



# Studio di un sistema di accumulo termocline ibrido utilizzando materiali potenziati con nanoparticelle

Daniele Nicolini, Adio Miliozzi

STUDIO DI UN SISTEMA DI ACCUMULO TERMOCLINO IBRIDO UTILIZZANTE  
MATERIALI POTENZIATI CON NANOPARTICELLE

Daniele Nicolini, Adio Miliozzi (ENEA)

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.9 Solare termodinamico

Work package: WP1 Sviluppo e caratterizzazione di fluidi termici avanzati per CSP

Linea di attività: LA 1.16 - Caratterizzazione dello scambio termico in materiali potenziati con nanoparticelle e studio di applicazione in un sistema di accumulo termoclineo

Responsabile del Progetto: Alberto GIACONIA - ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 SISTEMA DI ACCUMULO TERMICO.....	6
2.1 SISTEMA DI ACCUMULO TERMICO A TERMOCLINO .....	6
2.1.1 <i>Geometria</i> .....	6
2.1.2 <i>Materiale di accumulo termico</i> .....	7
2.1.3 <i>Condizioni operative</i> .....	8
2.2 SISTEMA DI ACCUMULO TERMICO A TERMOCLINO CON AGGIUNTA DI PCM NANO CARICATO.....	8
3 MODELLO CFD SISTEMA DI ACCUMULO TERMICO A TERMOCLINO .....	10
3.1 MODELLO GEOMETRICO E CONDIZIONI AL CONTORNO.....	10
3.2 MODELLO DI COMPORTAMENTO DEL MATERIALE DI ACCUMULO TERMICO.....	11
3.3 CONDIZIONI INIZIALI.....	12
3.4 CONDIZIONI DI CARICO .....	12
3.5 IL MESH.....	12
3.6 CALCOLI E RISULTATI .....	14
4 MODELLO CFD SISTEMA DI ACCUMULO TERMICO A TERMOCLINO CON L'AGGIUNTA DI NEPCM .....	15
4.1 MODELLO GEOMETRICO E CONDIZIONI AL CONTORNO.....	15
4.2 MODELLI DI COMPORTAMENTO DEI MATERIALI DI ACCUMULO TERMICO .....	16
4.3 CONDIZIONI INIZIALI.....	17
4.4 CONDIZIONI DI CARICO .....	18
4.5 IL MESH.....	18
4.6 CALCOLI E RISULTATI .....	18
5 CONFRONTO RISULTATI E CONCLUSIONI.....	20
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	23
ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI .....	23

## Sommario

Il lavoro descritto in questo documento si inquadra nell'ambito della Linea di Attività LA1.16 del PAR 2021 del pacchetto di lavoro WP1 "Sviluppo e caratterizzazione di fluidi termici avanzati per CSP" relativo al Tema di Ricerca 1.9 "Solare termodinamico" del Piano Triennale per la Ricerca di Sistema Elettrico 2019-2021. Obiettivo di questa linea di attività è quello di analizzare l'efficienza dello scambio termico in nuovi materiali, da utilizzare come HTF (Heat Transfer Fluid) o HSM (Heat Storage Material), potenziati con nanoparticelle (NP), realizzando sia Nano Fluidi (NF) che Nano Enhanced Phase Change Material (NEPCM).

A tal fine, in una precedente fase di studio, uno scambiatore di calore, al cui interno un materiale nano-caricato è confinato in tre capsule, è stato caratterizzato attraverso prove di riscaldamento e raffreddamento eseguite utilizzando l'impianto sperimentale ATES, presente presso ENEA Casaccia. Nelle capsule è stato inserito un nuovo NEPCM, sintetizzato e caratterizzati dall'Università di Perugia, costituito dal Sale Solare (SS),  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  (60:40wt%), in cui sono state disperse l'1% in peso di una struttura metallorganica (MOF), denominate CATAS (Tereftalato di Calcio deidrato).

A partire dalle proprietà della formulazione SS\_CATAS sintetizzata e dai risultati della caratterizzazione termica sperimentale effettuata, si è, quindi, analizzata, attraverso la metodologia CFD (Computational Fluid Dynamics), una loro possibile applicazione ad un sistema di accumulo termocline ibrido, basato sia sul calore sensibile che latente, al fine di incrementarne la compattezza (aumento della densità di energia accumulata), la stabilità del livello termico in fase di scarica e l'efficienza termica. Tale studio consentirà di verificarne l'applicabilità in impianti solari a concentrazione (CSP/CST).

I risultati ottenuti mostrano chiaramente come la presenza dei NEPCM, rispetto al caso in cui non siano presenti, alteri sensibilmente la storia termica della temperatura in uscita del fluido termovettore durante la fase di scarico del sistema. Infatti, il campo termico, nel momento in cui il termocline inizia a transitare nella zona dove sono presenti i NEPCM, rallenta la sua salita a causa del loro cambio di fase liquido/solido, trattenendo il termocline all'interno della zona dei NEPCM. Una ulteriore importante indicazione è la necessità di una corretta scelta del materiale a cambiamento di fase da utilizzare al fine di ottenere l'ottimizzazione della temperatura di uscita del sistema di accumulo termico, una tra le più stringenti richieste dell'utilizzatore finale del calore accumulato.

Proprio l'ottimizzazione, finalizzata all'incremento delle prestazioni di un LHTES (Latent Heat Thermal Energy Storage) termocline, dei parametri quali la quantità ed il numero (tipo) di NEPCM da utilizzare può costituire un utile obiettivo per un futuro proseguimento del presente lavoro.

## 1 Introduzione

Il lavoro descritto in questo documento si inquadra nell'ambito della Linea di Attività LA1.16 del PAR 2021 del pacchetto di lavoro WP1 "Sviluppo e caratterizzazione di fluidi termici avanzati per CSP" relativo al Tema di Ricerca 1.9 "Solare termodinamico" del Piano Triennale per la Ricerca di Sistema Elettrico 2019-2021.

Obiettivo di questa linea di attività è quello di analizzare l'efficienza dello scambio termico in nuovi materiali, da utilizzare come HTF (Heat Transfer Fluid) o HSM (Heat Storage Material), potenziati con nanoparticelle (NP), realizzando sia Nano Fluidi (NF) che Nano Enhanced Phase Change Material (NEPCM). A tal fine, in una precedente fase di studio [1], uno scambiatore di calore, al cui interno un materiale nano-caricato è confinato in tre capsule, è stato caratterizzato attraverso prove di riscaldamento e raffreddamento eseguite utilizzando l'impianto sperimentale ATES, presente presso ENEA Casaccia ed opportunamente modificato nell'ambito della linea LA1.15.

Nelle capsule è stato inserito un nuovo NEPCM, sintetizzato e caratterizzati dall'Università di Perugia [2], costituito dal Sale Solare (SS),  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  (60:40wt%), in cui sono state disperse l'1% in peso di una struttura metallorganica (MOF), denominate CATAS (Tereftalato di Calcio deidrato). Detti materiali sono stati sintetizzati attraverso un metodo innovativo a minor costo e basso impatto energetico/ambientale, ovvero per Liquid-Assisted Compounding (LAC) associata ad essiccazione in depressione (VD).

A partire dalle proprietà della formulazione SS\_CATAS sintetizzata e dai risultati della caratterizzazione termica sperimentale effettuata, si è, quindi, analizzata, attraverso la metodologia CFD (Computational Fluid Dynamics), una loro possibile applicazione ad un sistema di accumulo termocline ibrido, basato sia sul calore sensibile che latente, al fine di incrementarne la compattezza (aumento della densità di energia accumulata), la stabilità del livello termico in fase di scarica e l'efficienza termica.

Tale studio consentirà di verificarne l'applicabilità in impianti solari a concentrazione (CSP/CST).

## 2 Sistema di accumulo termico

### 2.1 Sistema di accumulo termico a termoclino

#### 2.1.1 Geometria

Il sistema di accumulo termico (TES - Thermal Energy Storage) a termoclino preso in considerazione nel presente lavoro è quello studiato e realizzato presso il Centro Ricerche ENEA della Casaccia nel progetto Europeo ORC-PLUS Organic Rankine Cycle – Prototype Link to Unit Storage [3].

La geometria, come mostrato in Figura 1, è costituita da un serbatoio cilindrico, contenente il materiale di accumulo termico (HSM – Heat Storage Medium), all'interno del quale è presente lo scambiatore di calore olio/HSM. In Figura 2 è mostrata una sezione passante per l'asse di simmetria del serbatoio stesso.

