



Ricerca di Sistema elettrico

Realizzazione prototipi di accumuli termici innovativi per applicazioni in pompa di Calore

G.L. Morini, C. Naldi, P. Valdiserri, C. Biserni,
E. Rossi di Schio, G.P. Fabbri



REALIZZAZIONE PROTOTIPI DI ACCUMUL TERMICI INNOVATIVI PER APPLICAZIONI IN POMPA DI CALORE

G.L. Morini, C. Naldi, P. Valdiserri, C. Biserni, E. Rossi di Schio, G.P. Fabbri

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: Tecnologie per la penetrazione efficiente del vettore elettrico negli usi finali

Work package: Pompe di calore

Linea di attività: *Sistemi complessi di PdC integrate: Realizzazione prototipi di accumuli termici innovativi*

Responsabile del Progetto: Claudia Meloni, ENEA

Responsabile del Work package: Raniero Trinchieri, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Integrazione delle Pompe di Calore in sistemi di condizionamento complessi*"

Responsabile scientifico ENEA: Francesco D'Annibale

Responsabile scientifico UNIBOLOGNA : Gian Luca Morini

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
2.1 EFFETTO DELLE SCHIUME METALLICHE AD ALTA POROSITÀ SUI TEMPI DI CARICO E SCARICO TERMICO DI UN PCM PARAFFINICO COMMERCIALE	7
2.2 VERIFICA SULLE PROPRIETÀ TERMOFISICHE DEI PCM	17
2.3 PROVE DI INVECCHIAMENTO DI PCM	21
2.4 ACCUMULI TERMICI CON PCM INCAPSULATI	22
3 CONCLUSIONI	25
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	26
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	28

Sommario

Gli accumuli termici latenti (LTESS) sono componenti in grado di eliminare gli sfasamenti temporali tipici esistenti tra produzione energetica e consumo negli impianti in cui la generazione dell'energia termica è affidata a fonti energetiche rinnovabili non programmabili (solare, eolico). Il vantaggio degli accumuli latenti sta nella possibilità di diminuire il volume dedicato all'accumulo, a parità di energia stoccata, rispetto ai classici accumuli ad acqua grazie all'utilizzo del calore latente di fusione/solidificazione di materiali a cambiamento di fase (PCM) da introdurre nell'accumulo assieme all'acqua. In questo lavoro si sono analizzate le proprietà di accumulo e rilascio del calore di PCM paraffinici. Le prove sperimentali hanno evidenziato come la bassa conducibilità termica tipica di queste paraffine allunghi i tempi richiesti per la completa solidificazione (o fusione) dei PCM ritardando il rilascio del calore all'acqua dell'impianto all'interno degli accumuli. Per ridurre questo ritardo diventa fondamentale suddividere il PCM in piccoli volumi favorendo lo scambio con l'acqua attraverso geometrie dotate di un elevato rapporto superficie/volume. L'utilizzo di schiume metalliche da caricare con PCM permette di favorire significativamente il trasporto di calore nei PCM riducendo i tempi di accumulo e rilascio del calore. Le schiume permettono di utilizzare volumi di PCM caratterizzati da maggiori spessori senza compromettere i tempi caratteristici di accumulo e rilascio del calore. Per avere vantaggi energetici sensibili rispetto ai classici accumuli termici ad acqua occorre che la differenza di temperatura tra l'acqua in ingresso e in uscita dall'accumulo resti compresa tra 5 e 10 K. Minore il salto termico, maggiori le prestazioni dell'accumulo a PCM (rispetto ad un accumulo ad acqua) scegliendo un PCM con una temperatura di cambiamento di fase compresa all'interno del salto termico. E' stato inoltre evidenziato come alcune paraffine tendano a variare le loro proprietà termofisiche all'aumentare dei cicli di carico e scarico termico subiti (invecchiamento del PCM).

1 Introduzione

Negli ultimi decenni la domanda energetica giornaliera è cresciuta di pari passo con lo sviluppo dell'industria e della società. In realtà una delle sfide più difficili del 21° secolo è quella di affrontare la crisi energetica cercando di soddisfare i consumi con una produzione energetica sempre più green basata su fonti energetiche rinnovabili. Le fonti energetiche rinnovabili sono in genere fonti non programmabili che riescono ad allinearsi con la richiesta istantanea solo in limitati periodi temporali. Al fine di risolvere il problema dello sfasamento temporale esistente tra richiesta e produzione, negli impianti di produzione di energia termica basati su generatori a fonti rinnovabili vengono in genere utilizzati sistemi di accumulo termico (TESS) [1]. In genere, l'accumulo di energia termica si realizza mediante serbatoi che contengono un assegnato volume di acqua tecnica, contando sull'elevato valore di capacità termica che contraddistingue l'acqua in fase liquida. In questo caso l'accumulo termico si realizza andando ad aumentare la temperatura dell'acqua contenuta nel serbatoio di accumulo (accumulo termico sensibile). Una variante interessante all'accumulo sensibile è ottenuta andando ad utilizzare materiali in grado di cambiare di fase all'interno del range di temperatura di interesse. Il vantaggio che si ottiene impiegando materiali a cambiamento di fase (PCM) è quello di utilizzare per lo stoccaggio dell'energia termica non solo la quota sensibile accumulata nel materiale ma anche il calore latente associato al cambiamento di fase (LTESS). Questo permette di aumentare la capacità di stoccaggio di energia termica per unità di volume [2].

Molte ricerche sperimentali sono state dedicate negli ultimi anni alla caratterizzazione dei LTESS [3,4,5]; tali ricerche hanno evidenziato che, ragionando a parità di energia termica immagazzinata, l'uso dei PCM può aiutare a ridurre il volume del sistema di accumulo termico.

Oggigiorno i sistemi di accumulo di energia termica latente (LTESS) a PCM trovano applicazione in diversi campi: civile [1, 6], tessile [7, 8], trasporto di alimenti [9, 10], agricoltura [11], condizionamento [12], elettronica [13-15], sistemi solari termici [16, 17], settore automobilistico [18-21].

I materiali a cambiamento di fase (PCM) utilizzati nei LTESS cambiano il loro stato fisico da solido a liquido e viceversa, immagazzinando e rilasciando calore. Esistono diverse tipologie di PCM (dalle paraffine ai Sali anidri) che sono state proposte e testate per la realizzazione di accumuli termici. Le paraffine, ad esempio, si sono dimostrate molto interessanti per la realizzazione di LTESS in virtù del loro ristretto range di temperatura di cambiamento di fase, alla loro elevata inerzia chimica e alla loro non tossicità [22].

Purtroppo, tutti i PCM, in special modo le paraffine, sono caratterizzati da bassi valori di conducibilità termica ($<1 \text{ W/mK}$) il che allunga i tempi di carico e scarico del calore. Ciò riduce le prestazioni e l'interesse verso questi accumuli termici in quanto la lentezza con cui il calore viene trasferito all'interno del PCM in alcuni casi non è compatibile con i tempi caratteristici con cui si vuole mettere a disposizione dell'impianto il calore accumulato nel materiale [23].

Sono stati condotti molti studi teorici e sperimentali per mettere a punto soluzioni in grado di aumentare la conducibilità termica dei PCM come l'aggiunta di inserti metallici [24-26], nanoparticelle [27-30], e/o anche l'uso combinato di inserti e nano-particelle [31], l'aggiunta di grafite [32], di fibre di carbonio [33], lane metalliche [34], strutture periodiche 3D metalliche [35, 36] e schiume metalliche ad alta porosità [11, 22, 23, 37, 42]. Quest'ultima soluzione si è rivelata molto efficace nell'incrementare la capacità di trasferire calore per conduzione all'interno del PCM grazie all'elevata conducibilità termica dei filamenti metallici di queste schiume [43], il loro elevato rapporto tra superficie a contatto con il PCM e volume, la loro struttura altamente interconnessa e il naturale effetto di miscelazione dei fluidi provocato dalla distribuzione caotica dei pori [23]. Righetti et al. [35, 36] hanno studiato come migliorare la conduttività termica di PCM paraffinici caratterizzati da diverse temperature di cambiamento di fase, immergendo nel PCM liquido tre distinte strutture periodiche 3D in metallo osservando come il supporto 3D metallico sia in grado di migliorare significativamente le prestazioni di trasferimento del calore all'interno del PCM: in questo modo, sia il tempo di carico termico che quello di scarica si riduce notevolmente. L'ulteriore pregio di tale soluzione è il costo limitato.

Alhussen et al. [38] hanno studiato gli effetti di una schiuma di rame all'interno di un accumulo LTES introdotto all'interno di una paraffina ottenendo una riduzione dei tempi caratteristici dei processi di carica e scarica termica del 50% rispetto al caso di PCM puro.

Esapour et al. [22] hanno arricchito questo campo di ricerca studiando uno scambiatore di calore multitubo (MTHX), analizzando gli effetti della porosità della schiuma metallica, del numero di tubi e della loro disposizione sulle prestazioni dell'accumulo LTES: i risultati hanno mostrato, in accordo con quanto osservato da Righetti et al. [44] e Rehman et al. [41], che i tempi di carico e scarico diminuiscono al diminuire della porosità della schiuma.

Giocando con il parametro porosità della schiuma introdotta nel PCM si può ottenere una temperatura più uniforme all'interno del materiale a cambiamento di fase; è questo quanto osservato numericamente da Mahdi et al. [40] i quali hanno suggerito l'utilizzo di pezzi differenti di schiuma metallica da inserire nel PCM a porosità variabile nella direzione del flusso termico.

Dinesh et al. [45] hanno concentrato la loro attenzione sulla dimensione dei pori della schiuma metallica dimostrando che, anche a parità di porosità, la distribuzione delle dimensioni dei pori influenza fortemente la velocità di fusione del PCM; in particolare, con pori più piccoli la fusione del PCM diventa più rapida a testimonianza di una maggiore velocità di trasferimento del calore all'interno del sistema.

Ghahremannezhad et al. [39] hanno analizzato numericamente gli effetti di schiume metalliche porose non omogenee, ovvero caratterizzate da gradienti spaziali di porosità, sul comportamento di fusione dei PCM. Le loro simulazioni mettono in evidenza che il trasferimento di calore è notevolmente influenzato dalla distribuzione spaziale dei pori delle schiume metalliche.

L'analisi della letteratura evidenzia come, a fronte di un considerevole numero di lavori di tipo numerico, le analisi di tipo sperimentale sulla combinazione PCM-schiume metalliche sono ancora limitate e i risultati, in alcuni casi, non sono univoci.

Per questo motivo si è deciso di effettuare una serie di misure sperimentali sia su PCM paraffinici puri che su PCM caricati all'interno di schiume metalliche in rame ed alluminio al fine di ottenere informazioni quantitative sulla riduzione dei tempi di carica e scarica termica ottenibile con l'uso delle schiume metalliche combinate con i PCM.

Nello specifico, gli impianti a pompa di calore per la produzione di acqua calda possono trarre vantaggio da accumuli termici basati su PCM in due modi differenti:

1. Un accumulo a PCM permette di aumentare l'inerzia termica del circuito idronico a cui la pompa di calore è accoppiata, diminuendo l'escursione di temperatura dell'acqua di ritorno (se installato sul ritorno della pompa di calore) o dell'acqua di mandata (se installato sulla mandata). Se installato sul ritorno, è in grado di diminuire il numero di cicli on-off a cui è sottoposto il compressore riducendo lo stress a cui questo componente è sottoposto durante la vita operativa. La presenza del PCM può permettere di ridurre il volume di accumulo (a parità di energia stoccata) e quindi è particolarmente interessante soprattutto se abbinato a pompe di media-grande taglia le quali richiedono accumuli termici di grande volume.
2. Un accumulo a PCM potrebbe essere inserito nel ciclo frigorifero della pompa di calore in modo da accumulare energia termica, durante il normale funzionamento della pompa di calore, da utilizzare durante le fasi di defrost quando la pompa di calore sbrina lo scambiatore esterno invertendo il ciclo. La riserva di calore accumulata può permettere di ridurre i tempi di sbrinamento e i consumi energetici conseguenti.

In entrambi i casi, però, l'accumulo deve essere in grado di caricarsi e scaricarsi in tempi compatibili con quelli dei fenomeni che si vogliono contrastare che sono dell'ordine della decina di minuti.

La ricerca di tipo sperimentale e numerico che è stata condotta si è dunque posta i seguenti obiettivi:

- Verificare i tempi di carica e scarica di diverse tipologie di PCM commerciali a base paraffinica e confrontarli con quelli ottenuti con lo stesso PCM caricato in schiume metalliche in rame o alluminio ad alta porosità (95%).
- Studiare lo scambio termico tra acqua e PCM nel caso in cui il PCM venga incapsulato in scatole di alluminio al fine di impedire il contatto diretto con l'acqua tecnica del serbatoio di accumulo
- Verificare se le proprietà dei PCM caricati in schiume metalliche cambiano nel tempo al ripetersi dei cicli di carica e scarica (effetti di invecchiamento)
- Ottimizzare l'intervallo di temperatura in cui far lavorare un accumulo TESS e le portate d'acqua in ingresso e in uscita dall'accumulo per massimizzare i vantaggi energetici ottenibili con accumuli termici latenti che ospitano PCM incapsulati.
- Arrivare ad una conclusione circa la possibilità di utilizzare PCM caricati con schiume metalliche per la realizzazione di accumuli da accoppiare a pompe di calore per la produzione di acqua calda.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 *Effetto delle schiume metalliche ad alta porosità sui tempi di carico e scarico termico di un PCM paraffinico commerciale*

Sono stati effettuati dei test sperimentali di riscaldamento e raffreddamento utilizzando due specifici PCM paraffinici prodotti dall'azienda Rubitherm (RT35 e RT35 HC). Le paraffine sono tra i materiali più interessanti da utilizzare come PCM negli accumuli termici grazie alla loro natura non corrosiva, al costo modico, all'assenza di fenomeni di sotto-raffreddamento.

Le paraffine presentano anche degli svantaggi, tra cui l'incompatibilità con i materiali plastici, rendendo quindi importante la scelta dei recipienti nei quali vengono inseriti in caso di incapsulamento; hanno inoltre una moderata infiammabilità.

Due sono i principali svantaggi dei PCM paraffinici: il loro limitato calore latente di fusione (in genere inferiore a quello di altri PCM quali i Sali anidri) e la loro bassa conducibilità termica (generalmente pari a 0.2 W/(mK)) che ostacola il trasferimento del calore all'interno del materiale, allungando la durata del processo di fusione o solidificazione.

