire dai  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ , questo

cambiamento di pendenza aumenta avvicinandosi al punto di fusione per poi manifestarsi in un appiattimento della temperatura in corrispondenza di circa 55 °C.

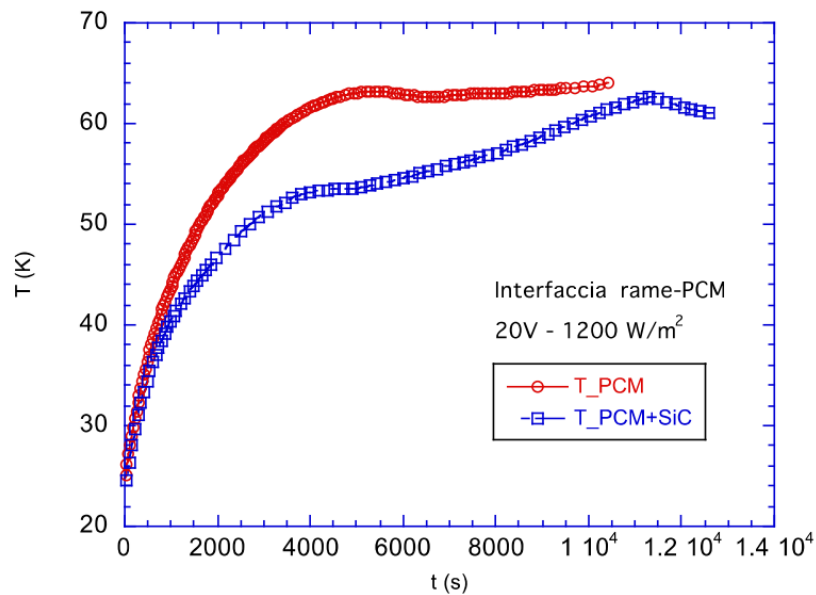


Fig. 5.37 Temperatura all'interfaccia rame-PCM. Flusso di 1200 W/m<sup>2</sup>.

In Fig. 5.38, invece, viene mostrato l'andamento della temperatura nella parte superiore del provino. Essa sembra aumentare di più nel caso di solo PCM piuttosto che nel caso con l'aggiunta della schiuma. Questo è un comportamento anomalo che si può spiegare considerando che nel caso di solo PCM, quando la quantità di liquido diventa interessante, questo può muoversi anche aiutato dal peso della parte solida che tende a scendere essendo di densità maggiore. Ciò provoca un trasporto di calore aggiuntivo verso la zona alta che non può verificarsi con l'aggiunta della schiuma che impedisce questo tipo di moti all'interno della massa di PCM.

Considerando questo aspetto trascureremo il confronto delle temperature superiori nell'analisi dei dati sperimentali ricordando, però, che questo fenomeno si verifica in qualsiasi caso in cui il PCM solido sia libero di muoversi per gravità nel contenitore.

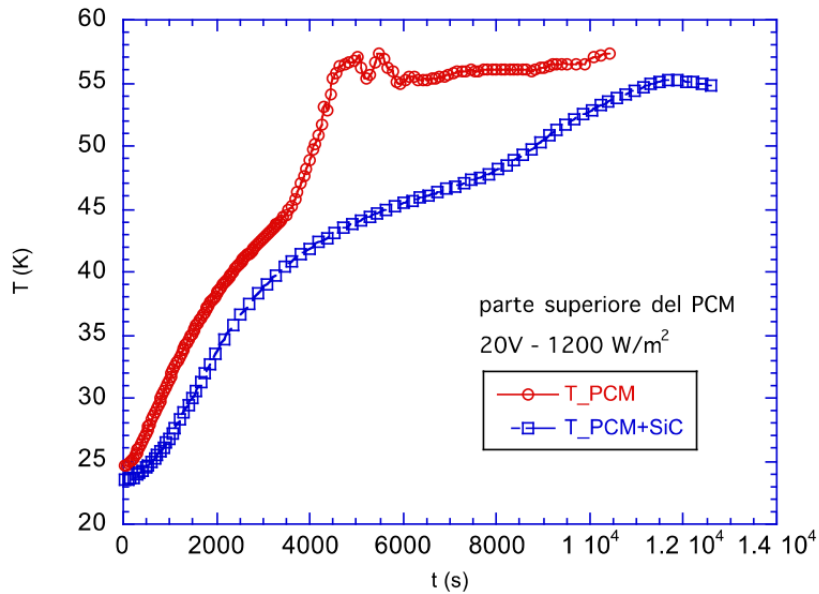


Fig. 5.38 Temperatura del PCM della parte superiore del provino. Flusso di 1200 W/m<sup>2</sup>.

Per confrontare le prestazioni del PCM con quelle del serbatoio con sola acqua, si è calcolata la potenza che sarebbe assorbita da un volume equivalente di acqua a parità di potenza fornita.

La potenza fornita alla base del rame, pari a quella totale meno quella dispersa, genera l'aumento della temperatura sia del rame che del provino di PCM e la sua fusione eventuale

$$W_T = W_{tot} - W_{disp} = \left( M c_p \frac{dT}{dt} \right)_{Cu} + W_{PCM}$$

Se al posto del PCM poniamo lo stesso volume di acqua, essa seguirebbe la temperatura del rame assorbendo una potenza pari a

$$W_w = \left( M c_p \frac{dT}{dt} \right)_w$$

Sostituendo e ricavando la potenza assorbita dall'acqua in funzione di quella trasferita al provino troveremo

$$W_w = \frac{(\rho V c_p)_w W_T}{(\rho V c_p)_{Cu} + (\rho V c_p)_w}$$

Così, a parità di potenza fornita, sono state confrontate la potenza assorbita dal PCM, nei casi fosse provvisto o meno della schiuma di SiC, con la potenza assorbita dall'acqua. Come viene mostrato in Fig. 5.39a, il PCM inizialmente assorbe meno potenza dell'acqua in quanto la potenza genera soprattutto l'aumento della temperatura del rame. Raggiunti i 1700 s (28 minuti), però, la potenza fornita al PCM supera quella che sarebbe assorbita dall'acqua. Poi la potenza assorbita dal PCM tende alla potenza totale poiché viene regolata la potenza fornita per mantenere la temperatura costante a 60 °C. In Fig. 5.39b viene mostrato l'andamento della potenza assorbita dal composito



SiC+A46. La differenza sostanziale rispetto al caso precedente si manifesta nel più rapido aumento della potenza assorbita dal composito e nel superamento della potenza assorbita dall'acqua già prima dei 1000 s (16 minuti).

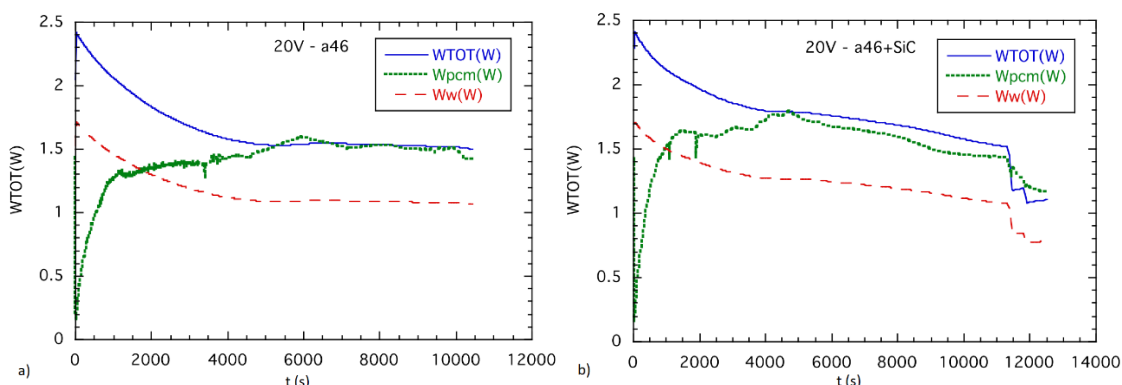


Fig. 5.39 Potenze scambiate con a) solo PCM e con b) PCM+SiC. Flusso termico di  $1200 \text{ W/m}^2$ .

Sono state confrontate anche le energie assorbite, ottenute come l'integrale delle potenze calcolate nelle equazioni precedenti.

L'energia assorbita dal PCM rimane minore rispetto a quella assorbita dall'acqua fino al raggiungimento dei 5000 s circa (83 minuti) per poi superarla. Nel caso del composito PCM+SiC aumenta la capacità di assorbimento e l'energia assorbita dall'acqua viene superata già per  $t = 3300 \text{ s}$  (55 minuti).

