



Confronto tramite test sperimentali e simulazione numerica di diverse soluzioni per migliorare le prestazioni dell'accumulo termico

R. Bubbico, B. Mazzarotta, C. Menale



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

CONFRONTO TRAMITE SIMULAZIONE SEMIEMPIRICA E/O NUMERICA DI DIVERSE SOLUZIONI PER MIGLIORARE LE PRESTAZIONE DELL'ACCUMULO TERMICO

R. Bubbico, B. Mazzarotta, C. Menale (Università di Roma "Sapienza")

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Efficienza energetica e risparmio di energia negli usi finali elettrici e interazione con altri vettori energetici

Progetto: Utilizzo impianti di conversione di energia di piccola taglia

Obiettivo a.3: Sviluppo dei Sistemi di Accumulo per la ottimizzazione e l'integrazione di tecnologie atte all'utilizzo/conversione di energia di origine solare, ambientale o da cascami termici in energia elettrica, termica e frigorifera

Responsabile del Progetto: Gino Boccardi, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Confronto tramite simulazione semiempirica e/o numerica di diverse soluzioni per migliorare le prestazioni dell'accumulo termico"

Responsabile scientifico ENEA: Francesco D'Annibale

Responsabile scientifico Università di Roma "Sapienza": Roberto Bubbico

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 ACCUMULO DI ENERGIA TERMICA: STATO DELL'ARTE.....	5
<i>Accumulo di calore sensibile (SHTES)</i>	6
<i>Accumulo termochimico (TCS)</i>	9
<i>Accumulo di calore latente (LHTES)</i>	11
2.2 SOLUZIONI GEOMETRICHE PER OTTIMIZZARE LO SCAMBIO TERMICO ALL'INTERNO DI UN LHTES.	13
2.2.1 <i>Capsule di geometria sferica</i>	13
2.2.2 <i>Calcoli di progetto dell'incapsulamento</i>	14
2.3 PROVE SPERIMENTALI.....	15
2.3.1 <i>Materiale a cambiamento di fase utilizzato</i>	16
2.3.2 <i>Set up sperimentale</i>	17
2.3.3 <i>Risultati sperimentali</i>	20
2.4 MODELLO BIDIMENSIONALE	25
2.4.1 <i>Sensibilità della simulazione</i>	26
2.5 VALIDAZIONE DEL MODELLO BIDIMENSIONALE CON I DATI SPERIMENTALI	29
2.6 STUDIO DELL'INFLUENZA DEI MOTI CONVETTIVI.....	39
2.7 MIGLIORAMENTI DEL SISTEMA CON L'UTILIZZO DI SCHIUME SOLIDE.....	44
2.8 INFLUENZA DEL MATERIALE DI PARETE SULLA RAPIDITÀ DI RISPOSTA DEL SISTEMA IN FASE DI SCARICA.....	50
3 CONCLUSIONI.....	51
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	52
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	54
6 APPENDICE: CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO	56

Sommario

L'attività in oggetto è finalizzata al confronto tramite test sperimentali e simulazione numerica di diverse soluzioni per migliorare le prestazioni dell'accumulo termico mediante materiali a cambiamento di fase. La configurazione geometrica del materiale riveste un ruolo fondamentale nelle prestazioni di tali sistemi di accumulo, e da questo punto di vista la diffusione dell'uso di metodi basati sull'uso di PCM dipende fortemente dallo sviluppo di metodi di contenimento efficaci. La geometria sferica è nota per avere le migliori performance rispetto alle capsule di altre geometrie. Sono state, quindi, eseguite prove sperimentali su una capsula sferica contenente materiale a cambiamento di fase con l'obiettivo di misurare i tempi di risposta durante la fase di carica (fusione del PCM) e scarica (solidificazione del PCM) di un serbatoio d'accumulo. È stato, inoltre, sviluppato un modello numerico in ambiente Fluent al fine di creare uno strumento che in tempi brevi, senza necessità di test sperimentali, consenta di variare i parametri principali alla base del processo e studiare condizioni di prova differenti.

Con il modello si riescono a riprodurre in maniera piuttosto fedele le temperature durante la solidificazione del materiale a cambiamento di fase; durante la fusione, invece, il modello prevede una velocità più elevata del processo con un andamento generale che qualitativamente rispecchia abbastanza bene i dati sperimentali, ma che quantitativamente presenta alcune discrepanze. Si è evidenziato con il modello il ruolo fondamentale che rivestono i moti convettivi durante la fusione. Si è verificato, inoltre, che l'utilizzo di schiume solide non è particolarmente vantaggioso in questi sistemi: per ottenere benefici significativi sarebbe necessario incrementare di circa 50 volte la conducibilità termica media del materiale. Si è dimostrato, infine, che l'utilizzo di materiali di parete metallici e quindi altamente conduttivi non comporta grandi variazioni nei tempi di risposta del sistema durante la solidificazione del materiale.

1 Introduzione

Negli ultimi decenni l'incremento del fabbisogno energetico, insieme ad una crescente consapevolezza circa l'urgenza di contenere le emissioni di gas serra ed inquinanti, ha promosso un notevole interesse nello sviluppo delle tecnologie volte al risparmio energetico e alla produzione di energia da fonti rinnovabili.

Le soluzioni per l'accumulo di energia costituiscono, tra queste, il più recente fronte d'interesse per la ricerca e la sperimentazione: in particolare l'accumulo di energia termica spicca per versatilità e fattibilità economica.

Sono state studiate diverse soluzioni di accumulo, tenendo conto del loro stato di avanzamento tecnologico e della funzionalità per un efficace inserimento in sistemi proposti per la conversione di fonti di energia: l'obiettivo è individuare la soluzione ottimale nel campo delle temperature d'interesse.

Particolare attenzione è stata rivolta all'accumulo di calore latente che è basato sull'assorbimento o il rilascio di calore nel momento in cui il mezzo di stoccaggio subisce un cambiamento di fase senza significative variazioni della temperatura, ossia quasi isotermicamente.

Il presente studio è finalizzato alla ricerca di soluzioni per migliorare le prestazioni dell'accumulo termico in un LHTES: la geometria dell'incapsulamento riveste un ruolo fondamentale nelle prestazioni dei sistemi di accumulo e si è riscontrato che le capsule sferiche consentono di ottenere una più rapida risposta da parte del sistema.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Accumulo di Energia Termica: stato dell'arte

I serbatoi di accumulo termico (TES) sono sistemi che consentono di stoccare energia attraverso il raffreddamento o il riscaldamento di un mezzo fluido o solido in modo tale che l'energia possa essere utilizzata in un secondo momento.

Sebbene l'accumulo termico costituisca una tecnologia matura (numerosi tecniche di accumulo sono state sviluppate nel corso degli ultimi 30-40 anni), sta diventando oggetto di rinnovate attenzioni per applicazioni termiche riguardanti edifici sia nuovi che esistenti [1], a causa dell'aumento continuo del fabbisogno energetico, della riduzione delle scorte fossili e di considerazioni di carattere ambientale. L'accumulo può avere una duplice funzione: nel caso di energie convenzionali, esso può supplire a cali temporanei della produzione, garantendo il livello di domanda atteso; nel caso di produzione di energia rinnovabile, fornisce valore aggiunto rendendo tale produzione quantitativamente prevedibile [2]. La possibilità di accumulare energia costituisce il principale fattore di successo di ogni fonte di energia a carattere intermittente [3]. Questo problema risulta particolarmente significativo nel caso dell'energia solare poiché i periodi di maggior domanda coincidono con quelli di minore o nulla produzione (inverno) e viceversa.

L'accumulo di energia termica risulta favorevole in tutti i casi in cui l'energia è disponibile direttamente e verrà utilizzata sotto forma di calore; evitando trasformazioni da una forma all'altra di energia, infatti, si eliminano inutili perdite, in accordo col secondo principio della termodinamica. Un accumulo efficiente dovrebbe avere lunga durata (il tempo durante il quale l'energia può essere conservata con perdite accettabili) e volume contenuto; inoltre dovrebbe minimizzare le perdite termiche e consentire un elevato recupero di energia durante l'estrazione dall'accumulo [1]. L'efficienza di un sistema di accumulo termico può essere definita come il rapporto tra l'energia estratta dall'accumulo e l'energia accumulata [4]:

$$\eta = \frac{q(T_{max} - T_{min})}{q(T_{\infty} - T_{max})}$$

dove: q = capacità termica totale;

T_{max}, T_{min} = temperatura massima e minima dell'accumulo durante il processo di scarico;

T_{∞} = temperatura massima al termine del processo di carico.

Vi sono tre principali metodi di accumulo di calore (Figura 1): il calore sensibile (riscaldamento e raffreddamento di un materiale), il calore latente (fusione e solidificazione, vaporizzazione e liquefazione) e l'energia termochimica (energia di legame). La scelta della tipologia dipende da numerosi fattori, quali il periodo di accumulo, le condizioni operative (intervallo di temperature, perdite, velocità di carico e scarico, capacità, efficienza), criteri economici (costi di installazione, di esercizio, incentivi, tempo di vita), criteri ambientali, ecc... Nonostante la grandissima varietà di possibili applicazioni dei sistemi di accumulo termico, essi operano tutti su una base ciclica (diurna nella maggior parte dei casi, stagionale più raramente).

Tipo di accumulo	Principio di funzionamento	Fasi	Esempi
CALORE SENSIBILE	CAMBIAMENTO DI TEMPERATURA in un mezzo con elevata capacità termica	- LIQUIDA	Acqua, Sali fusi Metalli fusi
		- SOLIDA	Metalli, minerali
CALORE LATENTE	CAMBIAMENTO DI FASE	- LIQ.-SOL.	Nitriti, Cloruri Idrossidi, Carbonati, Fluoruri
		- SOL.-SOL.	Idrossidi
ENERGIA DI LEGAME	ASSORBIMENTO/ RILASCIO DI ENERGIA CHIMICA mediante spostamento dell'equilibrio di reazione	- SOL.-GAS	CaO/H ₂ O MgO/H ₂ O
		- GAS-GAS	CH ₄ /H ₂ O
		- LIQ.-GAS	LiBr/H ₂ O NaOH/H ₂ O

Figura 1 Tipologie di accumulo del calore

Accumulo di calore sensibile (SHTES)

L'energia viene accumulata mediante variazione della temperatura di un mezzo liquido (acqua, olio) o solido (roccia, mattoni, sabbia, terreno) senza alcun cambiamento di fase nell'intervallo di temperature del processo. Ciò che varia è quindi l'energia interna del mezzo accumulatore. Un accumulo a calore sensibile è costituito dal materiale di accumulo, un eventuale fluido termovettore diverso dall'accumulatore, il contenitore e i dispositivi di ingresso/uscita. Il contenitore deve contemporaneamente contenere il materiale di accumulo e prevenire le perdite di energia termica.

La quantità di energia accumulata è proporzionale alla differenza tra la temperatura finale e quella iniziale, alla massa ed al calore specifico del mezzo:

$$E = m \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

O analogamente:

$$Q_S = \rho c_p V \Delta T_S$$

dove: E = energia accumulata;

Q_S = capacità termica totale di un ciclo operante nell'intervallo ΔT_S ;

c_p = calore specifico a pressione costante;

ρ = densità del mezzo;

V = volume del mezzo;

m = massa del mezzo.

La capacità di accumulare energia per un materiale considerato dipende dal valore di ρc_p . Un buon materiale deve avere elevata capacità termica ed essere economico e reperibile in grandi quantità [5-7].

Gli impianti di accumulo di calore sensibile rappresentano la soluzione più economica, in quanto sono costituiti semplicemente da un serbatoio contenente il mezzo di accumulo e da dispositivi per il suo carico e scarico. Inoltre, i mezzi di accumulo generalmente utilizzati - come acqua, terreno, rocce, calcestruzzo e Sali fusi - hanno costi relativamente contenuti; la spesa più significativa è richiesta per l'isolamento del mezzo. Gli impianti di accumulo stagionale di calore sensibile, installati in Germania, la maggior parte dei quali utilizzano serbatoi d'acqua di 5.000 - 10.000 m³ aventi densità energetica compresa fra 70 e 90 kWh/m³, hanno richiesto un costo di investimento compreso tra 50 e 200 €/m³ di acqua, che ha determinato un costo specifico variabile tra 0,5 e 3,0 €/kWh [8].

SOSTANZE LIQUIDE

Tra le sostanze liquide, l'acqua risulta la scelta più diffusa per le applicazioni con temperature inferiori a 100°C, grazie al bassissimo costo e all'elevata capacità termica [9]. I materiali utilizzati per il contenitore variano dall'acciaio, al calcestruzzo, alla fibra di vetro, con isolamento termico esterno. L'acqua presenta numerosi vantaggi, quali non tossicità, non infiammabilità, grande disponibilità, possibilità di carico e scarico simultanea dell'accumulo. Tra gli svantaggi si evidenziano il rischio di gelo o di ebollizione e l'elevata corrosività [4].

L'efficacia di un serbatoio di accumulo ad acqua dipende dal grado di stratificazione, dal volume di stagnazione (dead water), dall'entità delle perdite [10]. Per soddisfare queste caratteristiche sono state sviluppate diverse configurazioni di serbatoi, che prevedono:

- profondità del serbatoio per favorire la stratificazione, con l'ingresso e l'uscita tali da produrre un flusso uniforme di acqua ed evitare così il mescolamento (molto vicini, rispettivamente, alla parte superiore e al fondo del serbatoio);
- differenza di temperatura tra le estremità superiore ed inferiore di almeno 5-10 °C;
- bassa velocità di ingresso e di uscita.

La stratificazione può essere naturale, per effetto della tendenza dell'acqua calda, più leggera, a salire e di quella fredda ad accumularsi sul fondo (il volume del serbatoio è ridotto poiché la zona di stagnazione è ridotta e l'efficienza relativamente alta), oppure indotta mediante configurazioni geometriche e partizioni interne [10].

Questo gradiente di temperatura all'interno dell'accumulo consente un incremento di efficienza poiché:

- il liquido estratto nella parte superiore ha una temperatura maggiore della temperatura media dell'accumulo;
- l'efficienza dei collettori aumenta poiché il liquido in ingresso ha una temperatura inferiore di quella media;
- il valore medio di temperatura può essere inferiore a quello di un accumulo con mescolamento perfetto, riducendo così le perdite di calore.

Per temperature superiori a 100°C, la pressione di vapore richiede l'uso di contenitori pressurizzati, con un rilevante incremento di costo. In questo caso, oli organici, sali fusi, e metalli liquidi costituiscono una possibile alternativa, risolvendo i problemi di pressione, ma presentano vincoli di gestione, contenimento, capacità di accumulo, costo [9]. Se il fluido possiede bassa conduttività termica e consente un buon livello di stratificazione (come nel caso di acqua o olio termico), si ha una riduzione di volume, poiché è possibile contenere in un unico serbatoio la sostanza a bassa ed alta temperatura. Se invece la conduttività termica è alta (come per i Sali fusi e il sodio), risulta necessario separare la sostanza a bassa ed alta temperatura, per evitare un rapido mescolamento [10].

SOSTANZE SOLIDE

I problemi di elevata pressione di vapore (nel caso dell'acqua) e le limitazioni delle altre sostanze liquide alle alte temperature possono essere evitati utilizzando materiali solidi. Tuttavia la capacità di accumulo di calore dei solidi, inferiore a quella dell'acqua, rende necessari volumi di accumulo maggiori [9]. Il materiale è solitamente in forma porosa, oppure impaccato e stratificato in un contenitore dove il calore viene accumulato o estratto tramite il flusso di un liquido o di un gas.

E' possibile utilizzare accumuli di energia con rocce o pietre in contenitori isolati, sia per applicazioni di riscaldamento ambientale, che ad alte temperature (fino a 1000°C). I principali vantaggi legati all'uso di rocce riguardano la non tossicità, la non infiammabilità, il costo contenuto, il buon trasferimento di calore tra aria e rocce, (grande superficie di trasferimento di scambio termico e ridotta conduttanza termica tra rocce per effetto della limitata superficie di contatto con conseguenti ridotte perdite). La configurazione solitamente prevede geometrie cubiche o parallelepipedo, poiché favoriscono un alto rapporto volume/superficie, adatto al contenimento delle perdite di calore. Tra i materiali, la ghiaia è preferibile alla pietra frantumata perché offre una resistenza all'aria molto inferiore.

Altri materiali refrattari utilizzabili per l'accumulo ad alte temperature sono l'Ossido di Magnesio (magnesia), l'Ossido di Alluminio (allumina), e l'Ossido di Silicio [4]. I fluidi utilizzati per il trasporto di calore devono avere caratteristiche simili a quelli utilizzati come materiale di accumulo (bassa pressione di vapore, elevata capacità termica, basso costo) ed essere compatibili con i solidi. Per i solidi risultano importanti anche le proprietà meccaniche e strutturali (ad es. la resistenza a compressione), il coefficiente di dilatazione termica e il comportamento dei suddetti parametri a fronte di un carico termico ciclico che ne influenza l'andamento.

Un'evoluzione dell'accumulo a letto di pietre è costituito da un sistema misto solido/liquido (Figura 2) che prevede un serbatoio ad acqua circondato da un letto di pietre al posto dell'isolamento. In questo modo le perdite di calore possono essere in parte recuperate mediante un flusso di aria fresca attraverso il letto di pietre. La combinazione di questi due sistemi di accumulo sta diventando comune nelle applicazioni di edilizia residenziale, dal momento che consente di fornire una parte dell'energia necessaria per l'ACS senza ridurre la quantità di calore per il riscaldamento. Il maggior vantaggio legato all'uso di sistemi ibridi con uno scambiatore acqua-aria e unità di accumulo è rappresentato dalla possibilità di molteplici applicazioni (riscaldamento dell'acqua, riscaldamento e raffrescamento degli ambienti) durante i diversi periodi dell'anno [10].

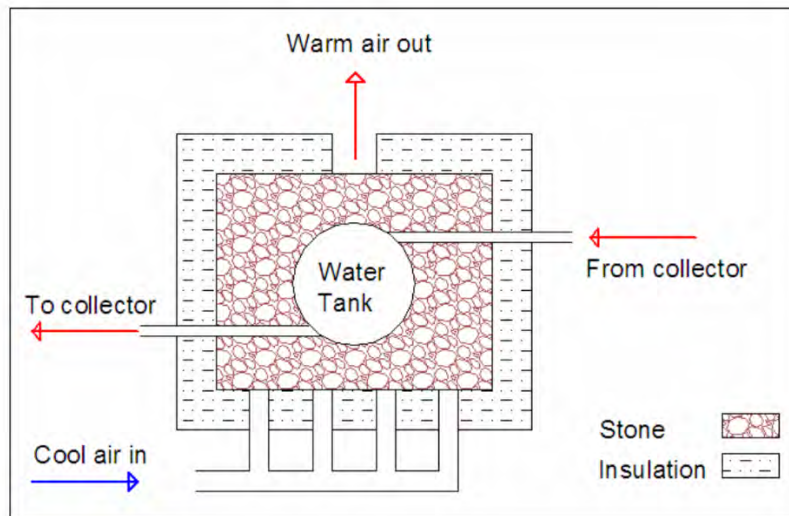


Figura 2 Sistema misto acqua-pietre.

Accumulo termochimico (TCS)

L'energia può essere stoccata in sistemi con uno o più composti chimici che assorbono o rilasciano energia attraverso reazioni di legame. L'energia in eccesso è convertita in calore fornito all'assorbitore contenente il reagente durante il ciclo di carica. Il calore è convertito in energia chimica promuovendo una reazione endotermica in cui i prodotti di reazione sono stoccati per il riutilizzo nella reazione inversa. Nel momento in cui è richiesta energia dall'utenza il calore viene rigenerato attraverso la reazione esotermica inversa ed è convertito in elettricità. In questo modo si riescono ad ottenere sistemi di accumulo ad elevata densità di energia (ossia TCS, Thermo-Chemical-Storage).

Il calore accumulato dipende dalla quantità di materiale (massa), dal calore di reazione e dal grado di reazione (frazione di reagenti convertita):

$$Q = a_r m \Delta h_r$$

Dove:

Q [J] o [kWh/ $3,6 \cdot 10^6$] = energia termica accumulata;

a_r = frazione convertita;

m [kg] = ρV = massa dei reagenti;

Δh_r [J/kg] = calore endotermico di reazione.

Rispetto allo stoccaggio con calore sensibile o latente, limitato nel tempo a causa delle dispersioni di calore, lo stoccaggio di energia chimica è utilizzabile anche nel caso in cui intercorra un lungo periodo tra la fornitura di energia e la richiesta da parte dell'utenza. I reagenti chimici possono essere accumulati e conservati in condizioni ambientali standard per tempi anche indefiniti, consentendo un facile trasporto e riducendo buona parte delle perdite termiche. Per questo motivo sono privilegiate le reazioni reversibili con reagenti e prodotti facilmente accumulabili in forma liquida o solida.

Una reazione chimica, tuttavia, per fungere da accumulatore termico deve rispondere a determinate esigenze: la vicinanza all'equilibrio (per facilità di reversibilità); l'energia immagazzinabile sotto forma di legame dev'essere di entità tale da rendere conveniente l'impiego del sistema; infine, come di consueto, i reagenti devono essere poco costosi.

La reazione termochimica di **adsorbimento** (ossia l'adesione di sostanze alla superficie di un altro solido o liquido) può essere usata per stoccare caldo e freddo e anche per controllare l'umidità. Applicazioni tipiche coinvolgono l'adsorbimento di vapor d'acqua su gel di silice o zeoliti (ossia strutture cristalline microporose di alluminio silicati). Di particolare importanza, per l'utilizzo in climi caldi e umidi o spazi confinati con un'elevata umidità, sono sistemi aperti di adsorbimento basati su cloruri di litio per raffreddare l'acqua e su zeoliti per controllare l'umidità.

La Figura 3 mostra un esempio di stoccaggio di energia termica attraverso un processo di adsorbimento (di vapore acqueo su zeolite): durante la fase di carica le molecole d'acqua sono desorbite dalla superficie interna dell'adsorbente: Il serbatoio rimane in questo stato fin quando le molecole d'acqua possono essere adsorbite dall'adsorbente, il serbatoio viene poi scaricato nuovamente.

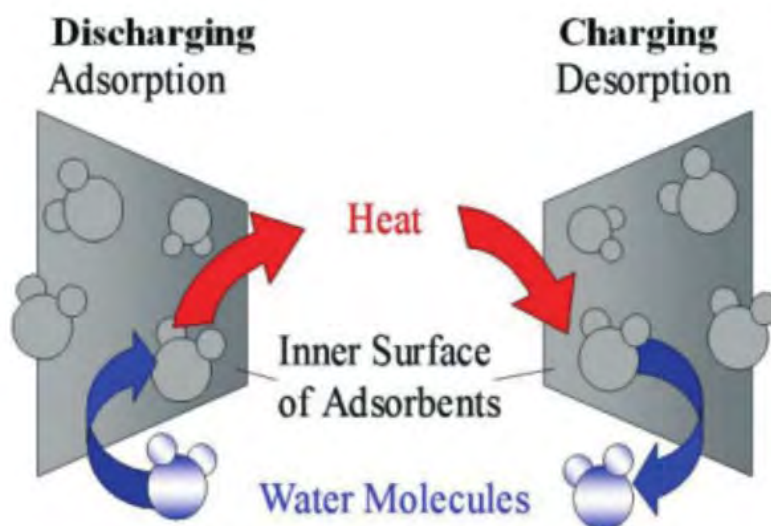


Figura 3 Processo di de/adsorbimento

Mentre lo stoccaggio per adsorbimento si può utilizzare per temperature fino a 350°C, le **reazioni chimiche** consentono di arrivare a temperature molto più alte.

In Tabella 1 sono riportate alcune delle più interessanti reazioni chimiche per lo stoccaggio di energia.

Tabella 1 Reazioni Chimiche più importanti per lo stoccaggio di energia termica [11, 12]

Reazione		Temperatura (°C)	Densità di Energia (kJ/kg)
Steam Reforming del Metano	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$	480-1195	6053
Dissociazione dell'Ammoniaca	$2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	400-500	3940
Deidrogenazione termica degli idruri metallici	$\text{MgH}_2 = \text{Mg} + \text{H}_2$	250-500	3079 heat stor. 9000 H ₂ stor.
Deidratazione degli idrossidi metallici	$\text{CA}(\text{OH})_2 = \text{CAO} + \text{H}_2\text{O}$	402-572	1415
Dissociazione catalitica	$\text{SO}_3 = \text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2$	520-960	1235

La scelta del Sistema ottimale per applicazioni ad alta temperature è governata sia dalle performance termodinamiche, sia dai criteri dell'ingegneria chimica (cinetica, fattori di progettazione) che determinano l'attuabilità e il costo dell'operazione.