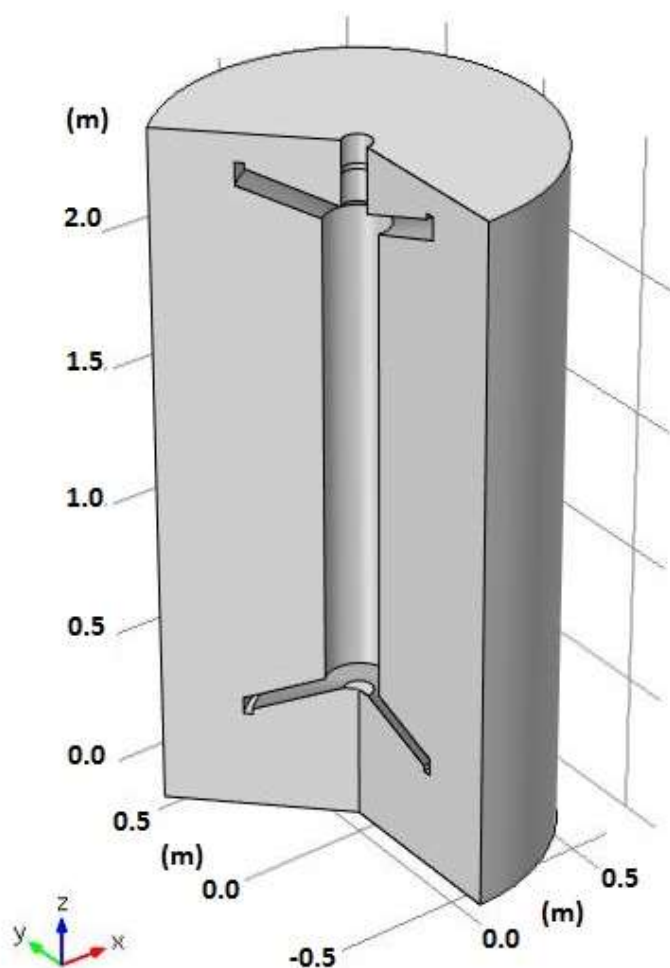
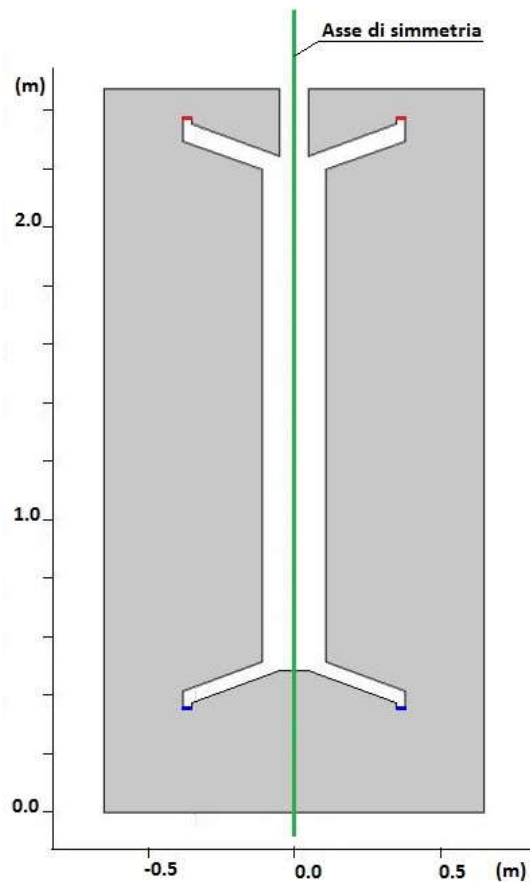


Figura 1- Geometria sistema di accumulo termico a termoclino



**Figura 2- Sezione passante per l'asse di simmetria del sistema di accumulo termico a termoclino**

Nella fase di scarica del sistema, quella considerata in questo lavoro, il materiale di accumulo termico esce dal serbatoio ed entra nello scambiatore attraverso la superficie anulare superiore dello scambiatore stesso, indicata in rosso in Figura 2, e fuoriesce dallo scambiatore e rientra nel serbatoio, dopo aver ceduto energia termica all'olio, dalla superficie anulare inferiore dello scambiatore, indicata in blu in Figura 2.

In Tabella 1 sono riportate le principali dimensioni geometriche del sistema di accumulo termico considerato nel presente lavoro.

**Tabella 1 – Principali dimensioni geometriche sistema di accumulo**

Diametro serbatoio	(m)	1.3
Altezza HSM nel serbatoio	(m)	2.475
Diametro tubo scambiatore olio/HSM	(m)	0.219
Altezza scambiatore olio/HSM	(m)	0.202
Area anulare superiore scambiatore olio/HSM (Uscita)	(m <sup>2</sup> )	0.0688
Area anulare inferiore scambiatore olio/HSM (Ingresso)	(m <sup>2</sup> )	0.0688
Volume HSM	(m <sup>3</sup> )	3.1641

### 2.1.2 Materiale di accumulo termico

Il serbatoio visto nel paragrafo precedente è riempito con una materiale di accumulo termico (HSM) in fase liquida, nel quale si realizza il termoclino. Il materiale di accumulo termico utilizzato è una miscela ternaria costituita dal 15% in peso di nitrati di sodio ( $\text{NaNO}_3$ ), dal 43% in peso di nitrati di potassio ( $\text{KNO}_3$ ) e dal 42%

in peso di nitrati di calcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ). Questa miscela è commercializzata con il nome di Hitec XL. Questa miscela ternaria di sali è la stessa caratterizzata ed utilizzata nel già citato progetto Europeo ORC-PLUS [3].

Nel presente lavoro le caratteristiche fisiche della miscela di sali ternaria sono state considerate costanti per l'intervallo di temperatura operativo in esame (190-285 °C), e pari ai valori corrispondenti alla temperatura media ( $T_{\text{media}} = 237.5$  °C). In Tabella 2 sono riportate le caratteristiche fisiche considerate.

**Tabella 2 – Caratteristiche fisiche del materiale di accumulo monofase ( $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - 15/43/42$  %wt)**

Densità	( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	1818
Calore specifico	( $\text{J}/(\text{kg } ^\circ\text{C})$ )	1584
Conducibilità	( $\text{W}/(\text{m}^2 \text{ } ^\circ\text{C})$ )	0.519
Viscosità dinamica	(Pa s)	0.012964
Coefficiente di dilatazione termica	( $1/^\circ\text{C}$ )	0.000455

### 2.1.3 Condizioni operative

In questo lavoro si analizza la sola fase di scarica del sistema di accumulo termico, questa è la fase di interesse dal punto di vista di un possibile utilizzatore dell'energia accumulata dal sistema. In Tabella 3 sono riportate le condizioni operative del sistema di accumulo termico.

**Tabella 3 – Condizioni operative sistema di accumulo termico**

Temperatura massima operativa (Tmax)	(°C)	285
Temperatura minima operativa (Tmin)	(°C)	190
Portata ingresso/uscita sali ternari	(kg/s)	0.2793
Velocità ingresso/uscita sali ternari	(m/s)	0.002233

La quantità di sali ternari contenuta all'interno del sistema di accumulo risulta di circa 5752 kg. In queste condizioni l'energia massima accumulata dal sistema risulta pari a 240.45 kWh.

## 2.2 Sistema di accumulo termico a termoclino con aggiunta di PCM nano caricato

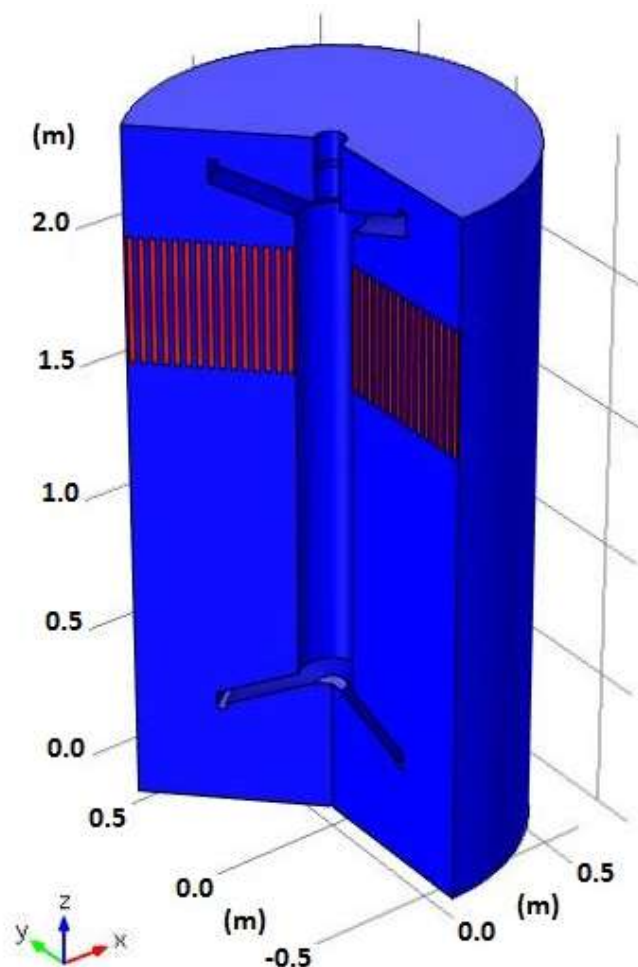
Nel presente lavoro si ipotizza l'inserimento all'interno del serbatoio, visto nel paragrafo precedente, di un materiale a cambiamento di fase (PCM – Phase Change Material) con l'aggiunta di nano cariche.