In Tabella 1 sono riassunte le principali proprietà dei due PCM utilizzati nei test.

Tabella 1. Proprietà termofisiche dei PCM utilizzati.

	RT35	RT35 HC
Range fusione	29-36°C	34-36°C
Calore latente di fusione	160 kJ/kg	240 kJ/kg
Densità fase solida	0.86 kg/l	0.88 kg/l
Densità fase liquida	0.77 kg/l	0.77 kg/l
Conducibilità termica	0.2 W/mK	0.2 W/mK
Coefficiente dilatazione volumica	12.5 %	12%
Massima temperatura operativa	65°C	70°C

I materiali testati sono entrambi PCM organici che fondono ad una temperatura di circa 35 °C. La differenza tra le due tipologie riguarda il valore del calore latente ed il range di temperatura di fusione. Le proprietà di questi materiali sono ricavate dalla scheda tecnica del fornitore.

In Figura 1a e 1b è riportato l'andamento dell'entalpia specifica dei due PCM in funzione della temperatura.

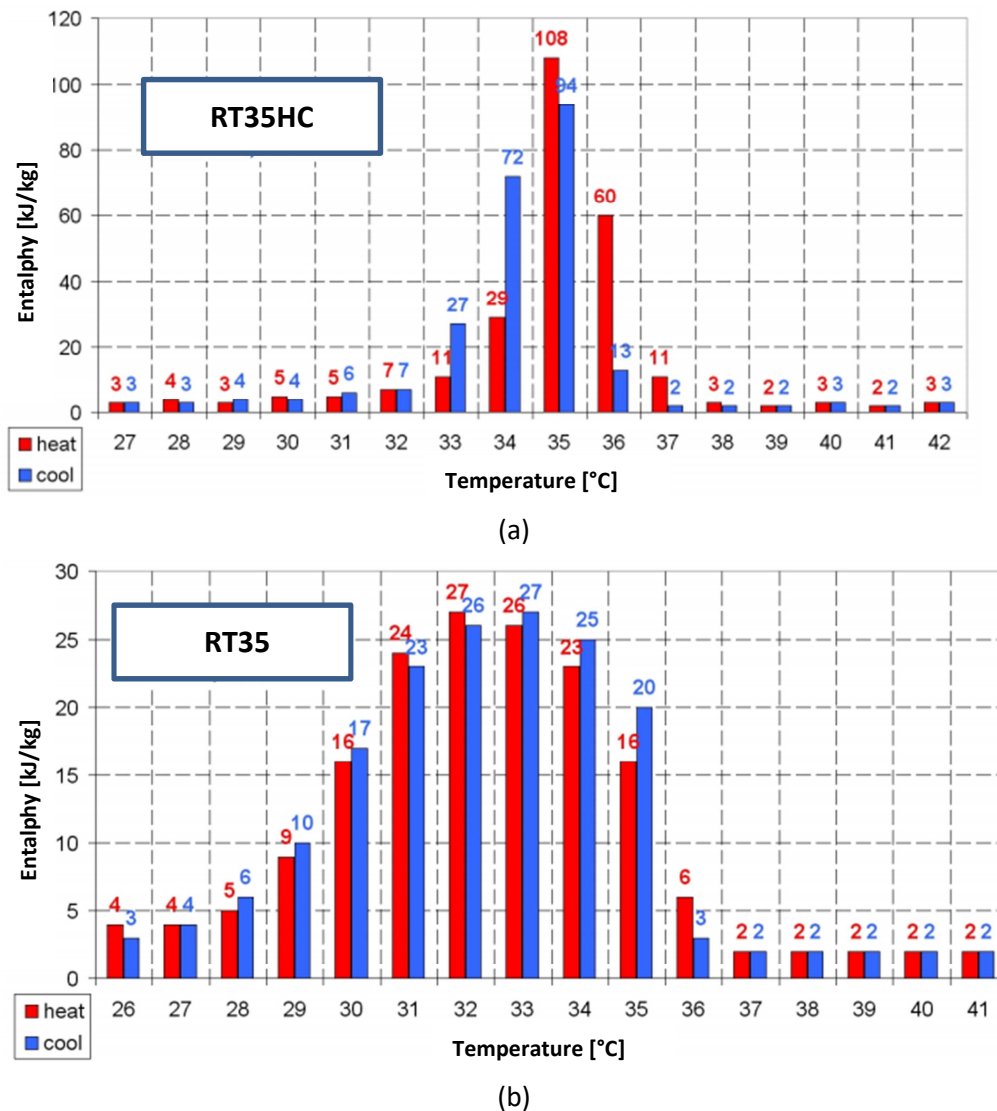


Figura 1. Entalpia specifica in funzione della temperatura: a) RT35 HC; b) RT35.

Per quanto riguarda il calore latente di fusione, RT35 è caratterizzato da un calore latente di fusione moderato (160 kJ/kg) nel range di temperatura 29°C-36°C.

Al contrario RT35 HC si caratterizza per un elevato calore latente di fusione (240 kJ/kg) assorbito/rilasciato in un range di temperatura molto ristretto (34-36°C).

Le schiume metalliche sono materiali porosi composti da uno scheletro metallico con pori aperti disposti casualmente. Per caratterizzare una schiuma metallica si forniscono in genere i seguenti parametri:

- La densità dei pori presenti nelle schiume metalliche è indicata dal valore medio di pori presenti per pollice (PPI = pores per inch).
- la dimensione media dei pori presenti ($\varnothing$ mm)

- la densità della schiuma metallica espressa in $[g/cm^3]$
- la densità relativa intesa come rapporto tra la massa della schiuma metallica porosa e la massa che avrebbe lo stesso volume occupato dalla schiuma se fosse riempito del materiale solido di base.
- la porosità, ovvero tra il volume occupato dall'aria ed il volume totale della schiuma.
- Il rapporto superficie/volume espresso in $[m^2/m^3]$ fortemente correlato alla porosità e alle dimensioni dei pori
- lo spessore medio della struttura cellulare metallica.

Nello studio condotto sono state testate schiume di rame e di alluminio prodotte dalla ditta Recemat.

I principali parametri delle schiume utilizzate sono riportati in Tabella 2.

Tabella 2. Proprietà delle schiume metalliche utilizzate.

	CU-95-20	AL-95-10
Porosità	95%	95%
PPI	20	10
Conducibilità termica	385 W/mK	170 W/mK
Rapporto superficie/volume	1000 m^2/m^3	500 m^2/m^3

I test sperimentali sono stati condotti versando il PCM liquido in un contenitore costruito in polycarbonato. Il contenitore è stato realizzato con una fresa a controllo numerico per microlavorazioni (Roland Modela 40A) ed ha dimensioni esterne pari a 145 mm × 90 mm × 100 mm con uno spessore delle pareti in polycarbonato di 5 mm ognuna. Le pareti laterali sono innestate su una base, anch'essa in polycarbonato, di dimensioni 200 mm × 150 mm × 5 mm. Sul lato interno delle pareti più lunghe del recipiente sono stati realizzati degli intagli che fungono da sostegno per la resistenza elettrica piana utilizzata come riscaldatore. La resistenza è piazzata ad una altezza di 71 mm dalla base del contenitore. Il riscaldamento del PCM dall'alto inibisce lo scambio termico convettivo per cui il calore si propaga all'interno del PCM soltanto per conduzione. L'assenza di moti convettivi permette una modellazione numerica più semplice dell'intero sistema. In una delle pareti laterali sono stati inoltre creati dei fori passanti per permettere l'inserimento di cinque termocoppie di tipo T mantenute sempre nella stessa posizione rispetto alla base del contenitore grazie ad un apposito supporto di dimensioni 8 mm × 20 mm × 90 mm. La Figura 2 mostra il contenitore ed i sostegni per le termocoppie prima di essere riempito con il PCM.

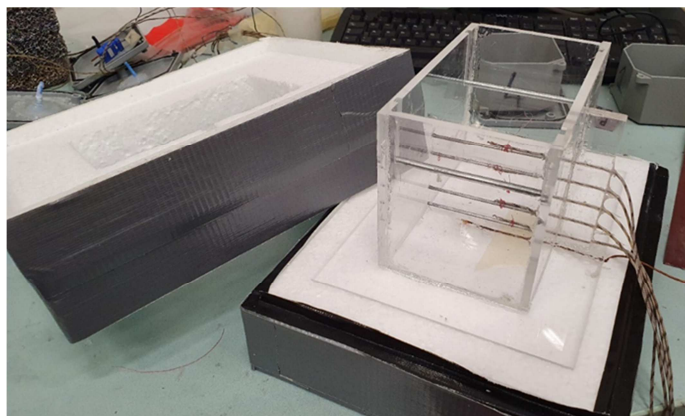


Figura 2. Contenitore in polycarbonato completo di sostegni per termocoppie, resistenza termica e guscio isolante.

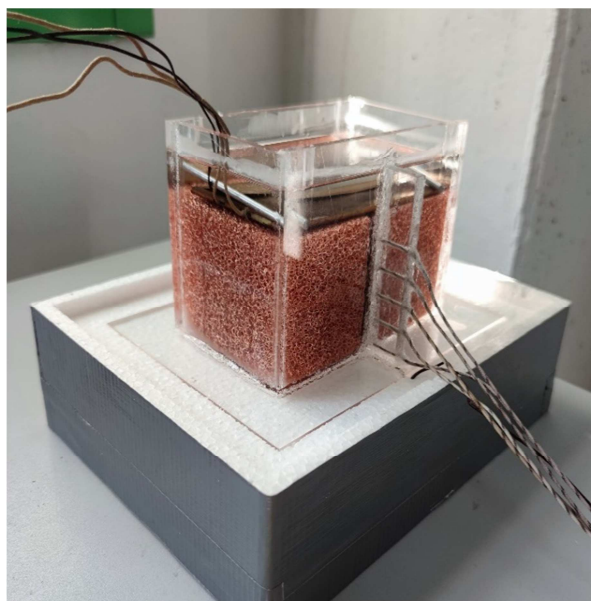
Per ridurre le perdite di calore verso l'esterno e, quindi, anche i tempi necessari alla completa fusione del materiale a cambiamento di fase, il contenitore è racchiuso in un guscio di EPS avente uno spessore di 6 cm. Una ulteriore termocoppia registra la temperatura nel punto di contatto tra la faccia inferiore dell'involucro ed il tavolo su cui è appoggiato l'intero sistema. Sono stati realizzati due apparati sperimentali identici in modo da effettuare due test sperimentali in parallelo.

Il materiale a cambiamento di fase viene versato allo stato liquido all'interno del contenitore in policarbonato. Prima di procedere al test sperimentale, è necessario che il PCM si solidifichi adattandosi completamente al recipiente controllando che non vi si formino vuoti all'interno del materiale.

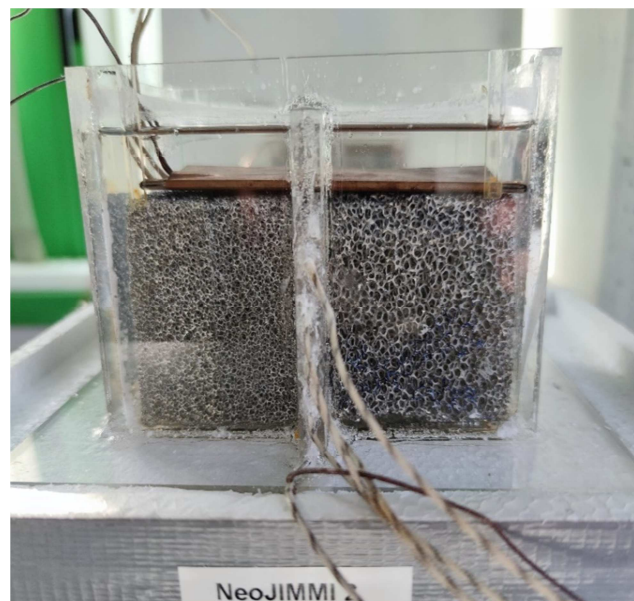
Il contenitore non viene riempito completamente con il PCM lasciando uno strato di aria tra il pelo libero del PCM e il coperchio superiore in EPS per permettere al PCM di espandersi durante il passaggio da solido a liquido senza uscire dal recipiente.

Nei test in cui il PCM è caricato all'interno della schiuma metallica, al fine di riempire completamente il volume del contenitore, vengono inseriti nel volume del contenitore quattro blocchetti di schiuma con uno spessore di 20 mm ognuno. Si è scelto di posizionare i blocchetti verticalmente così da non avere discontinuità in direzione verticale dove è previsto che avvenga la propagazione per conduzione del calore immesso nel sistema dalla resistenza posta in testa al PCM. Il volume totale occupato dalle schiume di rame o alluminio risulta essere pari a 125 mm × 80 mm × 67 mm.

Prima di essere inserite nel recipiente le schiume vengono riscaldate e portate ad una temperatura superiore a quella di fusione del PCM. In questo modo il PCM non rischia di solidificarsi a contatto con il metallo. Una eventuale solidificazione del PCM all'interno della schiuma in fase di caricamento porterebbe alla formazione di vuoti che comprometterebbero il risultato dei test.



(a)



(b)

Figura 3. Contenitore in policarbonato riempito con schiuma metallica: a) schiuma in rame; b) schiuma in alluminio.

In Figura 4 sono riportati i componenti principali dell'apparato sperimentale utilizzato per eseguire le prove di riscaldamento e raffreddamento del PCM con e senza schiuma metallica.

