



Ricerca di Sistema elettrico

1.

Analisi teorica delle modalità di scambio termico tra acqua e PCM: studio parametrico delle principali variabili in gioco

R. Bubbico, B. Loreti, C. Menale



“Sapienza” Università di Roma
DICMA

Report RdS/PAR2013/157

ANALISI TEORICA DELLE MODALITÀ DI SCAMBIO TERMICO TRA ACQUA E PCM: STUDIO PARAMETRICO DELLE PRINCIPALI VARIABILI IN GIOCO

R. Bubbico, B. Loreti, C. Menale (“Sapienza” Università di Roma, Dipartimento di Ingegneria Chimica, Materiali Ambiente -DICMA)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: razionalizzazione e risparmio nell'uso dell'energia elettrica

Progetto: C.3 - Utilizzo del calore solare e ambientale per la climatizzazione

Obiettivo A: Sperimentazione e qualificazione di componenti e sistemi

Responsabile del Progetto: Nicolandrea Calabrese, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *“Analisi teorica delle modalità di scambio termico tra liquidi e PCM e studio parametrico delle principali variabili in gioco significative ai fini dell'efficienza di scambio e accumulo termico”* tra ENEA e “Sapienza” Università Di Roma

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Nicolandrea Calabrese

Responsabile scientifico “Sapienza” Università Di Roma: Roberto Bubbico

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 CONSIDERAZIONI GENERALI	5
2.2 CARATTERISTICHE DEI PCM.....	7
2.3 RICHIAMI TEORICI.....	13
2.4 ANALISI E RISULTATI.....	14
3 CONCLUSIONI.....	35
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	35
5 NOMENCLATURA	36
6 APPENDICE: CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO	37

Sommario

L'attività di ricerca descritta nel presente documento si inquadra nello studio di ottimizzazione dell'impianto di *solar heating and cooling* presente nell'edificio F92 del centro di ricerca ENEA-Casaccia, per la climatizzazione estiva e invernale. Tale impianto comprende anche un sistema di stoccaggio termico del tipo a cambiamento di fase, il cui dimensionamento è fondamentale per ottenere dei rendimenti adeguati dell'intero impianto di climatizzazione. A tale scopo è stata svolta una analisi teorica preliminare delle modalità di scambio termico all'interno di un generico sistema di accumulo, ipotizzato come un singolo cilindro di PCM immerso in acqua a temperatura costante e maggiore di quella di fusione del solido. L'analisi è stata momentaneamente limitata alla sola fase di riscaldamento. E' stata esaminata l'influenza dei principali parametri fisici del materiale con particolare riferimento alla velocità di accumulo del calore, fattore decisivo per un corretto funzionamento dell'impianto. In particolare il modello sviluppato ha consentito di costruire i profili di temperatura e di calcolare il tempo di fusione totale del PCM, al variare dei principali parametri coinvolti nel processo, sia termo-fisici del PCM stesso, che operativi. In tal modo è stato possibile individuare i parametri che maggiormente influiscono sull'efficienza del sistema e quantificarne il vantaggio ottenuto. In particolare, si è trovato che la velocità di accumulo termico dipende principalmente dalla conducibilità termica del PCM, e molto meno dagli altri parametri fisici (calore specifico, calore latente di fusione, ecc.).

Si ritiene che i risultati ottenuti siano utili da diversi punti di vista, consentendo, da un lato, la scelta tra una serie di materiali disponibili sul mercato, di quello più adeguato per un determinato sistema di stoccaggio, in base alle sue proprietà termo-fisiche; dall'altro lato, il corretto dimensionamento del sistema di stoccaggio da impiegare per determinate condizioni operative, in base alla velocità di scambio termico effettivamente realizzabile ed alla capacità di accumulo del materiale.

1 Introduzione

Nel presente documento sono descritte le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Analisi teorica delle modalità di scambio termico tra liquidi e PCM e studio parametrico delle principali variabili in gioco significative ai fini dell'efficienza di scambio e accumulo termico", tra ENEA e "Sapienza" Università di Roma. Tali attività erano di supporto all'ottimizzazione dell'impianto di *solar heating and cooling* realizzato a servizio dell'edificio F92 per la climatizzazione sia estiva che invernale, e comprendente anche un sistema di stoccaggio termico del tipo a cambiamento di fase (quindi con PCM). Con specifico riferimento a questo sistema di accumulo termico, e ai fini dell'ottimizzazione generale dell'impianto, era necessario identificare le caratteristiche che massimizzano la resa dell'accumulo. Per fare ciò è stata svolta una analisi teorica preliminare delle modalità di scambio termico all'interno di un sistema campione costituito da un cilindro di PCM immerso in acqua a temperatura maggiore di quella di fusione del solido. Il modello è stato risolto numericamente, individuando l'effetto dei principali parametri fisici in gioco, non soltanto sulla capacità totale di accumulo, ma soprattutto sulla sua velocità. Questo dovrebbe in seguito consentire di verificare l'adeguatezza di un sistema di accumulo nei riguardi di un certo servizio termico, ovvero, viceversa, di dimensionare correttamente il sistema più adeguato ad un servizio dato.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Considerazioni generali

L'accumulo di energia termica può essere effettuato mediante diversi metodi: per via fisica, con l'accumulo di calore sensibile o di calore latente, per via termochimica, o mediante loro combinazioni.

Una panoramica generale è mostrata in Fig.1.

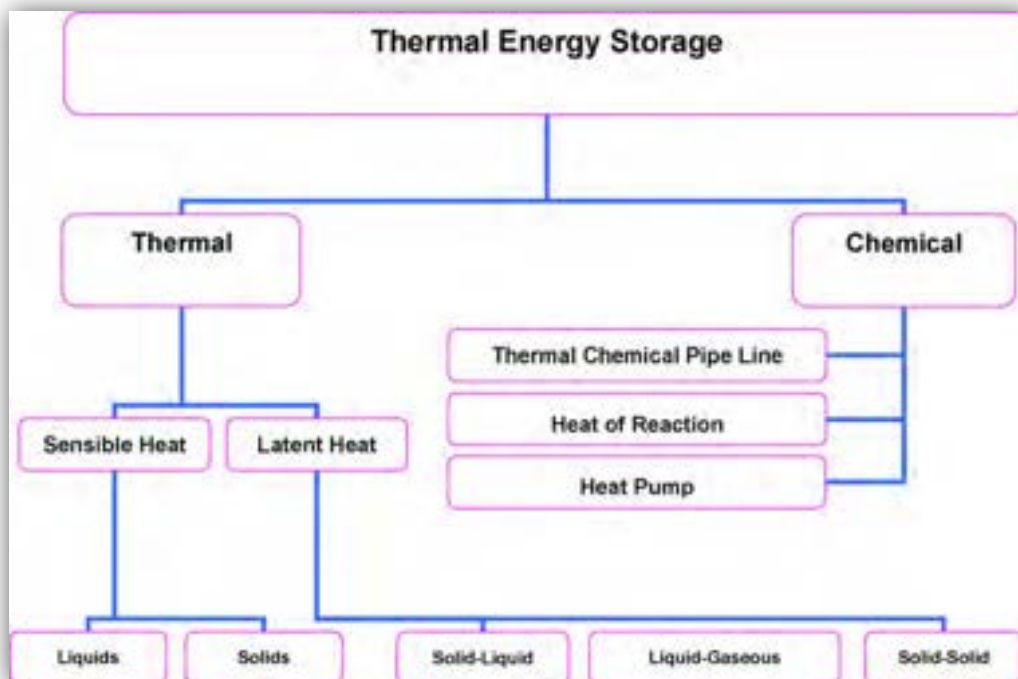


Figura 1: Schema generale delle diverse tipologie di accumulo termico [1]

Limitandosi ai metodi fisici, l'accumulo di calore sensibile è associato all'aumento di temperatura di un corpo, generalmente un solido o un liquido. In questo caso la capacità termica del materiale (oltre alla sua massa), riveste un ruolo fondamentale, come si vede dall'equazione di bilancio di energia valido per un tale sistema:

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} c_p \cdot m \cdot dT$$

Come noto, l'acqua, grazie alle sue ottime caratteristiche fisiche, rappresenta il materiale di gran lunga più utilizzato in questi sistemi.

L'accumulo di calore latente, invece, avviene quando il materiale di accumulo assorbe energia in corrispondenza ad un cambiamento di fase, tipicamente da solido a liquido o da liquido a vapore, ma eventualmente anche da solido a solido (si veda la Figura 2). In quest'ultimo caso generalmente si hanno calori latenti ma anche variazioni di volume minori rispetto agli altri passaggi di stato; nonostante il maggior calore latente, infatti, specialmente nel caso del passaggio liquido-gas, le variazioni di volume molto marcate generano seri problemi nella progettazione e nella gestione del sistema di accumulo dell'energia.

Il miglior compromesso è solitamente associato ai passaggi di fase solido-liquido, caratterizzati da un calore di fusione inferiore a quello di vaporizzazione, ma con variazioni di volume molto più ridotte.

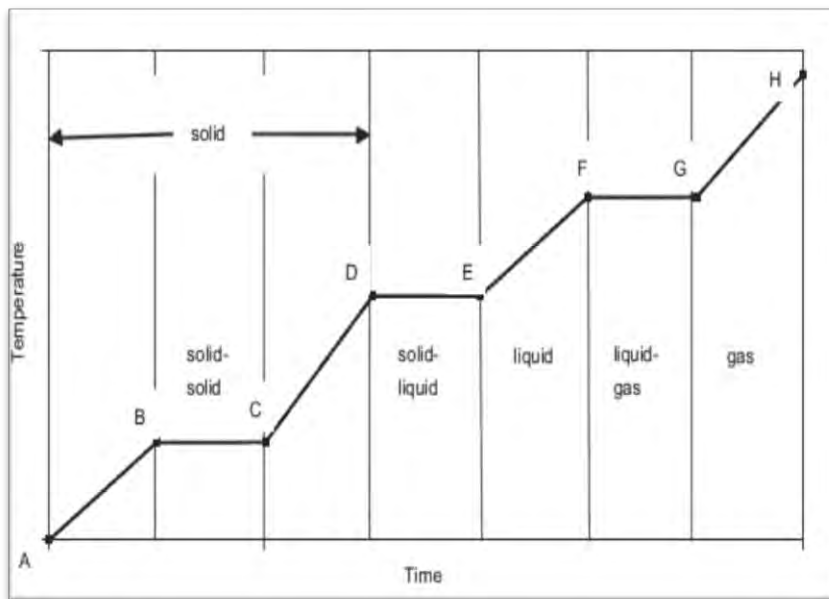


Figura 2. : Diagramma temperatura-tempo per un materiale puro [2]

Nel caso più generale, in cui lo scambio termico avvenga non completamente in corrispondenza del solo passaggio di stato a temperatura costante, la capacità di accumulo del sistema può essere espressa mediante la semplice equazione (valida per un solido che fonde):

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

Lo sfruttamento del passaggio di stato per lo stoccaggio di energia termica sotto forma di calore latente presenta il notevole vantaggio di accumulare grandi quantità di calore senza variazioni di temperatura. In Figura 3 è riportato un andamento tipico in cui si vede il vantaggio teorico ottenibile con l'impiego di sostanze a cambiamento di fase (Phase Change Materials).

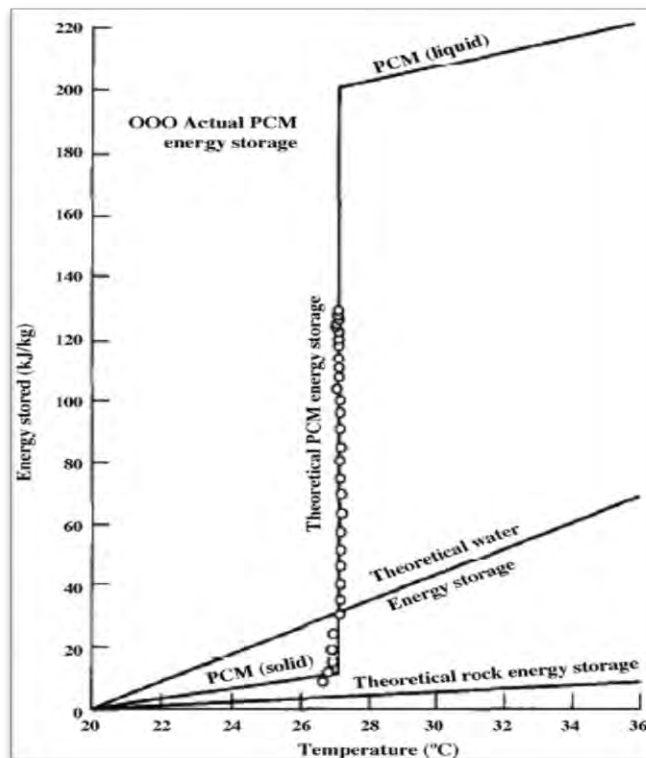


Figura 3. Confronto teorico tra differenti sistemi di accumulo di energia termica [3]

Con il termine PCM, sostanze a cambiamento di fase, si indicano appunto quei materiali impiegati per lo stoccaggio di calore latente. Il trasferimento di energia termica si verifica quando un materiale passa da solido a liquido o viceversa (cambiamento di stato o fase). Inizialmente i PCM si comportano come materiali di stoccaggio convenzionali e la loro temperatura aumenta quando assorbono calore, ma raggiunta la temperatura di fusione (nel caso di passaggio solido-liquido), a differenza dei materiali convenzionali, i PCM assorbono energia (o la rilasciano nel caso di raffreddamento) a temperatura all'incirca costante. Inoltre, grazie all'elevato calore di fusione, sono in grado di stoccare da 5 a 14 volte più calore per unità di volume dei materiali convenzionali come l'acqua. È fondamentale però, che la temperatura di fusione del materiale risulti prossima alla temperatura alla quale deve essere mantenuto l'accumulo. Il vantaggio energetico, invece, tende a ridursi notevolmente via via che la temperatura di esercizio si discosta dalla temperatura di fusione del materiale, in quanto questi ultimi presentano calori specifici allo stato solido e allo stato liquido, inferiori a quello dell'acqua e quindi il loro utilizzo in queste condizioni non sarebbe giustificato.

2.2 Caratteristiche dei PCM

Una generica classificazione di questo tipo di materiali è mostrata in Figura 4.

Le cere paraffiniche sono una miscela costituita principalmente da catene di di n-alcani $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)-CH}_3$. La cristallizzazione del legame CH_3 -catena rilascia una grande quantità di calore latente. Il punto di fusione e il calore latente di fusione aumentano generalmente con la lunghezza della catena. Le paraffine sono disponibili con un ampio range di temperature di fusione, ma dal punto di vista economico, tuttavia, possono essere considerate come PCM utilizzabili nella pratica solo le paraffine ad ampia diffusione commerciale.

Le paraffine sono sicure, affidabili, poco costose e non corrosive. Sono chimicamente inerti e stabili sotto i 500°C , hanno una bassa tensione di vapore e minimi cambiamenti di volume durante la fusione. Per queste proprietà le paraffine hanno un ciclo di condensazione-fusione molto lungo.