Il materiale a cambiamento di fase considerato è una miscela binaria di sali costituita dal 60% in peso di nitrati di sodio ( $\text{NaNO}_3$ ) e dal 40% in peso di nitrati di potassio ( $\text{KNO}_3$ ), nota come sali solari, alla quale è stato aggiunto l'1% in peso di nano cariche a struttura metallorganica, in particolare il Tereftalato di calcio deidrato (CATAS) [2]. I materiali a cambiamento di fase (PCM) con l'aggiunta di nano cariche sono comunemente indicati come NEPCM (Nano Enhanced PCM). Le caratteristiche fisiche di questo NEPCM sono riportate in Tabella 4. Anche in questo caso le proprietà sono considerate costanti nell'intervallo operativo in esame.

**Tabella 4 – Caratteristiche fisiche del NEPCM**

Densità	( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	1947
Calore specifico fase solida	( $\text{J}/(\text{kg } ^\circ\text{C})$ )	2497
Calore specifico fase liquida	( $\text{J}/(\text{kg } ^\circ\text{C})$ )	2888
Conducibilità	( $\text{W}/(\text{m}^2 \text{ } ^\circ\text{C})$ )	0.742
Calore latente	(J/kg)	104600
Temperatura inizio fusione	(°C)	219.88
Temperatura fine fusione	(°C)	232.01

Si considera l'inserimento di una quantità di NEPCM pari a circa il 10% in volume dei sali ternari, che corrisponde alla quantità in peso di NEPCM pari a circa il 10.7% dei sali ternari. In queste condizioni, all'interno del sistema di accumulo termico sono presenti 2.8766 m<sup>3</sup> di sali ternari, pari a 5230 kg, e 0.2875 m<sup>3</sup> di NEPCM, pari a 560 kg. I NEPCM, contenuti all'interno di opportuni contenitori, sono inseriti nel serbatoio in modo tale da formare una griglia che viene lambita dai sali ternari durante il loro movimento. Si considera una struttura con porosità pari al 50%. Nella fase di scarica del sistema di accumulo termico i sali ternari entrano nella parte inferiore del serbatoio e fuoriescono nella parte superiore. Poiché dal punto di vista del possibile utilizzatore dell'energia accumulata dal TES risulta molto importante la stabilizzazione della temperatura di uscita dei sali ternari, e la caratteristica dei materiali a cambiamento di fase è quella di avere il cambiamento di fase a temperatura quasi costante, i NEPCM sono inseriti nella parte superiore del serbatoio in prossimità dell'uscita dei sali ternari. Dal punto di vista geometrico, si inseriscono nel serbatoio una serie di 15 anelli con sezione rettangolare allungata, di base 18 mm ed altezza 446 mm, coassiali con l'asse di simmetria e distanziati tra loro di 18 mm. Questi anelli sono inseriti in corrispondenza del terzo superiore del tubo dello scambiatore olio/sali ternari. In Figura 3 è riportata la geometria del sistema di accumulo a termoclino con l'inserimento dei NEPCM. Le condizioni operative rimangono le stesse del caso senza NEPCM (Tabella 3). In queste condizioni l'energia massima accumulata dal sistema risulta pari a 275.34 kWh, con un incremento rispetto al caso senza NEPCM del 14.5%.



**Figura 3- Geometria sistema di accumulo termico a termoclino con l'inserimento dei NEPCM**

### 3 Modello CFD sistema di accumulo termico a termoclino

#### 3.1 Modello geometrico e condizioni al contorno

Il sistema presenta una chiara simmetria assiale, quindi per la simulazione CFD è stato realizzato un modello 2D assial-simmetrico.

In Figura 4 è riportata la geometria del modello CFD del sistema di accumulo termico a termoclino, mentre in Figura 5 sono riportate le condizioni al contorno applicate al modello.



Figura 4- Geometria modello CFD sistema di accumulo termico a termoclino

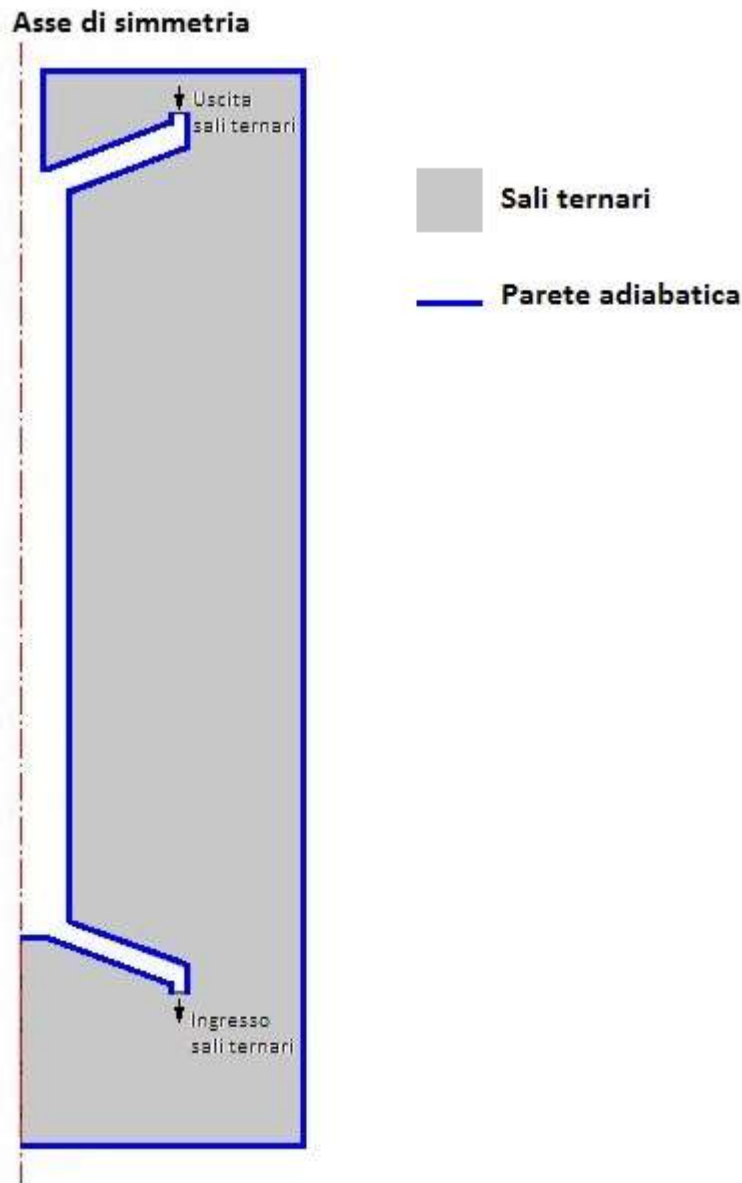


Figura 5- Condizioni al contorno modello sistema di accumulo termico a termocline

Nei modelli CFD le pareti esterne del serbatoio si considerano adiabatiche, quindi le perdite di calore verso l'esterno sono nulle. Anche le pareti dello scambiatore interno al serbatoio si considerano adiabatiche, questo corrisponde a pareti dello scambiatore perfettamente isolate.

### 3.2 Modello di comportamento del materiale di accumulo termico

La miscela di sali ternari è stata modellizzata come un fluido a densità costante e le forze di galleggiamento sono state considerate attraverso l'inserimento di una forza di volume definita nel seguente modo:

$$F_{b,r} = 0 \quad \text{componente radiale;}$$

$$F_{b,z} = \rho g \alpha (T - T_0) \quad \text{componente verticale.}$$

Dove  $\rho$  è la densità,  $g$  è l'accelerazione di gravità e  $\alpha$  è il coefficiente di dilatazione termica alla temperatura di riferimento  $T_0$ .