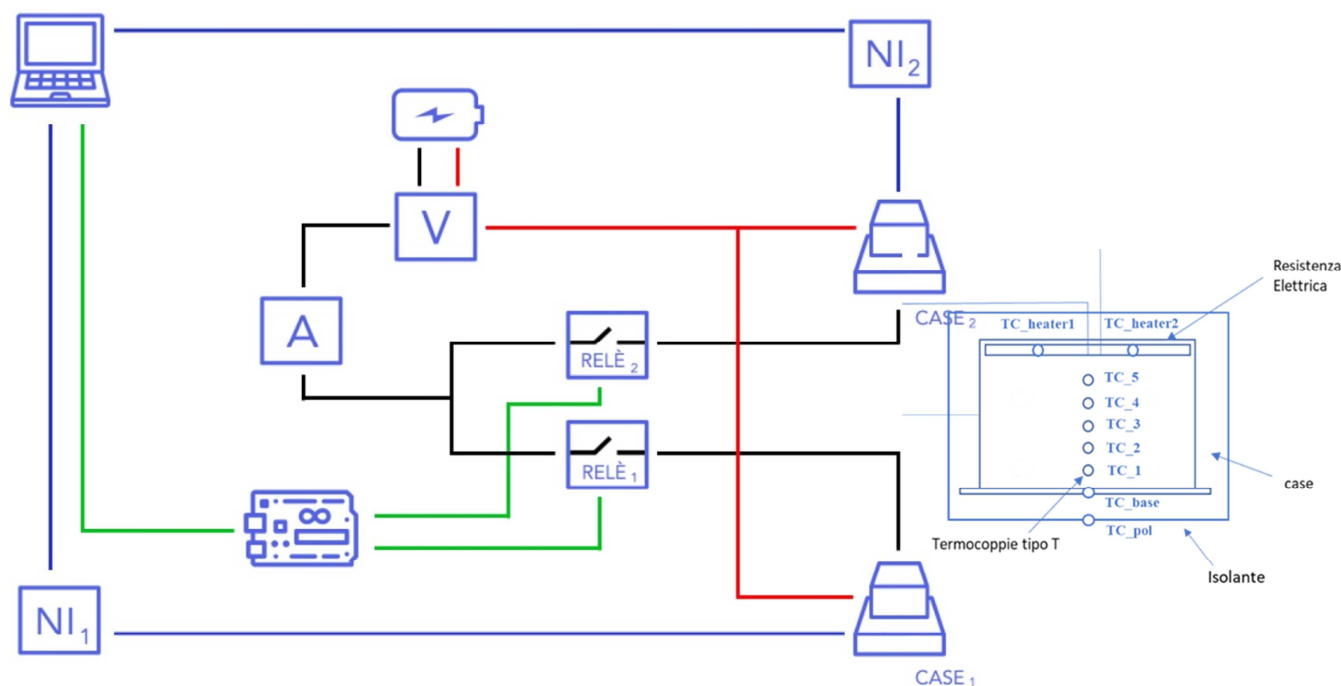


Figura 4. Componenti principali dell'apparato sperimentale.

Nel dettaglio, all'interno del contenitore sono posizionate 7 termocoppie di tipo T di cui 2 sono inserite al di sotto della resistenza elettrica (TC heater1 e TC heater2) e 5 termocoppie posizionate al centro del case a diversa distanza dal fondo (TC1-TC5).

Una ulteriore termocoppia è posizionata tra la base del contenitore e il guscio isolante (TC base) e un'altra tra la superficie esterna della base del guscio isolante e il tavolo su cui l'apparato è appoggiato.

Le termocoppie sono collegate al modulo NI 9213 connesso al PC tramite cavo USB. Un codice LabView permette di monitorare le misure di temperatura durante l'esperimento.

La resistenza elettrica viene alimentata mediante un alimentatore stabilizzato programmabile in modo da mantenere costante la potenza termica generata per effetto Joule durante la fase di riscaldamento. La potenza elettrica generata viene ottenuta misurando tensione e corrente mediante un amperometro e un voltmetro. In fase di riscaldamento l'alimentatore fornisce una tensione costante ai capi della resistenza pari a 17.1 V e una corrente di 0.18 A.

Mediante un modulo Arduino Uno è possibile programmare l'avvio e la fine della fase di riscaldamento gestendo un relay che apre o chiude il circuito elettrico con cui la resistenza viene alimentata.

Una volta che il PCM nel recipiente in polycarbonato si è solidificato completamente, viene chiuso il circuito elettrico fornendo tramite la resistenza una potenza di 3.078 W al sistema.

Durante il riscaldamento il fronte di fusione è costantemente monitorato durante i test sperimentali grazie alla presenza delle cinque termocoppie posizionate a diverse altezze sull'asse centrale del case, che rilevano l'andamento temporale della temperatura del PCM. La prova di riscaldamento ha una durata media di 28 h, molto variabile a seconda del materiale che viene analizzato e della presenza o meno di schiume metalliche. Una volta raggiunta una temperatura media di circa 55 °C al di sotto della resistenza elettrica, il circuito elettrico viene aperto e l'intero sistema è lasciato raffreddare (scarico termico) tramite convezione naturale con l'aria esterna fino al raggiungimento dell'equilibrio termico.

Il numero totale delle prove sperimentali eseguite è pari a 23. Ogni test è stato eseguito tre volte per verificarne la ripetibilità.

Le prime prove sono state effettuate riempiendo il contenitore con acqua pura. La stessa prova è stata effettuata utilizzando i due contenitori in parallelo al fine di verificare se i due contenitori garantiscono gli stessi risultati.

Utilizzando un fluido come l'acqua di cui si conoscono le proprietà termofisiche, le prove sperimentali vengono utilizzate per determinare le condizioni al contorno da imporre nelle simulazioni numeriche che sono state effettuate utilizzando Comsol Multiphysics.

In Figura 5 viene riportato l'andamento temporale della temperatura registrato dalle termocoppie contenute all'interno del contenitore. Viene inoltre monitorata costantemente la temperatura dell'aria ambiente. I valori di temperatura sono registrati ogni 5 s.

La prova inizia con una temperatura di partenza di 22°C e il riscaldamento viene interrotto quando l'acqua a contatto con la resistenza si porta alla temperatura di 43°C (dopo circa 9 h). Il raffreddamento che riporta l'acqua alla temperatura iniziale dura 21 h.

Il confronto tra i risultati ottenuti utilizzando i due contenitori ha confermato che i due apparati forniscono esattamente gli stessi risultati confermando la ripetibilità del test.

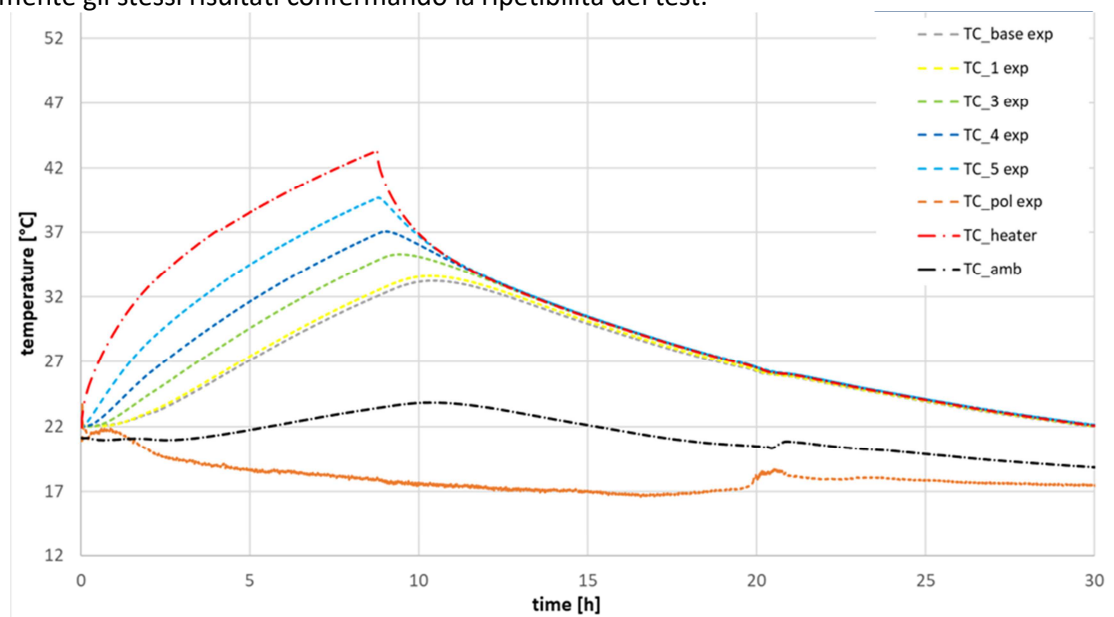


Figura 5. Andamento temporale della temperatura registrata lungo l'asse centrale del contenitore a diverse altezze dal fondo.

Una volta conclusi i test preliminari effettuati con acqua distillata il primo contenitore è stato riempito con RT 35 puro e, parallelamente, il secondo contenitore con RT 35 HC puro. In ogni contenitore è stata introdotta la stessa quantità di PCM (0,661 kg) facendo attenzione a coprire la resistenza con circa 2 cm in altezza di PCM al fine di evitare la formazione di aria sotto l'heater in fase di raffreddamento dal momento che una riduzione in volume pari al 12% è attesa quando il PCM passa da liquido a solido. Le prove nei due contenitori sono state avviate in contemporanea.

In Figura 6 è riportato l'andamento della temperatura registrata durante la prova di riscaldamento dalle termocoppie all'interno del contenitore. La potenza termica immessa nel contenitore dalla resistenza elettrica è la stessa. Poiché RT 35 ha un calore latente inferiore a quello di RT 35 HC dopo 20 h tutto l'RT 35 raggiunge lo stato liquido mentre con l'RT 35 HC dopo 20 h solo le prime due termocoppie sono immerse in PCM liquido. Si nota per entrambi i PCM un cambio di pendenza nell'andamento temporale della temperatura quando la termocoppia entra in fase liquida (zona gialla dei grafici di Figura 6).

La differenza di temperatura tra la termocoppia più vicina al fondo del contenitore (TC 1) e il riscaldatore cresce nel tempo e raggiunge 26 K dopo 23 h. Stessa differenza di temperatura è presente nel caso di RT 35 HC. La grande differenza di temperatura esistente nel PCM è una diretta conseguenza del basso valore di conducibilità termica che contraddistingue i PCM paraffinici; il calore viene trasportato per conduzione all'interno dei due PCM in modo non ottimale.

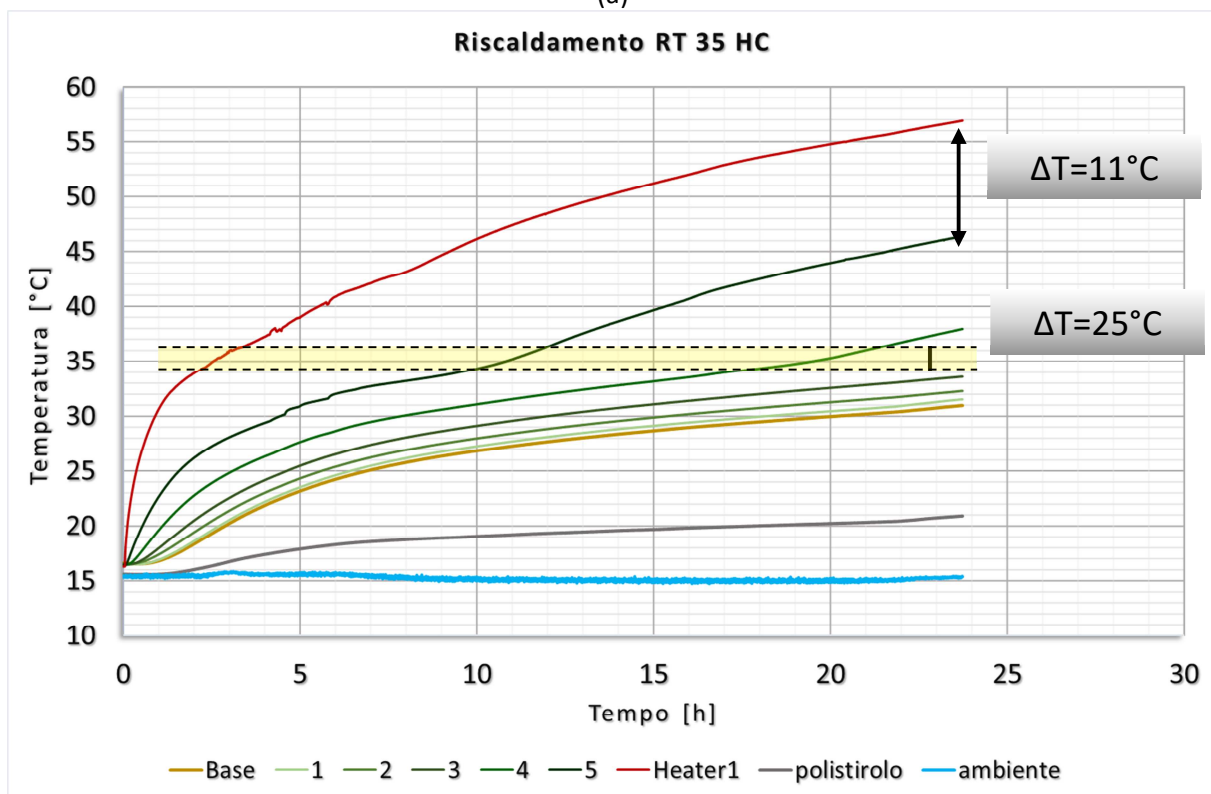
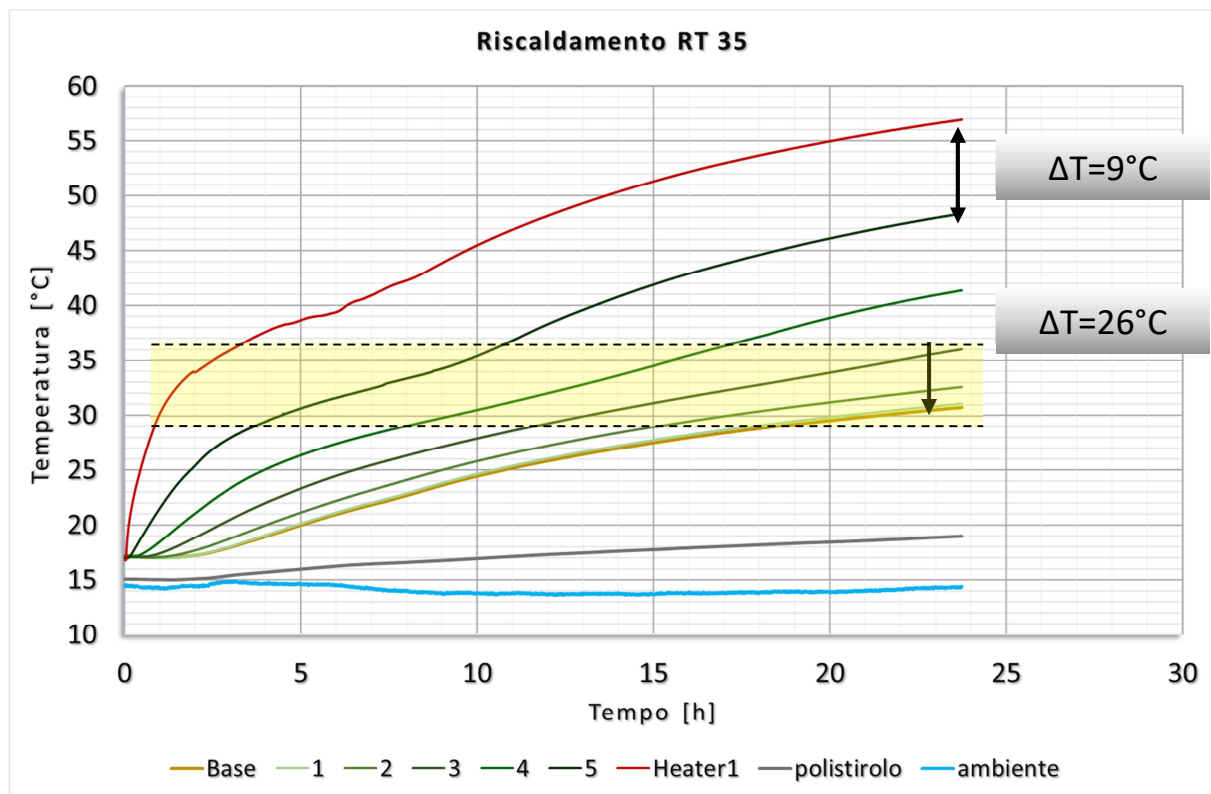
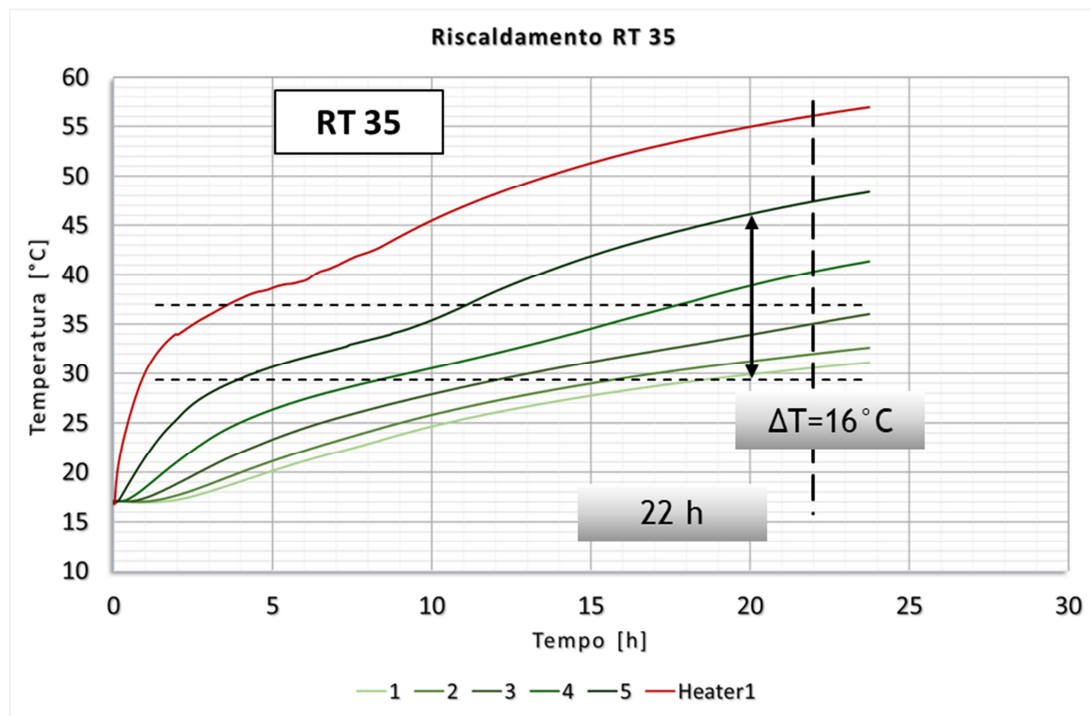


