



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione dello scambio termico in materiali potenziati con nanoparticelle

A. Miliozzi, R. Liberatore, D. Nicolini, G. Napoli, G. Giorgi, A. Tati

Report RdS/PTR(2021)/087

CARATTERIZZAZIONE DELLO SCAMBIO TERMICO IN MATERIALI POTENZIATI CON NANOPARTICELLE

A. Miliozzi, R. Liberatore, D. Nicolini, G. Napoli, G. Giorgi, A. Tati (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 L'IMPIANTO SPERIMENTALE ATES	6
3 IL PROTOTIPO ENEA-TES-LHC02	7
3.1 <i>IL NANO ENHANCED PCM</i>	7
3.2 <i>RIEMPIMENTO E PREPARAZIONE DELLE CAPSULE</i>	7
3.3 <i>INSTALLAZIONE DEL PROTOTIPO</i>	10
4 DESCRIZIONE DELLE PROVE DI CARATTERIZZAZIONE	12
5 RISULTATI DELLA CARATTERIZZAZIONE	15
5.1 <i>LA PORTATA IN ATES</i>	15
5.2 <i>LE TEMPERATURE DEL HTF</i>	15
5.3 <i>LA TEMPERATURA ESTERNA E QUELLA AMBIENTE</i>	17
5.4 <i>LE TEMPERATURE DELLE CAPSULE</i>	17
5.5 <i>SATI TERMICI, FLUSSI E POTENZE</i>	17
5.5.1 <i>Analisi esterna</i>	17
5.5.1.1 <i>Analisi ATES-Julabo</i>	18
5.5.1.2 <i>Analisi TES</i>	18
5.6 <i>ENERGIA ACCUMULATA NEL TES</i>	19
5.7 <i>RIASSUNTO DEI PRINCIPALI RISULTATI</i>	20
6 DISCUSSIONE DEI RISULTATI E CONCLUSIONI	21
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 PCM (NEPCM).

A tal fine, uno scambiatore di calore, realizzato in precedenza, 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. I nuovi mezzi di accumulo, NF e NEPCM, sono stati studiati, sintetizzati e caratterizzati dall'Università di Perugia nella scorsa annualità. In particolare, per questo tipo di caratterizzazione, si è scelto un NEPCM costituito da un sale binario (Sale Solare, SS), NaNO₃-KNO₃ (60:40wt%), in cui sono state disperse l'1% (in peso) di strutture metallorganiche MOF, denominate CATAS (Tereftalato di Calcio deidrato). La formulazione SS_CATAS ha dimostrato di incrementare la densità di energia accumulata e il trasporto di energia e di ridurre il costo, l'impatto ambientale, e le perdite di calore, oltre che la completa reversibilità durante i cicli multipli di carica/scarica e la stabilità e sicurezza.

Dalla analisi dei risultati ottenuti ne sono scaturite alcune importanti considerazioni: i) il NEPCM di tipo SS_CATAS ha dimostrato una buona capacità termica ma anche una bassa diffusività termica; ii) per quantificare meglio l'incremento di prestazioni di questo concetto sarà necessario realizzare un TES di maggiori dimensioni in cui sia maggiore la capacità termica del NEPCM, e confrontarlo con il PCM non nano-caricato; iii) per ridurre le problematiche connesse alla bassa diffusività sarà necessario migliorare il trasferimento di calore tra HTF e NEPCM, sia studiando nuovi metodi di promozione della conducibilità del mezzo di accumulo sia incrementando lo scambio termico esterno HTF-capsula.

In conclusione, il presente lavoro di caratterizzazione dell'efficienza dello scambio termico di una nuova tipologia NEPCM (in cambio di fase solido-liquido e convezione naturale) ha consentito di mettere in evidenza l'effetto delle nanoparticelle sulle principali caratteristiche di scambio termico, come ad esempio la capacità termica e la diffusività termica, e la possibilità di utilizzarlo come fluido termovettore (nano-fluido, NF, in sola fase liquida e convezione forzata) al fine di incrementare le prestazioni di un campo solare di un impianto CSP.

1 Introduzione

Il lavoro svolto e 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 PCM (NEPCM).

A tal fine, nella precedente linea di attività LA1.15 (2020) [1], si è studiato, progettato e realizzato uno scambiatore di calore al cui interno il materiale nano-caricato è confinato all'interno di tre capsule. Detto prototipo è stato testato attraverso prove di riscaldamento e raffreddamento eseguite utilizzando l'impianto sperimentale ATES, presente presso ENEA Casaccia ed opportunamente modificato nell'ambito della stessa LA1.15.

I nuovi materiali, NF e NPCM, sono stati invece studiati, sintetizzati e caratterizzati dall'Università di Perugia nell'ambito della linea LA1.13 [2]. In particolare, per questo tipo di caratterizzazione, si è scelto un NEPCM costituito da un sale binario (Sale Solare, SS), $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ (60:40wt%), in cui sono state disperse l'1% (in peso) di strutture metallorganiche 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). La formulazione SS_CATAS ha dimostrato di incrementare la densità di energia accumulata e il trasporto di energia e di ridurre il costo, l'impatto ambientale, e le perdite di calore, oltre che la completa reversibilità durante i cicli multipli di carica/scarica e la stabilità e sicurezza.

In questo documento si illustra il lavoro effettuato per la caratterizzazione dello scambio termico con i nuovi materiali realizzati, al fine di mettere in evidenza l'effetto delle nanoparticelle sulle principali caratteristiche di scambio termico (effusività, diffusività, tempi riscaldamento o raffreddamento, efficienza, ...). Le caratteristiche di scambio termico, qui determinate utilizzando il nuovo materiale come NEPCM (in cambio di fase solido-liquido e convezione naturale) saranno anche facilmente applicabili ad un suo uso come NF (HTF, in sola fase liquida e convezione forzata).

2 L’impianto sperimentale ATES

L’impianto ATES (Advanced Thermal Energy Storage), installato presso il Centro Ricerche ENEA Casaccia, è una infrastruttura per lo studio e la caratterizzazione dei fenomeni di scambio termico di componenti e materiali da utilizzare in sistemi di accumulo termico (Figura 2-1/a). L’impianto è stato realizzato attraverso finanziamenti nazionali (Ricerca di Sistema Elettrico – Piano Annuale di Realizzazione 2013) ed europei (progetto STAGE-STE). Questa apparecchiatura è attualmente utilizzata per analizzare il comportamento di materiali a cambiamento di fase, cosiddetti PCM (Phase Change Materials), in un intervallo di temperatura compatibile con gli impianti solari a concentrazione CSP (Concentrating Solar Power), al fine di incrementare la densità di accumulo di energia sfruttando il calore latente in aggiunta a quello sensibile.

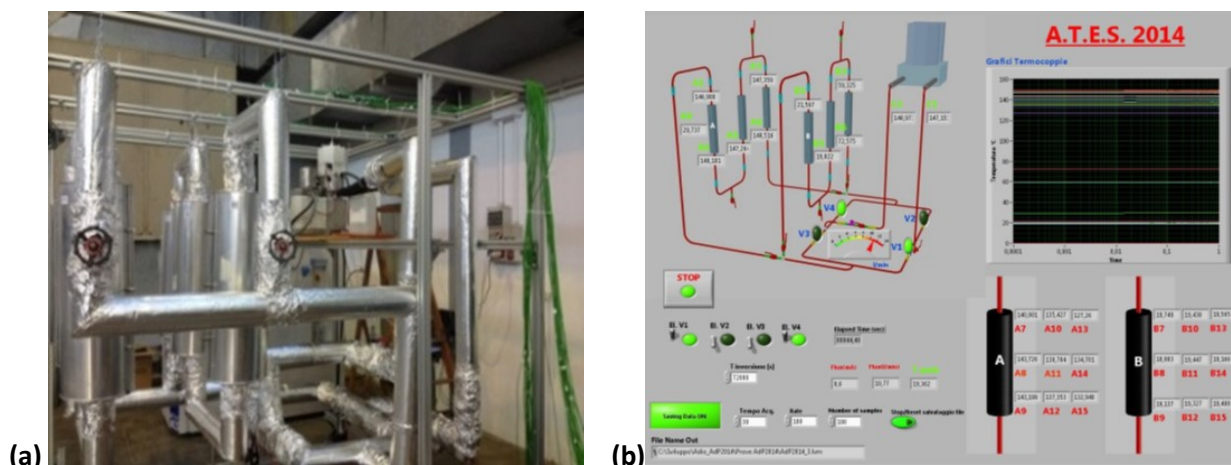


Figura 2-1 Impianto ATES nella versione con 6 serbatoi di accumulo termico (a) e relativa interfaccia di controllo e acquisizione dati (b).