Uno screening preliminare per la selezione delle reazioni reversibili è disponibile dai dati di equilibrio termodinamici. Williams e Carden [13] hanno proposto due parametri per lo screening iniziale: il primo è la

temperatura di equilibrio, ossia la temperatura alla quale non sono favorite né la reazione diretta, né la reazione inversa. T^* si ottiene applicando la definizione dell'energia libera di Gibbs:

$$\Delta G (T^*, P) = 0$$

Dove ΔG è l'energia libera di Gibbs di scambio della reazione ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$).

Si ha quindi:

$$T^* = \frac{\Delta H (T^*, P)}{\Delta S (T^*, P)}$$

Con ΔH e ΔS che sono rispettivamente l'entalpia e l'entropia di reazione alla pressione P e alla temperatura T^* .

Il secondo parametro di screening è la massima efficienza di recupero del lavoro η^{max} definito come il rapporto tra il massimo lavoro disponibile o lavoro ideale e il lavoro effettivo.

Il lavoro perso è zero quando il processo è completamente reversibile. Per un processo irreversibile l'energia che non è disponibile per il lavoro è positiva ed è pari a $-T_a \Delta S$. Il significato ingegneristico è chiaro: maggiore è l'irreversibilità del processo con un termine di entropia più grande, maggiore è l'energia che diventa non disponibile per il lavoro.

La massima efficienza di recupero del lavoro è quindi:

$$\eta^{max} = \frac{W_{eff}}{W_{ideal}} = \frac{\Delta G (T_a, P)}{\Delta H (T_a, P)}$$

Dove T_a rappresenta la temperatura ambiente o di dissipazione.

Le reazioni sono veloci e generalmente reversibili: la velocità di reazione si può considerare moderata ($\leq 300s$) e non è quindi un fattore limitante. La penetrazione del calore all'interno del letto fisso costituito dai reagenti chimici è governata dal fenomeno della conduzione ed è quindi la conduzione stessa a determinare la velocità di carica e scarica del sistema TCS.

Lo stoccaggio termochimico, per quanto risulti interessante ed estremamente valido dal punto di vista della densità di accumulo, presenta costi eccessivi e complessità di funzionamento. Negli impianti di accumulo termochimico, sia chiusi sia aperti, una forte incidenza sui costi è dovuta ai contenitori e agli equipaggiamenti ausiliari, utilizzati per l'immagazzinamento e il trasferimento di calore e di massa, durante le fasi di carico e scarico. In particolare, nei sistemi chiusi, sono utilizzati scambiatori termici molto sofisticati. Lo stoccaggio termochimico è vantaggioso nel caso di accumulo ad elevate temperature ($>300^\circ C$), che superano ampiamente il range d'interesse del nostro studio. [8, 5, 7]

Accumulo di calore latente (LHTES)

L'accumulo di calore latente (LHTES, latent heat thermal energy storage) è basato sull'assorbimento o il rilascio di calore nel momento in cui il mezzo di stoccaggio subisce un cambiamento di fase senza significative variazioni della temperatura, ossia quasi isotermicamente. I materiali utilizzati vengono comunemente definiti PCM, phase change materials. L'accumulo a calore latente può essere classificato, sulla base del processo di cambiamento di fase utilizzato, come solido-solido, solido-liquido, solido-gas e liquido-gas. Le trasformazioni solido-gas e liquido-gas non vengono solitamente utilizzate, nonostante l'elevato calore latente, poiché i cambiamenti di volume significativi rendono il sistema complesso e ingombrante. Per questo l'attenzione dei ricercatori si è concentrata sulle transizioni solido-liquido o solido-solido, che presentano un'elevata densità volumica di accumulo [9]. Il calore associato alle trasformazioni solido-solido (nel passaggio da una forma cristallina ad un'altra) è basso, pertanto la scelta più diffusa riguarda le transizioni solido-liquido, grazie all'elevata densità di accumulo ed ai ridotti cambiamenti di volume richiesti [14].

Un sistema di accumulo a calore latente è costituito da:

- una sostanza (PCM) che subisce una transizione di fase nell'intervallo di temperature considerato, e il calore fornito viene accumulato come calore latente;

- un contenitore
- una superficie di scambio tra la fonte di calore e la sostanza di accumulo e tra quest'ultima e il carico termico.

L'energia termica è utilizzata per rompere i legami molecolari e consentire il passaggio di stato (fusione o vaporizzazione) senza variazione di temperatura. Essendo un processo endotermico, accumula calore, rendendolo disponibile successivamente. L'energia accumulata (E) è funzione della massa e del calore latente di fusione [4]:

$$E = m\lambda$$

dove: E = energia accumulata; λ = calore latente di fusione; m = massa.

Solitamente è difficile operare isotermicamente alla temperatura di cambiamento di fase; il sistema opera in un intervallo di temperature (T_1, T_2) che include il punto di fusione. In questo caso, oltre al calore latente, si deve considerare anche il contributo del calore sensibile, pertanto l'energia accumulata risulta:

$$E = m \left[\left\{ \int_{T_1}^{T_m} c_{ps} dT \right\} + \lambda + \left\{ \int_{T_m}^{T_2} c_{pl} dT \right\} \right]$$

dove:

c_{ps} = calore specifico della fase solida;

c_{pl} = calore specifico della fase liquida;

T_m = punto di fusione.

I primi passi della ricerca si sono concentrati sui PCM inorganici (per lo più sali idrati), meno costosi e più sicuri. Tuttavia alcuni svantaggi hanno orientato gli sviluppi successivi su materiali organici, benché i costi crescano insieme all'insorgenza di alcuni problemi di infiammabilità e tossicità.

Un problema da affrontare rimane il comportamento dei PCM a lungo termine, ossia dopo un certo numero di cicli di solidificazione e fusione che in molti casi ne compromettono la performance. Un'altra difficoltà sta nel riuscire ad incrociare la zona di transizione della sostanza impiegata con l'intervallo operativo di temperatura del sistema. [10]

Gli impianti di accumulo termico con materiali a cambiamento di fase e quelli termochimici sono in grado di raggiungere performance nettamente migliori in termini di capacità di accumulo e di potenza: bisogna tenere, però, in considerazione che il costo specifico degli impianti a cambiamento di fase varia generalmente tra 10 e 50 €/kWh, mentre i costi specifici degli impianti di accumulo termochimico possono arrivare fino a 100 €/kWh. L'accumulo latente sembra essere, quindi, vantaggioso anche in termini economici: difatti se da un lato il costo cresce per l'impiego dei PCM, dall'altro rimane contenuto per la riduzione di ingombro dell'intero impianto, perciò complessivamente i sistemi a LHTES risultano sicuramente competitivi.

L'elevata densità di accumulo dei PCM (anche 100 kW/m³) e la ridotta variazione di temperatura rendono, difatti, questa tipologia di stoccaggio molto promettente: è quella che attualmente catalizza la maggior parte degli interessi e degli sforzi della ricerca sul TES.

2.2 Soluzioni geometriche per ottimizzare lo scambio termico all'interno di un LHTES.

La diffusione dell'uso di materiali a cambiamento di fase dipende dallo sviluppo di metodi di contenimento efficaci [15]. Le problematiche legate al cambiamento di fase ed alla natura delle sostanze utilizzate richiedono l'impiego di materiali di contenimento accuratamente selezionati. Le principali caratteristiche richieste ad un materiale di contenimento sono: resistenza meccanica, flessibilità, resistenza alla corrosione, stabilità strutturale e termica e facile gestione. Il contenimento deve agire come barriera tra il PCM e l'ambiente circostante (deve impedire perdite di materiale, ingresso o fuoriuscita di acqua, penetrazione di ossigeno e conseguente ossidazione) e deve fornire una superficie sufficiente per lo scambio termico, con buone caratteristiche di conduzione di calore [16]. Il contenimento deve inoltre resistere all'incremento di pressione durante il cambiamento di fase (espansione dovuta al passaggio da solido a liquido).

Nella macroincapsulazione quantità significative di materiale sono racchiuse in unità discrete (variabili da alcuni grammi al chilogrammo) [10]. Uno dei principali problemi evidenziati negli esperimenti sulla macroincapsulazione è la difficoltà nel trasferimento di calore per effetto del cambiamento di fase: durante l'estrazione di energia, il liquido solidifica sulla superficie di scambio e si crea uno strato immobile di materiale solido con bassa conduttività termica.

Il PCM può essere disposto in capsule di geometria differente: studi sono stati fatti per analizzare l'influenza della geometria dell'incapsulamento sulla rapidità del processo di scarica [17, 18]. Nella fase di "scarica" l'acqua fredda entra nel serbatoio e fluisce sul materiale a cambiamento di fase incapsulato, che è raffreddato e solidificato: la durata della solidificazione rappresenta il tempo in cui il calore latente viene rilasciato in acqua.

Nello specifico Jinjia Wei et al. [17] hanno studiato numericamente e sperimentalmente un sistema di stoccaggio in cui come PCM viene utilizzata una cera paraffinica incapsulata.

Si sono analizzati attraverso l'utilizzo di un modello conduttivo mono-dimensionale gli effetti della geometria delle capsule sulla rapidità di scarica, nello specifico sono state studiate quattro diverse geometrie: sfera, cilindro, piatto e tubo.

I diametri delle capsule studiate vanno dai 2 ai 5 mm e, data la ridotta dimensione delle stesse, è stato possibile trascurare la convezione naturale. I risultati ottenuti hanno mostrato che le capsule sferiche hanno le migliori performance tra le quattro tipologie di capsule studiate, mentre le capsule tubolari con basso grado di vuoto non sono ideali per rilasci rapidi di energia stoccata nel PCM. Le performance di rilascio del calore decrescono nell'ordine di sfere, cilindri, piatti e tubi.

Barba A. et al [18] hanno studiato il comportamento di Sali idrati incapsulati, utilizzati come energia latente di stoccaggio in un serbatoio di accumulo di acqua calda. Il sale è una miscela di nitrati di ammonio e magnesio idrati con una bassa temperatura di fusione (52.5°C). Il processo di raffreddamento del PCM è analizzato analiticamente in 3 configurazioni geometriche differenti: lastra, cilindro o sfera. Il PCM è incapsulato in contenitori di polietilene; le dimensioni dello spessore della lastra e dei diametri della sfera e del cilindro sono uguali e pari a 2 cm. Il modello utilizzato valuta la rapidità di avanzamento del fronte di solidificazione. I risultati hanno evidenziato che il tempo più breve richiesto per completare la solidificazione si ottiene con capsule sferiche con elevati numeri di Jacob e elevata conducibilità termica. In entrambi gli studi menzionati si è dimostrato che le capsule sferiche consentono di ottenere le migliori prestazioni durante il processo di scarica: per questo motivo il nostro studio si è focalizzato su geometrie sferiche.

2.2.1 Capsule di geometria sferica

Sono numerosi gli studi relativi alla fusione di un materiale a cambiamento di fase disposto all'interno di un contenitore sferico [19-22].

Moore e Bayazitoglu [23] sono stati i primi a riportare studi sperimentali e numerici relativi alla fusione “non vincolata” in una sfera (ossia la porzione di solido cade e attraversa la porzione fusa a causa della sua densità più elevata). Si è riscontrato che all’interno della massa fusa non possono essere trascurate correnti convettive derivanti dalla caduta della massa solida.

Roy e Sengupta [24] hanno elaborato una soluzione analitica per studiare la velocità di fusione sul fondo del nucleo solido e hanno analizzato, inoltre, l’effetto di un sottoraffreddamento uniforme all’esterno della sfera. Considerando il gradiente di temperatura nel nucleo solido una soluzione analitica a forma chiusa non risulta plausibile e si rende necessario un approccio numerico.

Per estendere la conoscenza dei fenomeni che hanno luogo durante la fusione e la solidificazione di un materiale a cambiamento di fase in una sfera con particolare attenzione all’influenza della convezione naturale si è realizzato uno studio sperimentale e computazionale. Si è utilizzato un codice di fluidodinamica computazionale (FLUENT) per valutare la capacità predittiva dello stesso.

2.2.2 Calcoli di progetto dell’incapsulamento

I calcoli di progetto dell’incapsulamento [13] sono basati sui normali parametri di progetto per tubazioni dritte sottoposte a pressione interna:

- spessore minimo richiesto del contenimento
- pressione a rottura
- modulo di Young (limite della deformazione plastica).

Spessore del contenimento

La formula per il calcolo del minimo spessore di parete richiesto è data nell’equazione di seguito riportata:

$$t_m = \frac{PD_0}{2(SE + PY)} + c$$

Dove:

t_m = spessore di parete minimo richiesto, m;

P = pressione di progetto, Pa;

D_0 = diametro esterno della tubazione, m;

c = fattore che tiene conto di fenomeni di erosione, corrosione, m;

SE = stress ammissibile, Pa;

Y = coefficiente che varia con il materiale e la temperatura: 0.4 per materiali non ferrosi, 0 per materiali fragili come la ghisa.

Pressione alla deformazione e alla rottura

La formula di Barlow è riportata nell'equazione:

$$P = \frac{2St_w}{D_0\varphi}$$

Con

P = pressione, Pa;

t_w = spessore di parete, m;

S = resistenza del materiale, Pa.

D_0 = diametro esterno della tubazione, m;

φ = fattore di sicurezza;

Modulo di Young

Il modulo di Young (modulo a trazione o elastico) caratterizza il materiale e in particolare misura la rigidità di un materiale elastico. La definizione del modulo di Young è il rapporto tra lo sforzo lungo un asse e la fatica lungo quell'asse nel range in cui la legge di Hooke è valida. La fatica è definita come il rapporto tra la deformazione e la lunghezza iniziale.

La definizione del modulo di Young è riportata di seguito:

$$E = \frac{\text{tensile stress}}{\text{extensional strain}} = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{F/A_0}{\Delta L/L_0}$$

Quando un materiale ha un alto modulo di Young è rigido. Il modulo di Young indica quanto un materiale si estende sotto sforzo o si accorcia sotto compressione.

2.3 Prove sperimentali

L'obiettivo dei tests sperimentali è analizzare la fusione (carica del TES) e la solidificazione (scarica del TES) di un materiale a cambiamento di fase disposto all'interno di una capsula sferica.

La fusione viene studiata utilizzando capsule sferiche che si trovano ad una temperatura iniziale pari a T_i più bassa della temperatura di melting (T_m). Ad un tempo $t > 0$ la superficie della capsula viene portata ad una temperatura costante T_0 tale che $T_0 > T_m$. Il calore passa attraverso la parete per conduzione, portando alla fusione graduale del materiale.

Viceversa i tests di solidificazione vengono realizzati utilizzando capsule sferiche che si trovano ad una temperatura T_i più alta della temperatura di melting (T_m). Ad un tempo $t > 0$ la superficie della capsula viene portata ad una temperatura costante T_0 tale che $T_0 < T_m$ ed il materiale a cambiamento di fase inizia gradualmente a solidificare.

2.3.1 Materiale a cambiamento di fase utilizzato

Come materiale a cambiamento di fase si è selezionata una paraffina perché è un materiale organico sicuro, affidabile, poco costoso e non corrosivo. La cera paraffinica selezionata (A46) ha una temperatura di fusione di 46°C. Le caratteristiche fornite dal produttore sono riportate in **Tabella 2**.

Tabella 2 Proprietà della paraffina A46 (PCM products)

T_m (°C)	ρ (kg/m ³)	λ (kJ/kg)	C_p (kJ/kg K)	K (W/m K)	T_{max} (°C)
46	910	155	2.22	0.22	300

Misura di conducibilità termica

Come si nota dalla Tabella 2, il produttore fornisce le proprietà fisiche ad una sola temperatura, 20°C. Per poter valutare meglio i risultati sperimentali, l'A46 è stato caratterizzato in laboratorio a varie temperature. In particolare è stata eseguita la misura della conducibilità termica con un misuratore di tipo "Transient Plane Source", modello "C-Therm TCi Thermal Conductivity Analyzer" della C-THERM Technologies, che permette la misura della conducibilità e della diffusività, descritto in [25].

In Figura 4 è mostrata la misura della conducibilità termica del PCM A46 durante il riscaldamento da 23 a 81.5 °C ("salita") e in due raffreddamenti. Il solido presenta un primo picco a 30.5°C con $k=0.327$ W/mK, tornando poi al valore $k=0.225$ W/mK, simile allo 0.22 nominale (Tabella 2). Questo picco è giustificabile con una transizione solido-solido della struttura cristallina. Tra i 43 e i 49°C si ha un secondo picco dovuto alla fase di transizione solido-liquido, per poi scendere a 0.15 W/mK nel liquido. Durante il raffreddamento si nota una piccola isteresi intorno a 50°C, mentre per tutto il campo restante i valori vengono confermati quasi perfettamente.

I risultati ottenuti mostrano che la paraffina non presenta un punto di fusione, ma la transizione solido-liquido avviene in un range di circa 6°C.

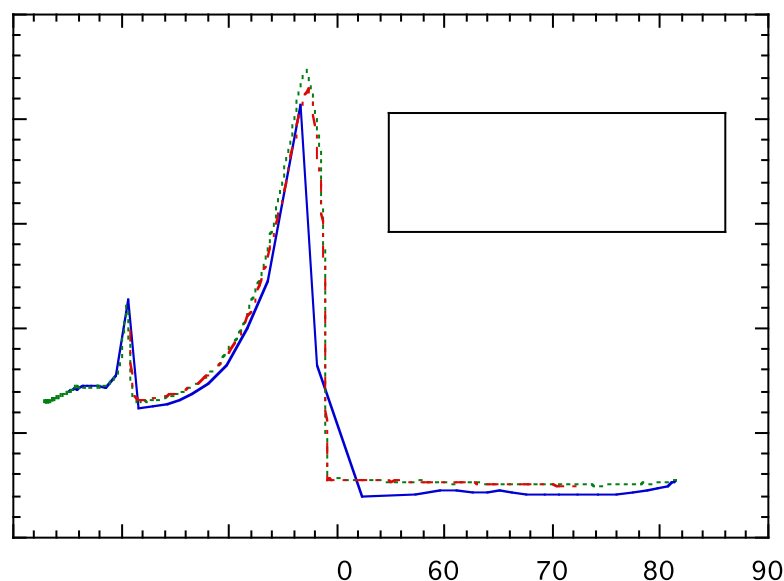


Figura 4 Misura della conducibilità termica del PCM A-46 solido e liquido.

Misura di Viscosità

Il produttore non fornisce valori di viscosità della paraffina allo stato liquido. Data la rilevanza dei moti convettivi nel caso studiato è stata effettuata una misura di viscosità del PCM con il fine di avere un dato affidabile per la realizzazione del modello in FLUENT. E' stato utilizzato un viscosimetro a rotazione della HAAKE, modello RV12. E' stato selezionato un sensore NV, principalmente utilizzato per liquidi poco viscosi come olii, soluzioni diluite, etc.. che lavorano in un range di velocità di taglio media.

Il viscosimetro a rotazione (o "rotoviscosimetro") è costituito da un elemento rotante di forma cilindrica inserito in un contenitore cilindrico contenente il fluido di cui si vuole misurare la viscosità.

Quando l'elemento rotante viene posto in movimento, a causa della viscosità del fluido, si esercita una coppia di forze sul contenitore cilindrico. Dalla misura dell'intensità della coppia si può risalire con precisione alla viscosità del fluido.

Il massimo e il minimo numero di giri del rotore sono rispettivamente $n=512 \text{ min}^{-1}$ e $n=1 \text{ min}^{-1}$. L'angolo di torsione della molla calibrata è direttamente proporzionale al momento torcente ed è trasformato dal trasduttore in un segnale elettrico proporzionale "S".

Sono stati misurati tre valori della viscosità impostando tre diversi numeri di giri del rotore ad una temperatura di 60°C , mantenuta costante grazie all'utilizzo di un termocriostato collegato al rotoviscosimetro. La viscosità si calcola con la seguente formula:

$$\text{visc} = \frac{G * S}{n}$$

In cui G è un parametro che dipende dal sensore utilizzato. Per il sensore NV, G è pari a 329.

La viscosità aumenta con il numero di giri: si può quindi affermare che la paraffina allo stato liquido è un fluido newtoniano.

In Tabella 3 si riportano i valori della viscosità ottenuti per i tre diversi numeri di giri del rotore.

Tabella 3 Misura di viscosità della paraffina A46

Numero di giri	128	256	512
S	10	17	32
Viscosità (mPa*s)	21.85	20.56	25.7

La viscosità si calcola facendo una media delle tre misure effettuate: si ottiene un valore di 22.7 mPa*s .

2.3.2 Set up sperimentale

Una capsula sferica contenente il materiale a cambiamento di fase è il componente principale dei tests sperimentali.

Come capsula sferica è stato utilizzato un "pallone" in vetro pyrex (in Tabella 4 sono riportate le proprietà del materiale), recipiente comunemente utilizzato in chimica per la distillazione o come contenitore in cui eseguire reazioni. Il pallone ha un diametro esterno di 62.8 mm ed uno spessore della parete di 1.5 mm. All'interno dello stesso sono disposte quattro termocoppie, distanziate una dall'altra 1.5 cm a partire dal fondo del recipiente, come mostrato in Figura 5. Le termocoppie sono mantenute in posizione grazie ad un supporto solido (un tubo metallico) saldato ad una rondella (disposta lungo il collo del pallone) che evita lo spostamento delle termocoppie stesse quando la paraffina fonde (vedi Figura 6). La capsula sferica è stata riempita con la paraffina fusa, sono state poi inserite le termocoppie (vedi Figura 5) ed il PCM è stato fatto, infine, solidificare a temperatura ambiente. Una quinta termocoppia viene utilizzata per monitorare e registrare la temperatura dell'acqua in cui è immerso il pallone.

Tabella 4 Proprietà del vetro Pyrex [26]

Coefficiente di espansione termica (20-300°C)	$3.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Densità	2.23 g/cm ³
Costante dielettrica (1MHz, 20°C)	4.6
Calore specifico (20°C)	750 J/kg°C
Conducibilità termica(20°C)	1.14 W/m°C

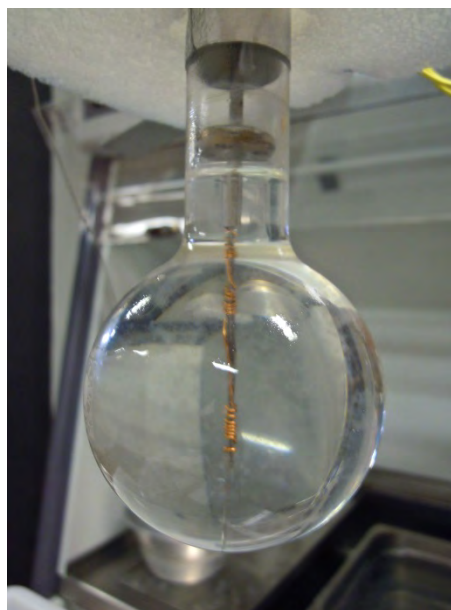
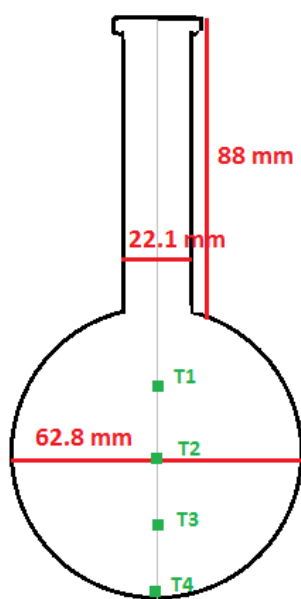


Figura 5 Disposizione delle termocoppie all'interno del pallone.



Figura 6 Termocoppie per il monitoraggio della temperature all'interno della sfera.