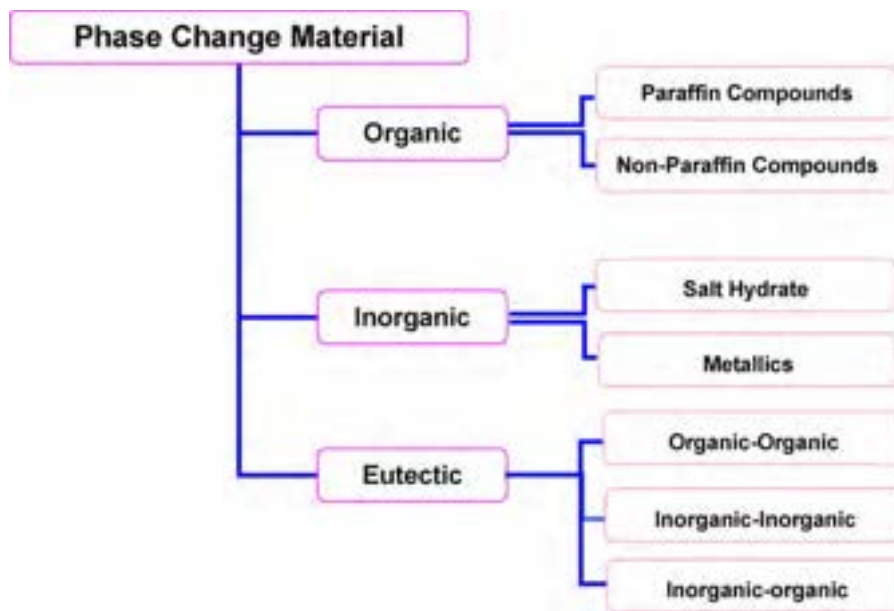


Figura 4. Classificazione dei PCM [1]

Presentano inoltre altre proprietà favorevoli tra le quali una fusione uniforme e buone proprietà di nucleazione; di contro, bisogna considerare alcune caratteristiche limitanti quali una bassa conduttività termica, l'incompatibilità con i contenitori di plastica e una moderata infiammabilità.

Nella Tabella 1 sono riportati alcuni valori caratteristici di temperatura e calore latente di fusione di alcune paraffine.

Tabella 1: punti di fusione e calore latente di fusione di alcune cere paraffiniche [1]

No. of carbon atoms	Melting point (°C)	Latent heat of fusion (kJ/kg)	Group ^a
14	5.5	228	I
15	10	205	II
16	16.7	237.1	I
17	21.7	213	II
18	28.0	244	I
19	32.0	222	II
20	36.7	246	I
21	40.2	200	II
22	44.0	249	II
23	47.5	232	II
24	50.6	255	II
25	49.4	238	II
26	56.3	256	II
27	58.8	236	II
28	61.6	253	II
29	63.4	240	II
30	65.4	251	II
31	68.0	242	II
32	69.5	170	II
33	73.9	268	II
34	75.9	269	II

^a Group I, most promising; group II, promising; group III, less promising; — insufficient data.

Le sostanze organiche non paraffiniche sono il gruppo di materiali a cambiamento di fase più numeroso, e presenta quindi proprietà variabili in un ampio intervallo di valori (v. Tabella 2).

Sono materiali infiammabili e non devono essere esposti a temperature eccessivamente alte, fiamme o agenti ossidanti. Alcune caratteristiche di questi materiali organici sono: elevato calore di fusione, infiammabilità, bassa conducibilità termica, basso flash point, livello di tossicità variabile ed instabilità alle alte temperature.

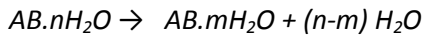
Gli acidi grassi hanno un elevato calore di fusione comparabile con quello delle paraffine. La formula generale che caratterizza gli acidi grassi è: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$ e li qualifica come buoni PCM (ottima stabilità chimica). Il loro principale problema è tuttavia il costo, che è tipicamente da 2 a 2.5 volte più grande di quello delle paraffine commerciali. Essi sono anche lievemente corrosivi.

Tabella 2: punti di fusione e calore latente di fusione per materiali non-paraffinici [1]

Material	Melting point (°C)	Latent heat (kJ/kg)	Group*
Formic acid	7.8	247	III
Caprylic acid	16.3	149	–
Glycerin	17.9	198.7	III
n-Lactic acid	26	184	I
Methyl palmitate	29	205	II
Camphenilone	39	205	II
Docasyl bromide	40	201	II
Caprylone	40	259	II
Phenol	41	120	III
Heptadecanone	41	201	II
1-Cyclohexyloctadecane	41	218	II
4-Heptadecanone	41	197	II
p-Isoindine	43.3	167	–
Cyanamide	44	209	II
Methyl eicosanate	45	230	II
3-Heptadecanone	48	218	II
2-Heptadecanone	48	218	II
Hydrocinnamic acid	48.0	118	–
Cetyl alcohol	49.3	141	–
α-Nephthylamine	50.0	93	–
Camphene	50	238	III
O-Nitroaniline	50.0	93	–
9-Heptadecanone	51	213	II
Thymol	51.5	115	–
Methyl behenate	52	234	II
Diphenyl amine	52.9	107	–
p-Dichlorobenzene	53.1	121	–
Oxolate	54.3	178	–
Hypophosphoric acid	55	213	II
O-Xylene dichloride	55.0	121	–
β-Chloroacetic acid	56.0	147	III
Chloroacetic acid	56	130	III
Nitro naphthalene	56.7	103	–
Trimyristin	33–57	201–213	I
Heptaudecanoic acid	60.6	189	II
α-Chloroacetic acid	61.2	130	–
Bee wax	61.8	177	II
Bees wax	61.8	177	II
Glycolic acid	63.0	109	–
Glycolic acid	63	109	–
p-Bromophenol	63.5	86	–
Azobenzene	67.1	121	–
Acrylic acid	68.0	115	–
Dinto toluent (2,4)	70.0	111	–
Phenylacetic acid	76.7	102	–

I sali idrati possono essere considerati come "leghe" di sali inorganici e acqua: formano un tipico solido cristallino di formula generale AB_nH_2O .

La trasformazione solido-liquido consiste in effetti in una disidratazione del sale. Un sale idrato generalmente si scioglie formando un sale con un minor numero di moli d'acqua:



oppure si ottiene la forma anidra dello stesso: $AB \cdot nH_2O \rightarrow AB + nH_2O$.

Al punto di fusione si ha la rottura del cristallo idrato in sale anidro e acqua, o in un idrato inferiore e acqua. Un problema con la maggior parte dei sali idrati è quello della fusione incongruente causata dal fatto che l'acqua di rilasciata di cristallizzazione non è sufficiente a dissolvere tutto il solido.

A causa della differenza di densità l'idrato inferiore si deposita sul fondo del contenitore.

Nella maggior parte dei casi i sali idrati hanno anche scarse proprietà di nucleazione, il che comporta un sottoraffreddamento del liquido prima che vi sia cristallizzazione. Una soluzione a questo problema è quella di aggiungere un agente di nucleazione.

I sali idrati (Tabella 3) sono il gruppo più importante tra i materiali a cambiamento di fase. Le proprietà più interessanti sono: elevato calore latente di fusione per unità di volume, conducibilità termica relativamente alta (quasi il doppio di una paraffina) e piccoli cambiamenti di volume durante la fusione. Non sono molto corrosivi, sono compatibili con la plastica e sono solo leggermente tossici.

Possono essere identificati tre tipi di comportamento nella fusione di tali sali: congruente, incongruente e fusione semi-congruente:

- 1) la fusione congruente si verifica quando il sale anidro è completamente solubile nella sua acqua di idratazione alla temperatura di fusione;
- 2) la fusione incongruente si verifica quando il sale non è completamente solubile nella sua acqua d'idratazione al punto di fusione;
- 3) la fusione semi-congruente si verifica quando si ha un cambiamento di composizione durante una transizione di fase a causa della formazione di un materiale basso idrato in seguito alla perdita di acqua.

Durante la fusione il sale solido a causa della sua maggiore densità si deposita sul fondo del contenitore e non è disponibile per la ricombinazione con acqua durante il processo di congelamento. Ciò si traduce in un processo di fusione-congelamento irreversibile del sale idrato che diminuisce ad ogni ciclo.

Un altro importante problema è quello del sottoraffreddamento. Alla temperatura di fusione la velocità di nucleazione è generalmente molto bassa. Per ottenere una ragionevole entità di nucleazione la soluzione deve essere sotto raffreddata.

Il problema della fusione incongruente può essere affrontato con una delle seguenti modalità: mediante agitazione meccanica, incapsulando il PCM per ridurre la separazione, aggiungendo addensanti che impediscono la deposizione dei sali mantenendoli in sospensione, utilizzando un eccesso d'acqua, modificando la composizione chimica del sistema e rendendo incongruente materiale congruente.

Tabella 3: punti di fusione e calore latente di fusione per alcuni sali idrati [1]

Material	Melting point (°C)	Latent heat (kJ/kg)	Group ^a
K ₂ HPO ₄ ·6H ₂ O	14.0	109	II
FeBr ₃ ·6H ₂ O	21.0	105	II
Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	25.5	148	II
FeBr ₃ ·6H ₂ O	27.0	105	II
CaCl ₂ ·12H ₂ O	29.8	174	I
LiNO ₃ ·2H ₂ O	30.0	296	I
LiNO ₃ ·3H ₂ O	30	189	I
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	32.0	267	II
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	32.4	241	II
KFe(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	33	173	I
CaBr ₂ ·6H ₂ O	34	138	II
LiBr ₂ ·2H ₂ O	34	124	I
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	36.1	134	III
FeCl ₃ ·6H ₂ O	37.0	223	I
Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	37.1	115	II
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	40.0	279	II
CoSO ₄ ·7H ₂ O	40.7	170	I
KF·2H ₂ O	42	162	III
MgI ₂ ·8H ₂ O	42	133	III
CaI ₂ ·6H ₂ O	42	162	III
K ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O	45.0	145	II
Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	45	110	III
Mg(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	47.0	142	II
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	47.0	153	I
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	47	155	I
Na ₂ SiO ₃ ·4H ₂ O	48	168	II
K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	48	99	II
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	48.5	210	II
MgSO ₄ ·7H ₂ O	48.5	202	II
Ca(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	51	104	I
Zn(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	55	68	III
FeCl ₃ ·2H ₂ O	56	90	I
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	57.0	169	II
MnCl ₂ ·4H ₂ O	58.0	151	II
MgCl ₂ ·4H ₂ O	58.0	178	II
CH ₃ COONa·3H ₂ O	58.0	265	II
Fe(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	60.5	126	—
NaAl(SO ₄) ₂ ·10H ₂ O	61.0	181	I
NaOH·H ₂ O	64.3	273	I
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	65.0	190	—
LiCH ₃ COO·2H ₂ O	70	150	II
Al(NO ₃) ₂ ·9H ₂ O	72	155	I
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	78	265	II
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	89.9	167	II
KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	91	184	II
MgCl ₂ ·6H ₂ O	117	167	I

^a Group I, most promising; group II, promising; group III, less promising; — insufficient data.

I PCM metallici comprendono i metalli basso-fondenti e i metalli eutettici (alcuni esempi sono riportati in Tabella 4). Questi materiali non sono stati ancora presi seriamente in considerazione a causa dell'elevato peso che li caratterizza. Tuttavia quando il volume riveste un ruolo importante (cioè è importante cercare di limitarlo) il loro utilizzo può essere preso in considerazione, dato l'alto valore del calore di fusione per unità

di volume che li caratterizza. Una delle differenze più importanti tra i metalli e gli altri PCM è l'elevata conducibilità termica.

Alcune delle caratteristiche di questi metalli sono le seguenti: basso calore di fusione per unità di peso, elevato calore di fusione per unità di volume, alta conducibilità termica, basso calore specifico e tensione di vapore relativamente bassa.

Tabella 4: punti di fusione e calore latente per alcuni metalli ed eutettici metallici [1]

Material	Melting point (°C)	Latent heat (kJ/kg)	Group ^a
Gallium–gallium antimony eutectic	29.8	–	–
Gallium	30.0	80.3	I
Cerrolow eutectic	58	90.9	–
Bi–Cd–In eutectic	61	25	–
Cerrobend eutectic	70	32.6	I
Bi–Pb–In eutectic	70	29	–
Bi–In eutectic	72	25	–
Bi–Pb–tin eutectic	96	–	–
Bi–Pb eutectic	125	–	–

^a Group I, most promising; group II, promising; group III, less promising; — insufficient data.

Un eutettico è una miscela con un punto di fusione di minima, costituito da due o più componenti ciascuno dei quali fonde e condensa contemporaneamente formando una miscela di cristalli.

Un eutettico quasi sempre fonde e solidifica senza segregazione. In Tabella 5 sono riportate le proprietà fisiche di alcuni eutettici.

Tabella 5: composizione, punti di fusione e calore latente di fusione di alcuni eutettici [1]

Material	Composition (wt.%)	Melting point (°C)	Latent heat (kJ/kg)	Group ^a
CaCl ₂ ·6H ₂ O + CaBr ₂ ·6H ₂ O	45 + 55	14.7	140	–
Triethylolethane + water + urea	38.5 + 31.5 + 30	13.4	160	I
C ₁₄ H ₂₂ O ₂ + C ₁₃ H ₂₂ O ₂	34 + 66	24	147.7	–
CaCl ₂ + MgCl ₂ ·6H ₂ O	50 + 50	25	95	II
CH ₃ CONH ₂ + NH ₂ CONH ₂	50 + 50	27	163	II
Triethylolethane + urea	62.5 + 37.5	29.8	218	I
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O + Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	47 + 53	30	136	–
CH ₃ COONa·3H ₂ O + NH ₂ CONH ₂	40 + 60	30	200.5	I
NH ₂ CONH ₂ + NH ₄ NO ₃	53 + 47	46	95	II
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O + NH ₄ NO ₃	61.5 + 38.5	52	125.5	I
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O + MgCl ₂ ·6H ₂ O	58.7 + 41.3	59	132.2	I
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O + MgCl ₂ ·6H ₂ O	50 + 50	59.1	144	–
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O + Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	53 + 47	61	148	–
CH ₃ CONH ₂ + C ₁₂ H ₂₀ COOH	50 + 50	65	218	–
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O + MgBr ₂ ·6H ₂ O	59 + 41	66	168	I
Naphtalene + benzoic acid	67.1 + 32.9	67	123.4	–
NH ₂ CONH ₂ + NH ₄ Br	66.6 + 33.4	76	151	II
LiNO ₃ + NH ₄ NO ₃ + NaNO ₃	25 + 65 + 10	80.5	113	–
LiNO ₃ + NH ₄ NO ₃ + KNO ₃	26.4 + 58.7 + 14.9	81.5	116	–
LiNO ₃ + NH ₄ NO ₃ + NH ₄ Cl	27 + 68 + 5	81.6	108	–

^a Group I, most promising; group II, promising; group III, less promising; — insufficient data.

Da quanto sopra illustrato si può pensare che ci sia un'ampia scelta tra la gamma di materiali disponibili all'uso come PCM. In realtà si verifica che, sebbene i materiali utilizzabili teoricamente come PCM siano moltissimi, quelli che vengono realmente prodotti e che sono effettivamente reperibili sul mercato sono in numero nettamente inferiore. Inoltre le caratteristiche richieste al PCM devono corrispondere alle previste condizioni di utilizzo, e non sempre un unico materiale presenta allo stesso tempo tutte le proprietà termodinamiche, chimiche e cinetiche adeguate. Non ultimo, bisogna poi prendere in considerazione l'aspetto economico e la facilità nel reperire questi materiali.

Dal punto di vista del funzionamento, in conclusione, le principali caratteristiche richieste ad un PCM al fine di poter essere efficacemente impiegato nell'accumulo di energia termica, sono riassunte di seguito:

- la temperatura di fusione deve corrispondere il più possibile alle ordinarie condizioni di funzionamento del sistema di accumulo;
- il calore latente di fusione deve essere il più possibile elevato, per massimizzare l'accumulo termico e per minimizzare l'eventuale variazione di temperatura, qualora il solo calore di fusione non fosse sufficiente a garantire l'accumulo richiesto;
- la conducibilità termica deve essere elevata, per migliorare la cinetica del processo;
- la densità elevata per minimizzare gli ingombri;
- la variazione di volume associata al cambiamento di fase deve essere la minore possibile; questo aspetto è sempre da tenere presente nelle applicazioni pratiche e comporta, da un lato, un sovradimensionamento del volume del sistema (in particolare di quello richiesto al solido), e dall'altro, un riduzione dell'efficienza di scambio;
- tensione di vapore bassa;
- stabilità chimico-fisica per limitare il degrado delle prestazioni nel tempo;
- compatibilità chimica con gli altri materiali coinvolti;
- ridotte, se non del tutto assenti, caratteristiche di pericolosità (infiammabilità, tossicità);
- un fenomeno di sotto-raffreddamento il più limitato possibile, per evitare lo scambio termico ad una temperatura inferiore a quella prevista, con conseguente riduzione dell'efficienza;
- ed infine, un costo ragionevole e una buona disponibilità sul mercato.