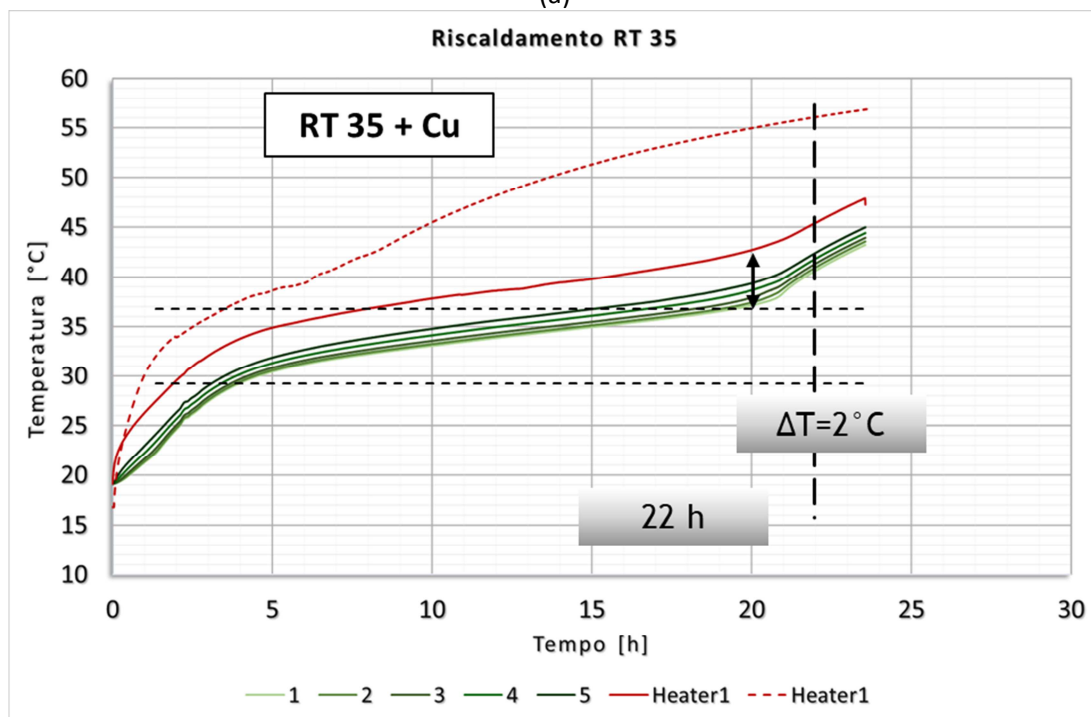
Figura 6. Andamento temporale della temperatura registrata lungo l'asse centrale del contenitore a diverse altezze dal fondo: a) RT 35 puro; b) RT 35 HC puro.

In Figura 7 viene riportato un confronto tra l'andamento di temperatura registrato in presenza di RT 35 puro (Figura 7a) e in presenza di RT 35 caricato con schiuma metallica in rame. Si può osservare come la

presenza della schiuma diminuisce in maniera significativa la differenza di temperatura esistente tra le 5 termocoppie all'interno del contenitore. Questo significa che la conduzione del calore risulta favorita in presenza della schiuma che incrementa la conducibilità termica del sistema riducendo la resistenza termica offerta al passaggio del calore dal materiale. Si nota come dopo sole 4 h tutto il PCM è ormai fuso in presenza di schiuma in rame mentre solo dopo 20 h il PCM viene completamente fuso in assenza di rame. Questo risultato sottolinea come la presenza della schiuma in rame è in grado di ridurre significativamente i tempi di carico del PCM.



(a)



(b)

Figura 7. Andamento temporale della temperatura registrata lungo l'asse centrale del contenitore a diverse altezze dal fondo: a) RT 35 puro; b) RT 35 + schiuma in rame.

In Figura 8 viene riportato un confronto tra l'andamento di temperatura registrato in presenza di RT 35 HC puro (Figura 7a) e in presenza di RT 35 HC caricato con schiuma metallica in rame. Si può osservare come la presenza della schiuma anche in questo caso favorisca il riscaldamento del PCM e come il riscaldamento risulti estremamente uniforme con differenze minime di temperatura tra fondo e riscaldatore

Si nota come dopo 7 h tutto il PCM è ormai fuso in presenza di schiuma in rame mentre non bastano 25 h al PCM puro per essere completamente fuso. I tempi più lunghi sono dovuti al maggiore calore latente di fusione dell'RT 35 HC.

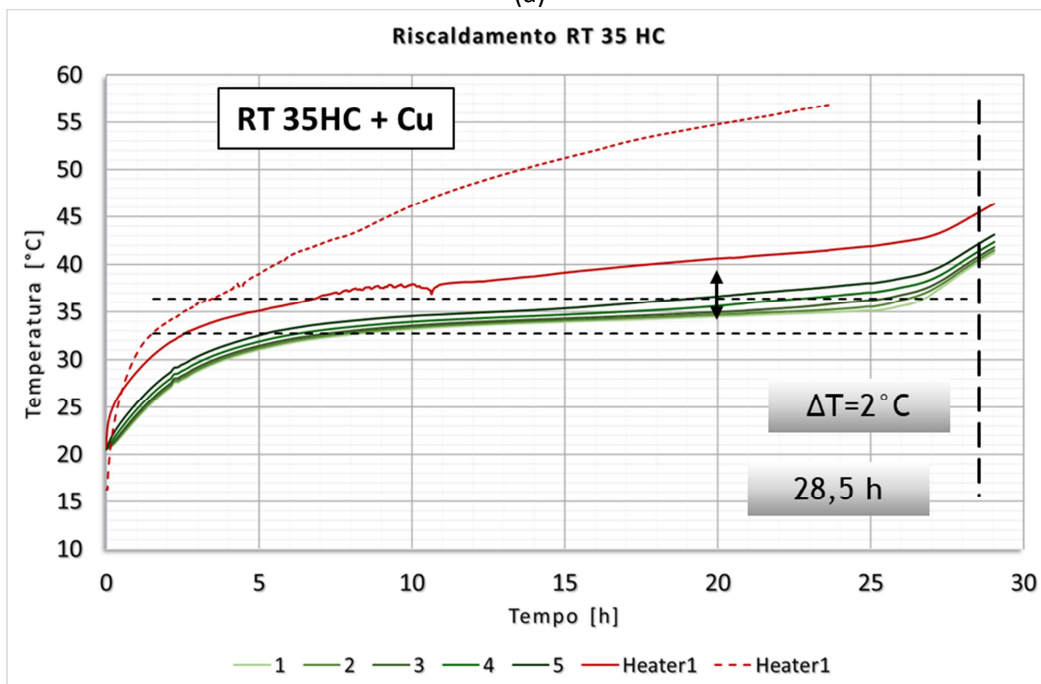
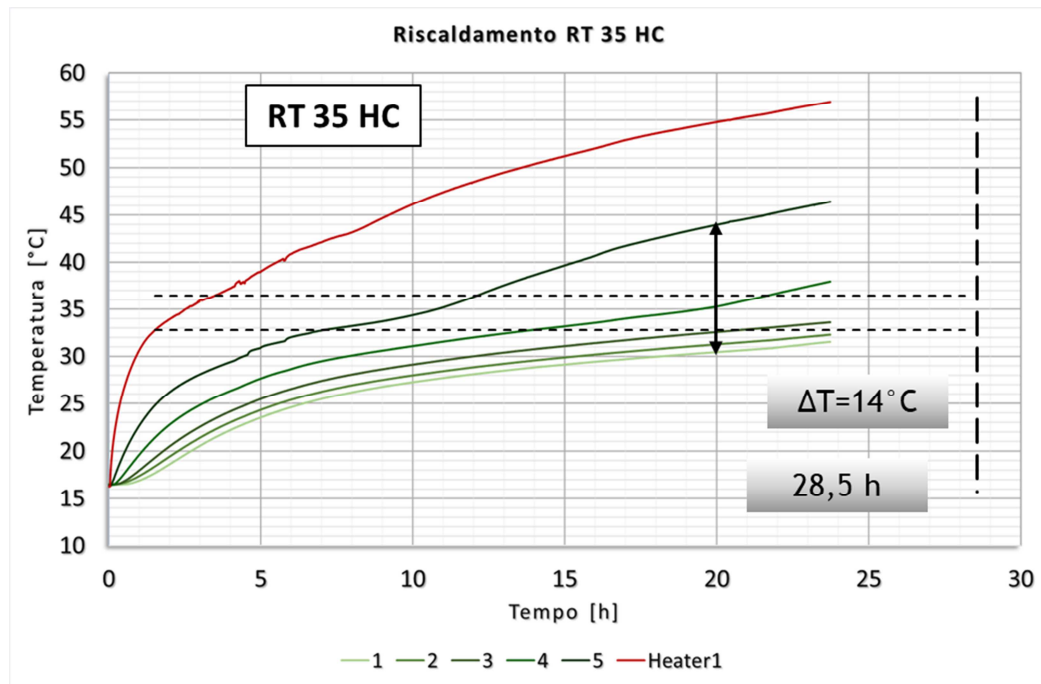


Figura 8. Andamento temporale della temperatura registrata lungo l'asse centrale del contenitore a diverse altezze dal fondo: a) RT 35 HC puro; b) RT 35 HC + schiuma in rame.