L’infrastruttura è costituita da uno o più serbatoi di stoccaggio termico, un sistema di circolazione che utilizza olio termico come fluido termovettore ed un impianto di riscaldamento/raffreddamento, con una temperatura massima di 350 °C. La circolazione dell’olio è assicurata da un riscaldatore/raffreddatore con pompa integrata, avente potenza massima di riscaldamento di circa 3 kW e di raffreddamento di 15 kW, mentre la portata dell’olio non eccede gli 11 l/min. Attraverso un sistema di 4 valvole con attuatore elettrico l’impianto è in grado di generare una circolazione dell’olio di tipo orario, antiorario o in by-pass. In particolare, attraverso il bypass è possibile effettuare un rapido riscaldamento o raffreddamento del fluido termico da immettere alla temperatura desiderata nel sistema di accumulatore termico. La sezione di carico/scarico del TES è costituita da due linee in parallelo, anch’esse azionabili alternativamente tramite valvole di intercettazione, dove possono essere installati uno o più elementi di accumulo termico collegati in serie.

L’impianto è dotato di un sistema per il controllo delle variabili di ingresso e per l’acquisizione dei dati, sviluppato in ambiente LabView®, che consente l’attuazione in remoto dei comandi e la visione in tempo reale dei parametri di funzionamento (Figura 2-1/b). Il sistema può acquisire, oltre la portata del fluido, le temperature di circa 40 termocoppie poste all’interno dei serbatoi di contenimento dei PCM, a contatto della superficie di scambio, a contatto della parete interna ed esterna del serbatoio stesso ed all’ingresso e in uscita sia del serbatoio che del riscaldatore/raffreddatore.

3 Il prototipo ENEA-TES-LHC02

Il prototipo realizzato da ENEA consta sostanzialmente di tre parti ben distinte:

- Il nuovo materiale SS-CATAS, utilizzato in questo caso come NEPCM;
- Tre capsule in acciaio, contenenti il NEPCM e parzialmente riempite da questo;
- Un contenitore esterno, che tiene in posizione le capsule e consente al fluido termovettore di scorrere e bagnarle esternamente.

Esaminiamone brevemente le varie fasi di preparazione.

3.1 Il Nano Enhanced PCM

Il nuovo materiale sintetizzato, utilizzato come NEPCM, è lo SS-CATAS, ovvero un Sale Solare, NaNO₃-KNO₃ (60:40wt%) caricato con l'1% in peso MOF-CATAS (Tereftalato di Calcio deidrato). Questo è stato sintetizzato (circa 10 kg) dall'Università di Perugia attraverso il nuovo metodo LAC/VD, Liquid-Assisted Compounding associata ad essiccazione in depressione.

In **Figura 3-1** sono mostrate due micrografie relative al sale solare senza r con aggiunta di MOF-CATAS che evidenziano una forte differenza morfologica tra i due materiali.

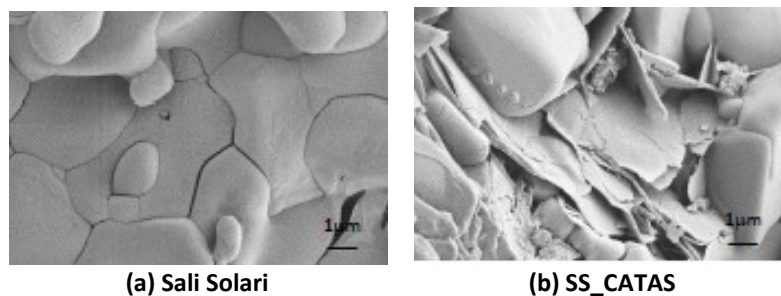


Figura 3-1 Micrografie FE-SEM del Sale Solare e del SS-CATAS a 25000 ingrandimenti.

Tale differenza poi si esplica in proprietà fisiche anche molto diverse, come mostrato in **Tabella 3-1**.

Tabella 3-1 Caratteristiche termiche dei NEPCM ottenute dall'analisi con calorimetro a scansione differenziale (DSC) e Heat Transfer Analyzer (HTA).

Caratteristica	Unità	Sali Solari	SS_CATAS
Calore specifico allo stato solido	J/g-°C	1.345	2.497
Calore specifico allo stato liquido	J/g-°C	1.435	2.888
Temperatura di fusione	°C	225.4	225.2
Entalpia del picco di fusione principale	J/g	109.8	104.6
Conducibilità termica ^(*)	W/m-°C	0.905	0.742
Capacità termica ^(*)	10 ⁶ J/m ³ -°C	1.52	1.75
Diffusività termica ^(*)	10 ⁻⁶ m ² /s	0.595	0.424

(*) a temperatura ambiente.

3.2 Riempimento e preparazione delle capsule

Le tre capsule realizzate sono dei cilindri cavi di diametro esterno 60 mm e spessore 1.2 mm chiusi alle estremità da due tappi saldati di spessore 1.5 mm. Al suo interno, prima di saldare il tappo superiore, sono stati inseriti inizialmente circa 2 kg di SS-CATAS e, dopo averlo fuso all'interno di un forno per compattarlo e solidificato nuovamente quest'ultimo, si è saldato il tappo superiore. La quantità di PCM prevista per ogni capsula sarebbe dovuta essere di 2.3 kg ma, per ragioni di sicurezza, si è ridotta di un 15%.

Nonostante questa accortezza, si è riscontrato che, a seguito di un riscaldamento in forno a circa 350°C delle sole capsule, i due tappi, pur mantenendo la tenuta, hanno subito una evidente deformazione con uno spostamento residuo a freddo di circa 6 mm (Figura 3-2). Questo tipo di deformazione è di tipo elastoplastico, avendo escluso fenomeni di scorrimento viscoso, che generalmente per l'acciaio insorgono a $T > 500$ C.



Figura 3-2 Deformazione elastoplastica residua delle capsule con tappi di spessore 1.5 mm a seguito di un riscaldamento in forno a 350°C.

Tramite una analisi FEM non-lineare elastoplastica, effettuata con il codice Cast3M, si è identificato il valore di pressione interna che fosse in grado di generare una identica deformazione plastica residua. In questa analisi si sono escluse le sollecitazioni termo-meccaniche sul componente, supponendo una temperatura uniforme e libertà di movimento, e trascurate le variazioni di dimensione, i grandi spostamenti e deformazioni e, quindi, le pressioni che si adeguano alla deformazione.

Come si evince dalla analisi, la zona del tappo è sicuramente quella più sollecitata. Infatti, mentre il cilindro ripartisce uno sforzo sostanzialmente membranale, il tappo lavora a flessione, evidenziando le problematiche comuni a tutti i componenti in pressione. Per ottenere una deformazione residua di 6 mm è stato necessario applicare una pressione interna pari a 2.6 MPa, ovvero a circa 26 atm: questa risulta molto più elevata di quella stimata in fase di dimensionamento, con cui si opererebbe completamente in campo elastico.

La deformazione plastica equivalente arriva a circa il 7% durante il caricamento e rimane costante durante lo scarico. La plasticizzazione inizia a circa 1 MPa (10 atm) raggiungendo la tensione di snervamento (SIGY). Durante lo scarico la tensione prima scende e, quindi, risale a causa delle tensioni residue che si creano in conseguenza della deformazione plastica presente, che impedisce il ritorno alla forma originale.

Nel caso si effettuasse un secondo ciclo lo spostamento residuo si incrementa di circa l'1% mentre la deformazione plastica equivalente di circa il 4%. Infine, se è verificato che se si fosse utilizzato un tappo di spessore pari a 2 mm, lo spostamento residuo si sarebbe ridotto a soli 0.1 mm.

La causa più probabile per generare una pressione interna di circa un ordine di grandezza superiore a quella ipotizzata inizialmente (26 atm contro 2.4 atm) sembra essere connessa alla possibile presenza di un eccesso di acqua assorbita dal NEPCM, che ad alta temperatura vaporizza e porta in pressione il componente. Ciò potrebbe essere congruente con il fatto che il MOF-CATAS utilizza proprio l'acqua per creare i suoi legami e rende il composto maggiormente igroscopico.

Sulla base di queste considerazioni, si è allora deciso di modificare le capsule adottate applicando dei tappi di spessore maggiorato (3 mm) e portando la quantità di NEPCM a circa l'80% del valore di progetto (vedi Tabella 3-2 e Figura 3-3). Le capsule così realizzate sono state nuovamente portate ad alta temperatura (> 300°C) senza manifestare qualsiasi tipo di deformazione residua.

