



Ricerca di Sistema elettrico

## Proprietà chimico-fisiche del $TiCl_4$ , aspetti normativi e autorizzativi, compatibilità dei materiali

Ennio Macchi, Davide Bonalumi



PROPRIETA CHIMICO-FISICHE DEL  $TiCl_4$ , ASPETTI NORMATIVI E AUTORIZZATIVI, COMPATIBILITA DEI MATERIALI

Ennio Macchi, Bonalumi Davide (Politecnico Di Milano, Dipartimento di Energia)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili

Obiettivo C: Sviluppo di sistemi di produzione dell'energia elettrica e riduzione dell'impatto ambientale

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione *"Verifica del comportamento del  $TiCl_4$  come possibile fluido di lavoro"*

Responsabile scientifico ENEA: Roberta Roberto

Responsabile scientifico Politecnico di Milano: Ennio Macchi

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 ASPETTI DI CARATTERE NORMATIVO.....	6
2.1 NORMATIVA CON LINK AL DOCUMENTO INTEGRALE.....	8
2.2 IMPIANTI SOGGETTI AD AUTORIZZAZIONE.....	9
2.2.1 <i>Destinatari della domanda di autorizzazione</i> .....	9
2.2.2 <i>Documentazione da allegare alla domanda di autorizzazione</i> .....	9
2.2.3 <i>Contenuti della relazione tecnica</i> .....	9
2.2.4 <i>Verifica di assoggettabilità alla VIA</i> .....	10
2.2.5 <i>Utilizzo TiCl<sub>4</sub></i> .....	10
2.2.6 <i>Conclusioni preliminari</i> .....	10
2.3 INDIVIDUAZIONE DEI MATERIALI IDONEI PER LA COSTRUZIONE DEI VARI COMPONENTI DI IMPIANTO.....	11
2.4 PROPRIETÀ CHIMICO-FISICHE DEL TiCl <sub>4</sub> (20-550 °C; 0-55 BARG).....	13
3 CONCLUSIONI.....	18
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	19
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	20
6 CURRICULUM SCIENTIFICO GECOS.....	21

## Sommario

In questo documento sono riportate le attività svolte e attivate dal Dipartimento di Energia nell'ambito del progetto di ricerca dal titolo "Verifica del comportamento del  $TiCl_4$  come possibile fluido di lavoro" giunto al secondo anno di indagini.

Le attività di questo secondo anno sono descritte in due rapporti distinti. La prima dal titolo "*Proprietà chimico-fisiche del  $TiCl_4$ , aspetti normativi e autorizzativi, compatibilità dei materiali*" comprende i primi 3 punti delle attività concordate, mentre la seconda parte comprende i restanti 3 punti ed è intitolato "*Risultati sperimentali relativi alla stabilità termica del  $TiCl_4$ , scelta dei materiali, approfondimento tecnico-economico*".

Le attività previste dall'accordo sono:

1. Aspetti di carattere normativo
2. Individuazione dei materiali idonei
3. Analisi teorica delle proprietà chimico-fisiche del  $TiCl_4$
4. Analisi sperimentale della stabilità termica e chimica del  $TiCl_4$
5. Scelta materiali per componenti dell'impianto ORC
6. Approfondimento tecnico economico

Nel presente rapporto sono stati indagati gli aspetti di carattere normativo, ipotizzando un'installazione nell'area Milanese. Quindi sono state considerate le linee guida della Regione Lombardia e della Provincia di Milano. Da questa analisi preliminare si deduce che un'installazione di un impianto a combustione di biomassa operante con sali fusi e tetracloruro di titanio avrà come principale fase critica la VIA per problematiche relative alle emissioni della caldaia. Il ciclo termodinamico con  $TiCl_4$  è un ciclo chiuso cogenerativo installato con appositi dispositivi atti all'isolamento acustico tali da portare l'impatto acustico del ciclo in ombra alla caldaia. Pertanto il ciclo termodinamico con  $TiCl_4$  non è soggetto a VIA.

La seconda attività ha permesso di individuare i materiali compatibili con il  $TiCl_4$ . Dato l'ampio impiego del  $TiCl_4$  in ambito industriale se ne deduce che sono disponibili tecnologie e materiali idonei all'impiego e alla trasformazione del fluido. Da un'analisi bibliografica volta ad analizzare applicazioni industriali, studi sperimentali, arricchita da indicazioni fornite dai produttori del tetracloruro di titanio, sono individuate le idoneità o meno di alcuni materiali. Risulta impiegabile acciaio dolce per componenti a bassa temperatura, mentre per alte temperature è certamente idoneo l'impiego di acciaio inossidabile. Come materiali idonei per le tenute sono individuati diversi materiali fluorurati come il PTFE.

Ulteriori considerazioni sono dedotte dall'esito dell'attività sperimentale coordinata con l'Università di Brescia. Per quanto attiene la terza attività, le proprietà chimico-fisiche sono state determinate con l'ausilio di Aspen Properties, adottando l'equazione Peng-Robinson. Sono stati calcolati:

### Proprietà termodinamiche

- diagramma  $T_s$ , i valori numerici sono stati forniti in un file Excel
- calore specifico a pressione costante
- calore specifico a volume costante
- densità
- tensione di vapore (approfondita nel secondo rapporto con attività sperimentale)

### Proprietà di trasporto

- conducibilità termica
- viscosità

## 1 Introduzione

Il Ministero dello Sviluppo Economico ed ENEA hanno stipulato in data 4 marzo 2013 un Accordo di Programma in base al quale è concesso il contributo finanziario per l'esecuzione delle linee di attività del Piano Triennale della Ricerca e Sviluppo di Interesse Generale per il Sistema Elettrico Nazionale.

Le attività riportate in questo rapporto si riferiscono al Piano Annuale di Realizzazione 2013, per quanto attiene all'Area "Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente", tematica di ricerca "Studi e sperimentazioni sui potenziali sviluppi delle energie rinnovabili – Energia elettrica da biomasse", progetto B.1.1 "Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili", obiettivo c "Sviluppo di sistemi di produzione dell'energia elettrica e riduzione dell'impatto ambientale"; nello specifico, si riferisce al sub-obiettivo c.2 "Verifica del comportamento del  $TiCl_4$  come possibile fluido di lavoro". Tra gli aspetti innovativi della presente linea di ricerca vi è l'ipotesi di utilizzare i motori a ciclo Rankine a temperature nettamente superiori (e quindi a superiori rendimenti di conversione) rispetto alle applicazioni in cui è attualmente affermata la competitività tecnico-economica dei motori a ciclo Rankine con fluidi organici ORC.

I risultati ottenuti nella precedente annualità hanno evidenziato l'interesse ad approfondire le potenzialità dell'impiego – mai proposto in precedenza - del tetracloruro di titanio ( $TiCl_4$ ) quale fluido di lavoro per motori a ciclo Rankine alimentati da fluidi termovettori ad alta temperatura (miscele di sali fusi).

I cicli Rankine basati sull'uso del  $TiCl_4$  individuati sono caratterizzati da rendimenti di conversione e potenzialità maggiori rispetto ai cicli ORC attualmente in commercio. Tuttavia il  $TiCl_4$  presenta alcune criticità, in primis l'elevata reattività in presenza di acqua, e, non essendo noti utilizzi in applicazioni di potenza per questo fluido, si rende necessario provvedere ad ulteriori indagini, sia teoriche che sperimentali, al fine di verificare aspetti di tipo chimico-fisico, progettuale e normativo propedeutici alla realizzazione di un impianto reale.

L'attività del presente accordo è finalizzata all'analisi e risoluzione delle principali criticità emerse nel corso della precedente annualità relative all'effettiva applicabilità del  $TiCl_4$  quale fluido di lavoro fino a temperature di 500 °C in motori a ciclo Rankine. Inoltre, si intende procedere alla definizione delle principali caratteristiche progettuali dei componenti di impianto, alla scelta dei materiali e all'approfondimento tecnico ed economico di componenti specifici, quali le tenute dei componenti rotanti e il sistema di condensazione, con e senza doppio circuito ad olio. L'attività è completata dall'analisi degli aspetti di carattere normativo, autorizzativo e di sicurezza inerenti la progettazione, la costruzione, la verifica, la messa in esercizio e la gestione di un impianto con unità di cogenerazione a ciclo Rankine operante con  $TiCl_4$ .