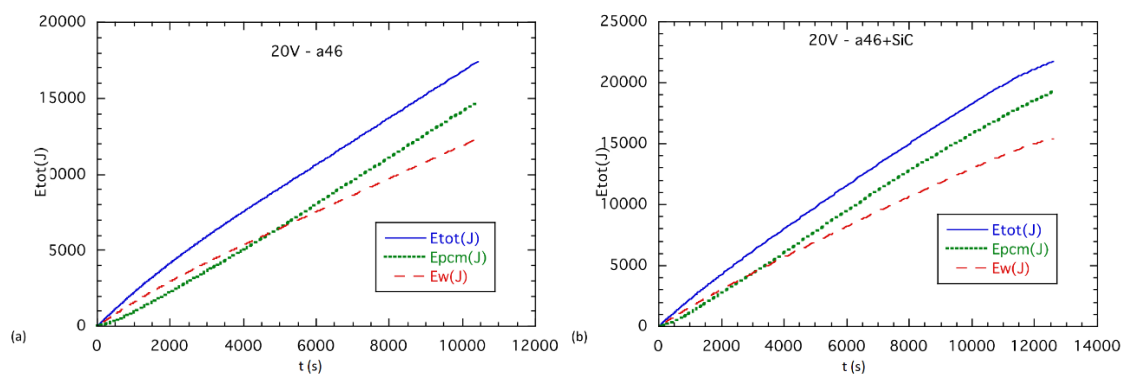


Fig. 5.40 Energie assorbite a) dal PCM, b) composito SiC+PCM. Flusso termico di  $1200 \text{ W/m}^2$ .

Sono state effettuate le stesse prove sperimentali imponendo un maggior flusso termico, pari a  $2726 \text{ W/m}^2$ , e si è ottenuto il grafico in Fig. 5.41 per le temperature all'interfaccia rame-PCM.

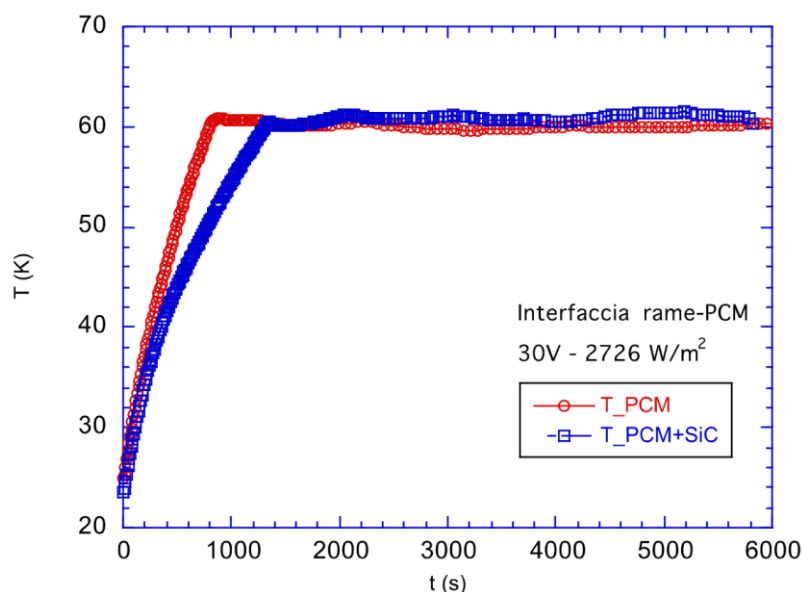


Fig. 5.41 Temperatura all'interfaccia rame-PCM. Flusso di 2726 W/m<sup>2</sup>.

Quando viene raggiunta la temperatura massima pari a 60 °C, la quantità di PCM fuso è minore e anche il cambiamento di pendenza della curva in corrispondenza dei 46 °C risulta meno visibile. Tuttavia, anche in questo caso, con il composito SiC+A46 si limita la temperatura all'interfaccia portando ad un maggior assorbimento di potenza da parte del PCM.

Il confronto della potenza scambiata con quella assorbita dalla sola acqua viene mostrato in Fig. 5.42. Si verifica che con schiuma in carburo di silicio aumenta più velocemente la potenza assorbita dal PCM, supera quella assorbita dall'acqua dopo 600 s (10 minuti). Senza schiuma, il PCM superava la potenza assorbita dall'acqua dopo 800 s (13 minuti).

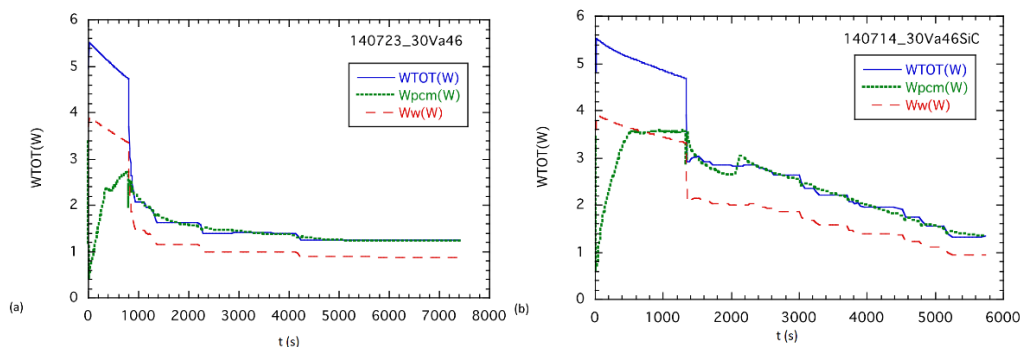


Fig. 5.42 Potenze scambiate con a) solo PCM e con b) PCM+SiC. Flusso termico di 2726 W/m<sup>2</sup>.

L'ultimo confronto, relativo a Fig. 5.43, riguarda le energie assorbite con flusso termico pari a 2726 W/m<sup>2</sup>. Si può notare come, ancora una volta, il PCM diventi conveniente in un tempo molto più breve nel caso in cui sia combinato alla schiuma SiC.

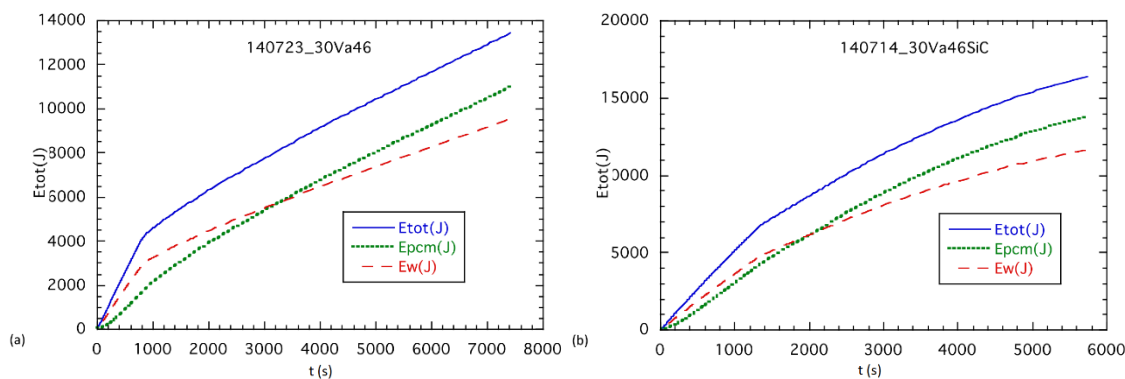


Fig. 5.43 Energie assorbite a) dal PCM, b) composito SiC+PCM. Flusso termico di 2726 W/m<sup>2</sup>.

#### 5.4.2.2 Confronto tra l'utilizzo di schiume conduttive differenti

L'utilizzo della schiuma conduttiva porta evidenti miglioramenti nella conduzione termica verso l'interno comportando un riscaldamento/raffreddamento del materiale in maniera più omogenea. Le caratteristiche delle schiume solide conduttive confrontate in seguito sono riportate in Tab. 5.6.

Nome	materiale	$\rho$ kg/m <sup>3</sup>	cp kJ/kg	k W/m K	PPI	D-pori mm	$\rho_{\text{foam}}$ kg/m <sup>3</sup>	grado di vuoto	spessore mm
SiC-10	Carburo di Silicio	2980	<b>670</b>	<b>200</b>	10	1.5	355	88.1%	25
Cu-10	Rame	8920	<b>385</b>	<b>391</b>	12	1.3	488	94.5%	10
Cu-50	Rame	8920	<b>385</b>	<b>391</b>	50	0.4	502	94.4%	2.5

Tab. 5.6 Caratteristiche delle schiume solide conduttive.<sup>30</sup>

Per procedere ad un confronto sul tipo di schiuma utilizzata con il PCM riportiamo nella tabella seguente le proprietà fisiche nominali.

materiale	fraz. di solido	k [W/mK]	$\rho$ [kg/mc]	cp [J/kg-K]	$\lambda$ [kJ/kg]
A46	0	0.22	910	2220	155
A46+SiC-10	0.119	8.14	1156	2035	137
A46+Cu-10	0.055	7.35	1354	2118	146
A46+Cu-50	0.056	7.55	1361	2116	146

Tab. 5.7 Proprietà fisiche nominali dei materiali usati.

