POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

Studio della precipitazione del carbonato di calcio

Relatori

prof. Deorsola Fabio Alessandro
prof. Bensaid Samir
prof. Russo Nunzio

Candidato

Arduino Mara

Ottobre 2019

Indice

1 Introduzione 1
2 Aspetti teorici 5
2.1 Polimorfismo 5
2.1.1 Effetto della temperatura 5
2.1.2 Effetto del pH 5
2.1.3 Effetto della velocità di agitazione 6
2.2 Applicazioni 6
2.2.1 Materiale di riempimento 6
2.2.2 Ambito biomedico 6
2.2.3 Industria alimentare 7
2.2.4 Ambito ambientale 7
2.3 Precipitazione 7
2.3.1 Sovrasaturazione 8
2.3.2 Nucleazione 9
2.3.3 Crescita 15
2.3.4 Agglomerazione 17
2.4 Bilancio di popolazione 17
2.5 Processo di carbonatazione 17
3 Procedura sperimentale 21
3.1 Individuazione del tempo di induzione 21
3.2 Determinazione della velocità di crescita del $CaCO_3$ 22
3.3 Valutazione del coefficiente di trasferimento di CO_2 25
3.4 Prove di precipitazione del carbonato di calcio tramite carbonatazione 27
3.5 Tecniche di analisi 28
3.5.1 Beckman-Coulter LS 230 28
3.5.2 Malvern Zetasizer Nano 29
3.5.3 Diffrazione a raggi X 29
3.5.4 Microscopio elettronico a scansione con sorgente ad emissione di campo (FE-SEM) 29
4 Risultati 31
4.1 Individuazione del tempo di induzione 31
4.2 Determinazione della velocità di crescita dei cristalli di $CaCO_3$ 33
4.3 Valutazione del coefficiente di trasferimento di CO_2 35
4.4 Prove di precipitazione del carbonato di calcio tramite carbonatazione 37
4.4.1 Analisi della morfologia 44
4.4.2 Determinazione della cinetica di nucleazione e di crescita 47

5 Conclusioni..... 51
6 Bibliografia..... 53

1 Introduzione

Al giorno d'oggi il problema del riscaldamento globale è un argomento che acquista maggiore rilevanza poiché i suoi effetti sono sempre più evidenti.
Il riscaldamento globale è un fenomeno dovuto prevalentemente all'attività antropogenica e consiste in un aumento eccessivo della concentrazione di gas serra in atmosfera. L'aumento di gas serra causa un incremento della temperatura media della superficie della Terra che provoca gravi danni come lo scioglimento dei ghiacciai, l'innalzamento e il riscaldamento degli oceani. Tra i gas serra responsabili di questo cambiamento climatico l'anidride carbonica (CO_2) influisce per oltre il 60% sull'effetto serra. In merito a questo problema, la Conferenza sul clima di Parigi del 2015 ha proposto un accordo per mantenere l'incremento medio della temperatura globale inferiore a 2 °C rispetto ai livelli preindustriali come obiettivo a lungo termine, e limitarlo almeno a 1,5 °C per diminuire notevolmente i rischi e gli effetti del cambiamento climatico. Per poter raggiungere questo obiettivo è fondamentale ridurre le emissioni di CO_2 in atmosfera, di conseguenza una delle attuali sfide consiste nello sviluppo di tecnologie per la cattura e lo stoccaggio della CO_2 (carbon capture and storage, CCS) e nel riutilizzo della CO_2 catturata per la produzione di composti utilizzabili per altre produzioni, in modo da ottenere un'economia circolare.(Chang *et al.*, 2017)

Le tecnologie CCS mirano a mitigare le emissioni dei gas serra catturando CO_2 da grandi fonti stazionarie come ad esempio centrali elettriche a combustibile fossile, impianti industriali tra cui quelli per la produzione di cemento, ferro e acciaio, impianti chimici e di raffinazione. (Chang *et al.*, 2017)

La CO_2 può essere impiegata in vari campi di applicazione tra cui:

- Produzione di biocarburanti che forniscono un'alternativa a risorse limitate come i combustibili fossili. L'utilizzo di CO_2 per il biocarburante permette non solo di mitigare il problema del riscaldamento globale, ma fornisce anche una fonte di carbonio inesauribile per gli anni a venire. (Rahman *et al.*, 2017)
- Produzione di metanolo, usato come combustibile o come reagente per la produzione di derivati come etanolo, dimetiletere (DME) o il metil-terzbutiletere (MTBE, additivo antidetonante nei motori a combustione interna). (Peters *et al.*, 2011; Ashley *et al.*, 2012)
- Sintesi di urea, prodotta a partire da CO_2 e ammoniaca ad alte pressioni e alte temperature, utilizzata generalmente per la produzione di fertilizzanti. (Peters *et al.*, 2011)
- Sintesi di acido formico, usato come agente decalcificante e come solvente, ad esempio per adesivi poliammidici e nella produzione dei suoi sali, usati come conservanti e agenti antigelo. (Peters *et al.*, 2011)
- Sintesi di acido salicilico e acido para-idrossibenzoico, utilizzati nell'industria cosmetica. (Peters *et al.*, 2011)
- Sintesi di dialchilcarbonati, come il dimetilcarbonato, intermedi ampiamente diffusi per sintesi organiche e produzione di polimeri come policarbonati e poliuretani. (Peters *et al.*, 2011)

L'industria del cemento è considerata una delle maggiori fonti industriali di emissione di CO_2 nel mondo. Il processo produttivo emette circa 900 kg di CO_2 per ogni tonnellata di cemento prodotto che costituisce circa tra il 5-7% delle emissioni globali di CO_2 antropogenica. Tra il 2000 e il 2006 la produzione di cemento è aumentata del 54% in tutto il mondo e dal 2006 a causa della crescita prevista della domanda globale di calcestruzzo come materiale principale

per l'edilizia, si prevede un aumento della produzione annuale di cemento compreso tra lo 0,8% e l'1,2%, raggiungendo quindi tra i 3,7 e i 4,4 miliardi di tonnellate nel 2050. (Benhelal *et al.*, 2013) (Ali, Saidur and Hossain, 2011)

Tuttavia, a causa delle possibili impurità presenti nei fumi, è necessario purificare la CO_2 prima di poterla utilizzare. I gas di combustione sono infatti costituiti da CO_2, O_2, N_2, H_2O, H_2S, CO, SO_2, NO_x, metalli pesanti e idrocarburi. Il tipo di contaminanti presenti nella CO_2 è rilevante per le successive aree di applicazione. Per la CO_2 utilizzata in prodotti alimentari e bevande, sono richieste purezze molto elevate per soddisfare i criteri normativi, così come nella produzione di prodotti farmaceutici come l'acido salicilico. Per i processi chimici, ad esempio nella conversione della CO_2 in urea usata per la produzione di fertilizzanti, le impurità in metalli pesanti devono essere limitate.

Una valida alternativa consiste nella conversione della CO_2 in carbonati, la maggior parte dei carbonati metallici è a basso impatto ambientale, quindi lo smaltimento è relativamente semplice ed economico. Inoltre, lo ione carbonato ha la proprietà singolare di possedere un'energia libera di formazione di Gibbs inferiore a quella della CO_2 (Fig. 15). Di conseguenza, la conversione di CO_2 in carbonato è esoergonica e non necessita di una fonte di energia, a differenza di altri potenziali prodotti precedentemente menzionati (acido formico o metanolo ad esempio) in cui la reazione deve essere condotta fornendo un apporto di energia o tramite l'utilizzo di catalizzatori o in entrambi i modi.

Le tecnologie di carbonatazione minerale si basano sulla reazione spontanea tra CO_2 e l'ossido di un metallo minerale per formare carbonati insolubili. I carbonati minerali come il carbonato di calcio ($CaCO_3$) e il carbonato di magnesio ($MgCO_3$), sono la forma più stabile termodinamicamente del carbonio e garantiscono lo stoccaggio a lungo termine della CO_2. Queste reazioni possono avvenire *in situ* (in formazioni geologiche sotterranee) o *ex situ* (in impianti chimici di processo). (Chang *et al.*, 2017)

A differenza della carbonatazione minerale *in situ*, la carbonatazione minerale *ex situ* esegue una serie di processi in cui si fa reagire la CO_2 con metalli alcalino-terrosi come il calcio o magnesio. Le materie prime alcalino-terrose possono essere estratte da minerali naturali del gruppo dei silicati come la wollastonite ($CaSiO_3$), l'olivina (Mg_2SiO_4) e il serpentino ($Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$). Tuttavia, i processi di preparazione dei reagenti solidi comportano un costo elevato e un impatto ambientale associato alle operazioni di estrazione, trasporto, macinazione ed altri pretrattamenti, nonché il recupero e il riciclo di additivi e catalizzatori, comportano un elevato consumo di energia. (Chang *et al.*, 2017)

Per ovviare a questo problema è possibile utilizzare residui alcalini estratti da sottoprodotti industriali o materiali di scarto, ovvero ceneri volanti (fly ashes), scorie di acciaio e polveri di fornaci per la produzione di cemento e calce, che sono solitamente riconosciuti per gli effetti dannosi sull'ambiente. In molti casi il processo di macinazione può anche essere evitato poiché i rifiuti sono già in forma particellare e alle dimensioni adatte alla carbonatazione minerale. I rifiuti inoltre tendono ad avere scarso valore, sono quindi disponibili a buon mercato e sono generati in aree industriali vicino a fonti puntuali di emissioni di CO_2, ciò riduce notevolmente i costi di trasporto della CO_2 o della materia prima minerale per la carbonatazione. I residui alcalini sono, in generale, altamente reattivi e non richiedono pretrattamenti per raggiungere alti valori di conversione in termini di carbonato. Infine, la carbonatazione dei rifiuti riduce il loro smaltimento e di conseguenza gli impatti ambientali che ne derivano inoltre consente la loro vendita come sottoprodotti da cui si possono ricavare dei prodotti dal valore aggiunto come il carbonato di calcio precipitato (PCC).

In questo ambito si sta adoperando il Politecnico di Torino il quale sta contribuendo allo sviluppo di un impianto per il recupero della CO_2 proveniente dai fumi di un cementificio e per

la successiva trasformazione della CO_2 in additivi, in particolare il carbonato di calcio, in grado di aumentare le prestazioni del cemento armato.

A seconda delle caratteristiche fisico-chimiche come dimensione delle particelle, forma, densità, colore, luminosità e altre proprietà il carbonato di calcio può essere utilizzato per varie applicazioni tra cui adesivi, sigillanti, vernici, rivestimenti, prodotti alimentari e farmaceutici, carta, cementi e materiali da costruzione. (Bobicki *et al.*, 2012)

Tali caratteristiche sono significativamente governate dalle dimensioni e dal polimorfismo del $CaCO_3$ che dipendono da parametri di processo come temperatura, pH, portate dei reagenti, velocità di agitazione e tempo di reazione.

Lo scopo della tesi è studiare l'influenza di alcuni parametri di processo, quali la concentrazione e le portate dei reagenti, sul processo di precipitazione del $CaCO_3$ e sulle caratteristiche finali delle particelle precipitate, in particolare dimensioni, polimorfismo e morfologia. Lo studio è condotto mediante delle prove sperimentali svolte in laboratorio che riproducono le diverse fasi che costituiscono il processo di carbonatazione. Si vogliono inoltre determinare i parametri cinetici dei meccanismi che costituiscono il processo di precipitazione del $CaCO_3$, i quali possono essere utilizzati per una futura modellazione del processo.

2 Aspetti teorici

2.1 Polimorfismo

In generale, il carbonato di calcio esiste sotto forma di carbonato di calcio amorfo (ACC) o nelle tre forme cristalline anidre: calcite, aragonite e vaterite. Sono anche possibili due fasi idratate: carbonato di calcio monoidrato ($CaCO_3 \cdot H_2O$) e carbonato di calcio esaidrato ($CaCO_3 \cdot 6H_2O$).

- Il carbonato di calcio amorfo è instabile allo stato solido, si forma generalmente come precursore nelle reazioni di precipitazione con elevati livelli di sovrasaturazione e si trasforma rapidamente nelle forme anidre che sono più stabili. Recentemente, è stato osservato che l'ACC esiste normalmente come carbonato di calcio monoidrato. Il precipitato consiste in particelle sferiche di diametro compreso tra i 50 e i 400 nm e contiene meno di una molecola di acqua per molecola di $CaCO_3$.
- Il carbonato di calcio esaidrato (o ikaite esaidrata) è più stabile di quello amorfo precipita sotto forma di cristalli romboedrici di dimensioni tra i 10-40 μm. (Brecevic and Kralj, 2007)
  In funzione delle condizioni esterne si trasforma in monoidrocalcite o in calcite e acqua. (Bushuev, Finney and Rodger, 2015)
- Il carbonato di calcio monoidrato (o monoidrocalcite) è più stabile di quello amorfo e dell'ikaite esaidrata, cristallizza sotto forma di cristalli sferici di dimensioni comprese tra i 15 e i 30 μm. (Brecevic and Kralj, 2007)
- La calcite ha una struttura cristallina esagonale, le particelle assumono una forma cubica, è la forma termodinamicamente più stabile a temperatura ambiente e pressione atmosferica, per questo motivo tutte le forme polimorfiche tendono a trasformarsi in calcite nel tempo.
- L'aragonite ha una struttura cristallina ortorombica, anch'essa poco stabile in condizioni standard tende a trasformarsi in calcite.
- La vaterite ha una struttura cristallina esagonale, le particelle di vaterite assumono una forma sferica, è la forma polimorfica anidra meno stabile in condizioni standard, e si trasforma irreversibilmente in una delle due forme anidre più stabili (aragonite e calcite).

La solubilità delle forme polimorfiche aumenta nel seguente ordine: calcite, aragonite, vaterite e ACC.

2.1.1 Effetto della temperatura

La temperatura è uno dei fattori che influisce principalmente sul polimorfismo del $CaCO_3$. La precipitazione di soluzioni molto sovrasature di ioni Ca^{2+} e CO_3^{2-} porta inizialmente alla formazione di ACC il quale a basse temperature (14-30 °C) si trasforma prima in vaterite e successivamente in calcite e invece ad alte temperature (60-80 °C) si trasforma prima in aragonite e successivamente in calcite.(Ogino, Suzuki and Sawada, 1987)

2.1.2 Effetto del pH

Un altro fattore importante che determina i polimorfi del $CaCO_3$ è il pH della soluzione, il quale influenza non solo la concentrazione di equilibrio di specie carbonatiche (ad es. HCO^-_3 e CO_3^{2-}) ma anche la forza del legame Ca-CO_3. In particolare, il cambiamento della forza del legame Ca-CO_3 ha un ruolo significativo nella formazione dei polimorfi di CaCO3, influenzando il comportamento di dissoluzione di ciascun polimorfo incluso ACC, il quale si converte

successivamente in una specifica forma polimorfica di $CaCO_3$. (Gebauer, Völkel and Cölfen, 2008)

In generale, per valori compresi tra 8 e 12,5 la quantità di calcite prodotta aumenta all'aumentare del pH, Tuttavia, la calcite pura si forma a intervalli di pH diversi a seconda della temperatura di reazione. In base agli studi di Tai and Chen (1998) alla temperatura di 7°C si ha la presenza di calcite e vaterite per pH ≤ 11 e pura calcite per pH > 11. A 24 °C si ottengono vaterite a pH < 10, aragonite a pH = 11 e calcite pura a pH > 12. A 58 °C si ha la precipitazione di aragonite e calcite a pH ≤ 11 e di calcite pura a pH > 11.(Tai and Chen, 1198)

2.1.3 Effetto della velocità di agitazione

Dagli studi di Yan et al. (2009) sulla precipitazione di una soluzione di $CaCl_2$ e Na_2CO_3 a diverse velocità di agitazione (50–1.000 rpm) è emerso che a basse velocità di agitazione (100 rpm), la fase predominante osservata è la calcite, all'aumentare della velocità di agitazione si ha la formazione di vaterite. (Yan *et al.*, 2009)

Risultati simili sono stati osservati da Ševčík et al. (2015) durante la precipitazione di una soluzione di $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ e K_2CO_3 a temperatura costante di 60 ° C. A basse velocità di agitazione (200 rpm) si genera una quantità significativa di calcite (36,3% in peso), mentre la vaterite diventa dominante (≥ 98% in peso) a velocità di agitazione più elevate (400-600 rpm). (Ševčík *et al.*, 2015)

La velocità di agitazione ha un effetto relativamente minore sulla formazione di polimorfi di CaCO3 rispetto ad altri fattori come la temperatura e il pH.

2.2 Applicazioni

Grazie a proprietà come elevata porosità e area superficiale, non tossicità e biocompatibilità le particelle di carbonato di calcio di taglia nanometrica e micrometrica possono essere utilizzate in vari settori e campi di applicazione.

2.2.1 Materiale di riempimento

Il carbonato di calcio può essere usato come materiale di riempimento in diversi prodotti come carta, rivestimenti, vernici e pigmenti, polimeri e lubrificanti.
Nell'industria della carta è utilizzato per trattenere l'inchiostro, aumentarne la luminosità e la resistenza all'acqua.
Il $CaCO_3$ disperso in lubrificanti migliora proprietà come riduzione dell'attrito, elevata capacità di carico e antiusura.
Se trattato con leganti adatti, come l'acido stearico, può fornire proprietà idrofobiche quando disperso come filler in rivestimenti.
L'aggiunta di particelle di $CaCO_3$ in polimeri come il polivinilcloruro (PVC), polipropilene (PP), acrilonitril-butadiene-stirene (ABS), PMMA, polietilene ad alta densità (HDPE) ne aumenta le proprietà reologiche e meccaniche. In questo caso particelle di taglia nanometrica permettono migliori performance dovute ad una migliore dispersione nella matrice polimerica. (Boyjoo, Pareek and Liu, 2014)

2.2.2 Ambito biomedico

La non tossicità e compatibilità del $CaCO_3$ nei confronti del corpo umano ne permettono l'utilizzo come mezzo di incapsulamento per medicinali e biomacromolecole, in questo ambito si preferisce utilizzare particelle di $CaCO_3$ cave o porose. (Boyjoo, Pareek and Liu, 2014)

Le particelle di $CaCO_3$ sono usate anche come stampi per la sintesi di gusci polimerici per l'incapsulamento di farmaci tramite il metodo layer by layer. Gli stampi di $CaCO_3$ possono essere facilmente sciolti in condizioni di pH pari a 2-3 o in presenza di agenti complessanti che

non denaturano il farmaco e non formano complessi tossici con il guscio polimerico. (Boyjoo, Pareek and Liu, 2014)

La stabilizzazione della fase amorfa di $CaCO_3$ è un campo di ricerca attivo in quanto rappresenta una prospettiva attraente per la rigenerazione ossea grazie alla sua capacità di adattarsi a qualsiasi forma desiderata prima che si cristallizzi. Inoltre, la solubilità relativamente elevata del carbonato di calcio amorfo può essere vantaggiosa nell'industria farmaceutica come carrier per i farmaci. (Boyjoo, Pareek and Liu, 2014)

È infine un importante ingrediente base dei dentifrici.

2.2.3 Industria alimentare

In ambito alimentare il $CaCO_3$ può essere usato nella preparazione di biosensori, supporti enzimatici e catalizzatori.

Le particelle di $CaCO_3$ costituiscono ad esempio le matrici di immobilizzazione degli enzimi nella produzione di un biosensore per la xantina, indicatore per determinare la freschezza del pesce.