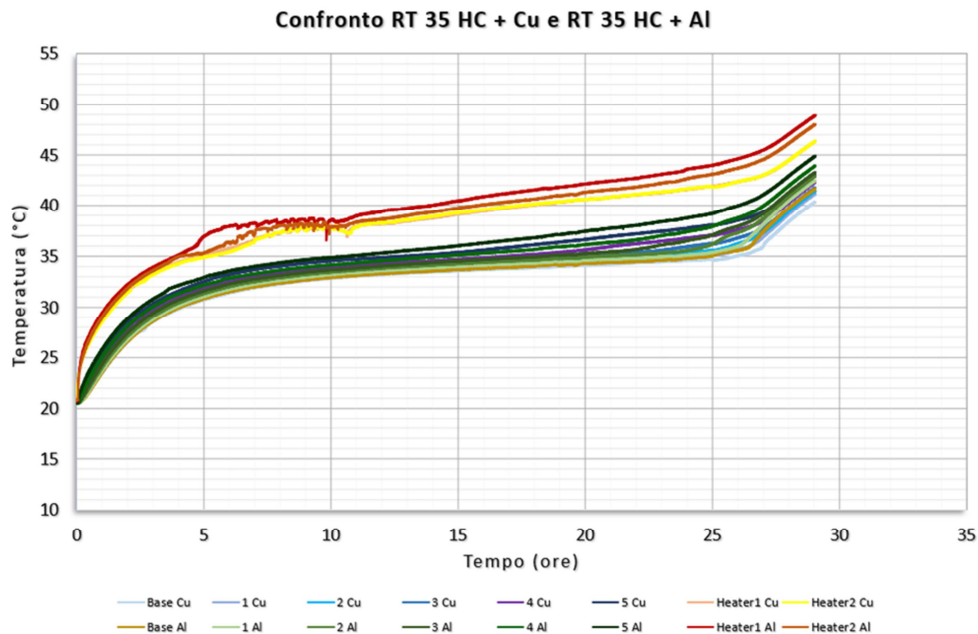


Figura 9. Andamento temporale della temperatura registrata lungo l'asse centrale del contenitore a diverse altezze dal fondo con RT 35 HC + schiuma in alluminio e RT 35 HC + schiuma in rame.

La Figura 9 mette in evidenza come la differenza di comportamento in presenza di schiuma in alluminio o in rame è molto limitata. Questo risultato sottolinea come non convenga esagerare con l'inserimento di materiali dotati di elevata conducibilità termica nei PCM. Anche l'alluminio permette di ottenere risultati analoghi a quelli che si ottengono con il rame pur avendo una conducibilità termica pari alla metà di quella del rame.

In Figura 10 viene riportata la curva di scarico dell'RT 35 e RT 35 HC in presenza di schiuma in alluminio.

Si nota come la differenza di temperatura tra le diverse termocoppie sia estremamente limitata per cui si può considerare uniforme la temperatura nel PCM.

Con l'RT 35 HC il cambio di fase è sostanzialmente isoterma e il maggiore calore latente permette un tempo di scarico superiore rispetto all'RT 35. Occorrono 30 h per solidificare tutto l'RT35 mentre se ne impiegano 40 nel caso dell'RT35 HC.

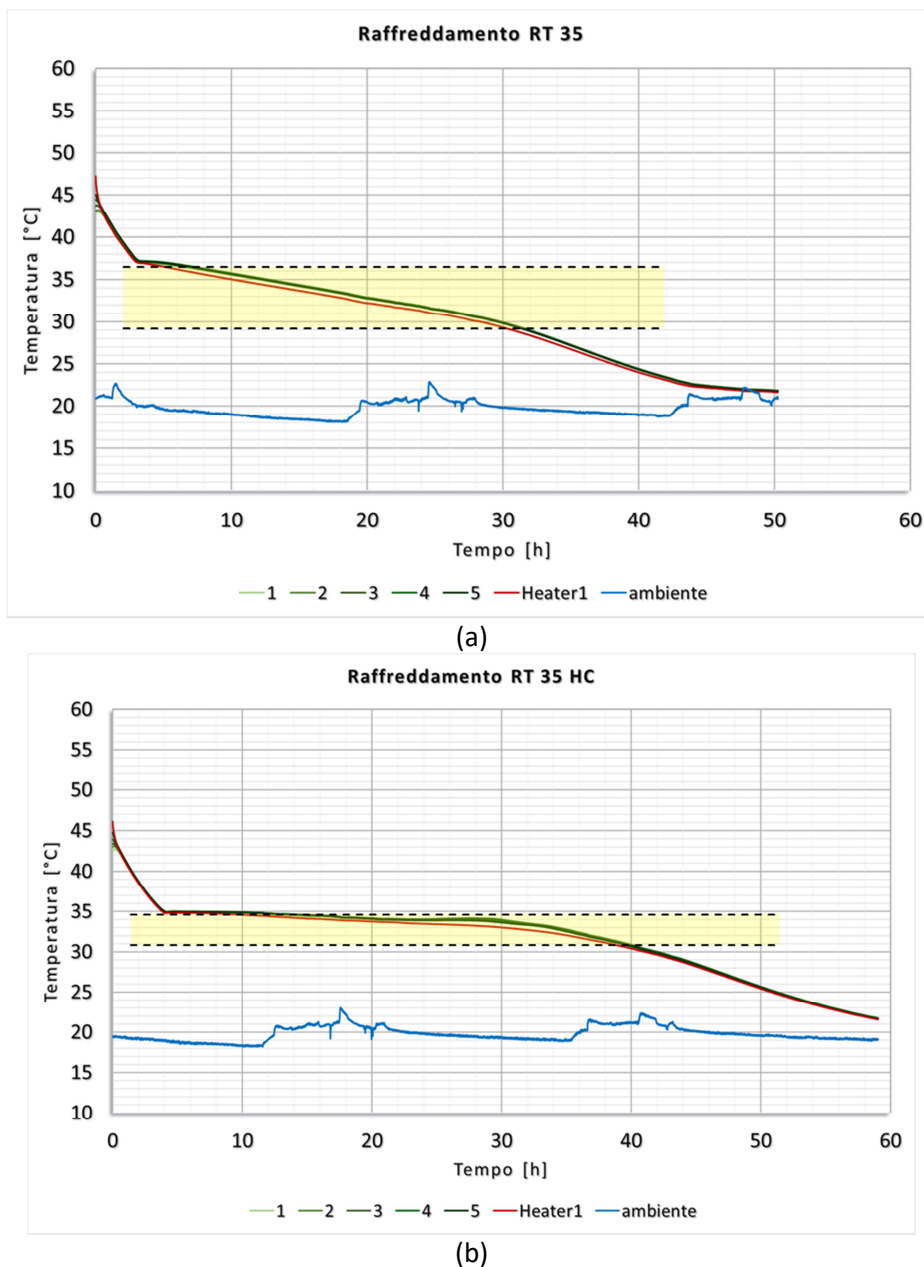


Figura 10. Andamento temporale della temperatura registrata lungo l'asse centrale del contenitore a diverse altezze dal fondo (raffreddamento): a) RT 35 + schiuma di alluminio; b) RT 35 HC + schiuma in alluminio

2.2 Verifica sulle proprietà termofisiche dei PCM

Un aspetto dei PCM che è stato investigato ma non completamente chiarito è legato alla accurata determinazione delle proprietà termofisiche di questi materiali sia in fase liquida che in fase solida. Esistono molte tecniche che possono essere utilizzate per misurare il valore del calore specifico e del calore latente di questi materiali (ad es. DSC, calorimetria) ma in molti casi i risultati non risultano univoci e, in particolare, non ripetibili utilizzando tecniche diverse di misura.

E' stato effettuato uno studio specifico finalizzato alla misura del calore specifico dei PCM andando a studiare il loro comportamento durante un processo di raffreddamento.

Ricordando i risultati ottenuti utilizzando i PCM paraffinici all'interno di schiume metalliche, si è deciso di utilizzare i PCM da testare inserendoli, insieme alle schiume, all'interno di involucri metallici che garantiscono tenuta all'acqua. La presenza della schiuma garantisce un raffreddamento maggiormente omogeneo del PCM contenuto nella scatola, uniformando la distribuzione di temperatura al suo interno e riducendo il tempo necessario al calore per penetrare all'interno del PCM. L'incapsulamento del PCM all'interno di scatole metalliche si rende necessario in quanto il raffreddamento del PCM viene ottenuto immergendo il PCM all'interno dell'acqua contenuta nel pozzetto di un bagno termostatico per cui l'involucro impedisce che il PCM entri in diretto contatto con l'acqua del bagno con cui finirebbe per mescolarsi quando il PCM diventa liquido.

L'incapsulamento scelto per contenere il PCM e le schiume è realizzato utilizzando una scatola in lega di alluminio, di solito utilizzata per applicazioni elettriche (Figura 11). La scatola garantisce tenuta all'acqua (IP 55). La scatola ha geometria a parallelepipedo di dimensioni esterne pari a 100 mm x 100 mm x 59 mm. Nella scatola viene introdotta la schiuma metallica di rame all'interno della quale viene fatto colare il PCM in fase liquida. La scatola viene chiusa grazie a due viti poste su angoli opposti. La tenuta all'acqua è garantita da un o-ring in gomma. Il coperchio della scatola è forato al centro al fine di permettere il passaggio di una termocoppia di tipo T, con la quale viene misurata la temperatura del PCM durante l'esperimento. Attorno alla termocoppia, nella zona in cui attraversa il coperchio della scatola è stata utilizzata una guaina termo-restringente al fine di garantire la tenuta all'acqua della scatola. La termocoppia viene poi fissata al coperchio grazie ad uno strato di silicone.

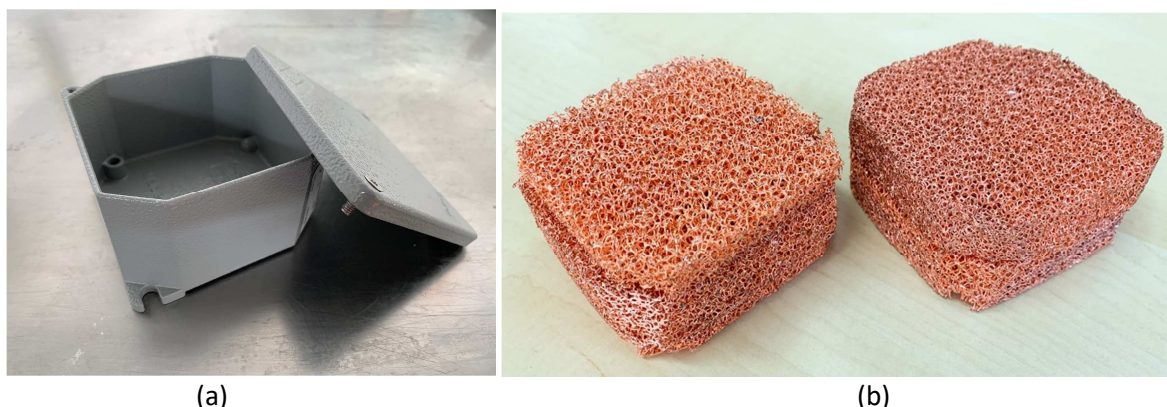


Figura 11. Involucro in lega di alluminio e schiume metalliche profilate per essere inserite nell'involucro.

Le prove sono state svolte con le paraffine RT 35 e RT 35 HC immergendo le scatole contenenti il PCM e le schiume metalliche all'interno di due bagni termostatici che mantengono rispettivamente la temperatura dell'acqua a 60°C, il primo (Julabo), e 5°C il secondo.

La scatola contenente il PCM è immersa nell'acqua contenuta nel pozzetto del primo bagno termostatico. La temperatura del PCM viene monitorata durante la permanenza all'interno del bagno grazie alla termocoppia T connessa al modulo NI-9213. Attraverso un codice LabView l'andamento della temperatura all'interno della scatola è registrata in un PC. La scatola viene estratta dal bagno quando il PCM si porta alla stessa temperatura dell'acqua del bagno (60°C) e viene immessa all'interno dell'acqua del secondo bagno termostatico dove l'acqua è mantenuta a 5°C. In Figura 12 è riportato il layout dell'esperimento.

In Figura 13 è riportato l'andamento della temperatura all'interno della scatola durante il processo di raffreddamento ottenuto immergendo la scatola nell'acqua a 5°C del secondo bagno termostatico.

La Figura 13a rappresenta l'andamento della temperatura all'interno di una scatola riempita con acqua distillata (curva rossa) immersa nel bagno con acqua a 5°C (curva blu). L'acqua parte con una temperatura di 60°C (raggiunta immergendo la scatola nel primo bagno termostatico) e si raffredda fino a raggiungere la temperatura dell'acqua nel bagno. Durante la prova il bagno è in funzione e mantiene la temperatura dell'acqua a 5°C.

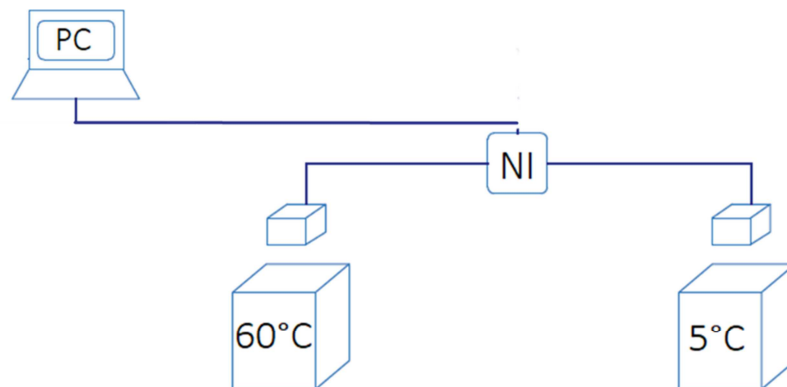


Figura 12. Riscaldamento e raffreddamento ottenuto immergendo le scatole in due bagni termostatici e monitorando la temperatura all'interno delle scatole.