Il confronto delle temperature mostra come l'utilizzo delle schiume comporti sempre un miglioramento della conduzione termica verso l'interno rispetto al caso con solo PCM. La maggior potenza assorbita dal blocco comporta una crescita più lenta della temperatura del riscaldatore, mentre le temperature del centro e della sommità del provino salgono più velocemente. Le due schiume di rame causano un aumento della conduzione rispetto a quella in carburo di silicio, nonostante la frazione di solido sia minore, come minore sarebbe la conducibilità teorica riportata in Tab. 5.7. Tra le due schiume di rame, invece, il comportamento migliore è dato da quella avente pori più grandi, ossia Cu-10.

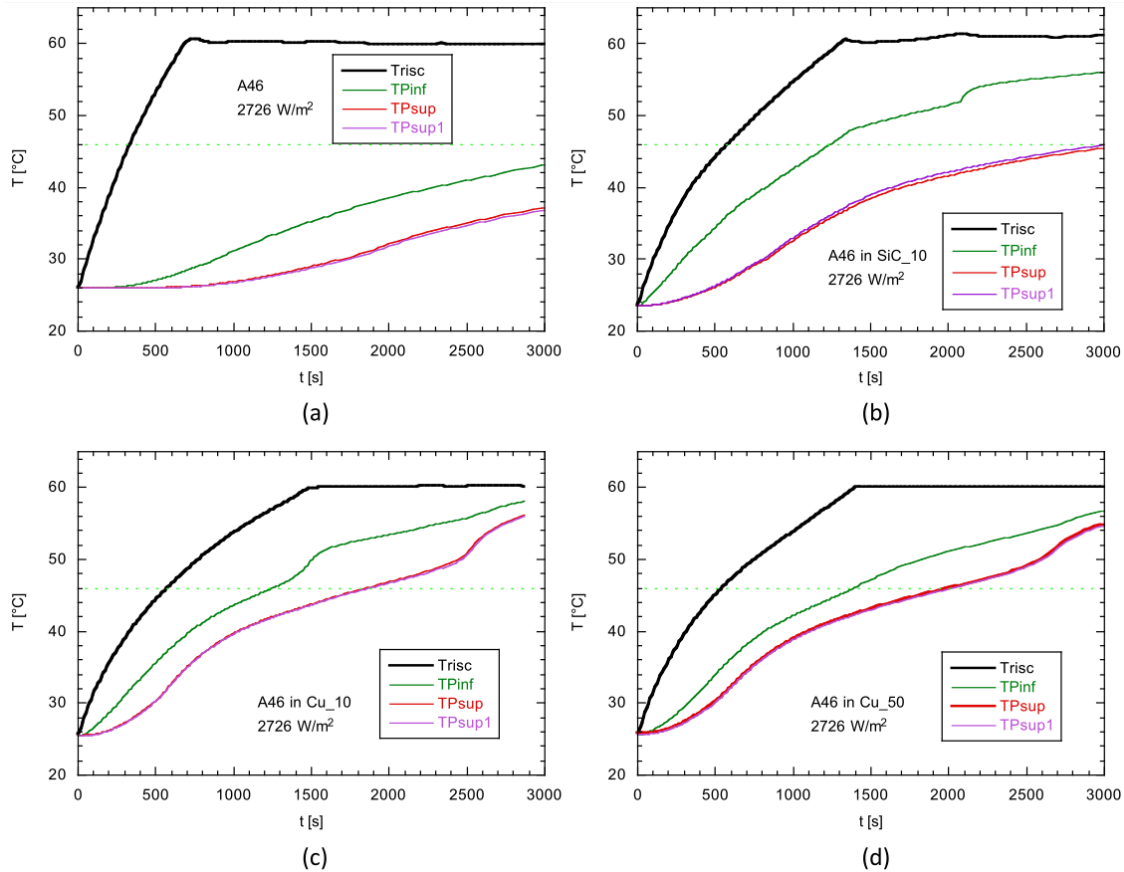
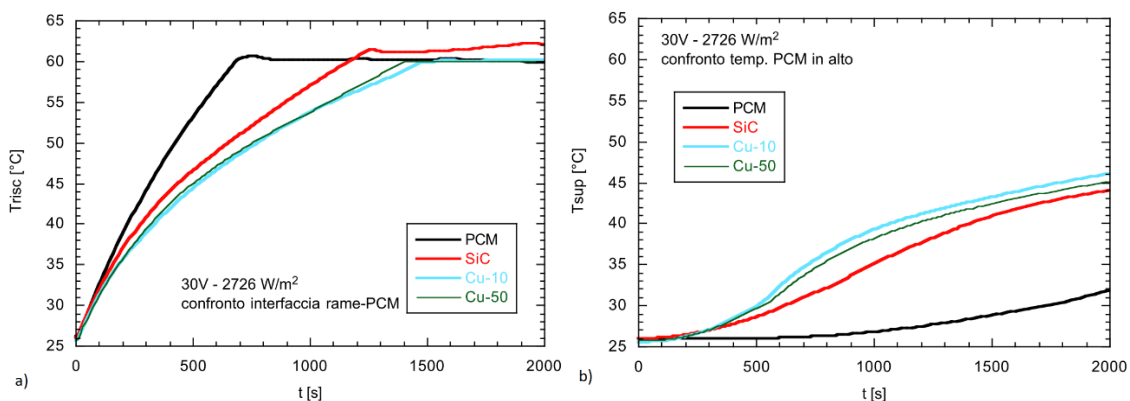


Fig. 5.44 Andamenti delle temperature nei blocchetti di PCM+Schiuma conduttiva: a) solo PCM, b) PCM+SiC, c) PCM+Cu-10, d) PCM+Cu-50.

In Fig. 5.45 risultano ancora più evidenti gli effetti sulla temperatura del riscaldatore a causa del maggior flusso assorbito con l'uso di schiume. Superata la temperatura di fusione l'effetto si fa ancora più eclatante con l'abbassamento della pendenza della curva. Le temperature sulla sommità del provino subiscono anche loro gli effetti dovuti alla presenza del materiale conduttivo portandosi a valori più elevati. Qui si può notare più chiaramente come la schiuma più efficiente da questo punto di vista sia quella di rame a più grande porosità, ossia Cu-10.



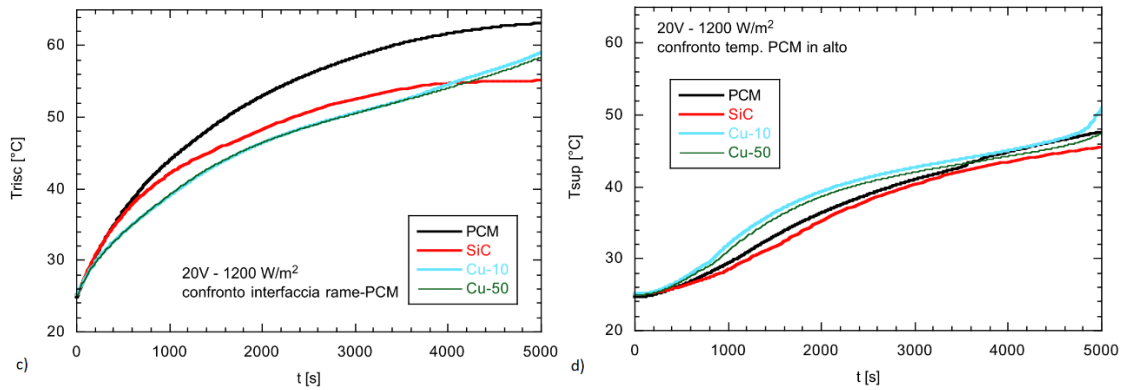


Fig. 5.45 Effetto delle schiume sulla temperatura del riscaldatore e della sommità del provino: a-b) Flusso di 2726  $W/m^2$ ; c-d) Flusso di 1200  $W/m^2$ .

In Fig. 5.46 vengono riportati i confronti tra le potenze assorbite dal PCM nei vari casi con quella assorbita da un eguale volume di acqua. Mentre gli effetti dell'introduzione del SiC sulla potenza assorbita erano già stati studiati precedentemente, ora possiamo notare che con l'uso di schiume di rame non abbiamo effetti migliorativi da questo punto di vista. Mentre la potenza assorbita nel caso dell'uso di schiuma a base di SiC superava quella assorbita dall'acqua già poco prima di  $t = 1000$  s (16 minuti), con l'uso di rame questo avviene intorno a circa  $t = 1100$  s (18 minuti).