Il $CaCO_3$ è il supporto migliore per l'immobilizzazione delle lipasi, questo tipo di enzimi immobilizzati è usato per la produzione di monoacilglicerolo (MAG), un comune tensioattivo nell'industria alimentare. Può anche essere utilizzato nella produzione di sferette di alginato di calcio usate per l'immobilizzazione di cellule come batteri, lieviti e funghi nel processo di fermentazione. (Boyjoo, Pareek and Liu, 2014)

Poiché sono in grado di resistere alle alte temperature le particelle di $CaCO_3$ di taglia micrometrica sono inoltre ottimi catalizzatori per l'alcolisi di grassi e oli, in questo caso il catalizzatore a base di $CaCO_3$ non viene inibito dai prodotti di reazione, è in grado di garantire elevate conversioni e tempi di reazione brevi mantenendo costante la sua attività anche dopo settimane di utilizzo, la struttura robusta ne permette l'utilizzo in reattori packed-bed e la rimozione dai prodotti di reazione *via* screening. (Boyjoo, Pareek and Liu, 2014)

2.2.4 Ambito ambientale

Esistono tre aree principali nell'ambito della protezione ambientale in cui carbonato di calcio svolge un ruolo importante come sostanza chimica reagente. È utilizzato in grandi centrali elettriche per la desolforazione dei gas di combustione, per migliorare la qualità dell'acqua nel trattamento delle forniture di acqua potabile e ad uso industriale e può anche essere utilizzato per la neutralizzazione di laghi e fiumi troppo acidificati. (Verlag, 2001)

Le particelle di $CaCO_3$ sono inoltre impiegate per la progettazione di biosensori per applicazioni ambientali grazie all'elevata porosità, elevata area superficiale e alla bassa barriera al trasporto di materia al loro interno. (Boyjoo, Pareek and Liu, 2014)

2.3 Precipitazione

La formazione del carbonato di calcio avviene tramite una reazione di precipitazione, ovvero si ha rapida reazione di cristallizzazione che avviene in presenza di elevati livelli di sovrasaturazione. (Mullin, 2001)

Il principio della cristallizzazione si basa sulla limitata solubilità di un composto in un solvente in determinate condizioni di temperatura e pressione. La cristallizzazione è il processo di formazione di un materiale cristallino a partire da un liquido, un gas o un solido amorfo. I cristalli così formati hanno una struttura interna altamente regolare, la cui base è chiamata reticolo cristallino. Dal momento che la formazione di una struttura così altamente ordinata

sfavorisce l'incorporazione di molecole estranee nel reticolo, si ottiene un prodotto solido di elevata purezza.

La reazione di precipitazione si può suddividere in tre fasi:

1 Sovrasaturazione;
2 Nucleazione;
3 Crescita.

2.3.1 Sovrasaturazione

La sovrasaturazione è la forza spingente che regola il processo di cristallizzazione e sotto la quale si ha la formazione dei nuovi cristalli e la crescita dei cristalli già esistenti.

La sovrasaturazione si riferisce ad una soluzione in cui il soluto è presente in quantità superiori al valore massimo che il solvente può contenere alle condizioni di equilibrio termodinamico.

Nel considerare lo stato di sovrasaturazione Ostwald (1897) ha introdotto il concetto di sovrasaturazione labile e metastabile per classificare rispettivamente le soluzioni sovrasature in cui la nucleazione può avvenire o non può avvenire.

In un diagramma concentrazione-temperatura si distinguono tre zone:

- Zona stabile: zona insatura in cui la cristallizzazione è impossibile.
- Zona metastabile: zona sovrasatura, compresa tra le curve di solubilità e super solubilità, in cui la nucleazione è improbabile ed è possibile solo la crescita di cristalli già formati.
- Zona labile o instabile: zona sovrasatura in cui la nucleazione è probabile. (Mullin, 2001)

Le tre zone sono illustrate nella Figura 2.1

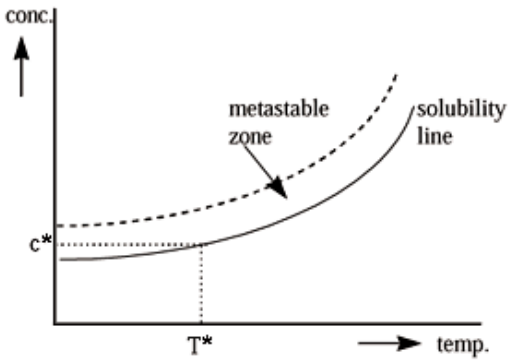

Figura 2.1 Diagramma di solubilità-super solubilità.

La sovrasaturazione si può esprimere in vari modi:

1) In termini di forza spingente ΔC (2.1):
$$\Delta C = C - C^* \tag{2.1}$$

2) In termini di rapporto di sovrasaturazione S (2.2):
$$S = \frac{C}{C^*} \tag{2.2}$$

3) In termini di sovrasaturazione relativa σ (2.3):
$$\sigma = \frac{\Delta C}{C^*} = S - 1 \tag{2.3}$$

4) In termini di sovrasaturazione assoluta s (2.4)
$$s = \sqrt{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}} - \sqrt{K_{sp}} \tag{2.4}$$

Dove C è la concentrazione della soluzione e C^* è la concentrazione all'equilibrio a una data temperatura.

Per soluzioni acquose di elettroliti moderatamente solubili il rapporto di sovrasaturazione è generalmente espresso in termini di prodotto di solubilità (2.5).

$$S = \sqrt[\nu]{\frac{IAP}{K_{sp}}} \tag{2.5}$$

Dove IAP (ionic activities product) è il prodotto delle attività ioniche degli ioni presenti in soluzione e che andranno a costituire il reticolo del cristallo, e K_{sp} (solubility product constant) è il prodotto di solubilità del sale precipitato.

Nel caso specifico della cristallizzazione del carbonato di calcio si ottiene l'Equazione (2.6).

$$S = \sqrt{\frac{a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}}}{K_{sp}}} = \gamma_{\pm} \sqrt{\frac{C_{Ca^{2+}} \cdot C_{CO_3^{2-}}}{K_{sp}}} \tag{2.6}$$

Dove $\gamma_{\pm}$ il coefficiente di attività ionico medio che si ricava con l'equazione di Debye-Huckel modificata (2.7)(Tai and Chen, 1998).

$$\log \gamma_{\pm} = -0{,}509 z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0{,}2I \right) \tag{2.7}$$

Dove I è la forza ionica e si valuta con la formula seguente (2.8):

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} z_i^2 \, C_i \tag{2.8}$$

2.3.2 Nucleazione

La nucleazione è un processo che consiste in una transizione di fase di prim'ordine, in cui a partire da una vecchia fase (fase liquida) si ha la generazione di una nuova fase (fase solida). La nucleazione avviene attraverso la formazione di piccoli embrioni (cluster) della nuova fase all'interno del volume della vecchia fase.

Una caratteristica importante della nucleazione è la metastabilità della vecchia fase, ovvero la transizione di fase richiede il superamento di una barriera energetica. (De Yoreo, 2003)

La nucleazione si può distinguere in nucleazione primaria, la quale avviene in assenza di cristalli in soluzione, e nucleazione secondaria, che si verifica in presenza di cristalli preesistenti.

La nucleazione primaria a sua volta si può suddividere in nucleazione omogenea, indotta da elevati livelli di sovrasaturazione, e nucleazione eterogena, indotta dalla presenza di particelle estranee in soluzione.

In Figura 2.2 sono riportati i diversi meccanismi di nucleazione

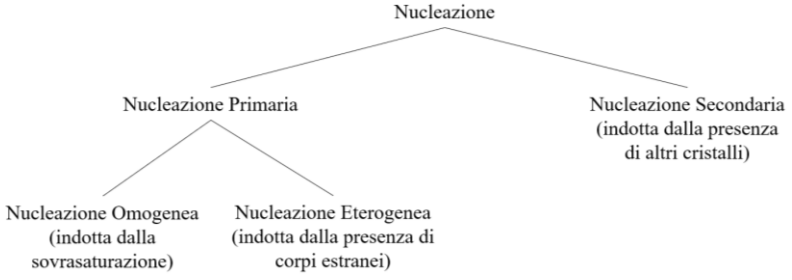

Figura 2.2 Rappresentazione schematica dei meccanismi di nucleazione

2.3.2.1 Nucleazione primaria

2.3.2.1.1 Nucleazione omogenea

La nucleazione omogenea è il meccanismo di nucleazione dominante per elevati valori di sovrasaturazione.

Il numero di molecole in un nucleo cristallino stabile può variare da oltre dieci molecole a diverse migliaia. Le molecole che costituiscono il nucleo devono legarsi tra loro, resistendo alla tendenza a dissolversi. Un nucleo stabile difficilmente deriva dalla collisione simultanea del numero richiesto di molecole ma più probabilmente deriva da una sequenza di associazioni bimolecolari secondo lo schema seguente:

$A + A \leftrightarrows A_2$

$A_2 + A \leftrightarrows A_3$

$A_{n-1} + A \leftrightarrows A_n$ (cluster critico)

Tali associazioni portano alla formazione di un cluster critico, il quale, a seguito di ulteriori aggiunte molecolari, forma prima un embrione, strutturato in corte catene o monostrati, e successivamente una struttura ordinata stabile ovvero il nucleo. Questo processo di formazione dei nuclei stabili avviene molto rapidamente e solo nelle regioni ad elevata sovrasaturazione. (Mullin, 2001)

Molti embrioni non riescono a raggiungere la maturità e si dissolvono di nuovo perché estremamente instabili, oltre una certa dimensione critica invece si ottiene un nucleo che è stabile anche in condizioni di bassa sovrasaturazione. (Mullin, 2001)

Il processo di nucleazione omogenea è rappresentato in Figura 2.3.

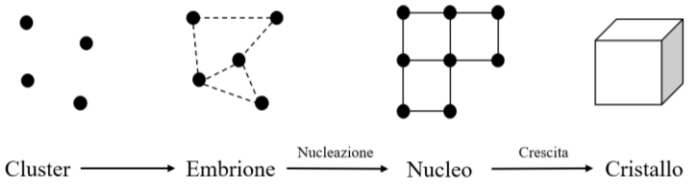

Figura 2.3 Dinamica del processo di nucleazione omogenea.

Il meccanismo di nucleazione omogenea può essere spiegato attraverso la teoria classica della nucleazione, la quale deriva dal lavoro di Gibbs (1948), Vomer (1939), Becker e Döring (1935) ed è basata sulla condensazione di un vapore in un liquido ma può essere estesa anche ad altri fenomeni come ad esempio la cristallizzazione in soluzioni sovrasature. (Mullin, 2001)

Secondo questa teoria la variazione di energia libera richiesta per la formazione di cluster (ΔG) dipende dalla variazione di energia libera per la trasformazione di fase (ΔG_V) e dalla variazione di energia libera per la formazione di nuove superfici (ΔG_S). La variazione di energia libera, ΔG, tra una piccola particella solida di soluto (che si assume sferica di raggio r) e il soluto presente in soluzione è uguale alla somma della variazione di energia libera superficiale, ΔG_S, e della variazione di energia libera volumica, ΔG_V.

ΔG_S corrisponde alla variazione di energia libera tra la superficie della particella e il bulk della particella e dipende dalla variazione di energia libera per unità di superficie ΔG_s che corrisponde alla tensione superficiale γ, e dalla superficie della particella di soluto S.

ΔG_V corrisponde alla variazione di energia libera tra una particella di dimensioni infinite ($r = \infty$) e il soluto in soluzione e dipende dalla variazione di energia libera per unità di volume ΔG_v e dal volume della particella di soluto V.

La variazione di energia libera ΔG si calcola quindi con l'Equazione (2.9):

$$G = \Delta G_S + \Delta G_V = S \cdot \Delta G_s + V \cdot \Delta G_v = 4\pi r^2 \cdot \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta G_v \quad (2.9)$$

In termini di cristallizzazione, il termine ΔG_V descrive la tendenza spontanea di una soluzione sovrasatura alla precipitazione. Poiché lo stato solido è più stabile di quello liquido, allora ΔG_V è un termine negativo e tende a diminuire l'energia libera di Gibbs del sistema ΔG. Il termine ΔG_S è invece positivo e si riferisce all'introduzione di un'interfaccia solido-liquido, la quale aumenta l'energia libera di Gibbs del sistema di una quantità proporzionale alla superficie del cluster. Di conseguenza, la crescita dei cluster dipende dalla prevalenza tra il termine ΔG_V, che favorisce la crescita, e il termine ΔG_S, che favorisce la dissoluzione. (Erdemir, Lee and Myerson, 2009)

Il termine ΔG_S domina per valori di raggio piccoli pertanto i cluster più piccoli in soluzione generalmente si dissolvono. Tuttavia, all'aumentare della dimensione del cluster l'energia libera totale ΔG aumenta fino al raggiungimento di un massimo (ΔG_{crit}) oltre il quale l'energia libera totale diminuisce continuamente e la crescita del cluster diventa favorita energeticamente con conseguente formazione di nuclei cristallini. (Erdemir, Lee and Myerson, 2009)

Il punto in cui ΔG raggiunge il massimo (ΔG_{crit}) è chiamato raggio critico o dimensione critica (r_{crit}). Da un punto di vista termodinamico il raggio critico riflette uno stato metastabile poiché qualsiasi variazione infinitesimale verso raggi più piccoli o più grandi renderà instabile il sistema e porterà rispettivamente alla dissoluzione o alla crescita del nucleo. (Gebauer *et al.*, 2014)
Il raggio critico costituisce quindi la dimensione minima di un nucleo stabile. (Mullin, 2001)

La dipendenza della barriera energetica dalle dimensioni del raggio è riportata in Figura 2.4.

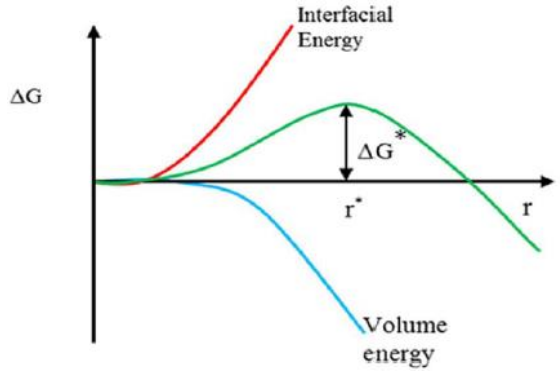

Figura 2.4 Diagramma energia libera di Gibbs. (Figura tratta da Karthika, Radhakrishnan and Kalaichelvi, 2016)

Il valore r_{crit} si ottiene attraverso le Equazioni (2.10) e (2.11) massimizzando l'Equazione (2.9).

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 8\pi r\gamma + 4\pi r^2 \Delta G_v = 0 \quad (2.10)$$

$$r_{crit} = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (2.11)$$

Dalle Equazioni (2.9) e (2.11) si ricava il valore di ΔG_{crit} riportato nell'Equazione (2.12).

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{4\pi r_{crit}^2}{3} \quad (2.12)$$

Tramite l'equazione di Kelvin è possibile mettere in relazione il raggio del cluster e il rapporto di sovrasaturazione, come riportato di seguito (2.13).

$$\ln S = \frac{2\gamma v}{K_b T r} \tag{2.13}$$

Dove *v* è il volume molecolare e K_B è la costante di Boltzmann.

In questo modo è possibile valutare teoricamente la dimensione iniziale dei nuclei in funzione del livello di sovrasaturazione della soluzione (2.14).

$$r_{crit} = -\frac{2\gamma v}{K_b T lnS} \tag{2.14}$$

Combinando l'Equazione (2.12) e l'Equazione (2.14) infine si ottiene l'Equazione (2.15) che permette di valutare la barriera energetica che bisogna superare per avere la nucleazione omogenea.

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3(K_b T lnS)^2} \tag{2.15}$$

La velocità di nucleazione *J* ovvero il numero di nuclei formati per unità di volume nell'unità di tempo, può essere espressa nella forma dell'equazione della velocità di reazione di Arrhenius riportata di seguito (2.16).

$$R = A \exp\left(-\frac{\Delta G}{K_b T}\right) \tag{2.16}$$

Nel caso della velocità di nucleazione omogenea (2.17):

$$J_{hom} = A_{hom} \exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}^{hom}}{K_b T}\right) \tag{2.17}$$

Sostituendo l'Equazione (2.15) nell'Equazione (2.17) si ottiene l'espressione finale della velocità di nucleazione (2.18).

$$J_{hom} = A_{hom} \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3K_B^3 T^3 (lnS)^2}\right) \tag{2.18}$$

Dall'Equazione (2.18) si evince che la velocità di nucleazione è influenzata dalla temperatura T, dalla tensione interfacciale γ e dal rapporto di sovrasaturazione S. (Mullin, 2001)

2.3.2.1.2 Nucleazione eterogenea

La nucleazione eterogenea è un meccanismo di nucleazione che si verifica in presenza di impurezze all'interno della soluzione. Questo tipo di nucleazione è molto probabile nei processi in cui è difficile preparare soluzioni senza particelle estranee, come polveri o particelle colloidali, pertanto la presenza di centri di nucleazione eterogenei è molto frequente. Questo effetto è dovuto ad una riduzione della barriera energetica termodinamica, rispetto a quella della nucleazione omogenea, a causa di una diminuzione del contributo effettivo dell'energia superficiale (ΔG_S) alla formazione dei cluster critici. (Schmelzer, 2005)

Si può correlare la barriera energetica della nucleazione eterogenea (ΔG_{crit}^{het}) con quella omogenea (ΔG_{crit}^{hom}) con l'Equazione (2.19):

$$\Delta G_{crit}^{het} = \Delta G_{crit}^{hom} \cdot f(\theta) \tag{2.19}$$

Dove $f(\theta)$ è un valore compreso tra 0 e 1 che dipende dall'angolo di contatto θ tra il deposito cristallino e la superficie solida della particella estranea.

In Figura 2.5 è riportato il confronto tra le barriere energetiche della nucleazione omogenea ed eterogenea che devono essere superate affinché si verifichi la formazione di nuclei stabili.

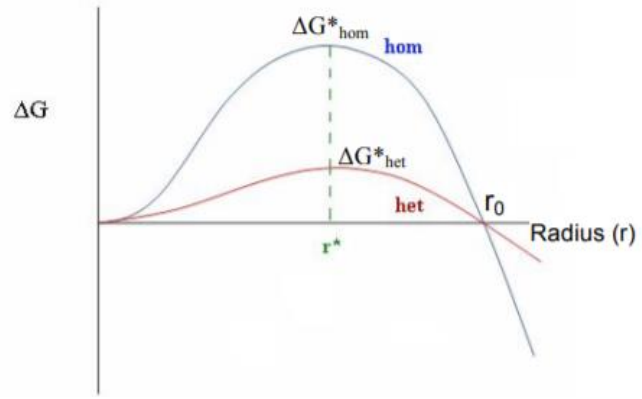

Figura 2.5 Confronto tra la barriera di energia libera della nucleazione omogenea ed eterogenea.

L'angolo di contatto θ indica il grado di bagnabilità delle superfici estranee e dipende dalle tensioni interfacciali tra le tre fasi (due fasi solide e una fase liquida) secondo l'Equazione di Young (2.20).

$$\gamma_{SL} = \gamma_{CS} + \gamma_{CL} \cos\theta \tag{2.20}$$

Dove γ_{LS} è la tensione interfacciale tra il liquido e una superficie solida estranea, γ_{CS} è la tensione interfacciale tra la superficie cristallina e una superficie solida estranea e γ_{CL} è la tensione interfacciale tra la superficie cristallina e il liquido.

Questa equazione è generalmente riscritta nella forma seguente (2.21):

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SL} - \gamma_{CS}}{\gamma_{CL}} \tag{2.21}$$

In Figura 2.6 è riportata la rappresentazione dell'angolo di contatto θ.