Infine, le saldature delle tre capsule, sia quella della ditta costruttrice che quella ENEA sono state sottoposte ad esame radiografico per verificarne l'integrità (Figura 3-4 e Figura 3-5). In Tabella 3-3 è riportato il report radiografico finale.

Tabella 3-2 Peso delle capsule vuote, di quelle riempite e del NEPCM inserito.

Pesi	u.	Capsula A	Capsula B	Capsula C	Totale
Peso capsula vuota	g	922.55	920.96	923.35	2766.86
Peso capsula dopo carico SS-CATAS	g	2712.78	2708.44	2718.44	8139.66
Peso totale sale caricato	g	1790.23	1787.48	1795.09	5372.8



Figura 3-3 Fasi di peso delle capsule sia vuote che riempite con NEPCM e di trattamento in forno.



Figura 3-4 Dispositivo per esame radiografico. (Equipment: Gilardoni XE-L HE; Technics: Radiografia Digitale; Tubo RX usato: Minifuoco; Rilevatore: Flat Panel da 16" e 16 bit; KV: 200; mA 3,5; Media Immagini: Alta; Distanza Sorgente RX – Campione; 499,4 mm; Macchia Focale: 0,15 mm; 1 Pixel: 15-29 Micrometri; Ingrandimento: 3,5; Penombra; 1 mm)

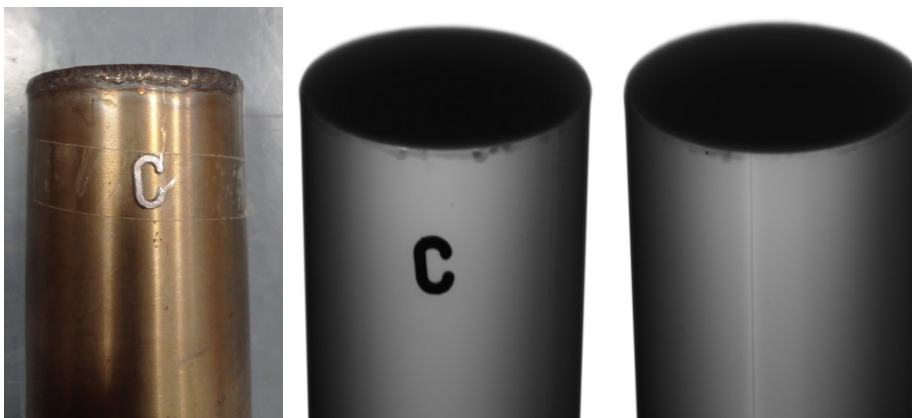


Figura 3-5 Esempio di verifica radiografica a 0° e 90° della saldatura della ditta costruttrice per il provino C.

Tabella 3-3 Report esame radiografico.

Capsula	Saldatura ENEA	Saldatura Ditta costruttrice
A	Leggero sovrametallo - OK	Ok
B	OK	OK
C	Leggero sovrametallo OK	Piccola mancanza di penetrazione tra fondello e tubo e leggero sovrametallo - OK

3.3 Installazione del prototipo

Sulle tre capsule, riempite di NEPCM e chiuse, sono state saldate tre termocoppie, una centrale e due ad inizio e fine di ciascuna capsula. Quindi, sono state inserite nell'apposito cestello ed il tutto inserito nel contenitore metallico. La sezione superiore del contenitore è stata quindi chiusa avvitando i bulloni della flangia di collegamento.

Il prototipo è stato installato in posizione verticale all'interno dell'impianto sperimentale ATES e collegato al piping dello stesso (Figura 3-6).



Figura 3-6 Prototipo LHC01 installato all'interno del dell'impianto ATES.

Sull'impianto sono state installate complessivamente 16 termocoppie e 2 termoresistenze (Figura 3-7) così ripartite:

- 9 termocoppie (TcA1, TcA2, TcA3, TcB1, TcB2, TcB3, TcC1, TcC2 e TcC3) sono sulle tre capsule, come precedentemente descritto, e portate all'esterno di LHC01 attraverso delle apposite uscite a tenuta sulla testa del contenitore (Figura 3-8/a);
- 3 termocoppie (TcS1, TcS2 e TcS3) sono posizione sulla parete esterna del contenitore;

- 2 termocoppie (Tc1 e Tc3) e due resistenze (TrP1 e TrP3);
- 1 termocoppia sulla parete esterna laterale della coibentazione;
- 1 termocoppia esterna per misurare la temperatura ambiente.

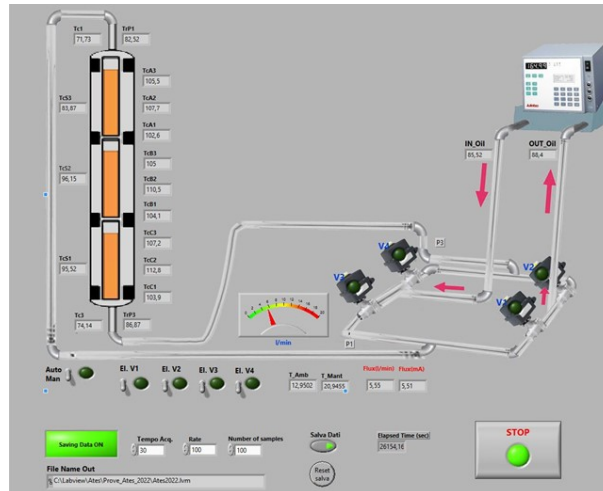
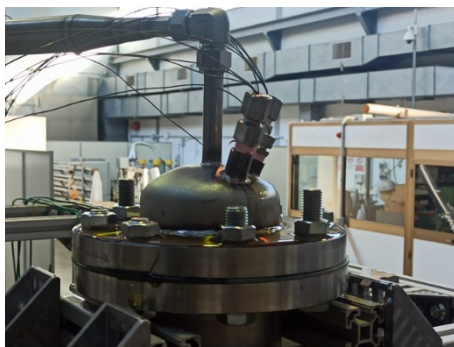


Figura 3-7 Schema impianto ATES con relativi punti di misura.



a)



b)

Figura 3-8 Termocoppie uscenti dalla testa del contenitore di LHC01 (a) e punti di misura (una termocoppia ed una termoresistenza) posizionate su una delle due sezioni di misura in ingresso e uscita del prototipo (b).

I valori di temperatura suddetti, insieme alla misura di portata del fluido termovettore, sono acquisiti attraverso Labview (**Figura 3-9/a**) mentre la circolazione ed il riscaldamento/raffreddamento del fluido termovettore è comandato tramite il controllore dell'apparato Julabo (**Figura 3-9/b**).

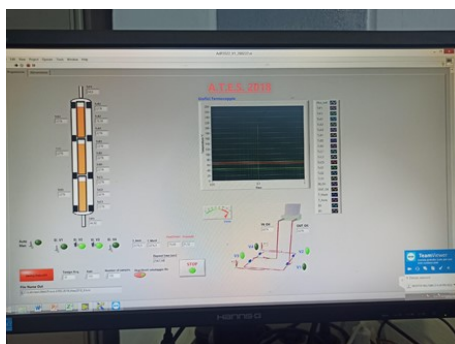


Figura 3-9 Schermata di acquisizione Labview (a) e sistema di controllo del termocristato Julabo (b).

4 Descrizione delle prove di caratterizzazione

Le prove sperimentali di caratterizzazione, di seguito descritte, sono state eseguite come una successione di quattro fasi distinte ognuna delle quali termina con il raggiungimento di uno stato stazionario del sistema. Quest'ultima condizione è necessaria al fine di valutare l'entità delle perdite associate al sistema di accumulo stesso e, di conseguenza, la quantità di energia effettivamente accumulata.

Le quattro fasi sono le seguenti:

Riscaldamento iniziale (20°C – 200°C)

Il sistema di accumulo è portato dalla temperatura ambiente a quella teorica iniziale di 200°C. In questa fase il calore trasmesso sarà accumulato come calore sensibile.

Programma operativo:

- i) Predisporre il sistema (valvole) per la fase di “carica”;
- ii) Circolare riscaldando l'olio dalla temperatura ambiente fino a 200°C per 1 ora;
- iii) Caricare il sistema circolando l'olio alla temperatura costante di circa 200°C per 22.5 ore al fine di preriscaldare il sistema e la sezione di prova.

Al termine il sistema si dovrà trovare ad uno stato quasi stazionario a 200°C. In queste condizioni è possibile calcolare la potenza persa dall'intero sistema e dal LHTES.