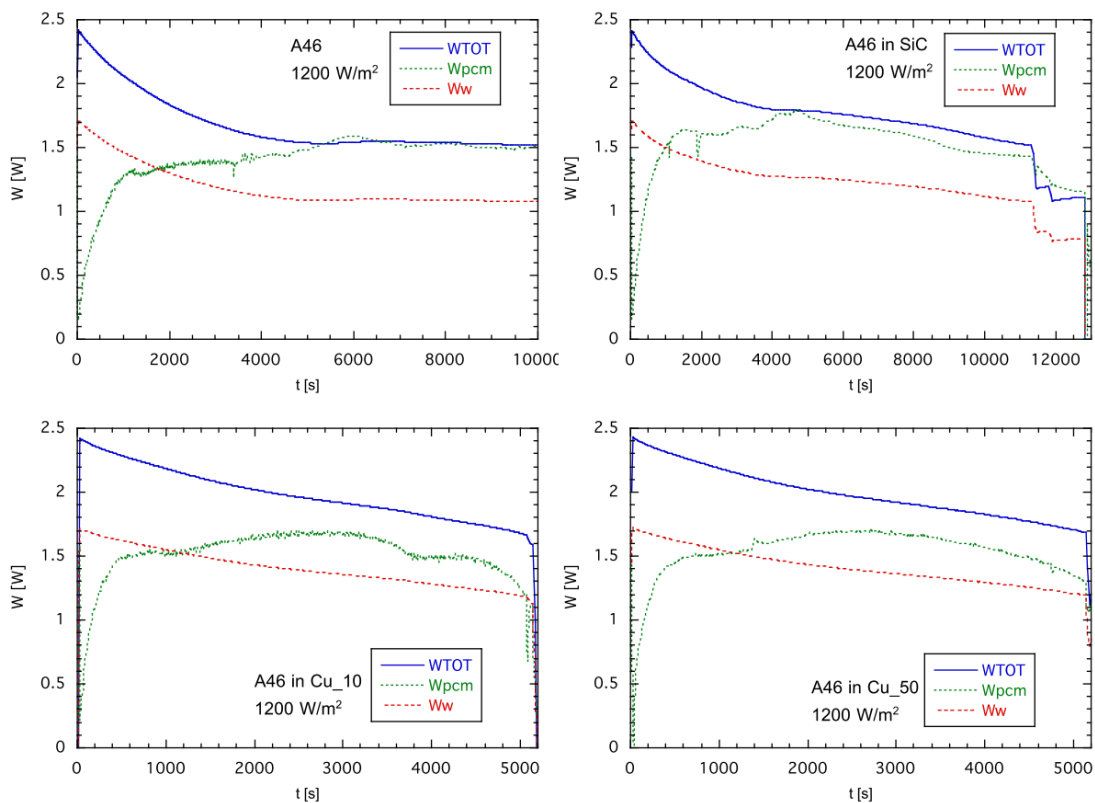


Fig. 5.46 Potenze scambiate nel caso di solo PCM, con PCM+SiC, con PCM+Cu-10 e con PCM+Cu-50. Flusso termico di 1200  $W/m^2$ .

Il confronto tra le energie assorbite, invece, viene mostrato in Fig. 5.47.

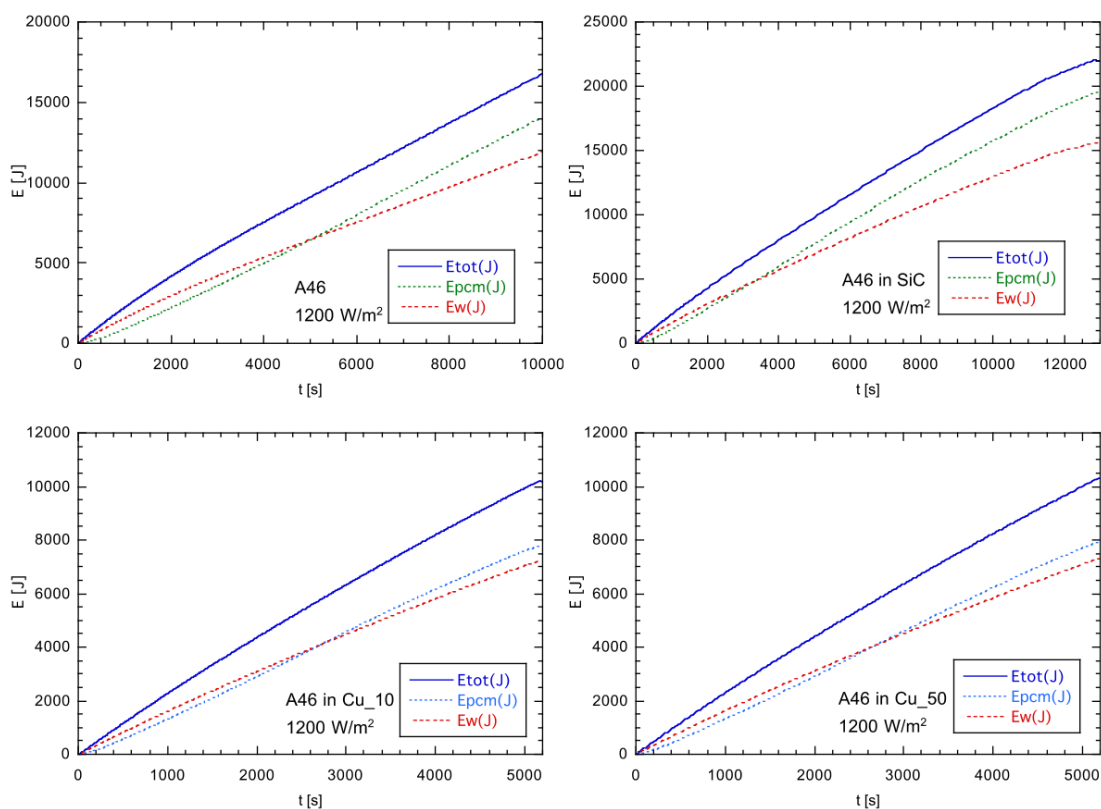


Fig. 5.47 Energie assorbite nel caso di solo PCM, con PCM+SiC, con PCM+Cu-10 e con PCM+Cu-50. Flusso termico di 1200 W/m<sup>2</sup>.

Con la schiuma di SiC l'energia accumulata dal PCM riesce a superare quella accumulata dall'acqua al raggiungimento di  $t = 3300$  s (55 minuti). Con l'uso di schiume a base di rame, invece, questo superamento si ha già a  $t = 2700$  s (45 minuti) indipendentemente dalla dimensione dei pori. Quindi le schiume di rame rendono conveniente il PCM per l'accumulo di energia termica quando i tempi caratteristici sono dell'ordine dell'ora nonostante la frazione di solido sia solo metà di quella del SiC.

Un riassunto dei confronti delle potenze e delle energie assorbite riguardanti l'utilizzo di schiume conduttive differenti è riportato in Fig. 5.48. Risulta evidente il notevole miglioramento ottenuto specialmente nella prima fase del transitorio termico, ossia quando la variazione di temperatura avviene per tempi dell'ordine delle decine di minuti, variazioni tipiche dell'irraggiamento solare per il quale l'accumulo termico può portare ad aumenti consistenti del rendimento.

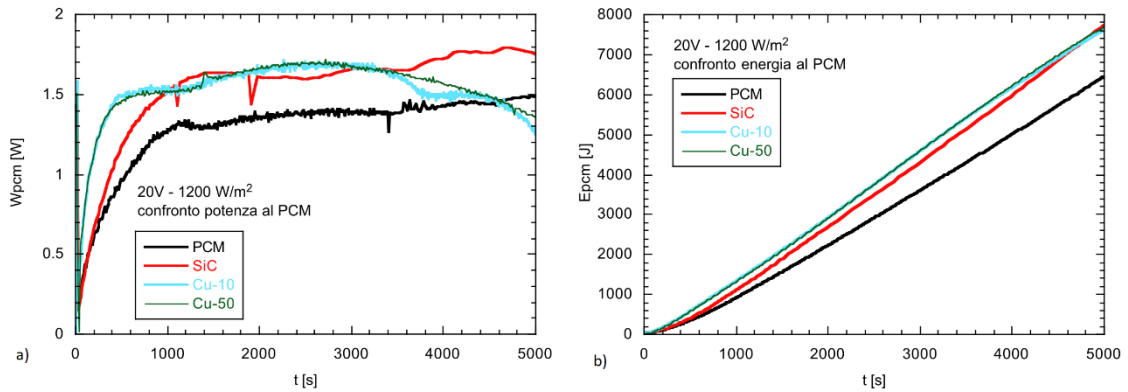


Fig. 5.48 Confronto tra le potenze (a) e le energie (b) assorbite dal PCM nei vari casi. Flusso termico di 1200 W/m<sup>2</sup>.