2.3 Richiami teorici

Ai fini della valutazione dell'efficacia di un sistema di accumulo di calore (che sia per cambiamento di fase o meno) occorre prendere in considerazione, non solo la capacità di accumulo del materiale impiegato (nel caso in questione il PCM), ma anche la velocità del trasferimento del calore effettivamente realizzabile. In altre parole, il problema richiede la soluzione contemporanea delle equazioni di bilancio e di trasferimento di calore.

Nel caso più comune di assenza di generazione interna di calore e di trascurabile produzione di calore per dissipazione viscosa, l'equazione generale che governa lo scambio termico può essere scritta come [4]:

$$\rho \cdot C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_q - \rho \cdot C_p \cdot \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T$$

dove, oltre al termine di accumulo, compaiono sia il termine diffusivo, $-\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_q$, che quello convettivo, $-\rho \cdot C_p \cdot \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T$.

Il termine diffusivo può essere espresso in maniera esplicita secondo la legge di Fourier:

$$\vec{J}_q = -k \cdot \vec{\nabla}$$

e nel caso in cui la conducibilità termica del materiale si possa, almeno in prima approssimazione, considerare costante, l'equazione di trasporto di calore si riduce all'espressione:

$$\rho \cdot C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \cdot \nabla^2 T - \rho \cdot C_p \cdot \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T$$

di soluzione più semplice.

Il termine convettivo è più complesso da caratterizzare essendo dipendente, tra l'altro, dalla geometria, dalle condizioni operative del sistema e dal tipo di moto (laminare o turbolento). Questo richiederebbe, a rigore, la soluzione anche delle equazioni di trasporto della quantità di moto, per cui nella pratica, quando è possibile, si semplifica il problema, esprimendo il termine convettivo in funzione di un coefficiente di scambio h , macroscopicamente definito come

$$h = \frac{q}{(T_s - T_f)}$$

essendo q il flusso di calore tra una superficie solida ed il fluido, a temperature, rispettivamente, T_s e T_f . Per calcolare il flusso trasmesso per convezione il coefficiente di scambio deve essere, ad ogni modo, ricavato da espressioni basate sull'analisi dimensionale.

I principali numeri adimensionali utilizzati per descrivere lo scambio termico e le condizioni di moto del sistema, sono [4-6]:

- Il numero di Nusselt (Nu): rapporto tra i tempi caratteristici di trasporto di calore per conduzione e per convezione;
- Il numero di Prandtl (Pr): rapporto tra le diffusività della quantità di moto e la diffusività termica;
- numero di Reynolds (Re): rapporto tra le forze inerziali e le forze di attrito viscoso per unità di volume;
- numero di Grashof (Gr): definito come il rapporto tra le forze di galleggiamento e quelle di attrito viscoso;
- numero di Biot (Bi): definito come il rapporto tra il tempo caratteristico di trasporto di calore per conduzione all'interno di una fase solida e il tempo caratteristico di trasporto di calore per convezione nella fase fluida a contatto con il solido;
- numero di Fourier (Fo): definito come il rapporto tra la velocità di trasporto termico diffusivo, ovvero la velocità di conduzione, e quella di accumulo.

2.4 Analisi e risultati

L'equazione di trasporto del calore precedentemente illustrata, può essere risolta quando vengano definite le condizioni iniziali e al contorno, che dipendono dalla configurazione del sistema in esame, ovvero dalla sua geometria e dalle condizioni operative.

Lo schema base del sistema analizzato è quello già adottato in letteratura per altri studi e riprodotto di seguito nella Figura 5. Esso è costituito da un recipiente cilindrico, contenente il liquido di scambio termico principale (nel nostro caso acqua), ed un certo numero di cilindri solidi, costituiti dal PCM in questione, incapsulato all'interno di opportuni contenitori di separazione (nel caso presente appunto, cilindrici). La presenza di tali contenitori andrà adeguatamente considerata, in quanto questi introducono un ulteriore termine resistivo nel trasporto di calore. Nel seguito di questo studio tale termine non compare esplicitamente in quanto, essendo stato assunto costante, viene direttamente inglobato nella definizione del coefficiente globale di scambio per convezione h visto sopra.

Con questa disposizione del sistema, in fase di accumulo termico, l'acqua calda in ingresso al serbatoio cede il suo calore sensibile ai cilindri di PCM che lo accumulano (auspicabilmente) sotto forma di calore latente di fusione, regolando così la temperatura di tutto il sistema. Il contrario avviene in fase di raffreddamento.

Nel presente lavoro di ricerca ci si è concentrati sull'andamento delle temperature in un singolo cilindro di PCM, riservando l'estensione al comportamento dell'intero sistema ad un eventuale prossimo studio. La presenza di più cilindri all'interno del sistema è, però, stata già qui considerata, ai fini della valutazione del coefficiente di scambio per convezione, come si vedrà più dettagliatamente nel seguito.

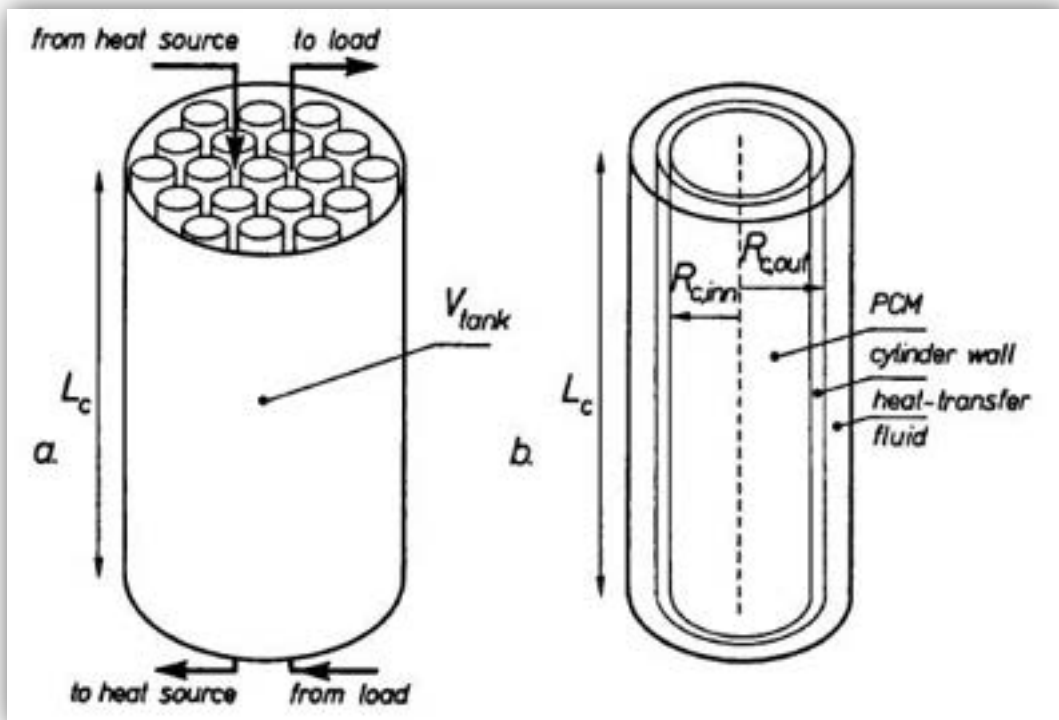


Figura 5. Schema del sistema di accumulo termico; a) visione d'insieme, b) dettaglio per un singolo modulo di PCM incapsulato [7]

Sebbene il passaggio fondamentale di questa applicazione sia il trasferimento del calore in fase di cambiamento di stato, sono state prese in considerazione nell'analisi anche le fasi di trasporto di calore sensibile, prima nel PCM solido, per temperature inferiori a quella di fusione, e poi nel PCM completamente fuso.

Questo, oltre che essere importante da un punto di vista della completezza dell'analisi teorica, corrisponde anche alla dinamica del fenomeno nella grande maggioranza delle situazioni reali, dove è prevedibile che le quantità di calore e le temperature in gioco non saranno esattamente corrispondenti alla sola fase di transizione, ma implicheranno molto verosimilmente anche condizioni non isoterme del PCM. Lo scambio a temperatura esattamente costante richiederebbe, del resto, che il materiale si trovasse già tutto alla temperatura di fusione sin dall'inizio del processo; cosa questa, appunto, abbastanza improbabile.

Data questa premessa, diventa importante analizzare il fenomeno del passaggio di calore anche per sola conduzione.

Per risolvere l'equazione di trasporto di calore per diffusione nel PCM a temperatura iniziale T_i , posto in un recipiente contenente acqua a temperatura costante T_f , si ipotizza il mescolamento perfetto dell'acqua all'esterno del cilindro di PCM.

Con le ipotesi semplificative introdotte, l'equazione di bilancio di energia in stato non stazionario, in coordinate cilindriche, all'interno del cilindro di PCM si scrive [5,8]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_T \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right)$$

con $\alpha_T = \frac{k}{\rho \cdot c_p}$ diffusività termica [m^2/s].

L'equazione va risolta con le condizioni al contorno:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} &= 0 \\ -k \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R_{c,inn}} &= h \cdot (T|_{r=R_{c,inn}} - T_f) \end{aligned}$$

ed è valida per $0 < r < R_{C,inn}$ e per $t > 0$, con la condizione iniziale:

$$T(r, t = 0) = T_{in}$$

I risultati ottenuti risolvendo l'equazione precedente, dipendono dalle condizioni effettive di funzionamento del sistema, per cui conviene riportarli in termini adimensionali, introducendo le variabili adimensionali

$$\theta = \frac{T - T_f}{T_{in} - T_f}; R = \frac{r}{R_{C,inn}}; Fo = \frac{\alpha_T \cdot t}{R_{C,inn}^2}; Bi = \frac{h \cdot R_{C,inn}}{k}$$

in cui θ è la temperatura adimensionale, R la distanza adimensionale e Fo e Bi , già introdotti in precedenza, sono i numeri di Fourier e Biot, rispettivamente.

Avendo introdotto tali numeri adimensionali è possibile riportare i risultati in maniera più generale, come si può vedere di seguito (Figg. 6-8), dove il profilo di temperatura (adimensionale) all'interno del cilindro solido di PCM è riportato per diversi valori del numero di Biot, utilizzando Fo come parametro. Per un determinato valore di Bi , e per uno specifico sistema di accumulo (ovvero una volta definita la geometria e le caratteristiche fisiche del PCM), il numero di Fourier rappresenta direttamente il tempo. Ne consegue che, come riportato nelle seguenti Figure 6-8, valori crescenti di Fo corrispondono a istanti successivi di tempo e quindi, in altri termini, le diverse curve del grafico rappresentano profili di temperatura a tempi diversi. Si osserva infatti che, col passare del tempo di simulazione, ovvero all'aumentare di Fo , i profili di θ si abbassano, corrispondentemente ad una diminuzione della temperatura assoluta T , che si avvicina sempre più alla condizione di equilibrio $T=T_f$, ovvero, in termini adimensionali, $\theta=0$.