## 2 Aspetti di carattere normativo

Qualora un soggetto volesse installare un impianto di produzione di energia elettrica deve riferirsi al quadro normativo del comune, della provincia e della regione nella quale l'impianto sarà installato. In generale la provincia e regione recepiscono decreti ministeriali al loro volta recepiti da leggi della comunità europea. Per questa indagine preliminare è stata presa in considerazione una ipotetica installazione nell'area Milanese. Quindi sono state considerate le linee guida della Regione Lombardia [1] e della Provincia di Milano [2]. L'esercizio delle funzioni amministrative per autorizzare gli impianti di produzione di energia da fonti energetiche rinnovabili sono conferite alle Province lombarde con legge regionale n. 26 del 12 dicembre 2003. La Giunta regionale con d.g.r. 3298 del 18 aprile 2012 ha approvato le Linee guida per l'autorizzazione di impianti di produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili (impianti FER). Trattasi di un documento corposo (88 pagine, 5 Allegati) che sistematizza il processo autorizzativo per la costruzione, l'installazione e l'esercizio degli impianti alimentati da fonti energetiche rinnovabili riunendo in un procedimento unico i vari procedimenti amministrativi.

L'importanza e il valore di tale documento risiede nel fatto che le regole valgono erga omnes, cioè per le amministrazioni che autorizzano, compresi i vari soggetti distribuiti sul territorio che a diverso titolo rilasciano pareri, nulla osta per l'installazione dell'impianto (ad es. Gestori locali della rete di distribuzione elettrica), ma anche per i privati. Quindi le Linee guida determinano certezza di diritto, omogeneizzano i procedimenti su tutto il territorio lombardo, determinano tempi uguali per tutti. Inoltre le Linee guida introducono la semplificazione procedurale, per quanto consentito dalle norme statali, tenuto conto che le normative statali richiedono circa 20 atti di assenso per il rilascio dell'autorizzazione.

Il regime amministrativo delle autorizzazioni in Lombardia, è demandato alle Province per gli impianti la cui potenza è sopra determinate soglie (la soglia varia per categoria di impianto – fotovoltaico, eolico, biomasse e biogas, idroelettrico), mentre sotto tali soglie la competenza autorizzativa è del Comune territorialmente competente che autorizza mediante la Procedura Abilitativa Semplificata.

I principali contenuti del provvedimento, che mantiene una conformità con il recente panorama normativo nazionale (d. lgs. 28/2011 di recepimento della direttiva CE sulle rinnovabili e IV<sup>a</sup> e V<sup>a</sup> Conto Energia) riguardano:

- la suddivisione dei titoli abilitativi (Comunicazione di attività in Edilizia Libera – competenza comunale, Procedura Abilitativa Semplificata - competenza comunale, Autorizzazione Unica – competenza provinciale);
- elenco impianti soggetti ai diversi procedimenti autorizzativi;
- descrizione dei procedimenti autorizzativi – apertura all'informatizzazione e alla smaterializzazione del progetto;
- elenco documentazione minima per ciascun procedimento autorizzativo;
- focus sul procedimento di Autorizzazione Unica e sue relazioni con i subprocedimenti;
- focus sul cumulo degli impianti assoggettati a verifica di VIA;
- oneri istruttori per il procedimento di Autorizzazione Unica;
- fideiussione per il procedimento di Autorizzazione Unica;
- indicazioni sulle biomasse – criteri di utilizzazione e di classificazione normativa;
- indicazione sul possibile riutilizzo dei materiali di risulta dagli impianti a biomasse;
- criteri per la determinazione delle misure compensative;
- controlli e sanzioni.

Per gli impianti minori (ad es. il fotovoltaico che ogni cittadino può installare sulla propria abitazione privata) è lasciata libera l'installazione (si parla di attività in edilizia libera) e si richiede solo la presentazione preventiva di una comunicazione al Comune territorialmente competente da parte del titolare dell'impianto. In questo modo Regione Lombardia favorisce l'installazione di fotovoltaico sugli edifici e ciò va in linea con la politica di Regione Lombardia di efficientamento energetico del parco edilizio esistente e pone attenzione al cittadino non determinando costi economici connessi alla procedura amministrativa.

Per impianti soggetti a Procedura Abilitativa Semplificata, di competenza comunale, le Linee guida chiedono un progetto semplice e un iter amministrativo sufficientemente snello, perché questa costituisce una forma semplificata di autorizzazione. Questo tipo di impianti in genere sono richiesti da imprese e Regione ha

previsto la possibilità che esse dichiarino il possesso dei requisiti anche mediante autocertificazione. Trattandosi comunque di un'autorizzazione il Comune riunisce in un unico procedimento amministrativo la raccolta dei pareri, nulla osta o titoli necessari per la costruzione e l'esercizio dell'impianto e che sono nel potere di altri enti (ad es. la costruzione della linea elettrica che collega l'impianto alla rete, oppure l'autorizzazione paesaggistica nel caso di impianti siti in aree soggetto a vincolo).

**Per gli impianti di maggiore potenza la forma canonica di autorizzazione è l'Autorizzazione Unica che raccoglie in un procedimento unico tutte le singole autorizzazioni, anche ambientali, necessarie.** Uno dei valori aggiunti delle Linee guida è stato quello di razionalizzare tutti i subprocedimenti facendo in modo che il procedimento unico rispetti la durata di 90 giorni prevista dalla legge nazionale, al netto dei tempi necessari alla Valutazione di Impatto Ambientale.

Il documento delle linee guida è stato costruito creando un apposito Tavolo composto dalle Direzioni Generali di Regione Lombardia Ambiente, Territorio, Sistemi Verdi e Paesaggio, Semplificazione, Sanità, Agricoltura, da tutte le Province lombarde, dall'ANCI Lombardia e da importanti associazioni di produttori di impianti FER, del mondo agricolo, di Confindustria Lombardia.

Regione Lombardia ha stabilito una procedura informatizzata e una reale dematerializzazione documentale, in quanto la documentazione progettuale sarà prodotta in formato elettronico nel momento in cui sarà operativa la procedura informatizzata.

## 2.1 Normativa con link al documento integrale

- **Normativa generale**
  - D.g.r. 30 novembre 2011, n. 9/2605 - Zonizzazione del territorio regionale in zone e agglomerati per la valutazione della qualità dell'aria ambiente ai sensi dell'art. 3 del decreto legislativo 13 agosto 2010, n. 155 - Revoca della d.g.r. n. 5290/07
  - D.lgs 3 marzo 2011, n. 28 - Attuazione della direttiva 2009/28/CE sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili, recante modificazioni e successiva abrogazione delle direttive 2001/77/CE e 2003/30/CE
  - D.lgs 30 maggio 2008, n. 115 - Attuazione della direttiva 2006/32/CE relativa all'efficienza degli usi finali dell'energia e i servizi energetici e abrogazione della direttiva 93/76/CEE
  - D.Lgs. 152/2006 e s.m.i. - Norme in materia ambientale
  - L.R. 12 dicembre 2003, n.26 Disciplina dei servizi locali di interesse economico generale. Norme in materia di gestione dei rifiuti, di energia, di utilizzo del sottosuolo e di risorse idriche.
  