Considerazioni del tutto simili possono essere fatte anche con transistori veloci e quindi con flussi termici maggiori.

#### 5.4.2.3 Simulazioni 2D con Fluent e confronto con i dati sperimentali

Si sono effettuate delle simulazioni in Fluent realizzando un modello 2D del dispositivo mini-PCM considerando la schiuma conduttiva come omogenea nello spazio e dotata delle stesse proprietà fisiche misurate nelle prove sperimentali.

Dalle simulazioni che riguardavano la temperatura all'interfaccia rame-PCM si sono costruiti i grafici di Fig. 5.44.

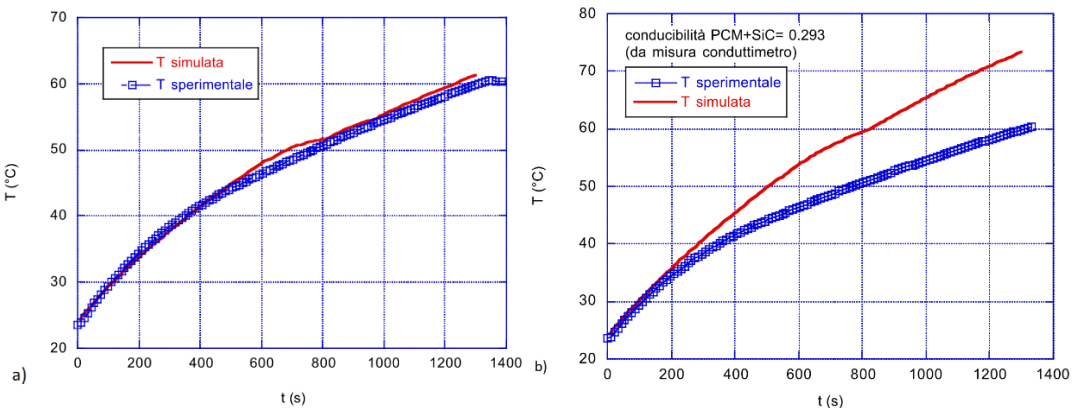


Fig. 5.44 Confronto delle simulazioni con le prove sperimentali: a) solo PCM, b) SiC+PCM.

La quasi perfetta coerenza delle due curve nel caso di solo PCM non si ripete nel caso con la schiuma conduttiva. Ciò è stato causato dall'aver sottostimato il valore della conducibilità imponendone il valore pesato secondo il grado di vuoto pari a 0.293 W/mK. Sono quindi state effettuate altre simulazioni andando ad incrementare il valore della conducibilità. Con  $k = 1$  W/mK si è ottenuto un risultato coerente con la prova sperimentale, ciò viene mostrato in Fig. 5.45.

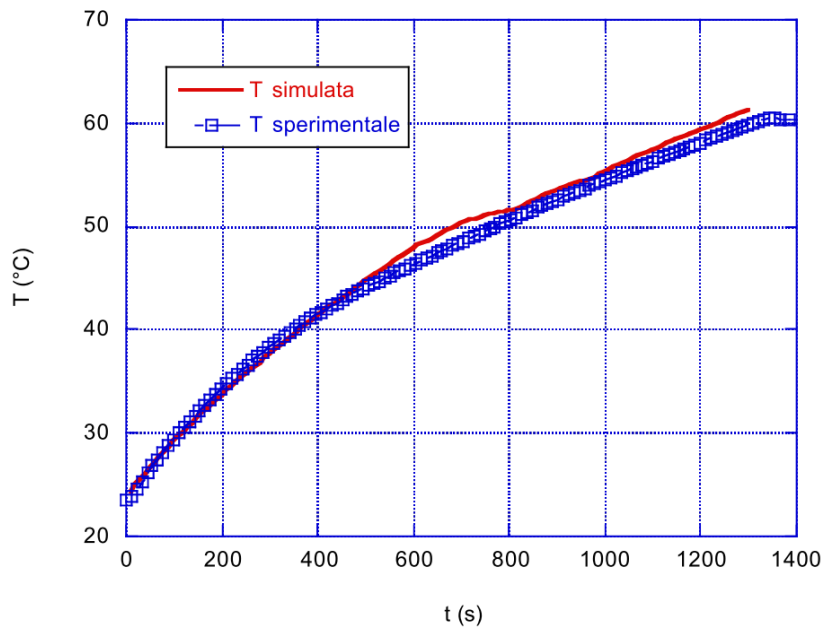


Fig. 5.45 Confronto delle simulazioni con le prove sperimentali nel caso con SiC+PCM. Flusso termico di 2726 W/m<sup>2</sup>. Conducibilità 1 W/mK.

Grazie a questa controprova si può concludere che l'aumento della conducibilità dovuto all'inclusione della schiuma conduttiva in carburo di silicio risulta pari a circa 5 volte il valore originario del PCM, passando da 0.22 a 1 W/mK.

I metodi di misurazione "transient plane" non sono dunque affidabili per la misura di conducibilità di questo tipo di materiali a causa delle disuniformità macroscopiche della struttura e del comportamento non costante del PCM.

Dalle mappe della frazione di liquido e di temperatura presentate in Fig. 5.46 e Fig. 5.47 si può vedere come, nei primi istanti, la temperatura cresca maggiormente negli strati più vicini all'interfaccia rame-PCM nel caso di solo PCM, mentre con la schiuma conduttiva la temperatura si mantenga più bassa ma anche più uniforme in tutto il provino grazie alla più elevata conducibilità. Tuttavia, i vantaggi legati all'uso della schiuma si presentano più chiari quando la temperatura sale e la zona di fusione aumenta più rapidamente.



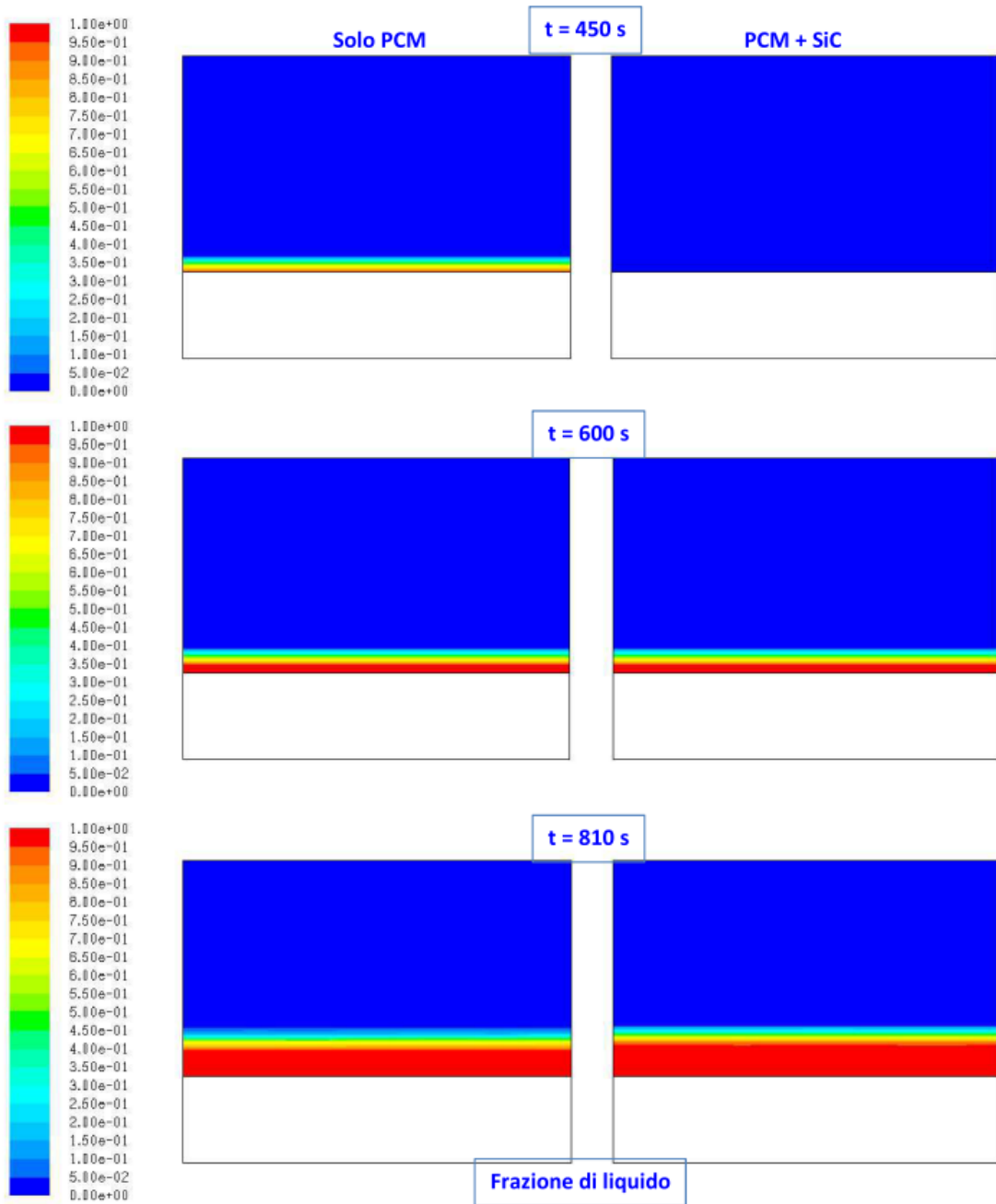


Fig. 5.46 Mappa della frazione di liquido nel provino.