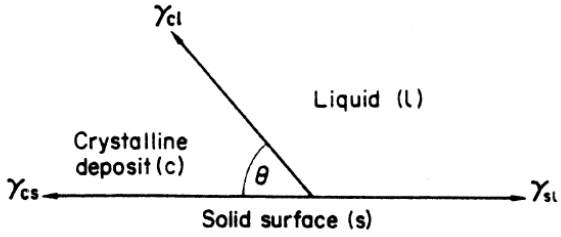

Figura 2.6 Rappresentazione dell'angolo di contatto in funzione delle tensioni interfacciali

Il fattore *f*(θ) nell'Equazione (2.19) può essere riscritto in funzione di cosθ (2.22).

$$f(\theta) = \frac{(2\cos\theta)(1-\cos\theta)^2}{4} \tag{2.22}$$

Così come la velocità di nucleazione omogenea, anche la velocità di nucleazione eterogenea può essere scritta sotto forma di equazione della velocità di reazione di Arrhenius (2.23).

$$J_{het} = A_{het} \exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}^{het}}{K_b T}\right) \tag{2.23}$$

Sostituendo l'Equazione (2.19) all'equazione si ottiene l'Equazione (2.24).

$$J_{het} = A_{het} \exp\left(-\frac{f(\theta)\cdot\Delta G_{crit}^{hom}}{K_b T}\right) \tag{2.24}$$

Conoscendo ΔG_{crit}^{hom} dall'Equazione (2.15) si ottiene l'Equazione (2.25).

$$J_{het} = A_{het} \exp\left(-\frac{f(\theta)\cdot 16\pi\gamma^3 v^2}{3K_B^3 T^3 (lnS)^2}\frac{\Delta G_{crit}^{het}}{K_b T}\right) \tag{2.25}$$

Applicando la funzione logaritmo all'equazione e all'equazione si ottengono infine le Equazioni (2.26) e (2.27).

$$lnJ^{hom} = lnA^{hom} - \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3K_B^3 T^3 (lnS)^2} \tag{2.26}$$

$$lnJ^{het} = lnA^{het} - \frac{f(\theta)\cdot 16\pi\gamma^3 v^2}{3K_B^3 T^3 (lnS)^2} \tag{2.27}$$

Tracciando un grafico delle Equazioni (2.26) e (2.27) su un piano $\frac{1}{(lnS)^2}$, *lnJ* si ottengono due rette con diverso coefficiente angolare e diversa intercetta.

I due fenomeni di nucleazione omogenea e nucleazione eterogenea sono quindi dominanti per livelli di sovrasaturazione diversi. A basse sovrasaturazioni prevale la nucleazione mentre ad alte sovrasaturazioni il fenomeno prevalente è la nucleazione omogenea.

2.3.2.1.3 Tempo di induzione

La determinazione della velocità di nucleazione svolge un ruolo importante nel controllo della distribuzione delle dimensioni finali delle particelle. Essa è tuttavia difficile da valutare sperimentalmente e viene generalmente correlata al cosiddetto tempo di induzione t_{ind}. che si può invece misurare con diverse tecniche.

Nel processo di cristallizzazione si definisce periodo o tempo di induzione l'intervallo di tempo che intercorre tra l'instaurarsi delle condizioni di sovrasaturazione e la formazione di nuclei di dimensioni rilevabili. (Chien and Tai, 2010)

Si può considerare il tempo di induzione come la somma di tre contributi:

- t_r: tempo necessario affinché il sistema raggiunga le condizioni stazionarie, generalmente dell'ordine di 10^{-6} s;
- t_n: tempo necessario alla formazione di un nucleo stabile;
- t_g: tempo necessario per la crescita del nucleo fino alle dimensioni rilevabili. (Mullin, 2001) (Flaten, Seiersten and Andreassen, 2010)

Tuttavia, è molto difficile isolare i tre contributi.

L'espressione del tempo di induzione è riportata nell'Equazione (2.28)

$$t_{ind} = t_r + t_n + t_g \tag{2.28}$$

Il tempo di induzione è influenzato da diversi fattori come la sovrasaturazione, la temperatura, il pH, la velocità di agitazione, la presenza di impurità, particelle estranee o cristalli già presenti in soluzione. Il periodo di induzione diminuisce all'aumentare della sovrasaturazione, della temperatura, della velocità di agitazione, della presenza di cristalli, ma aumenta in presenza di impurità. (Chien and Tai, 2010)

Generalmente la velocità di nucleazione J si può esprimere in funzione del tempo di induzione come segue (2.29):

$$J \approx \frac{1}{t_{ind}} \tag{2.29}$$

In questo modo, diagrammando $logt_{ind}$ rispetto a $(logS)^{-2}$ è possibile individuare da quale rapporto di sovrasaturazione diventa dominante il meccanismo di nucleazione omogenea, Figura 2.7.

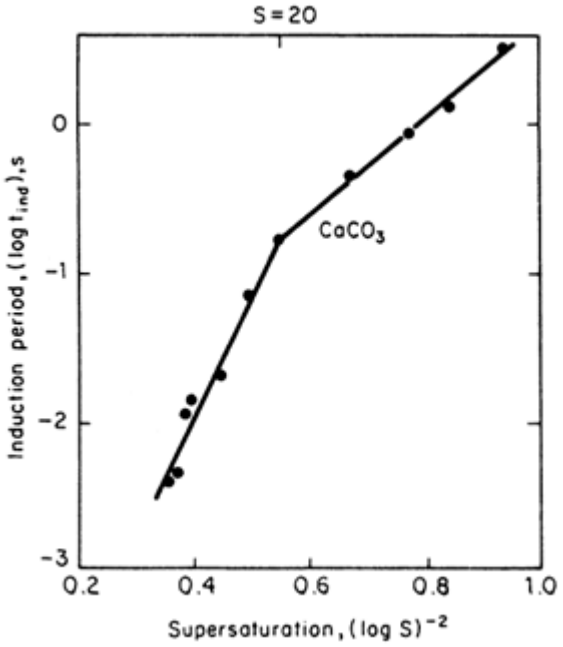

Figura 2.7 Nucleazione eterogenea e omogenea. (Figura tratta da Mullin, 2001)

2.3.2.2 Nucleazione secondaria

La nucleazione secondaria può avvenire in una soluzione sovrasatura in cui sono presenti cristalli della stessa sostanza del soluto detti germi (*seeds*). La presenza di cristalli favorisce la nucleazione a livelli di sovrasaturazione inferiori rispetto a quelli richiesti per la nucleazione primaria. (Mullin, 2001)

Tuttavia, la nucleazione secondaria è un evento che si verifica raramente nel processo di precipitazione per cui non è stata indagata nell'ambito di questa tesi.

2.3.3 Crescita

La fase di crescita segue quella di nucleazione nel processo di cristallizzazione, essa è costituita da due meccanismi:

1. Trasporto di materia dal bulk della soluzione alla superficie del cristallo,
2. Integrazione superficiale delle unità cristalline nel reticolo cristallino.

Per quanto riguarda il fenomeno di integrazione superficiale sono state proposte varie teorie per spiegare il meccanismo di crescita dei cristalli.

La teoria proposta da Volmer (1939) considera la crescita un processo discontinuo in cui si verifica un adsorbimento di atomi o molecole sulla superficie del cristallo. Secondo questa teoria quando le unità che vanno a costituire il cristallo arrivano alla faccia del cristallo non vengono immediatamente integrate nel reticolo cristallino, ma perdono un grado di libertà e sono libere di migrare sulla faccia del cristallo (diffusione superficiale), si forma quindi uno strato debolmente adsorbito e si stabilisce quindi un equilibrio dinamico tra l'interfaccia e la soluzione di bulk. (Mullin, 2001)

Atomi, ioni o molecole si orientano quindi nel reticolo nei siti in cui le forze attrattive sono maggiori. In condizioni ideali questo processo graduale continua fino a quando non viene completata l'intera faccia del piano cristallino. Affinché si possa iniziare a formare un ulteriore strato si deve instaurare un "centro di cristallizzazione" sulla superficie del piano. Il centro di cristallizzazione è generalmente chiamato nucleo bidimensionale. Affinché si formino dei centri di cristallizzazione deve essere presente un certo grado di sovrasaturazione ma inferiore rispetto a quello richiesto per la nucleazione, a parità di condizioni. (Mullin, 2001)

Un altro modello è quello di Kossel (1934), il quale prevede che una superficie cristallina apparentemente piatta sia in realtà costituita da strati mobili (gradini) di altezza monoatomica, i quali possono contenere una o più cavità dette *kinks*. Le unità cristalline (atomi, molecole o molecole) sono debolmente adsorbite sulla superficie del cristallo e si inseriscono all'interno dei *kinks*. In questo modo si ottiene l'avanzamento del gradino lungo lo strato cristallino e la faccia viene progressivamente completata. Il passo successivo è costituito dalla nucleazione in superficie che generalmente avviene agli angoli del cristallo per la creazione di un nuovo strato cristallino (Figura 2.8). (Mullin, 2001)

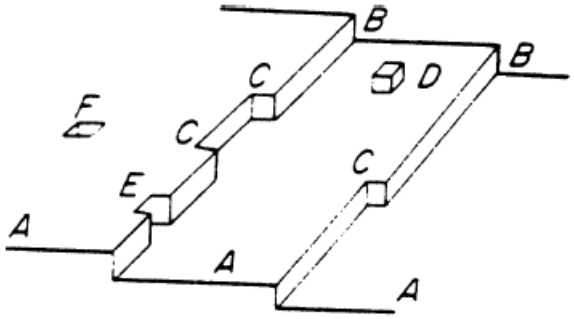

Figura 2.8 Modello di Kossel del processo di crescita di un cristallo in cui si sono presenti: una superficie piatta (A), gradini (B), kinks (C), unità di crescita asdorbite sulla superficie (D), vacanze di bordo (E) e vacanze di superficie (F). Figura tratta da (Mullin, 2001)

Un altro meccanismo di crescita è quello proposto da Frank (1949), il quale afferma che la maggior parte dei cristalli presenta delle dislocazioni che causano la formazione di gradini sulle facce cristalline. La formazione di dislocazioni a forma di vite (screw dislocation) favorisce in modo preponderante la crescita dei cristalli poiché evita la necessità di nucleazione superficiale. Una volta formata la screw dislocation, la faccia del cristallo continua a crescere disponendosi a forma di spirale.(Mullin, 2001)

Generalmente la velocità di crescita viene definita come velocità di accrescimento lineare del cristallo G, la quale rappresenta l'incremento della dimensione media del cristallo nell'unità di tempo e si può valutare sperimentalmente con la formula seguente (2.30):

$$G = \frac{\Delta L_{mean}}{\Delta t} \tag{2.30}$$

La velocità di crescita può essere espressa in funzione della sovrasaturazione assoluta *s* (2.4), la relazione più canonica è la legge di potenza:

$$G = k_g s^{\gamma} \tag{2.31}$$

dove k_g è la costante cinetica γ è l'ordine di crescita.

Generalmente essa è espressa nella seguente forma:

$$\ln G = \ln k_g + \gamma \ln s \tag{2.32}$$

2.3.4 Agglomerazione

Un fenomeno che può verificarsi nel processo di precipitazione è l'aggregazione o agglomerazione delle particelle precipitate.

I meccanismi di agglomerazione sono principalmente due:

1. Agglomerazione per moto browniano: la diffusione delle particelle provoca delle collisioni che possono portare all'agglomerazione.
2. Aggregazione da stress di taglio: la collisione è causata dal movimento del fluido indotto da un agitatore.

2.4 Bilancio di popolazione

Per garantire l'omogeneità e la qualità del prodotto precipitato è importante valutare la distribuzione granulometrica (particle size distribution, PSD). Per valutare la distribuzione granulometrica dei cristalli che si ottengono da un'operazione di cristallizzazione oltre ai bilanci di massa occorre scrivere il bilancio di popolazione cristallina, ovvero la variazione nel tempo del numero di cristalli con dimensioni comprese nell'intervallo L - L+dL per unità di volume di sospensione.

L'equazione generale del bilancio di popolazione macroscopico è (2.33) (Randolph and Larson, 1971):

$$\frac{\partial n(L)}{\partial t} = \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{v_i} n(L) + \frac{n(L) d(logV)}{dt} = -\sum_k \frac{Q_k n_k}{V} + B(L) - D(L) \tag{2.33}$$

Dove:

- n: densità di popolazione di dimensione L,
- v_i: velocità della particella,
- V: volume della sospensione,
- Q: portata volumetrica,
- B: termine di nascita dei cristalli di dimensione L,
- D: termine di scomparsa dei cristalli di dimensione L.

2.5 Processo di carbonatazione

Nel processo di carbonatazione bisogna in primo luogo considerare la fase di assorbimento della CO_2,

$$CO_2(g) \leftrightarrow CO_2(l) \tag{2.34}$$

Il processo di assorbimento è regolato dalla legge di Henry, la quale permette di valutare la solubilità di un gas in funzione della pressione esercitata dal gas sul liquido.

$$[CO_2(l)]_{eq} = k_H \cdot P_{CO_2} \tag{2.35}$$

k_H è la costante di Henry della CO_2 che in acqua a temperatura ambiente vale $3{,}5 \cdot 10^{-2}$ mol $L^{-1} atm^{-1}$.

Per valutare la velocità del processo di assorbimento si considera il coefficiente di trasferimento della CO_2 k_l, il quale, secondo la teoria del film (Lewis e Whitman, 1924) può essere determinato in funzione quantità di CO_2 assorbita nel tempo (2.36):

$$\dot{n}_{CO_2} = k_l a (C_{CO_2 i} - C_{CO_2 b}) \tag{2.36}$$

Dove:

- $\dot{n}_{CO_2}$ è la portata molare specifica di CO_2 assorbita (mol/ (m^3s)),
- k_l è il coefficiente di trasferimento di materia (m/s),
- a è l'area superficiale specifica (m^2/m^3),
- $C_{CO_{2\,i}}$ è la concentrazione di CO_2 all'interfaccia liquido-solido e corrisponde al valore di solubilità della CO_2 (mol/m^3),
- $C_{CO_{2\,b}}$ è la concentrazione di CO_2 disciolta nel bulk del liquido (mol/m^3).

Generalmente è molto difficile determinare sperimentalmente l'area superficiale specifica *a*, in quanto questa dipende dalla dimensione della bolla e dal numero di bolle, che sono a loro volta dipendenti da altri fattori come la composizione della soluzione assorbente, la velocità di agitazione e la portata del gas difficile, di conseguenza si considera il termine complessivo costituito dal prodotto tra il coefficiente di trasferimento di materia e l'area superficiale, $k_l \cdot a$.

Le reazioni che intervengono successivamente nel processo di carbonatazione sono le seguenti (Velts *et al.*, 2011):

- Formazione del bicarbonato (2.37).

$$CO_2(l) + OH^- \underset{k_{12}}{\overset{k_{11}}{\rightleftarrows}} HCO_3^- \tag{2.37}$$

- Dissociazione del bicarbonato (2.38).

$$HCO_3^- + OH^- \underset{k_{22}}{\overset{k_{21}}{\rightleftarrows}} CO_3^{2-} + H_2O \tag{2.38}$$

- Ionizzazione dell'acqua (2.39).

$$H^+ + OH^- \underset{k_{32}}{\overset{k_{31}}{\rightleftarrows}} H_2O \tag{2.39}$$

- Idratazione dell'anidride carbonica (2.40).

$$CO_2(l) + H_2O \underset{k_{42}}{\overset{k_{41}}{\rightleftarrows}} HCO_3^- + H^+ \tag{2.40}$$

- Precipitazione dei cristalli di carbonato di calcio (2.41).

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \underset{k_{52}}{\overset{k_{51}=\frac{k_{52}\times[CaCO_3]_S}{K_{sp}}}{\rightleftarrows}} CaCO_3 \tag{2.41}$$

I valori delle costanti cinetiche a 298K sono riportati in Tabella 2.1.

Tabella 2.1 Costanti cinetiche delle reazioni che intervengono nel processo di carbonatazione

Parametro	**Valore**
k_{11}	$8{,}4\cdot10^{3}$ L mol^{-1} s^{-1}
k_{12}	$2{,}0\cdot10^{-4}$ s^{-1}
k_{21}	$6{,}0\cdot10^{9}$ L mol^{-1} s^{-1}
k_{22}	$1{,}2\cdot10^{6}$ s^{-1}
k_{31}	$1{,}4\cdot10^{11}$ L mol^{-1} s^{-1}
k_{32}	$1{,}3\cdot10^{-3}$ L mol^{-1} s^{-1}
k_{41}	$2{,}4\cdot10^{-2}$ s^{-1}
k_{42}	$5{,}7\cdot10^{4}$ L mol^{-1} s^{-1}
k_{51}	$1{,}9\cdot10^{6}$ L mol^{-1} s^{-1}
k_{52}	$9\cdot10^{-3}$ s^{-1}

L'abbondanza relativa degli ioni carbonato e bicarbonato in una soluzione all'equilibrio chimico è fortemente influenzata dal pH. Questa dipendenza è solitamente raffigurata tramite il diagramma di Bjerrum, un grafico utilizzato per descrivere l'andamento della concentrazione di diverse specie di acidi poliprotici, in una soluzione all'equilibrio chimico, in funzione del pH.

Nel caso del sistema dei carbonati, riportato in Figura 2.9, l'acido poliprotico è l'acido carbonico, il quale può dissociarsi in anidride carbonica, bicarbonato e carbonato. In ambiente acido la forma predominante è la CO_2, in ambiente basico è lo ione CO_3^{2-}, in condizioni intermedie è lo ione HCO_3^{-}.

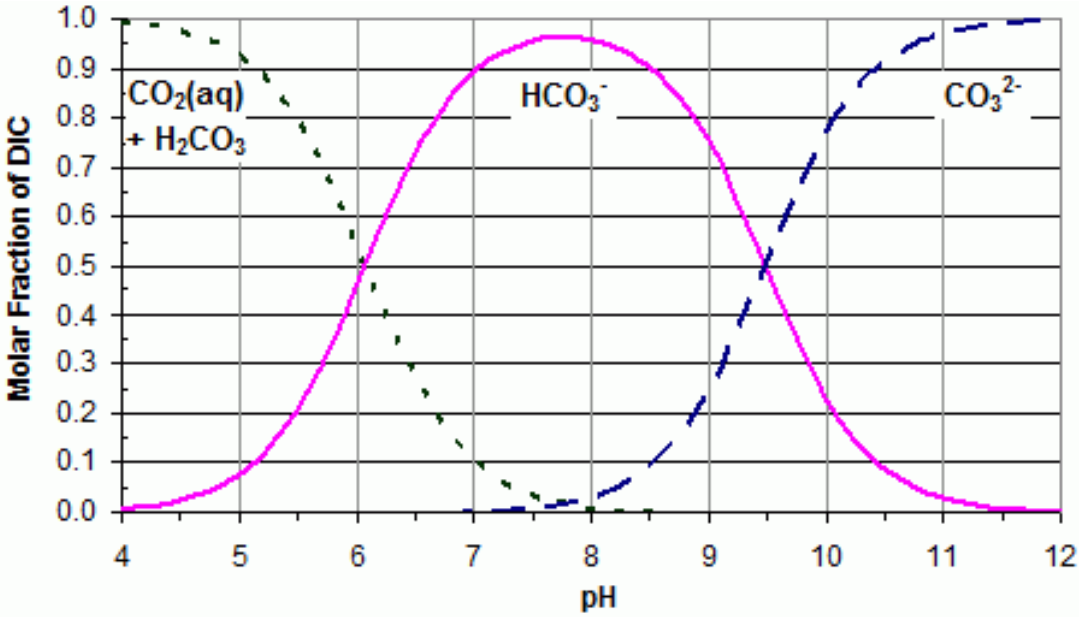

Figura 2.9 Diagramma di Bjerrum per il sistema delle specie dei carbonati

Nel processo di carbonatazione si vuole favorire la presenza dello ione CO_3^{2-}, che costituisce uno dei reagenti della reazione di precipitazione, per questo motivo è fondamentale lavorare in condizioni di pH basico.

3 Procedura sperimentale

3.1 Individuazione del tempo di induzione

La prima parte della tesi consiste nella determinazione del rapporto di sovrasaturazione critico S_{crit} che indica la transizione tra il meccanismo di nucleazione eterogenea e quello di nucleazione omogenea. Per individuare il rapporto di sovrasaturazione critico è necessario valutare come varia il tempo di induzione al variare della concentrazione iniziale dei reagenti.

Sperimentalmente si determina il tempo di induzione come il tempo che trascorre dalla stabilizzazione di un certo livello di sovrasaturazione fino alla misura del primo cambiamento osservabile di un'appropriata proprietà fisica all'interno del sistema di precipitazione. Esso può quindi essere misurato in vari modi:

- metodo turbidimetrico: si osserva l'aumento della torbidità della soluzione,
- metodo conduttimetrico: si misura la variazione della conducibilità della soluzione,
- monitorando la concentrazione di ioni Ca^{2+} in soluzione attraverso l'utilizzo di un elettrodo Ca^{2+} selettivo. (Flaten, Seiersten and Andreassen, 2010)

In questo caso è stato utilizzato il metodo conduttimetrico.