Il fluido si muove all'interno del serbatoio a velocità molto basse, come si vedrà più avanti, e quindi il flusso risulta di tipo laminare.

### 3.3 Condizioni iniziali

Nel presente lavoro si considera la fase di scarica del sistema di accumulo termico.

Nelle simulazioni la temperatura iniziale dei sali ternari all'interno del serbatoio si considera costante e pari alla temperatura massima operativa,  $T=285^{\circ}\text{C}$ . Questo corrisponde alla condizione di sistema di accumulo termico completamente carico.

I sali ternari si considerano inizialmente in condizione di quiete, quindi il campo di velocità all'interno del serbatoio è nullo.

La condizione iniziale di pressione corrisponde alla condizione di pressione idrostatica con valore di pressione relativa nullo posto al livello superiore dei sali ternari.

### 3.4 Condizioni di carico

Nella sezione di ingresso dei sali ternari nel serbatoio, superficie blu di Figura 2, è stata posta una condizione fluidodinamica di velocità media imposta. La velocità di ingresso viene mantenuta ad un valore nullo per i primi 60 s per poi crescere linearmente per altri 60 s fino a raggiungere la velocità finale  $u=0.002233$  m/s, che corrisponde ad una portata in massa pari a 0.2793 kg/s. Successivamente questa velocità viene mantenuta costante fino al tempo  $t=10.0$  h.

L'andamento descritto è riportato nella Tabella 5.

**Tabella 5 – Andamento della velocità di ingresso dei sali ternari**

Tempo (s)	Velocità (m/s)
0	0
60	0
120	0.002233
36000	0.002233

Nella sezione di ingresso dei sali ternari nel serbatoio è stata posta una condizione termodinamica di temperatura imposta costante pari alla temperatura operativa minima,  $T=190^{\circ}\text{C}$ .

Nella sezione di uscita dei sali ternari dal serbatoio, superficie rossa di Figura 2, è stata posta una condizione di pressione relativa imposta. Questa pressione è stata considerata costante e pari alla pressione idrostatica corrispondente alla quota della superficie di uscita.

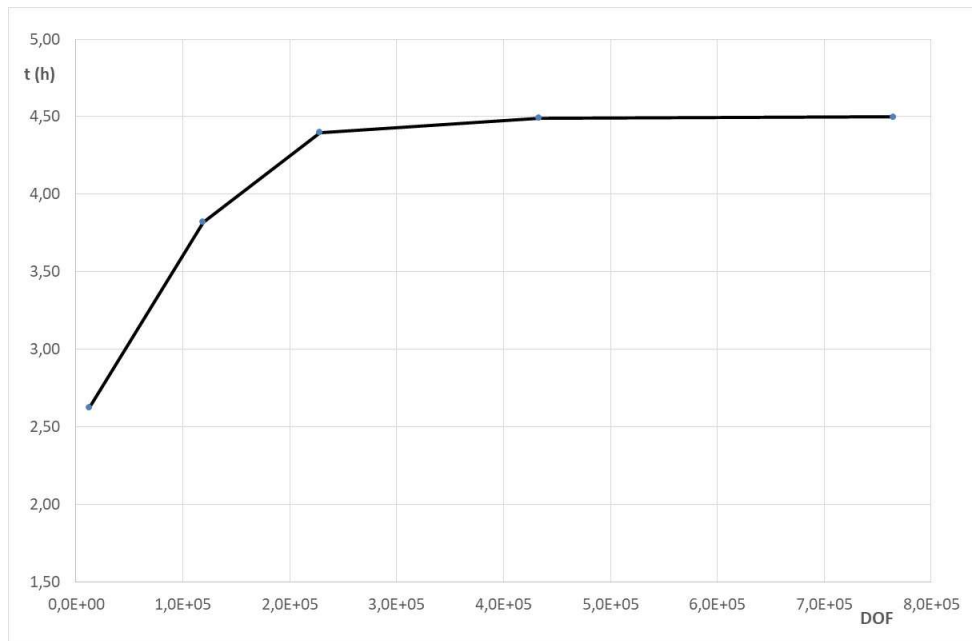
### 3.5 Il mesh

La qualità dei risultati delle simulazioni CFD dipende fortemente dalla corretta scelta della discretizzazione spaziale, cioè del mesh. Diminuendo la dimensione degli elementi, cioè aumentando la discretizzazione spaziale e quindi il numero dei gradi di libertà (DoF – Degrees of Freedom), il modello CFD fornisce una soluzione sempre più precisa. Per contro all'aumentare del numero di DoF aumentano anche le risorse computazionali necessarie per la simulazione (potenza e tempo di calcolo).

Per questo motivo si è eseguito uno studio di sensibilità del modello al variare del mesh.

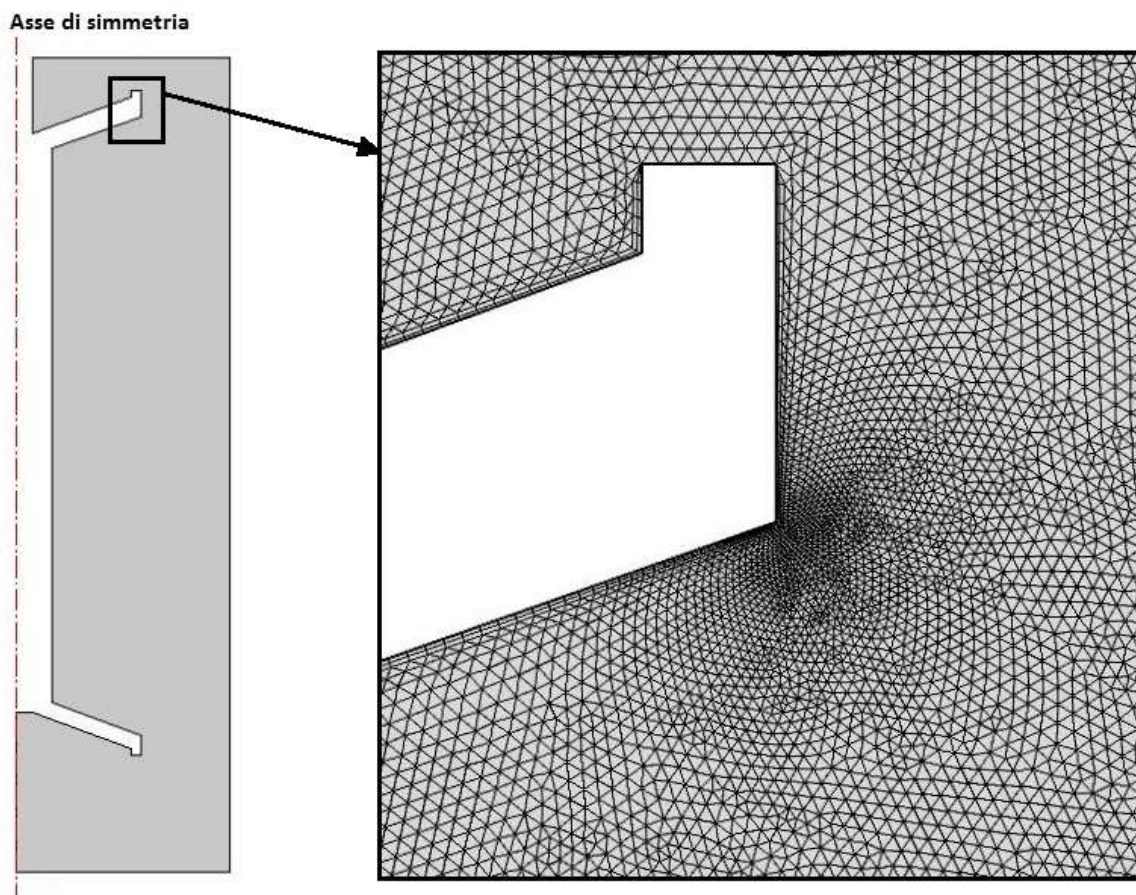
Sono stati realizzati cinque differenti mesh con numero di gradi di libertà via via crescenti, questi mesh sono quindi stati utilizzati per simulare la fase di scarica del sistema di accumulo termico ed i relativi risultati sono stati confrontati tra loro. Tra le variabili di interesse è stata considerata come variabile di confronto il tempo necessario al raggiungimento per la temperatura media di uscita (Tout) del valore di  $275^{\circ}\text{C}$ .