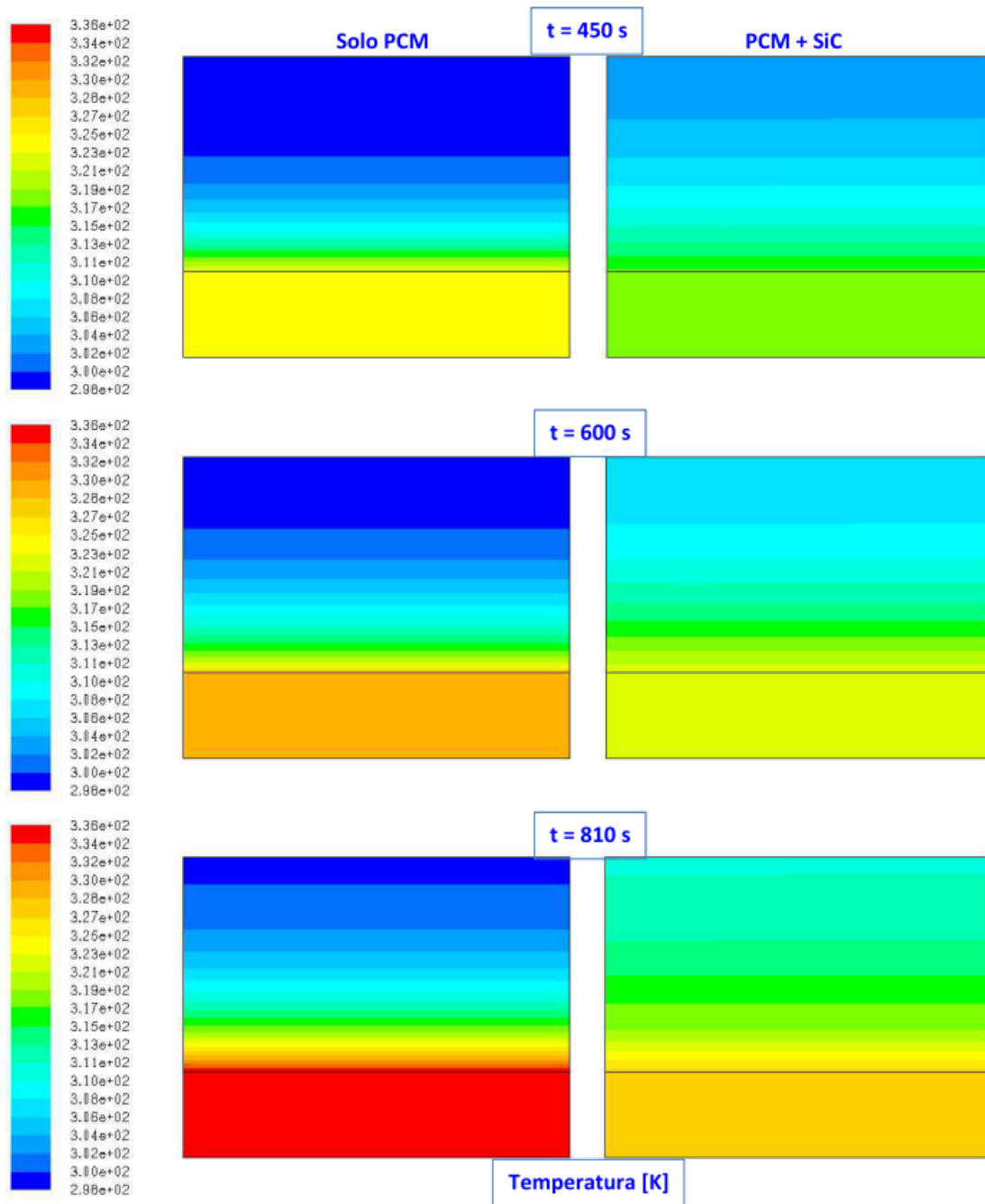


Fig. 5.47 Mappa della temperatura nel provino.

#### 5.4.2.4 Simulazioni 3D per lo studio della schiuma conduttiva e confronto con i dati sperimentali

È stato costruito un modello 3D della struttura PCM + schiuma conduttiva per studiarne in maniera più approfondita la propagazione del calore. Si è scelto di simulare un parallelepipedo di altezza 2.5 cm, pari a quella del provino, ma di base quadrata 0.8x0.8 cm in quanto la conduzione termica si propagherà in ugual modo, prevalentemente lungo la coordinata z, per la restante superficie della base.

La schiuma è stata modellizzata come una matrice di cubi di lato pari alla dimensione media delle bolle in modo tale da ottenere il grado di vuoto reale pari all'88.1%. In Fig. 5.48 viene presentato quanto detto finora.

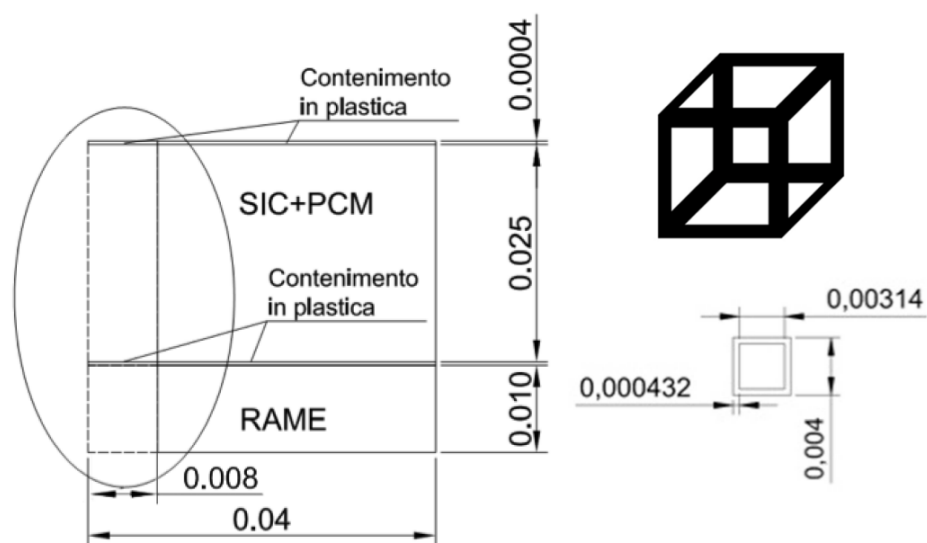


Fig. 5.48 A sinistra: porzione del provino simulata. A destra: struttura elementare di una bolla della schiuma.

La geometria finale risulta così un parallelepipedo di 0.008x0.008x0.025 m in cui l'altezza z è divisa in 6 celle, mentre la base è divisa in 4 celle.