Fase di carico (200°C – 280°C)

Il sistema di accumulo è portato dalla temperatura iniziale di 200°C a quella massima di 280°C. Il calore trasmesso sarà accumulato sia come calore sensibile che come calore latente. Infatti, in questo intervallo di temperature il mezzo passerà dalla fase solida a quella liquida (fusione tra 220 e 240 °C).

Programma operativo:

- i) Circolare riscaldando l'olio dalla temperatura nominale di 200°C fino a quella di 280°C per 1 ora;
- ii) Caricare il sistema circolando l'olio alla temperatura costante di circa 280°C per 22.5 ore al fine di caricare il sistema e la sezione di prova.

Al termine il sistema si dovrà trovare ad uno stato quasi stazionario a 280°C. In queste condizioni è possibile calcolare la potenza persa dall'intero sistema e dal LHTES.

Fase di scarico (280°C – 200°C)

Il sistema di accumulo è portato dalla temperatura massima di 280°C iniziale a quella di 200°C. Il calore sarà recuperato sia come calore sensibile che come calore latente.

Programma operativo:

- i) Predisporre il sistema (valvole) per la fase di “scarica”, ovvero invertire il flusso dell'olio;
- ii) Circolare raffreddando l'olio dalla temperatura di 280°C fino a 200°C per 1 ora;
- iii) Scaricare il sistema circolando l'olio alla temperatura costante di circa 200°C per 22.5 ore al fine di scaricare il sistema e la sezione di prova.

Al termine il sistema si dovrà trovare ad uno stato quasi stazionario a 200°C. In queste condizioni è possibile calcolare nuovamente la potenza persa dall'intero sistema e dal LHTES.

Raffreddamento naturale (200°C – 20°C)

Il sistema di accumulo è portato dalla temperatura di 200°C a quella ambiente fermando la circolazione dell'olio. Le temperature del sistema si ridurranno in ragione delle perdite di calore del sistema.

Programma operativo:

- i) Fermare la circolazione dell'olio nel sistema;
- ii) Lasciare raffreddare il sistema in modo naturale.

In **Figura 4-1** è riportato il grafico dell'andamento della temperatura dell'olio, così come programmato sul termo-criostato (julabo), per l'intero ciclo di prova comprendente le quattro fasi precedentemente descritte.

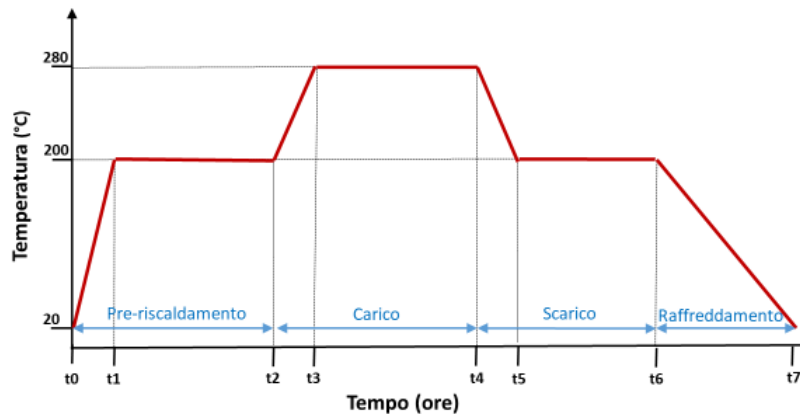


Figura 4-1 Programmazione della temperatura del termo-criostato Julabo relativa ad un ciclo di carico-scarico

In **Tabella 4-1**, invece, sono riportati i relativi valori numerici mentre in **Figura 4-2** sono mostrate le configurazioni impiantistiche relative ai vari stati operativi di ATES.

Tabella 4-1 Andamento temperatura dell'olio e tempi per le varie fasi.

Fase	Stato ATES	T Inizio	T Fine	t (ore)
Preriscaldamento – rampa	Ricircolo	20	200	1
Preriscaldamento – pianerottolo	Carico	200	200	22.5
Carico – rampa	Ricircolo	200	280	1
Carico – pianerottolo	Carico	280	280	22.5
Scarico – rampa	Ricircolo	280	200	1
Scarico – pianerottolo	Scarico	200	200	22.5
Raffreddamento	Circolazione ferma	200	20	>10

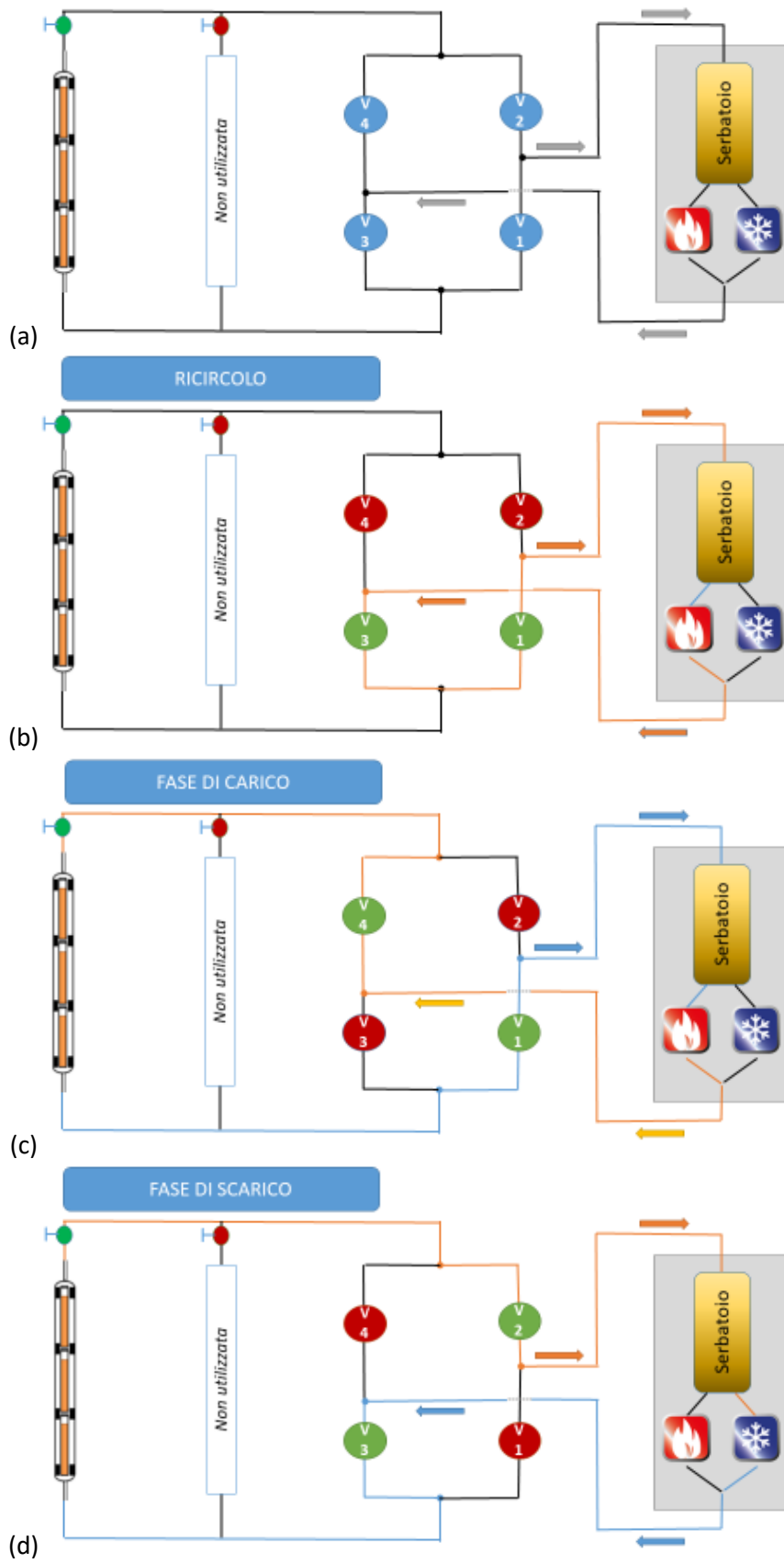


Figura 4-2 Schema dell'impianto ATES (a) e suoi stati funzionali: Ricircolo (b), Carico (c) e Scarico (d).

5 Risultati della caratterizzazione

Qui di seguito vengono riportati i principali risultati ottenuti dalla caratterizzazione sperimentale del prototipo LHC01. Da notare che nella fase di carico il ciclaggio risulta essere invertito (ingresso dal basso).