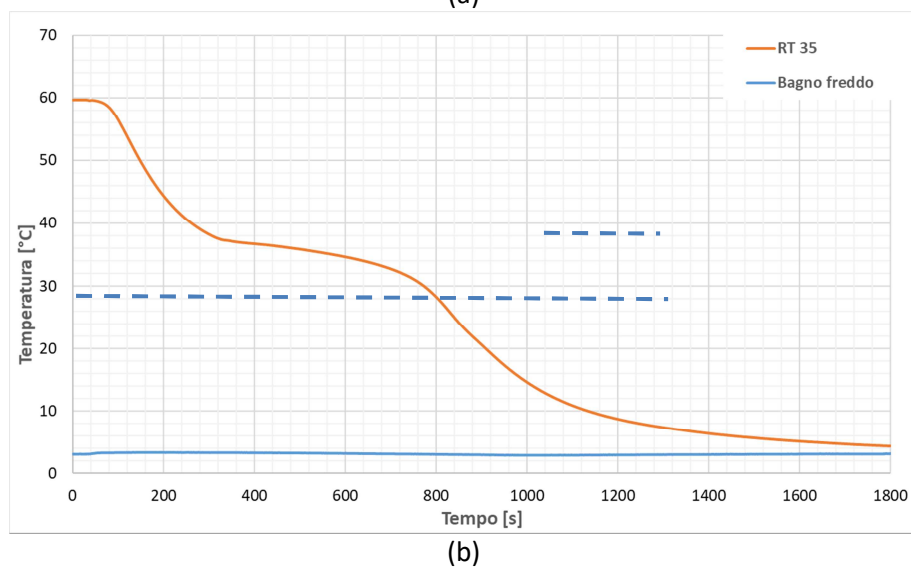
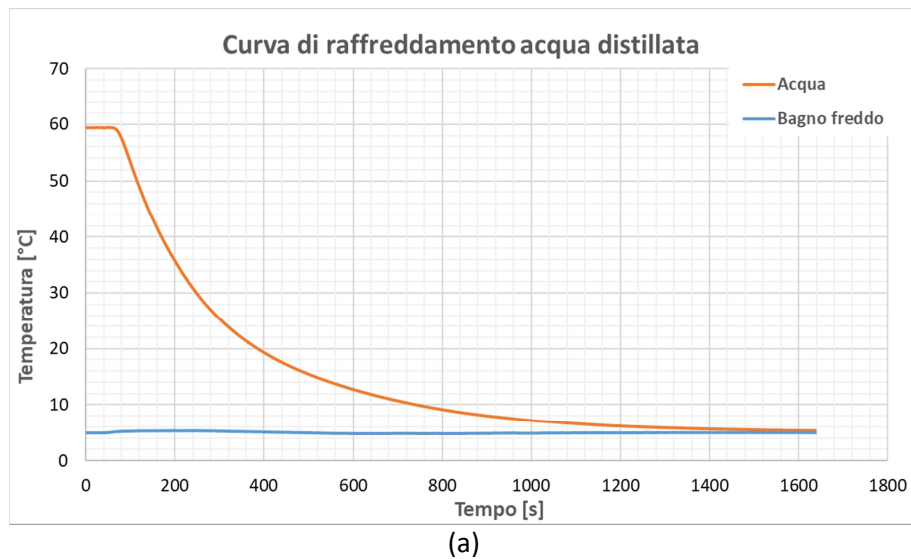


Figura 13. Curva di raffreddamento: a) acqua distillata + schiuma di rame; b) RT 35 + schiuma di rame.

Si può osservare che la curva di raffreddamento dell'acqua è quella attesa per un liquido che, nell'intervallo 5-60°C si mantiene in fase liquida. L'andamento esponenziale della curva di raffreddamento testimonia che il calore specifico dell'acqua si mantiene costante durante il raffreddamento e non dipende dalla temperatura. Al contrario, quando nella scatola viene immesso RT 35 la curva di raffreddamento mette in evidenza l'intervallo in cui il PCM cambia di fase. Prima dell'innesco del cambiamento di fase e dopo che il cambiamento di fase si è concluso, l'andamento della temperatura torna di tipo esponenziale, andamento tipico dei tratti mono-fase. Nei tratti mono-fase si può quindi utilizzare l'andamento della temperatura per stimare il valore assunto dal calore specifico del PCM utilizzando la relazione:

$$\frac{T(\tau) - T_w}{T_0 - T_w} = e^{-\frac{hA}{Mc_p}\tau} \quad (1)$$

Dove T_0 è la temperatura iniziale (60°C) e T_w è la temperatura dell'acqua del bagno termostatico. Il valore del coefficiente di scambio (h) è stato valutato utilizzando la prova realizzata con acqua distillata all'interno della scatola (83 W/m²K).

Questa procedura per la determinazione del calore specifico è affetta da una incertezza legata all'assunzione che si possa considerare h costante durante il raffreddamento, assunzione che nel caso dei PCM non è del tutto corretta.

Il valore ottenuto per il calore specifico medio dell'RT 35 in fase solida ($T < 29^\circ\text{C}$) utilizzando questo metodo è pari a 3.5 kJ/kgK contro i 2 kJ/kgK dichiarati dal costruttore.

In Figura 14 si riporta la curva di raffreddamento ottenuta con RT 35 HC.

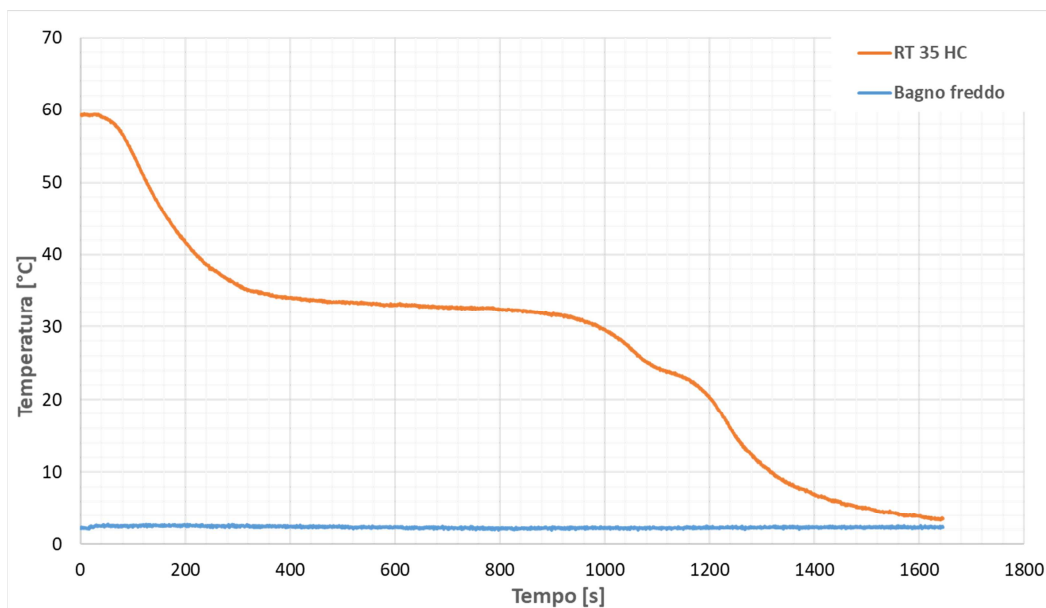


Figura 14. Curva di raffreddamento ottenuta con RT 35 HC.

La curva di raffreddamento per RT 35 HC evidenzia come il range di cambiamento di fase è molto più ristretto (34-36°C) di quello del RT 35. Si nota inoltre come in fase solida ($T < 30^\circ\text{C}$) l'andamento della curva di raffreddamento si allontana da quello esponenziale (si veda eq.(1)) mettendo in evidenza un pianerottolo che testimonia come nelle paraffine in fase solida possono attivarsi cambiamenti interni che influenzano il calore specifico del materiale. Quello che appare evidente è che in fase solida il calore specifico non può essere considerato costante con la temperatura ma risulta, al contrario, molto variabile con la temperatura.

Si può concludere che i PCM paraffinici hanno proprietà termofisiche influenzate dalla temperatura in fase solida in particolare e che i valori dichiarati dai produttori non sempre possono essere considerati affidabili ed accurati.

2.3 Prove di invecchiamento di PCM

Sono stati effettuati test di invecchiamento sui PCM paraffinici RT 35 e RT 35 HC per verificare se l'esposizione ripetuta a cicli di carico e scarico termico nonché il contatto con schiume metalliche possa determinare un cambiamento delle proprietà termofisiche (ad es. del calore specifico e del calore latente di fusione/solidificazione).

Una massa di circa 1.025 kg di PCM RT 35 e una massa di 1.010 kg di RT 35 HC sono state inserite all'interno di due contenitori in polycarbonato assieme a schiume metalliche di rame. I due contenitori sono riscaldati dall'alto mediante due resistenze elettriche da 500 W.

Le resistenze sono alimentate mediante un alimentatore stabilizzato che fornisce una tensione costante di 90 V. Una scheda Arduino Uno monitora la temperatura nel fondo dei due contenitori attraverso due sonde di temperatura NTC e disattiva le resistenze quando sul fondo dei contenitori si raggiunge la temperatura di fusione dei PCM. I due contenitori sono mantenuti durante il test all'interno di un congelatore (-25°C) al fine di favorire il processo di raffreddamento dei PCM una volta disattivate le resistenze.

In questo modo si impiega 1 h per fondere i PCM e 3 h per risolidificarli.

Ogni giorno possono essere realizzati 3-4 cicli completi di fusione/solidificazione (limitando i cicli alle 12 h di apertura del Laboratorio).

In circa 2 mesi è stato possibile sottoporre i PCM a 250 cicli completi.

In Figura 15 è riportato lo schema del circuito sperimentale.

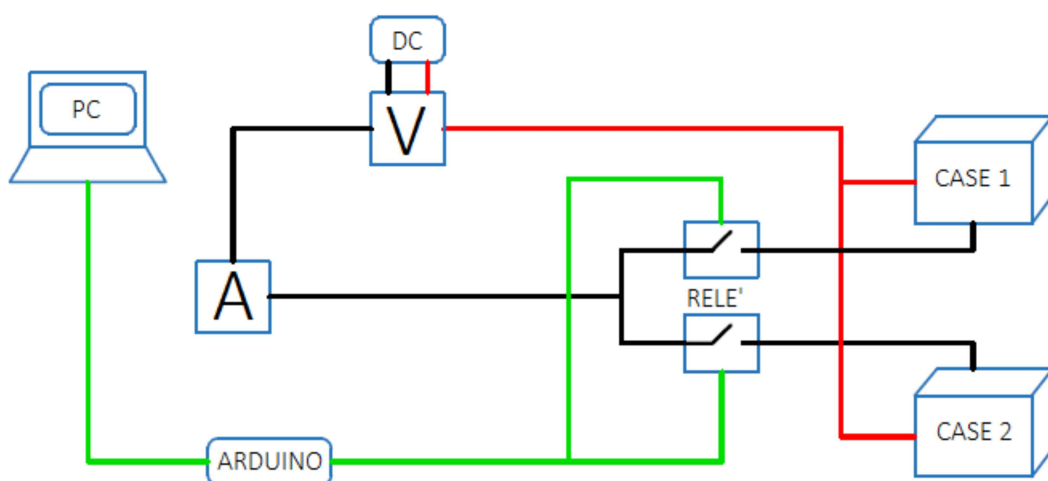


Figura 15. Apparato sperimentale per prove di invecchiamento.

Dopo 250 cicli completi le due paraffine sono state sottoposte ad un processo di raffreddamento immergendole nel bagno a 5°C (si veda il Paragrafo 2.2) e ripetendo la prova a cui è stato sottoposto il PCM nuovo.

In Figura 16 è possibile osservare le differenze tra le curve di raffreddamento dell'RT 35 (Figura 16a) e dell'RT 35 HC (Figura 16b) ottenute con materiale nuovo (curva rossa) e con materiale invecchiato dopo 250 cicli di carico/scarico.

Si può osservare che l'invecchiamento del PCM ha un effetto sulle proprietà termofisiche dei materiali. Mentre l'RT 35 dopo 250 cicli continua a garantire le stesse proprietà termofisiche (in termini di calore specifico e calore latente) l'effetto dei cicli di carico/scarico sull'RT 35 HC è più evidente.

In particolare, si può osservare come l'RT 35 HC invecchiato esibisce un cambiamento nel range di temperatura di solidificazione e una riduzione del calore latente che ne compromette il valore per applicazioni all'interno di serbatoi di accumulo termico dove questi materiali sono sottoposti a migliaia di cicli di carico/scarico termico durante la vita operativa.

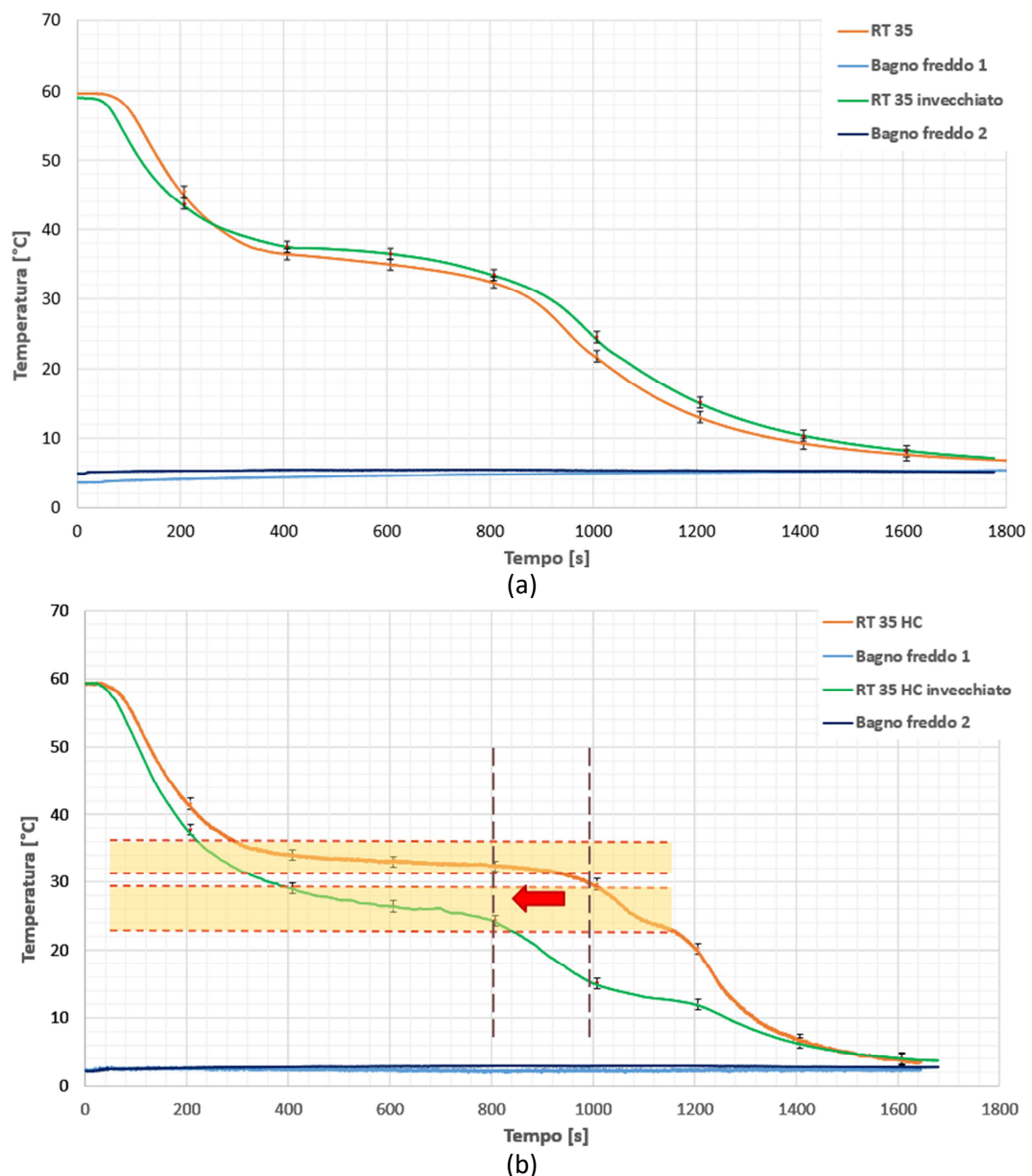


Figura 16. Confronto tra curve di raffreddamento (curva rossa: materiale nuovo / curva verde: dopo 250 cicli): a) RT 35 + schiume di rame; b) RT 35 HC + schiume di rame.