Poiché il processo di precipitazione in esame è costituito da più step di reazioni si effettua una semplificazione prendendo in considerazione la reazione di precipitazione del $CaCO_3$ a partire da $CaCl_2$ e Na_2CO_3 (3.1):

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,NaCl \qquad (3.1)$$

Si preparano due soluzioni equimolari di $CaCl_2$ e Na_2CO_3 e si introducono 50 mL di soluzione di $CaCl_2$ all'interno di un becher, posto successivamente sull'agitatore magnetico. Si versano rapidamente 50 mL di soluzione di Na_2CO_3 all'interno della prima soluzione agitata monitorando la conducibilità fino a che essa non resta costante (Figura 3.1).

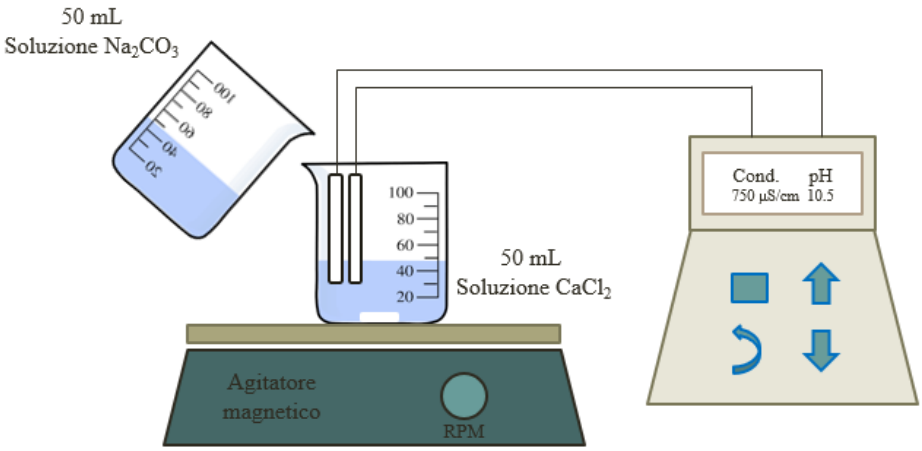

Figura 3.1 Schema del processo per il calcolo del tempo di induzione

Per lo svolgimento della prova sono state utilizzate concentrazioni di $CaCl_2$ e Na_2CO_3 comprese tra 0,5 e 6 mM.

3.2 Determinazione della velocità di crescita del $CaCO_3$

In un processo di precipitazione, la velocità di crescita dei cristalli è un parametro importante al fine di definire le proprietà finali del prodotto come la morfologia e la distribuzione delle dimensioni dei cristalli.

In un reattore perfettamente miscelato, contenente una carica iniziale di cristalli (seeding) in cui avviene solo la crescita dei cristalli e in cui si considera la velocità di crescita indipendente dalla dimensione del cristallo, il bilancio di popolazione cristallina assume la seguente forma (3.2):

$$\frac{\partial n(L)}{\partial t} + G(t)\frac{\partial n(L,t)}{\partial L} = 0 \tag{3.2}$$

L'equazione (3.2) si può riscrivere in funzione dei momenti

$$\frac{dm_k(t)}{dt} = kG(t)m_{k-1}(t) \tag{3.3}$$

in cui m_k è il momento generico di ordine k e corrisponde a

$$m_k = \int_0^\infty L^k n(L,t)dL \tag{3.4}$$

Sapendo che la concentrazione di solido in un sistema fluido-solido può essere espressa in funzione del momento di ordine 3, tramite l'Equazione (3.5), si può scrivere il bilancio di materia della fase solida durante il processo di precipitazione (3.6):

$$M_T = \rho_c \phi_V \int_0^\infty L^3 n(L,t)dL \tag{3.5}$$

$$M_{CaCO_3} V_L\big(C_0 - C(t)\big) = V_s \phi_V \rho_c (m_3(t) - m_{3,0}) \tag{3.6}$$

dove:

- M_T è la concentrazione di solidi sospesi (magma density),
- ρ_C è la densità dei cristalli,
- ϕ_V è il fattore di forma volumetrico,
- M_{CaCO_3} è il peso molecolare del $CaCO_3$,
- V_L è il volume della fase liquida,
- C_0 è la concentrazione iniziale di $CaCO_3$
- C(t) è la concentrazione di $CaCO_3$ nel tempo,
- V_S è il volume della sospensione,
- $m_3(t)$ è il momento di ordine 3 al tempo t,
- $m_{3,0}$ è il momento di ordine 3 iniziale.

Derivando l'Equazione (3.6) rispetto al tempo e sostituendo dm_3/dt con l'Equazione (3.7) si ottiene la seguente relazione (3.8):

$$-\frac{dC}{dt} = 3\frac{V_s}{M_{CaCO_3} V_L}\phi_V \rho_c m_2 G(t) \tag{3.9}$$

Utilizzando una carica iniziale di seeding tale da avere una massa precipitata inferiore al 5% della carica di seeding, la distribuzione granulometrica delle particelle di $CaCO_3$ e l'area superficiale dei cristalli di seeding rimangono praticamente invariate durante la precipitazione,

rendendo più semplice il trattamento dei dati sperimentali poiché il momento di ordine 2 m_2, correlato alla superficie dei cristalli, si può considerare costante.

Esso si può determinare a partire dalla distribuzione granulometrica delle particelle:

$$m_2 \approx m_{2,0} = \frac{C_0 M_{CaCO_3}}{\phi_V \rho_c} \int_0^\infty \frac{g(L,0)}{L} dL \tag{3.10}$$

dove g(L,0) è la distribuzione granulometrica del seeding in sospensione.

Si denota con I_0 il termine $\int_0^\infty \frac{g(L,0)}{L} dL$.

Sostituendo l'Equazione (3.11) nell'Equazione (3.12) è possibile ricavare la velocità di crescita G(t):

$$G(t) = -\frac{dC}{dt} \frac{V_L}{3V_s C_0 I_0} \tag{3.13}$$

Il sistema per la misura è costituito da un reattore agitato mediante agitatore magnetico in cui viene introdotta una sospensione contenente la carica di seeding e una concentrazione nota di $Ca(OH)_2$. La sospensione è mantenuta a temperatura costante e in atmosfera controllata in azoto. La massa iniziale della carica di seeding è calcolata in modo da avere un aumento della massa cristallina durante la precipitazione inferiore al 5%.

Una volta portata la soluzione alla temperatura desiderata si inietta rapidamente nel reattore una soluzione di Na_2CO_3 la cui concentrazione è tale da avere all'interno della sospensione una concentrazione di ioni Ca^{2+} uguale a quella di ioni CO_3^{2-}.

Si monitora l'andamento della conducibilità nel tempo (Figura 3.2).

È importante operare in condizioni tali da evitare la nucleazione per cui tutte le prove sono state effettuate in modo da avere nel sistema in esame dei rapporti di sovrasaturazione superiori al rapporto di sovrasaturazione critica.

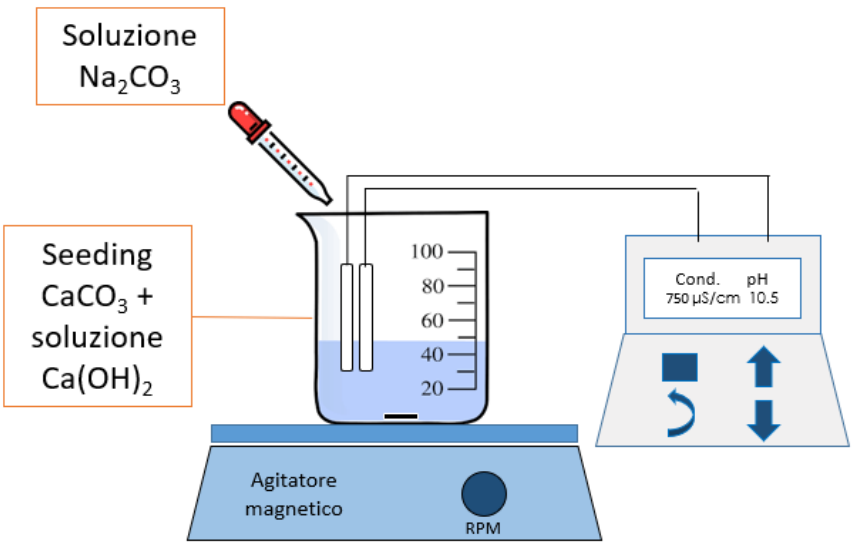

Figura 3.2 Schema del sistema per la valutazione della velocità di crescita

Al fine di valutare la velocità di crescita, si correla l'andamento della conducibilità della sospensione, indicata con il termine χ, alla variazione della conversione in $CaCO_3$, indicata con il temine X.

La conducibilità della sospensione è dovuta ai contributi delle conducibilità delle specie disciolte in soluzione:

$$\chi = C_{Ca(OH)_2}\lambda_{Ca(OH)_2} + C_{Na_2CO_3}\lambda_{Na_2CO_3} + C_{NaOH}\lambda_{NaOH} \quad (3.14)$$

Nel tempo si ha la precipitazione delle particelle di $CaCO_3$ per cui il contributo di $Ca(OH)_2$ e Na_2CO_3 rispetto al valore di conducibilità diminuisce:

$$\chi(t) = C_0[(1 - X(t))\chi_{Ca(OH)_2} + (1 - X(t))\,\chi_{Na_2CO_3} + 2X(t)\chi_{NaOH}] \quad (3.15)$$

In questo modo è possibile ricavare l'andamento della conversione nel tempo.

$$X(t) = \frac{\chi(t) - \chi_{Ca(OH)_2} - \chi_{Na_2CO_3}}{2\chi_{NaOH} - \chi_{Ca(OH)_2} - \chi_{Na_2CO_3}} \quad (3.16)$$

Sapendo che:

$$X(t) = \frac{C_0 - C(t)}{C_0} \quad (3.17)$$

L'Equazione (3.18) diventa:

$$G(t) = -C_0 \frac{dX}{dt} \frac{V_L}{3V_S C_0 I_0} \quad (3.19)$$

Linearizzando l'Equazione (2.31) si ottiene l'Equazione (3.20) tramite la quale è possibile ricavare la costante cinetica k_g e l'ordine di crescita γ.

$$lnG(t) = lnk_g + \gamma lns \quad (3.21)$$

Le concentrazioni di seeding e dei reagenti delle prove sono riportate in Tabella 3.1.

Tabella 3.1 Concentrazioni di seeding e dei reagenti per le prove di crescita

Prova	$C_{seeding}$	$C_{Ca(OH)_2}$	$C_{Na_2CO_3}$
1.1	5 mM	0,1 mM	0,1 mM
1.2	5 mM	0,2 mM	0,2 mM
1.3	5 mM	0,3 mM	0,3 mM

3.3 Valutazione del coefficiente di trasferimento di CO_2

Per simulare la fase di cattura della CO_2 proveniente dai fumi del cementificio è stato studiato il processo di assorbimento fisico in soluzioni acquose.

Le soluzioni utilizzate sono:

- una soluzione 30 mM di idrossido di sodio (NaOH),
- una soluzione 30 mM di idrossido di potassio (KOH).

Una concentrazione iniziale 30 mM garantisce un pH iniziale della soluzione superiore a 12 favorendo la presenza dello ione CO_3^{2-}.

Si effettuano diverse prove variando la portata di liquido e la portata di gas (Tabella 3.2).

Tabella 3.2 Portate volumetriche utilizzate nelle prove di assorbimento

N° prova	Portata di liquido, mL/min	Portata di gas, mL/min
1.1	105	259
1.2		324
1.3		374
1.4		430
2.1	250	259
2.2		324
2.3		374
2.4		430
3.1	370	259
3.2		324
3.3		374
3.4		430
4.1	528	259
4.2		324
4.3		374
4.4		430

Il processo in esame è costituito da un reattore (reservoir tank) in cui è introdotta la soluzione di partenza, la quale tramite una pompa è inviata a un reattore a letto fisso (packed bed reactor, PBR). La corrente gassosa è costituita da CO_2 pura proveniente da una bombola. La corrente liquida e quella gassosa sono alimentate nel PBR dal basso per mezzo di un collegamento a T. Nel PBR si verifica l'assorbimento della CO_2 e la soluzione uscente dal PBR è ricircolata nel reservoir tank in cui si registra l'andamento del pH e della conducibilità a partire dall'inizio della prova (Figura 3.3).

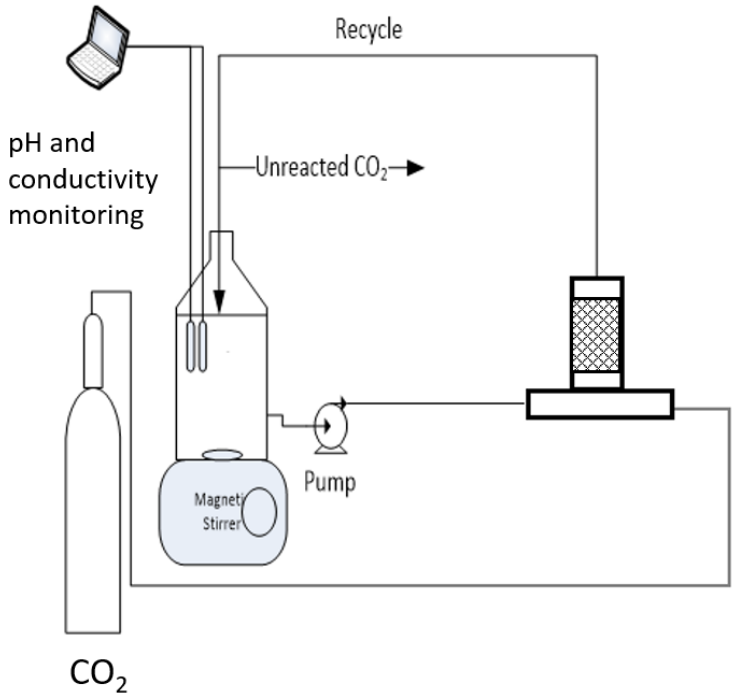

Figura 3.3 Schema del processo di assorbimento

Le dimensioni del reservoir tank e del PBR sono riportate in Tabella 3.3

Tabella 3.3 Caratteristiche del sistema di precipitazione

Parametro	
V_{tank}, L	1,8
V_{PBR}, L	0,003927
$V_{packing}/V_{reactor}$	0,62

A partire dal cambio di pH si valuta la velocità di assorbimento della CO_2 ipotizzando che tutta la CO_2 assorbita reagisca per formare ioni carbonato.

3.4 Prove di precipitazione del carbonato di calcio tramite carbonatazione

In seguito alle prove di assorbimento sono state effettuate le prove di precipitazione utilizzando l'impianto rappresentato in Figura 3.3.

Al fine di valutare l'effetto degli ioni in soluzione sono state effettuate alcune prove iniziali utilizzando come soluzioni di partenza:

- Una soluzione di $Ca(OH)_2$ 15 mM,
- Una soluzione di $CaCl_2$ 15mM e NaOH 30 mM,
- Una soluzione di $CaCl_2$ 15mM e KOH 30 mM.

Successivamente per la soluzione con $CaCl_2$ 15mM e NaOH 30 mM sono state effettuate diverse prove variando le portate di liquido e di gas, riportate in Tabella 3.4.

Tabella 3.4 Portate volumetriche utilizziate nelle prove di precipitazione

N° prova	Portata di liquido, mL/min	Portata di gas, mL/min
1.1	370	381
1.2		430
1.3		572
1.4		658
1.5		986
2.1	538	381
2.2		430
2.3		572
2.4		658
2.5		986
3.1	660	381
3.2		430
3.3		572
3.4		658
3.5		986

Si introduce la soluzione 15 mM di $CaCl_2$ e 30 mM di NaOH all'interno del reservoir tank e si attiva la pompa per mettere in circolo la corrente liquida. All'apertura della valvola della CO2 si dà inizio alla prova monitorando il pH e la conducibilità.

Mediante l'utilizzo di siringhe si effettuano dei prelievi a 10, 20, 40 e 60 secondi, il volume prelevato è immediatamente filtrato tramite l'utilizzo di una pompa da vuoto collegata a una beuta sulla quale viene disposto il filtro. Successivamente il filtro viene posto su un vetrino orologio e messo ad asciugare in stufa a 60°C (Figura 3.4).

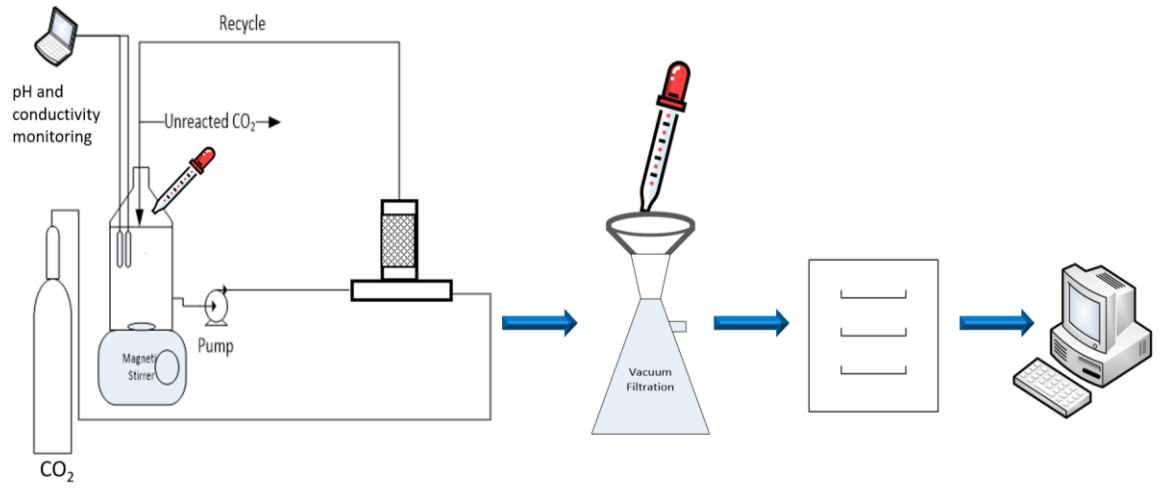

Figura 3.4 Schema del processo di precipitazione

I campioni ottenuti sono poi caratterizzati per valutarne le dimensioni, il polimorfismo e la morfologia.

3.5 Tecniche di analisi

Diverse tecniche e apparecchiature sono state utilizzate per l'analisi delle particelle ottenute dalle prove sperimentali.

3.5.1 Beckman-Coulter LS 230

Lo strumento Beckman Coulter LS230 stima la dimensione delle particelle misurando la diffrazione della luce di un laser con lunghezza d'onda di 750 nm. Lo strumento permette di misurare particelle con dimensioni comprese tra 0,4 µm e 2000 µm. Un sistema rivelatore aggiuntivo, che misura l'intensità di polarizzazione dello scattering differenziale della luce, porta il limite inferiore a 0,04 µm. La distribuzione completa delle dimensioni delle particelle (0,04-2000 µm) viene successivamente calcolata utilizzando fino a 116 classi di dimensioni. Diversi modelli ottici possono essere utilizzati per elaborare i dati di diffrazione, ma il più frequentemente utilizzato è il modello Fraunhofer che si basa sulla teoria della diffrazione Fraunhofer.

La teoria della diffrazione di Fraunhofer afferma che le particelle illuminate da un fascio laser diffondono la luce con un angolo correlato alla loro dimensione. Al diminuire della dimensione delle particelle, l'angolo di scattering osservato aumenta in maniera logaritmica. L'intensità di scattering dipende anch'essa dalle dimensioni delle particelle e diminuisce in relazione alla superficie della sezione trasversale della particella. Di conseguenza particelle grandi diffondono la luce con angoli stretti ed alta intensità, mentre particelle piccole con angoli più ampi e bassa intensità. La granulometria della particella viene in seguito riportata come il diametro di una sfera di volume equivalente.

Per effettuare la misura di distribuzione granulometrica si prepara una sospensione in un becher con circa 20 mL di acqua distillata e circa 10 mg di campione in polvere di $CaCO_3$, si pone il becher con la sospensione in un bagno ultrasuoni per circa 10 minuti al fine di evitare la presenza di eventuali aggregati.