- **Impianti per la produzione di energia elettrica**
  - D.g.r. 6 agosto 2012, n. 9/3934 - Criteri per l'installazione e l'esercizio degli impianti di produzione di energia collocati sul territorio regionale
  - D.g.r. 18 aprile 2012, n.9/3298 - Linee guida regionali per l'autorizzazione degli impianti per la produzione di energia elettrica da fonti energetiche rinnovabili (FER) mediante recepimento della normativa nazionale in materia
  - D.g.r. 18 aprile 2012, n.9/3298 - Linee guida regionali per l'autorizzazione degli impianti per la produzione di energia elettrica da fonti energetiche rinnovabili (FER) mediante recepimento della normativa nazionale in materia - Allegati
  - D.g.r. 30 novembre 2011, n. 9/2605 - Zonizzazione del territorio regionale in zone e agglomerati per la valutazione della qualità dell'aria ambiente ai sensi dell'art. 3 del decreto legislativo 13 agosto 2010, n. 155 - Revoca della d.g.r. n. 5290/07
  - D.lgs 3 marzo 2011, n. 28 - Attuazione della direttiva 2009/28/CE sulla promozione dell'uso dell'energia da fonti rinnovabili, recante modificazioni e successiva abrogazione delle direttive 2001/77/CE e 2003/30/CE
  - DM 10 settembre 2010 - Linee guida per l'autorizzazione degli impianti alimentati da fonti rinnovabili
  - D.lgs 30 maggio 2008, n. 115 - Attuazione della direttiva 2006/32/CE relativa all'efficienza degli usi finali dell'energia e i servizi energetici e abrogazione della direttiva 93/76/CEE
  - D.Lgs 29 dicembre 2003, n. 387 - Attuazione della direttiva 2001/77/CE relativa alla promozione dell'energia elettrica prodotta da fonti energetiche rinnovabili nel mercato interno dell'elettricità
  - L.R. 12 dicembre 2003, n.26 Disciplina dei servizi locali di interesse economico generale. Norme in materia di gestione dei rifiuti, di energia, di utilizzo del sottosuolo e di risorse idriche
  - D.Lgs. 16 marzo 1999, n. 79 - Attuazione della direttiva 96/92/CE recante norme comuni per il mercato interno dell'energia elettrica
  - DPR n. 53 del 11/02/1998 - Regolamento recante disciplina dei procedimenti relativi alla autorizzazione alla costruzione e all'esercizio di impianti di produzione di energia elettrica che utilizzano fonti convenzionali, a norma dell'articolo 20, comma 8, della legge 15 marzo 1997, n. 59
  - DLgs 31 marzo 1998, n. 112 - Conferimento di funzioni e compiti amministrativi dello Stato alle regioni ed agli enti locali, in attuazione del capo I della legge 15 marzo 1997, n. 59
  - LR 16 agosto 1982, N. 52 - Norme in materia di opere concernenti linee ed impianti elettrici fino a 150.000 volt
  - R.D. 11 dicembre 1933, n. 1775 - Testo unico delle disposizioni di legge sulle acque e impianti elettrici
  
- **Verifica di assoggettabilità alla VIA**
  - Testo coordinato L.R. 5/2012 - Norme in materia di Valutazione di Impatto Ambientale
  - R.R. 21 novembre 2011 - Attuazione della legge regionale 2 febbraio 2010, n.5 (Norme in materia di valutazione di impatto ambientale)
  - D.G.P. 10/2012 - Conferimento alle Province delle competenze sulla Valutazione di Impatto Ambientale (VIA) e verifica di assoggettabilità alla VIA.

## 2.2 Impianti soggetti ad autorizzazione

### 2.2.1 Destinatari della domanda di autorizzazione

La domanda di autorizzazione, firmata esclusivamente dal legale rappresentante della società istante, ai sensi del D.P.R. n. 53/98 e del D.Lgs. n. 112/98, D.Lgs. n.152/06 e del D.Lgs. n.115/08 deve essere presentata in carta da bollo a:

- Provincia di Milano:  
Area Qualità dell'Ambiente ed Energie - Settore qualità dell'aria, rumore ed energia- C.so di Porta Vittoria n. 27 - 20122 Milano

Una copia della domanda di autorizzazione deve essere trasmessa ai seguenti Enti:

- Regione Lombardia: Direzione Generale Qualità dell'Ambiente - Servizio Protezione Ambientale e Sicurezza Industriale - Via Stresa, 14 - 20124 Milano
- ARPA di competenza sul territorio
- COMUNE di competenza sul territorio
- A.S.L. di competenza sul territorio
- Gestore Servizi Elettrici S.p.A.
- TERNA S.p.a.
- Agenzia delle Dogane
- Gestore della Linea (ENEL, AEM,...)

### 2.2.2 Documentazione da allegare alla domanda di autorizzazione

1. Progetto dell'Impianto;
2. Relazione Tecnica;
3. Dichiarazione circa l'esercizio dell'impianto nel rispetto delle norme di sicurezza.
4. Certificato di iscrizione alla C.C.I.A.A. con nulla osta antimafia (\*);
5. Perizia Giurata, rilasciata da professionisti o studi professionali autorizzati, che attesti la qualità e la quantità delle emissioni inquinanti in atmosfera (\*).

(\*) I documenti ai punti 4 e 5 sono da allegare solo ed esclusivamente alla domanda di autorizzazione da inviare alla Provincia di Milano.

### 2.2.3 Contenuti della relazione tecnica

- Breve descrizione introduttiva sull'ubicazione dell'impianto e delle esigenze per le quali si vuole procedere all'installazione dell'impianto.
- Descrizione di massima dell'impianto e data prevista di entrata in esercizio.
- Per ciascun gruppo elettrogeno va specificato: il tipo di combustibile utilizzato; le caratteristiche del motore primo; la potenza termica immessa con il combustibile; la potenza elettrica nominale in kW; il rendimento globale del gruppo elettrogeno; la tipologia d'uso (continua o di soccorso); la stima delle ore di funzionamento annue e dell'energia elettrica annua prodotta in kWh.
- Per ciascun generatore di calore va specificato: il tipo di combustibile utilizzato; le caratteristiche; la potenza termica immessa con il combustibile; il rendimento globale; la tipologia d'uso; la stima delle ore di funzionamento annue e dell'energia termica annua prodotta in kWh.
- Caratteristiche del collegamento (se esistente) al sistema elettrico nazionale;
- Descrizione del ciclo produttivo specificando: i principi di funzionamento; componenti impiantistiche principali; combustibili utilizzati e consumi relativi; componenti impiantistici di interfaccia con l'ambiente atmosferico, compresi i camini per l'emissione dei fumi e unità di servizio.

- Indicazione circa la qualità e quantità delle emissioni specificando le emissioni tipiche e significative dell'impianto, le emissioni secondarie e i sistemi di monitoraggio.
- Descrizione delle tecnologie adottate per la prevenzione dell'inquinamento specificando i sistemi per l'ottimizzazione del processo di combustione, i sistemi per il contenimento delle emissioni (SO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> e polveri), la prevenzione delle emissioni al suolo, le procedure relative al cattivo funzionamento o al guasto degli impianti di abbattimento delle emissioni, le informazioni concernenti l'avviamento, l'esercizio e la manutenzione degli impianti medesimi.
- Planimetria e schemi dell'impianto.

Ai fini dell'autorizzazione va conteggiata la potenza termica del combustibile complessiva e pertanto nella relazione va evidenziato se nell'ambito della stessa attività siano detenuti altri gruppi elettrogeni ad uso continuo, la potenza termica e la potenza nominale degli stessi.

Simili linee guida sono disponibili per altre Regioni e altre Provincie, ad esempio quella di Torino [3].

#### 2.2.4 Verifica di assoggettabilità alla VIA

La L.R. n. 5/2010 conferisce alle Province ed ai Comuni le competenze per le procedure di verifica di assoggettabilità alla VIA e di Valutazione di Impatto Ambientale (VIA) di alcune categorie progettuali.

La procedura di verifica di assoggettabilità alla VIA è disciplinata dall'art. 20 del DLgs 152/2006.

Dal 20 gennaio 2012 sono state trasferite alle Province le competenze in materia verifica di assoggettabilità a VIA e di VIA, relative alle categorie progettuali specificate negli allegati A, B e C delle L.R. n. 5/2010 riguardanti: agricoltura, lavorazione metalli e prodotti minerali, industria dei prodotti alimentari, tessili, cuoio, legno, carta, gomma, materie plastiche.

A partire dal 19 maggio 2012, sono di competenza provinciale anche le procedure verifica di assoggettabilità a VIA e di VIA di altri progetti, sempre dell'allegato A, B e C, riguardanti: industria energetica ed estrattiva, progetti di infrastrutture, impianti di smaltimento, trattamento e recupero rifiuti.

Per le funzioni relative all'espletamento delle procedure di verifica di assoggettabilità a VIA di propria competenza, la Provincia di Milano con D.G.P. n. 10 del 24 gennaio 2012, in atti n. 3929/7.4/2011/455, ha individuato nel Settore competente all'adozione dell'atto -comunque denominato- di autorizzazione, approvazione, parere, nulla osta, assenso, concertazione o intesa, la competenza per le procedure di Verifica di Assoggettabilità alla Valutazione di Impatto Ambientale.

Per richiedere l'avvio alla procedura di verifica di assoggettabilità alla VIA per progetti di competenza de Settore qualità dell'aria, rumore ed energia, relativi a impianti di produzione di energia elettrica, elencati negli allegati B e C della L.R. n 5/2010.

Gli oneri istruttori relativi alla verifica di assoggettabilità alla VIA sono calcolati sulla base del R.R. 21 novembre 2011.