In Figura 6 è mostrata l'evoluzione del tempo necessario al raggiungimento di  $T_{out} = 275^{\circ}\text{C}$ , in funzione del numero di gradi di libertà, DoF. Dall'analisi dei risultati si vede che il quarto mesh (quarto punto da sinistra nella figura) può essere considerato accettabile, tra il quarto ed il quinto mesh c'è una variazione di Tout di circa lo 0.2%.



**Figura 6- Andamento del tempo necessario al raggiungimento di  $T_{out}=275^{\circ}\text{C}$  in funzione del numero di gradi di libertà (DoF)**

In Figura 7 è mostrato un particolare del mesh scelto. Questo mesh è costituito da 211235 elementi e presenta un numero di gradi di libertà pari a 432800.



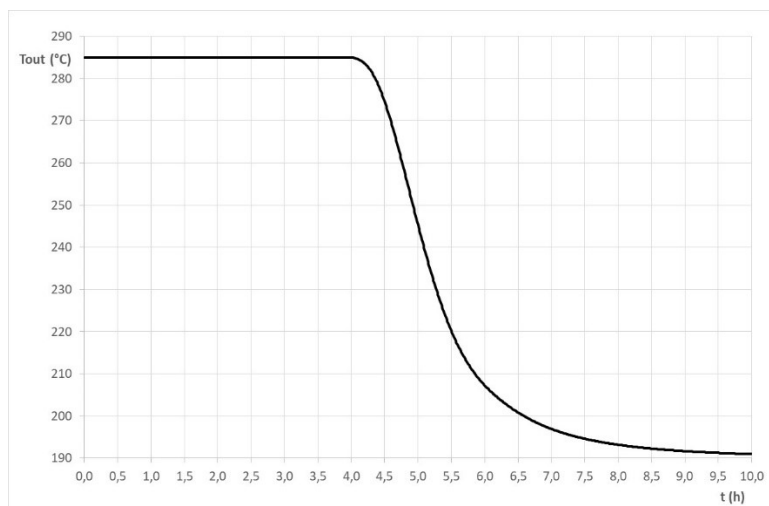
**Figura 7- Particolare del mesh per il modello CFD del TES a termoclino**

### 3.6 Calcoli e risultati

Le simulazioni CFD della fase di scarica del sistema di accumulo termico a termoclino sono state eseguite utilizzando il programma COMSOL Multiphysics®, versione 5.2, installato su una workstation HP, modello Z420, con processore Intel Xeon E5-1650 0 3.20 GHz, con 16 GB di RAM.

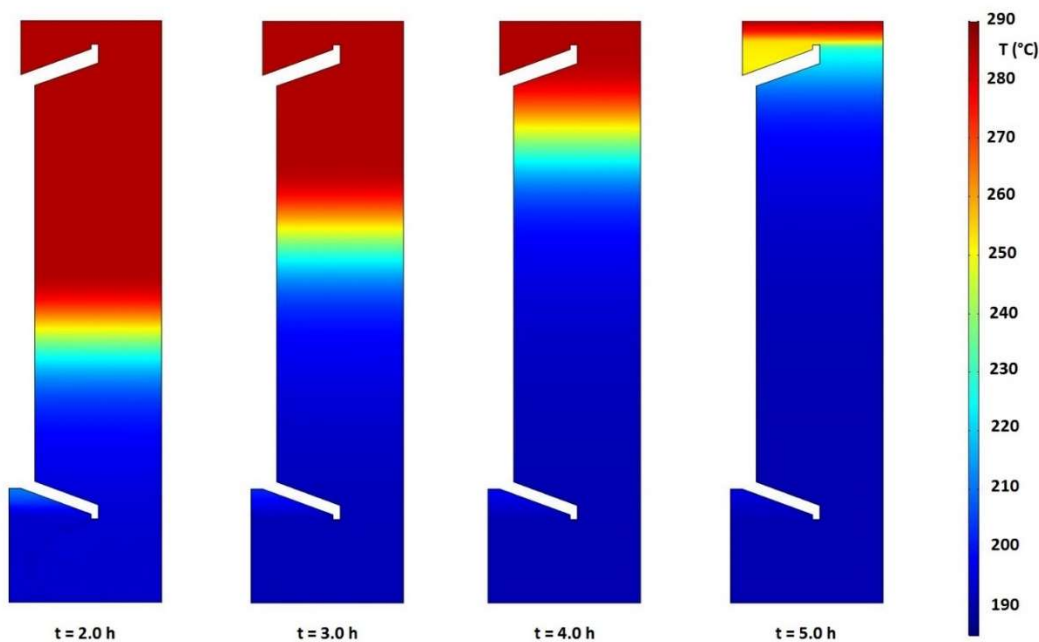
Il transitorio della simulazione della fase di scarica con il mesh ottimizzato, come descritto precedentemente, è stato completato in circa 60 ore, con l'utilizzo di circa 3.7 GB di memoria fisica.

Nella Figura 8 è mostrata l'evoluzione temporale della temperatura di uscita dal sistema di accumulo termico,  $T_{out}$ .



**Figura 8- Evoluzione temporale della temperatura di uscita ( $T_{out}$ ) dal sistema di accumulo termico a termoclino**

Nella Figura 9 sono riportate le distribuzioni di temperatura all'interno del serbatoio dopo 2 ore, dopo 3 ore, dopo 4 ore e dopo 5 ore dall'inizio della fase di scarica del sistema.



**Figura 9- Campo termico all'interno del sistema di accumulo termico a termoclino dopo 2 ore, dopo 3 ore, dopo 4 ore e dopo 5 ore dall'inizio della fase di scarica**

## 4 Modello CFD sistema di accumulo termico a termoclino con l'aggiunta di NEPCM

### 4.1 Modello geometrico e condizioni al contorno

Anche in questo caso il sistema presenta una chiara simmetria assiale, quindi anche per questa simulazione CFD è stato realizzato un modello 2D assial-simmetrico.

In Figura 10 è riportata la geometria del modello CFD del sistema di accumulo termico a termoclino con NEPCM, mentre in Figura 11 sono riportate le condizioni al contorno applicate al modello.



**Figura 10- Geometria modello CFD sistema di accumulo termico a termoclino con NEPCM**

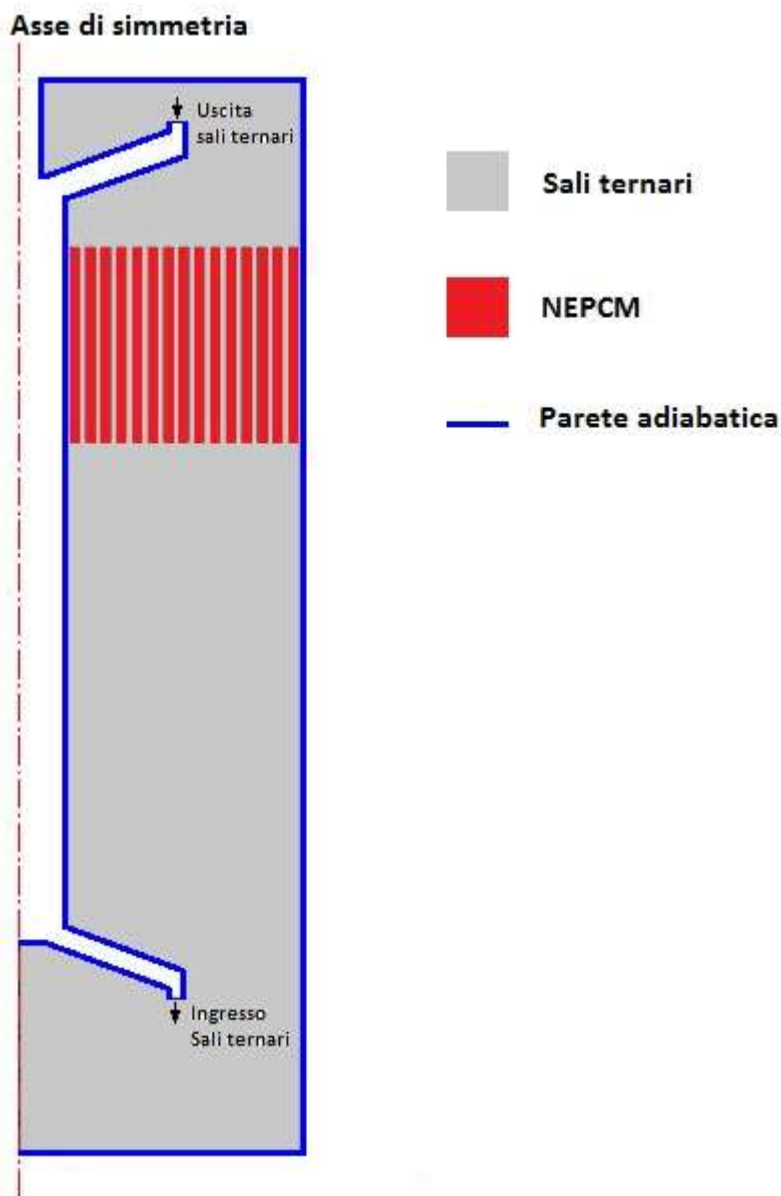


Figura 11- Condizioni al contorno modello sistema di accumulo termico a termoclino con NEPCM

Anche per questo modello CFD si considerano adiabatiche sia le pareti esterne del serbatoio, quindi le perdite di calore verso l'esterno sono nulle, sia le pareti dello scambiatore interno al serbatoio, questo corrisponde a pareti dello scambiatore perfettamente isolate.