Le prove di fusione sono state condotte immergendo in un bagno termostato la capsula sferica inizialmente a temperatura ambiente. La temperatura del bagno viene impostata a valori diversi e superiori alla temperatura di fusione della paraffina fino ad un massimo di 71°C. I tests sono stati realizzati settando 4 valori della temperatura del bagno, come mostrato in Tabella 5. La vasca termostata presenta un'agitazione interna: si può, quindi, considerare la temperatura di parete della sfera costante nelle condizioni in cui vengono realizzate le prove.

Per questa operazione si è usato un bagno termostato Julabo EH-13, che permette di mantenere nella vasca di 13 litri temperature fino a 150°C, con notevole stabilità. Le operazioni di fusione e riempimento

sono state effettuate in una cappa aspirante Strola GS800 dotata di filtro a carboni attivi e filtro HEPA H14. In Figura 7 sono mostrate la cappa con all'interno la vasca termostata e la sfera immersa nel bagno durante il test di fusione della paraffina. Nella Figura 7b si vede la struttura di sostegno del pallone, necessaria a garantire il corretto posizionamento dello stesso all'interno del bagno termostato.



Figura 7 (a) Cappa con all'interno il bagno termostato; (b) pallone immerso nel bagno termostato.

Tabella 5 Temperature iniziali e del bagno termostato durante le prove di fusione

Tbagno (°C)	56	61	66	71
Tiniziale (°C)	22.6	21	22.9	22.4

Le prove di solidificazione sono state realizzate, invece, immergendo la sfera con la paraffina fusa (a diverse temperature iniziali) in un recipiente contenente acqua a temperatura ambiente (circa 22.5°C). Le temperature iniziali delle prove di solidificazione corrispondono alle temperature del bagno riportate in Tabella 5.

L'acquisizione di dati è effettuata usando un sistema National Instruments CompactDAQ con un modulo per termocoppie (24bit ADC, 16 canali), controllato da un programma sviluppato in Labview (Figura 8) che consente la lettura in tempo reale dei valori delle temperature e la registrazione dei transitori.

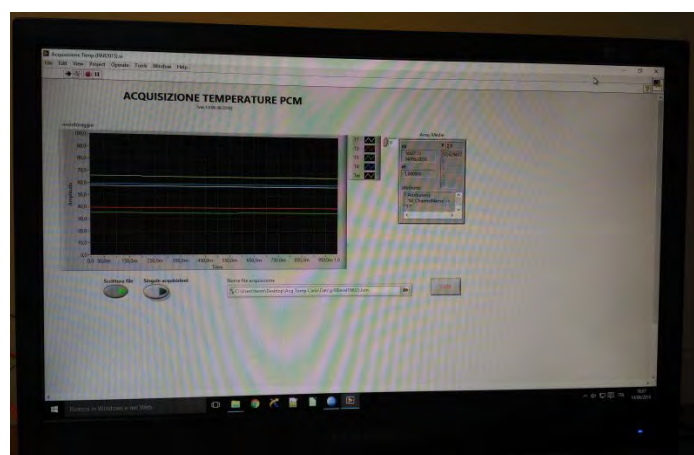


Figura 8 Sistema di acquisizione

2.3.3 Risultati sperimentali

Si è verificata la riproducibilità dei dati sperimentali confrontando i risultati di due prove svolte impostando la medesima temperatura del bagno termostato all'interno del quale viene immersa la sfera. Come mostrato in Figura 9 si ha una quasi perfetta corrispondenza tra le temperature delle 4 termocoppie posizionate all'interno del pallone per i due tests : i risultati possono, quindi, ritenersi affidabili.

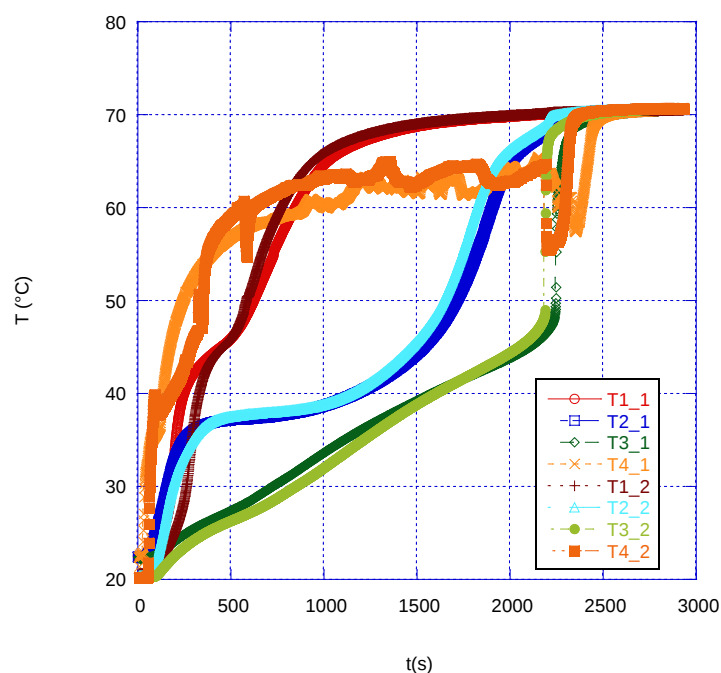


Figura 9 Verifica della ripetibilità dei tests sperimentali

Nei grafici di seguito riportati sono mostrati i risultati ottenuti durante la fusione (Figura 10) e la solidificazione (Figura 11) del PCM nella capsula sferica. In ciascun grafico sono riportate le temperature delle quattro termocoppie disposte all'interno del pallone (Figura 5) e della termocoppia utilizzata per monitorare la temperatura dell'acqua (T_w).

Durante la fusione all'aumentare della temperatura del bagno si riducono in maniera significativa i tempi necessari per raggiungere l'equilibrio termico. Si ha equilibrio termico quando la temperatura della

paraffina eguaglia la temperatura di parete (ossia la temperatura dell'acqua nel bagno termostato) e quindi il PCM non è più in grado di assorbire energia.

Aumentando di 15°C la temperatura di parete (da 56 a 71°C) i tempi per completare la carica (ossia per raggiungere l'equilibrio termico) diminuiscono di circa 1.7 ore.

La temperatura sul fondo della sfera (termocoppia T4) è quella che sale più rapidamente nella fase iniziale. Per temperature di parete alte (66°C e 71°C) la T4 si stabilizza, poi, intorno ad un valore più basso rispetto alla temperatura di parete di circa 7-8°C (vedi Figura 10c, Figura 10d), per raggiungere infine la temperatura del bagno in prossimità dell'equilibrio termico. La massa solida per effetto della gravità tende a precipitare verso il basso: la paraffina solida raffredda la parete sul fondo, qui il PCM solido a contatto con la parete calda fonde rapidamente generando l'andamento oscillatorio della temperatura registrato dalla termocoppia. Le struttura di sostegno delle termocoppie tende inoltre a trattenere la massa, che non è, quindi, svincolata nella caduta verso il fondo: si registra un picco verso il basso (raffreddamento) poco prima del raggiungimento dell'equilibrio termico che è dovuto, con molta probabilità, al solido che si stacca dalle termocoppie e precipita. Questi fenomeni sono attenuati nel caso in cui la temperatura di parete è più bassa ($T_{\text{parete}}=56^{\circ}\text{C}$ e 61°C , vedi Figura 10a e Figura 10b) e quindi la fusione è più lenta: non si registrano difatti oscillazioni in corrispondenza della termocoppia 4. Nel caso di temperatura di parete pari a 56°C le temperature registrate nel punto 2 e 3 tendono a sovrapporsi: la temperatura all'interno della sfera risulta complessivamente più uniforme.

In Figura 13 sono mostrate le istantanee scattate durante la fusione del PCM per il test realizzato con temperatura di parete pari a 71°C: si evidenzia in queste immagini come la massa solida per effetto della gravità tenda a precipitare sul fondo.

Durante la solidificazione la temperatura scende quasi uniformemente all'interno della massa di paraffina fino a quando viene raggiunta una temperatura di circa 50°C, temperatura alla quale ha inizio il passaggio allo stato solido del materiale. La paraffina è caratterizzata difatti da un intervallo di fusione: il passaggio di fase non avviene alla temperatura nominale, ma in un range più ampio.

Indipendentemente dalla temperatura iniziale, il tempo necessario per raggiungere l'equilibrio termico è di circa 2.8 ore durante la solidificazione: si ha la formazione di uno strato solido sulla parete che rallenta lo scambio termico con l'esterno, data la bassa conducibilità dello stesso. Si può, quindi, dedurre che la rapidità di scarica di un TES non dipende dalla temperatura alla quale si trova il PCM liquido.

L'andamento delle temperature è indipendente dalla temperatura iniziale: difatti, come mostrato in Figura 12, le temperature monitorate nella sfera con le quattro termocoppie sono perfettamente coincidenti nel caso di temperatura iniziale pari a 71°C e 56°C.

L'andamento delle temperature all'interno della capsula sferica dipende solamente dalla temperatura di parete imposta durante la solidificazione.

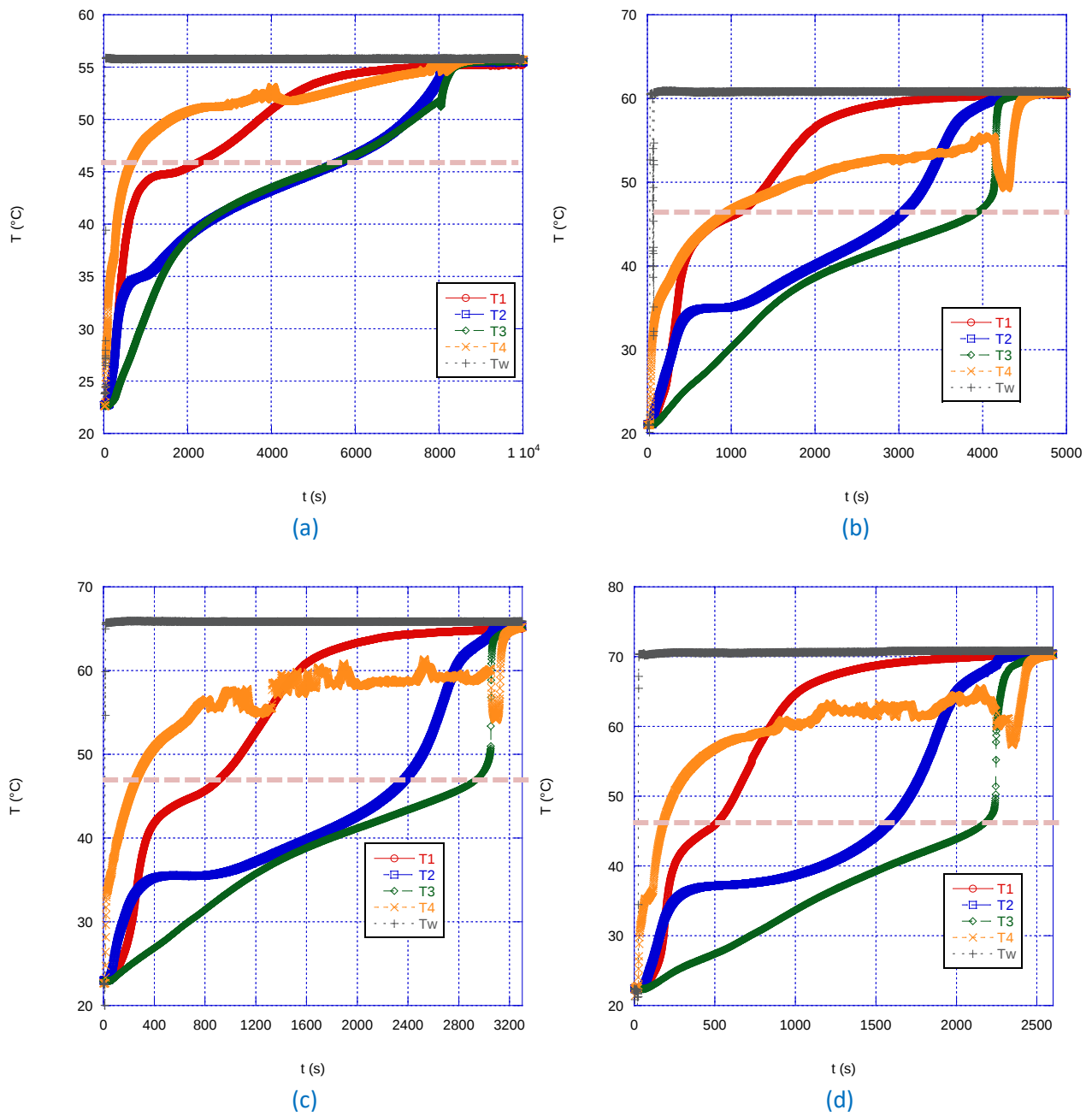
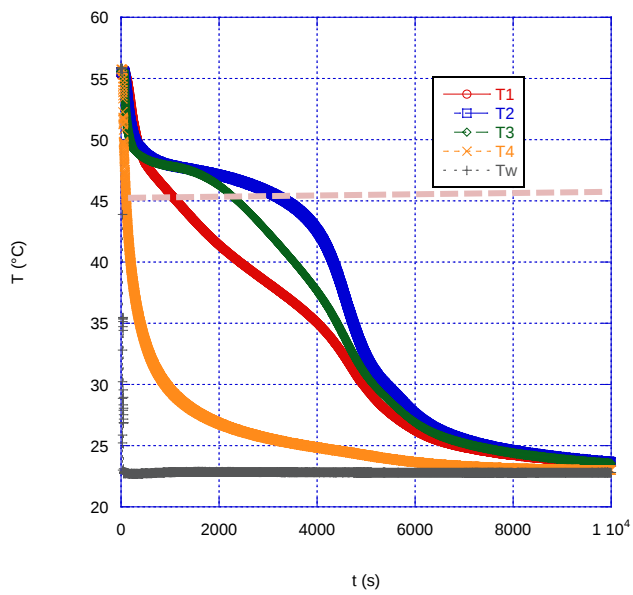
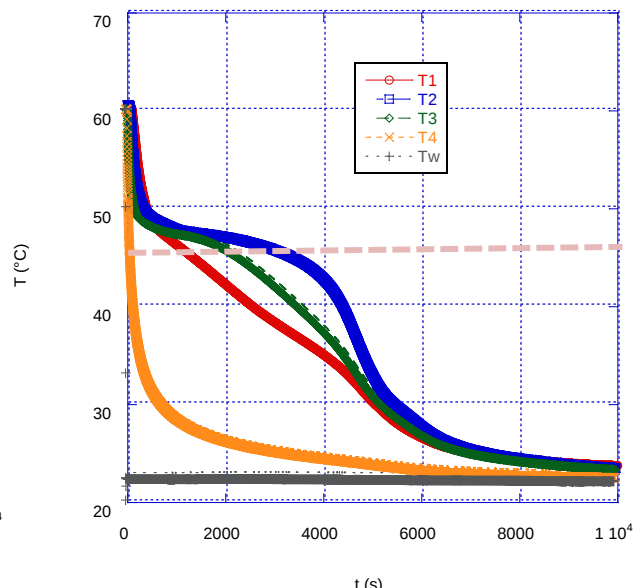


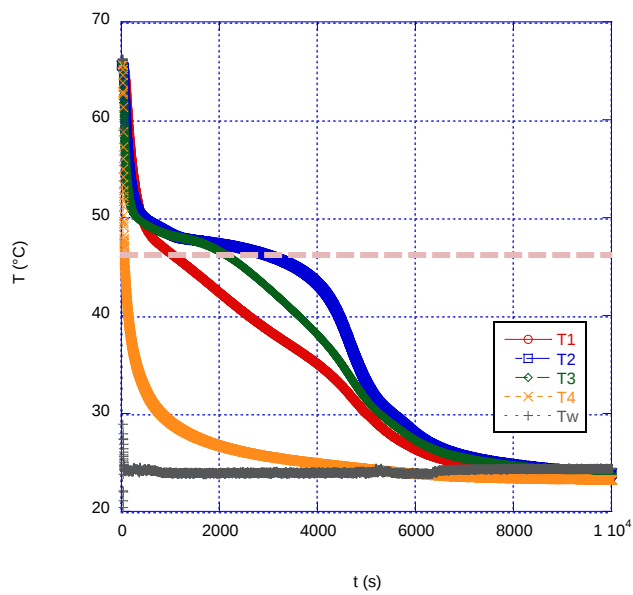
Figura 10 Andamento delle temperature all'interno della capsula sferica durante la fase di fusione del PCM per (a) $T_{parete} = 56^{\circ}\text{C}$; (b) $T_{parete} = 61^{\circ}\text{C}$; (c) $T_{parete} = 66^{\circ}\text{C}$; (d) $T_{parete} = 71^{\circ}\text{C}$.



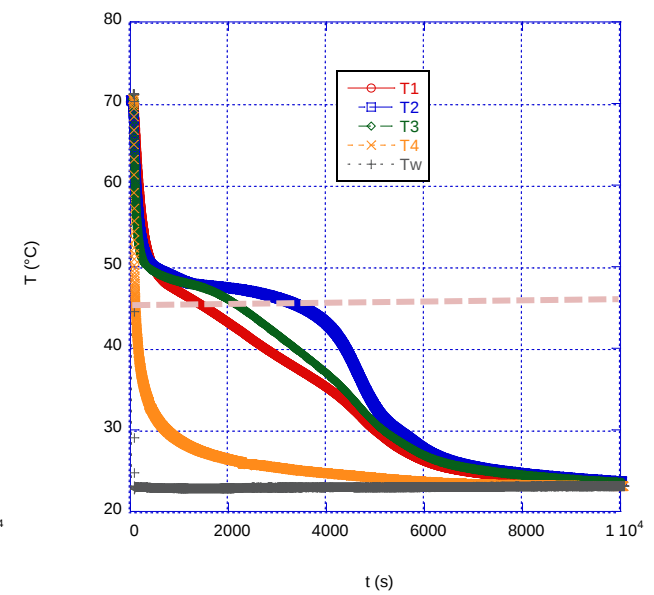
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 11 Andamento delle temperature all'interno della capsula sferica durante la solidificazione del PCM per $T_{parete}=22.5^{\circ}\text{C}$ e: (a) $T_{iniziale}=56^{\circ}\text{C}$; (b) $T_{iniziale}=61^{\circ}\text{C}$; (c) $T_{iniziale}=66^{\circ}\text{C}$; (d) $T_{iniziale}=71^{\circ}\text{C}$.

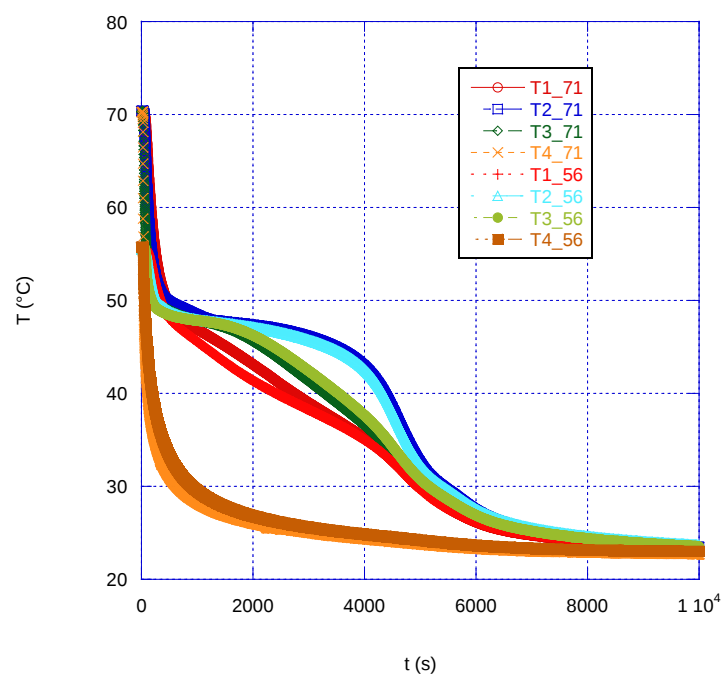
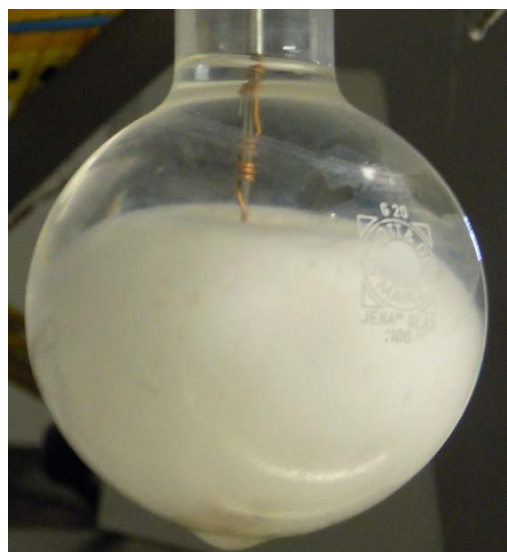


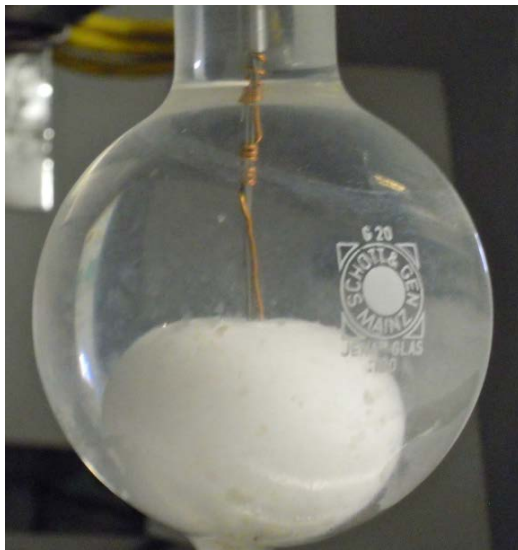
Figura 12 Andamento delle temperature all'interno della capsula sferica durante la solidificazione del PCM per $T_{parete}=22.5^{\circ}\text{C}$ e due diverse temperature iniziali: 56°C e 71°C .



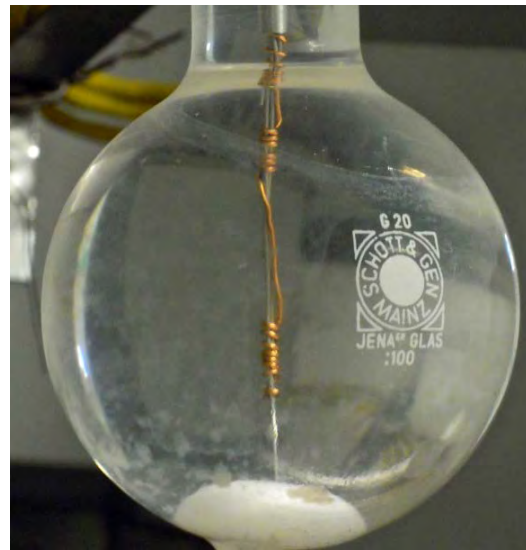
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 13 Fotografie istantanee del processo di fusione nel caso di temperatura di parete pari 71°C dopo: (a) 10 min, (b) 20 min, (c) 30 min, (d) 35 min.

2.4 Modello bidimensionale

E' stato realizzato un modello bidimensionale della sfera contenente materiale a cambiamento di fase usando un codice di calcolo commerciale ANSYS FLUENT, versione 16.0.

Si sono fatte le seguenti ipotesi semplificative nella realizzazione del modello:

- Sia la fase liquida che la fase solida sono isotropiche e omogenee, ossia le loro proprietà sono considerate costanti.
- La fusione del materiale a cambiamento di fase è considerata assialsimmetrica.
- Le due fasi all'interfaccia solido-liquido rimangono in equilibrio termico.
- La temperatura della parete della sfera è considerata costante.
- Per simulare i moti convettivi all'interno della sfera si utilizza l'approssimazione di Boussinesq: questa consiste nell'assumere la densità costante in tutti i termini delle equazioni che governano la convezione naturale, ad eccezione che nel termine di galleggiamento:

$$(\rho - \rho_0)g \approx -\rho_0\beta(T - T_0)g$$

Dove ρ_0 è la densità costante del fluido, T_0 è la temperatura operativa e β è il coefficiente di espansione termica. Quest'approssimazione è accurata per piccole variazioni della densità; nello specifico, l'approssimazione di Boussinesq è valida quando $\beta(T - T_0) \ll 1$.