Per le funzioni relative all'espletamento della procedura di VIA la Provincia di Milano con [D.G.P. n. 10 del 24 gennaio 2012](#), in atti n. 3929/7.4/2011/455, ha individuato nel Settore Pianificazione Territoriale e Programmazione delle Infrastrutture il settore competente.

#### 2.2.5 Utilizzo TiCl<sub>4</sub>

Da una prima analisi della normativa vigente in merito all'impiego di sostanze chimiche non si evince nessuna particolare prescrizione per il tetracloruro di titanio che quindi sarà soggetta alla comune normativa in merito alla sicurezza sui posti di lavoro.

Durante un colloquio con un potenziale fornitore di TiCl<sub>4</sub> è emersa la necessità di addestrare il personale che sarà addetto alla conduzione dell'impianto che utilizza il fluido.

#### 2.2.6 Conclusioni preliminari

Da questa analisi preliminare si deduce che un'installazione di un impianto a combustione di biomassa operante con sali fusi e tetracloruro di titanio avrà come principale fase critica la VIA, con particolare attenzione alla caldaia e alle sue emissioni.

### 2.3 Individuazione dei materiali idonei per la costruzione dei vari componenti di impianto

Dato l'ampio impiego del  $TiCl_4$  in ambito industriale se ne deduce che sono disponibili tecnologie e materiali idonei all'impiego e alla trasformazione del fluido. Un'analisi bibliografica volta ad indagare applicazioni industriali, studi sperimentali, supportata da indicazioni fornite dai produttori del tetracloruro di titanio, ha permesso di individuare l'idoneità o meno di alcuni materiali.

Un documento di riferimento per chi opera con il tetracloruro di titanio è il SAFETY ADVICE FOR STORAGE AND HANDLING OF ANHYDROUS TITANIUM TETRACHLORIDE pubblicato da *TiCl<sub>4</sub> Subcommittee of TDMA* (Titanium Dioxide Manufacturers Association) [4].

Nel capitolo 1 "Storage installations" per le tubazioni di movimentazione (carico/scarico) si fa riferimento alla norma ASME B31.3 nella quale sono fissate temperature massime di esercizio di diversi materiali in funzione della pressione.

- Per le condotte il materiale indicato è l'acciaio al carbonio (*carbon steel*). La tolleranza da adottare per corrosione è di 2mm.
- Nel caso in cui sia necessario usare tubi flessibili devono essere in PTFE rinforzato di tipo antistatico.
- Per le valvole il documento menziona (i) acciaio al carbonio per il corpo, (ii) acciaio inossidabile (*stainless steel*) per la sfera e lo stelo mentre (iii) per le sedi e le tenute il documento propone PTFE. Quest'ultimo proposto anche nel lavoro sperimentale di Tolley et al. [5] per la movimentazione del fluido.

In un brevetto di McCormick et al. della *Titanium Metals Corporation of America (TIMET)* del 1967 [6] è proposto un reattore in mattoni refrattari rivestiti internamente di silice vetrosa (*vitreous silica*) che potrebbe sostituire l'acciaio (*steel*). Nel report sulla disponibilità del Titanio del 1983 [7] il processo adottato da TIMET è descritto con l'introduzione del  $TiCl_4$  in un reattore di acciaio dolce (*mild-steel*).

Alcune innovazioni al processo *Kroll* per la produzione di Titanio metallico sono descritte nel 1993 da Subramanyam [8] e la reazione del  $TiCl_4$  liquido con Mg liquido avviene in reattori di acciaio inossidabile, in ambiente isolato con gas inerte, ad una temperatura minima di 712 °C e massima di 1000 °C con intervallo ottimale 850-950 °C.

Herzler e Roth [9] hanno misurato la decomposizione del tetracloruro di Titanio ad una temperatura compresa tra i 1300 e i 1500 K in un intervallo di pressione da 1.3 a 3.7 bar usando acciaio inossidabile (*stainless steel*).

Nel lavoro di Davarkonda e Olminsky [10] inerente i tubi di calore indagati da temperature di 127°C a 427°C (400-700 K) con  $TiCl_4$  sono ritenuti materiali compatibili il Titanio, il Monel e la lega Nb-1%Zr.

Nella recente indagine di Anderson et al. [11] il  $TiCl_4$  è stato studiato per applicazioni in tubi di calore e sono riportati dati relativi a decine di migliaia di ore di test di compatibilità con vari materiali. Tra i materiali compatibili l'acciaio a basso contenuto di carbonio (*mild steel*), per il quale sono documentate 28540 ore di funzionamento fino ad una temperatura di 300 °C, fino a 59184 ore con superleghe (*Hastelloy C-2000*) e 4019 ore con il Titanio a 227 °C. È riportata l'incompatibilità con l'Alluminio (*Al-6061*). Tra le superleghe che hanno dato risultati di compatibilità è stata oggetto di indagine la *Hastelloy-C22* con 28560 ore a 300 °C, *Hastelloy-B3* con 58200 ore a 300 °C. Dalle analisi SEM (*scanning electron microscope*) sulle tubazioni in *Hastelloy-C2000* sono state riportate corrosioni sulla superficie di 1-2 micrometri ( $10^{-6}$ m).

Nel documento descrittivo del  $TiCl_4$  per applicazioni in campo elettronico (*CVD: Chemical Vapor Deposition, ALD: Atomic Layer Deposition, ecc.*) di *Air Liquide* [12] nella sezione *Handling* è specificato che il prodotto è distribuito in contenitori in acciaio inossidabile UHP (*Ultra High Purity Stainless Steel*) specificando che le tenute compatibili con  $TiCl_4$  sono:

- PCTFE (policlorotrifluoroetilene),
- PTFE (politetrafluoroetilene o commercialmente *Teflon, Fluon, Algoflon, Hostafon*),
- PVDF (polivinilidenefluoruro),
- PFA (perfluoroalcoosi o commercialmente *Teflon-PFA*),
- FEP (Fluorinated ethylene propylene o commercialmente *Teflon-FEP*).

Un elastomero che dovrebbe essere evitato è il *Kalrez* (O-ring). Sempre in ambito di materie plastiche nel catalogo di un produttore di pompe sono indicati come idonei, oltre al PTFE e al PVDF, il FPM (caucciù al fluoro

o commercialmente *Viton A* e *B* usato per O-ring) ma solo in alcune condizioni, mentre il EPDM (caucciù dienpropililenico) è indicato come non resistente, precisando che gli elastomeri CSM (gomma sintetica in polietilene clorosolfonato commercialmente noto come *Hypalon*) e IIR (lattice butilico) hanno comportamento simile al EPDM [13].