3.5.2 Malvern Zetasizer Nano

Il Malvern zetasizer è uno strumento che si basa sulla diffusione dinamica della luce (dynamic light scattering, DLS) per la misura della distribuzione granulometrica di una sospensione di particelle con dimensioni che vanno da meno di un nanometro a diversi micron.

Con la tecnica DLS il campione in esame è illuminato da un raggio laser e grazie a un fotorilevatore vengono rilevate, in funzione del tempo, le variazioni di intensità della luce dispersa a un determinato angolo di dispersione. Queste fluttuazioni sono generate dal movimento browniano delle particelle infatti, a causa del moto browniano, si ha una variazione delle posizioni relative delle particelle che provoca una modifica delle condizioni di interferenza e di conseguenza una variazione dell'intensità di diffusione della luce.

A partire dalla variazione dell'intensità di diffusione nel tempo si determina la dimensione delle particelle infatti a parità di temperatura e di viscosità le particelle piccole si muovono più velocemente creando delle rapide variazioni dell'intensità di diffusione mentre le particelle grandi si muovono più lentamente e le variazioni di intensità sono quindi più lente.

Grazie ad un auto-correlatore si misura la velocità delle variazioni d'intensità e dalla funzione di correlazione si ottiene il coefficiente di diffusione delle particelle. L'equazione di Stokes-Einstein consente infine di convertire il coefficiente di diffusione in diametro idrodinamico.

3.5.3 Diffrazione a raggi X

La tecnica di diffrazione dei raggi X è una tecnica analitica non distruttiva in grado di fornire informazioni sulla struttura cristallografica, sulla composizione chimica e sulle proprietà fisiche dei materiali cristallini.

Questa tecnica si basa sull'interferenza costruttiva dei raggi X monocromatici su un campione cristallino. L'interazione dei raggi incidenti con il campione produce interferenze costruttive quando viene soddisfatta la Legge di Bragg (3.22).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \qquad (3.22)$$

Questa legge mette in relazione la lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica λ con l'angolo di diffrazione θ e la distanza interplanare d in un campione cristallino.

I raggi X sono generati da un tubo a raggi catodici, filtrati per produrre radiazioni monocromatiche, concentrati e diretti verso il campione. Si scansiona il campione attraverso un intervallo di angoli 2θ, i raggi X diffratti sono rilevati da un detector ed elaborati tramite modelli matematici.

La tecnica di diffrazione dei raggi X è stata utilizzata sui vari campioni per un'indagine qualitativa confrontando il pattern di diffrazione del campione con i picchi caratteristici dei modelli di riferimento standard di calcite, vaterite e aragonite.

3.5.4 Microscopio elettronico a scansione con sorgente ad emissione di campo (FE-SEM)

La microscopia elettronica a scansione è una tecnica non distruttiva che fornisce informazioni sulla morfologia e sulla composizione dei materiali. La superficie del campione viene scansionata con un raggio di elettroni mentre un monitor visualizza le informazioni di interesse sulla base dei rilevatori disponibili.

Il FE-SEM (Field Emission - Scanning Electron Microscope) è uno strumento che utilizza una sorgente ad emissione di campo che fornisce fasci di elettroni ad alta e bassa energia estremamente focalizzati, che migliora notevolmente la risoluzione spaziale e consente di eseguire lavori a potenziali molto bassi (0,02–5 kV). Ciò aiuta a ridurre al minimo l'effetto di carica su campioni non conduttivi ed evitare danni ai campioni sensibili al fascio di elettroni.

in grado di acquisire immagini ad altissimo ingrandimento, con risoluzione intorno al nanometro.

Circa 2 mg di $CaCO_3$ sono sospesi in un becher contenente 20 mL di isopropanolo, si dispone il becher con la sospensione in un bagno ultrasuoni per 10-15 minuti in modo da favorire la rottura di aggregati. Successivamente, con l'aiuto di una pipetta Pasteur, si preleva parte della sospensione e si versano alcune gocce di sospensione su un retino, ovvero un cerchio di rete metallica di pochi millimetri di diametro, sul quale vengono trattenuti i cristalli di $CaCO_3$. Si lascia evaporare l'isopropanolo e si dispone il retino sul provino per il FE-SEM grazie all'utilizzo di un nastro biadesivo conduttivo.

4 Risultati

4.1 Individuazione del tempo di induzione

Dalle prove sperimentali si individua il tempo di induzione diagrammando l'andamento della conducibilità in funzione del tempo. A titolo di esempio si riporta in Figura 4.1 la determinazione del tempo di induzione di una delle prove effettuate. Prove analoghe sono state effettuate per tutte le concentrazioni e i tempi di induzione ricavati sono riportati in Tabella 4.1.

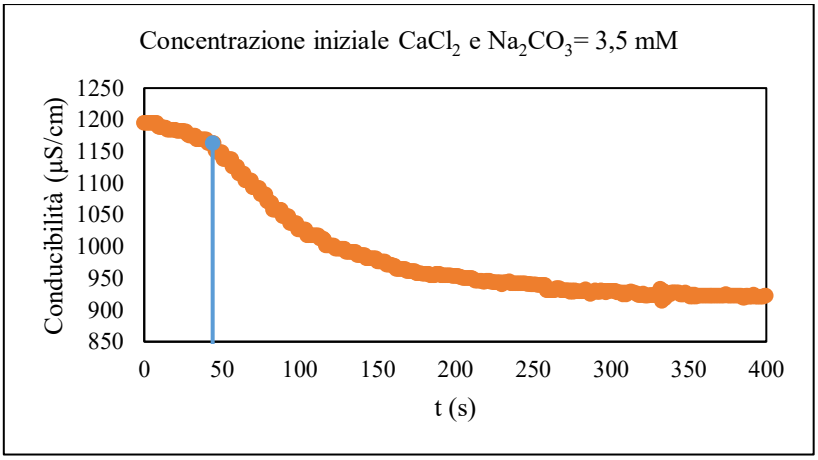

Figura 4.1 Esempio di andamento della conducibilità durante la prova

Per l'elaborazione dei calcoli si considera il prodotto di solubilità della calcite K_{sp} che a 25°C vale $4{,}96*10^{-9}$. Tenendo in considerazione l'equilibrio di dissociazione dello ione carbonato in funzione del pH (diagramma di Bjerrum, Figura 2.9) si valutano i coefficienti di attività ionici medi in soluzione, tramite l'Equazione (2.7), e il rapporto di sovrasaturazione, tramite l'Equazione (2.6). I valori sono riportati in Tabella 4.1.

Tabella 4.1 Valori di forza ionica (I), attività (logγ), sovrasaturazione (S) e tempo di induzione (t_{ind}) in funzione della concentrazione iniziale di $CaCl_2$ e Na_2CO_3

$C[CaCl_{2in}]$	**$C[Na_2CO_{3in}]$**	**pH_{in}**	**I**	**logγ**	**S**	**$1/\log^2 S$**	**t_{ind}**	**$\log t_{ind}$**
mol/L	mol/L		mol/L				s	
0,0005	0,0005	10,13	0,0025	-0,096	20,52	0,581	245	2,389
0,00075	0,00075	10,3	0,0039	-0,118	30,11	0,457	150	2,176
0,001	0,001	10,3	0,0051	-0,134	38,63	0,397	100	2
0,0015	0,0015	10,35	0,0078	-0,162	54,75	0,331	75	1,875
0,002	0,002	10,4	0,0104	-0,184	69,74	0,294	66	1,820
0,0025	0,0025	10,36	0,0129	-0,203	83,13	0,271	53	1,724
0,003	0,003	10,5	0,0157	-0,221	97,22	0,253	49	1,690
0,0035	0,0035	10,52	0,0184	-0,236	109,75	0,240	45	1,653
0,004	0,004	10,44	0,0209	-0,249	120,80	0,231	13	1,114
0,0045	0,0045	10,44	0,0235	-0,261	132,06	0,222	9	0,954
0,005	0,005	10,44	0,0261	-0,273	142,88	0,215	4	0,544
0,0055	0,0055	10,45	0,0287	-0,283	153,45	0,209	3	0,477
0,006	0,006	10,46	0,0314	-0,294	163,69	0,204	2	0,301

Diagrammando i diversi valori di $logt_{ind}$ misurati rispetto a $1/log^2S$ come riportato in Figura 4.2, si nota che la transizione tra il meccanismo di nucleazione eterogenea e omogenea avviene per un rapporto di sovrasaturazione critica pari a 109,75 che corrisponde a una concentrazione iniziale di $CaCl_2$ e Na_2CO_3 pari a 0,0035 M. Per valori di concentrazione superiori a 0,0035M il fenomeno predominante è la nucleazione omogenea mentre la nucleazione eterogenea è favorita a valori inferiori.

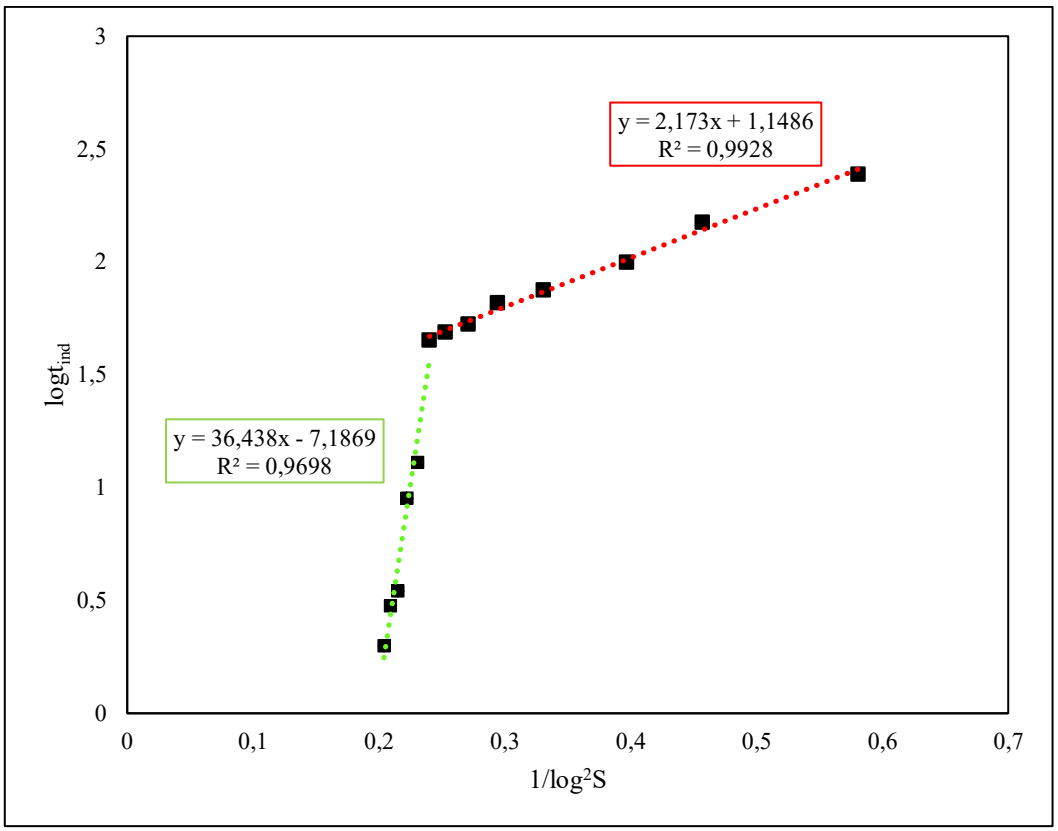

Figura 4.2 Dipendenza del tempo di induzione ($logt_{ind}$) dalla sovrasaturazione ($1/log^2S$).

Confrontando i valori riportati in Figura 4.2 si nota che le pendenze delle rette che rappresentano la nucleazione eterogenea e omogenea sono simili a quelle riportate in letteratura (SOHNEL and Mullin, 1988) tuttavia i valori del tempo di induzione e il rapporto di sovrasaturazione critico variano, questo è molto probabilmente dovuto al metodo di determinazione del tempo di induzione.

4.2 Determinazione della velocità di crescita dei cristalli di $CaCO_3$

Per determinare la velocità di crescita si monitora l'andamento della conducibilità in ogni prova fino al raggiungimento di un valore costante che indica la fine della reazione di precipitazione.

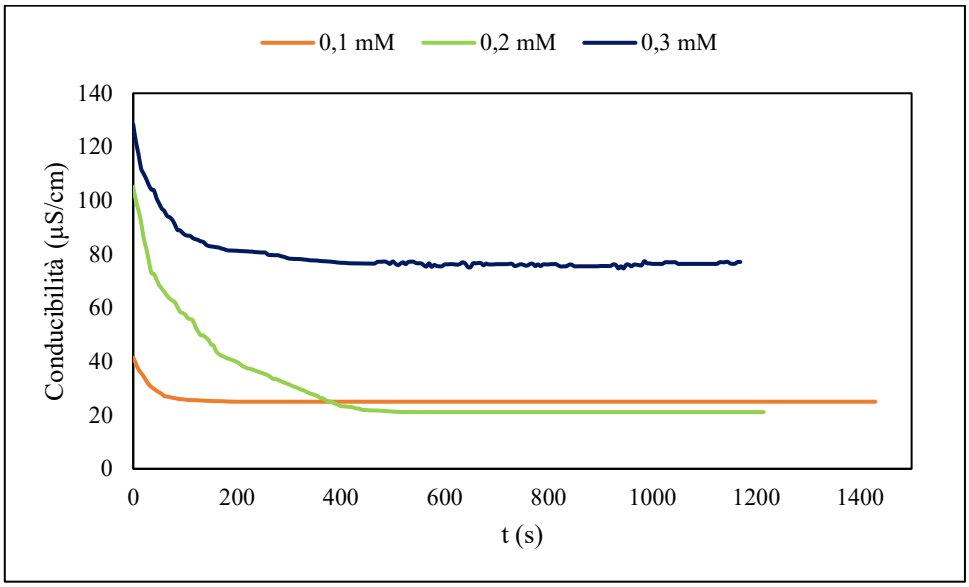

Figura 4.3 Andamento della conducibilità durante le prove di crescita.

Successivamente si confrontano le distribuzioni granulometriche delle particelle ottenute dalle prove di crescita per assicurarsi che esse siano simili alla distribuzione della carica di seeding iniziale in modo da poter eseguire le semplificazioni necessarie per il calcolo della velocità di crescita (Figura 4.4).

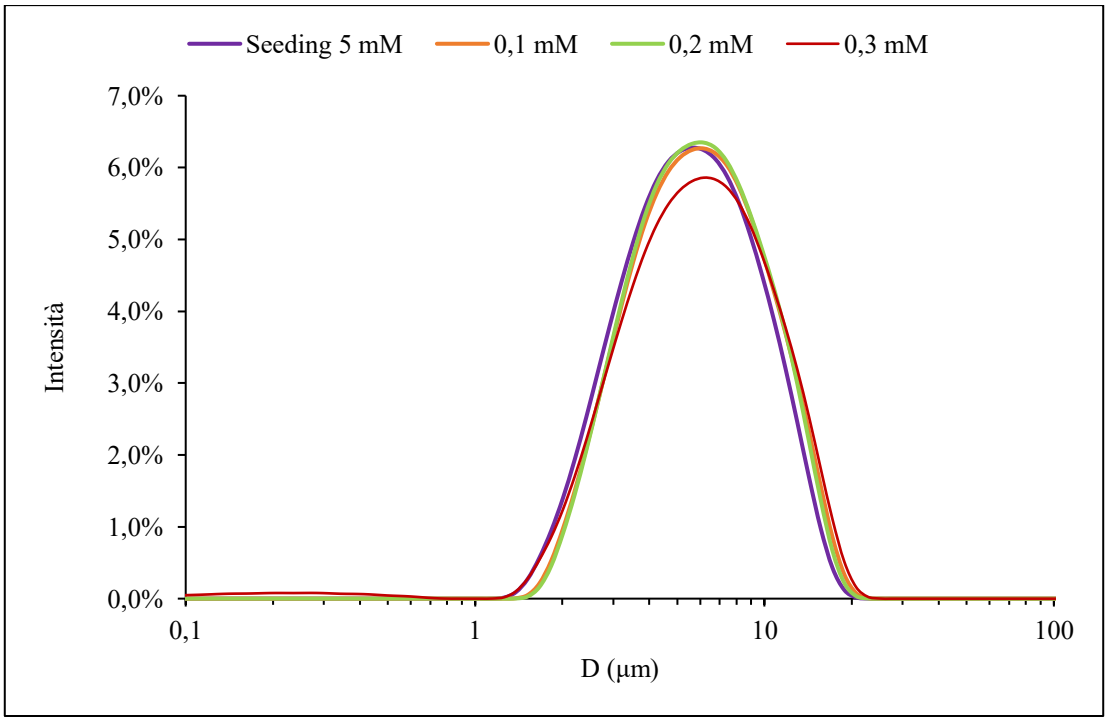

Figura 4.4 Distribuzioni granulometriche delle particelle di $CaCO_3$ ottenute dalle prove di crescita con concentrazioni iniziali 0,1 mM (arancione), 0,2 mM (verde), 0,3 mM (blu) rispetto alla distribuzione granulometrica della carica di seeding (viola).

A partire dall'andamento della conducibilità, si valutano la velocità di crescita G e la sovrasaturazione s. Diagrammando ln(G) in funzione di ln(s) in Figura 4.5 si ricavano la costante cinetica k_g e l'ordine γ, riportati in

Tabella 4.2.

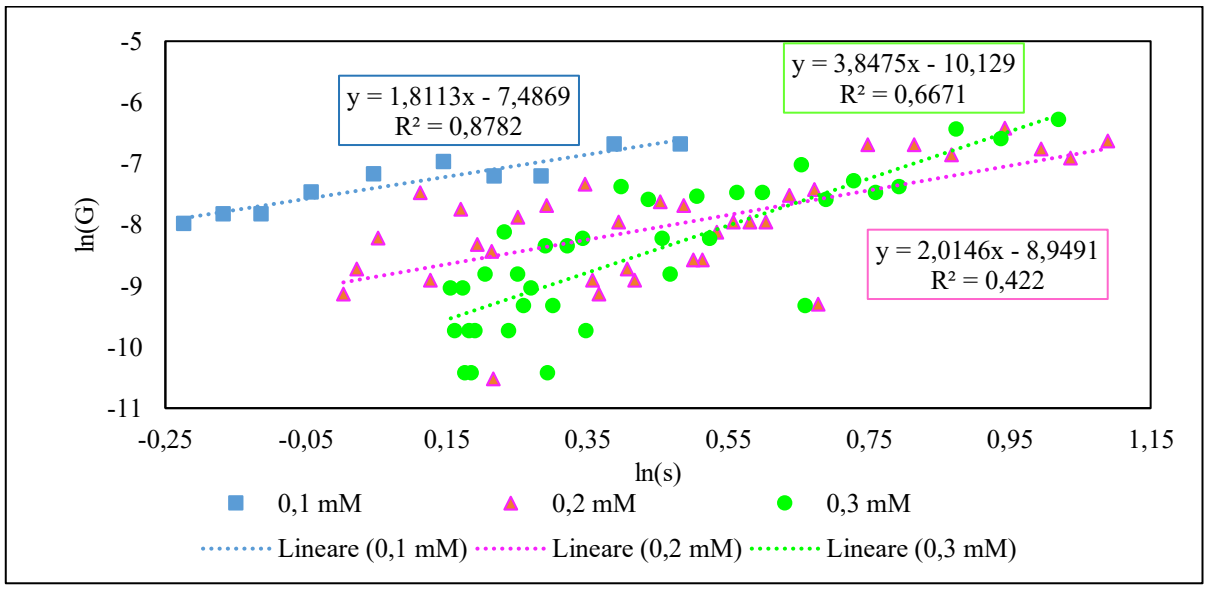

Figura 4.5 Interpolazioni lineari dei dati sperimentali delle prove di crescita.