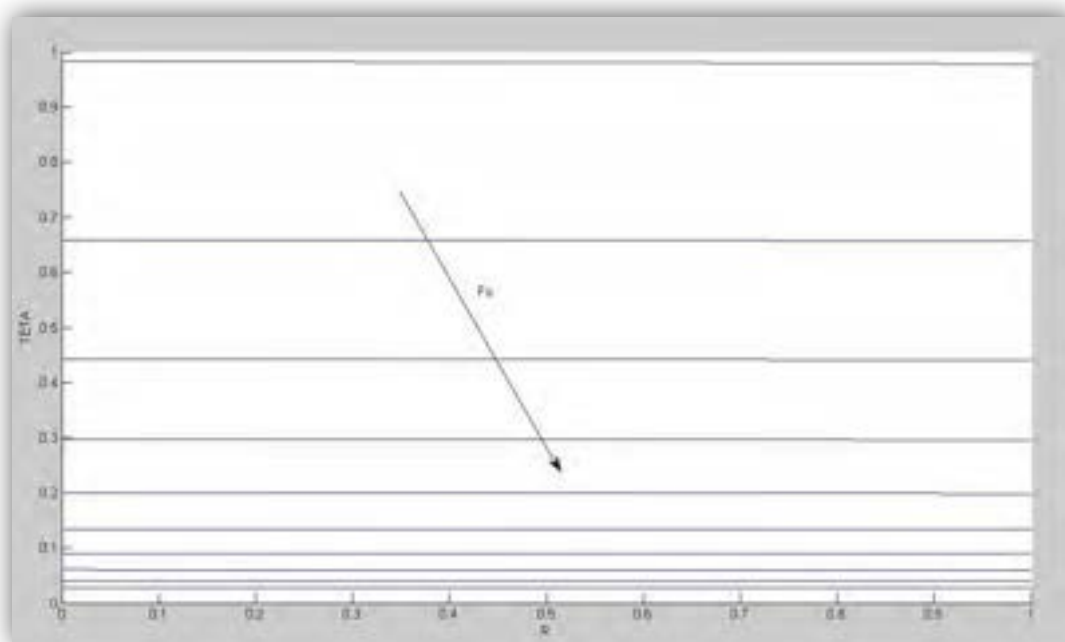


Figura 6. $\theta(R)$ parametrizzato su Fo per $Bi = 0.01$

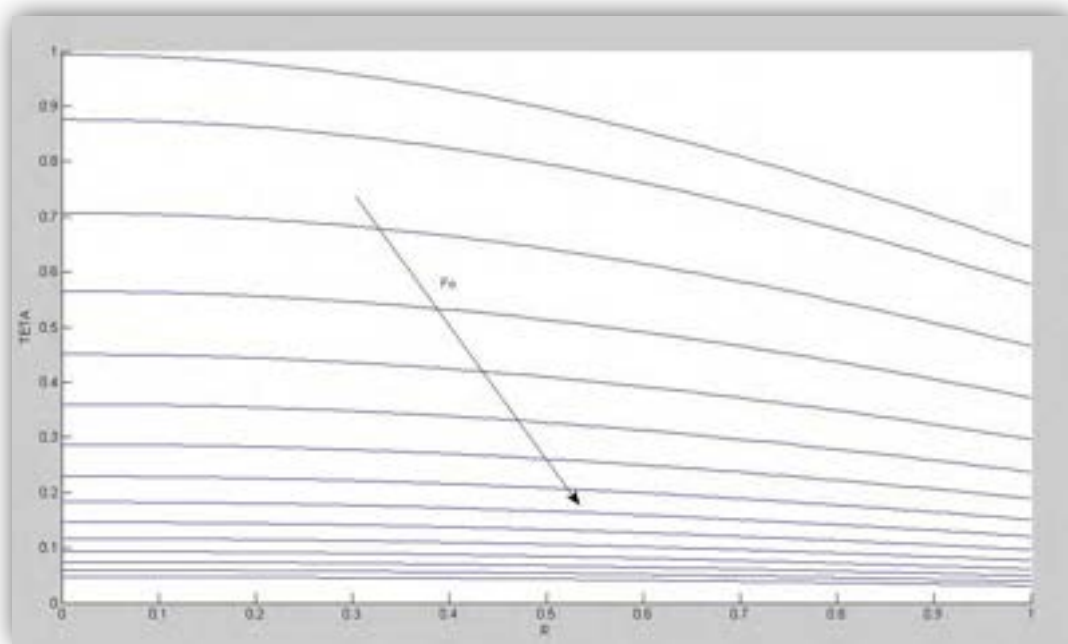


Figura 7. $\theta(R)$ parametrizzato su Fo per $Bi = 1$

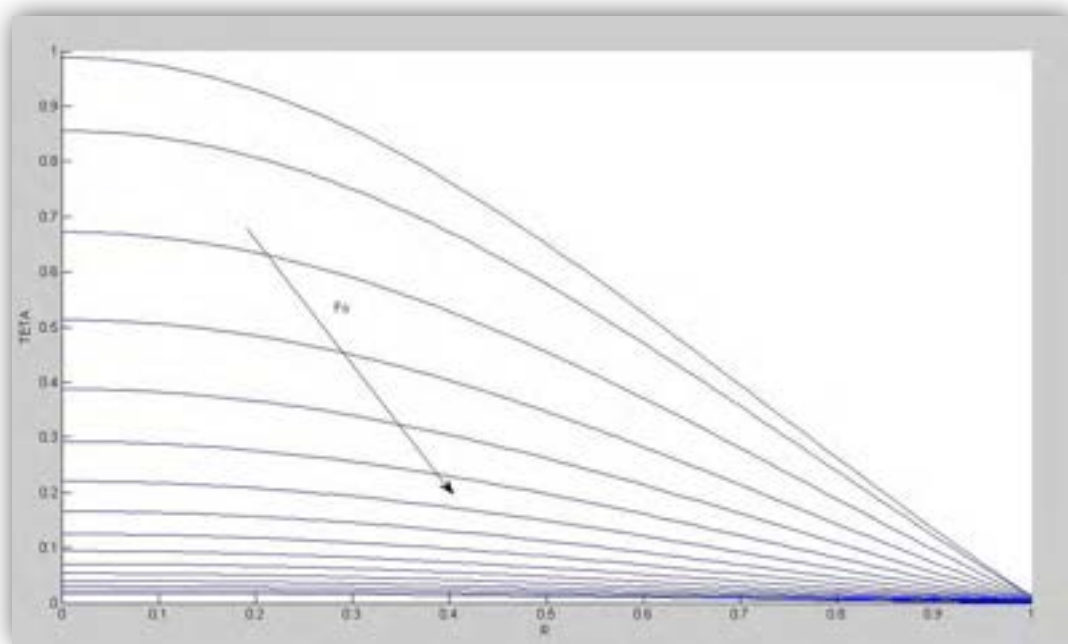


Figura 8. $\theta(R)$ parametrizzato su Fo per $Bi = 100$

Dai tre grafici riportati è evidente il fondamentale effetto di Bi sull'andamento del profilo termico all'interno del PCM solido. Per bassi valori del numero di Biot, il profilo di temperatura è molto piatto, con T decrescente nel solido in maniera omogenea in tutto lo spessore; ciò è in accordo con un termine conduttivo (k) molto maggiore di quello convettivo (h), all'interno del bilancio termico. Macroscopicamente, l'elevata conducibilità termica del PCM, favorisce una rapida diffusione del calore all'interno del cilindro, mantenendo tutto il PCM ad ogni istante di tempo alla stessa temperatura. Questo risultato era intuitivo, ma la valutazione del numero di Biot, ne consente una quantificazione più accurata, mettendo in relazione la conducibilità termica assoluta con lo specifico valore del coefficiente di scambio per convezione con il fluido esterno.

All'aumentare del numero di Biot si riscontra una forte disomogeneità nel profilo di temperatura all'interno del cilindro. Per un valore unitario di Bi i due contributi al trasporto di calore si equivalgono, mentre per valori elevati di Biot, il contributo del termine convettivo risulta essere molto maggiore rispetto a quello conduttivo. Questo comporta, da un lato, un profilo molto disomogeneo della temperatura all'interno del solido, e dall'altro anche il fatto che gli strati più esterni raggiungono la temperatura di fusione molto prima di quelli più interni, anzi quando la temperatura in tale zona è ancora vicina a quella iniziale.

Per semplicità di trattazione matematica, si farà l'ipotesi semplificativa che nella terza fase del processo di trasferimento di calore, ovvero quando il PCM una volta superata la temperatura di fusione si trova nello stato liquido, il fluido si trovi in stato di quiete e che si possa trascurare la convezione, per cui anche in queste condizioni il trasferimento avvenga esclusivamente per conduzione. Fatta questa premessa, le considerazioni appena viste sullo scambio termico e sui profili di temperatura nel PCM solido, valgono allo stesso modo anche dopo la fusione, quando il PCM si trova completamente allo stato liquido, fatto salvo, ovviamente, l'impiego delle proprietà fisiche proprie del liquido. Anche in questo caso, quindi, all'aumentare del numero di Bi , ovvero al crescere di k rispetto al coefficiente di scambio per convezione esterna h , corrisponde un profilo di temperatura più disomogeneo all'interno del liquido. E' opportuno però evidenziare che l'assunzione della presenza di sola conduzione è un'astrazione semplificativa, e che nella realtà dei fatti è sempre presente, in maniera più o meno significativa, l'insorgenza di fenomeni convettivi.

Ancora, analizzando il problema simmetrico dello scambio di calore dal PCM al liquido esterno, ovvero del raffreddamento del PCM con solidificazione dello stesso una volta raggiunta la temperatura di fusione, si possono fare considerazioni analoghe. In questo caso un più pronunciato gradiente di temperatura (rapporto h/k molto basso) comporta la formazione di una "crosta" solida di PCM sulla superficie esterna del cilindro, mentre le zone più interne si troverebbero ancora a temperatura relativamente elevata. Viceversa, un più basso valore di Bi comporterebbe una transizione di fase in condizioni di quasi-equilibrio termico in tutto lo spessore.

Come anticipato più sopra, e come visto più esplicitamente nell'analisi dei grafici precedenti, la valutazione del profilo termico, richiede la conoscenza del coefficiente di scambio per convezione con il fluido all'esterno del PCM. Come noto, questo coefficiente dipende da diversi parametri legati alle caratteristiche (fisiche e geometriche) del sistema ed alle condizioni di funzionamento, e per la sua valutazione occorre quindi fissare alcuni di tali parametri. Tra questi compare anche la distanza libera compresa tra elementi contigui del fascio di tubi di PCM contenuti nel recipiente di scambio termico, caratterizzante in qualche modo il grado di "impaccamento" dei tubi di PCM (in maniera analoga ad uno scambiatore a fascio tubiero). Il numero adimensionale direttamente legato al coefficiente di scambio per convezione è il numero di Nusselt:

$$Nu = \frac{h_{ext} \cdot R_{C,out}}{k_f}$$

in cui k_f rappresenta la conducibilità termica del liquido all'esterno [$W/m^2 \text{ } ^\circ C$].

La dipendenza di Nu dai parametri sopra citati dipende dalle condizioni di moto del fluido esterno. In particolare si ha:

$$Nu = 3.66 + 4.12 \cdot \left(\frac{D_h}{R_{C,out}} - 0.205 \right)^{0.569} \quad \text{per } Re \leq 2200$$

dove la condizione

$$Re = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{F_f}{N_C \cdot R_{C,out} \cdot \mu_f} \leq 2200$$

indica condizioni di moto laminare. Si può osservare che la determinazione del numero di Reynolds, definito in questo caso dalla espressione sopra riportata, richiede la conoscenza del raggio esterno e del numero dei cilindri di PCM, nonché della portata di fluido esterno.

Il diametro equivalente D_h , può essere calcolato come [7]:

$$D_h = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{V_{vessel}}{N_C \cdot R_{C,out} \cdot l_C} - 2 \cdot R_{C,out}$$

dove V_{vessel} è il volume del recipiente, e l_C la lunghezza dei cilindri di PCM.

Il termine $\frac{D_h}{R_{C,out}}$ indica la densità di impaccamento degli involucri cilindrici e, a titolo di esempio, in Figura 9, è mostrata la relazione tra questo termine ed il numero di Nusselt per un impaccamento degli involucri cilindrici con maglia di tipo triangolare equilatera ed un passo man mano crescente fino al valore $2 \cdot R_{C,out}$.

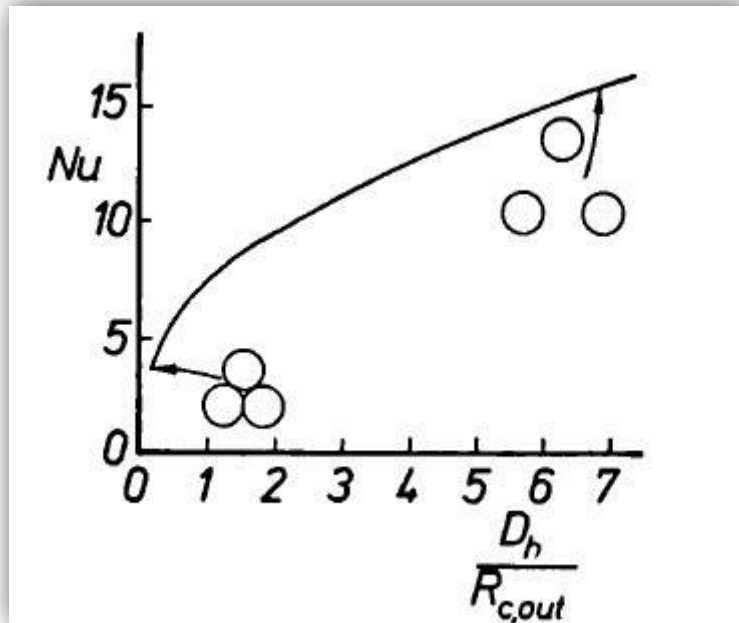


Figura 9. Nu per flusso laminare in funzione della densità dell'impaccamento degli involucri cilindrici [7]

In condizioni di moto turbolento, il numero di Nusselt viene generalmente espresso in forma di rapporto rispetto a quello relativo al flusso di fluido all'interno dello stesso involucro cilindrico, Nu_p :

$$\frac{Nu}{Nu_p} = 1.08 - 0.794 \cdot e^{\left(-1.62 \cdot \frac{D_h}{R_{C,out}}\right)} \quad \text{per } Re > 2200$$

dove il numero di Reynolds è quello relativo al moto all'interno dei tubi, dato dalla classica espressione:

$$Re_p = \frac{\rho_f \cdot v_f \cdot d_C}{\mu_f}$$

e

$$Nu_p = 0.023 \cdot Re_p^{0.8} \cdot Pr^{0.4}$$

L'andamento del rapporto $\frac{Nu}{Nu_p}$ al variare della densità dell'impaccamento degli involucri cilindrici in queste condizioni, è riportato di seguito:

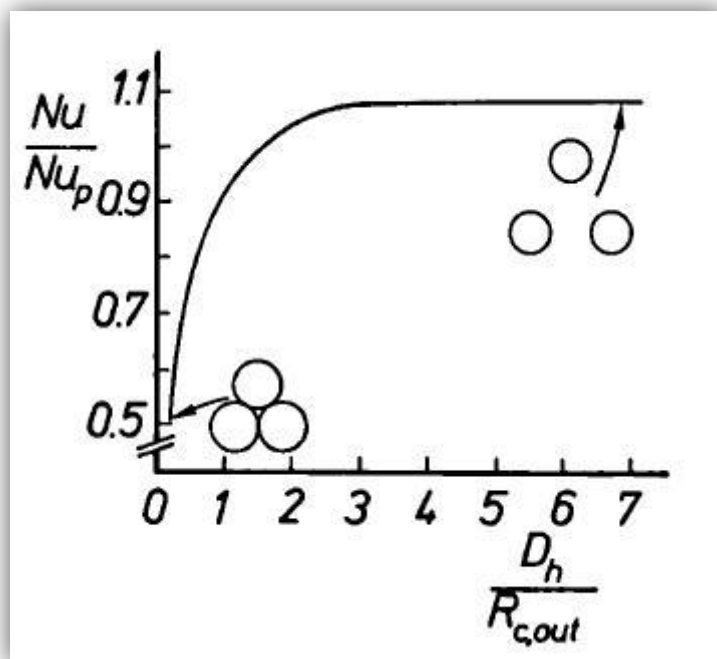


Figura 10. $\frac{Nu}{Nu_p}$ per flusso laminare in funzione della densità dell’impaccamento degli involucri cilindrici [7]

Dalla Figura 10 si può notare come per densità di impaccamento molto elevate il numero di Nusselt risulta inferiore a quello rispetto all’interno dei tubi, mentre al diminuire della densità di impaccamento si riscontra un aumento del numero di Nusselt fino ad un valore leggermente superiore al corrispondente per interno tubi.

Una volta noto h_{ext} , se la resistenza al trasporto di calore offerta dalla parete dell’involucro cilindrico non è trascurabile bisogna ricavare il valore del coefficiente di scambio di calore globale h , ed utilizzare questo valore nel metodo dei volumi finiti.

Le soluzioni e i risultati presentati finora fanno riferimento, come già detto, alla fase di scambio termico per diffusione con assorbimento di solo calore sensibile. La modellizzazione si complica notevolmente quando si prende in considerazione anche il passaggio di stato. Il cambiamento di fase del materiale comporta l’instaurarsi di un’interfaccia solido-liquido che separa da un lato la fase solida e dall’altro la fase liquida, contemporaneamente presenti nel volume occupato dal PCM. Inoltre, cosa che introduce diverse complessità nella risoluzione delle equazioni di bilancio termico, l’interfaccia di separazione risulta mobile durante la transizione di fase (problema di Stefan), partendo dalla superficie esterna ($R_{c,out}$) del volume di PCM, e spostandosi verso l’interno al progredire dello scambio termico, fino a scomparire del tutto quando il materiale ha cambiato completamente stato fisico. Per inciso si osserva che la direzione di movimento della superficie di separazione rimane la stessa sia in fase di fusione che di successiva ri-solidificazione. Nella Figura 11 è riportato uno schema del processo di fusione:

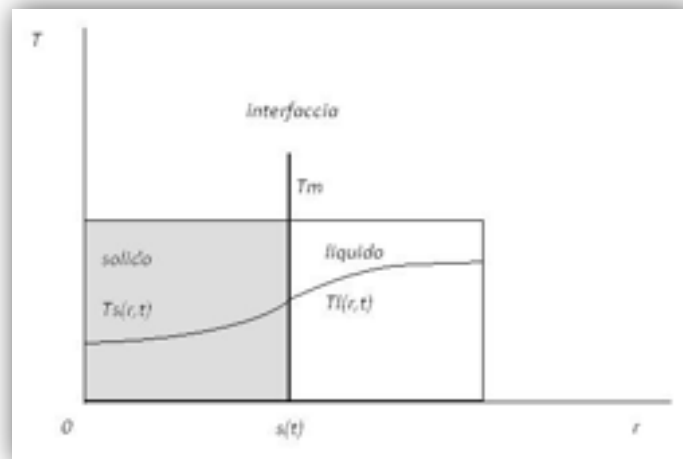


Figura 11. Rappresentazione grafica del problema di Stefan

La soluzione analitica del problema si ottiene aggiungendo alle equazioni già note di bilancio per le due fasi solida e liquida, quella valida all'interfaccia di separazione, s :

$$\rho_s \cdot L \frac{\partial s(t)}{\partial t} = \left(k_s \cdot \frac{\partial T_s}{\partial r} - k_l \cdot \frac{\partial T_l}{\partial r} \right),$$

con la condizione

$$T_s = T_l = T_m,$$

valide per $r = s(t)$ e dove $\frac{\partial s(t)}{\partial t}$ rappresenta la velocità di avanzamento dell'interfaccia solido-liquido [m/s], e L il calore latente di fusione [J/kg].