Per la paraffina A46 utilizzata nei tests sperimentali il coefficiente di espansione termica non è fornito dal produttore: si considera un valore pari a 0.001 K^{-1} , facendo riferimento a dati riportati in letteratura [27]. La differenza massima di temperatura che si raggiunge durante le prove è di 49 K ((344-295) K); si ha, quindi, nel nostro caso: $0.001 \cdot 49 = 0.049 \ll 1$. Di conseguenza il modello di Boussinesq risulta applicabile.

Considerando le assunzioni precedenti, le equazioni in coordinate sferiche sono:

- Continuità:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (V_r r^2) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (V_\theta \sin \theta) = 0$$

- Quantità di moto in coordinate polari:

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_\theta}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (V_r r^2 V_\theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (V_\theta \sin \theta V_\theta) \\ = v \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial V_\theta}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial V_\theta}{\partial \theta} \right) \right) - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial \theta} - g \beta (T - T_m) \sin \theta - \frac{V_r V_\theta}{r} \\ + v \frac{2}{r^2} \frac{\partial V_r}{\partial \theta} - \frac{v}{r^2 \sin^2 \theta} V_\theta - \frac{C(1-\alpha)^2}{\rho \alpha^3} V_\theta \end{aligned}$$

- Quantità di moto in coordinate radiali:

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_r}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (V_r r^2 V_r) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (V_\theta \sin \theta V_r) \\ = v \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial V_r}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial V_r}{\partial \theta} \right) \right) - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial r} + g \beta (T - T_m) \cos \theta + \frac{V_\theta^2}{r} \\ - v \frac{2}{r^2} \frac{\partial V_\theta}{\partial \theta} - v \frac{2 \cot \theta}{r^2} V_\theta - 2 \frac{v}{r^2} V_r - \frac{C(1-\alpha)^2}{\rho \alpha^3} V_r \end{aligned}$$

- Equazione dell'energia:

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (V_r r^2 H) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (V_\theta \sin \theta H) \\ = \frac{k}{\rho c_p} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial H}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial H}{\partial \theta} \right) \right) \\ - \frac{1}{\rho c_p} \left(\frac{\partial(\lambda)}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 V_r \lambda) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (V_\theta \lambda \sin \theta) \right) \end{aligned}$$

Dove r e θ sono rispettivamente le coordinate radiali e polari. [28, 29]

2.4.1 Sensibilità della simulazione

Un metodo “manuale” per eseguire un’analisi di convergenza dei risultati consiste nel realizzare un infittimento della mesh (in particolar modo nelle zone più critiche) e, quindi, tracciare un diagramma dei risultati ottenuti: quando la variazione tra due modelli successivi è inferiore al 5%, si può considerare che la mesh ottenuta sia corretta per la simulazione di interesse.

E’ stata utilizzata una mesh ibrida (ossia composta da elementi finiti di tipo differente), non strutturata. Le mesh non strutturate sono molto flessibili e per questa ragione sono attualmente le più utilizzate per i calcoli strutturali.

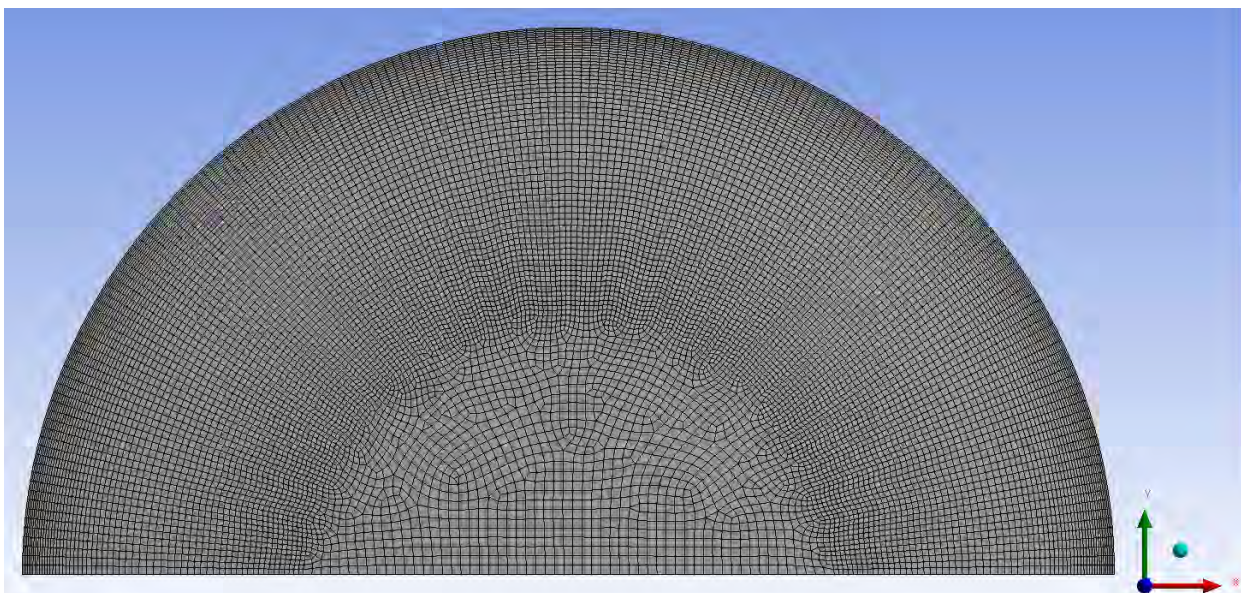
Il numero dei nodi e degli elementi delle sei griglie realizzate è riportato in tabella:

Tabella 6 Numero di nodi ed elementi delle meshes.

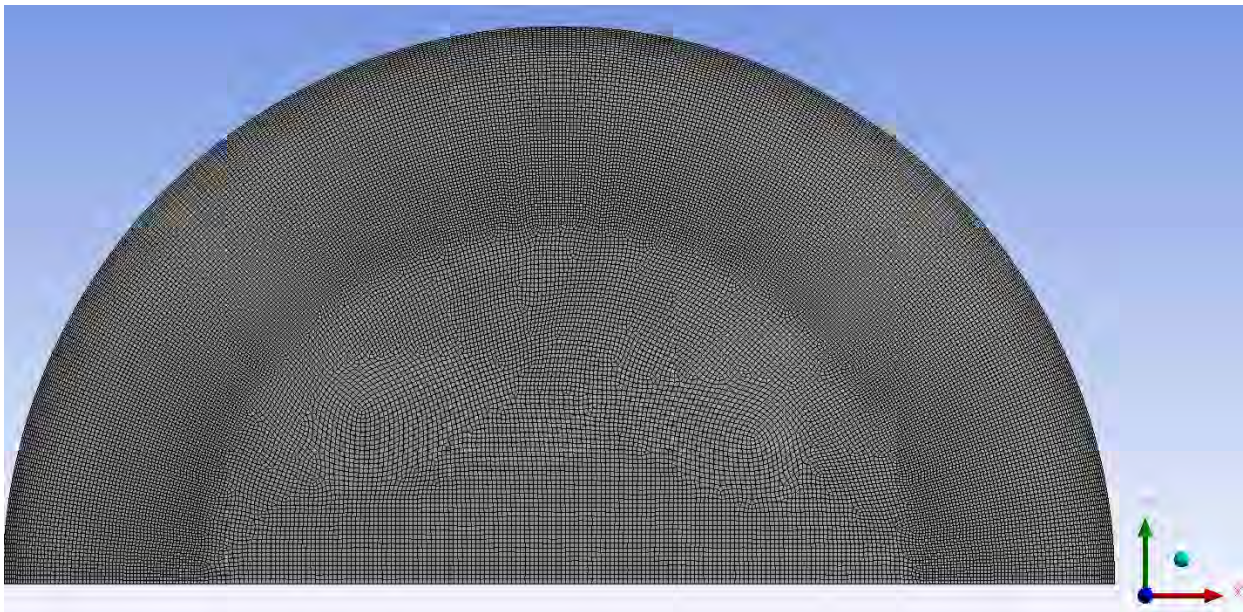
GRIGLIA	A	B	C	D	E	F
Numero nodi	13190	17516	20770	22445	25404	35320
Numero elementi	13014	17304	20538	22196	25138	34997

Si ha flusso termico attraverso la parete della sfera, per questo la griglia presenta maggiore risoluzione delle celle in prossimità della stessa.

In Figura 14 sono mostrate la griglia A (ossia la griglia con il minor numero di elementi) e la griglia F (ossia la griglia con il massimo numero di elementi).



(a)



(b)

Figura 14 Mesh (a) A; (b) F

Viene imposta una temperatura costante di parete della sfera pari a 376 K e vengono monitorate le temperature in tre punti: al centro della sfera, in un punto medio tra il centro e la parete e in corrispondenza della parete (come mostrato in Figura 15).

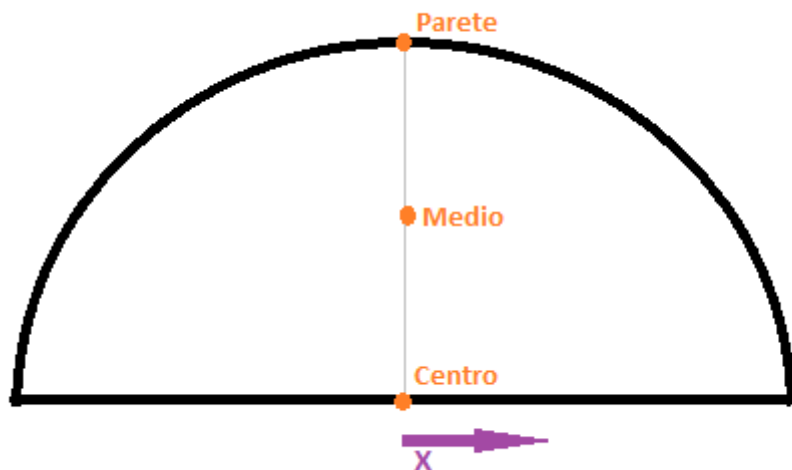


Figura 15 Punti in cui viene monitorata la temperatura durante la fase di valutazione della mesh.

Dai grafici riportati in Figura 16 è evidente che si necessita di una mesh fitta per ottenere risultati affidabili. Passando da 13190 a 22445 elementi (incrementando, cioè, la griglia di circa 10000 elementi) i tempi di risposta variano di circa 200 secondi sia al centro, che nel punto medio; passando invece da 25404 a 35320 (incrementando anche in questo caso la mesh di circa 10000 elementi) i tempi di risposta variano di circa 30 secondi, un tempo trascurabile. Tra la griglia E ed F si ha una variazione tra i risultati ottenuti di circa il 5%: si può considerare, di conseguenza, la griglia F corretta per la simulazione.

Si è selezionata, quindi, la mesh con 35320 elementi e 34997 nodi per ottenere la massima precisione nella valutazione delle temperature all'interno della capsula sferica.

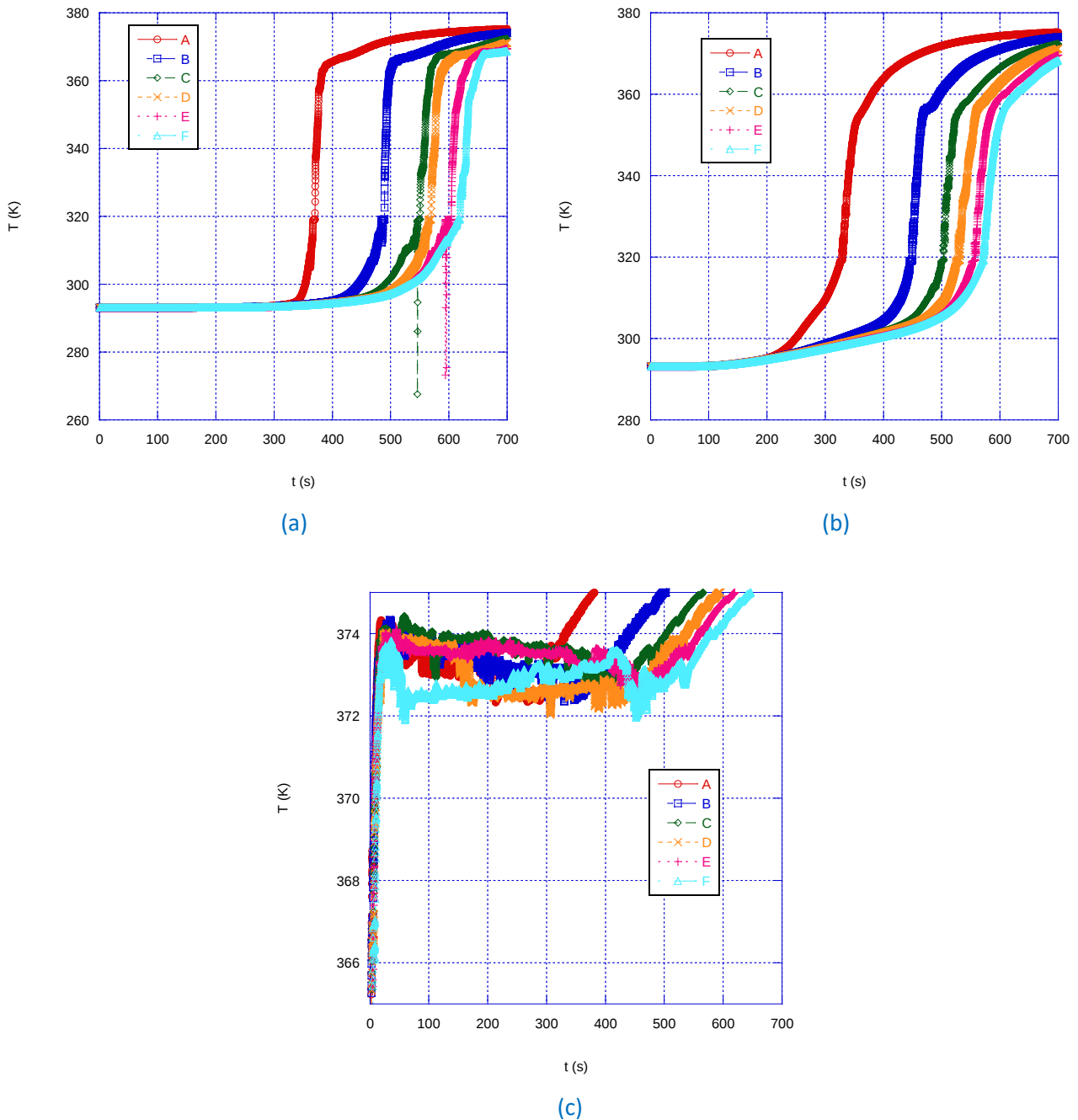


Figura 16 Comparazione tra meshes: (a) al centro; (b) in un punto medio ; (c) sulla parete della sfera.

2.5 Validazione del modello bidimensionale con i dati sperimentali

Nella simulazione vengono monitorati quattro punti (Figura 17) che corrispondono alla posizione delle 4 termocouple disposte all'interno del pallone (Figura 5).

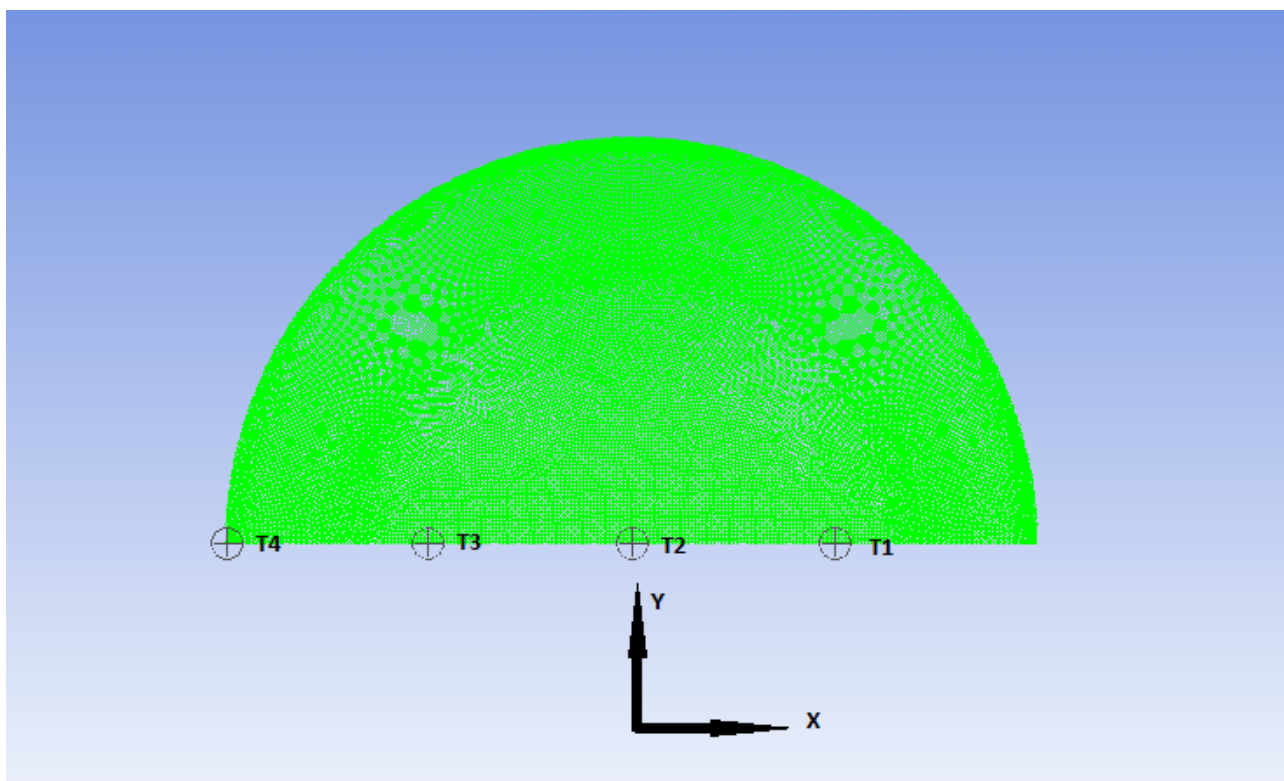


Figura 17 Posizionamento dei punti di monitoraggio della temperatura.

Viene impostata un' accelerazione gravitazionale di 9.81 m/s^2 nel verso negativo dell'asse delle ascisse: la massa più densa tende a precipitare, quindi, in questa direzione.

Fusione

Il modello è stato validato prendendo come riferimento la prova con temperatura di parete pari a 71°C (Figura 10 d).

I risultati sono mostrati in Figura 18, in cui è riportato il confronto tra dati sperimentali e simulati. In Figura 19 e Figura 20 sono mostrate le "color map" delle temperature e della frazione di liquido all'interno della sfera in quattro istanti, dopo: 150 s, 300 s, 600 s e 1200 s. E' evidente che durante la fusione la massa solida tende a precipitare verso il basso, mentre il liquido più caldo tende a salire spinto dal blocco più pesante che scende verso il fondo (vedi Figura 19 e Figura 20): già dopo 300 s la distribuzione della massa solida e liquida nella sfera è fortemente influenzata dall'effetto della gravità.

La temperatura in corrispondenza della termocoppia 1 viene prevista dal modello in maniera piuttosto affidabile (Figura 18 a) .

In corrispondenza della termocoppia 2 il modello prevede fino ai 40°C un riscaldamento più lento della massa solida, raggiunti i 40°C la temperatura tende a salire rapidamente fino ad arrivare a 71°C dopo 1200s circa. Sperimentalmente la temperatura di equilibrio viene, invece, raggiunta dopo 2200 s (Figura 18 b).

Nel punto 3 a partire da 400 s circa è previsto dal modello un aumento più rapido della temperatura. Intorno ai 1400 secondi si ha un innalzamento brusco della stessa che raggiunge i 71°C in poco meno di 5 minuti (Figura 18 c).

In corrispondenza alla termocoppia T4 il modello prevede una fusione più rapida ed uniforme (Figura 18 d). Sul fondo della sfera la differenza prevista nell'andamento della temperatura dal modello rispetto ai dati sperimentali è legata, con molta probabilità, al fatto che nella simulazione non si tiene conto della struttura

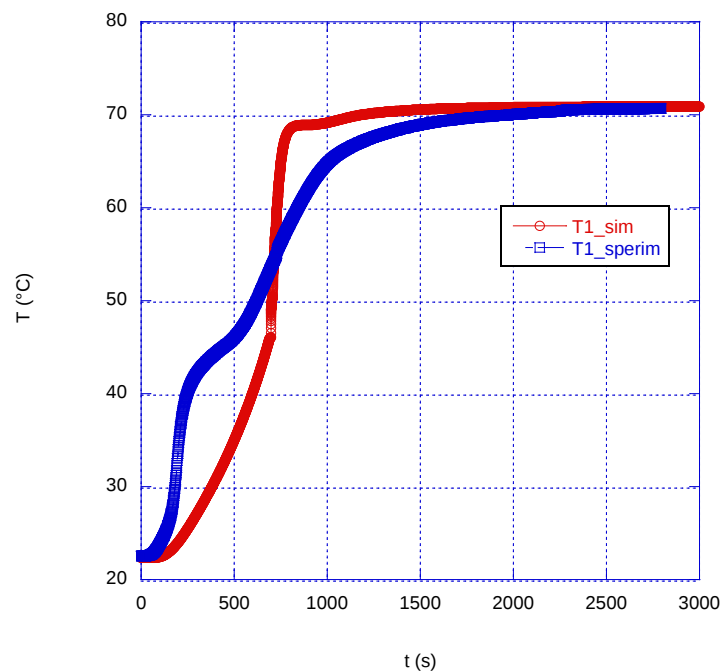
di sostegno delle termocoppie che costituisce, nel caso reale, un impedimento alla libera caduta della massa solida verso il basso (paragrafo 1.3.3).

Il modello prevede nel complesso una fusione più rapida della massa di PCM nella sfera: l'equilibrio termico viene raggiunto dopo 1700 s, invece che dopo 2500 s, come misurato sperimentalmente.

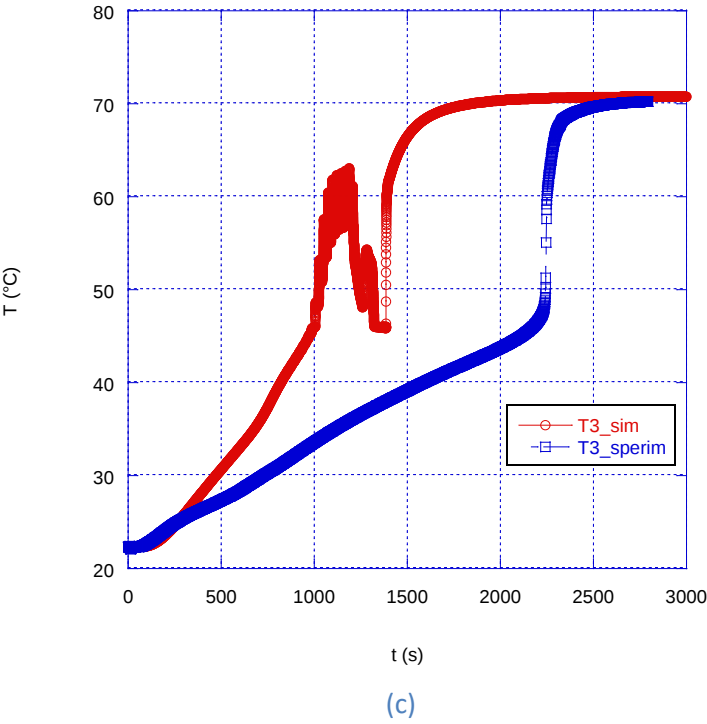
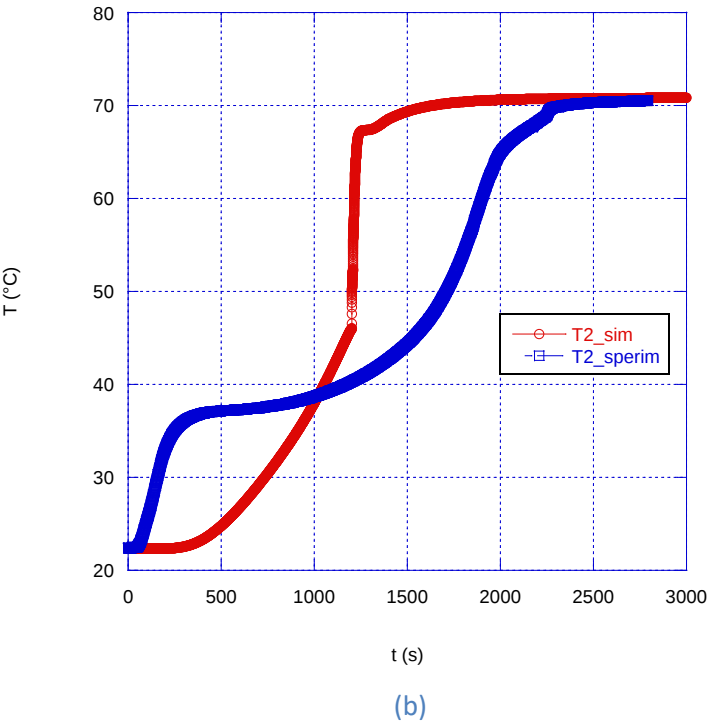
La modellizzazione della fusione di un materiale a cambiamento di fase in una sfera è un problema piuttosto complesso: da qui la difficoltà di ottenere risultati quantitativamente affidabili.