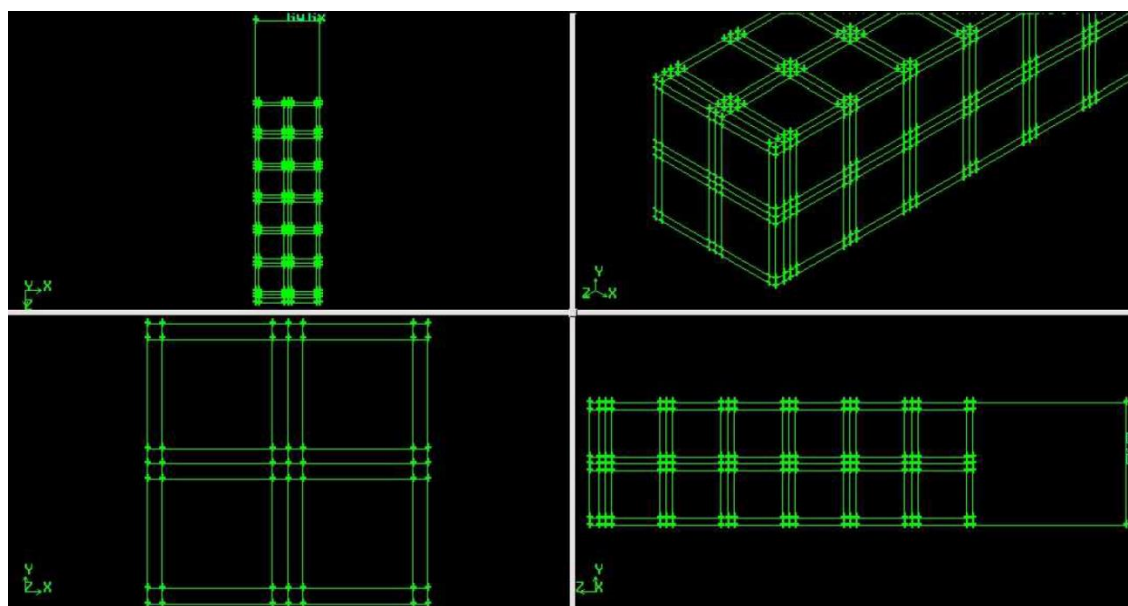


Fig. 5.49 Nodalizzazione del volume dell'elemento di provino preso in esame.

In Fig. 5.51 sono evidenziati con colori diversi i diversi materiali costituenti il provino: in rosso la base del rame a cui viene applicato il flusso termico, in verde la struttura della schiuma in carburo di silicio e in bianco il PCM incluso all'interno della schiuma.

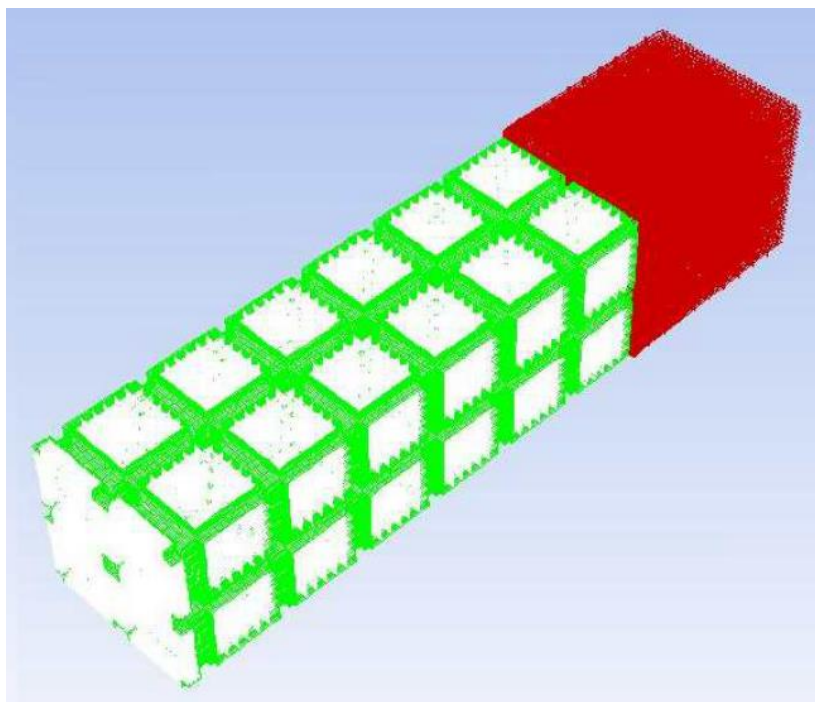


Fig. 5.50 Evidenziazione dei materiali costituenti il provino.

Utilizzando lo stesso flusso termico imposto nelle prove sperimentali si è dunque fatto un confronto tra i rispettivi risultati. In Fig. 5.51 si mostrano i confronti delle temperature raggiunte nella parte bassa e nella parte alta del provino nel caso non sia presente la schiuma ma soltanto PCM. Mentre la temperatura alla base nei due casi corrisponde, nella parte alta si nota chiaramente il discostamento tra i dati sperimentali e quelli simulati. Ciò è dovuto, come era già stato detto in precedenza, al movimento del PCM a causa della differenza di densità tra PCM appena fuso vicino al rame e PCM ancora solido sulla sommità del blocco. A causa di ciò i dati sperimentali evidenziano temperature più alte raggiunte anche nella zona alta del provino e paragonabili a quelle raggiunte nella parte in basso.

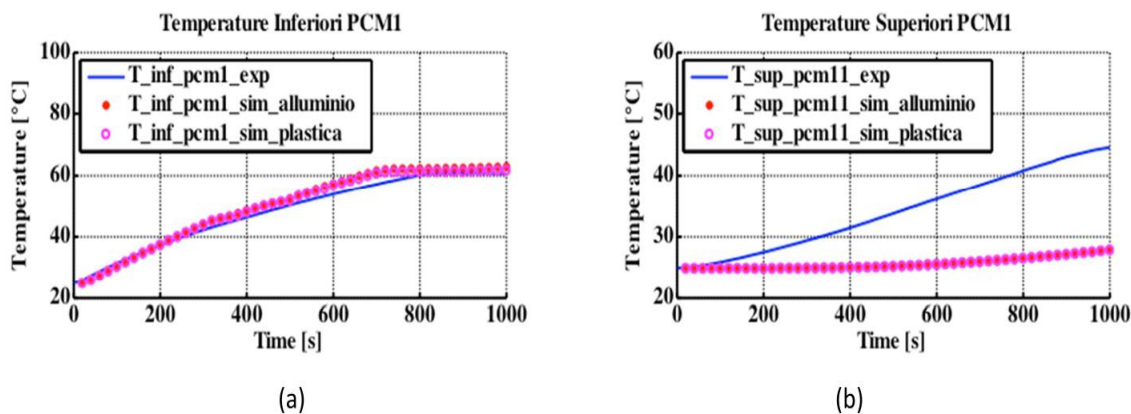


Fig. 5.51 a) Temperatura della base del PCM. b) Temperatura alla sommità del provino di PCM.

Il confronto con i dati sperimentali della simulazione con la schiuma conduttiva e PCM sono riportati in Fig. 5.52.

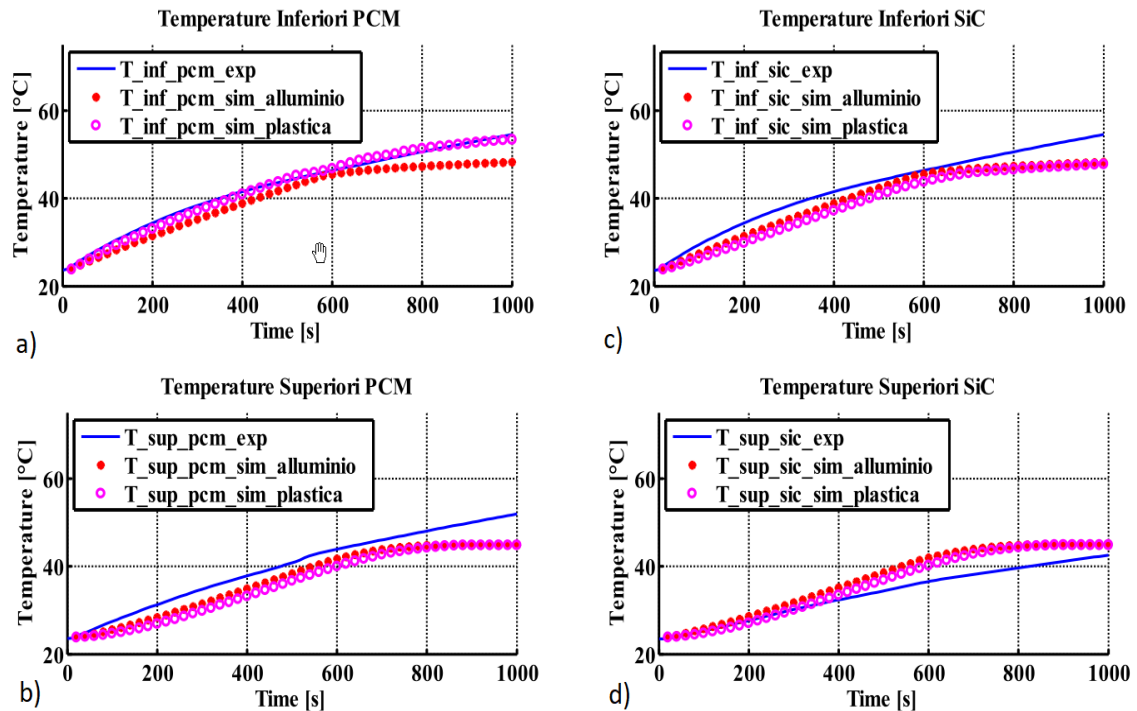


Fig. 5.52 a-b) Confronti delle  $T$  inferiori e superiori del PCM. c-d) Confronti delle  $T$  inferiori e superiori della schiuma in SiC.