5.1 La portata in ATES

In **Figura 5-1** vengono riportate le evoluzioni della portata del HTF nelle tre fasi di: riscaldamento, carico e scarico.

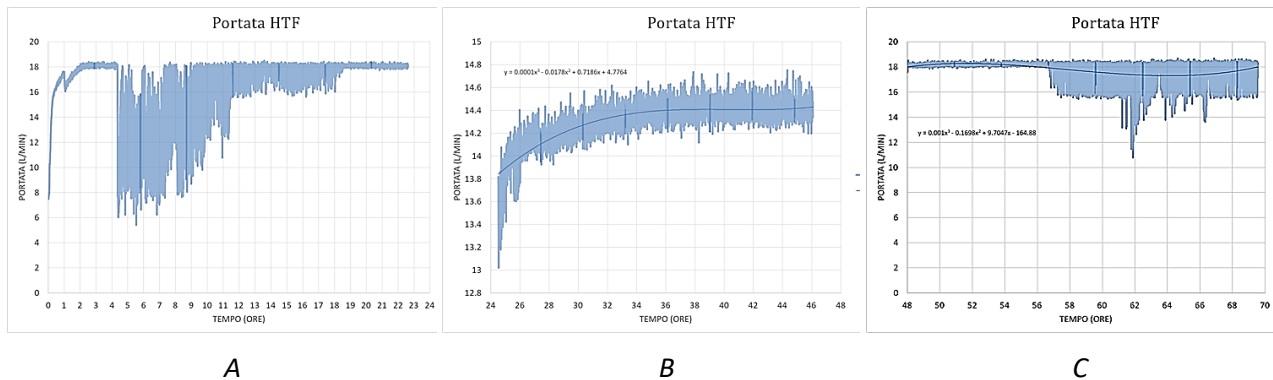


Figura 5-1 Evoluzione della portata del HTF nelle fasi di riscaldamento (A), carico (B) e scarico (C).

La portata nelle fasi di riscaldamento e di scarico rimane sostanzialmente costante e pari a circa 18 litri/min. Anche nella fase di carico la portata è sostanzialmente costante ma con un valore leggermente inferiore, circa 14 litri/min.

5.2 Le temperature del HTF

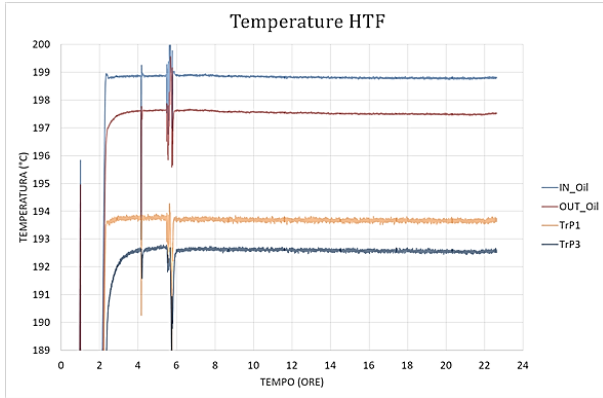
In **Figura 5-2** sono mostrate le evoluzioni delle temperature di ingresso ed uscita dal riscaldatore (IN_OIL e OUT_OIL) e dal TES (TrP) e di quelle esterne al contenitore (TcS) per le fasi di riscaldamento, carico e scarico.

La temperatura dell'olio immesso in ATES è conforme al target della prova a meno di 1-3°C mentre quella di rientro è di circa 1-4 °C inferiore.

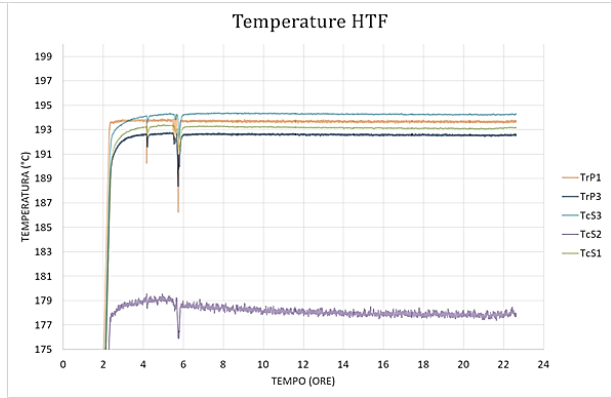
Le temperature di ingresso ed uscita dal TES sono congruenti in termini di variazione termica ma mostrano dei valori assoluti troppo inferiori a quelli misurati sul Julabo (4-5 °C). Ciò è anche confermato anche dalle temperature misurate sul contenitore, che risultano essere anche superiori, oltre che dalle termocoppie interne al TES.

La rilevazione effettuata dalle termoresistenze nelle sezioni di misura poste all'ingresso e all'uscita del TES sembrano essere affette da un errore di 1-2°C ma ancora utilizzabili in termini di salto termico.

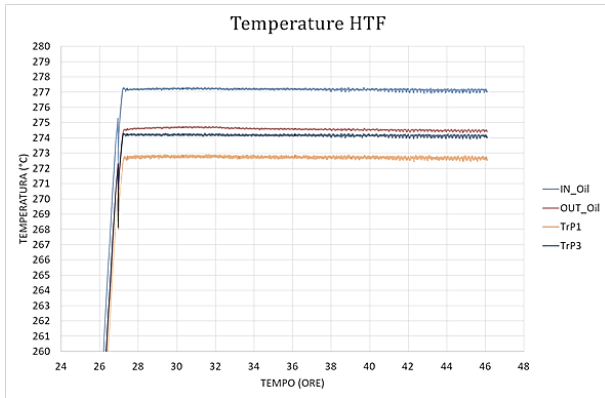
Anche la termocoppia TcS2 (a metà contenitore) mostra dei problemi fornendo un valore di temperatura di circa 20°C inferiore alla altre.



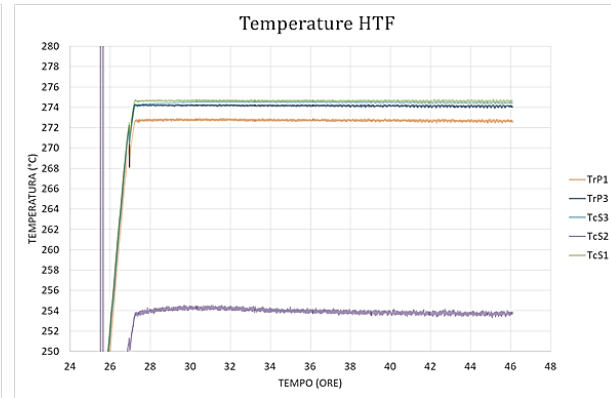
A



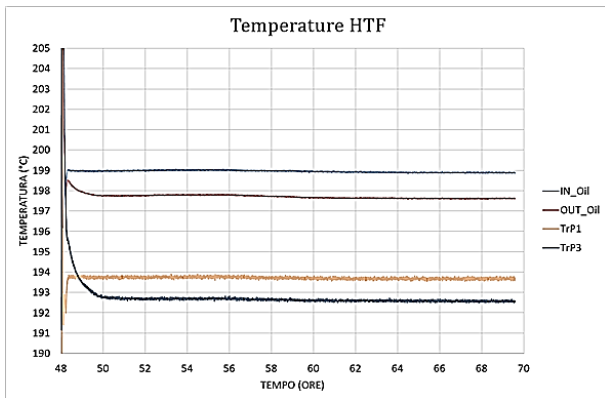
B



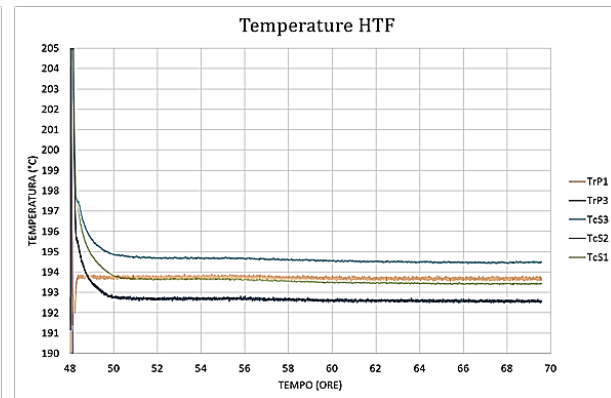
C



D



E



F

Figura 5-2 Evoluzione delle temperature di ingresso ed uscita dal riscaldatore (IN_OIL e OUT_OIL) e dal TES (TrP) e di quelle esterne al contenitore (TcS) per le tre fasi di riscaldamento (A,B), carico (C,D) e scarico (E,F)

5.3 La temperatura esterna e quella ambiente

In **Figura 5-3** sono mostrate le evoluzioni delle temperature di mantello (esterno coibentazione) ed ambiente per le fasi di riscaldamento, carico e scarico.