Tan et al. [29] hanno sviluppato un modello in Fluent per simulare il processo di fusione di un PCM in una sfera con un diametro interno di 101 mm. I risultati sono stati comparati con dati sperimentali: il modello prevede una velocità di fusione più elevata; si ha un andamento generale che qualitativamente rispecchia i dati sperimentali, ma quantitativamente ci sono delle discrepanze dello stesso ordine di grandezza di quelle ottenute con il modello da noi sviluppato.

Una delle incertezze che potrebbe generare discrepanze tra dati sperimentali e simulati è la posizione delle termocoppie all'interno della sfera. Nonostante la presenza della struttura solida di sostegno le termocoppie possono subire dei minimi spostamenti che non consentono d'individuare con esattezza il punto monitorato. Le termocoppie stesse tendono, inoltre, a bloccare in parte la massa allo stato solido, che rimane quindi ancorata alle stesse e non è libera di precipitare verso il fondo: di questo fenomeno il modello non tiene conto.



(a)



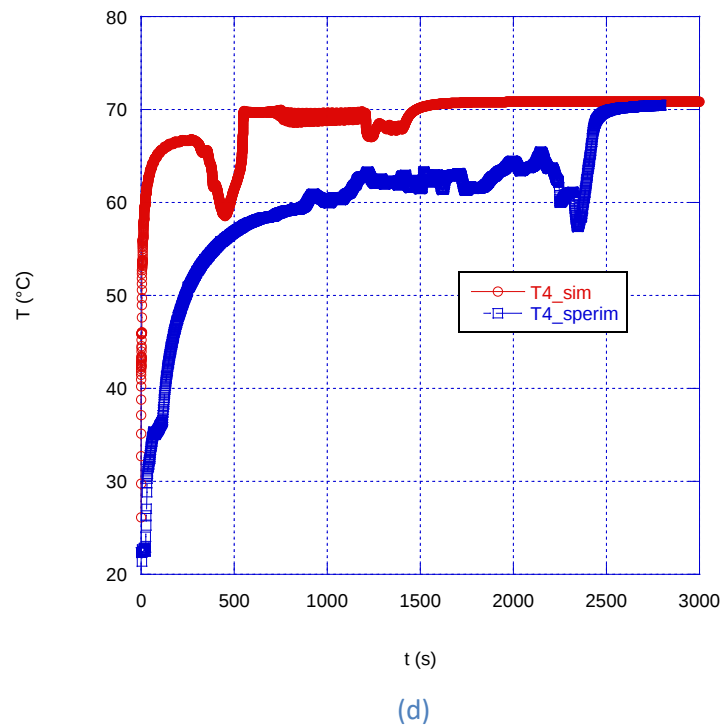
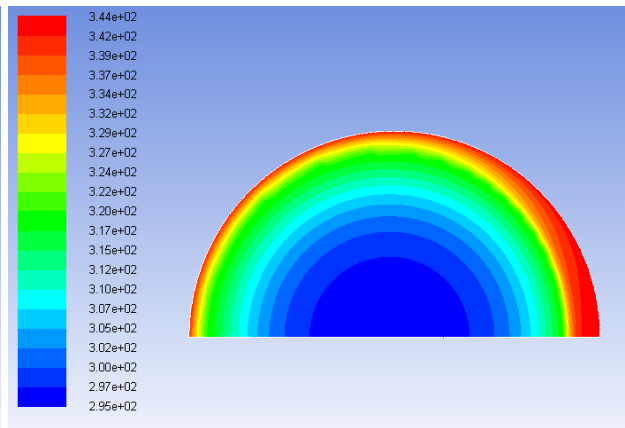
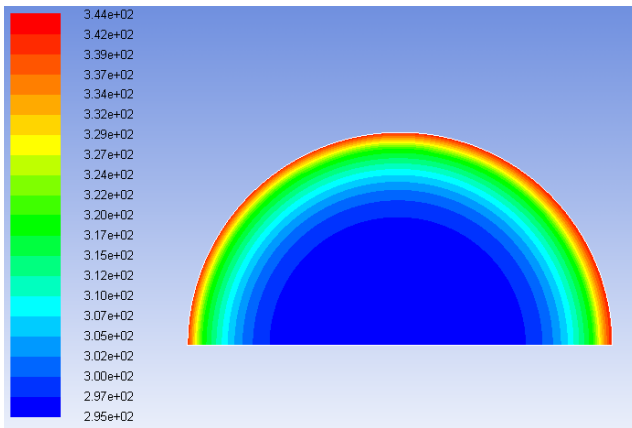


Figura 18 Comparazione tra temperatura simulata e misurata durante il test con $T_{parete}=71^{\circ}\text{C}$ e $T_{iniziale}=22.4^{\circ}\text{C}$ in corrispondenza della termocoppia: (a) T1; (b) T2; (c) T3; (d) T4.



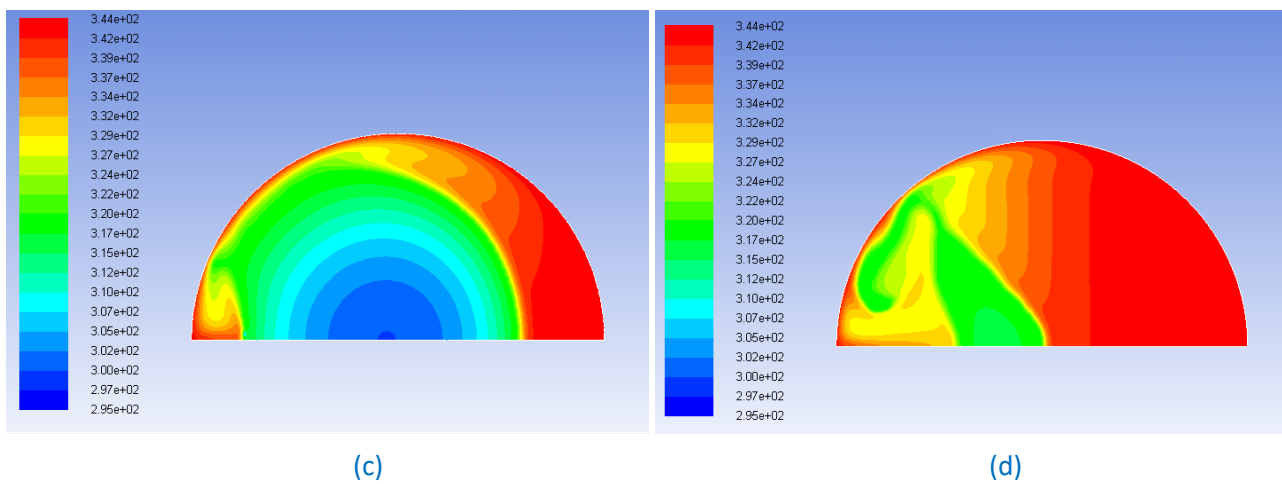


Figura 19 Colormaps della temperatura durante la fase di fusione con $T_i=71^\circ\text{C}$ e $T_{\text{parete}}=22.5^\circ\text{C}$ dopo: (a) 150 s; (b) 300 s; (c) 600; (d) 1200 s.

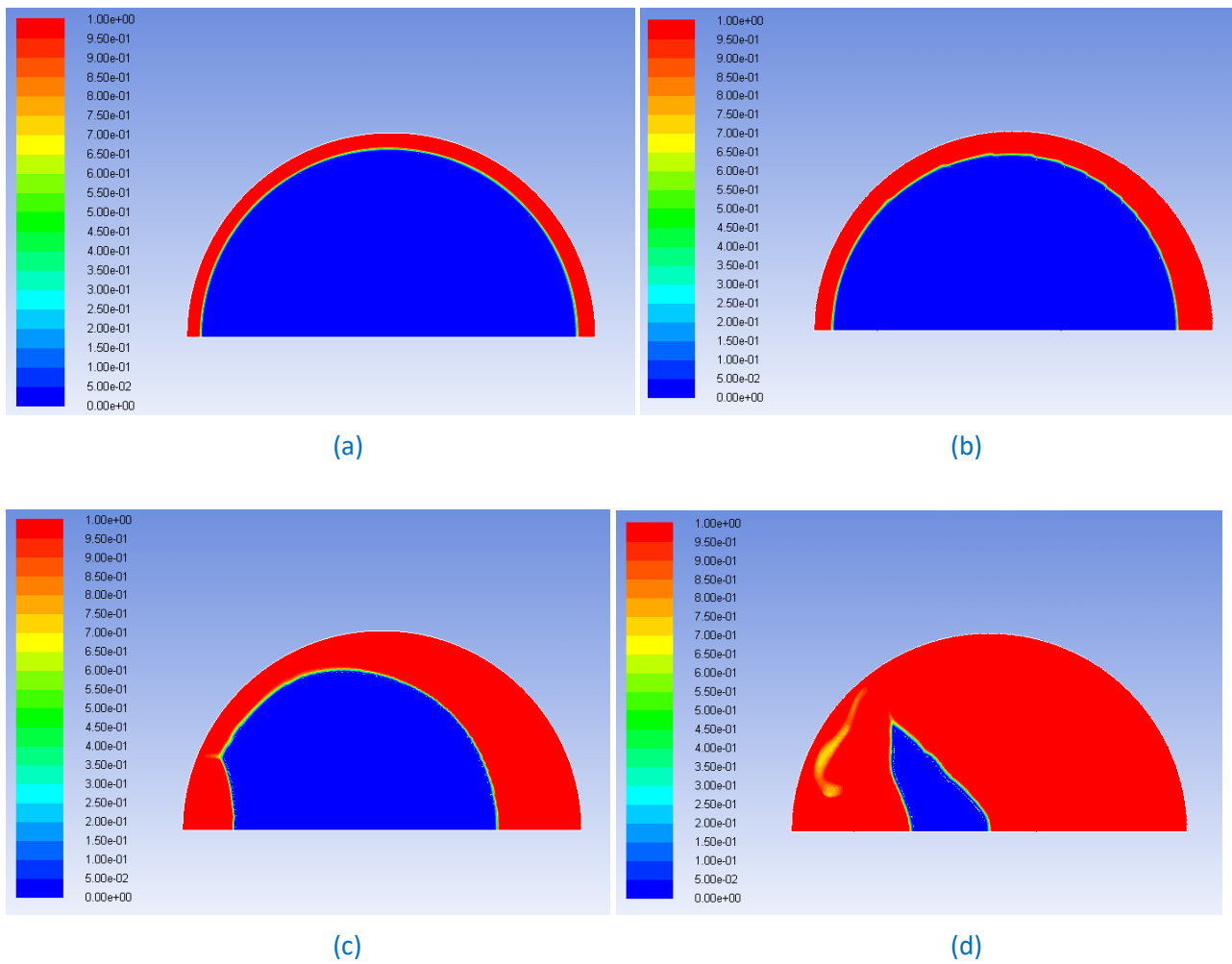


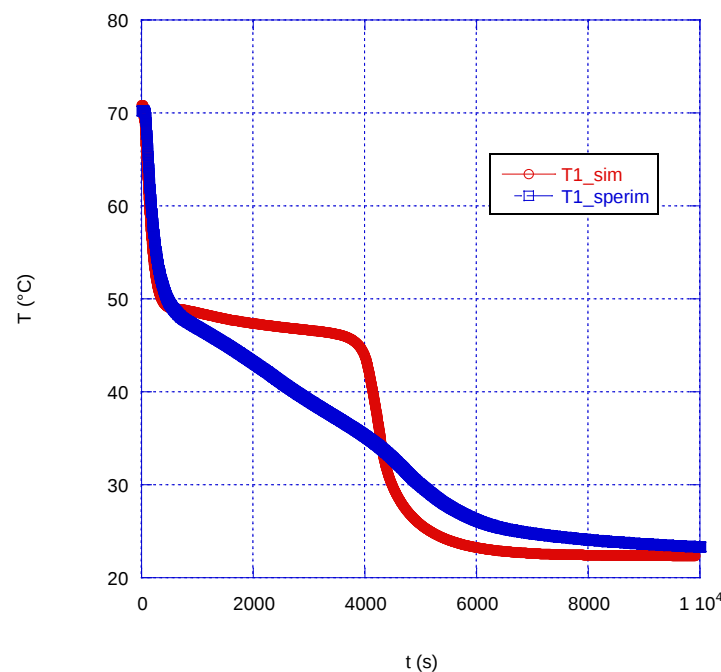
Figura 20 Colormaps della frazione di liquido durante la fase di fusione con $T_i=71^\circ\text{C}$ e $T_{\text{parete}}=22.5^\circ\text{C}$ dopo: (a) 150 s; (b) 300 s; (c) 600; (d) 1200 s.

Solidificazione

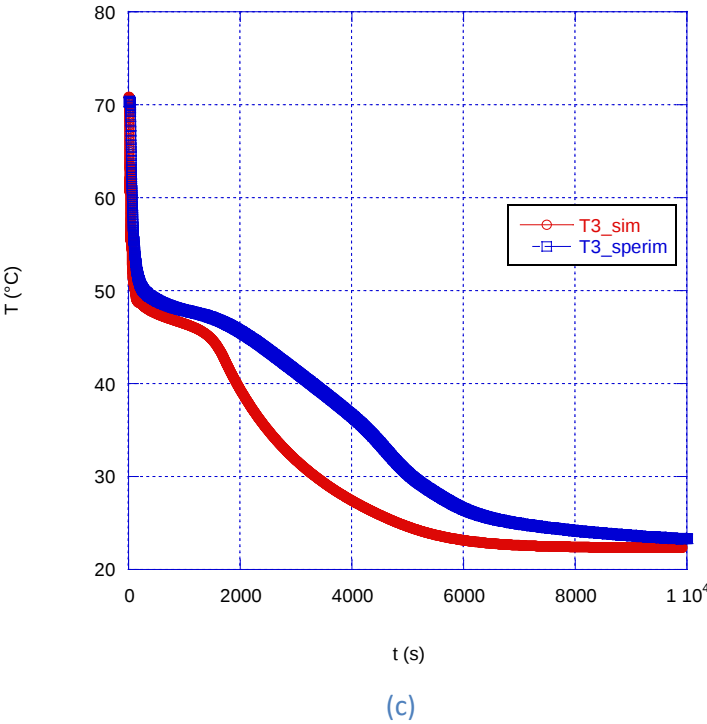
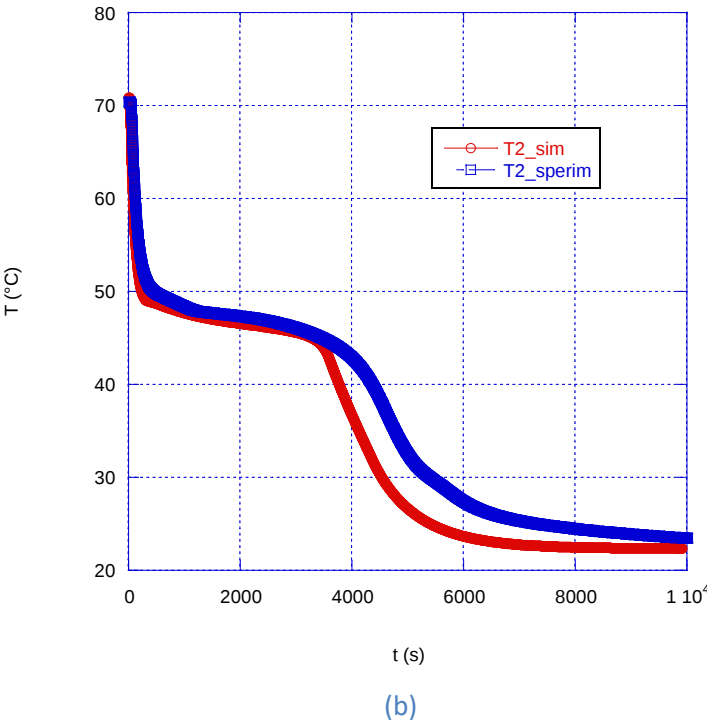
Il modello è stato validato prendendo come riferimento la prova con temperatura di parete pari a 22.5°C e temperatura iniziale pari a 71°C (Figura 11 d). Si riporta in Figura 21 il confronto tra le temperature simulate e le temperature sperimentali in corrispondenza delle quattro termocoppie nella sfera. Il modello prevede perfettamente l'andamento delle temperature fino a quando viene raggiunta la temperatura di inizio solidificazione (vedi paragrafo 2.3.1): per valori inferiori ai 49°C è previsto che la massa di PCM solido si raffreddi più rapidamente, raggiungendo in tempi più brevi l'equilibrio. Il tempo previsto dal modello per raggiungere l'equilibrio termico è di circa 2.3 ore, mentre sperimentalmente si è misurato un tempo di 2.8 ore.

Ad ogni modo complessivamente il modello riesce a riprodurre i dati sperimentali piuttosto bene durante la solidificazione in corrispondenza delle quattro termocoppie; solamente sulla termocoppia 1 si ha una maggiore discrepanza tra l'andamento della temperatura sperimentale e simulata: la simulazione prevede che ci sia un maggiore appiattimento della temperatura in corrispondenza della temperatura di fusione del PCM.

In Figura 22 e in Figura 23 sono mostrate rispettivamente le "color maps" delle temperature e della frazione di liquido all'interno della sfera in quattro istanti, dopo: 150 s, 1200 s, 3600 s e 6000 s. Si riesce attraverso queste istantanee della simulazione ad avere un'idea della distribuzione delle temperature e delle masse di PCM solido e liquido nella capsula sferica durante le diverse fasi del processo di solidificazione. Dalle mappe di colore è possibile vedere che la massa liquida e più calda tende a spostarsi nella parte alta della sfera: i movimenti della massa sono, ad ogni modo, molto più lenti e regolari di quelli che si verificano durante la fusione; ciò è possibile dedurlo mettendo a confronto le color maps della fusione e della solidificazione dopo 1200 s (Figura 19 d Figura 20 d con Figura 22 b Figura 23 b). Durante la fusione i movimenti delle masse liquida e solida sono decisamente più evidenti e "disordinati".



(a)



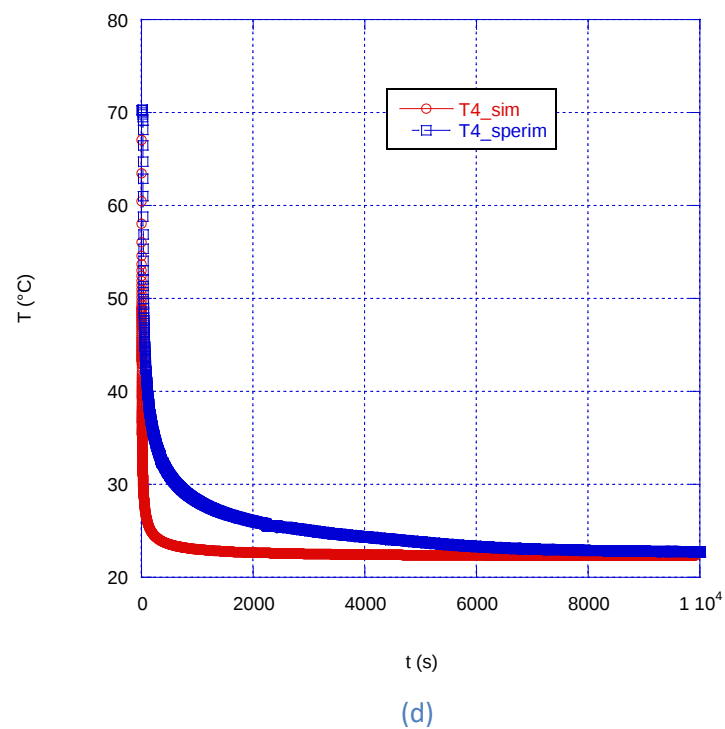
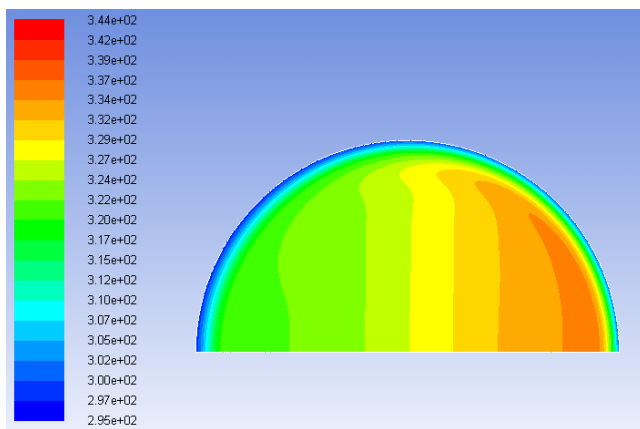
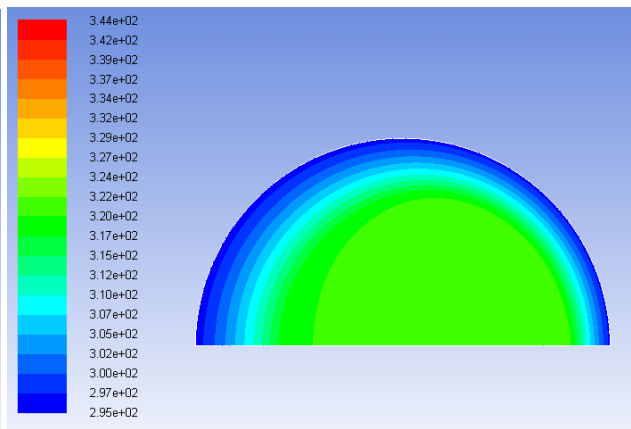


Figura 21 Comparazione tra temperatura simulata e misurata durante il test con $T_{parete}=22.5^{\circ}\text{C}$ e $T_{iniziale}=71^{\circ}\text{C}$ in corrispondenza della termocoppia: (a) T1; (b) T2; (c) T3; (d) T4.



(a)



(b)

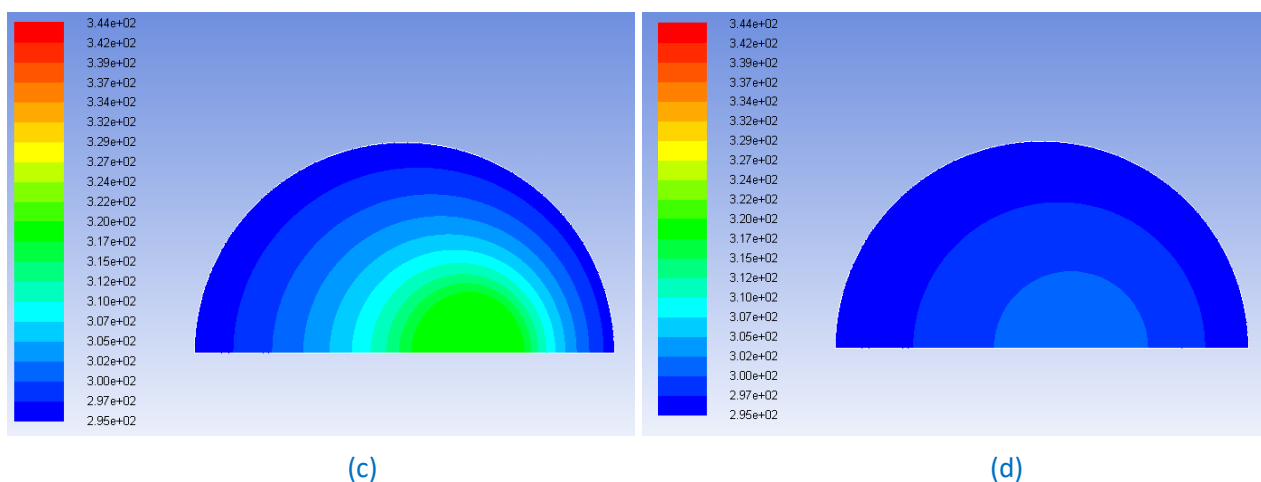


Figura 22 Colormaps della temperatura durante la fase di solidificazione con $T_i=71^\circ\text{C}$ e $T_{\text{parete}}=22.5^\circ\text{C}$ dopo: (a) 150 s; (b) 1200 s; (c) 3600; (d) 6000 s.