Dopo aver introdotto le necessarie condizioni iniziali, la soluzione analitica del problema richiede l'introduzione di ipotesi semplificative che restringono fortemente il campo di applicabilità dei risultati ottenuti [8,9]:

- lo strato solido si trova sempre a temperatura costante e pari alla temperatura di fusione del PCM. Anche la condizione iniziale è che tutto lo spessore ($0 < r < R_{C,inn}$) sia inizialmente costituito da PCM allo stato solido e alla temperatura di fusione T_m ;
- il numero di Stefan ($Ste = \frac{c_{ps}(T_f - T_m)}{L}$) deve tendere a zero (ciò implica che il calore specifico del PCM deve essere nullo).

Per trasporto unidirezionale e in assenza di fenomeni convettivi, il profilo di temperatura (nella sola fase liquida del PCM) e la posizione dell'interfaccia solido-liquido, risultano come riportato a titolo di esempio nella Figura 12 seguente, valida per un PCM metallico (gallio elementare) posto all'interno di un involucro cilindrico:

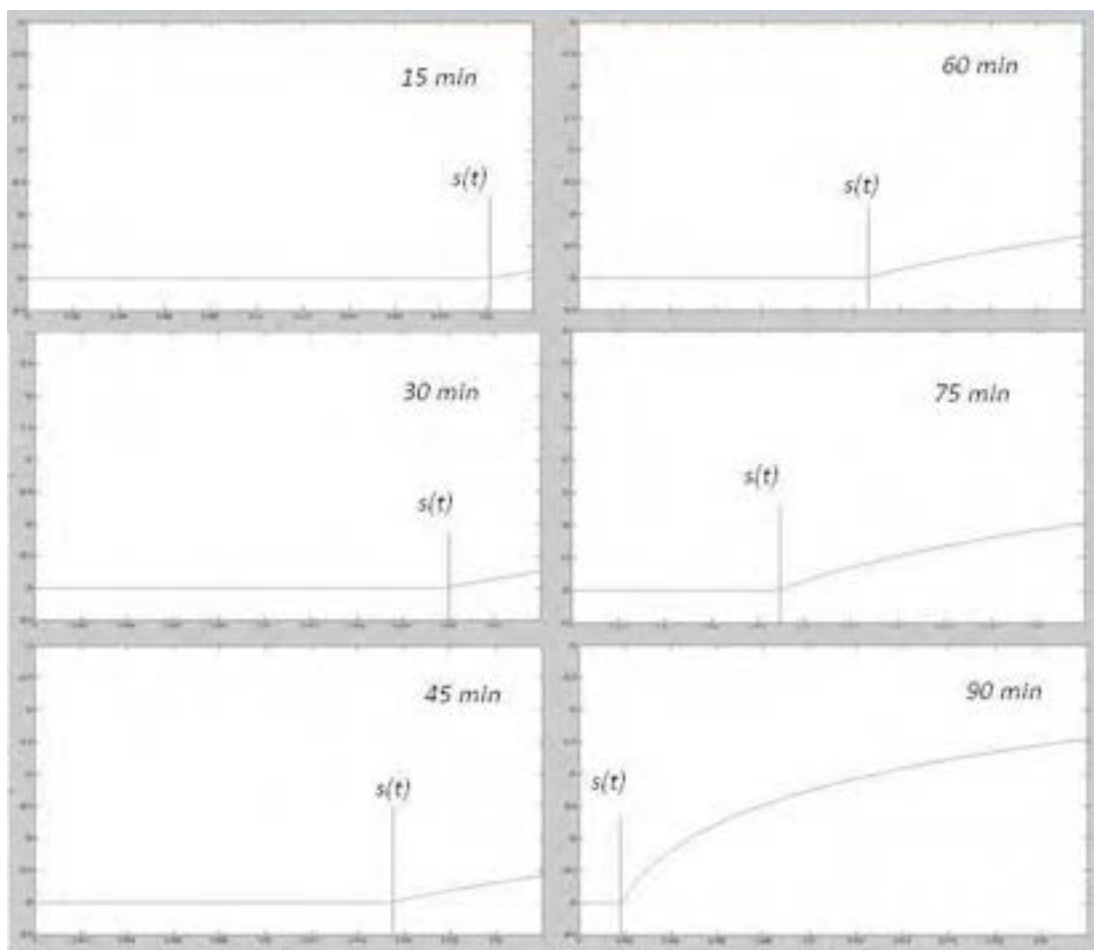


Figura 12. Rappresentazione della fusione all'interno di un involucro cilindrico contenente Gallio; situazioni rappresentative dopo 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 75 min e 90 min.

Il profilo riportato si riferisce, ovviamente, al solo PCM, mentre non compaiono l'involucro e l'acqua esterna.

Le proprietà fisiche adottate per il gallio e quelle geometriche del sistema di scambio, sono:

PROPRIETÀ	VALORE
raggio interno del cilindro (m)	0.022
temperatura esterna dell'acqua ($^{\circ}C$)	45
Coefficiente di scambio termico $h \left(\frac{W}{m^2^{\circ}C} \right)$	139.5
Conducibilità termica $k \left(\frac{W}{m^{\circ}C} \right)$	40.6
Calore latente di fusione $L \left(\frac{J}{kg} \right)$	180323
Densità $\rho \left(\frac{kg}{m^3} \right)$	5904
Calore specifico $C_p \left(\frac{J}{kg^{\circ}C} \right)$	370
Temperatura di fusione $T_m \left(^{\circ}C \right)$	29

Il tempo di fusione completa, ovvero il tempo che trascorre dall'inizio della fusione della superficie esterna fino a quando l'interfaccia di separazione liquido-solido scompare completamente, così ricavato (circa 90 minuti), risulta essere in accordo con il valore stimato mediante la cosiddetta equazione di Planck

$$t_f = \frac{L \cdot \rho}{|T_f - T_m|} \cdot \left(\frac{P \cdot d_c}{h} + \frac{R \cdot d_c^2}{k} \right)$$

spesso proposta in letteratura per stimare il tempo di fusione/solidificazione di diversi materiali [9,10]. Nell'equazione precedente, d_c = diametro del cilindro (m), e P ed R sono due fattori moltiplicativi adimensionali che nel caso di geometria cilindrica valgono rispettivamente $\frac{1}{4}$ e $\frac{1}{16}$.

In base a tale equazione, nel caso dell'esempio precedente risulta:

$$t_f = \frac{180323 \cdot 5904}{|45 - 29|} \cdot \left(\frac{\frac{1}{4} \cdot 0.044}{139.5} + \frac{\frac{1}{16} \cdot 0.044^2}{40.6} \right) = 5445,12 \text{ s} = 90.75 \text{ min}$$

Per ovviare alle semplificazioni introdotte e alle conseguenti limitazioni dovute alle complessità matematiche della soluzione analitica del problema, si ricorre frequentemente a tecniche numeriche, tra le quali le più idonee sono risultate quelle basate sui metodi entalpici [11].

Introducendo come variabile principale di calcolo l'entalpia specifica $i = \left(\frac{J}{kg} \right)$ al posto della temperatura, le equazioni di bilancio di energia si riscrivono nella forma:

$$\rho \cdot \frac{\partial i}{\partial t} = k \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right)$$

dove entalpia e temperatura sono legate dalle relazioni:

$$\begin{cases} T = T_m + \frac{i}{C_{ps}} & \text{per } (i < 0) \\ T = T_m & \text{per } (0 < i < L) \\ T = T_m + \frac{i - L}{C_{pl}} & \text{per } (i > L) \end{cases}$$

Questa dipendenza è anche rappresentata graficamente in Figura 13:

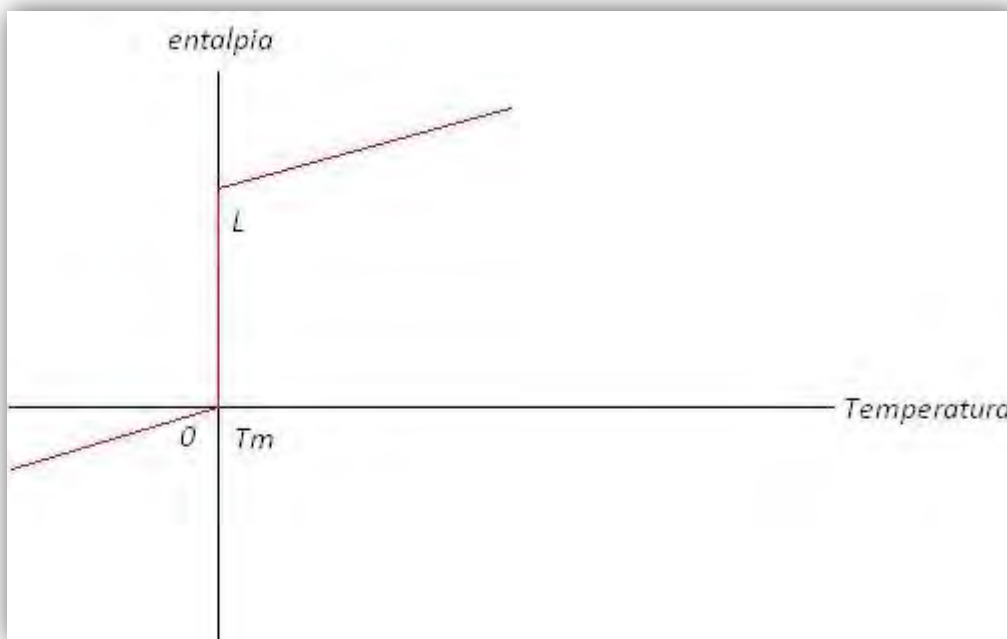


Figura 13. Andamento dell'entalpia specifica in funzione della temperatura

Come si vede dalla figura, per lo stato di riferimento dell'entalpia specifica, corrispondente ad entalpia nulla, è stato adottato il PCM allo stato solido e alla temperatura di fusione (T_m):

$$i_{RIF} = C_{ps} \cdot (T|_{T=T_m} - T_m) = 0$$

Per verificare la correttezza della soluzione numerica è stato analizzato nuovamente il problema del trasporto per sola conduzione in fase solida.

Applicando il metodo dei volumi finiti (Fig. 14), l'equazione di bilancio di energia in termini di entalpia specifica valida per ogni elemento di volume interno al dominio diventa:

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho \cdot i \, dV = - \int_V \nabla \vec{j} \, dV$$

dove $\vec{j} = \left(\frac{J}{m^2 \cdot s} \right)$ rappresenta il flusso termico.

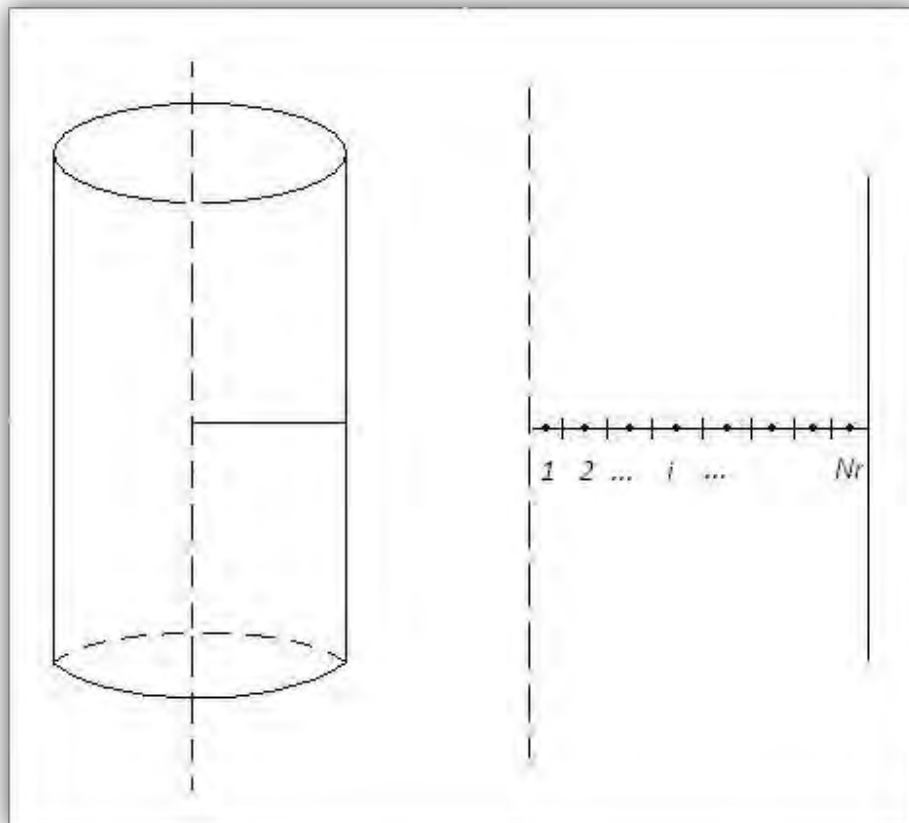


Figura 14. Discretizzazione dei volumi finiti per il caso unidirezionale

La precedente equazione, rielaborata e riscritta in termini di temperature delle singole celle del volume analizzato diventa:

$$\frac{di_i}{dt} = \frac{2 \cdot k}{\rho \cdot (r_{i+1/2}^2 - r_{i-1/2}^2) \cdot \Delta r} \cdot \left(r_{i+1/2} \cdot T_{i+1} - (r_{i+1/2} + r_{i-1/2}) \cdot T_i + r_{i-1/2} \cdot T_{i-1} \right)$$

con le condizioni al contorno sui volumi estremi

$$J_r^D|_{r_{i-1/2}} = -k \cdot \frac{dT}{dr}|_{r_{i-1/2}} = 0, \quad \text{per } i = 1$$

$$J_r^D|_{r_{i+1/2}} = -k \cdot \frac{dT}{dr}|_{r_{i+1/2}} = h \cdot (T_f - T_i), \quad \text{per } i = N_r$$

Nelle Figure 15, 16 e 17 è riportato il confronto tra la soluzione analitica e quella numerica, per il trasporto per conduzione all'interno di un PCM con le proprietà fisiche sotto riportate [12]:

PROPRIETÀ	VALORE
Conducibilità termica $k \left(\frac{W}{m \cdot C} \right)$	0.7
Calore latente di fusione $L \left(\frac{J}{kg} \right)$	187490
Densità $\rho \left(\frac{kg}{m^3} \right)$	1710
Calore specifico $C_p \left(\frac{J}{kg \cdot C} \right)$	1460
Temperatura di fusione $T_m \text{ (} ^\circ C \text{)}$	29.75

La temperatura iniziale del PCM (considerata costante in tutto lo spessore) è pari a 10°C, mentre quella dell'acqua esterna, anch'essa costante è di 25°C. I grafici fanno riferimento a diversi valori del numero di Biot, e riportano i profili ottenuti dopo 1 ora di simulazione.