2.4 Accumuli termici con PCM incapsulati

I risultati ottenuti con PCM caricati all'interno di schiume metalliche hanno evidenziato come la presenza del metallo è in grado di diminuire significativamente la resistenza termica che il calore incontra all'interno del PCM. Non è quindi più necessario suddividere il PCM in piccole quantità incapsulate in contenitori caratterizzati da geometrie che presentano rapporti superficie/volume elevati se si vuole utilizzare i PCM all'interno di accumuli termici in cui l'energia incamerata nel PCM deve essere rilasciata all'acqua dell'accumulo con tempi di scarica compatibili con la portata d'acqua che attraversa l'accumulo.

La schiuma infatti riduce i tempi di scarica anche in presenza di volumi di PCM caratterizzati da grandi spessori (fino a 10 cm). Questo riduce il numero di capsule da immettere all'interno dell'accumulo a parità di percentuale di PCM utilizzato nell'accumulo.

E' stato realizzato un apparato sperimentale per testare l'effetto ottenuto immergendo nell'acqua di un accumulo termico dei PCM incapsulati in scatole in lega di alluminio in grado di garantire la tenuta

all'acqua. Le scatole utilizzate sono quelle riprodotte in Figura 11. Il PCM è introdotto nelle scatole assieme a schiume di rame.

In Figura 17 è riportato l'apparato sperimentale utilizzato; l'accumulo è simulato mediante un bagno termostatico all'interno del quale sono inserite un numero variabile di scatole riempite di PCM in modo da variare la percentuale del volume totale dell'accumulo occupata dal PCM (tra il 5% e il 16%). L'acqua e i PCM sono portati nel bagno ad una temperatura di 50°C. Una volta raggiunta tale temperatura, il bagno termostatico viene spento e l'acqua del bagno è inviata a due ventilconvettori che fungono da dissipatori al fine di simulare l'utenza che richiede acqua calda. Un circolatore invia l'acqua prelevata dal bagno ai ventilconvettori. Un misuratore di portata Coriolis permette di valutare la portata in massa di acqua calda prelevata dal bagno. L'acqua in uscita dai ventilconvettori entra in un bagno termostatico che stabilizza la temperatura di ritorno dell'acqua nel bagno termostatico al valore desiderato.

Sono state fatte prove per testare:

- 1) il ruolo della portata d'acqua prelevata dall'accumulo
- 2) il ruolo della percentuale in volume di PCM presente nel bagno
- 3) il ruolo della temperatura con cui l'acqua rientra nel bagno.

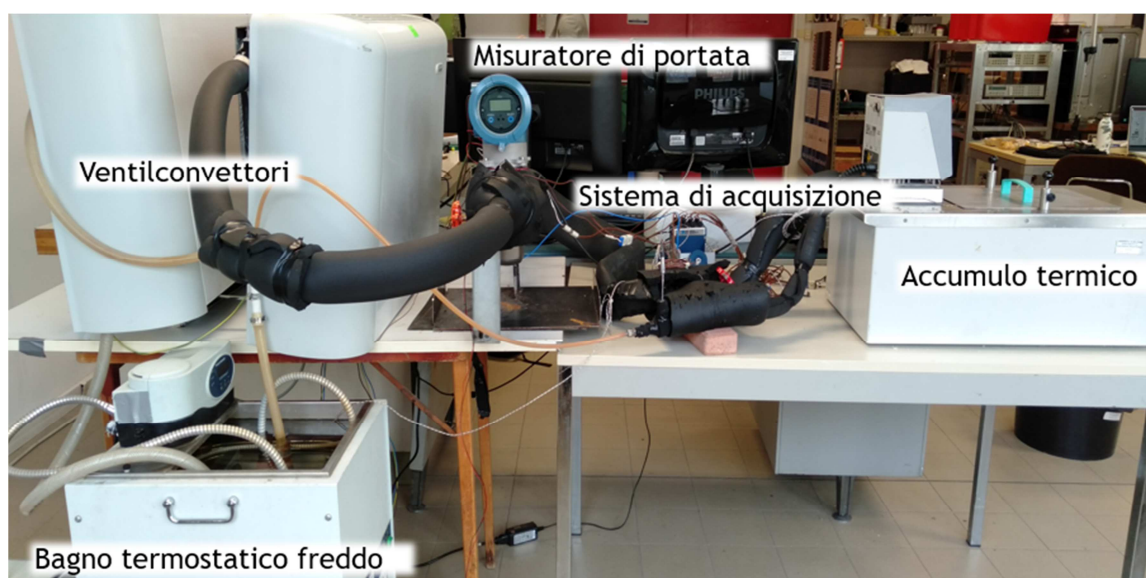


Figura 17. Apparato sperimentale per la verifica delle prestazioni di accumuli con PCM incapsulati.

In Figura 18 si può osservare come le scatole utilizzate per l'incapsulamento del PCM, grazie alla presenza delle schiume metalliche, sono in grado di garantire tempi di scarico termico molto ridotti se confrontati con quelli che si otterrebbero inserendo nelle scatole PCM puro.

La curva di raffreddamento riportata in Figura 18 è stata ottenuta riscaldando l'accumulo fino a 50°C e prelevando dall'accumulo una portata costante pari a 40 kg/h.

Si può osservare come la presenza della schiuma accelera lo scarico termico per cui dopo circa 1 h tutto il calore latente è stato rilasciato dall'RT 35. Al contrario, in presenza di RT 35 puro all'interno delle scatole il calore latente viene completamente rilasciato in 3 h.

Tutta l'energia stoccata nel PCM è rilasciata in 3 h in presenza di schiume in rame e in 5 h senza schiuma.

Questi lunghi tempi per il rilascio del calore immagazzinato fanno sì che la temperatura dell'acqua prelevata dall'accumulo si abbassi con un rateo di raffreddamento simile a quello che si osserverebbe con acqua pura all'interno dell'accumulo. Questo risultato sottolinea come per ottenere un vantaggio reale nell'uso di PCM all'interno di accumuli termici occorre che il materiale sia in grado di rilasciare il calore accumulato all'acqua in tempi compatibili con il tempo con cui l'acqua è ricambiata all'interno dell'accumulo. Tale tempo dipende dalla portata estratta dall'accumulo.

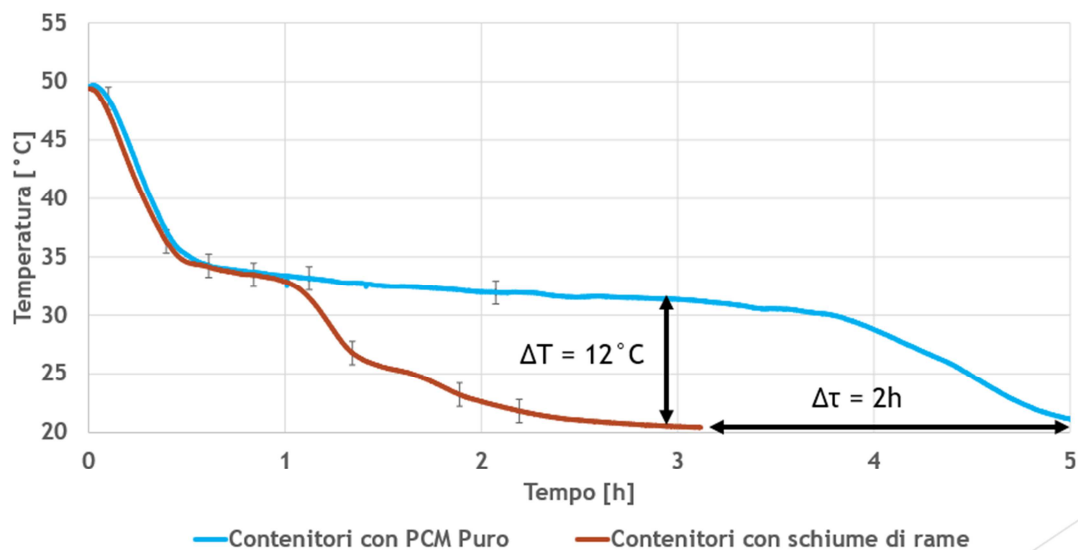


Figura 18. Curve di raffreddamento per scatole riempite con RT35 puro (curva blu) e con RT35 con schiume in rame.

In Figura 19 sono confrontati gli andamenti della temperatura dell'acqua estratta dall'accumulo in due diverse condizioni operative. Nel caso di Figura 19a la portata d'acqua estratta dall'accumulo è pari a 80 kg/h; l'acqua rientra nell'accumulo a 20°C e inizialmente si trova ad una temperatura di 50°C. La percentuale in volume di PCM è pari al 10%. Si può osservare che in questo caso la presenza del PCM, con o senza schiume metalliche, non produce alcun effetto sulla temperatura dell'acqua estratta dall'accumulo. Questo è dovuto a diverse concause:

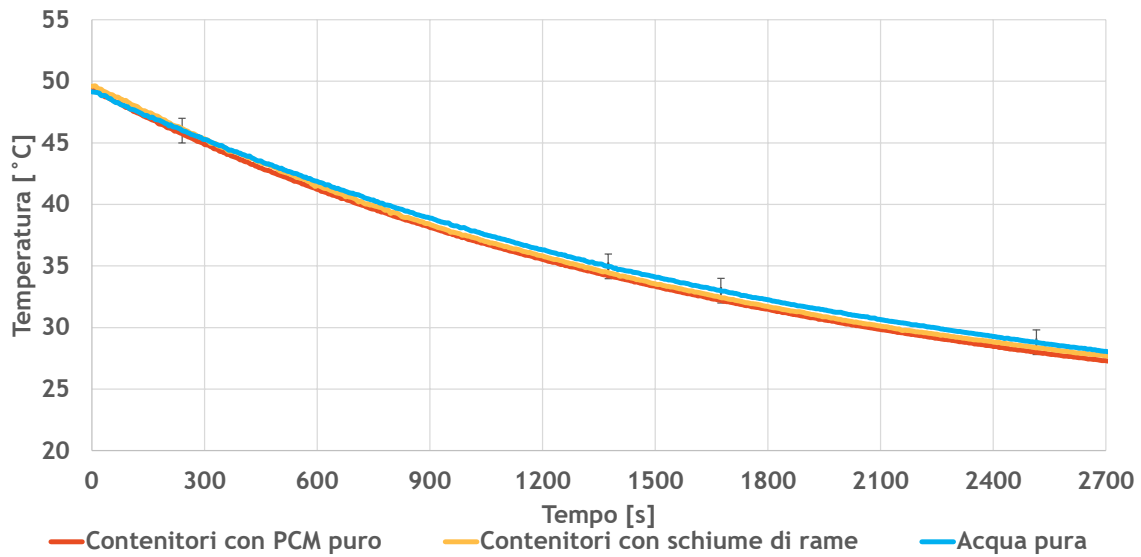
- L'accumulo opera in un range di temperatura troppo ampio (50-20°C) per poter valorizzare l'RT 35 che ha un range di cambiamento di fase tra 29°C e 36°C
- La portata d'acqua estratta è troppo elevata (in relazione al volume totale dell'accumulo)
- La percentuale in volume di PCM è piccola.

Il caso di Figura 19b corrisponde al caso in cui dall'accumulo si estrae una portata di 20 kg/h, l'accumulo lavora tra 25°C (temperatura con cui l'acqua rientra nell'accumulo) e 40°C (temperatura iniziale dell'acqua nell'accumulo) e la percentuale in volume di PCM è salito al 16%.

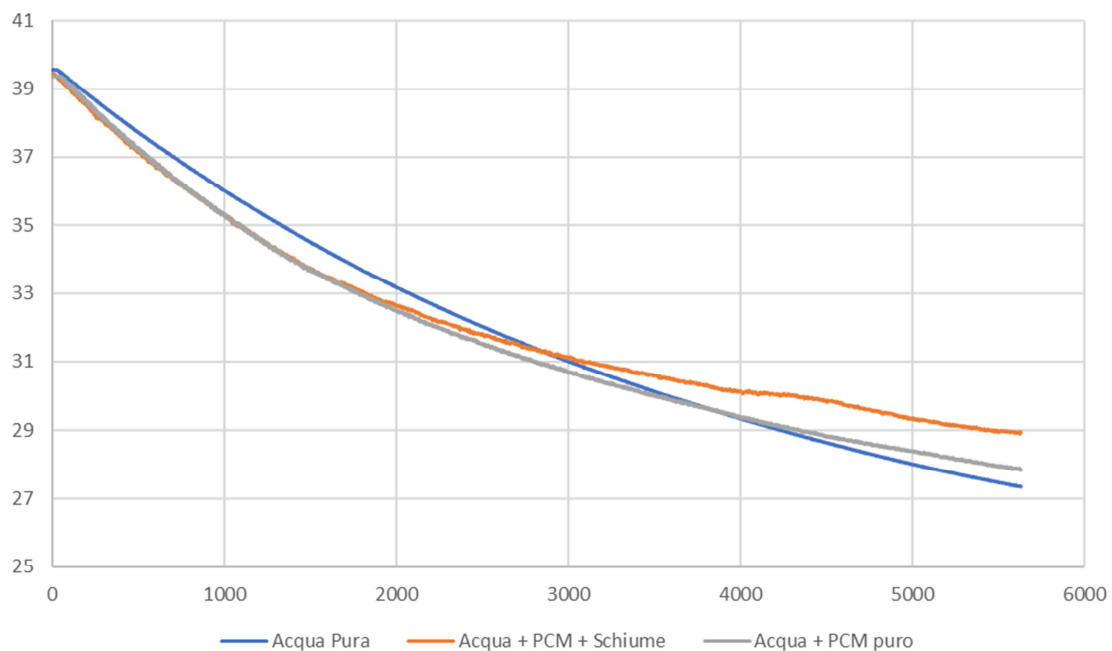
Sotto queste condizioni si può osservare come il PCM con schiume in rame è in grado di scaricare nell'acqua il calore immagazzinato in tempi tali da stabilizzare maggiormente la temperatura dell'acqua in uscita dall'accumulo.