#### 4.2 Modelli di comportamento dei materiali di accumulo termico

Nel presente lavoro si simula la sola fase di scarica del sistema di accumulo termico, in questa fase gli effetti dei moti convettivi che si instaurano nel NEPCM in fase liquida sono poco influenti, come si può ben vedere in un precedente lavoro svolto nell'annualità 2019 del presente PTR [4] e presentato al Convegno internazionale ENERSTOCK2021 [5]. Per questo motivo, e viste anche le ridotte dimensioni dello spessore degli anelli a sezione rettangolare allungata che contengono il NEPCM, si è deciso di trascurare i moti fluidodinamici interni al fluido stesso e considerare il NEPCM come un materiale solido.

La condizione termodinamica legata all'assorbimento e al rilascio del calore latente di fusione è stata simulata attraverso l'inserimento di una capacità termica modificata,  $C_p(T)$ , definita nel seguente modo [6]:

$$C_p(T) = C_{p,s} + \beta(T) \cdot (C_{p,l} - C_{p,s}) + L_{fus} \cdot D(T)$$

Dove  $C_{p,s}$  è la capacità termica del NEPCM in fase solida,  $C_{p,l}$  è la capacità termica del NEPCM in fase liquida, considerate nel presente lavoro entrambe costanti, e  $L_{fus}$  è il calore latente di fusione del NEPCM.

Il parametro  $\beta(T)$  rappresenta la frazione di liquido, definito nel seguente modo:

$$\begin{aligned} \beta &= 0 & T &\leq T_{sol} \\ \beta &= (T - T_{sol}) / (T_{liq} - T_{sol}) & T_{sol} < T < T_{liq} \\ \beta &= 1 & T &\geq T_{liq} \end{aligned}$$

Dove  $T_{sol}$  è la temperatura di inizio fusione e  $T_{liq}$  è la temperatura di fine fusione, temperatura alla quale il materiale ha completato la liquefazione.

Il parametro  $D(T)$  è una funzione Gaussiana centrata sulla temperatura media di fusione  $T_m = (T_{sol} + T_{liq})/2$ , e avente valore nullo ad eccezione dell'intervallo di temperatura compreso tra  $T_{liq}$  e  $T_{sol}$ . Questa funzione è definita nel seguente modo:

$$D(T) = \frac{e^{-\frac{(T-T_m)^2}{((T_{liq}-T_{sol})/4)^2}}}{\sqrt{\pi((T_{liq}-T_{sol})/4)^2}}$$

Per quanto riguarda la miscela di sali ternari, anche in questo caso, è stata modellizzata come un fluido a densità costante e le forze di galleggiamento sono state considerate attraverso l'inserimento di una forza di volume definita nel seguente modo:

$$\begin{aligned} F_{b,r} &= 0 & \text{componente radiale;} \\ F_{b,z} &= \rho g \alpha (T - T_0) & \text{componente verticale.} \end{aligned}$$

Dove  $\rho$  è la densità,  $g$  è l'accelerazione di gravità e  $\alpha$  è il coefficiente di dilatazione termica alla temperatura di riferimento  $T_0$ .

Il fluido, anche in questo caso, si muove all'interno del serbatoio a velocità molto basse e quindi il flusso risulta di tipo laminare.

### 4.3 Condizioni iniziali

Anche per questo modello si considera la sola fase di scarica del sistema di accumulo termico.

Nelle simulazioni sia la temperatura iniziale dei sali ternari all'interno del serbatoio, sia la temperatura dei NEPCM all'interno dei contenitori, si considerano costanti e pari alla temperatura massima operativa,  $T=285^\circ\text{C}$ . Questo corrisponde alla condizione di sistema di accumulo termico completamente carico.

Come nel caso precedente, i sali ternari si considerano inizialmente in condizione di quiete, quindi il campo di velocità all'interno del serbatoio è nullo, e la condizione iniziale di pressione corrisponde alla condizione di pressione idrostatica con valore di pressione relativa nullo posto al livello superiore dei sali ternari.

#### 4.4 Condizioni di carico

Le condizioni di carico sono le stesse del caso di accumulo termico a termoclino senza NEPCM, descritte nel precedente paragrafo 3.4 e riportate nella precedente Tabella 5.

Anche in questo caso nella sezione di ingresso dei sali ternari nel serbatoio è stata posta una condizione termodinamica di temperatura imposta costante pari alla temperatura operativa minima,  $T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Nella sezione di uscita dei sali ternari dal serbatoio, come nel caso precedente, è stata posta una condizione di pressione relativa imposta. Questa pressione è stata considerata costante e pari alla pressione idrostatica corrispondente alla quota della superficie di uscita.

#### 4.5 Il mesh

Considerando il lavoro di analisi di sensibilità al mesh fatto per il modello precedente, paragrafo 3.5, per la realizzazione del mesh di questo modello si è considerata una dimensione degli elementi simile a quella scelta per il modello senza NEPCM.

In Figura 12 è mostrato un particolare del mesh così realizzato. Questo mesh è costituito da 276614 elementi e presenta un numero di gradi di libertà pari a 545306.