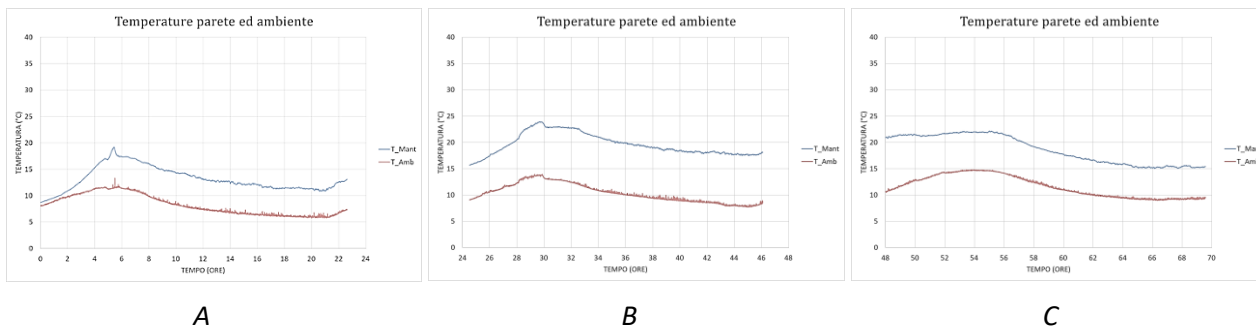


Figura 5-3 Evoluzione delle temperature di mantello (esterno coibentazione) ed ambiente per le fasi di riscaldamento (A), carico (B) e scarico (C).

La temperatura ambiente è soggetta a una variazioni giornaliera tra giorno e notte compresa tra 5 e 15°C. La temperatura del mantello avrà una variazione simile ma con valori superiori in ragione del livello di riscaldamento del TES, compresi tra 15 e 25 °C.

5.4 Le temperature delle capsule

La **Figura 5-4** riporta le evoluzioni delle temperature misurate su tre punti (alto, medio e basso) per ciascuna delle tre capsule, per le fasi di riscaldamento, carico e scarico.

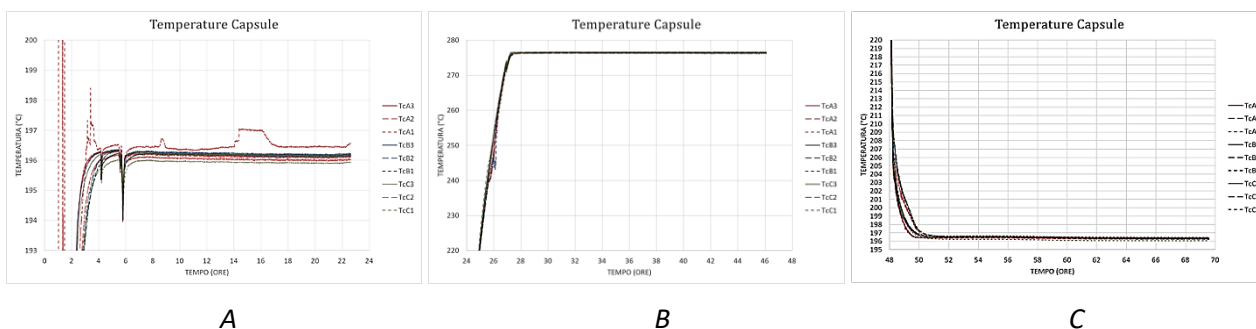


Figura 5-4 Evoluzioni delle temperature misurate su tre punti (alto, medio e basso) per ciascuna delle tre capsule per le fasi di riscaldamento (A), carico (B) e scarico (C).

Le temperature di tutte le termocoppie sono uniformi e si discostano soltanto in due intervalli, uno in fase di carico e l'altro di scarico, in cui si verifica il cambio di fase del NEPCM. Questi valori sono compatibili con le temperatura del Julabo e superiori a quelle misurate dalle termoresistenze del TES.

5.5 Sati termici, flussi e potenze

A partire dai dati sopra riportati è possibile ricavare alcune caratteristiche derivate quali: salti termici, flussi di calore uscente e potenze scambiate.

5.5.1 Analisi esterna

Dalla **Figura 5-5** si vede come, per le fasi di riscaldamento, carico e scarico, i salti termici tra la parete esterna della coibentazione e l'ambiente sono compresi tra 6 e 10 °C. Di conseguenza, ipotizzando un coefficiente di scambio termico di 8 W/m²/°C, i flussi di calore uscente dal TES risultano dell'ordine dei 50-80 W/m².

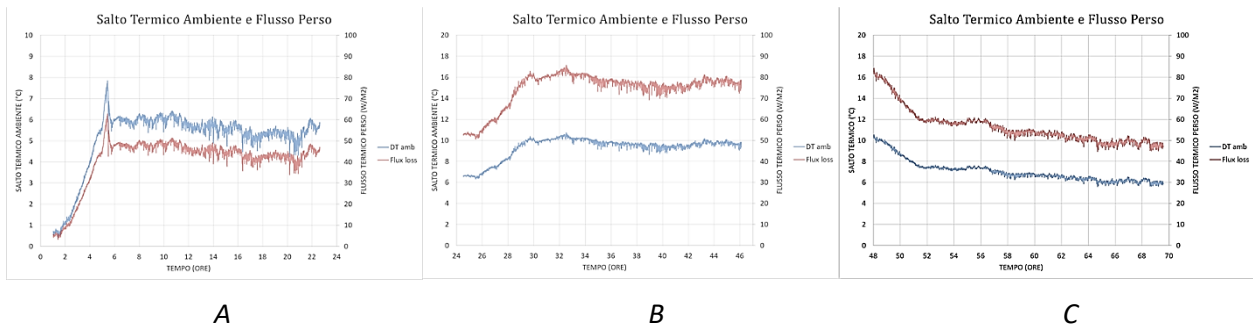


Figura 5-5 Evoluzione dei salti termici e dei flussi uscenti dal TES nelle fasi di riscaldamento (A), carico (B) e scarico (C).

5.5.1.1 Analisi ATES-Julabo

I salti termici ai capi del riscaldatore Julabo (Figura 5-6) variano tra 1 e 2.5 °C durante gli stazionari per raggiungere, all’inizio delle varie fasi, i 5°C, in caso di riscaldamento o carico, ed i -2°C, nel caso di raffreddamento.

Conseguentemente, si può valutare la potenza riscaldante o raffreddante erogata. Nella fase di riscaldamento la potenza erogata è inizialmente superiore ai 2 kW per poi assestarsi attorno ai 750 W. Per il carico, la potenza massima richiesta è di circa 2.2 kW per poi fornire in modo quasi costante 1.3 kW. Infine, nello scarico, la potenza refrigerante è superiore ai 2 kW e si annulla in circa 45 minuti, tornando successivamente a fornire circa 600 W in riscaldamento.

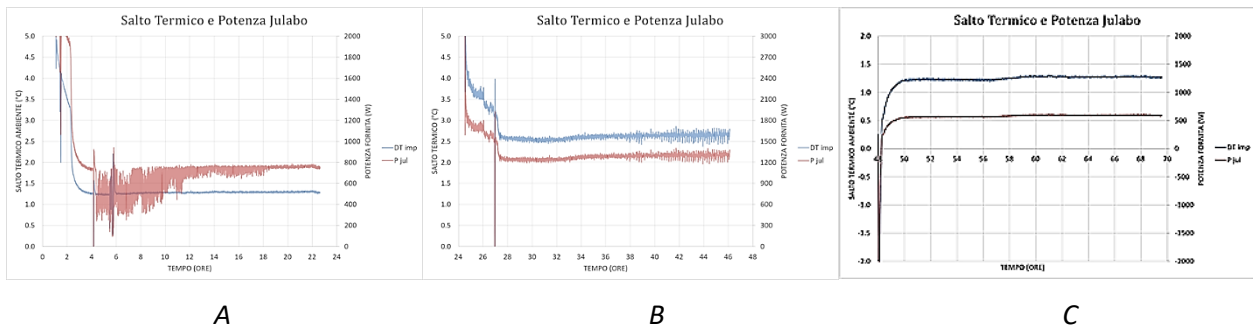


Figura 5-6 Evoluzione dei salti termici e della potenza fornita dal riscaldatore Julabo nelle fasi di riscaldamento (A), carico (B) e scarico (C).