Tabella 4.2 Costanti cinetiche e ordini di reazione

Prova	$C_{iniziale}$	k_g	γ
1.1	0,1 mM	$5{,}60 \cdot 10^{-4}$ $m^7mol^2s^{-1}$	2
1.2	0,2 mM	$1{,}30 \cdot 10^{-4}$ $m^7mol^2s^{-1}$	2
1.3	0,3 mM	$3{,}99 \cdot 10^{-5}$ $m^{13}mol^4s^{-1}$	4

Osservando i dati riportati in Figura 4.2 si nota che per concentrazioni iniziali dei reagenti pari a 0,1 mM e 0,2 mM si ottengono risultati dello stesso ordine di grandezza invece con una concentrazione iniziale dei reagenti pari a 0,3 mM si hanno dei risultati differenti. Ciò è molto probabilmente dovuto al fatto che con tale concentrazione iniziale non si ha una massa precipitata inferiore al 5% della carica di seeding e di conseguenza non è più valida l'approssimazione dell'Equazione (3.10). Infatti, a differenza delle distribuzioni granulometriche delle particelle di $CaCO_3$ ottenute con concentrazioni iniziali pari a 0,1 mM e 0,2 mM, la distribuzione granulometrica della prova con concentrazione iniziale dei reagenti pari a 0,3 mM si discosta maggiormente da quella della carica di seeding.

4.3 *Valutazione del coefficiente di trasferimento di CO_2*

Valutando l'andamento del pH della soluzione assorbente è possibile valutare la velocità di assorbimento della CO_2.

Dalla Figura 4.6 si osserva che all'aumentare della portata di gas il cambio di pH nella soluzione avviene più velocemente.

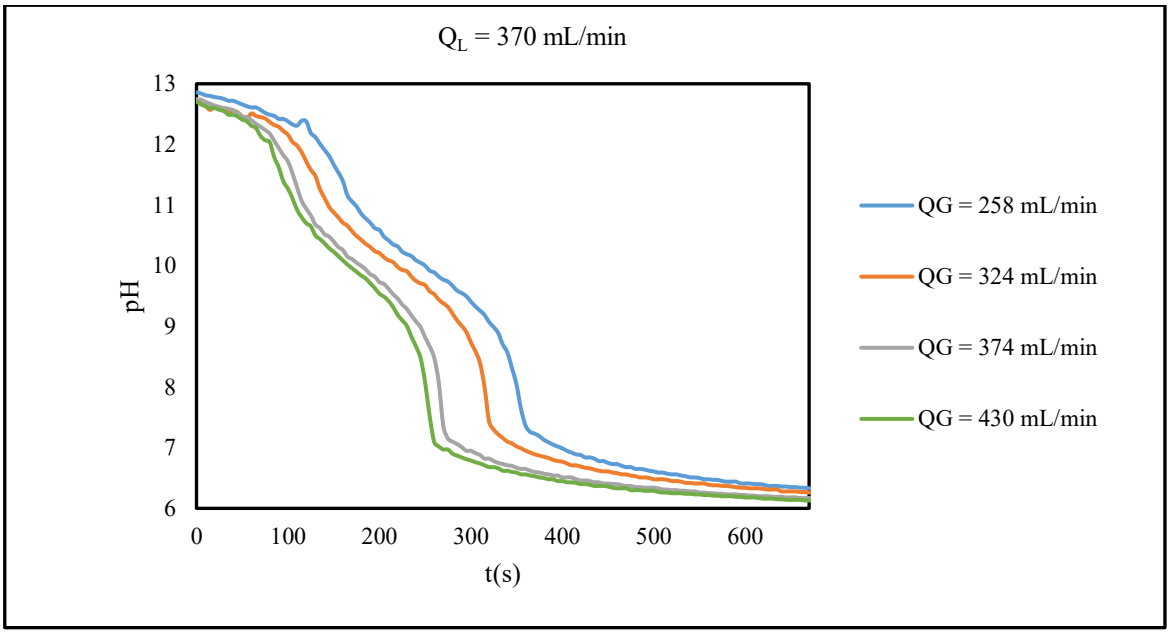

Figura 4.6 Andamento del pH al variare della portata di gas nel reservoir tank contenente una soluzione 30mM di NaOH

Lo stesso andamento si verifica all'aumentare della portata di liquido (Figura 4.7).

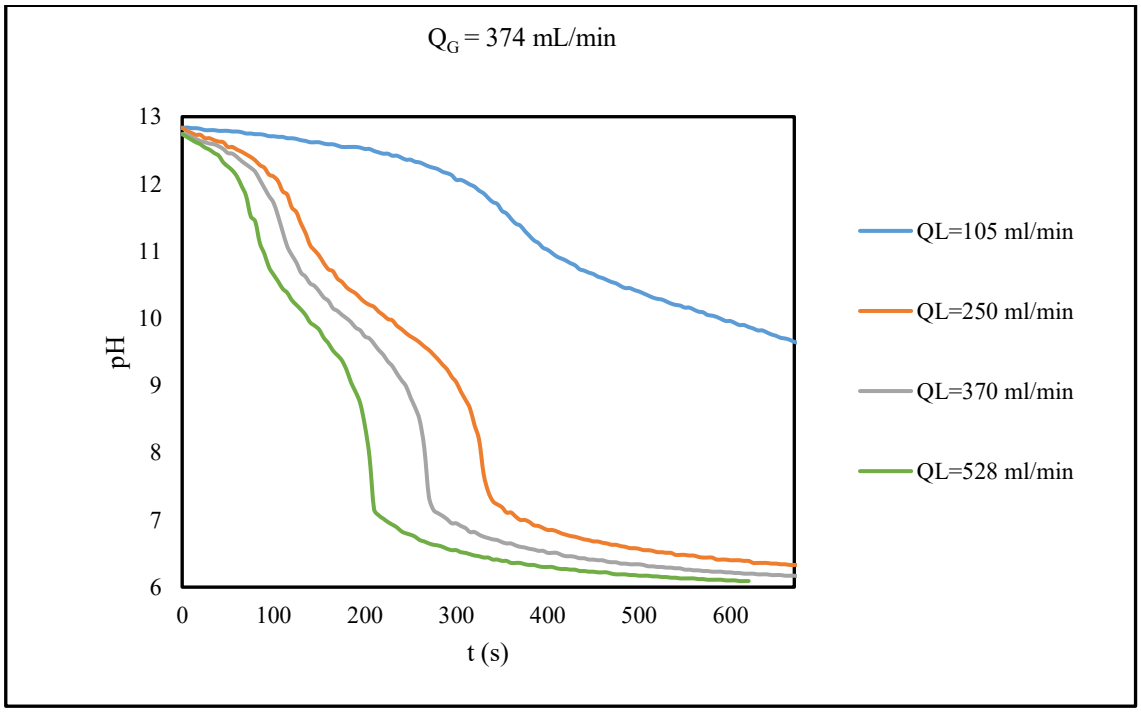

Figura 4.7 Andamento del pH al variare della portata di liquido nel reservoir tank contenente una soluzione 30mM di NaOH

Riportando i valori di k_La in funzione della portata di liquido e di gas, illustrati in Figura 4.8 e in Figura 4.9 rispettivamente, si osserva che si raggiungono gli stessi risultati sia per le prove effettuate in una soluzione di NaOH 30 mM che per quelle effettuate in KOH 30mM. Le prove in KOH tuttavia presentano una zona più estesa di valori di k_La alti.

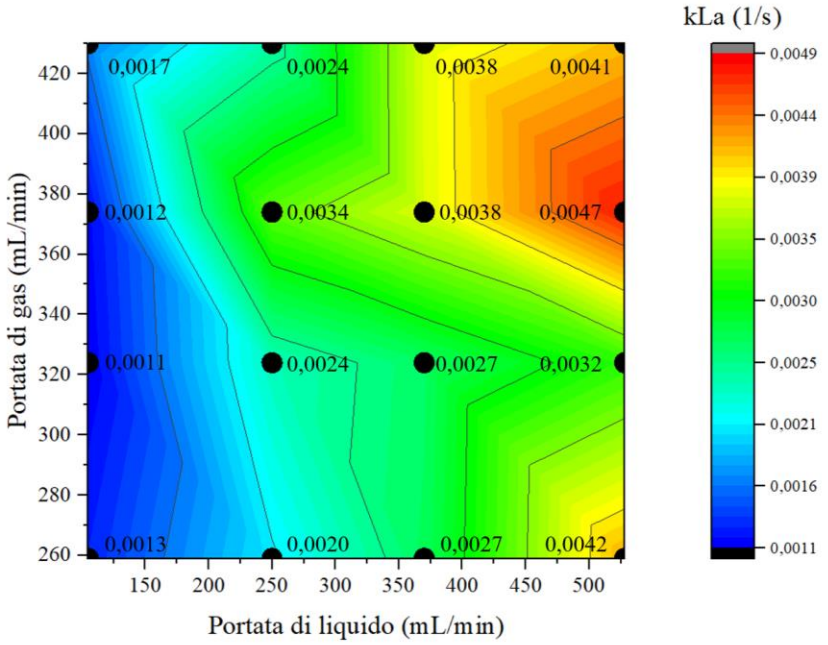

Figura 4.8 Valori di k_La per le prove condotte in NaOH 30mM

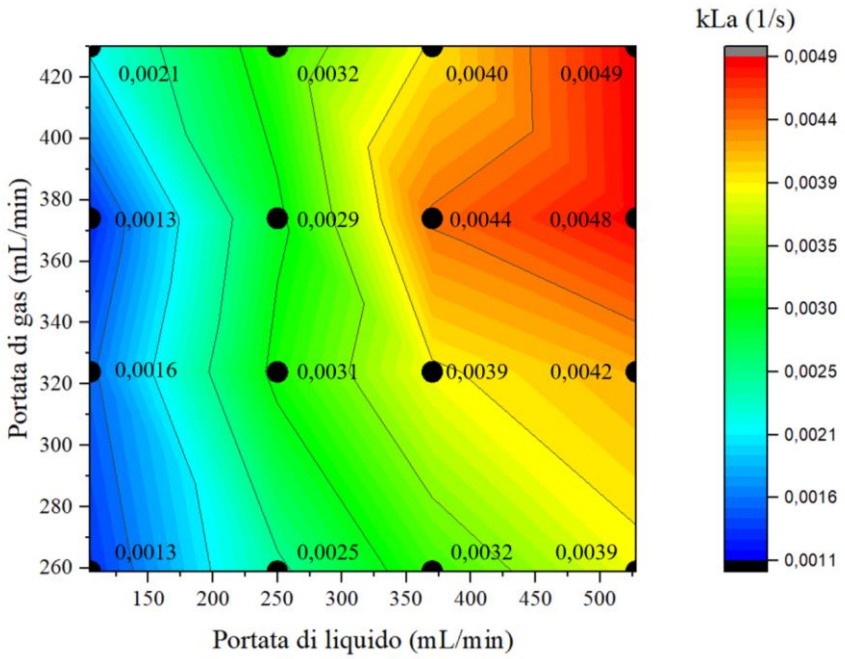

Figura 4.9 Valori di k_La per le prove condotte in KOH 30mM

I valori di k_La ottenuti rientrano nell'intervallo di valori riportati in letteratura per flussi equicorrente in colonne impaccate (0,0002-0,2 s^{-1}). (Ganapathy *et al.*, 2014)

4.4 Prove di precipitazione del carbonato di calcio tramite carbonatazione

Inizialmente si è voluto esaminare il processo di precipitazione in presenza di CO_2 a partire da tre soluzioni iniziali differenti:

- una soluzione di $Ca(OH)_2$ 15 mM,
- una soluzione di $CaCl_2$ 15mM e NaOH 30 mM,
- una soluzione di $CaCl_2$ 15mM e KOH 30 mM.

Sono state effettuate alcune prove al variare delle portate di liquido e di gas alimentate al PBR.

Dalla Figura 4.10 e dalla Figura 4.11 si osserva che, complessivamente, la reazione di precipitazione avviene più velocemente a partire da una soluzione CaO ma, fino a pH superiori a 10,5, le tre soluzioni manifestano lo stesso comportamento.

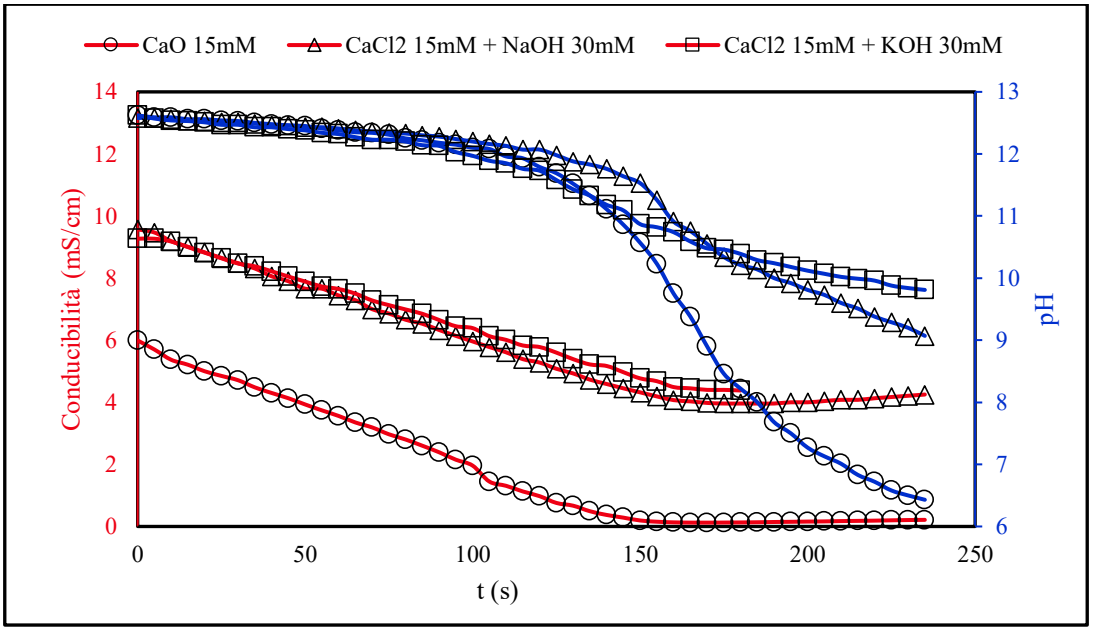

Figura 4.10 Curve di pH e conducibilità per prove con Q_G = 259 mL/min; Q_L = 370 mL/min

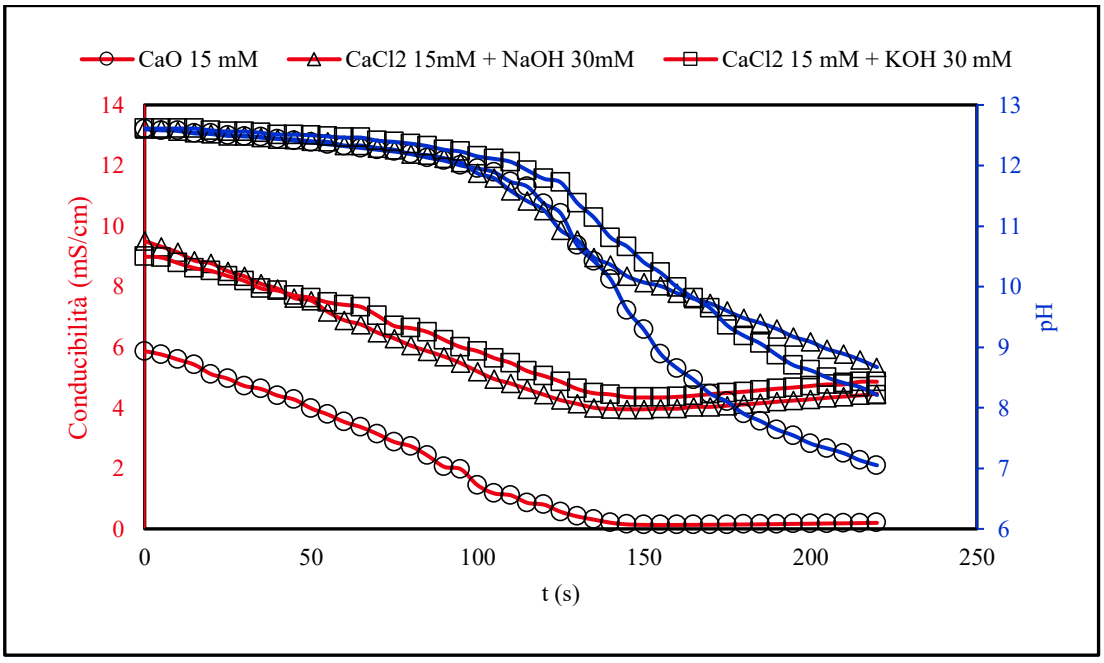

Figura 4.11 Curve di pH e conducibilità per prove con Q_L = 430 mL/min Q_L = 370 mL/min

Osservando i campioni al microscopio FE-SEM, le cui micrografie sono riportate in Figura 4.12 e in Figura 4.13, si nota che a partire da CaO si ottengono particelle primarie di dimensioni inferiori che formano agglomerati dalla forma allungata o sferica, mentre a partire da $CaCl_2$ si ottengono cristalli ben definiti con dimensioni superiori. Ciò si verifica poiché a parità di concentrazione iniziale di Ca^{2+} e CO_3^{2-} nelle prove NaOH e KOH, a differenza di quelle in CaO, si ha la presenza in soluzione degli ioni Na^+ o K^+. La presenza di questi ioni provoca un aumento della forza ionica, la quale provoca una diminuzione del rapporto di sovrasaturazione. Di conseguenza nelle prove in CaO il rapporto di sovrasaturazione è maggiore ed è quindi favorito il fenomeno della nucleazione. L'effetto della forza ionica è confermato dagli studi di Jung et al. (Jung, Kim and Choi, 2005).

Tuttavia, per la prova condotta con la soluzione di $CaCl_2$ 15mM e KOH 30 mM sulla superficie del cristallo di $CaCO_3$ sono presenti dei cristalli di KCl precipitati durante il processo.

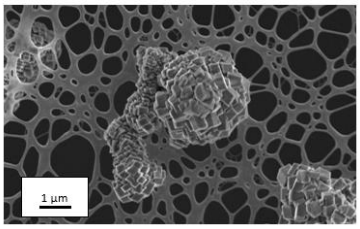

Figura 4.12 Immagini FE-SEM cristalli di $CaCO_3$ a partire da CaO 0,015M

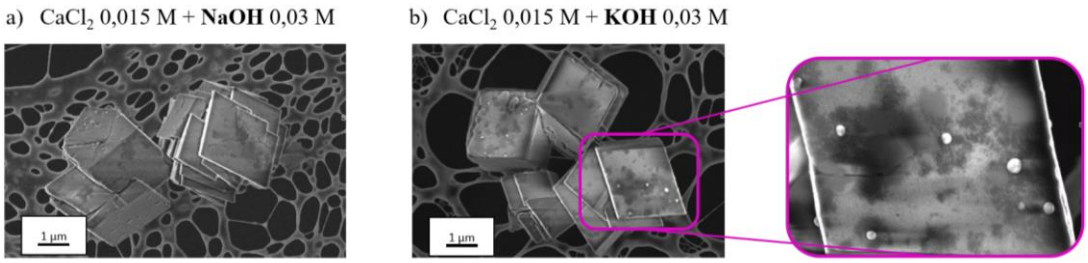

Figura 4.13 Immagini FE-SEM a) cristalli di $CaCO_3$ a partire da $CaCl_2$ 0,015M e NaOH 0,03M, b) cristalli di $CaCO_3$ a partire da $CaCl_2$ 0,015M e KOH 0,03M.

La presenza di KCl è stata ulteriormente confermata analizzando i campioni con il diffrattometro di raggi X. Gli spettri di diffrazione delle prove effettuate in soluzione di KOH, riportati in Figura 4.14, presentano dei picchi in corrispondenza dei picchi caratteristici del modello XRD del cloruro di potassio. Ciò non si verifica invece nelle prove in NaOH in cui si ha la precipitazione del solo $CaCO_3$, in questo caso sotto forma di calcite.