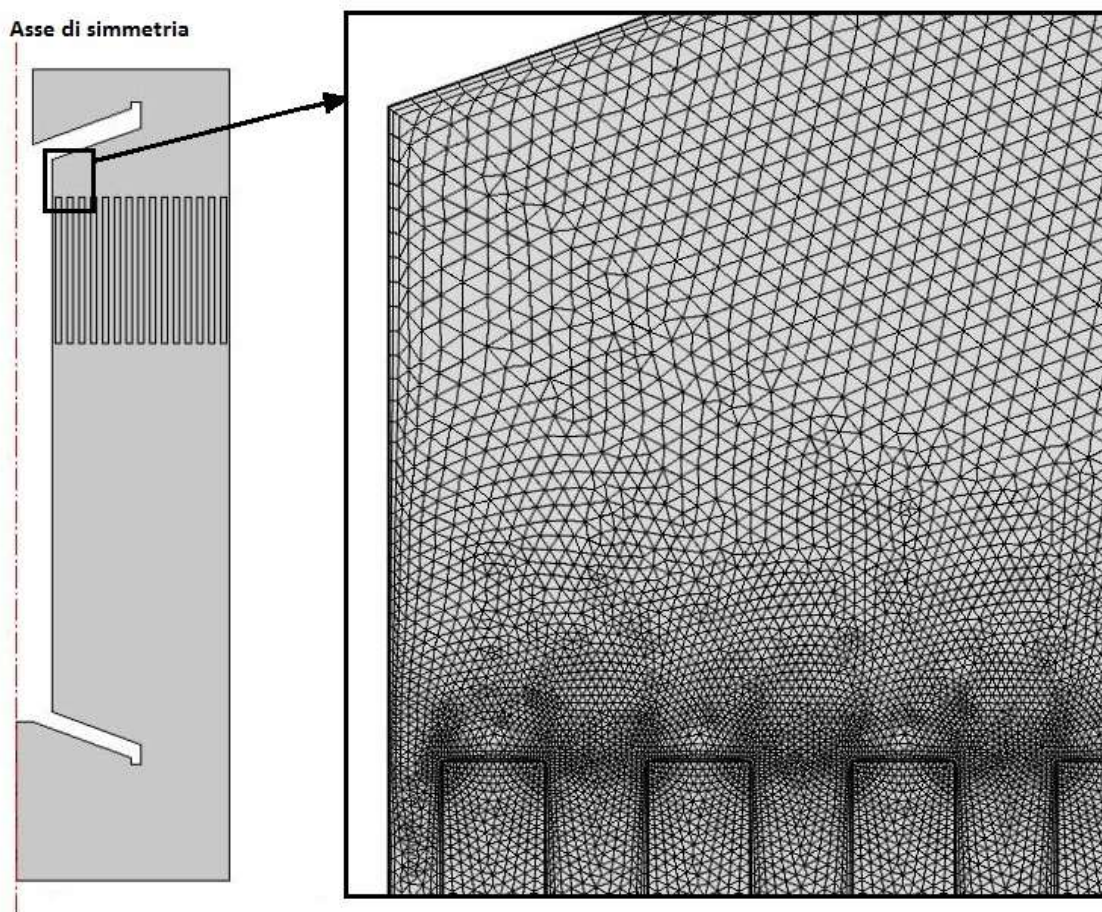


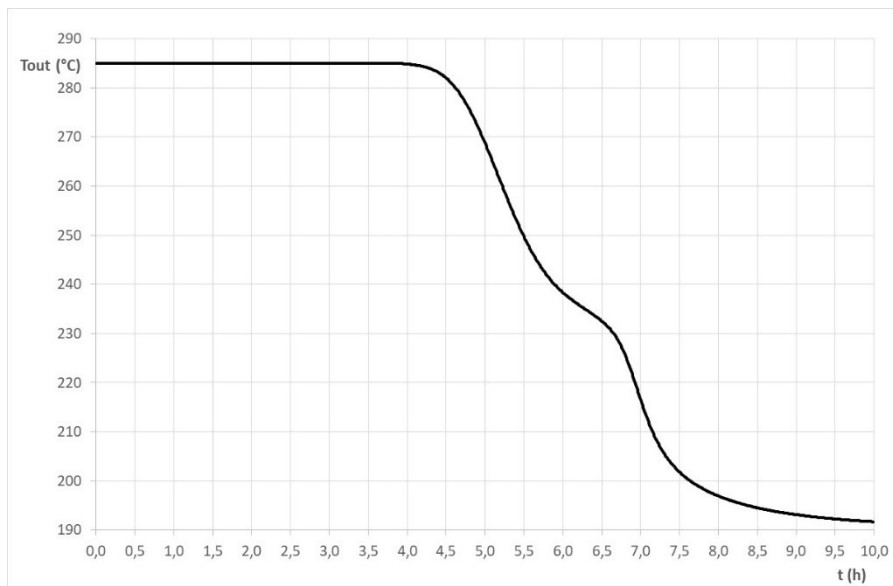
Figura 12- Particolare del mesh per il modello CFD del TES a termoclino con NEPCM

#### 4.6 Calcoli e risultati

Le simulazioni CFD della fase di scarica del sistema di accumulo termico a termoclino con NEPCM sono state eseguite utilizzando il programma COMSOL Multiphysics®, versione 5.2, installato su una workstation HP, modello Z420, con processore Intel Xeon E5-1650 0 3.20 GHz, con 16 GB di RAM.

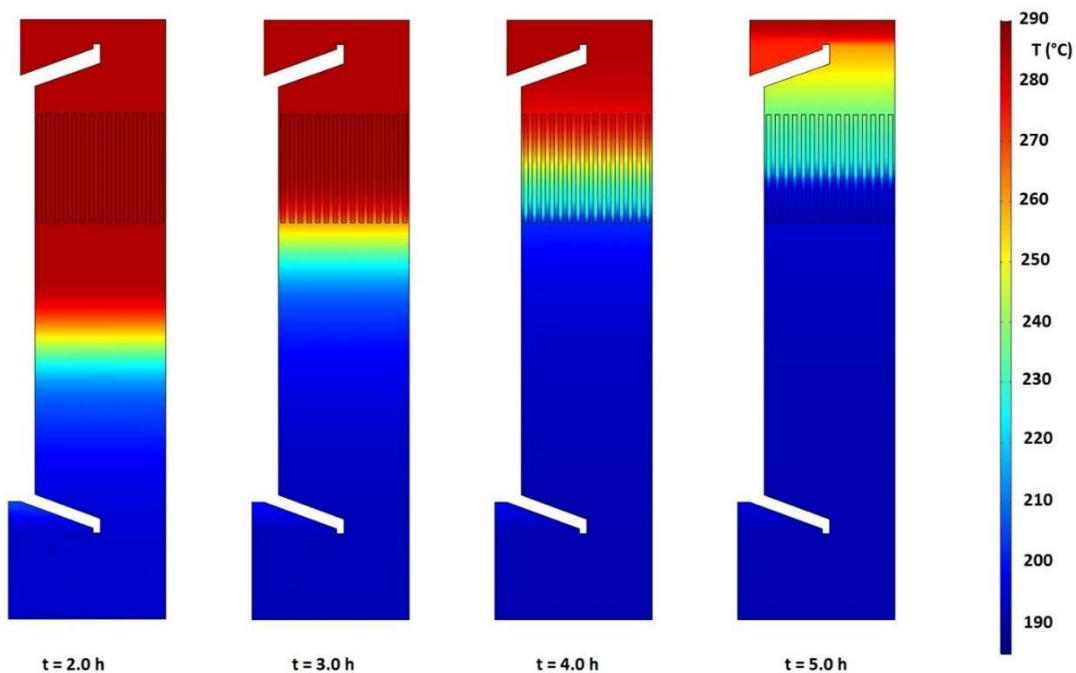
Il transitorio della simulazione della fase di scarica è stato completato in circa 72 ore, con l'utilizzo di circa 4.2 GB di memoria fisica.

Nella Figura 13 è mostrata l'evoluzione temporale della temperatura di uscita dal sistema di accumulo termico,  $T_{out}$ .



**Figura 13- Evoluzione temporale della temperatura di uscita ( $T_{out}$ ) dal sistema di accumulo termico a termoclino con NEPCM**

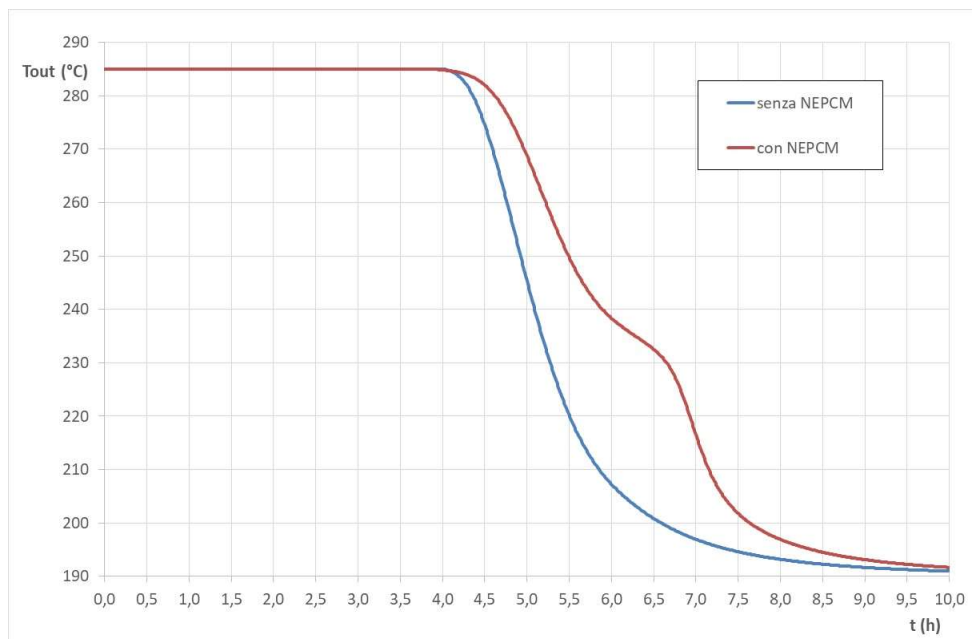
Nella Figura 14 sono riportate le distribuzioni di temperatura all'interno del serbatoio dopo 2 ore, dopo 3 ore, dopo 4 ore e dopo 5 ore dall'inizio della fase di scarica del sistema.



**Figura 14- Campo termico all'interno del sistema di accumulo termico a termoclino con NEPCM dopo 2 ore, dopo 3 ore, dopo 4 ore e dopo 5 ore dall'inizio della fase di scarica**

## 5 Confronto risultati e conclusioni

Nella Figura 15 sono mostrati gli andamenti delle temperature di uscita dei sali ternari dal sistema di accumulo termico ottenute dalle due simulazioni della fase di scarica del sistema di accumulo termico precedentemente descritte; la prima riferita al TES a termoclino senza NEPCM e la seconda al TES a termoclino con l'aggiunta dei NEPCM.