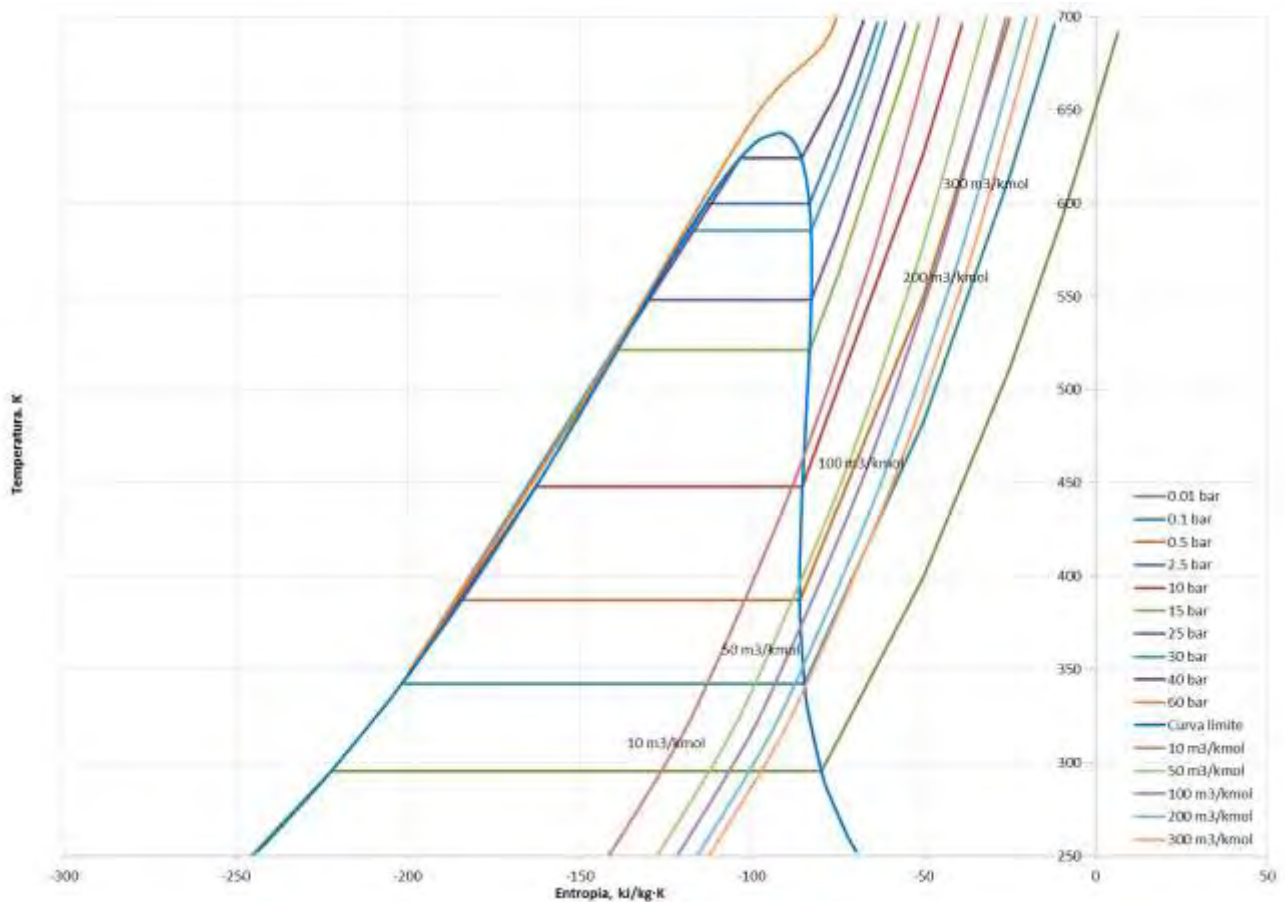
In letteratura si trovano diversi lavori scientifici che considerano il  $\text{TiCl}_4$  per applicazioni a temperature elevate. West et al. [14] propongono un'indagine fino a 3000 K per lo studio della termochimica per la produzione di  $\text{TiO}_2$  da  $\text{TiCl}_4$ . Nel lavoro di Teysandier e Allendorf [15] per applicazioni CVD le temperature considerate sono nell'intervallo 1000-2000 K.

## 2.4 Proprietà chimico-fisiche del $TiCl_4$ (20-550 °C; 0-55 barg)

Con l'ausilio del software Aspen Properties sono state indagate le proprietà chimico-fisiche di interesse per il progetto descritto nel presente rapporto. Nella banca dati del software utilizzato è presente il  $TiCl_4$ . Il modello termodinamico adottato è descritto dall'equazione di stato Peng-Robinson.

Con il componente aggiuntivo per Excel di Aspen Properties V8.4 sono stati calcolati nell'intervallo specificato le proprietà chimico-fisiche di interesse.

Sono stati determinati i punti necessari a rappresentare nel piano temperatura-entropia ( $T_s$ ) la curva limite del  $TiCl_4$  oltre a isobare e isocore, come riportato in Figura 1. Il relativo file Excel è fornito a parte ed è presente anche il calcolo nel piano entalpia-entropia ( $h_s$ ).



**Figura 1. Rappresentazione nel piano "Temperatura-Entropia" della curva limite del  $TiCl_4$ , delle linee isobare e delle linee isocore**

Al variare di pressione e temperatura sono stati calcolati i valori delle altre proprietà concordate oltre ad altre ritenute di interesse.

In Figura 2 sono riportati gli andamenti del calore specifico a pressione costante. I valori del  $C_p$  calcolati nell'intervallo 0,1 e 1 bar sono molto simili (come prevedibile, essendo trascurabili gli effetti di gas reale) e nella rappresentazione grafica le linee che descrivono i valori calcolati sono pressoché coincidenti, quindi anche nel grafico sono indicati come unica linea valida per l'intervallo 0,1-1 bar.

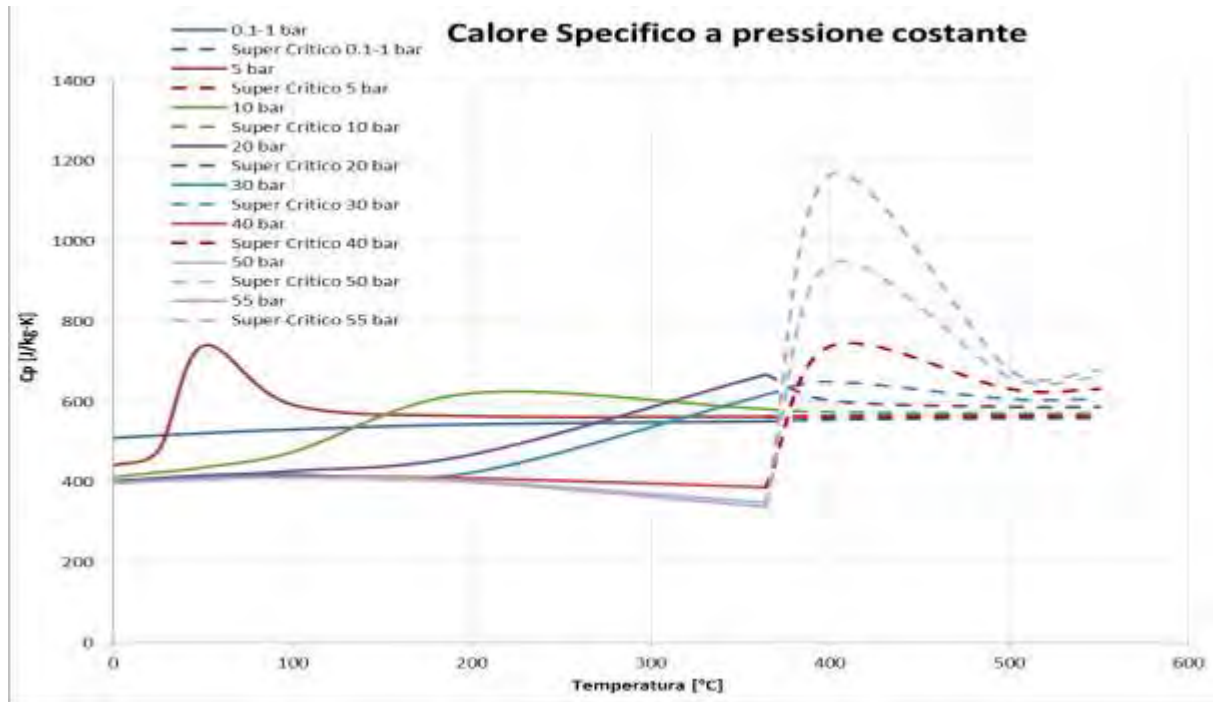


Figura 2. Valori del calore specifico a pressione costante calcolati nell'intervallo di temperatura 0-550 °C al variare della pressione nell'intervallo 0,1-55 bar

Analogamente è stato calcolato il calore specifico a volume costante, riportato in Figura 3.