5.5.1.2 Analisi TES

Per quanto riguarda il TES, I salti termici (Figura 5-7) variano tra 1 e 1.5 °C durante gli stazionari per raggiungere, all’inizio delle varie fasi, i 4-5°C, in caso di riscaldamento o carico, ed i -2°C, nel caso di raffreddamento.

Anche qui, si può valutare la potenza assorbita o ceduta. Nella fase di riscaldamento la potenza assorbita è inizialmente superiore ai 2 kW per poi assestarsi attorno ai 650 W. Per il carico, la potenza massima richiesta è di circa 1.8 kW per poi fornire in modo quasi costante 700 W. Infine, nello scarico, la potenza ceduta è superiore ai 2 kW e si annulla in circa 45 minuti, tornando successivamente a assorbire circa 500 W.

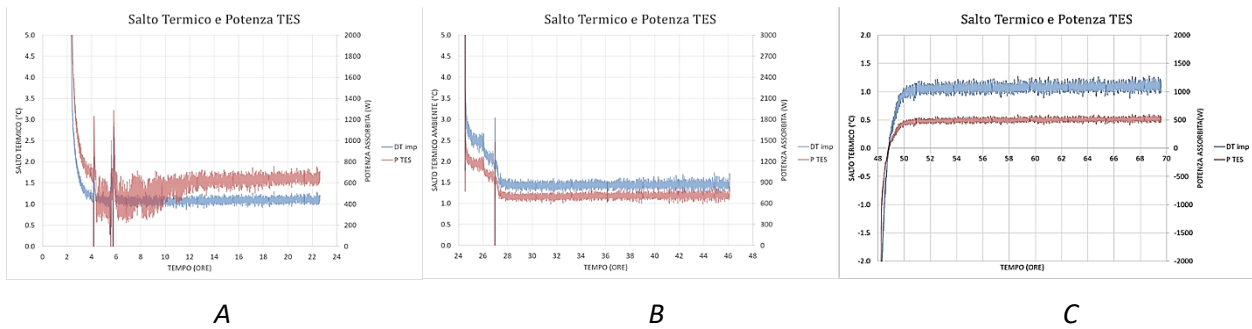


Figura 5-7 Evoluzione dei salti termici e della potenza assorbita e ceduta dal TES riscaldamento (A), carico (B) e scarico (C).

5.6 Energia accumulata nel TES

In **Figura 5-8** è mostrata l'evoluzione della energia del TES accumulata o ceduta, in kWh o in %, nelle fasi di riscaldamento, carico e scarico.

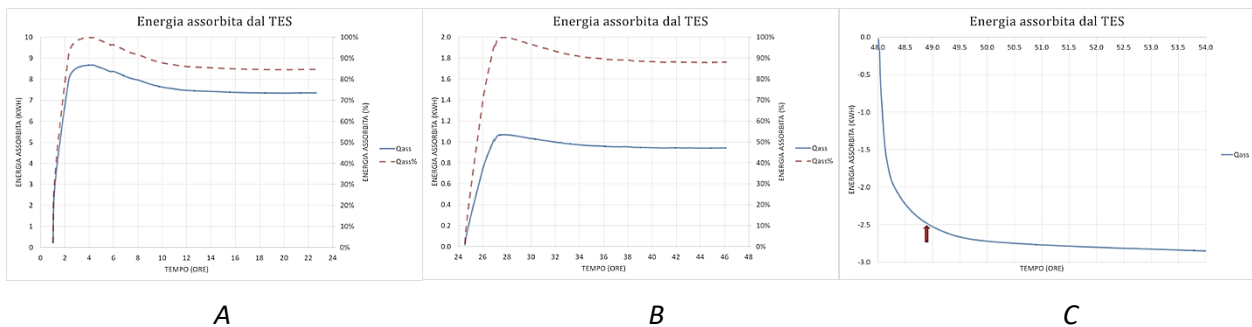


Figura 5-8 Evoluzione della energia del TES accumulata o ceduta, in kWh o in %, nelle fasi di riscaldamento (A), carico (B) e scarico (C).

Durante il riscaldamento la massima energia fornita al TES nel suo complesso è pari a circa 7.5 kWh. Nella fase di carico vengono ceduti al TES ancora 1 kWh, per arrivare da 200 a 280 °C. Infine, L'energia estratta del TES nella fase di scarica risulterebbe essere di circa 2.5 kWh a 45 minuti, istante dal quale l'HTF riprende a riscaldare il TES per compensare le perdite.

5.7 Riassunto dei principali risultati

In **Tabella 5-1** sono riassunti i principali risultati ottenuti, illustrati nei paragrafi precedenti, ed alcune .

Tabella 5-1 Principali risultati

Proprietà	Unità	RISCAL.	CARICO	SCARICO
Flusso medio perso	W/m2	45.27	77.95	48.74
Potenza persa stimata	W	125.00	215.24	134.59
Potenza persa impianto + TES	W	749.75	1298.27	594.10
Potenza persa TES	W	644.09	712.44	512.60
Perdita del solo impianto	W	105.65	585.82	81.50
Calore assorbito	kWh	8.68	1.07	-2.45
Tempo di riscald/carico/scarico	h	4.00	3.00	0.83
Portata	l/min	18	14	18
Portata	m3/s	3*10 ⁻⁴	2.3*10 ⁻⁴	3*10 ⁻⁴
Velocità HTF nel TES	m/s	0.047	0.037	0.047
Fattore di carico			74.9%	
Potenza media car/scar		2.17	0.36	2.95
T Julabo max	°C	198.8	277.1	198.9
T Julabo min	°C	197.5	274.6	197.6
T TES max	°C	193.6	274.1	193.6
T TES min	°C	192.5	272.6	192.6
T capsule	°C	196.0	276.5	196.5
T max mantello	°C	19.0	23.0	21.9
T ambiente	°C	11.5	13.0	14.6
Salto termico max ambiente	°C	7.5	10.0	7.3
Coeff. scambio h con ambiente	W/m2/°C	8.0	8.0	8.0
Flusso verso ambiente	W/m2	60.0	80.0	58.4
Potenza persa stimata	W	165.7	220.9	161.3
Salto termico staz TES	°C	1.1	1.5	1.0
T media HTF	°C	193.05	273.35	193.10
Densità HTF	kg/m3	890.08	828.73	890.04
Calore specifico HTF	J/kg/°C	2169.01	2468.64	2169.20
Portata in massa	kg/s	0.27	0.19	0.27
Potenza persa	Wh	637.09	716.04	579.20
Salto termico stazionario Julabo	°C	1.3	2.5	1.3
T media HTF	°C	198.15	275.85	198.25
Densità HTF	kg/m3	886.30	826.75	886.23
Calore specifico HTF	J/kg/°C	2187.7	2478.2	2188.1
Portata in massa	kg/s	0.27	0.19	0.27
Potenza persa	Wh	756.19	1195.15	756.26

6 Discussione dei risultati e conclusioni

Analizzando i risultati riportati nel capitolo precedente è possibile fare le seguenti considerazioni.

- Una valutazione puramente **energetica** del LHC01 non è di fatto possibile. Ciò è conseguenza del fatto che i NEPCM inseriti nelle capsule (circa 5.4 kg) sono largamente minoritari rispetto al peso degli altri materiali (olio, 9 kg, acciaio, 17 kg, e coibente, 24 kg), che giocano un ruolo importante nelle prestazioni del sistema di accumulo. Infatti, in un TES, la cui capacità di accumulo teorica tra 200 e 280°C, è valutabile in circa 1.5 kWh, ai NEPCM spetta un contributo, tra calore latente e sensibile, del 35% mentre il resto va suddiviso tra HTF, il 32%, acciaio, il 14%, e coibente, il 20%. Rimangono, comunque possibili una serie di considerazioni di tipo qualitativo ugualmente interessanti;
- Il **fluido** termovettore fluisce con portate di 14-18 litri al minuto. Ciò all'interno del LHC01 corrisponde ad una velocità di circa 0.04 m/s, caratterizzata da un numero di Reynolds basso (2100-3500) caratteristico di un regime di transizione laminare-turbolento, un numero di Nusselt compreso tra 19 e 29 ed un coefficiente medio di scambio termico di solo 52 W/m²/°C. Il tempo di transito del HTF nel TES è di circa 50 secondi;