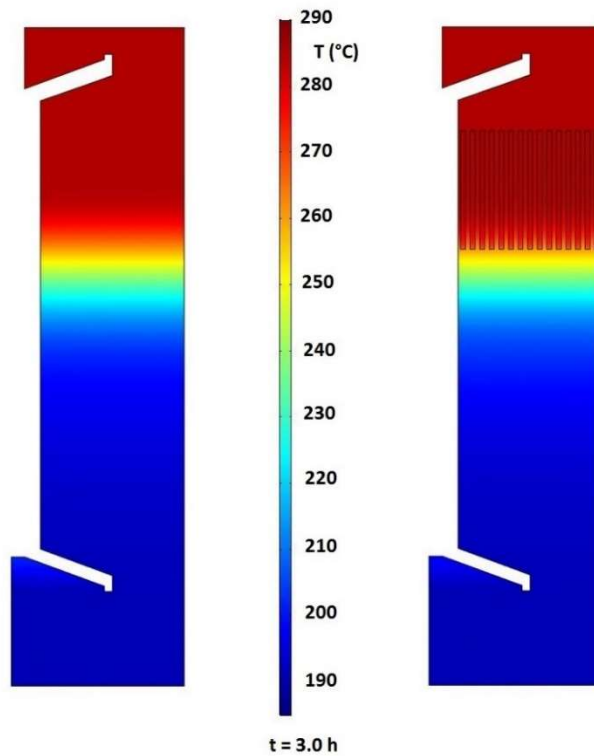


**Figura 15- Andamento temporale delle temperature di uscita del sale ternario dal sistema di accumulo termico nei due modelli**

Dal confronto degli andamenti riportati nella precedente figura si vede come nel caso del TES con NEPCM la temperatura di uscita dei sali ternari venga mantenuta più alta per un tempo più lungo rispetto al TES senza NEPCM. In particolare questa differenza è fortemente accentuata nella zona delle temperature che corrispondono alle temperature di cambio di fase dei NEPCM. Infatti in questa zona la curva corrispondente al TES con NEPCM presenta un ginocchio.

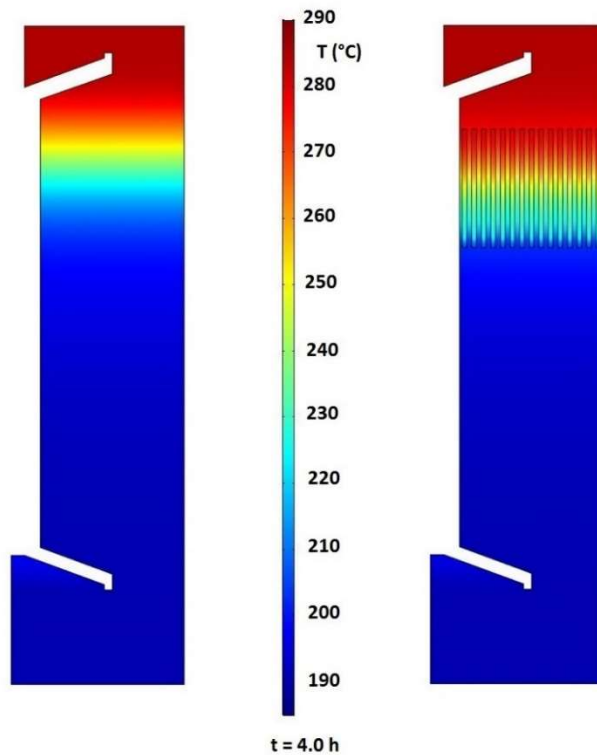
Quanto avviene per la temperatura di uscita dei sali ternari dal TES può essere compreso analizzando l'evoluzione delle temperature all'interno del sistema di accumulo termico.

Nella Figura 16 sono messi a confronto i campi termici all'interno dei sistemi di accumulo termico nei due modelli dopo tre ore dall'inizio della fase di scarica,  $t = 3.0$  h, momento nel quale il termoclino inizia ad interessare la zona del secondo modello dove sono presenti i NEPCM.

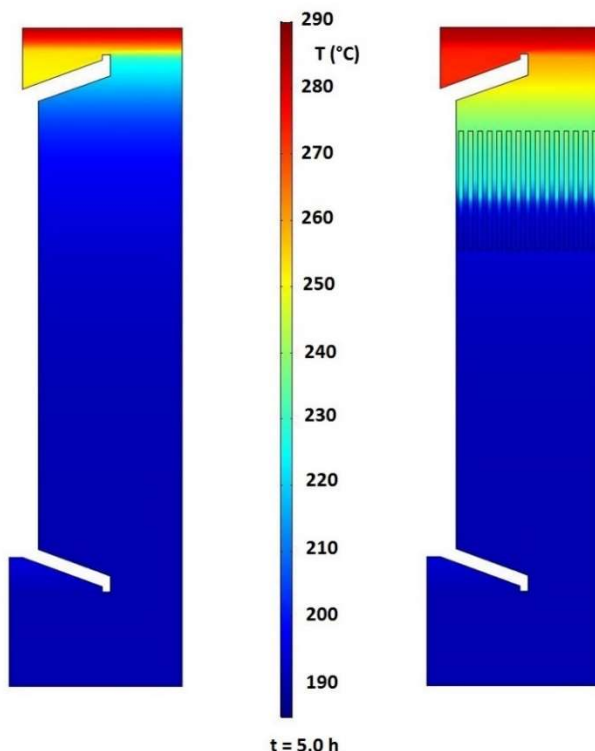


**Figura 16- Confronto tra i campi termici all'interno dei due sistemi di accumulo termico, al tempo t = 3.0 h**

Nella Figura 17 sono invece messi a confronto i campi termici dopo quattro ore dall'inizio della fase di scarica, t = 4.0 h; mentre nella Figura 18 sono messi a confronto dopo cinque ore, t = 5 h.



**Figura 17- Confronto tra i campi termici all'interno dei due sistemi di accumulo termico, al tempo t = 4.0 h**



**Figura 18- Confronto tra i campi termici all'interno dei due sistemi di accumulo termico, al tempo  $t = 5.0$  h**

Dal confronto dei campi termici si vede come nel momento in cui il termoclino inizia a transitare nella zona dove sono presenti i NEPCM, questi ne rallentino la salita, trattenendo il termoclino all'interno della zona dei NEPCM.

Questo è dovuto al fatto che quando il termoclino raggiunge i NEPCM, questi iniziano a trovarsi alla temperatura di solidificazione, e quindi iniziano a cedere l'energia dovuta al calore latente di cambio di fase. Poiché questo fenomeno, per i NEPCM considerati, avviene ad una temperatura quasi costante, ne risulta che il transito del termoclino attraverso la zona dei NEPCM risulti rallentato.

Dall'analisi dei risultati emerge anche un'ulteriore dato molto importante: la necessità di una corretta scelta del materiale a cambiamento di fase da utilizzare al fine di ottenere l'ottimizzazione della temperatura di uscita del sistema di accumulo termico. Questo dato infatti risulta tra le richieste più stringenti dell'utilizzatore finale del calore accumulato.

## Riferimenti bibliografici

1. A. Miliozzi, R. Liberatore, D. Nicolini, G. Napoli, G. Giorgi, Caratterizzazione dello scambio termico in materiali potenziati con nanoparticelle, Report RdS/PTR(2021)/087
2. F. Dominici, M. Rallini, L. Torre, Sintesi e caratterizzazione di nuovi materiali per il trasferimento e la conservazione del calore a proprietà termiche incrementate per applicazioni a medio-bassa e media temperatura, Report RdS/PTR2020/259
3. European funded project, ORC-PLUS, Organic Rankine Cycle – Prototype Link to Unit Storage ([www.orc-plus.eu](http://www.orc-plus.eu))
4. D. Nicolini, A. Miliozzi, Sviluppo di un modello numerico semplificato per la valutazione delle prestazioni termiche di LHTES, Report RdS/PTR2019/123
5. D. Nicolini, A. Miliozzi, R. Liberatore, Use of a simplified numerical model for the thermal performance evaluation of a tube&shell LHTES, ENERSTOCK 2021 -Ljubljana, Slovenia –June11, 2021
6. A. C. Kheirabadi, D. Groulx, Simulating phase change heat transfer using Comsol and Fluent: effects of the mushy-zone constant, Computational Thermal Science, 7 (2015), (5-6): 427-440

## Abbreviazioni ed acronimi

CATAS	Tereftalato di Calcio deidrato
CFD	Computational Fluid Dynamics
DoF	Degrees of freedom
HSM	Heat Storage Medium
HTF	Heat Transfer Fluid
LHTES	Latent Heat Thermal Energy Storage
NEPCM	Nano Enhanced Phase Change Material
PCM	Phase Change Material
TES	Thermal Energy Storage