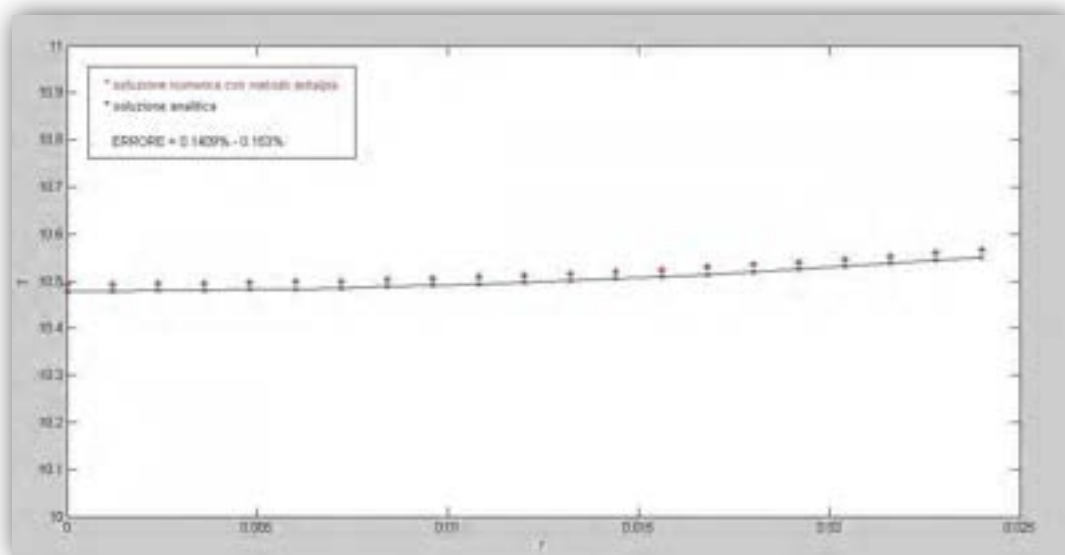


Figura 15. Confronto tra la soluzione analitica ed il metodo dei volumi finiti per Bi = 0.01

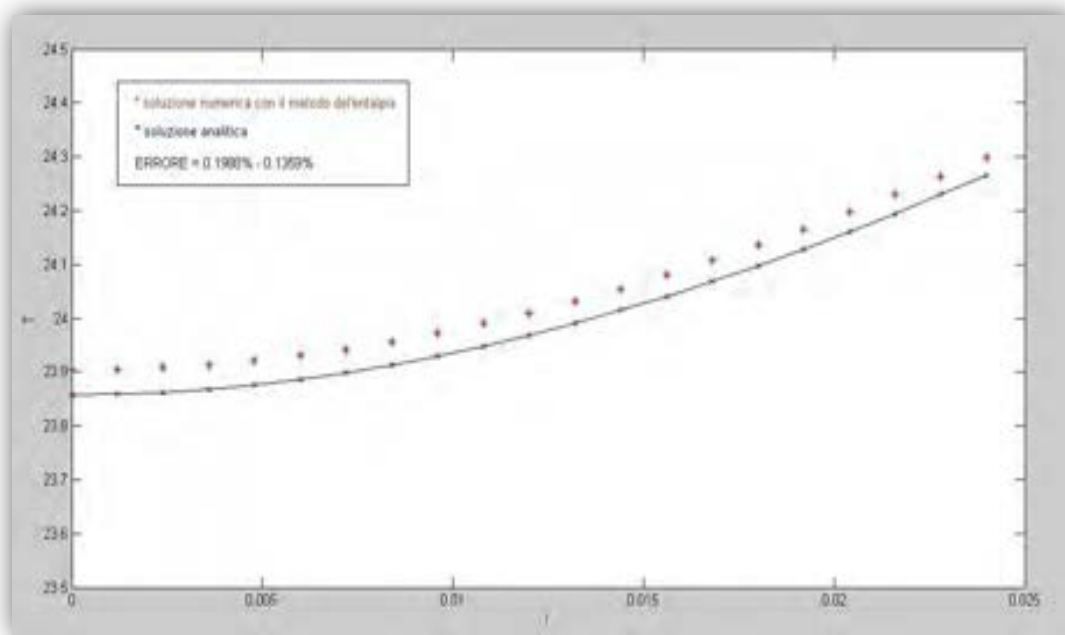


Figura 16. Confronto tra la soluzione analitica ed il metodo dei volumi finiti per Bi = 1

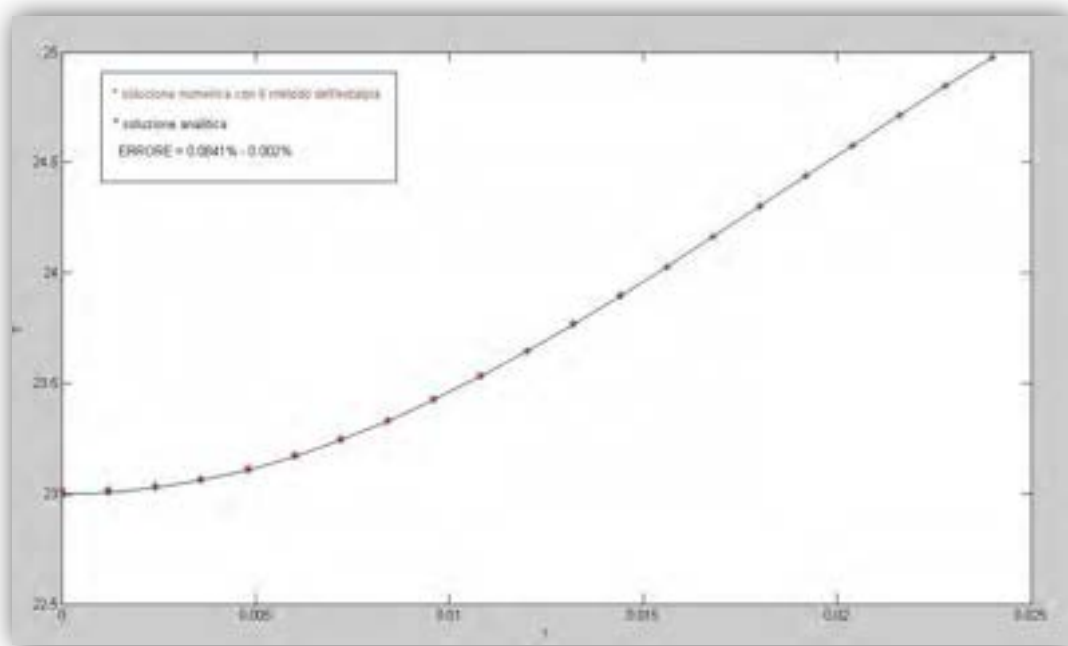


Figura 17. Confronto tra la soluzione analitica ed il metodo dei volumi finiti per Bi = 100

Come si può osservare dai grafici e dai valori numerici dell'errore riportati in legenda (sempre inferiore allo 0.2%), il modello numerico si dimostra decisamente accurato.

Nel seguito il modello è stato esteso all'applicazione nel caso di trasporto in presenza di passaggio di fase e per uno scambio termico in direzione anche assiale, oltre che radiale come visto finora. Questo significa che nell'equazione di bilancio dell'energia occorre includere anche i termini che rappresentano i flussi termici entranti ed uscenti da ogni volume di controllo, lungo la coordinata assiale (Fig. 18):

$$J_r^D |_{r_{i+1/2,j}} = -k \cdot \frac{dT}{dr} |_{r_{i+1/2,j}} \quad (3.71)$$

$$J_r^D |_{r_{i-1/2,j}} = -k \cdot \frac{dT}{dr} |_{r_{i-1/2,j}} \quad (3.72)$$

$$J_z^D |_{z_{i,j+1/2}} = -k \cdot \frac{dT}{dz} |_{z_{i,j+1/2}} \quad (3.73)$$

$$J_z^D |_{z_{i,j-1/2}} = -k \cdot \frac{dT}{dz} |_{z_{i,j-1/2}} \quad (3.74)$$

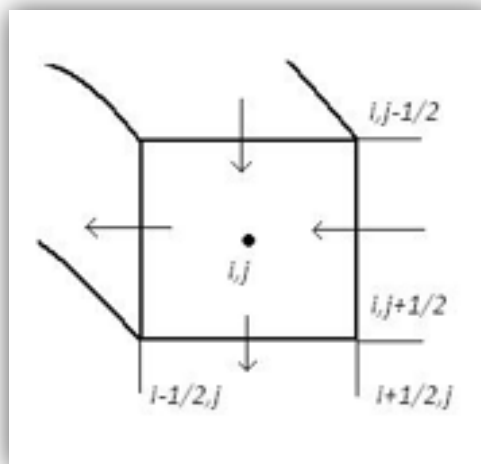


Figura 18. Flussi termici entranti ed uscenti dal volume i, j

L'equazione finale per il generico volume risulta quindi:

$$\frac{di_{i,j}}{dt} = \frac{2 \cdot k}{\rho \cdot (r_{i+1/2,j}^2 - r_{i-1/2,j}^2) \cdot \Delta r} \cdot \left(r_{i+1/2,j} \cdot T_{i+1,j} - \left(r_{i+1/2,j} + r_{i-1/2,j} \right) \cdot T_{i,j} + r_{i-1/2,j} \cdot T_{i-1,j} \right) + \frac{k}{\rho \cdot \Delta z^2} \cdot (T_{i,j+1} - 2 \cdot T_{i,j} + T_{i,j-1})$$

mentre per i volumi di confine valgono le

$$\begin{aligned} J_r^D |_{r_{i-1/2,j}} &= -k \cdot \frac{dT}{dr} |_{r_{i-1/2,j}} = 0, & i = 1 \\ J_r^D |_{r_{i+1/2,j}} &= -k \cdot \frac{dT}{dr} |_{r_{i+1/2,j}} = h \cdot (T_f - T_i), & i = N_r \\ J_z^D |_{z_{i,j-1/2}} &= -k \cdot \frac{dT}{dz} |_{z_{i,j-1/2}} = h \cdot (T_f - T_j), & j = 1 \\ J_z^D |_{z_{i,j+1/2}} &= -k \cdot \frac{dT}{dz} |_{z_{i,j+1/2}} = h \cdot (T_f - T_j), & j = N_z \end{aligned}$$

Un parametro caratteristico di un sistema di accumulo termico in generale, e di quelli a PCM in particolare, è l'energia totale accumulabile dal sistema. Tale valore, tuttavia, dipende dalla quantità totale di solido impiegata, che, nel caso della geometria adottata per il presente studio, è data dal numero totale di cilindri di PCM presenti nel serbatoio di accumulo. Inoltre, questo valore massimo, viene raggiunto solo in condizioni finali di equilibrio termico, e non dipende quindi da tutti i parametri legati alla cinetica del fenomeno di scambio, quali la conducibilità termica, il coefficiente di scambio, ecc. Per questi motivi, e in considerazione del fatto che si è qui studiato il comportamento di un singolo cilindro, nel seguito ci si concentrerà soprattutto sulla velocità di trasferimento del calore, rappresentata dai profili termici nel tempo all'interno del PCM, e dal tempo di fusione totale, ovvero quando tutto il solido è passato di stato. Assumere che il solido passi interamente di stato, significa assumere implicitamente che l'energia accumulata sia sufficiente a consentire sia la variazione di temperatura, da quella iniziale a quella di fusione, che la fusione completa del solido. Questa ipotesi è del resto in accordo con l'assunzione di temperatura costante per l'acqua esterna con cui il PCM scambia calore. L'eliminazione di questa ipotesi iniziale richiederebbe la modifica del modello e l'introduzione di un bilancio termico anche per l'acqua. Tale estensione sarà eventualmente oggetto di un seguito dello studio presente.

Nelle figure 19-24 si riportano le mappe di temperatura e la posizione dell'interfaccia solido-liquido a diversi istanti di tempo per un PCM paraffinico campione [12], risultanti dal modello descritto. In particolare sono state assunte le seguenti condizioni:

PROPRIETÀ DELLA PARAFFINA	VALORE
Conducibilità termica $k \left(\frac{W}{m \cdot C} \right)$	1.2
Calore latente di fusione $L \left(\frac{J}{kg} \right)$	251000
Densità $\rho \left(\frac{kg}{m^3} \right)$	830
Calore specifico $C_{ps} \left(\frac{J}{kg \cdot C} \right)$	1920
Calore specifico $C_{pl} \left(\frac{J}{kg \cdot C} \right)$	3260
Temperatura di fusione $T_m \left(C \right)$	32.05

CONDIZIONI OPERATIVE	VALORE
Temp. iniziale T ($^{\circ}C$)	18
Temp. dell'acqua esterna T ($^{\circ}C$)	50
Portata acqua ($\frac{kg}{h}$)	1100
Numero cilindri Nc	110
Raggio interno cilindri R (m)	0.024
Lunghezza cilindri R (m)	3.2
Raggio esterno cilindri R (m)	0.025
Conducibilità involucro ($\frac{W}{m^{\circ}C}$)	0.055

Assumendo una maglia triangolare equilatera e passo pari a $2 \cdot R_{C,out}$, si può ricavare il valore del coefficiente di scambio termico globale h :

$$h = 25.52 \frac{W}{m^2^{\circ}C}$$

Il valore del coefficiente globale di scambio termico è stato ottenuto imponendo che il volume del recipiente sia pari a $4.2 m^3$.