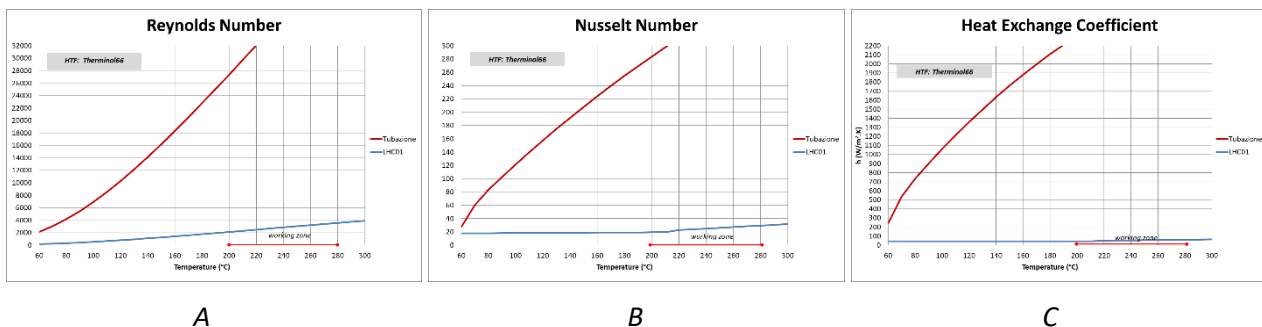


Figura 6-1 Caratteristiche del deflusso del HTF in ATES ed all'interno di LHC01: numero di Reynolds (A), numero di Nusselt (B) e coefficiente di scambio termico (C).

- La stima delle **perdite** termica fatta tramite la temperatura di mantello e quella ambiente condurrebbe ad un valore di circa 120-220 W. Valutandola, invece, tramite le potenze fornite in stazionario nelle varie fasi, le perdite reali sembrano essere dell'ordine di 500-700 W. Tale differenza è probabilmente imputabile alle cosiddette "perdite concentrate" che avvengono in corrispondenza delle sezioni di ingresso ed uscita dal TES. In queste zone occorrerà prestare maggiore attenzione alla consistenza della coibentazione. Ciò è stato avvalorato anche dalle misure di temperature in/out delle termoresistenze, che evidenziano valori inferiori a quelli misurati all'interno del TES;
- Il **tempo** di riscaldamento del TES è valutabile intorno alle 4 ore mentre quello di carico è di circa 3 ore. Nel secondo caso il tempo, rapportato all'intervallo termico operativo inferiore, è considerevole a causa del rallentamento dovuto al cambio di fase del NEPCM. Il cambio di fase avviene anche durante la fase di scarico ma la dinamica è molto più veloce, meno di 0.8 ore a causa, probabilmente, dello scambio NEPCM-capsula che diventa prevalentemente conduttivo;
- Il cambio di fase solido-liquido (**Figura 6-2/A**) è chiaramente individuabile nella fase di carico tra 230 e 260°C. Tale intervallo è leggermente maggiore rispetto a quello di fusione (219-240°C) per il semplice fatto che le temperature sono quelle misurate esternamente alla capsula e non del NEPCM, più freddo. Le termocoppie #1, quelle della parte alta della capsula, risentono molto poco del cambio di fase: ciò è dovuto al fatto che si trovano nella zona di vuoto superiore, dove il NEPCM non è presente e lo è solo dopo essere passato in fase liquida. Le altre termocoppie, invece, risentono della presenza del NEPCM e durante il cambio di fase l'incremento della temperatura è fortemente rallentato. Tale fenomeno dura circa 50 minuti dopo i quali le temperature si

uniformano in tutto la capsula. La durata dell'intervallo di cambio di fase testimonia, da un lato, la difficoltà a trasmettere verso l'interno il calore (bassa diffusività) e, dall'altro, la elevata capacità termica evidenziata dal NEPCM (causa anche della bassa diffusività. Nel momento in cui la fusione si completa, lo scambio termico da conduttivo diviene convettivo e perciò, migliorando, produce un rapido incremento delle temperature stesse;

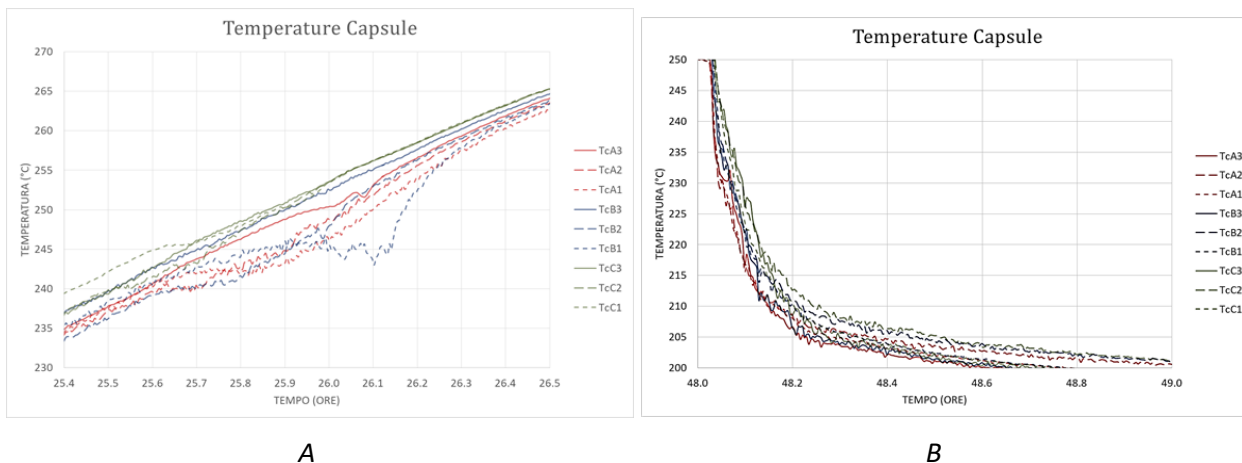


Figura 6-2 Evoluzione delle temperature di parete delle capsule

- Invece, il cambio di fase liquido-solido (Figura 6-2/B) è molto meno evidente. Questo risulta come leggero rallentamento del raffreddamento dei punti relativi alle termocoppie #2 e #3. Ciò è probabilmente conseguenza del congelamento della parte di NEPCM in prossimità della parete della capsula che, passando ad uno scambio termico puramente convettivo, impedisce un veloce trasferimento del calore dall'interno della capsula al HTF. La conseguenza è una potenza fornita dal HTF praticamente nulla e diluita in un tempo molto più lungo.

Da questa sperimentazione derivano alcune considerazioni finali:

- ✚ Il NEPCM di tipo Sale Solare-CATAS ha dimostrato di possedere una buona capacità termica ma anche una bassa diffusività termica;
- ✚ Per quantificare meglio l'incremento di prestazioni del concetto LCH01 sarà necessario passare ad un TES di maggiori dimensioni in cui sia maggiore la capacità termica di accumulo del NEPCM rispetto agli altri materiali e porlo a confronto con il PCM non nanocaricato;
- ✚ Al fine di ridurre le problematiche connesse alla bassa diffusività è necessario migliorare il trasferimento di calore dal HTF al NEPCM. Ciò potrà avvenire sia studiando metodi di promozione della conducibilità del mezzo di accumulo sia incrementando lo scambio termico esterno tra HTF e capsula, attualmente troppo basso;
- ✚ Questo tipo di NEPCM, con capacità termica maggiorata, potrà essere utilizzato anche come fluido termovettore (nano-fluido, NF) al fine di incrementare le prestazioni di un campo solare di un impianto CSP.

In conclusione, il presente lavoro di caratterizzazione dell'efficienza dello scambio termico di una nuova tipologia NEPCM ha consentito di mettere in evidenza l'effetto delle nanoparticelle sulle principali caratteristiche di scambio termico come, ad esempio, la capacità termica e la diffusività termica.

Riferimenti bibliografici

1. A. Miliozzi, D. Nicolini, R. Liberatore. Progettazione e realizzazione di un semplice elemento di accumulo termico utilizzando Nano-Enhanced-PCM. Report RdS/PTR2020/260
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 temperature. Report RdS/PTR2020/259

Abbreviazioni ed acronimi

LHTES	Latent Heat Thermal Energy Storage
HTF	Heat Transfer Fluid
HSM	Heat Storage Medium
NP	Nanoparticelle
PCM	Phase Change Material
NF	Nano Fluids
NEPCM	Nano Enhanced PCM
FEM	Finite Element Method
LAC	Liquid-Assisted Compounding
VD	Essiccazione in depressione (Vacuum Depression).
SS	Solar Salt
MOF	Metal Organic Framework
CATAS	Tereftalato di Calcio deidrato
ATES	Advanced Thermal Energy Storage