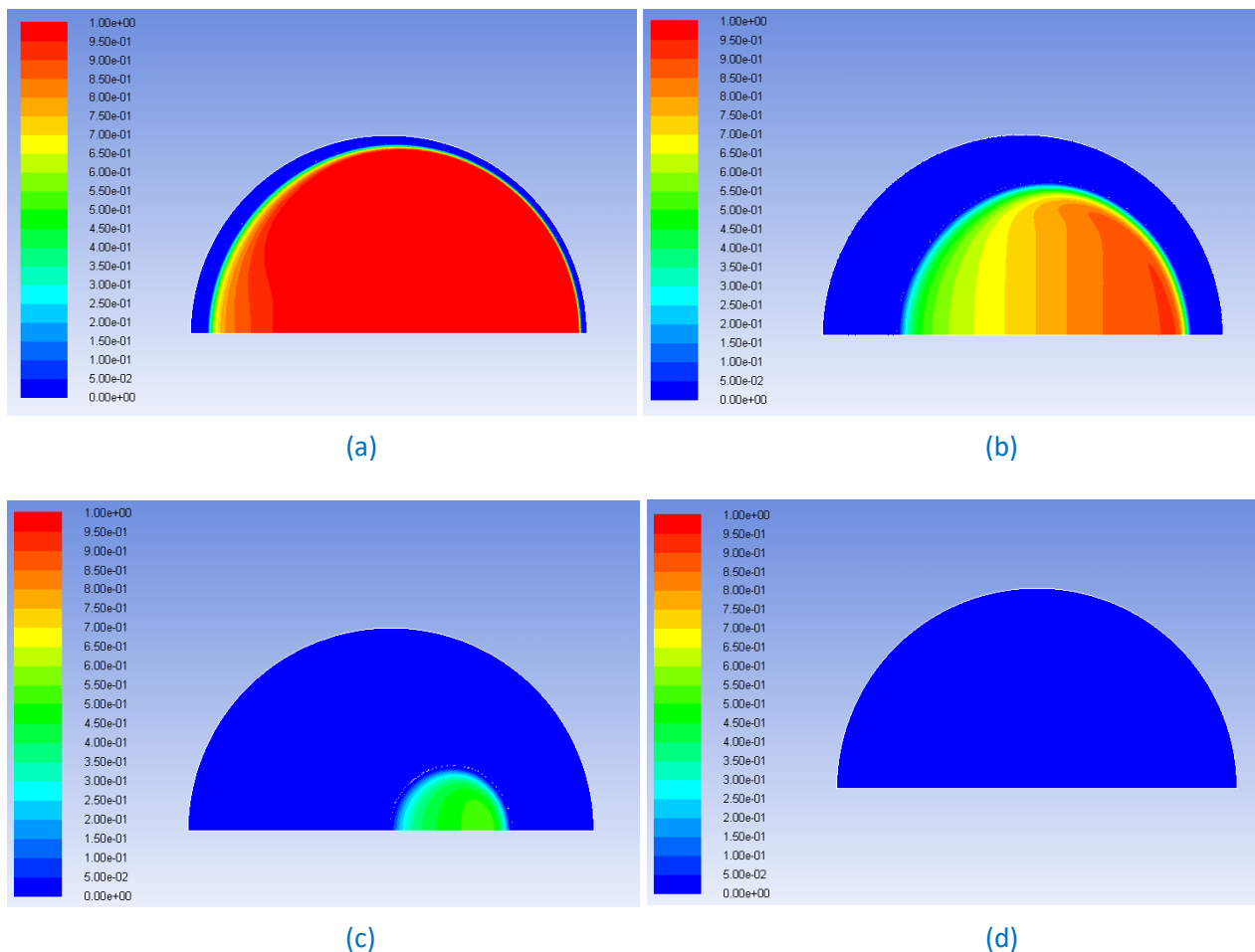


Figura 23 Colormaps della frazione di liquido durante la fase di solidificazione con $T_i=71^\circ\text{C}$ e $T_{\text{parete}}=22.5^\circ\text{C}$ dopo: (a) 150 s; (b) 1200 s; (c) 3600; (d) 6000 s.

Con una modellizzazione bidimensionale in Fluent è possibile riprodurre con una buona precisione i dati sperimentali nella fase di solidificazione del materiale a cambiamento di fase, corrispondente, quindi, con la fase di scarica di un LHTES. Più difficoltoso è invece riprodurre con esattezza l'andamento delle

temperature del PCM durante la fusione (fase di carica di un LHTES): i moti della massa solida e liquida del PCM all'interno della sfera sono difficilmente prevedibili e sono maggiori le discrepanze tra risultati sperimentali e simulati.

2.6 Studio dell'influenza dei moti convettivi

In questo paragrafo si analizza l'influenza dei moti convettivi sull'andamento delle temperature durante la fusione e la solidificazione del PCM all'interno di una sfera. Nelle simulazioni si è considerato trascurabile l'effetto dei moti convettivi: si è, quindi, imposta un'accelerazione gravitazionale nulla e si sono messi a confronto i risultati ottenuti con le misure sperimentali effettuate. Si è in questo modo verificata l'incidenza della convezione naturale sulla rapidità di risposta del sistema nella fase di carica e scarica di un LHTES.

Nella convezione naturale il moto del fluido è provocato da forze di galleggiamento generate dallo sbilanciamento (dovuto a gradienti di temperatura all'interno del fluido) tra spinta idrostatica e forza gravitazionale.

Tali forze danno luogo a moti ascensionali del fluido più caldo e a moti discensionali del fluido freddo.

Fusione

In Figura 24 si riporta l'andamento delle temperature del PCM all'interno della sfera per una temperatura di parete di 71°C. Comparando i risultati ottenuti con i dati sperimentali è stato possibile valutare l'influenza della convezione durante la fusione nelle condizioni studiate.

Il tempo necessario per raggiungere l'equilibrio termico è di 2 ore; sperimentalmente si è, invece, riscontrato che per arrivare all'equilibrio termico sono sufficienti all'incirca 40 minuti (Figura 10 d). I moti convettivi rivestono, quindi un ruolo fondamentale durante la fusione nelle condizioni studiate per un sfera con un diametro di 62.8 mm. Il fenomeno della convezione naturale consente di rendere la risposta del sistema più rapida e di accumulare la medesima quantità di energia in tempi molto più brevi.

In Figura 25 si riporta il confronto tra ciascuna termocoppia monitorata nel pallone e i risultati ottenuti simulando una fusione del PCM non sottoposto all'effetto dell'accelerazione gravitazionale.

La temperatura in corrispondenza del punto 4 aumenta più rapidamente in caso di moti convettivi assenti: il punto 4 è a diretto contatto con la parete della sfera e quindi si porta in tempi brevi (circa 500 s) alla temperatura del bagno. Al contrario, dai risultati sperimentali si nota che la temperatura sul fondo inizia in una prima fase a salire rapidamente, poi, però, la massa solida che precipita per effetto della gravità tende a raffreddare la parete fino a quando non si raggiunge l'equilibrio termico (Figura 25 d).

Nei punti 1, 2 e 3 la temperatura del PCM in assenza di moti convettivi tende a salire molto più lentamente: le curve si distanziano maggiormente quando si superano i 40°C in corrispondenza di ciascuna termocoppia.

Dalle Colormaps della temperatura e della frazione di liquido, riportate in Figura 26 e Figura 27, si evidenzia che la fusione avviene ovviamente in maniera simmetrica e la parte centrale della sfera è la zona che si riscalda più lentamente. Le temperature in corrispondenza dei punti 1 e 3 si equivalgono perché disposte in maniera esattamente simmetrica rispetto al centro e precisamente ad una distanza di 1.5 cm dallo stesso, come si evince anche dal grafico riportato in Figura 24 in cui gli andamenti delle temperature si sovrappongono.

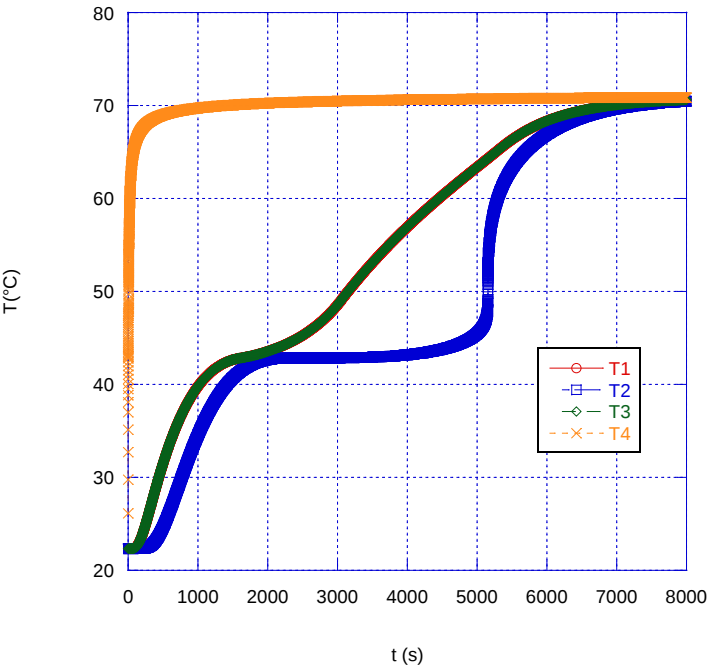
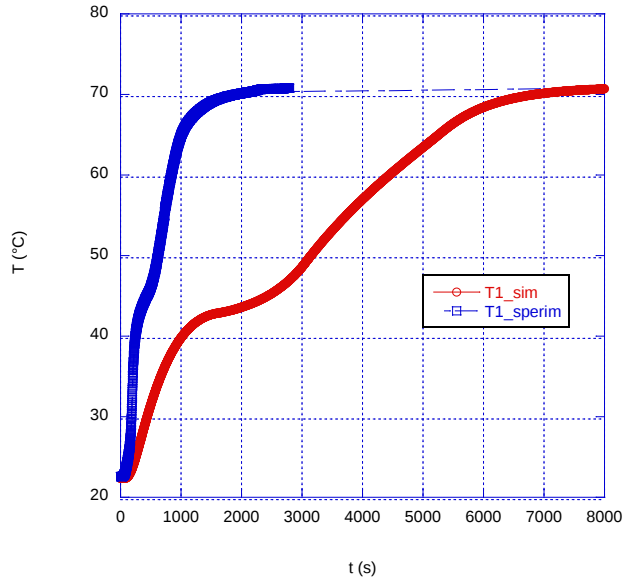
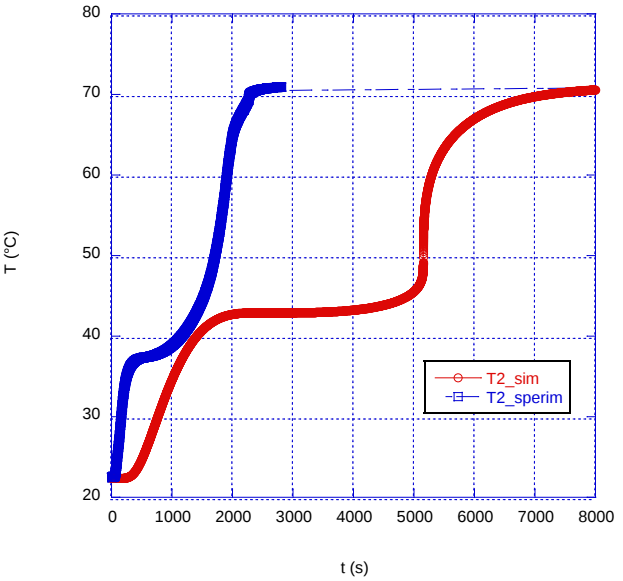


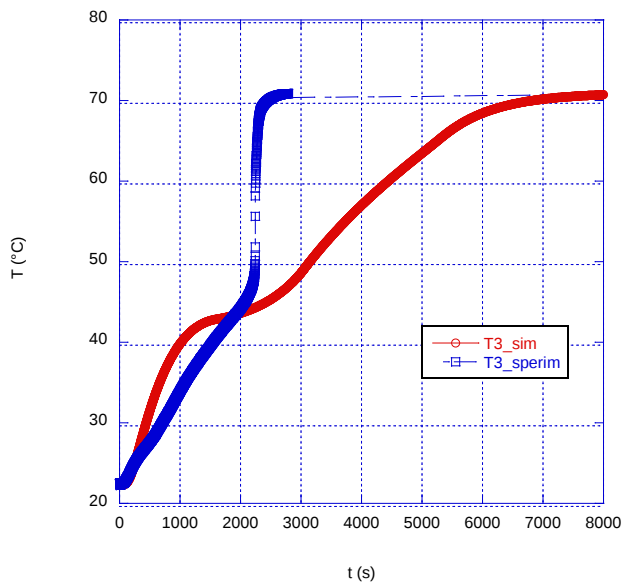
Figura 24 Andamento delle temperature simulate del PCM all'interno della sfera trascurando i moti convettivi per $T_{parete}=71^{\circ}\text{C}$.



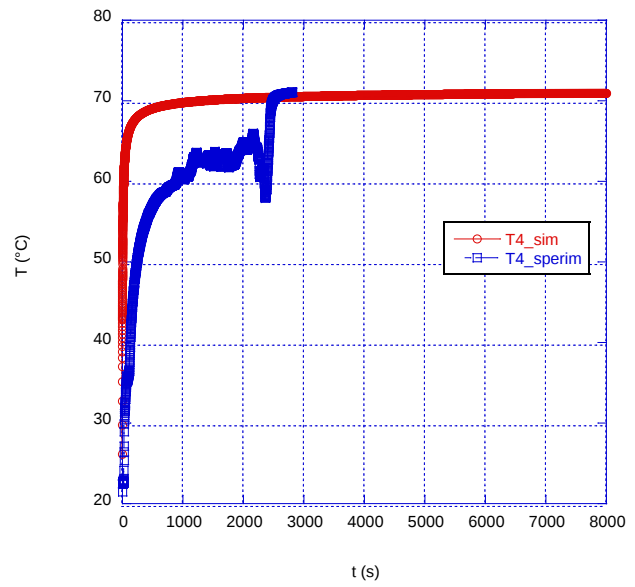
(a)



(b)

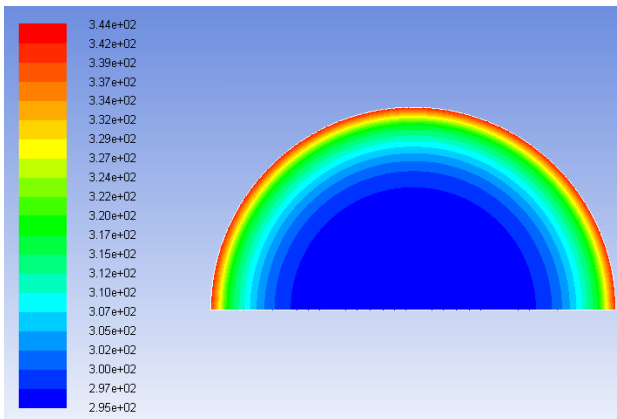


(c)

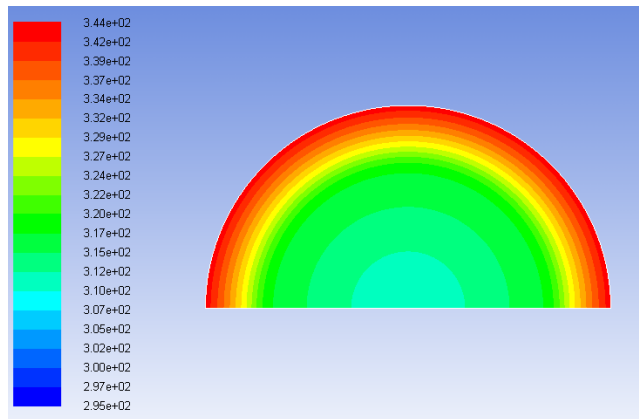


(d)

Figura 25 Comparazione tra le temperature simulate in assenza di moti convettivi e le temperature monitorate durante la sperimentazione nel caso di $T_{parete}=71^{\circ}\text{C}$ in corrispondenza della termocoppia: (a) T1; (b) T2; (c) T3; (d) T4.



(a)



(b)

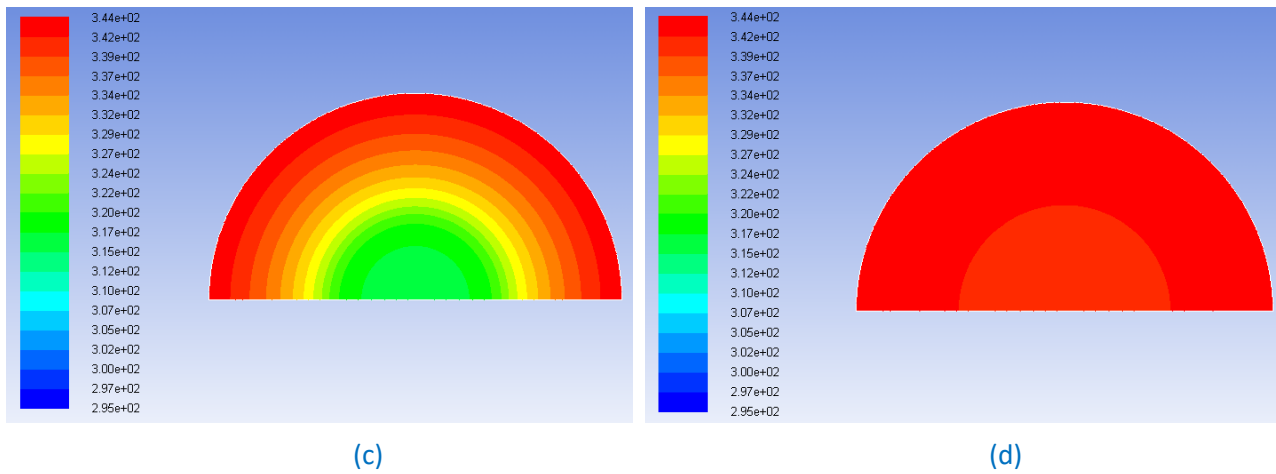


Figura 26 Colormaps della temperatura durante la fase di fusione con $T_{\text{parete}}=71^\circ\text{C}$ trascurando i moti convettivi dopo: (a) 150 s; (b) 1200 s; (c) 3600; (d) 6000.

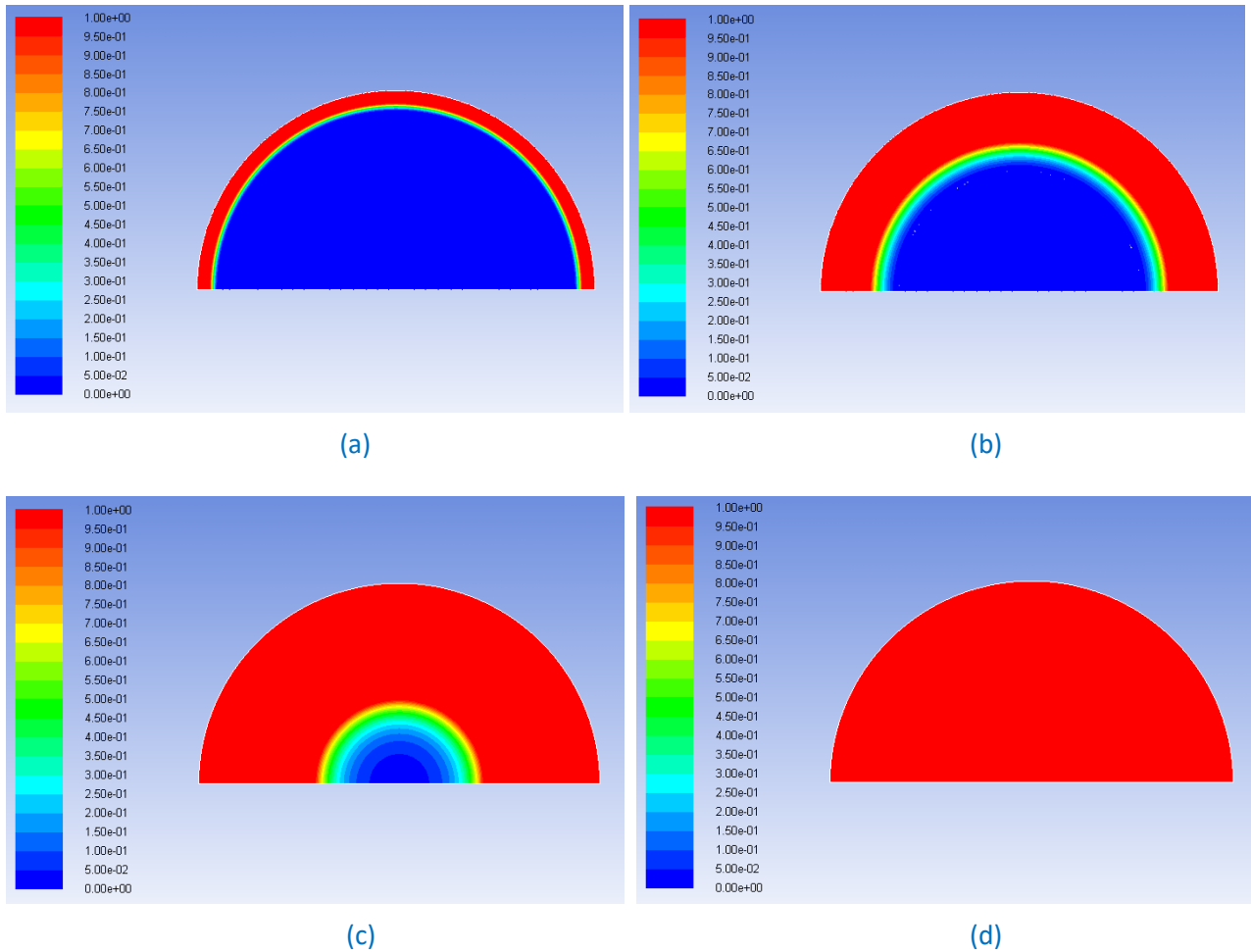
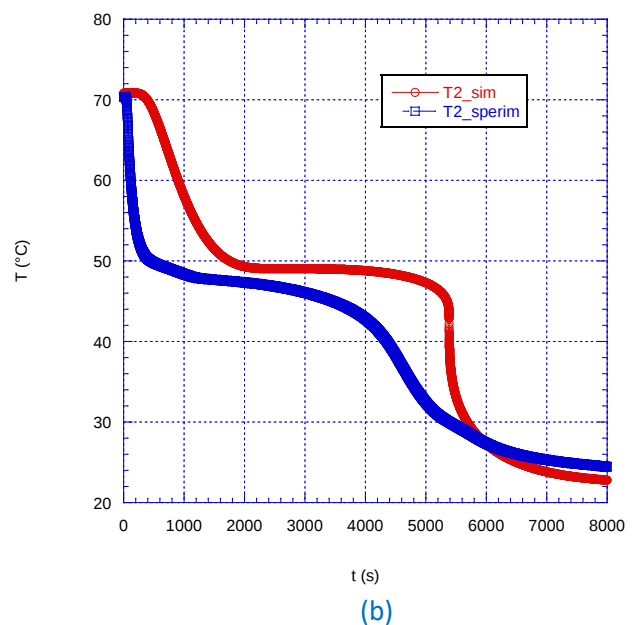
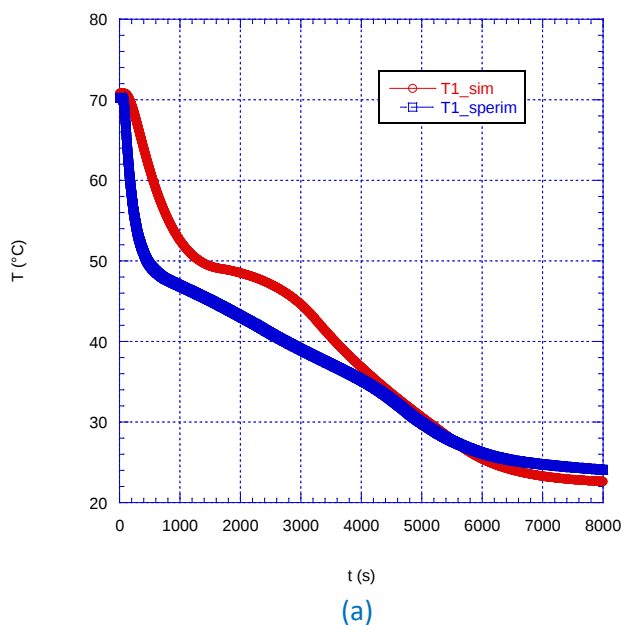


Figura 27 Colormaps della frazione di liquido durante la fase di fusione con $T_{\text{parete}}=71^\circ\text{C}$ trascurando i moti convettivi dopo: (a) 150 s; (b) 1200 s; (c) 3600; (d) 6000.