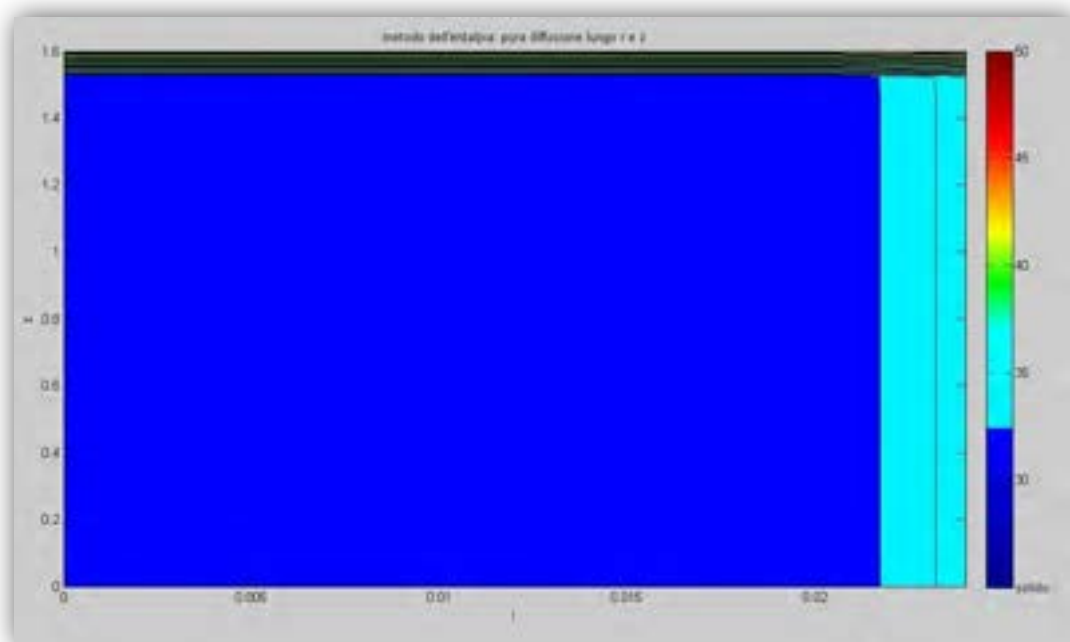


Figura 19. Tracciamento dell'interfaccia solido-liquido dopo 30 minuti

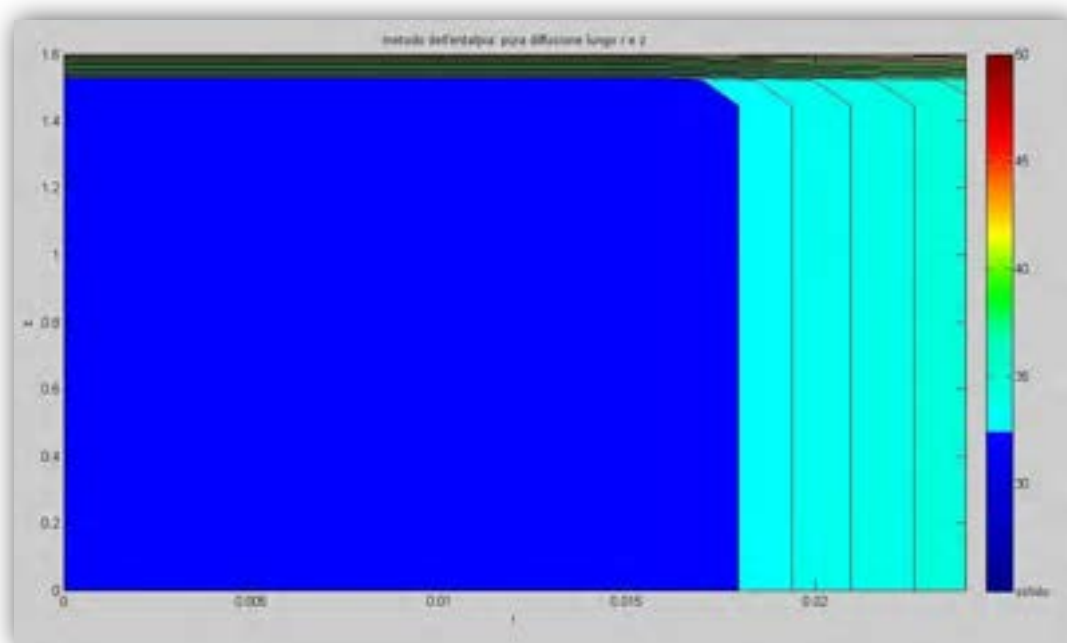


Figura 20. Tracciamento dell'interfaccia solido-liquido dopo 60 minuti

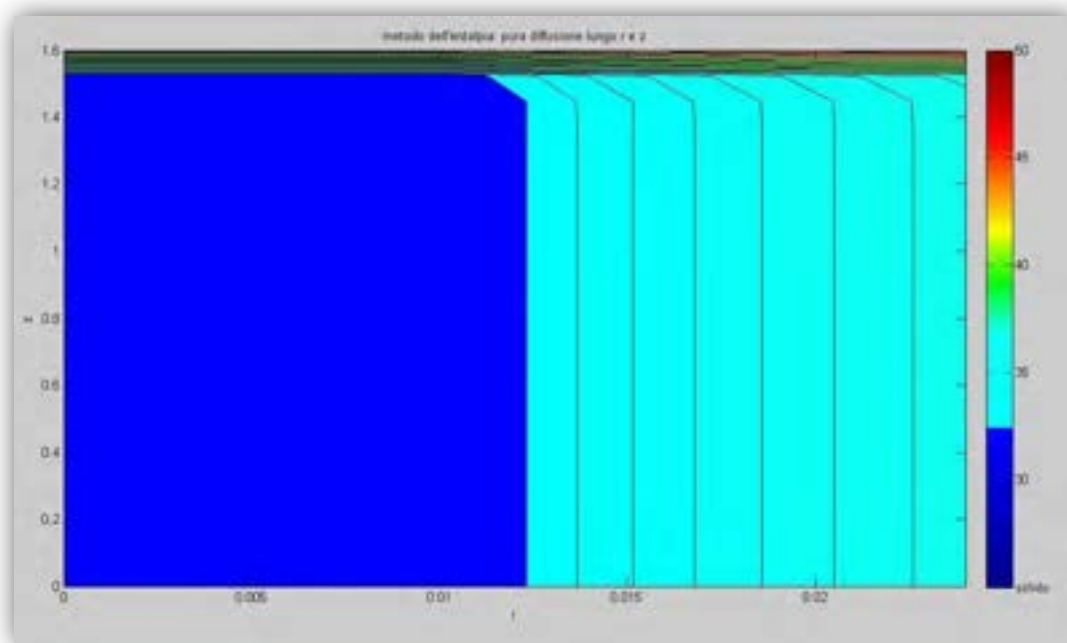


Figura 21. Tracciamento dell'interfaccia solido-liquido dopo 90 minuti

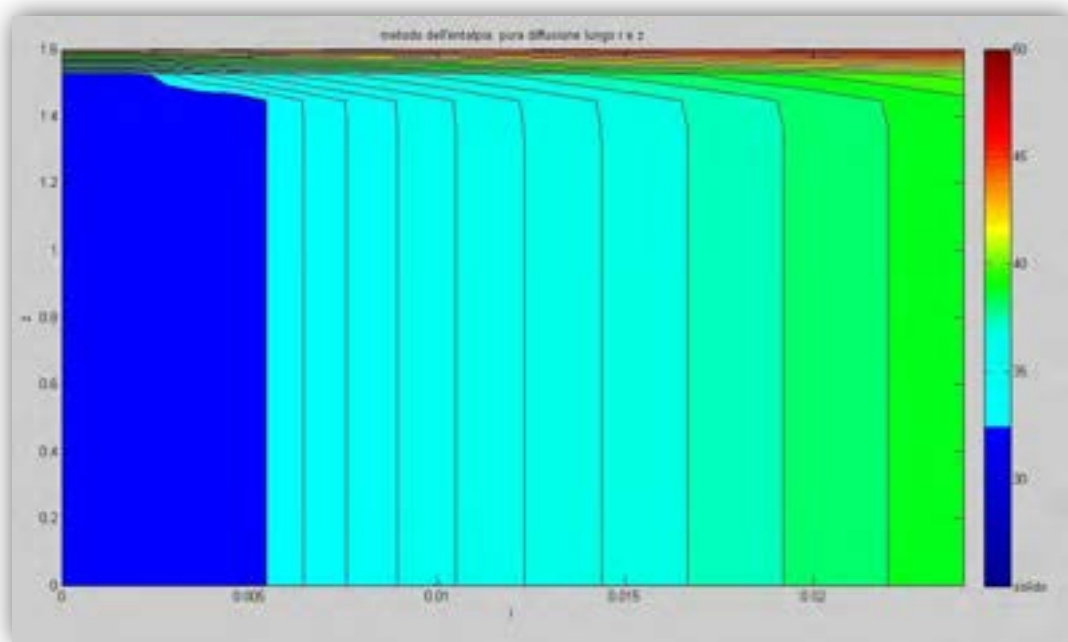


Figura 22. Tracciamento dell'interfaccia solido-liquido dopo 120 minuti

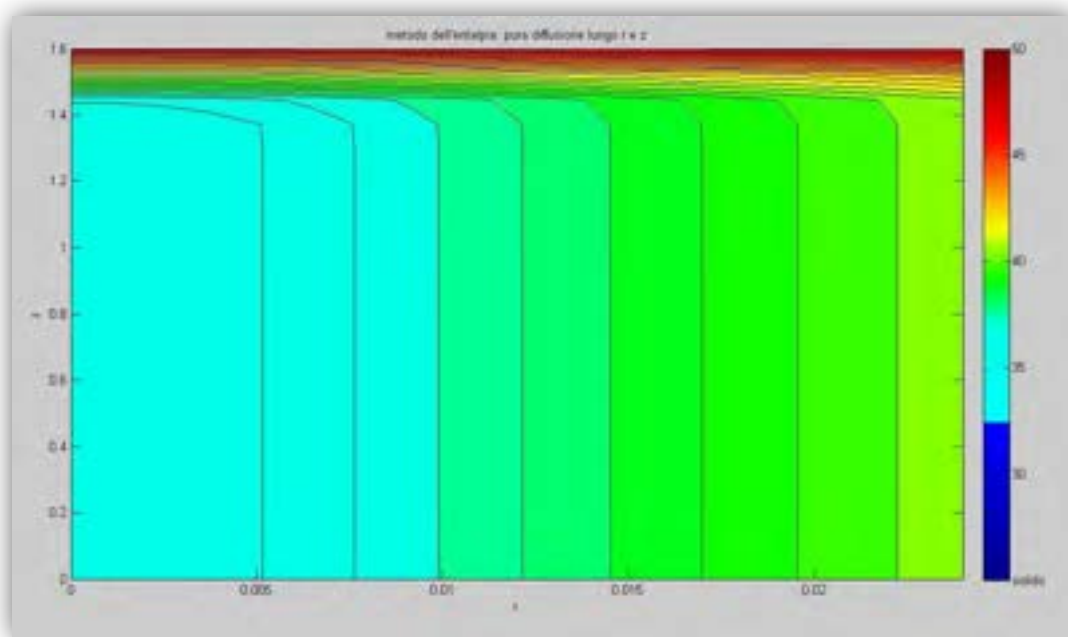


Figura 23. Scomparsa dell'interfaccia solido-liquido dopo 130 minuti e presenza della sola fase liquida

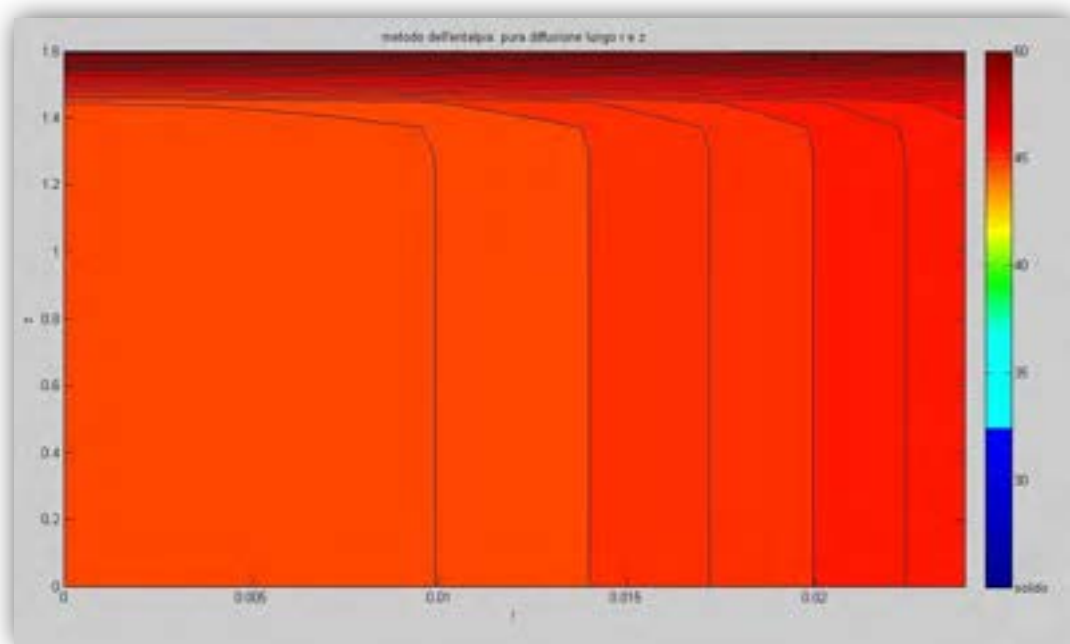


Figura 24. Riscaldamento della sola fase liquida dopo 150 min

Dalle figure precedenti, che sfruttano la simmetria del sistema e si riferiscono quindi solo ad $\frac{1}{4}$ della sezione totale del cilindro di PCM (ovvero a 0.5 L e 0.5 r), si può osservare come il nocciolo solido del cilindro si riduca sempre di più col passare del tempo, a causa dell'ingresso di calore, e come, allo stesso tempo, si abbia un continuo aumento di temperatura nella fase fusa del PCM, necessaria del resto per consentire proprio la continua fusione in corrispondenza dell'interfaccia con il solido. La corrispondenza tra la mappa delle temperature e la posizione dell'interfaccia solido-liquido con il tempo, dipende ovviamente dalle caratteristiche del sistema: proprietà termiche e fisiche del PCM (sia allo stato solido che liquido), e condizioni di scambio termico (coefficiente di scambio, temperature, ecc.). Ne deriva che, per motivi di sintesi, nel seguito si riporterà la dipendenza dai principali parametri di interesse del solo tempo di fusione totale. Si fa inoltre notare che, dato che in linea di principio qualunque materiale potrebbe essere impiegato come PCM, se compatibile con il sistema di interesse, l'intervallo di variabilità per i parametri analizzati è stato assunto il più ampio possibile, e non si limita quindi ai valori riscontrati più comunemente in questi sistemi. Ciò a garanzia della maggiore applicabilità possibile dell'analisi.

Un primo parametro da analizzare è la conducibilità termica del PCM solido, che caratterizza la velocità del trasferimento di calore all'interno del solido, ed è quindi prevedibile che svolgerà un ruolo determinante nella dinamica del processo. In Figura 25 è riportato l'andamento in scala logaritmica del tempo di fusione in funzione di k .

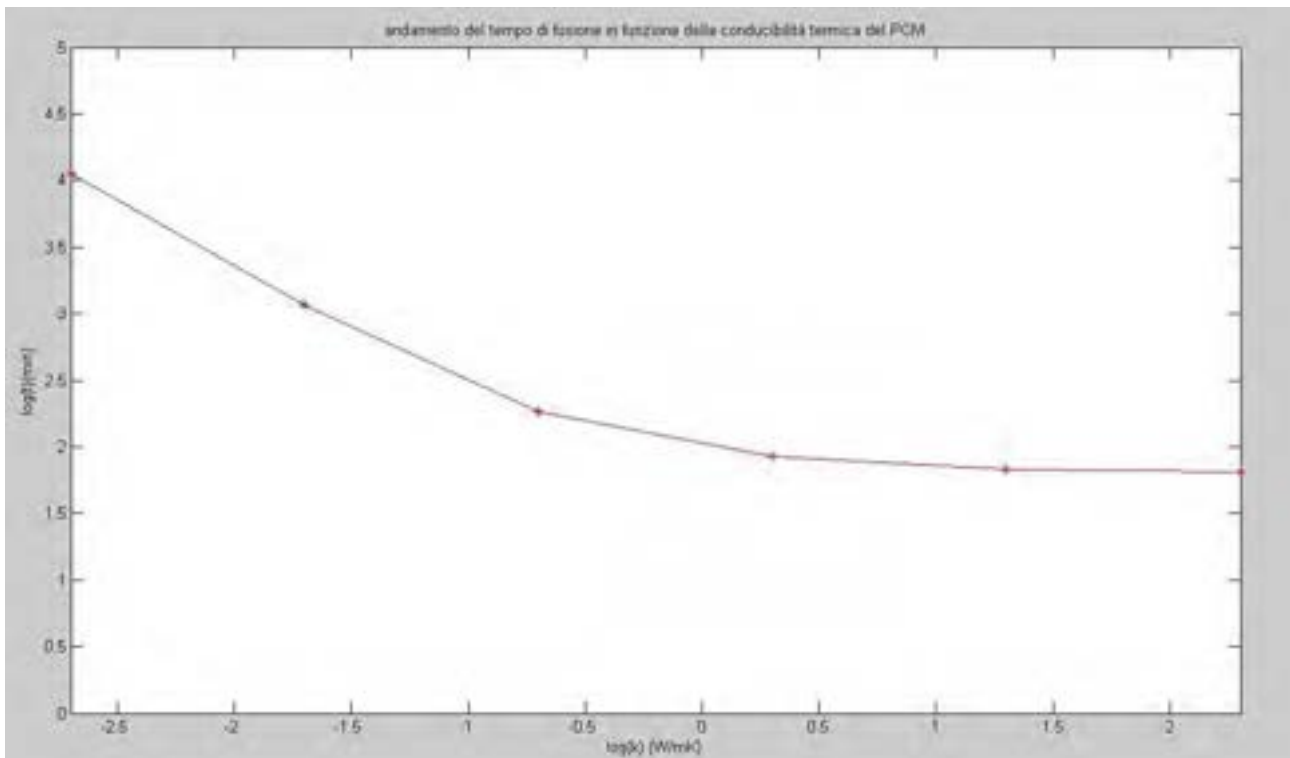


Figura 25. Dipendenza del tempo di fusione dalla conducibilità termica

Come previsto, k presenta una forte influenza sul tempo di fusione, soprattutto per bassi valori della conducibilità termica, con variazioni di t di ben due ordini di grandezza. Molto minore l'influenza per alti valori di k , dove si può supporre che la fusione avvenga praticamente a temperatura costante.