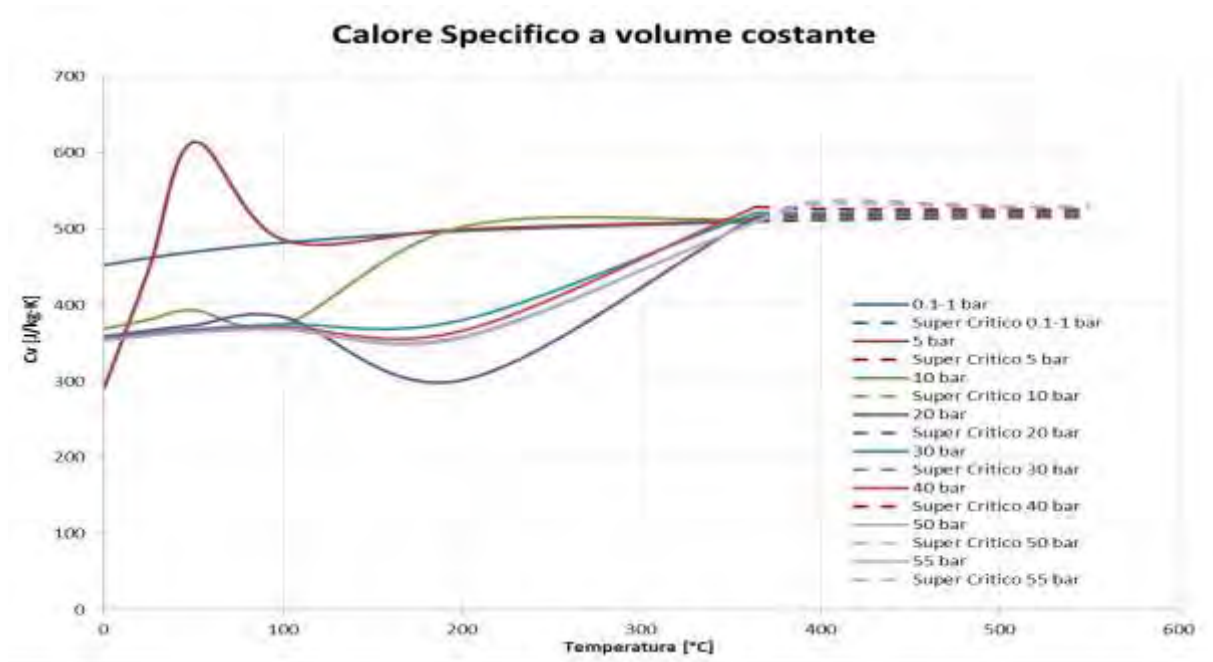


Figura 3. Valori del calore specifico a volume costante calcolati nell'intervallo di temperatura 0-550 °C al variare della pressione nell'intervallo 0,1-55 bar

Anche se non esplicitamente richiesto è stato calcolato il calore specifico della fase liquida riportato in Figura 4 perché ritenuto di interesse per il lavoro presentato. Data la sovrapposizione delle linee rappresentati i valori calcolati tra le pressioni 0.1-10 bar tali linee sono indicate come unica rappresentazione.

## Calore Specifico del Liquido

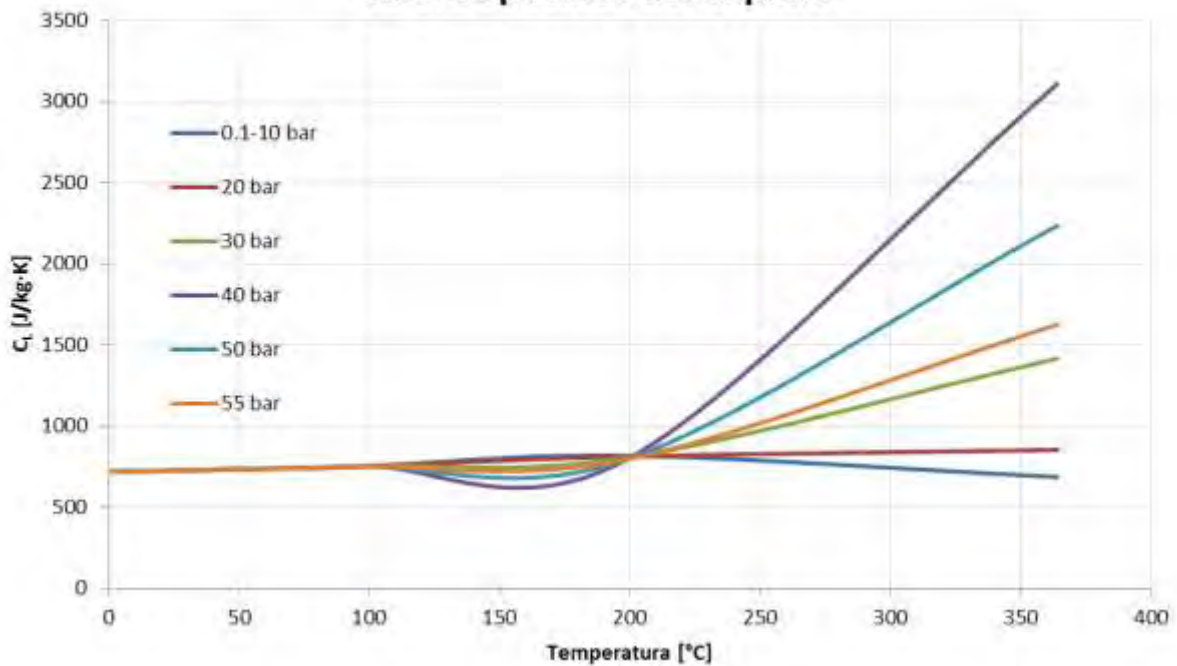


Figura 4. Valori del calore specifico relativo alla fase liquida nell'intervallo di temperatura 0-364 °C (corrispondente alla temperatura critica) al variare della pressione nell'intervallo 0,1-55 bar

In Figura 5 è riportata la densità sia della fase liquida che della fase vapore. Per la fase liquida i valori sono funzione sia di pressione che di temperatura. Per la fase vapore sono funzione solo della temperatura.

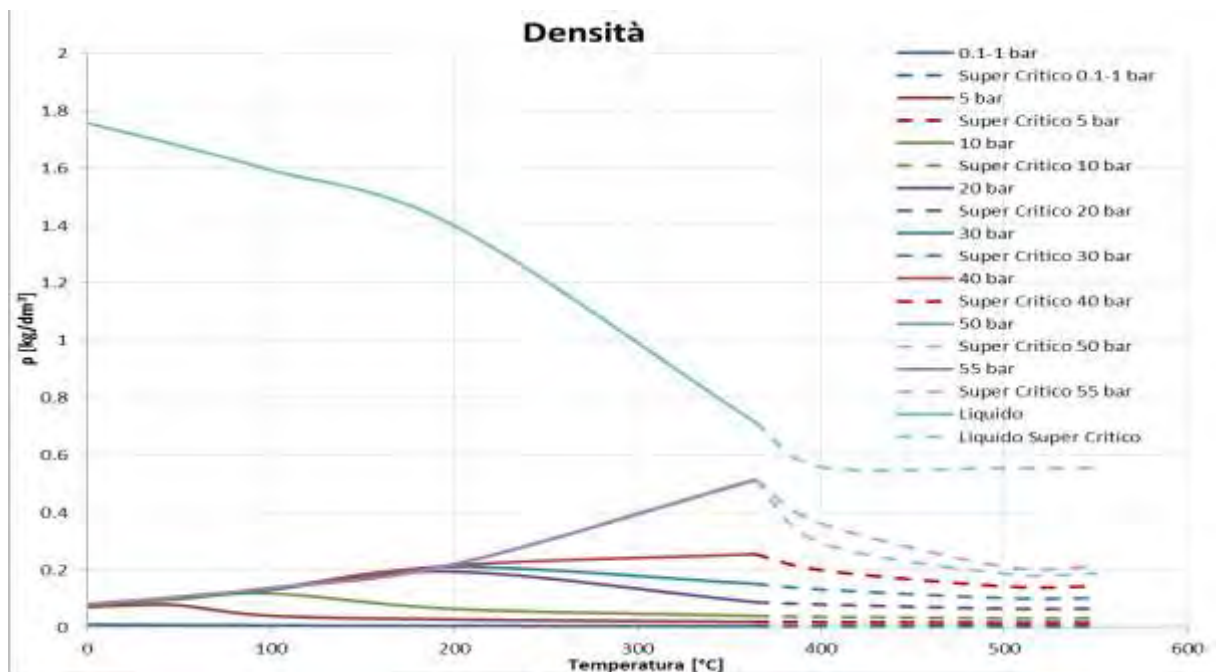


Figura 5. Valori della densità calcolati sia per la fase vapore che per la fase liquida nell'intervallo di temperatura 0-550 °C al variare della pressione nell'intervallo 0,1-55 bar

La conducibilità termica del  $TiCl_4$  è stata calcolata sia per la fase vapore che per la fase liquida. Quest'ultima non è influenzata da variazioni di pressione al contrario della fase vapore. In Figura 6 sono rappresentati

sull'asse di sinistra i valori relativi alla fase vapore, mentre la fase liquida è stata rappresentata nell'asse verticale di destra fino alla temperatura critica.