La simulazione della temperatura nella parte inferiore del provino risulta particolarmente rispondente ai dati sperimentali nel caso in cui l'interfaccia sia di plastica. Nella parte superiore, invece, si discosta di più ma, dato che la misura sperimentale è la media tra le zone del PCM e del SiC, si può ritenere soddisfacente.

I confronti hanno validato il modello nel caso in cui sia utilizzata la schiuma di SiC. Per il solo PCM è invece necessario un modello più complesso che tenga conto dei moti all'interno del materiale stesso.

## 6 Conclusioni

Sfruttando il calore latente dei materiali a cambiamento di fase, a parità di massa, risulta maggiore la quantità di energia che è possibile accumulare rispetto agli accumuli tradizionali, dove l'energia dipende dalla variazione di temperatura e dalla capacità termica totale. Tuttavia, l'utilizzo di PCM richiede che ci siano periodi di fusione alternati a periodi di solidificazione, ma è anche necessario che questi periodi si svolgano in un arco temporale tale da consentire lo sfruttamento completo delle loro potenzialità. Ciò richiede inoltre un gradiente di temperatura tra il fluido termovettore e il PCM che permetta un adeguato scambio di potenza termica.

Dallo studio di Enea è stato possibile notare come l'uso di questi materiali all'interno di accumuli termici per impianti di "solar heating and cooling" risulti tutt'altro che banale. È stato verificato che per l'adeguato sfruttamento delle potenzialità termiche dei PCM sono necessari tempi non compatibili con l'applicazione studiata. Perciò è chiaro come sia necessario uno sviluppo ulteriore dei materiali perché essi entrino a pieno titolo nel mercato degli accumuli termici. Proprio perché non esiste una scelta univoca del materiale per una data applicazione è necessario che molti di questi sviluppi siano incentrati sullo studio di nuove configurazioni che permettano di migliorare le proprietà di scambio termico dei PCM. Queste configurazioni possono prevedere l'inclusione all'interno dei PCM di opportune schiume ad alta conducibilità. È stato dimostrato, infatti, che con l'uso di queste schiume il materiale a cambiamento di fase riesce a cedere all'acqua del serbatoio la gran parte del calore latente precedentemente accumulato in tempi minori di un'ora.

Tuttavia, sono anche necessari miglioramenti dei calori specifici per le prossime generazioni di PCM, in modo tale da aumentare l'energia accumulabile durante lo scambio di calore sensibile, sia prima che dopo la fusione e da ridurre la perdita di rendimento proprio alle più alte temperature, ossia quando il fluido non cambia più di fase.

## 7 Bibliografia

1. Fleischer, A. S. *Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials Fundamentals and Applications*. (2015).
2. Mehling, H. & Luisa F. Cabeza. *Heat and cold storage with PCM An up to date introduction into basics and application*. (2008).
3. Yan, J., Li, K., Chen, H., Wang, Q. & Sun, J. Experimental study on the application of phase change material in the dynamic cycling of battery pack system. **128**, 12–19 (2016).
4. PCM products limited. Available at: <http://www.pcmproducts.net/>.
5. Gui, X., Tang, D., Liang, S., Lin, B. & Yuan, X. International Journal of Heat and Fluid Flow Influence of void ratio on thermal performance of heat pipe receiver. *Int. J. Heat Fluid Flow* **33**, 109–117 (2012).
6. Barreneche, C., Martorell, I., Ferrer, G., Sol, A. & Cabeza, L. F. Corrosion of metal containers for use in PCM energy storage. **76**, 465–469 (2015).
7. Esakkimuthu, S. *et al.* Experimental investigation on phase change material based thermal storage system for solar air heating applications. *Sol. Energy* **88**, 144–153 (2013).
8. Microtek laboratories. Available at: <https://www.microteklabs.com/>.
9. Shatikian, V., Ziskind, G. & Letan, R. Numerical investigation of a PCM-based heat sink with internal fins. **48**, 3689–3706 (2005).
10. Chintakrinda, K., Weinstein, R. D. & Fleischer, A. S. A direct comparison of three different material enhancement methods on the transient thermal response of paraffin phase change material exposed to high heat fluxes. *Int. J. Therm. Sci.* **50**, 1639–1647 (2011).
11. Zhao, C. Y., Lu, W. & Tian, Y. Heat transfer enhancement for thermal energy storage using metal foams embedded within phase change materials (PCMs). **84**, 1402–1412 (2010).
12. Yang, Z. & Garimella, S. V. Melting of Phase Change Materials With Volume Change in. **132**, 1–11 (2018).
13. Krishnan, S., Murthy, J. Y., Garimella, S. V & Garimella, S. V. Analysis of Solid-Liquid Phase Change under Pulsed Heating. (2007). doi:10.1115/1.2430728
14. Xiao, X., Zhang, P. & Li, M. Effective thermal conductivity of open-cell metal foams impregnated with pure paraffin for latent heat storage. *Int. J. Therm. Sci.* **81**, 94–105 (2014).
15. Fukai, J., Kanou, M., Kodama, Y. & Miyatake, O. Thermal conductivity enhancement of energy storage media using carbon. **c**, 1543–1556 (2000).
16. Warzoha, R., Sanusi, O. & Mcmanus, B. Development of Methods to Fully Saturate Carbon Foam With Paraffin Wax Phase Change Material for Energy Storage. (2014).

17. Balandin, A. A. *et al.* Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene 2008. (2008).
18. Zhong, Y., Zhou, M., Huang, F., Lin, T. & Wan, D. Solar energy materials & solar cells Effect of graphene aerogel on thermal behavior of phase change materials for thermal management. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **113**, 195–200 (2013).
19. Medrano, M., Castell, A. & Nogue, M. Energetic and exergetic analysis of a domestic water tank with phase change material. 204–214 (2008). doi:10.1002/er
20. Arkar, C. & Medved, S. Influence of accuracy of thermal property data of a phase change material on the result of a numerical model of a packed bed latent heat storage with spheres. **438**, 192–201 (2005).
21. Lee, Y. T., Hong, S. W. & Chung, J. D. Effects of capsule conduction and capsule outside convection on the thermal storage performance of encapsulated thermal storage tanks. *Sol. Energy* **110**, 56–63 (2014).
22. Narasimhan, N. L., Bharath, R., Ramji, S. A., Tarun, M. & Arumugam, A. S. International Journal of Thermal Sciences Numerical studies on the performance enhancement of an encapsulated thermal storage unit. *Int. J. Therm. Sci.* **84**, 184–195 (2014).
23. Al-abidi, A. A. *et al.* Review of thermal energy storage for air conditioning systems. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **16**, 5802–5819 (2012).
24. Velraj, R., Seeniraj, R. V., Hafner, B., Faber, C. & Schwarzer, K. Heat transfer enhancement in a latent heat storage system. **65**, 171–180 (1999).
25. Li, Y. Q., He, Y. L., Song, H. J., Xu, C. & Wang, W. W. Numerical analysis and parameters optimization of shell-and-tube heat storage unit using three phase change materials. **59**, 92–99 (2013).
26. Akgu, M. & Kaygusuz, K. Experimental study on melting/solidification characteristics of a paraffin as PCM. **48**, 669–678 (2007).
27. Liu, Z., Sun, X. & Ma, C. Experimental study of the characteristics of solidification of stearic acid in an annulus and its thermal conductivity enhancement. **46**, 971–984 (2005).
28. Sanusi, O., Warzoha, R. & Fleischer, A. S. Energy storage and solidification of paraffin phase change material embedded with graphite nanofibers. *Int. J. Heat Mass Transf.* **54**, 4429–4436 (2011).
29. Annibale, F. D., Zummo, G., Menale, C. & Sfrattoni, F. Test sperimentali di nuovi materiali a cambiamento di fase in grado di assicurare performance più elevate in termini velocità di risposta del PCM alla variazione di temperatura del fluido primario. (2014).
30. Annibale, F. D., Zummo, G. & Menale, C. Studio di metodi per l'aumento delle prestazioni dei sistemi di accumulo termico basati su materiali a cambiamento di fase. (2015).