Come già accennato in precedenza, nessuna influenza di k si può riscontrare sull'energia totale di fusione, che rimane costante, essendo diverso solo il tempo necessario al suo accumulo. Quest'ultimo è dato dalla somma del tempo di fusione e di quello necessario per la variazione di temperatura legata all'accumulo di calore sensibile (sia in fase di riscaldamento del solido che di surriscaldamento del liquido); siccome, però, i calori specifici sono assunti costanti nell'ambito di questo set di simulazioni, la differenza tra i tempi di accumulo coincide proprio con le variazioni del tempo di fusione riportato in Fig. 25.

Il secondo parametro analizzato è il calore latente di fusione del PCM. A parità di altre condizioni, il calore latente di fusione influisce in maniera diretta sul calore totale accumulabile dal materiale impiegato, facilmente valutabile mediante un bilancio di energia in condizioni di equilibrio; esso, però, avrà un certa influenza anche sul tempo necessario alla fusione completa. Ad un maggior calore latente corrisponderà una maggiore quantità di calore assorbita da uno strato di materiale solido e di conseguenza, a parità di flusso termico entrante, occorrerà più tempo all'interfaccia liquido-solido per spostarsi verso il centro del cilindro, con conseguente maggiore tempo di fusione.

Nella Figura 26 è riportato l'andamento del tempo di fusione totale al variare del calore latente L ; tutte le altre proprietà fisiche del PCM restano invariate rispetto al caso precedente.

Come previsto, si osserva in Figura 26 un aumento del tempo di fusione all'aumentare del calore latente; tuttavia si riscontra anche che tale incremento è molto relativo, con t che varia tra circa 1 e 25 ore, per una variazione del calore latente di ben 3 ordini di grandezza. L'effetto di L è, quindi, molto minore rispetto a quello riscontrato per k .

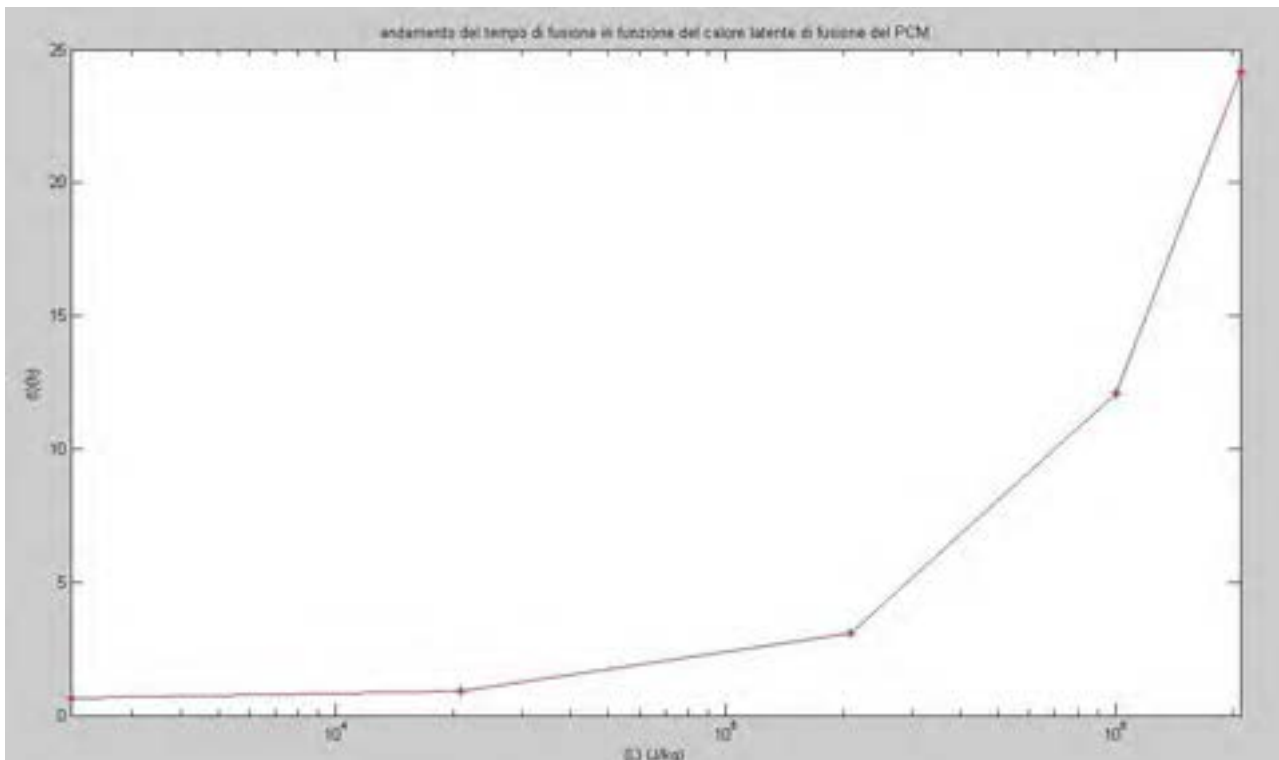


Figura 26. Dipendenza del tempo di fusione dal calore latente di fusione

Ancora minore è l’influenza del calore specifico del PCM in fase solida, come si può notare dai risultati riportati in Figura 27.

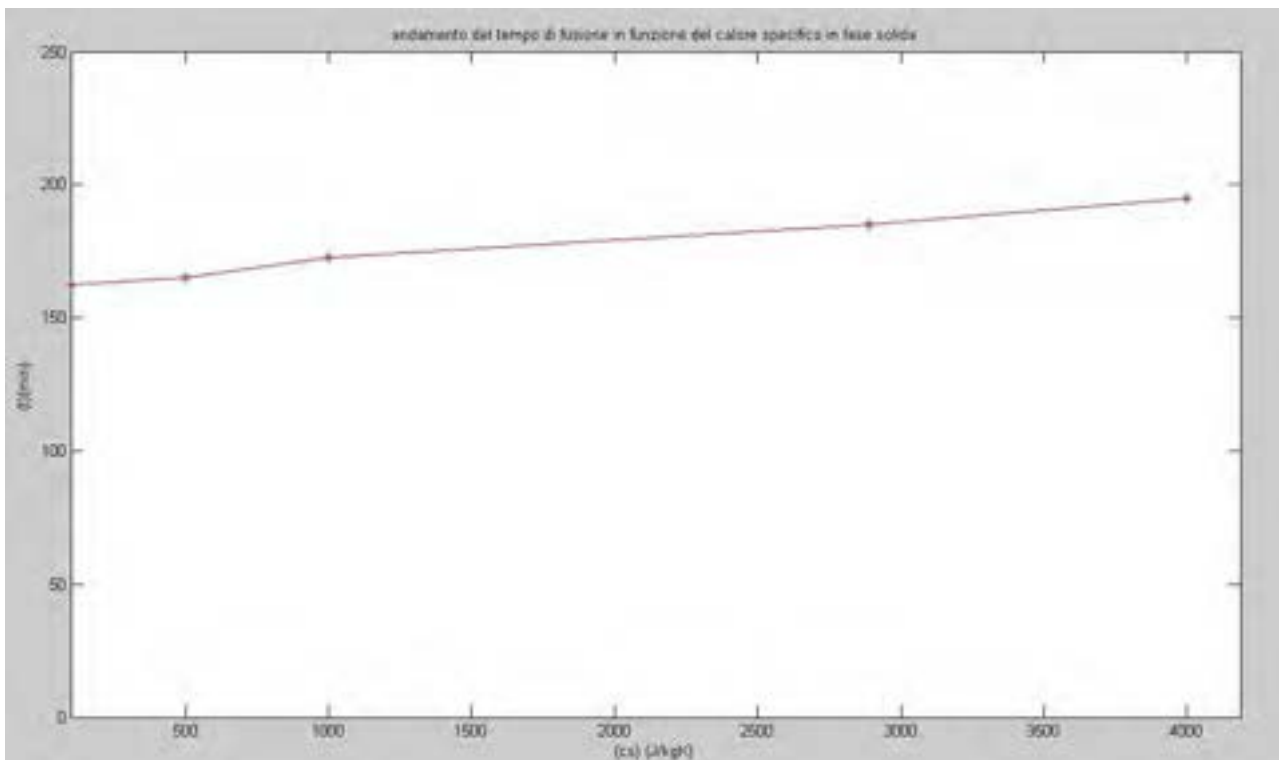


Figura 27. Dipendenza del tempo di fusione dal calore specifico in fase solida

Un maggior calore specifico corrisponde ad una minore variazione di temperatura del solido, a parità di calore in ingresso, e di conseguenza, maggiore sarà il tempo richiesto al solido per il raggiungimento della

temperatura di fusione e, in conclusione, del tempo di fusione totale. A causa del minore intervallo di variabilità di c_s , e del limitato peso del calore sensibile accumulato rispetto a quello latente, si intuisce che, nel complesso, l'effetto di c_s sia decisamente limitato, come riscontrato quantitativamente nei grafici riportati.

Data la simmetria del problema, e l'ipotesi di assenza di effetti convettivi nella fase liquida del PCM, le stesse considerazioni sull'effetto del calore specifico in fase solida possono essere estese anche al calore specifico in fase liquida.

3 Conclusioni

Nel presente lavoro è stata messa a punto la rappresentazione matematica di un sistema di accumulo termico mediante materiali a cambiamento di fase (PCM). In particolare è stato analizzato il comportamento di un singolo cilindro di materiale puro, a temperatura di fusione fissata, assunto posto all'interno di un contenitore di caratteristiche fisiche costanti. Tale dispositivo, di caratteristiche geometriche note, si considera immerso a sua volta in acqua a temperatura costante. Il modello sviluppato ha consentito l'analisi dell'efficienza di scambio termico, in termini di profili di temperatura e di tempo di fusione, al variare dei principali parametri coinvolti nel processo. Nonostante le poche ipotesi semplificative ancora introdotte, la verifica dei risultati ottenuti contro dati di letteratura dimostra come il modello riesca a rappresentare con ottima approssimazione il comportamento di un sistema reale, per lo meno in fase di riscaldamento, con un errore sicuramente accettabile nell'ottica di una sua applicazione pratica. In tal modo è possibile individuare i parametri che maggiormente influiscono sull'efficienza del sistema e quantificarne il vantaggio ottenuto. Si è trovato, in particolare, che la velocità di trasferimento del calore, rappresentata sinteticamente dal tempo di fusione totale del PCM, varia fortemente con la conducibilità termica dello stesso, e decisamente meno con gli altri parametri investigati. In una eventuale ulteriore analisi futura, andrebbe verificato quali modifiche nei risultati porterebbe l'eliminazione delle ipotesi semplificative adottate, in particolare con riferimento alla fase di raffreddamento del PCM, ovvero in fase di cessione del calore dal PCM al sistema di condizionamento.

In conclusione si ritiene che la possibile futura applicazione del modello fin qui sviluppato a sistemi di accumulo reali possa avere una ricaduta positiva su diversi aspetti del problema, quali:

1. la identificazione del materiale ottimale, in termini di caratteristiche termo-fisiche necessarie per un determinato sistema di stoccaggio, compatibilmente con quelli reperibili sul mercato;
2. calcolo della capacità e della velocità di accumulo del calore associato ad un determinato tipo di materiale;
3. corretto dimensionamento del sistema di stoccaggio da impiegare per determinate condizioni operative.

In particolare, tutte le possibili applicazioni appena elencate valgono anche per l'impianto di solar heating and cooling dell'edificio F92 del centro di ricerca ENEA-Casaccia.

4 Riferimenti bibliografici

1. 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* 13 (2009) 318–345
2. F. 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) 2438–2458
3. M. M. Farid, A. M. Khudhair, S. Ali, K. Razack, Said Al-Hallaj. "A review on phase change energy storage: materials and applications", *Energy Conversion and Management* 45 (2004) 1597–1615
4. R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, "Transport phenomena", John Wiley & Sons (2007).
5. A. Faghri, Y. Zhang, J.R. Howell, "Advanced Heat and mass transfer" Global Digital Press, Columbia MO (2010).

6. Y.A. Çengel, "Heat and mass transfer: A practical approach", Mc Graw Hill, (2006).
7. H. Visser, "Energy storage in phase-change materials. Development of a component model compatible with the "TRNSYS" transient simulation program", Commission of European communities (1986).
8. H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, "Conduction of heat in solids", Clarendon Press, Oxford (1959).
9. F. Kreith, "The CRC handbook of thermal engineering". CRC Press LLC, Boca Raton (2000).
- 10.V. Alexiades, A.D. Solomon, "Mathematical modeling of melting and freezing processes", Hemisphere Publishing Corporation, Washington (1993).
- 11.J. Crank, "Free and moving boundary problems", Clarendon Press, Oxford (1984).
- 12.M. Esen, A. Durmuş, A. Durmuş, "Geometric design of solar-aided latent heat store depending on various parameters and phase change materials", Solar Energy 62 (1998) 19-28

5 Nomenclatura

$$Nu = \frac{h \cdot L}{k} \quad \text{numero di Nusselt}$$

$$Pr = \frac{c_p \cdot \mu}{k} \quad \text{numero di Prandtl}$$

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot L}{\mu} \quad \text{numero di Reynolds}$$

$$Gr = \frac{L^3 \cdot \rho^2 \cdot g \cdot \beta \cdot \Delta T}{\mu^2} \quad \text{numero di Grashof}$$

$$Bi = \frac{h \cdot L}{k} \quad \text{numero di Biot}$$

$$Fo = \frac{\alpha_T \cdot t}{R_{C,inn}^2} \quad \text{numero di Fourier}$$

$$Ste = \frac{c_{ps} \cdot (T_f - T_m)}{L} \quad \text{numero di Stefan}$$

$L = (m)$ dimensione caratteristica;

$h = \left(\frac{W}{m^2 \cdot ^\circ C}\right)$ coefficiente di scambio termico;

$k = \left(\frac{W}{m \cdot ^\circ C}\right)$ conducibilità termica;

$c_p = \left(\frac{J}{kg \cdot ^\circ C}\right)$ calore specifico;

$\mu = (Pa \cdot s)$ viscosità;

$\rho = \left(\frac{kg}{m^3}\right)$ densità;

$v = \left(\frac{m}{s}\right)$ velocità;

$g = \left(\frac{m}{s^2}\right)$ accelerazione di gravità;

$\beta = \left(\frac{1}{^\circ C}\right)$ coefficiente di dilatazione termica;

$\Delta T = (^\circ C)$ differenza di temperatura tra il fluido e la superficie solida.

$\vec{J}_q = \left(\frac{J}{m^2 \cdot s}\right)$ flusso di calore;

$\vec{\nabla} T = \left(\frac{^\circ C}{m}\right)$ gradiente di temperatura nella direzione del flusso di calore;

T = ($^{\circ}\text{C}$) temperatura;

m = (kg) massa;

λ_{s-l} = ($\frac{\text{J}}{\text{kg}}$) calore latente di fusione per unità di massa.

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 e del Collegio dei Docenti del Master in Sicurezza e Protezione. 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. 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). Nel biennio 2007-2009 è stato Presidente della stessa. 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 120 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.

Carla Menale è dottoranda di ricerca in ingegneria chimica e dei processi presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali e Ambiente della Facoltà di Ingegneria dell'Università degli Studi di Roma "Sapienza". Il tema della ricerca svolta nell'ambito del dottorato è sull'ottimizzazione di sistemi di raffreddamento per batterie al litio in autoveicoli elettrici e sistemi di storage elettrici. 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. Le esperienze di ricerca riguardano lo scambio termico con nanofluidi con particolare riferimento ai fenomeni di erosione e corrosione.

Beniamino Loreti è laureando in ingegneria chimica dove sta svolgendo una tesi sullo scambio termico mediante l'impiego di PCM.