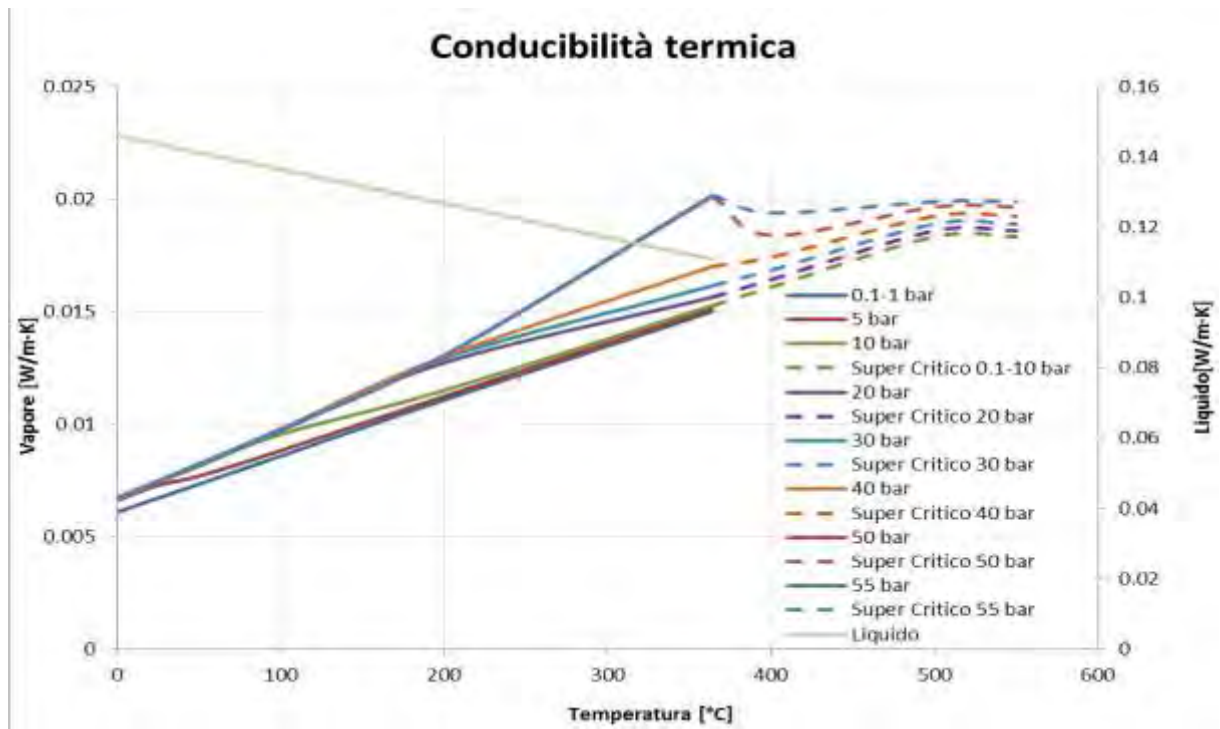


Figura 6. Valori della conducibilità termica nell'intervallo di pressione 0,1-55 bar sia per la fase vapore che per la fase liquida

La viscosità sia per la fase vapore che per la fase liquida non sono influenzate dalla pressione, mentre variano al variare della temperatura. I valori calcolati sono riportati in Figura 7.

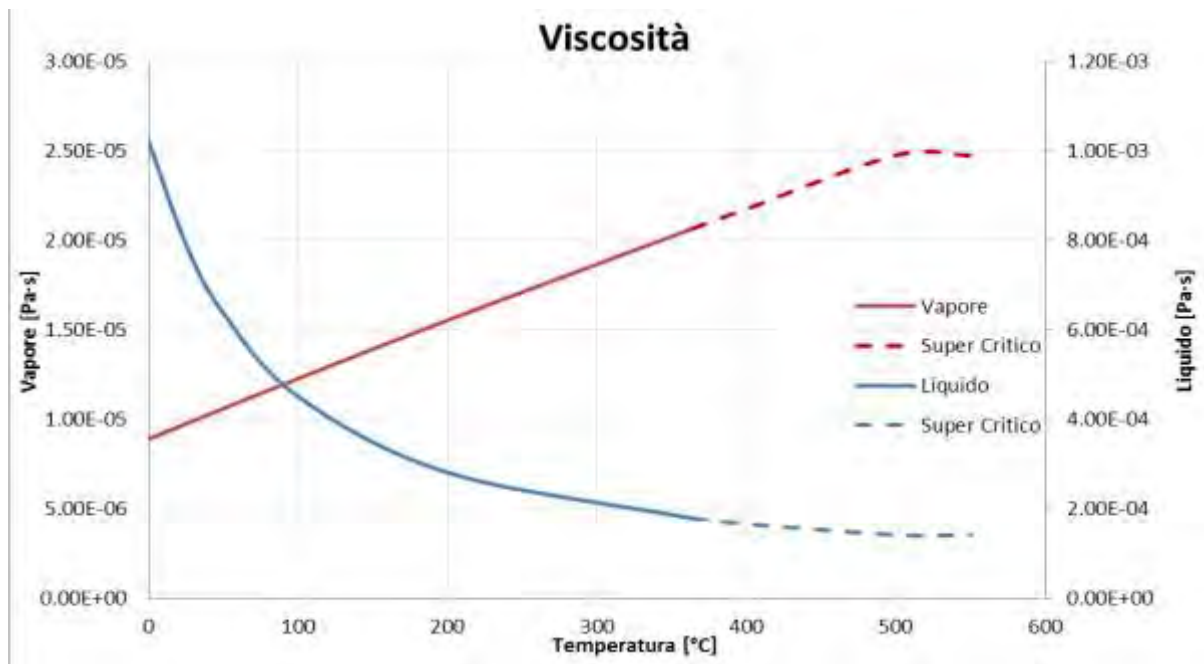
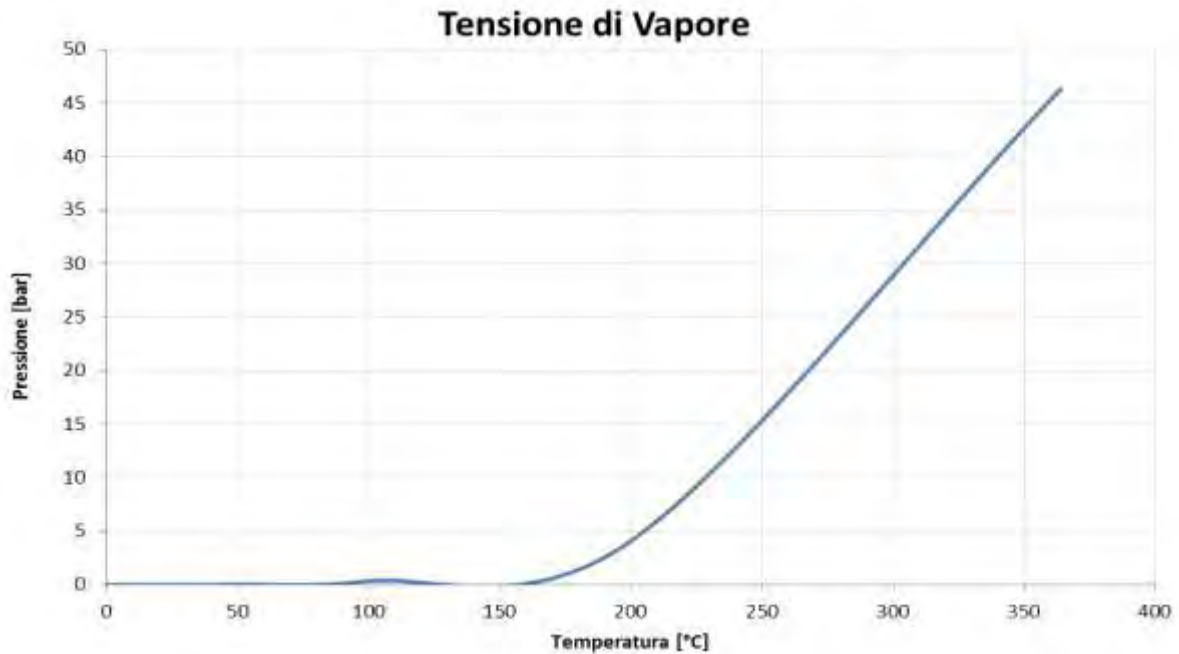


Figura 7 Valori della viscosità nell'intervallo temperatura 0-550°C sia per la fase vapore che per la fase liquida, entrambe non influenzate dal valore di pressione

Il calcolo della tensione di vapore è stato eseguito sia per il presente rapporto che per il secondo rapporto, contenente i risultati delle prove sperimentali relativi al calcolo di questa proprietà (riportata nel secondo rapporto, come di consuetudine, in scala logaritmica). I risultati per l'intervallo di temperatura 0-550 °C sono riportati in Figura 8 su asse non logaritmico. Anche questa proprietà non è dipendente dalla pressione.