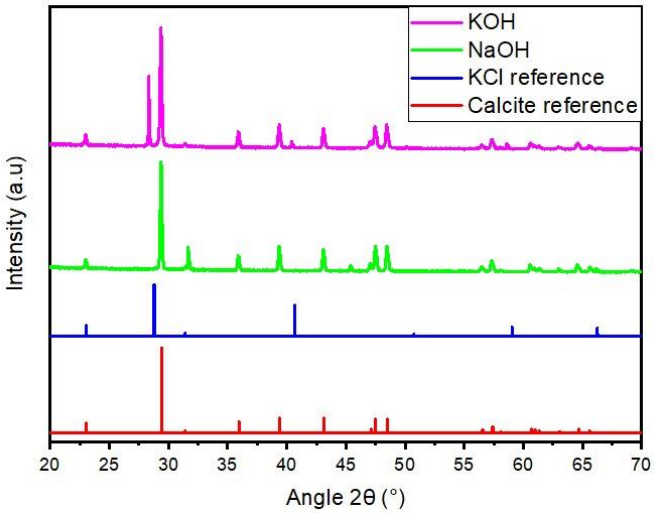

Figura 4.14 Spettri XRD per: campioni di CaCO3 precipitati in soluzione di KOH (viola), campioni di CaCO3 precipitati in soluzione di NaH (verde), KCl (blu) e calcite (rosso).

Per questo motivo le prove successive sono state effettuate a partire da una soluzione con concentrazione iniziale di NaOH 30 mM e $CaCl_2$ 15 mM.

Il procedere della reazione di precipitazione è stato studiato monitorando l'andamento della conducibilità e del pH in soluzione. Osservando la Figura 4.15, che riporta un esempio della variazione di questi due parametri durante la precipitazione, si nota che la conducibilità diminuisce nel tempo fino ad un valore costante che indica il raggiungimento dell'equilibrio della reazione di precipitazione.

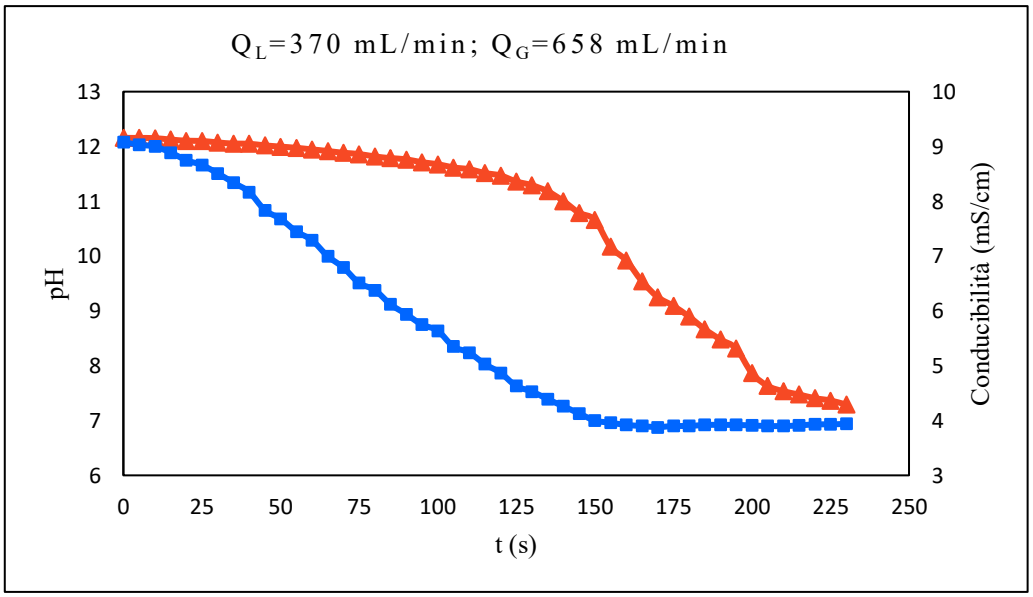

Figura 4.15 Andamento del pH e della conducibilità durante la prova: Q_L=370 mL/min; Q_G=658 mL/min.

In alcuni casi, specialmente quando la reazione di precipitazione avviene molto velocemente, in seguito al raggiungimento del valore costante si verifica un lieve aumento della conducibilità. Questo fenomeno si verifica quando la soluzione raggiunge valori di pH inferiori a 8 provocando un aumento della solubilità del carbonato di calcio in soluzione (Figura 4.16).

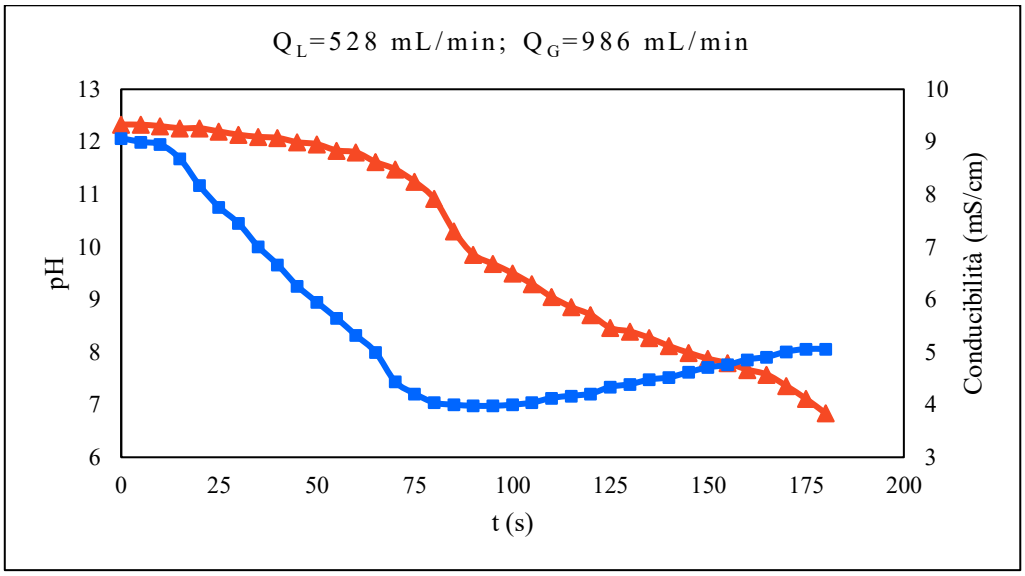

Figura 4.16 Andamento del pH e della conducibilità durante la prova: Q_L=528 mL/min; Q_G=986 mL/min.

Per poter valutare l'andamento della concentrazione di ioni Ca^{2+} e CO_3^{2-} e la velocità di precipitazione di $CaCO_3$ sono state costruite una curva di taratura in funzione della conducibilità e una in funzione del pH.

Durante il processo di precipitazione la concentrazione di ioni Na^+ e Cl^- resta costante mentre quella di ioni Ca^{2+} e OH^- diminuisce a causa della precipitazione di $CaCO_3$. Per questo motivo le rette di taratura sono state costruite misurando la conducibilità (Figura 4.17) e il pH (Figura 4.18) di soluzioni contenenti una concentrazione costante di NaCl pari a 30 mmol/L e una concentrazione di $Ca(OH)_2$ variabile da 0 a 15 mmol/L.

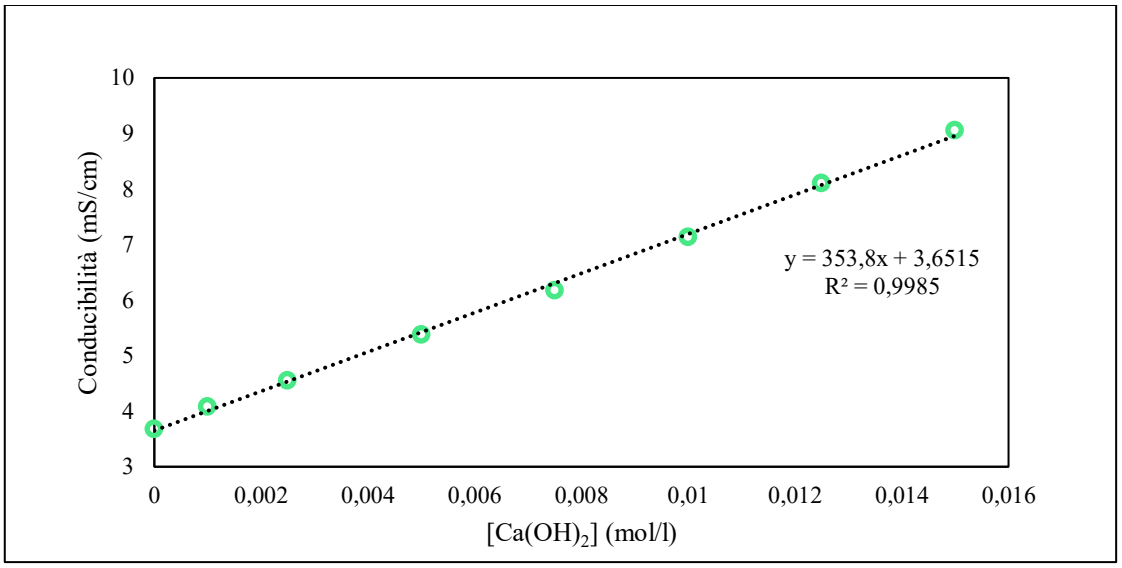

Figura 4.17 Retta di taratura della conducibilità

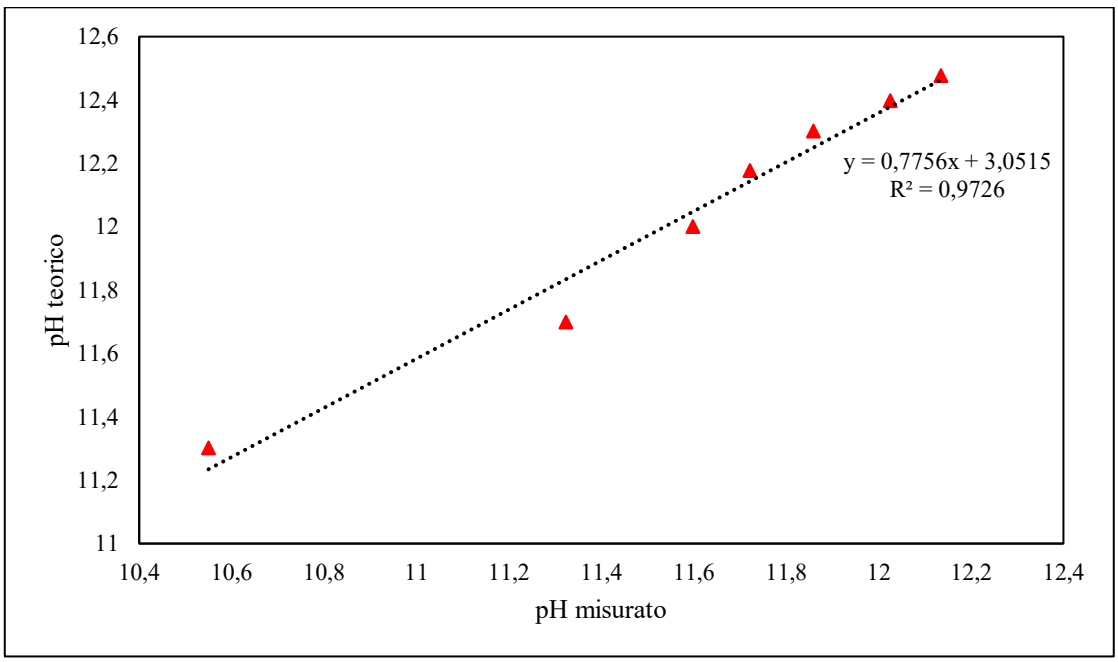

Figura 4.18 Taratura del pH

Queste relazioni sono valide per valori di pH superiori a 10,5. Infatti, poiché, durante il processo di carbonatazione, avviene la reazione di formazione del bicarbonato (2.37), per valori di pH inferiori non è possibile estendere la taratura al di sotto di questi valori.

In questo modo è stato possibile studiare la prima fase del processo di precipitazione e tracciare per ogni prova l'andamento degli ioni in soluzione e della conversione in $CaCO_3$, come riportato a titolo esemplificativo nella Figura 4.19 e nella Figura 4.20.

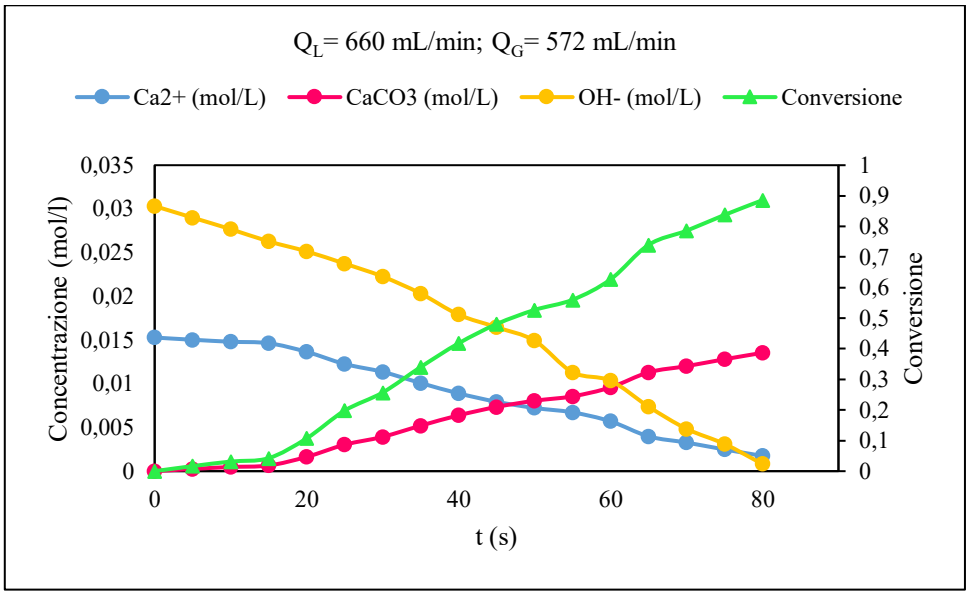

Figura 4.19 Prova di precipitazione con NaOH 30 mM, $CaCl_2$ 15 mM, Q_L= 660 ml/min, Q_G= 572 ml/min.

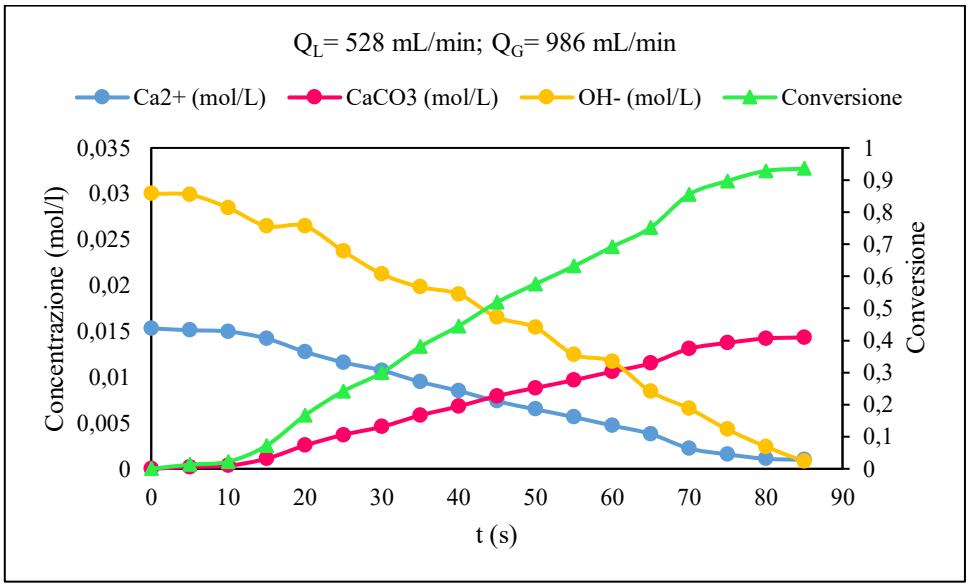

Figura 4.20 Prova di precipitazione con NaOH 30 mM, $CaCl_2$ 15 mM, Q_L= 528 ml/min, Q_G= 986 ml/min.

Per ogni prova è stato valutato il tempo di reazione come il tempo in cui la conducibilità raggiunge un valore costante (Figura 4.21).

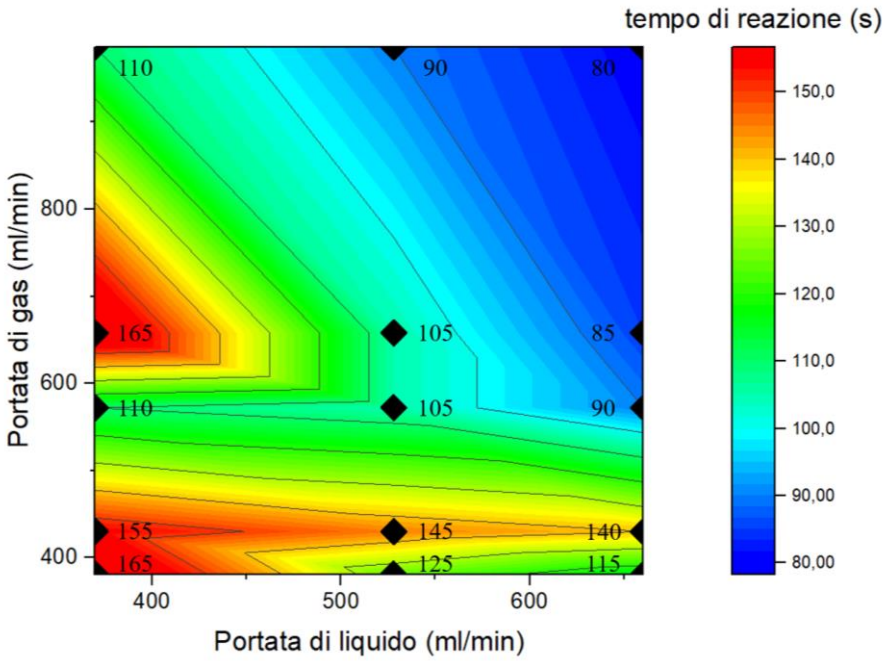

Figura 4.21 Tempo di reazione in funzione della portata di liquido e di gas

Riportando l'andamento della conversione in funzione della portata di liquido e di gas, come illustrato in Figura 4.22, si nota che i valori più bassi di conversione si ottengono per basse portate di gas e di liquido, in cui la conversione è inferiore al 90%, mentre il valore più alto si ottiene per basse portate di liquido ed elevate portate di gas. Questo fenomeno può essere dovuto al fatto che, in queste condizioni, all'aumentare della portata di gas si ha un maggior trasferimento di CO_2 nel liquido.

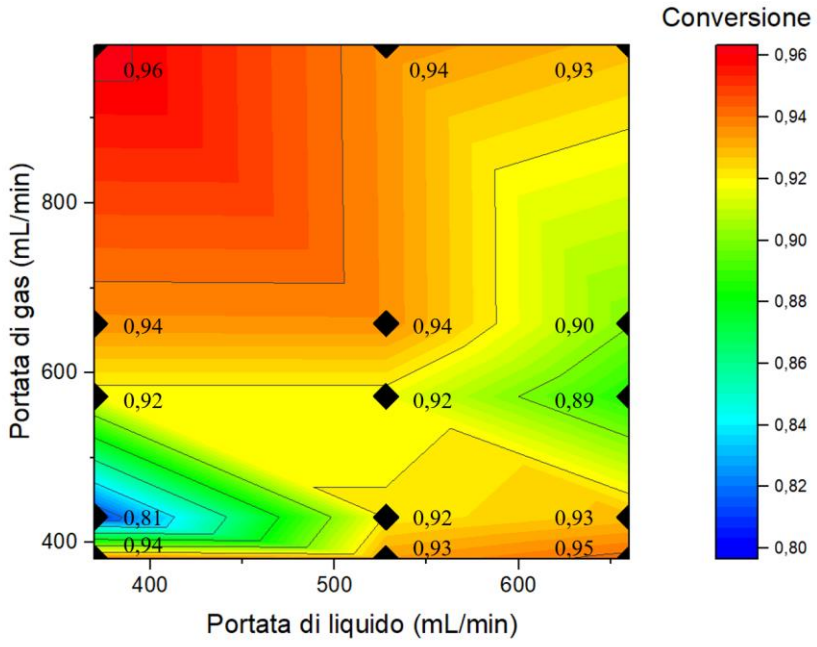

Figura 4.22 Conversione in funzione della portata di liquido e di gas.