Solidificazione

Si è valutata anche in solidificazione l'influenza dei moti convettivi sull'andamento delle temperature nella capsula sferica. Si è effettuato un confronto tra gli andamenti delle temperature ottenuti impostando una forza gravitazionale nulla nella simulazione e le temperature monitorate sperimentalmente. Si hanno delle discrepanze tra temperature sperimentali e simulate soprattutto nella prima fase del raffreddamento. In questa fase infatti il PCM è allo stato liquido e quindi i moti convettivi influenzano la distribuzione delle temperature nel materiale a cambiamento di fase. Dopo 4000 s, quando il PCM è interamente allo stato solido (vedi Figura 29), l'andamento della curva sperimentale si avvicina molto a quello della temperatura simulata. In particolar modo in corrispondenza della termocoppie 1, 3 e 4 (Figura 28 a, Figura 28 c e Figura 28 d) si ha una sovrapposizione degli andamenti.

I tempi per il raggiungimento dell'equilibrio termico sono equivalenti a quelli ottenuti sperimentalmente: durante la fase di solidificazione l'influenza dei moti convettivi è decisamente ridotta rispetto alla fase di fusione.



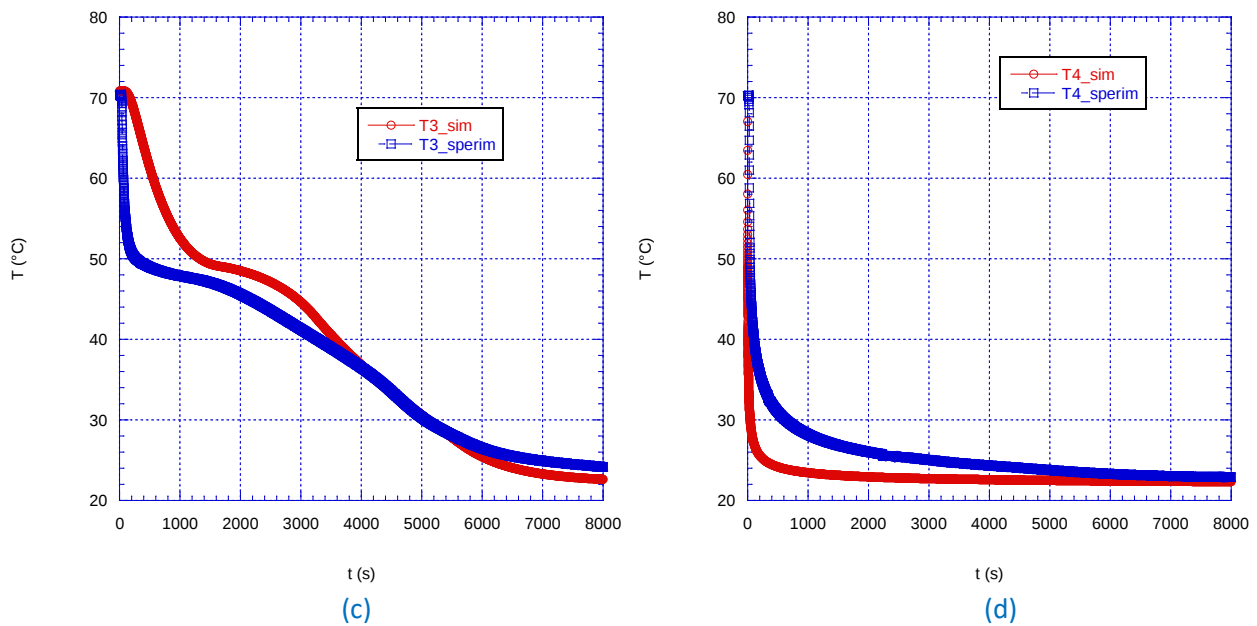


Figura 28 Comparazione tra le temperature simulate in assenza di moti convettivi e le temperature monitorate durante la sperimentazione nel caso di $T_{parete}=22.5^{\circ}\text{C}$ e $T_{iniziale}=71^{\circ}\text{C}$ in corrispondenza della termocoppia: (a) T1; (b) T2; (c) T3; (d) T4.

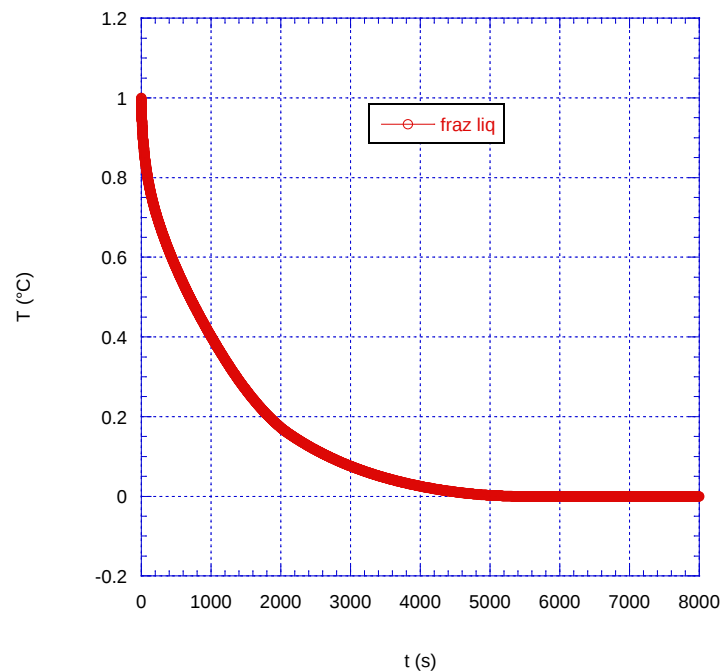


Figura 29 Frazione di Liquido nella sfera durante la fase di solidificazione con moti convettivi nulli

2.7 Miglioramenti del sistema con l'utilizzo di schiume solide

Possono essere utilizzate delle schiume solide per incrementare la conducibilità del materiale a cambiamento di fase incapsulato nella sfera. La schiuma porosa impedisce il movimento della massa del PCM, quindi possono essere considerati trascurabili i moti convettivi. Si è simulato il materiale composito come materiale omogeneo con una conducibilità più elevata. I risultati della precedente ricerca [30]

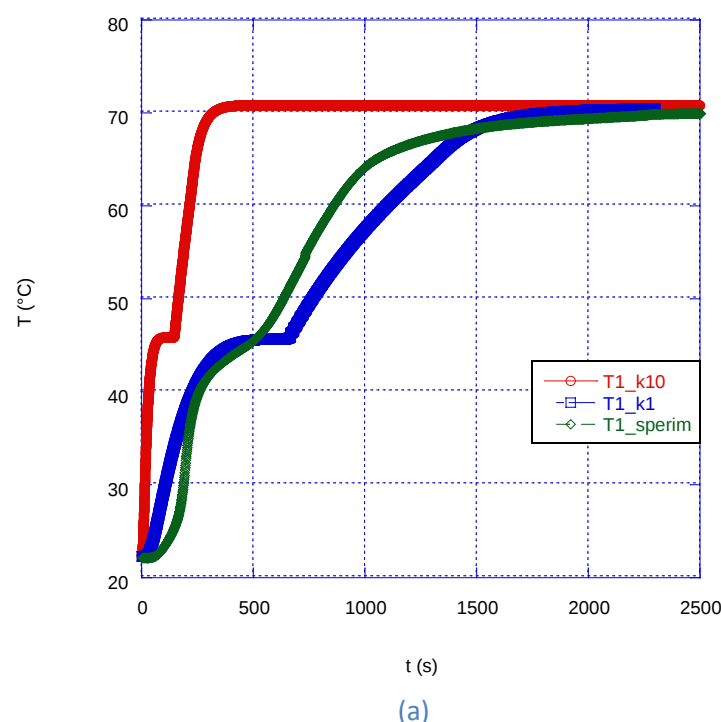
mostrano che la paraffina A46 immersa in una matrice di SiC è confrontabile con un materiale omogeneo con conducibilità termica più elevata e pari a 1 W/mK. Nei grafici di seguito si riporta un confronto tra i risultati sperimentali ottenuti testando la paraffina pura disposta nella sfera (e sottoposta, quindi, ai moti convettivi) e i risultati ottenuti considerando una conducibilità termica del materiale pari ad 1 W/mK (equivalente a quella che si ottiene utilizzando una matrice di SiC) e a 10 W/mK (conducibilità teorica imposta).

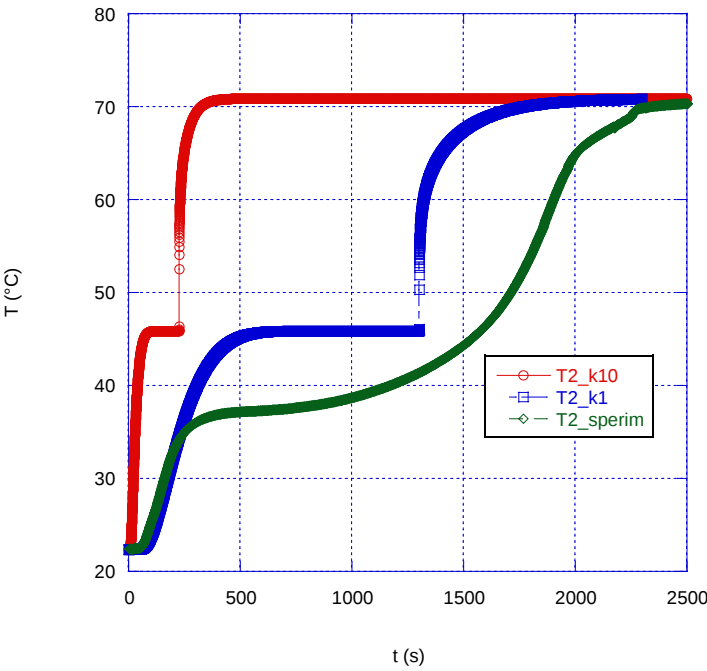
Durante la fase di fusione con una conducibilità termica pari ad 1 W/mK, che riproduce il caso di A46 inserito nella schiuma di SiC, si raggiunge l'equilibrio termico in circa 1700 s, con una conducibilità termica teorica di 10 W/mK si raggiunge l'equilibrio in circa 400 s.

Introducendo una schiuma di SiC all'interno della capsula sferica contenente il PCM, il processo di carica si velocizza di circa 10 minuti (poco più di 600 s). Bisogna, però, considerare che introdurre una schiuma solida all'interno di una capsula sferica non è un procedimento semplice e il costo della schiuma comporterebbe un aggravio pesante sui costi d'investimento iniziali del TES.

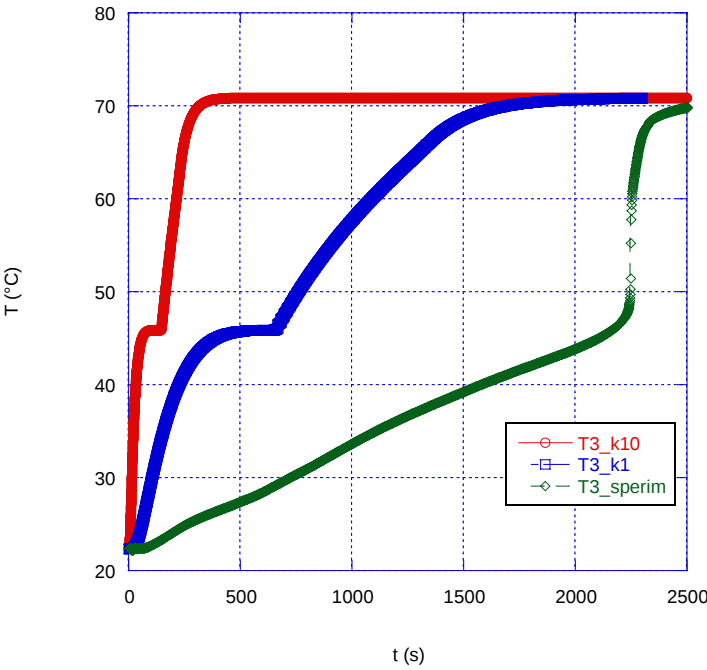
Un notevole vantaggio si otterrebbe con schiume solide ad elevata conducibilità, che possano garantire un aumento della stessa di circa 50 volte.

In fase di solidificazione con una conducibilità termica del materiale pari ad 1 W/mK si raggiunge l'equilibrio termico in circa 8000 s, mentre sperimentalmente l'equilibrio termico si raggiunge in circa 10000 s. Per tutte le termocoppie monitorate gli andamenti delle temperature sono equivalenti fino a quando viene raggiunta la temperatura di inizio solidificazione (49°C): per temperature inferiori ai 49°C gli andamenti differiscono. In corrispondenza della termocoppia 1 la temperatura scende più lentamente (tende ad appiattirsi in corrispondenza del cambiamento di fase) rispetto a quanto si verifica sperimentalmente, ma raggiunti i 35°C la situazione s'inverte; in corrispondenza, invece, delle termocoppie 2, 3 e 4 la temperatura tende ad abbassarsi più rapidamente, consentendo di ottenere una risposta più rapida da parte del sistema durante la scarica. Con una conducibilità termica pari ad 1 W/mK non si riesce ad ottenere una distribuzione uniforme all'interno della sfera (Figura 32 a), al contrario con una conducibilità termica di 10 W/mK l'andamento delle temperature nei 4 punti monitorati è quasi sovrapponibile (vedi Figura 32 b). L'equilibrio termico per un materiale con elevata conducibilità termica (10 W/mK) viene raggiunto in 350 secondi (circa 1/30 del tempo necessario per raggiungere l'equilibrio termico sperimentalmente). Anche in fase di solidificazione il vantaggio nell'utilizzo di una schiuma metallica, che consenta di ottenere una conducibilità termica 50 volte più alta di quella della paraffina pura, è notevole.





(b)



(c)

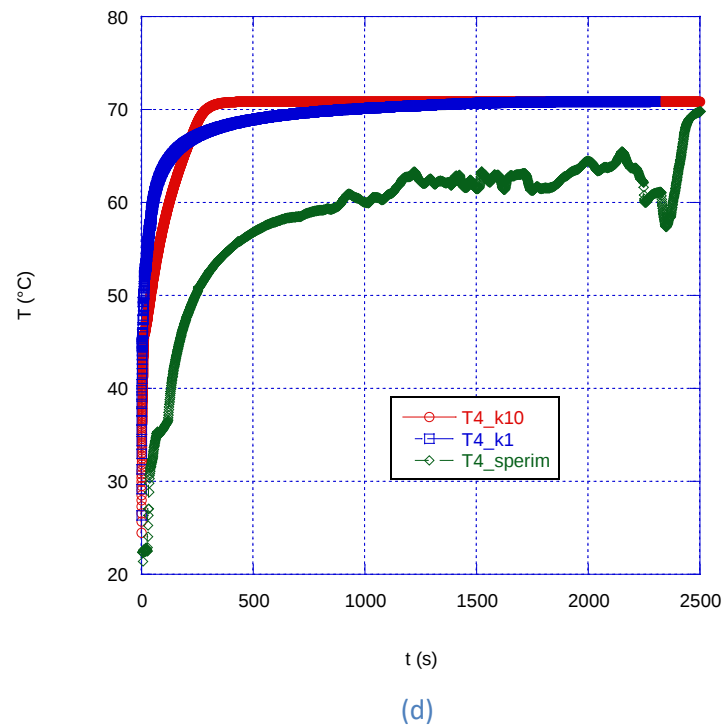
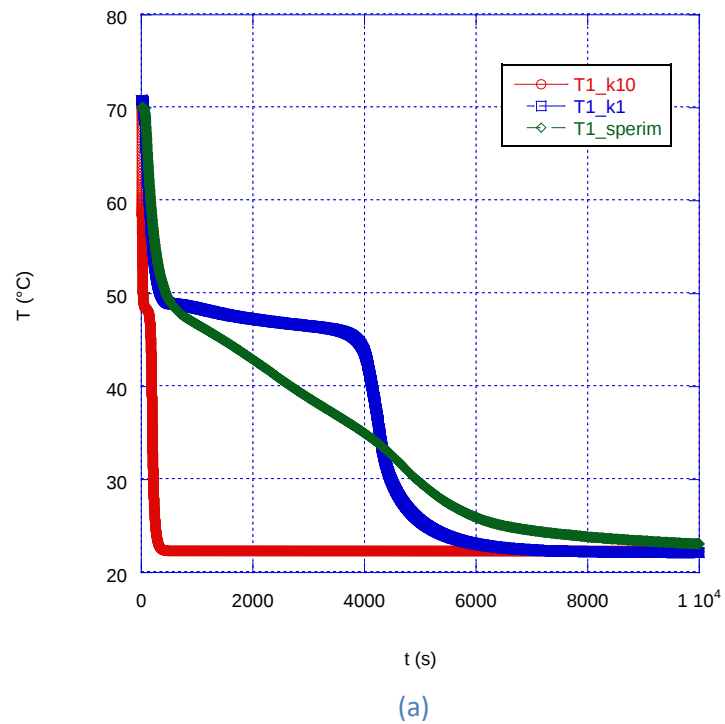
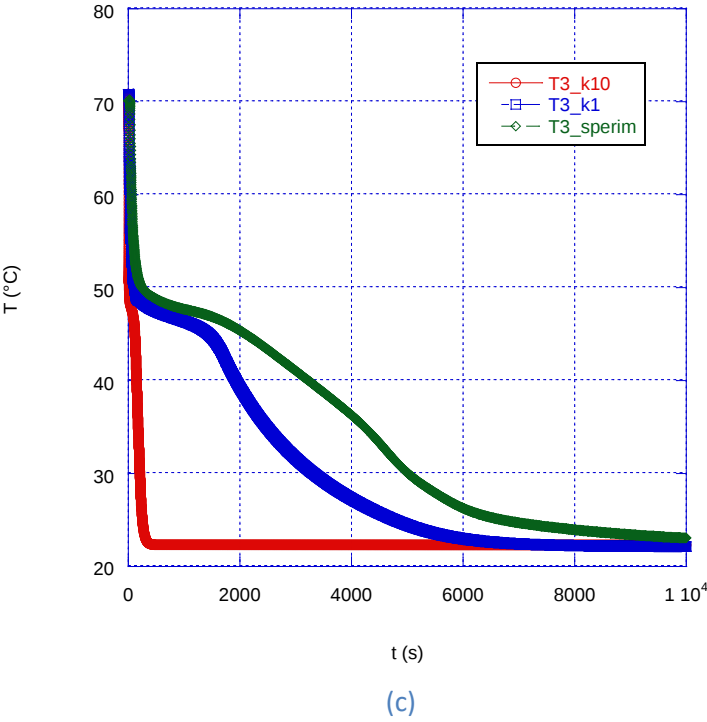
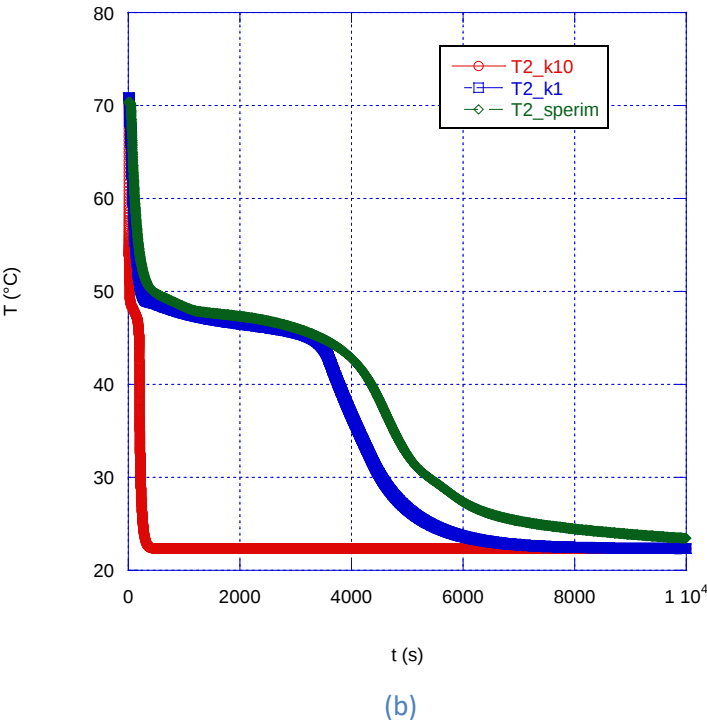


Figura 30 Comparazione tra le temperature simulate durante la fase di fusione di un materiale composito (PCM+schiuma) con una conducibilità termica pari ad 1 e 10 W/mK e le temperature monitorate durante la sperimentazione nel caso di $T_{parete}=71^{\circ}\text{C}$ in corrispondenza della termocoppia: (a) T1; (b) T2; (c) T3; (d) T4.





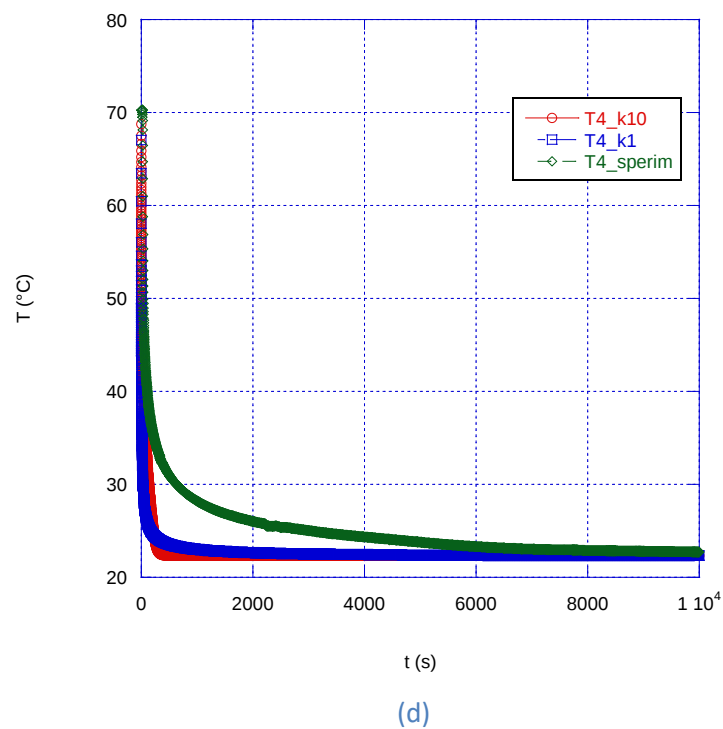


Figura 31 Comparazione tra le temperature simulate durante la fase di solidificazione di un materiale composito (PCM+schiuma) con una conducibilità termica pari ad 1 e 10 W/mK e le temperature monitorate durante la sperimentazione nel caso di $T_{parete}=71^{\circ}\text{C}$ in corrispondenza della termocoppia: (a) T1; (b) T2; (c) T3; (d) T4.