**Figura 8 Andamento della tensione di vapore del  $TiCl_4$  in funzione della temperatura**

### 3 Conclusioni

Dati i risultati positivi ottenuti nell'attività di ricerca del 2013 quest'anno sono stati approfonditi altri aspetti volti a preparare una futura installazione di un impianto pilota e per l'installazione di un eventuale impianto di potenza da 1 MWe.

Sono stati indagati aspetti normativi inerenti ad una ipotetica installazione di un impianto di potenza alimentato da caldaia a biomassa con ciclo Rankine operante con  $TiCl_4$ , deducendo che la fase critica sarà la Valutazione di Impatto ambientale dovuto alla combustione di biomassa.

Il  $TiCl_4$  è ampiamente utilizzato in ambito industriale, quindi sono noti materiali idonei e le procedure operative da adottare per la conduzione di impianti operanti con questo fluido. Sono individuati compatibili al tetracloruro di titanio sia gli acciai inossidabili, anche ad alte temperature, che acciai dolci. Le analisi sperimentali presenti nel secondo rapporto metteranno in luce ulteriori dettagli. Per le tenute un materiali idoneo è il PTFE.

Le proprietà termodinamiche calcolate permettono un maggiore dettaglio di conoscenza del fluido.

## 4 Riferimenti bibliografici

- [1] Regione Lombardia, «ORS - Portale Servizi di Pubblica Utilità,» [Online]. Available: [http://www.ors.regione.lombardia.it/cm/pagina.jhtml?param1\\_1=N138a321625d468c85b7](http://www.ors.regione.lombardia.it/cm/pagina.jhtml?param1_1=N138a321625d468c85b7). [Consultato il giorno 30 Luglio 2014].
- [2] Provincia di Milano. [Online]. Available: [http://www.provincia.milano.it/ambiente/energia/impianti\\_en\\_elettrica/impianti\\_autorizzazione/](http://www.provincia.milano.it/ambiente/energia/impianti_en_elettrica/impianti_autorizzazione/). [Consultato il giorno 30 Luglio 2014].
- [3] Provinci di Torino, «Ambiente - Provincia di Torino,» 01 03 2013. [Online]. Available: [http://www.provincia.torino.gov.it/ambiente/energia/fonti\\_rinnovabili/](http://www.provincia.torino.gov.it/ambiente/energia/fonti_rinnovabili/). [Consultato il giorno 30 07 2014].
- [4] TiCl<sub>4</sub> subcommittee of Titanium Dioxide Manufacturers Association, "Safety advice for storage and handling of anhydrous titanium tetrachloride," Cefic, Brussels, 2012.
- [5] W. K. Tolley, R. M. Izatt e J. L. Oscarson, «Titanium Tetrachloride-Supercritical Carbon Dioxide Interaction A Solvent Extraction and Thermodynamic Study,» *METALLURGICAL TRANSACTIONS B*, vol. 23B, pp. 65-72, 1992.
- [6] W. R. McCormick e E. C. Smith, «Corrosion resistant chlorinator lining». United Sates Brevetto 3330627, 11 Luglio 1967.
- [7] National materials advisory board, «Titanium: past, present, and future,» National academy press, Washington, D.C., 1983.
- [8] R. B. Subramanyam, «Some recent innovations in the Kroll process of titanium sponge production,» *Bull. Mater Sci.*, vol. 16, n. 6, pp. 433-51, 1993.
- [9] J. Herzeler e P. Roth, «High-temperature decomposition of TiCl<sub>4</sub> based on Cl-concentration measurements,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 29, pp. 1353-9, 2002.
- [10] A. Devarakonda e J. K. Olminky, «An Evaluation of Halides and Other Substances as Potential Heat Pipe Fluids,» in *2nd International Energy Conversion Engineering Conference*, Rhode Island, 2004.
- [11] W. G. Anderson, S. Tamanna, C. Tarau, J. R. Hartenstine e D. L. Ellis, «Intermediate Temperature Heat Pipe Life Tests and Analyses,» American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2013.
- [12] Air Liquide, «TiCl<sub>4</sub> - Air Liquide,» [Online]. Available: <http://www.airliquide.com/file/otherelement/pj/ticl4%20lr%20wo%20spec48293.pdf>. [Consultato il giorno 2 Luglio 2014].
- [13] ProMinent, «Catalogo prodotti ProMinent,» Bolzano, 2010.
- [14] R. H. West, G. J. O. Beran, W. H. Green e M. Kraft, «First-Principles Thermochemistry for the Production of TiO<sub>2</sub> from TiCl<sub>4</sub>,» *J. Phys. Chem.*, vol. 111, n. 18, pp. 3560-5, 2007.
- [15] F. Teyssandier e M. D. Allendorf, «Thermodynamics and Kinetics of Gas-Phase Reactions in the Ti-Cl-H System,» *J. Electrochem Soc.*, vol. 145, n. 6, pp. 2167-78, 1998.

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

D.G.P.: Delibera della Giunta Provinciale

D.g.r.: Delibera della Giunta Regionale

D.lgs: Decreto Legislativo

L.R.: Legge Regionale

R.D.: Regio Decreto

R.R.: Regolamento Regionale

VIA: Valutazione Impatto Ambientale

ORC: Organic Rankine Cycle

PTFE: Poli(tetrafluoroetene)

## 6 Curriculum scientifico GeCOs

Il gruppo GECOS nasce negli anni '80 sotto la guida del Prof Ennio Macchi, attualmente si interessa, ad ampio spettro, delle tecnologie avanzate per generare energia elettrica e meccanica; partendo da sistemi di piccola taglia fino ad arrivare ai grandi impianti di potenza. Il gruppo di ricerca analizza sotto l'aspetto economico, energetico ed ambientale varie fonti energetiche, al fine di trovare una risposta alla crescente domanda di energia ed alla esigenza di ridurre gli effetti antropogeni sul pianeta. Lo sviluppo industriale dei motori a fluido organico, che oggi vede aziende italiane (in particolare Turboden ed Exergy) in posizione di leadership internazionale nasce dall'attività pionieristica di ricerca condotta dal prof. Macchi, unitamente al prof. Gianfranco Angelino (recentemente mancato) e al prof. Gaia (fondatore e attualmente Amministratore Delegato di Turboden).

Di seguito vengono presentati i singoli componenti del gruppo GECOS, che hanno partecipato al progetto:

### **Curriculum vitae del Prof. Ing. Ennio Macchi**

Primo Direttore del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano. Ordinario di "conversione dell'energia" del Politecnico di Milano dal 1980. Coordina le attività di ricerca di un gruppo di docenti e ricercatori del Politecnico di Milano ([www.gecos.polimi.it](http://www.gecos.polimi.it)), che opera in diversi settori della conversione dell'energia e dell'impatto ambientale dei sistemi energetici. Responsabile scientifico di numerosi programmi di ricerca nazionali e internazionali. Autore di oltre 200 lavori, fra cui numerosi volumi e articoli pubblicati sulle più prestigiose riviste del settore riguardanti: termodinamica applicata, fluidodinamica, turbomacchine, scambiatori di calore, pompe di calore, cicli di potenza, centrali termoelettriche, energie rinnovabili, cogenerazione, turbine a gas e cicli combinati gas/vapore, termovalorizzazione dei rifiuti, impatto ambientale dei sistemi energetici, tecnologie sostenibili del carbone, cattura e sequestro dell'anidride carbonica, vettore idrogeno. Autore del primo rapporto "*Valutazione di cicli termodinamici innovativi per applicazioni con caldaia a Sali fusi alimentati a biomassa legnosa*" in collaborazione con ENEA.

### **Curriculum vitae dell' Ing. Davide Bonalumi**

Assegnista di ricerca presso il Dipartimento di Energia. Laureato in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio ('08), ha conseguito il dottorato europeo in Energetica ('12) presso il Politecnico di Milano in coordinazione con la Technical University of Denmark, è autore di articoli scientifici relativi allo studio della cattura dell'anidride carbonica, la modellizzazione e simulazione di processi industriali, ha competenze in modellizzazione di sistemi elettrolitici, collabora in diversi progetti con il Dipartimento. Autore del primo rapporto "*Valutazione di cicli termodinamici innovativi per applicazioni con caldaia a Sali fusi alimentati a biomassa legnosa*" in collaborazione con ENEA.