Da questo esempio si può dedurre che:

- L'accumulo a PCM deve lavorare in un range di temperatura limitato (5-10 K) nell'intorno del range di cambiamento di fase del PCM utilizzato
- Ampi salti di temperatura devono essere gestiti con accumuli a PCM di tipo stratificato in cui vengono utilizzati diverse tipologie di PCM caratterizzati da differenti range di temperatura di cambiamento di fase.
- Gli accumuli a PCM si prestano ad essere utilizzati in abbinamento alle pompe di calore essendo questi generatori in grado di gestire limitati salti termici tra ingresso e uscita (5 K).
- E' possibile usare PCM incapsulati con volumi di incapsulamento elevati solo se il PCM è unito a schiume metalliche.
- Percentuali in volume di PCM inferiori al 10% non portano a risultati migliori (in termini di energia stoccata e rilasciata all'acqua) rispetto agli accumuli tradizionali ad acqua.



(a)



(b)

Figura 19. Temperatura dell'acqua in uscita dall'accumulo: a) 80 kg/h, $T_{in}=20^{\circ}\text{C}$, $T_0=50^{\circ}\text{C}$, 10% PCM; b) 20 kg/h, $T_{in}=25^{\circ}\text{C}$, $T_0=40^{\circ}\text{C}$, 16%.

3 Conclusioni

La ricerca si è concentrata sulla caratterizzazione di PCM paraffinici da utilizzare in accumuli termici da abbinare a pompe di calore. E' stato dapprima studiato il comportamento dei PCM puri sottoposti a riscaldamento puramente conduttivo. Si sono poi caricati i PCM all'interno di schiume metalliche in rame e in alluminio confrontandone il comportamento con quello dei PCM puri. I risultati evidenziano che l'uso combinato PCM-schiume metalliche permette di incrementare significativamente la trasmissione del calore all'interno del PCM riducendo i tempi di carica e scarica tipici di questi materiali. La schiuma metallica crea un campo di temperatura all'interno del materiale maggiormente uniforme riducendo significativamente i

tempi richiesti per portare a fusione (o per solidificare) l'intero volume di PCM. I dati sperimentali sottolineano che le differenze di prestazione ottenute utilizzando schiume di rame o di alluminio sono poco evidenti, il che spinge a scegliere le schiume meno costose per future applicazioni commerciali.

Diventa quindi possibile, con l'uso delle schiume metalliche, introdurre negli accumuli termici volumi di PCM incapsulati di grande spessore (fino a 10 cm) riuscendo a garantire il trasferimento del calore immagazzinato nel PCM con tempi caratteristici compatibili con la richiesta di acqua calda tipica di impianti di riscaldamento. Per ottenere vantaggi energetici significativi (rispetto agli accumuli ad acqua) in accumuli che utilizzano un'unica specie di PCM occorre che l'accumulo lavori in un range ristretto di temperature (5-10K) centrato nel campo di temperatura tipico del cambiamento di fase del PCM selezionato.

E' stato inoltre dimostrato che in fase solida il calore specifico delle paraffine risulta essere una funzione della temperatura e che nel caso dell'RT 35 HC le proprietà termofisiche dipendono in maniera significativa dal numero di cicli di carico/scarico termico subiti dal materiale. E' stato evidenziato un cambiamento del range di temperatura in corrispondenza del quale il PCM tende a cambiare di fase e una diminuzione del calore latente all'aumentare del numero di cicli a cui è stato esposto l'RT 35 HC.

I dati raccolti sottolineano che è possibile utilizzare accumuli termici contenenti acqua e PCM incapsulati da accoppiare a pompe di calore scegliendo un PCM che abbia una temperatura di cambiamento di fase intermedia tra la temperatura di ritorno e di mandata della pompa di calore. Ulteriori misure devono essere condotte sui PCM al fine di verificare l'effetto dell'invecchiamento, legato ai cicli di carico e scarico termico subiti, sulle principali proprietà termofisiche di questi materiali.

4 Riferimenti bibliografici

1. R. Zeinelabdein, S. Omer, G. Gan, Critical review of latent heat storage systems for free cooling in buildings, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2018, 82, 2843-2868.
2. Y. Li, S. Liu, Y. Zhang, Experimental study of the heat transfer performance of PCMs within metal finned containers, *Progress in Sustainable Energy Technologies*, Vol. 2, 2014, pp. 669-684.
3. G. Casano, S. Piva, Experimental and numerical investigation of the steady periodic solid-liquid phase-change heat transfer", *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2002, 45, 4181-4190.
4. M. Fadl, P. C. Eames, An experimental investigation of the heat transfer and energy storage characteristics of a compact latent heat thermal energy storage system for domestic hot water applications, *Energy* 2019, 188, 116083.
5. C. Pagkalos, G. Dogkas, M. K. Koukou, J. Konstantaras, K. Lympers, M. G. Vrachopoulos, Evaluation of water and paraffin PCM as storage media for use in thermal energy storage applications: A numerical approach, *International Journal of Thermofluids* 2020, 1-2, 100006.
6. A.H. Alkhazaleh, B. K. Kandola, Thermal and Flammability Properties of Paraffin/Nanoclay Composite Phase Change Materials Incorporated in Building Materials for Thermal Energy Storage, *International Journal of Energy and Power Engineering* 2017, 11, 696-701.
7. M. Ahrari, R. Khajavi, M. K. Dolatabadi, T. Toliyat, A. Rashidi, A review on application of phase change materials in textiles finishing", *International Journal of Materials and Metallurgical Engineering* 2017, 11, 400-405.
8. M. Khosrojerdi, S.M. Mortazavi, Impregnation of a porous material with a PCM on a cotton fabric and the effect of vacuum on thermo-regulating textiles, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 114, 1111-1119.
9. M. K. Sharma, D. Buddhi, Performance studies of refrigerated van having PCM for generating off site refrigeration effect, *Journal of Pure and Applied Science and Technology* 2013, 3, 1-12.
10. E. Orò, L. Mirò, M. Farid, L. Cabeza, Improving thermal performance of freezers using phase change materials, *International Journal of Refrigeration* 2012, 35, 984-991.

11. S. Borhani, M. Hosseini, R. Pakrouh, A. Ranjbar, A. Nourian, Performance Enhancement of a Thermoelectric Harvester with a PCM/Metal Foam Composite", *Renewable Energy* 2021, 168 1122-1140.
12. S.F. Li, Z.H. Liu, X.J. Wang, A comprehensive review on positive cold energy storage technologies and applications in air conditioning with phase change materials, *Applied Energy* 2019, 255, 113667.
13. R. Pakrouh, M. Hosseini, A. Ranjbar, R. Bahrampoury, A numerical method for PCM-based pin fin heat sinks optimization, *Energy Conversion and Management* 2015, 103, 542-552.
14. Q. Ren, P. Guo, J. Zhu, Thermal management of electronic devices using pin-fin based cascade microencapsulated PCM/expanded graphite composite, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2020, 149, 119199.
15. A. Mills, S. Al-Hallaj, Simulation of passive thermal management system for lithium-ion battery packs, *Journal of power sources* 2005, 141, 307-315.
16. A. Ananno, M. H. Masud, P. Dabnichki, A. Ahmed, Design and numerical analysis of a hybrid geothermal PCM flat plate solar collector dryer for developing countries", *Solar Energy* 2020, 196, 270-286.
17. M. Eisapour, A. H. Eisapour, M. Hosseini, P. Talebizadehsardari, Exergy and energy analysis of wavy tubes photovoltaic-thermal systems using microencapsulated PCM nano-slurry coolant fluid, *Applied Energy* 2020, 266, 114849.
18. J. Jagemont, N. Omar, P. Van den Bossche, J. Mierlo, Phase-change materials (PCM) for automotive applications: A review", *Applied Thermal Engineering* 2018, 132, 308-320.
19. L. Ianniciello, P. H. Biwolé, P. Achard, Electric vehicles batteries thermal management systems employing phase change materials, *Journal of power sources* 2018, 378, 383-403.
20. S. Al Hallaj, J. Selman, A novel thermal management system for electric vehicle batteries using phase-change material, *Journal of the Electrochemical Society* 2000, 147, 3231.
21. C.-V. Hémerly, F. Pra, J.-F. Robin, P. Marty, Experimental performances of a battery thermal management system using a phase change material, *Journal of Power Sources* 2014, 270, 349-358.
22. M. Esapour, A. Hamzehnezhad, A. A. R. Darzi, M. Jourabian, Melting and solidification of PCM embedded in porous metal foam in horizontal multi-tube heat storage system", *Energy conversion and management* 2018, 171, 398-410.
23. M. M. El Idi, M. Karkri, Heating and cooling conditions effects on the kinetic of phase change of PCM embedded in metal foam", *Case Studies in Thermal Engineering* 2020, 21, 100716.
24. P. H. Biwole, D. Groulx, F. Souayfane, T. Chiu, Influence of fin size and distribution on solid-liquid phase change in a rectangular enclosure", *International Journal of Thermal Sciences* 2018, 124, 433-446.
25. A. Al-Abidi, S. Mat, K. Sopian, M. Sulaiman, A. T. Mohammad, Numerical study of PCM solidification in a triplex tube heat exchanger with internal and external fins, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2013, 61, 684-695.
26. A. Ji, Z. Qin, Z. Low, S. Dubey, F. H. Choo, F. Duan, Non-uniform heat transfer suppression to enhance PCM melting by angled fins", *Applied Thermal Engineering* 2018, 129, 269-279.
27. M. Arici, E. Tutuncu, M. Kan, H. Karabay, Melting of nanoparticle-enhanced paraffin wax in a rectangular enclosure with partially active walls", *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2017, 104, 7-17.
28. L. Colla, L. Fedele, S. Mancin, L. Danza, O. Manca, Nano-PCMs for enhanced energy storage and passive cooling applications", *Applied Thermal Engineering* 2017, 110, 584-589.
29. J. Krishna, P. Kishore, A. B. Solomon, Heat pipe with nano enhanced-PCM for electronic cooling application, *Experimental Thermal and Fluid Science* 2017, 81, 84-92.
30. A.V. Arasu, A. S. Mujumdar, Numerical study on melting of paraffin wax with Al₂O₃ in a square enclosure", *International Communications in Heat and Mass Transfer* 2012, 39, 8-16.

31. A. R. Darzi, M. Jourabian, M. Farhadi, Melting and solidification of PCM enhanced by radial conductive fins and nanoparticles in cylindrical annulus", *Energy conversion and management* 2016, 118, 253-263.
32. L. F. Cabeza, H. Mehling, S. Hiebler, F. Ziegler, Heat transfer enhancement in water when used as PCM in thermal energy storage, *Applied Thermal Engineering* 2002, 22, 1141-1151.
33. F. Samimi, A. Babapoor, M. Azizi, G. Karimi, Thermal management analysis of a Li-ion battery cell using phase change material loaded with carbon fibers", *Energy* 2016, 96, 355-371.
34. L. Fan, J. M. Khodadadi, Thermal conductivity enhancement of phase change materials for thermal energy storage: a review, *Renewable and sustainable energy reviews* 2011, 15, 24-46.
35. G. Righetti, L. Doretto, C. Zilio, G. A. Longo, S. Mancin, Experimental investigation of phase change of medium/high temperature paraffin wax embedded in 3D periodic structure", *International Journal of Thermofluids* 2020, 5, 100035.
36. G. Righetti, G. Savio, R. Meneghello, L. Doretto, S. Mancin, Experimental study of phase change material (PCM) embedded in 3D periodic structures realized via additive manufacturing", *International Journal of Thermal Sciences* 2020, 153, 106376.
37. H. M. Ali, M. M. Janjua, U. Sajjad, W.-M. Yan, et al., A critical review on heat transfer augmentation of phase change materials embedded with porous materials/foams, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2019, 135, 649-673.
38. A. Alhusseny, N. Al-Zurfi, A. Nasser, A. Al-Fatlawi, M. Aljanabi, Impact of using a PCM-metal foam composite on charging/discharging process of bundled-tube LHTES units, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2020, 150, 119320.
39. A. Ghahremannezhad, H. Xu, M. R. Salimpour, P. Wang, K. Vafai, Thermal performance analysis of phase change materials (PCMs) embedded in gradient porous metal foams, *Applied Thermal Engineering* 2020, 179, 115731.
40. J. M. Mahdi, E. C. Nsofor, Multiple-segment metal foam application in the shell-and-tube PCM thermal energy storage system, *Journal of Energy Storage* 2018, 20, 529-541.
41. H. M. Rehman T., Experimental study on the thermal behavior of RT-35HC paraffin within copper and Iron-Nickel open cell foams: energy storage for thermal management of electronics", *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2020, 146, 118852.
42. A.P. Zhang, Z. Meng, H. Zhu, Y. Wang, S. Peng, Melting heat transfer characteristics of a composite phase change material fabricated by paraffin and metal foam, *Applied Energy* 2017, 185, 1971-1983.
43. A. Bhattacharya, V. V. Calmide, R. L. Mahajan, Thermophysical properties of high porosity metal foams, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2002, 45, 1017-1031.
44. G. Righetti, R. Lazzarin, M. Noro, S. Mancin, Phase change materials embedded in porous matrices for hybrid thermal energy storages: Experimental results and modeling, *International Journal of Refrigeration* 2019, 106, 266-277.
45. A.V.S. Dinesh, A. Bhattacharya, Comparison of energy absorption characteristics of PCM-metal foam systems with different pore size distributions", *Journal of Energy Storage* 2020, 28, 101190.

5 Abbreviazioni ed acronimi

LTESS = Accumulo termico latente (Latent Thermal Energy Storage System)

PCM = Materiali a cambiamento di fase (Phase Change Materials)

TESS = Accumulo termico (Thermal Energy Storage Systems)