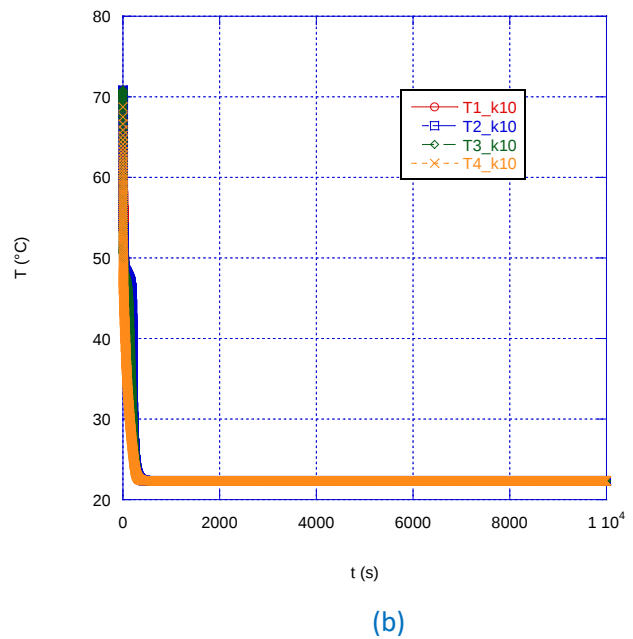
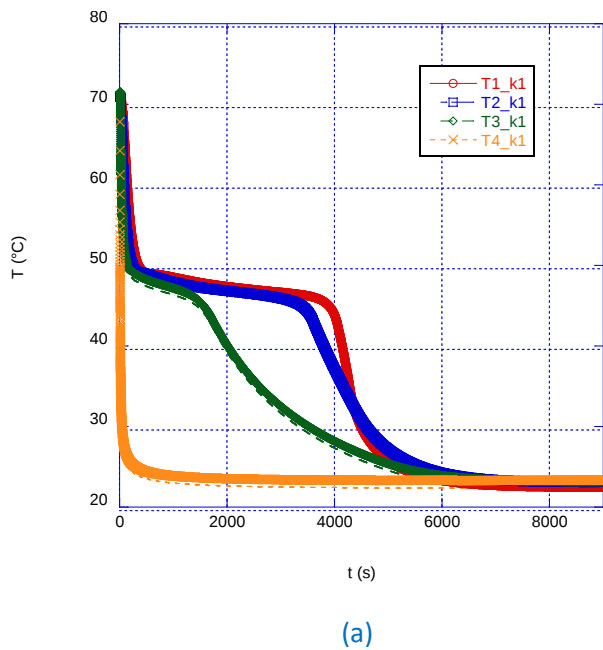


Figura 32 Distribuzione di temperatura all'interno della sfera per una conducibilità termica del materiale pari a: (a) 1 W/mK, (b) 10 W/mK.

2.8 Influenza del materiale di parete sulla rapidità di risposta del sistema in fase di scarica

Dai risultati riportati nel paragrafo 2.5 è possibile dedurre che il modello è in grado di riprodurre in maniera piuttosto affidabile l'andamento delle temperature durante la fase di solidificazione. Si è presa, quindi, come riferimento la fase di solidificazione del materiale a cambiamento di fase per analizzare l'influenza del materiale di parete utilizzato per l'incapsulamento delle sfere.

Si sono selezionati due materiali con proprietà termiche notevolmente differenti:

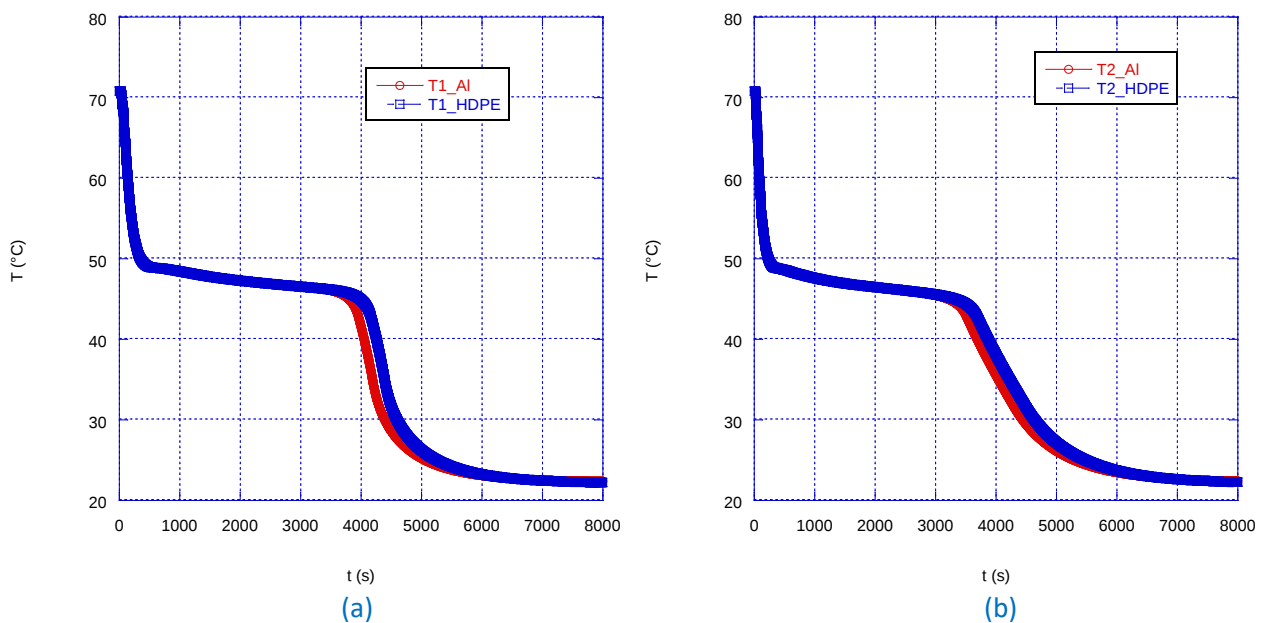
- l'alluminio: metallo con elevata conducibilità termica;
- l'HDPE: polietilene ad alta densità (un polimero termoplastico ricavato dal petrolio).

Le proprietà dei due materiali sono riportate in Tabella 7.

Tabella 7 Proprietà dei materiali di parete [31, 32]

	ρ (kg/m ³)	C_p (kJ/kg K)	K (W/m K)
Alluminio	2719	0.87	202.4
HDPE	965	2.25	0.49

In Figura 33 si mettono a confronto gli andamenti delle temperature all'interno della sfera nei quattro punti monitorati (vedi Figura 17). I risultati mostrano che i tempi di risposta del sistema sono indipendenti dal materiale di parete della capsula sferica. L'utilizzo di un materiale metallico con elevata conducibilità termica come l'Alluminio consente di ottenere una risposta solo di qualche secondo più rapida rispetto a quella ottenuta con un materiale termicamente isolante come l'HDPE. La resistenza del materiale di parete alla conduzione del calore gioca quindi un ruolo decisamente secondario sulla rapidità di risposta del sistema.



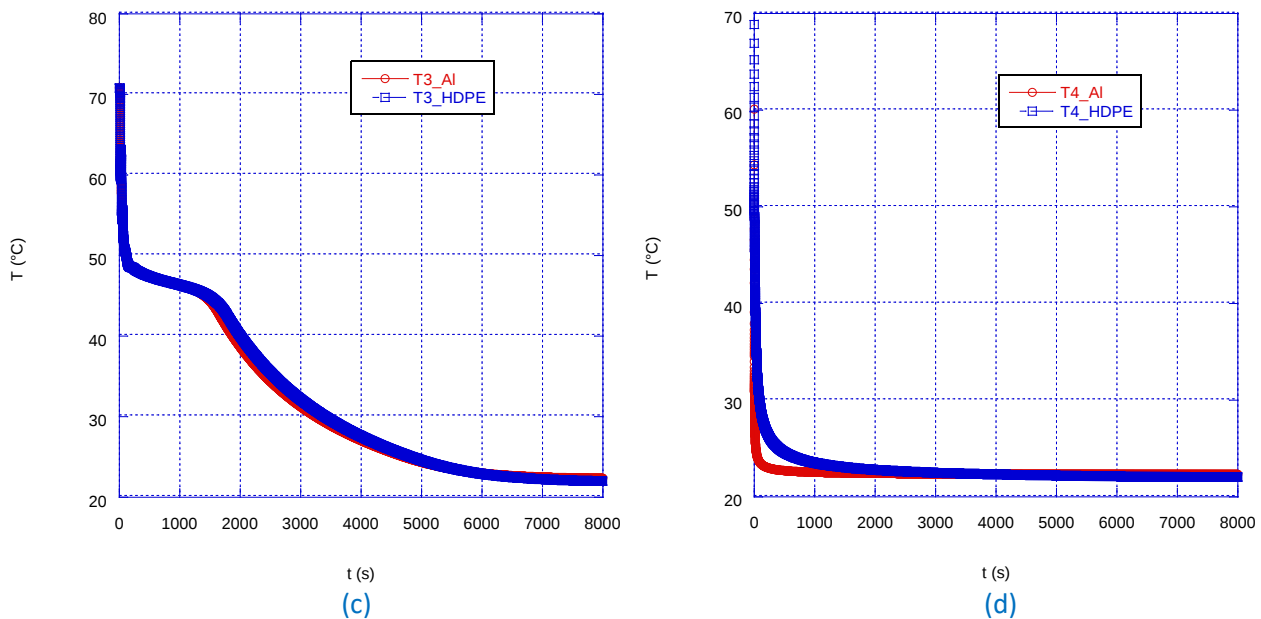


Figura 33 Confronto dell'andamento delle temperature all'interno della sfera utilizzando due diversi materiali di parete (Alluminio e HDPE) nei quattro punti monitorati: (a) T1; (b) T2; (c) T3; (d) T4.

3 Conclusioni

Nel presente lavoro si sono studiate tramite test sperimentali e simulazioni numeriche diverse soluzioni per ottimizzare le prestazioni dell'accumulo termico mediante materiali a cambiamento di fase. L'incapsulamento del PCM riveste un ruolo primario: le capsule sferiche presentano le migliori performance e l'utilizzo delle stesse consente di ridurre i tempi di risposta del sistema.

Test sperimentali sono stati eseguiti al fine di analizzare la fusione (carica del TES) e la solidificazione (scarica del TES) di un materiale a cambiamento di fase disposto all'interno di una capsula sferica. Come materiale a cambiamento di fase si è selezionata una paraffina con temperatura di fusione pari a 46°C che viene disposta all'interno di un pallone di pyrex di 62.8 mm di diametro nel quale le temperature vengono monitorate con quattro termocoppie equidistanziate. Si è verificato che aumentando di 15°C la temperatura di parete (da 56 a 71°C) i tempi per completare la carica (ossia per raggiungere l'equilibrio termico) diminuiscono di circa il 70%. Si è inoltre dimostrato che in solidificazione l'andamento delle temperature è indipendente dalla temperatura iniziale.

Un modello bidimensionale della sfera contenente materiale a cambiamento di fase è stato realizzato mediante il codice di fluidodinamica computazionale Fluent: è possibile riprodurre con una buona precisione i dati sperimentali nella fase di solidificazione del materiale a cambiamento di fase, corrispondente, quindi, con la fase di scarica di un LHTES; più difficoltoso è invece riprodurre l'andamento delle temperature del PCM durante la fusione (fase di carica di un LHTES): i moti della massa solida e liquida del PCM all'interno della sfera sono difficilmente prevedibili e sono maggiori le discrepanze tra risultati sperimentali e simulati.

Mettendo a confronto dati sperimentali e simulati è stato possibile concludere che:

- l'influenza dei moti convettivi sull'andamento delle temperature durante la fusione è notevole: i moti ascensionali riducono i tempi di risposta del sistema del 67%;
- l'utilizzo di schiume solide per incrementare la conducibilità del materiale incapsulato in una sfera non porta grandi vantaggi (i tempi per raggiungere l'equilibrio termico si riducono di soli 10 minuti in fusione rispetto al caso di paraffina pura e quindi soggetta all'effetto dei moti convettivi),

considerando anche le difficoltà pratiche di realizzazione delle capsule ed i costi iniziali d'investimento del sistema;

- una riduzione sostanziale dei tempi di risposta del sistema si otterrebbe incrementando la conducibilità termica del materiale di oltre 50 volte;
- l'utilizzo di materiali di parete altamente conduttivi non rende il sistema più efficiente.

I risultati ottenuti sono fondamentali per la realizzazione di un modello semplificato che consenta di simulare il serbatoio di accumulo termico in toto e di prevedere le risposte del sistema all'interno del circuito in cui dovrà essere inserito.

4 Riferimenti bibliografici

1. I. Dincer, M.A. Rosen., "Energetic, environmental and economic aspects of thermal energy storage systems for cooling capacity", *Applied Thermal Engineering*, 21 (2001), pp. 1105-1117.
2. H. Ibrahim, A. Ilinca, J. Perron, "Energy storage systems-characteristics and comparisons", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12 (2008), pp. 1221-1250.
3. I. Dincer, S. Dost, X. Li, "Performance analyses of sensible heat storage systems for thermal applications", *International Journal of Energy Research*, 21(10) (1997), pp.1157-1171.
4. O. Ercan Ataer, "Storage of thermal energy, in Energy storage systems", *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)* (2006).
5. A.Gil, M. Medrano, I. Martorell, A. Lázaro, P. Dolado, B. Zalba, L. F. Cabeza, "State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1 – Concepts, materials and modellization", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, 14 (2010), pp.31-35.
6. Fernandes, F. Pitiè, C. Càceres, G. Baeyens, "Thermal energy storage: How previous findings determine current research priorities", *Energy*, Elsevier, 39 (2012) pp.246-257.
7. A.Sharma, V.V. Tyagi, C.R. Chen, D. Buddhi, "Review on thermal energy storage with phase change materials and applications", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, 13 (2009) pp. 318-345.
8. D. Frattini, F. Colangelo, M. De Pertis, F.M. De Rosa, C. Ferone, G. Roviello, R. Cioffi, "Materiali da costruzione innovativi per accumulo di energia termica", *Energia & Edifici*.
9. C. Wyman, J. Castle, F. Kreith, "A review of collector and energy storage technology for intermediate temperature applications", *Solar Energy*, 24 (1980), pp.517-540.
10. I. Dincer, M.A. Rosen, "Thermal Energy storage and Energy Savings, Thermal Energy Storage – Systems and Applications", John Wiley and Sons, Eastbourne, Great Britain, 2002, pp.235-258.
11. H.P.Garg, S.C. Mullick, Vijay K. Bahrgava, "Solar Thermal Energy Storage", D. Reidel Publishing Company, Dordrecht/Boston/Lancaster, 1985, ISBN 90-277, pp. 1930-6.
12. A. Bogdanovic, B. Ritter, B. Spliwnthoff "Active MgH₂-Mg systems for reversible chemical energy storage", *Angewandte Chemie (International Edition)*, vol.29, Nr.3 (1990), pp.223 – 328.
13. O.M. Williams, P.O. Carden, "Energy storage efficiency for the ammonia/ hydrogen-nitrogen thermochemical energy transfer", *Int J Energy Res* 1979;3(1):29–40. doi:10.1002/er.4440030105.
14. A. Felix Regin, S.C. Solanki, J.S. Saini, "Latent heat thermal energy storage using cylindrical capsule: numerical and experimental investigations". *Renewable energy*, 31 (2006), pp.2025-2041.

15. P. Verma, V. Goel, S.K.V. Singal, "Review of mathematical modeling on latent heat thermal energy storage systems using phase-change material". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12 (2008), pp. 999-1031.
16. A. Felix Regin, S.C. Solanki, J.S. Saini, "Heat transfer characteristics of thermal energy storage system using PCM capsules: a review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12 (2008), pp. 2438-2458.
17. J. Wei, Y. Kawaguchi, S. Hirano, H. Takeuchi, "Study on a PCM heat storage system for rapid heat supply", *Applied Thermal Engineering* 25 (2005), pp. 2903–2920.
18. A. Barba, M. Spiga, "Discharge mode for encapsulated PCMs in storage tanks", *Solar Energy*, 74 (2003), pp. 141–148.
19. S.K. Roy, S. Sengupta, "Gravity-assisted melting in a spherical enclosure: effects of natural convection", *Int. J. Heat Mass Transfer* 33 (1990), pp. 1135–1147.
20. S.A. Fomin, T.S. Saitoh, "Melting of unfixed material in spherical capsule with non-isothermal wall", *Int. J. Heat Mass Transfer*, 42 (1999), pp. 4197–4205.
21. K. Cho, S.H. Choi, "Thermal characteristics of paraffin in a spherical capsule during freezing and melting processes", *Int. J. Heat Mass Transfer*, 43 (2000), pp. 3183–3196.
22. I.W. Eames, K.T. Adref, "Freezing and melting of water in spherical enclosures of the type used in thermal (ice) storage systems", *Appl. Therm. Eng.*, 22 (2002), pp. 733–745.
23. F.E. Moore, Y. Bayazitoglu, "Melting within a spherical enclosure", *J. Heat Transfer*, 104 (1982), pp. 19–23.
24. S.K. Roy, S. Sengupta, "The melting process in spherical enclosures", *J. Heat Transfer*, 109 (1987), pp. 460–462.
25. F. D'Annibale, G. Zummo, C. Menale, F. Sfrattoni, "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", Report RdS/2014/156 - PAR2013.
26. http://www.scilabware.com/uploads/pdfs/2010/technical_information_glassware.pdf
27. W.R. Humphries, E.I. Griggs, "A design handbook for phase change thermal control and energy storage devices.", NASA Technical Paper 1074, NASA Scientific and Technical Information Office, 1977.
28. J.M. Khodadadi, Y. Zhang, "Effects of buoyancy-driven convection on melting within spherical containers", *Int. J. Heat Mass Transfer* 44 (2001), pp. 1605–1618.
29. F.L. Tan, S.F. Hosseinzadeh, J.M. Khodadadi, L. Fan, "Experimental and computational study of constrained melting of phase change materials (PCM) inside a spherical capsule", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52 (2009), pp. 3464–3472.
30. F. D'Annibale, G. Zummo, C. Menale, "Studio di metodi per l'aumento delle prestazioni dei sistemi di accumulo termico basati su materiali a cambiamento di fase." Report RdS/PAR2014/229-PAR 2014.
31. <http://www.ineos.com/globalassets/ineos-group/businesses/ineos-olefins-and-polymers-usa/products/technical-information--patents/ineos-typical-engineering-properties-of-hdpe.pdf>.
32. Fluent Database.

5 Abbreviazioni ed acronimi

A = area (m^2)

a_r = frazione convertita

c = fattore che tiene conto di fenomeni di erosione, corrosione (m)

C = costante di porosità ($Kg/m^3 s$)

c_p = calore specifico ($J/kg K$)

D_0 = diametro esterno della tubazione (m)

E = energia (J)

g = accelerazione gravitazionale (m/s^2)

ΔG = energia libera di Gibbs (J)

H = Calore sensibile (J)

ΔH = entalpia di reazione (J)

Δh_r = calore endotermico di reazione (J/kg)

k = conducibilità termica (W/mK)

L = lunghezza (m)

LHTES= serbatoio di accumulo a calore latente

m = massa (kg)

P = pressione (Pa)

q = capacità termica totale (J/K)

$Q = Q_s$ = capacità termica totale di un ciclo operante nell'intervallo ΔT_s (J)

r = coordinata radiale nella sfera (m)

S = resistenza del materiale (Pa)

ΔS = entropia di reazione (J/K^{-1})

SHTES= serbatoio di accumulo a calore sensibile

t = tempo (s)

t_m = spessore di parete minimo richiesto (m)

t_w = spessore di parete (m)

T = temperatura (K)

T_0 = temperatura operativa (K)

T_∞ = temperatura massima al termine del processo (K)

TCS= serbatoio di accumulo termochimico

ν_{isc} = viscosità dinamica ($mPa \cdot s$)

V = volume (Kg/m^3)

V_θ = componente polare della velocità (m/s)

V_r = componente radiale della velocità (m/s)

W = Lavoro (J)

Simboli greci

α = frazione volumetrica di liquido

β = coefficiente di espansione termica (K^{-1})

ε = fatica

η = efficienza

θ = angolo polare nella sfera

λ = Calore latente (J/kg)

ν = viscosità cinematica (m^2/s)

ρ = Densità (Kg/m^3)

ρ_0 = Densità costante del flusso

σ = sforzo lungo un asse (N/m^2)

Pedici

a = ambiente

eff = effettivo

i = iniziale

$ideal$ = ideale

l = liquido

m = fusione

max = massima

min = minima

s = solido

w = acqua

6 Appendice: curriculum scientifico del gruppo di lavoro

Roberto Bubbico è professore associato presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali e Ambiente della Facoltà di Ingegneria dell'Università degli Studi di Roma "Sapienza". È membro dei Consigli d'Area di Ingegneria Chimica e di Ingegneria della Sicurezza della stessa Facoltà, e membro del Collegio dei Docenti del Dottorato in Ingegneria Chimica e dei processi. Dall'anno accademico 2003-2004 tiene il corso di Sicurezza degli Impianti Chimici nell'ambito dei corsi di Laurea magistrale in Ingegneria Chimica e Ingegneria della Sicurezza e protezione; dal 2013 tiene anche il corso di Impianti dell'industria di processo, nell'ambito del corso di Laurea in Ingegneria della Sicurezza.

Dal 2004 al 2011 è stato membro del Comitato Esecutivo della Society for Risk Analysis – Europe (SRA-E), di cui è stato Presidente nel biennio 2007-2009. È membro della European Technology Platform on Industrial Safety (ETPIS). Dal 2005 è membro del gruppo di coordinamento della Piattaforma Tecnologica Italiana sulla Sicurezza Industriale (PTISI), e rappresentante italiano presso la corrispondente Piattaforma Europea (ETPIS). Svolge attività di revisore per diverse riviste scientifiche internazionali e per diversi convegni internazionali (ESREL 2008, 1st Int. Conf. RACR 2007, IChEAP, CISAP, SRA-Europe Annual Conference 2005-2007, ecc.). Le principali linee di ricerca hanno riguardato diversi settori, e in particolare la sicurezza negli impianti chimici, lo scambio termico con sistemi avanzati, la fluidodinamica industriale e gli impianti biotecnologico-alimentari. L'attività scientifica svolta è testimoniata da oltre 140 lavori scientifici pubblicati su riviste o atti di convegni prevalentemente internazionali. È stato/è responsabile o ha partecipato a diversi progetti di ricerca, sia istituzionali che finanziati da altri enti pubblici o privati, a livello sia nazionale che europeo.

Barbara Mazzarotta è professore ordinario presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali e Ambiente della Facoltà di Ingegneria dell'Università degli Studi di Roma "Sapienza". È Presidente del Consiglio di Area Didattica di Ingegneria Chimica e Materiali e membro del Collegio dei Docenti del Dottorato in Ingegneria Chimica e dei processi. A partire del 1992 ha tenuto vari insegnamenti nell'ambito dei corsi di Laurea in Ingegneria Chimica (BCHR) e Ingegneria della Sicurezza e nel corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica (MCHR): attualmente tiene il I modulo del corso di Impianti chimici (BCHR) e il corso di Progettazione degli impianti chimici I (MCHR).

È membro AIChE (American Institute of Chemical Engineers). Svolge attività di revisore per diverse riviste scientifiche internazionali e per diversi convegni internazionali (ESREL 2008, 1st Int. Conf. RACR 2007, IChEAP, CISAP, SRA-Europe Annual Conference 2005-2007, ecc.). L'attività di ricerca svolta ha riguardato principalmente i settori della cristallizzazione, la fluidodinamica liquido-solido, lo scambio termico in sistemi bifasici, la sicurezza nel trasporto di merci pericolose e la mappatura del rischio. L'attività scientifica svolta è testimoniata da 1 brevetto e circa 180 lavori scientifici a stampa. È stata responsabile locale di alcuni progetti di ricerca, finanziati da vari enti (EU, MIUR, ISPRA, Protezione Civile, RFI, ecc.) e ha partecipato a numerosi altri progetti di ricerca, a livello locale, nazionale ed europeo.

Carla Menale è assegnista di ricerca presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali e Ambiente della Facoltà di Ingegneria dell'Università degli Studi di Roma "Sapienza". Ha conseguito la laurea di primo livello in Ingegneria chimica e dei processi nel 2009, e quella magistrale in Ingegneria chimica e dei processi nel 2012 con voto finale di 110/110. Ha conseguito, inoltre, il titolo di dottore di ricerca in ingegneria chimica e dei processi il 26/02/2016 con il massimo dei voti. Le esperienze di ricerca riguardano lo scambio termico con nanofluidi con particolare riferimento ai fenomeni di erosione ed corrosione, l'ottimizzazione di sistemi di raffreddamento per batterie al litio in autoveicoli elettrici e sistemi di storage elettrici.