4.4.1 Analisi della morfologia

Analizzando i campioni ottenuti dai prelievi al microscopio elettronico FE-SEM, è possibile osservare il procedere della reazione di precipitazione al variare delle portate di liquido (Figura 4.23) e di gas (Figura 4.24).

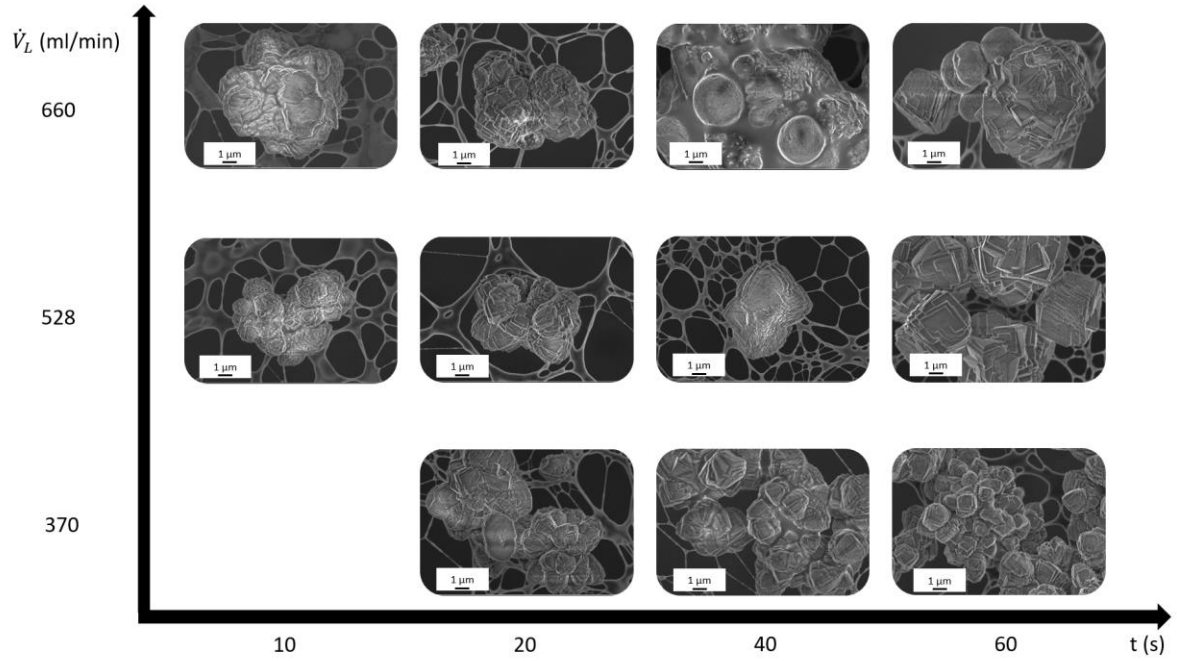

Figura 4.23 Immagini FE-SEM delle prove di precipitazione condotte con portata di gas pari a 430 ml/min.

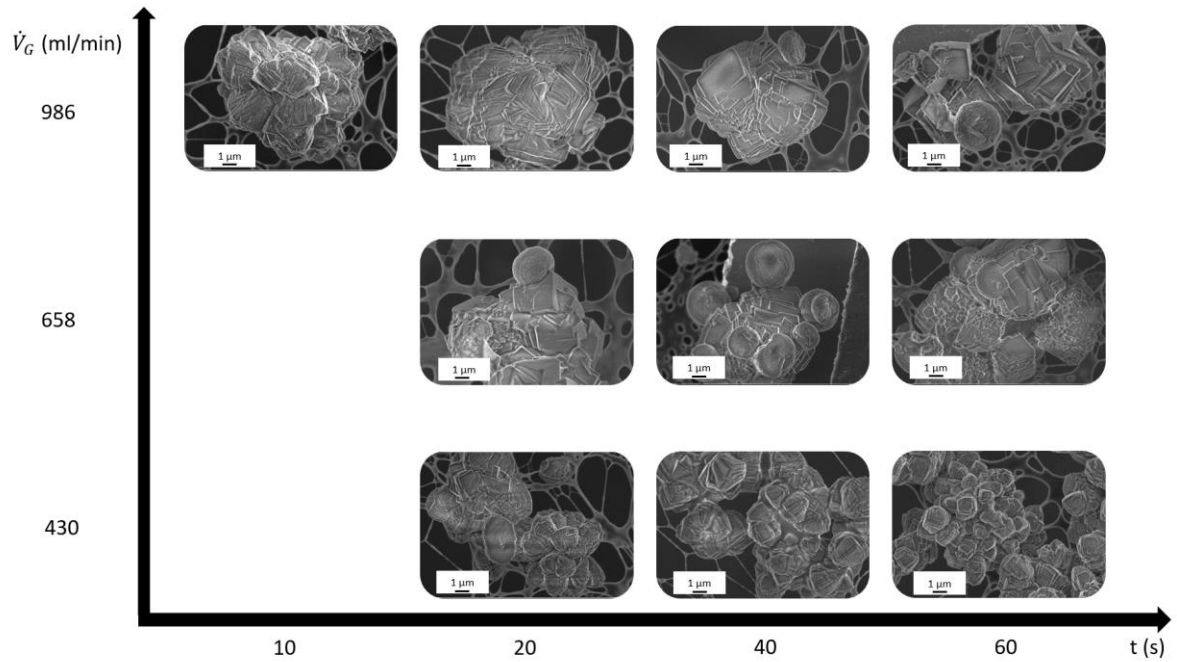

Figura 4.24 Immagini FE-SEM delle prove di precipitazione condotte con portata di liquido pari a 370 ml/min.

Dalle micrografie riportate in Figura 4.23 e Figura 4.24 si può constatare che la fase di nucleazione avviene molto rapidamente. Infatti, dopo 10 s le particelle di $CaCO_3$ superano 1 µm di grandezza per cui è già intervenuto il meccanismo di crescita.

All'inizio della prova le particelle presentano delle superfici con numerosi terrazzamenti (kinks) ma con il procedere della prova si verifica il fenomeno di integrazione superficiale e dopo 60 s i cristalli presentano delle superfici quasi completamente piane segno che la crescita del cristallo si è conclusa. Inoltre, si può notare che il fenomeno di aggregazione è un fenomeno non trascurabile poiché già dopo 10 s le particelle primarie risultano molto agglomerate.

Confrontando le dimensioni delle particelle allo stesso tempo di prelievo si osserva che all'aumentare delle portate di liquido e di gas le dimensioni delle particelle aumentano.

In tutti i campioni la fase predominante è la calcite, tuttavia all'aumentare delle portate di liquido e di gas aumenta la quantità di vaterite presente. Ciò accade poiché la formazione di vaterite dipende dal pH della soluzione. A basse portate di liquido la reazione di precipitazione avviene più lentamente e il pH assume valori superiori a 12 per cui la vaterite è totalmente assente, all'aumentare delle portate la reazione di precipitazione avviene più velocemente e il pH raggiunge valori inferiori a 12 entro i 60s e si riscontra la formazione di sfere di vaterite.

La presenza di vaterite è stata accertata attraverso l'analisi dei campioni con il diffrattometro di raggi X confrontando ogni spettro XRD dei campioni con quelli di riferimento della vaterite e della calcite. A titolo di esempio di riportano gli spettri di diffrazione dei campioni di $CaCO_3$ ottenuti dai prelievi a10, 20, 40, 60 s della prova con portata di liquido 660 ml/min e portata di gas 430 ml/min.

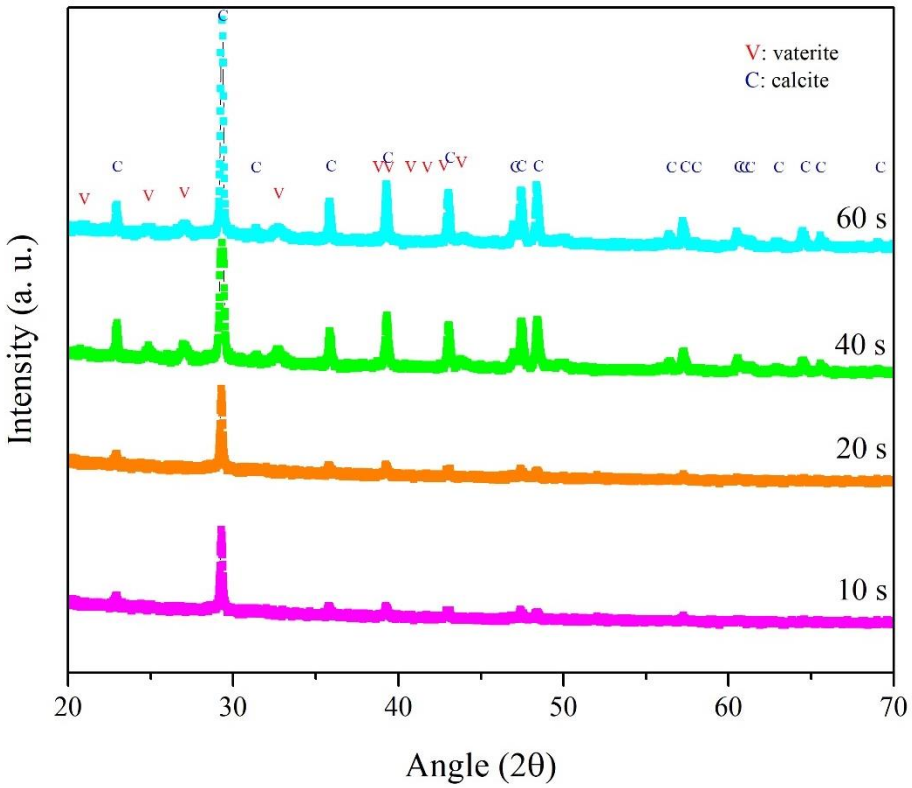

Figura 4.25 Spettro XRD del $CaCO_3$ ottenuto dal prelievo a 60 s della prova con portata di liquido 660 ml/min e portata di gas 430 ml/min.

Osservando la Figura 4.26, dove sono riportate le micrografie dei campioni prelevati dopo 40 s al variare delle portate di liquido e di gas, si nota che le particelle di $CaCO_3$ di dimensioni più piccole si ottengono con basse portate di liquido.

Con basse portate di gas si ottengono particelle con delle cavità in superficie, mentre con elevate portate di gas le particelle presentano delle superfici piane.

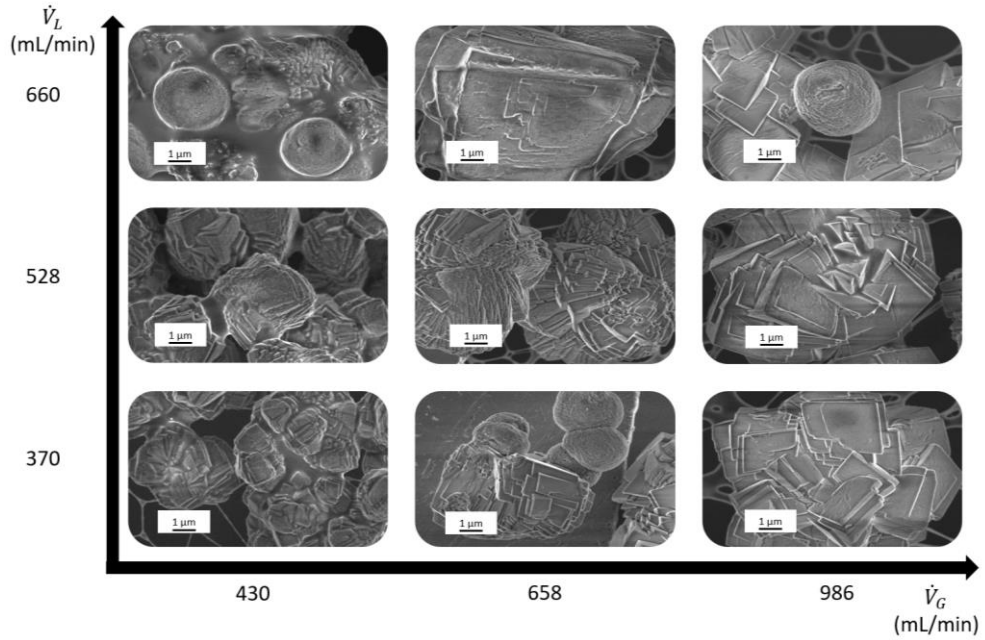

Figura 4.26 Confronto della morfologia delle particelle di $CaCO_3$ ottenute dai prelievi a 40 s delle prove al variare delle portate di liquido e di gas.

4.4.2 Determinazione della cinetica di nucleazione e di crescita

Si vuole analizzare l'effetto della sovrasaturazione nel reattore PBR sul processo di precipitazione. A titolo di esempio si riporta la trattazione effettuata per la prova condotta con portata di liquido 370 mL/min e portata di gas 986 mL/min. Dalla Figura 4.27 si osserva che il rapporto di sovrasaturazione raggiunge un massimo a circa 40 s ma assume valori molto elevati fino a circa 100 s. Ed è proprio in questo intervallo di tempo che si verifica la precipitazione del $CaCO_3$, come dimostrato dall'andamento della concentrazione, che aumenta nel tempo.

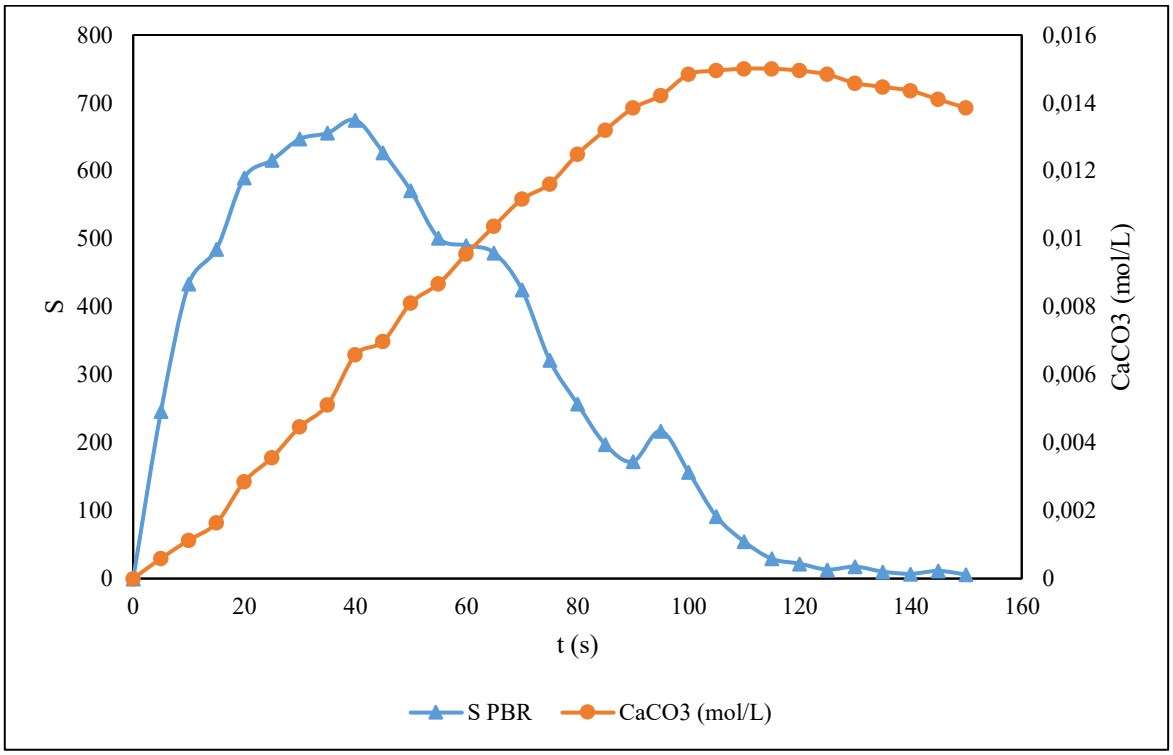

Figura 4.27 Andamento della sovrasaturazione nel PBR e della concentrazione di $CaCO_3$ della prova con portata di liquido 370 mL/min e portata di gas 986 mL/min.

A partire dalle immagini FE-SEM dei campioni di $CaCO_3$ ottenuti dai prelievi di ogni prova è possibile individuare visivamente il numero di particelle che si sono formate e valutare quindi per ogni campione la distribuzione granulometrica delle particelle tramite l'utilizzo del software ImageJ.

A partire dalle distribuzioni granulometriche e dall'andamento nel tempo della massa precipitata di $CaCO_3$ è possibile valutare l'andamento della velocità di nucleazione e di crescita nel tempo. Osservando la Figura 4.28 si notano due andamenti diversi, la velocità di crescita ha un massimo a circa 40 s, tempo in cui si raggiunge il valore massimo di sovrasaturazione (Figura 4.27). Invece, la velocità di crescita raggiunge un massimo a 10 s come confermato dalle immagini FE-SEM in Figura 4.24. Infatti, a 10 s i cristalli hanno raggiunto delle dimensioni simili a quelle ottenute alla fine della prova ma nelle fasi successive si verifica il fenomeno di integrazione superficiale che porta alla formazione di cristalli dalle superfici piane.

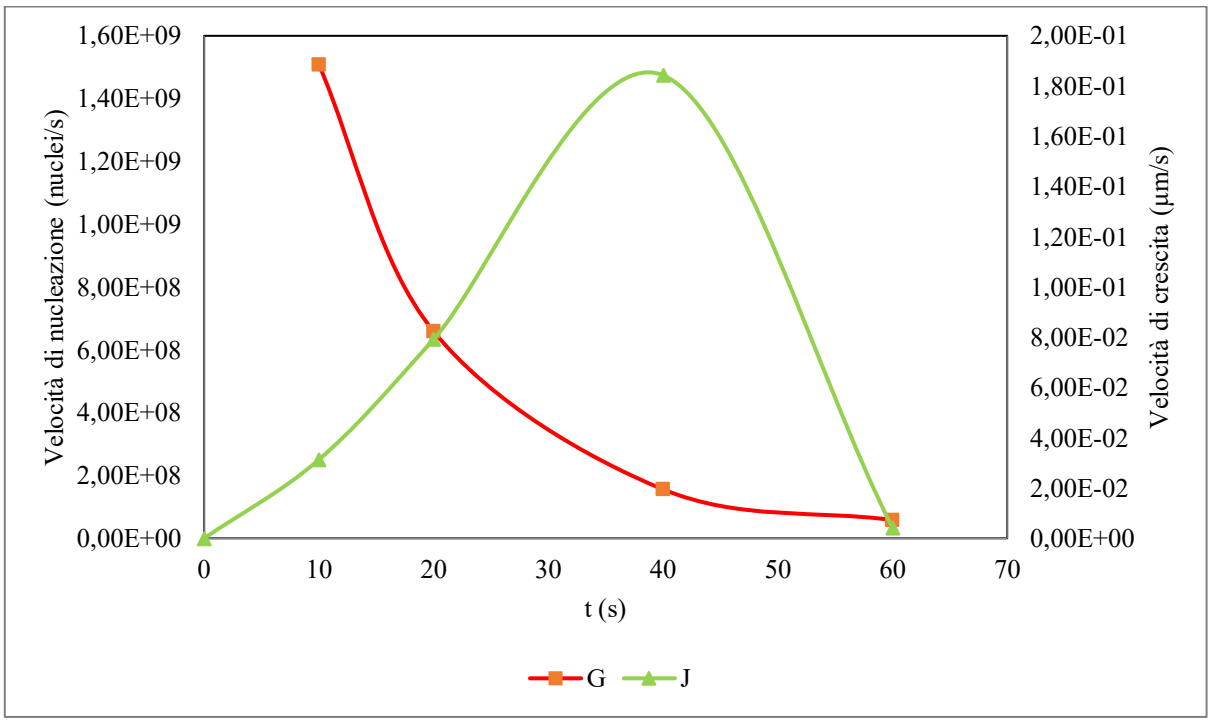

Figura 4.28 Andamento nel tempo della velocità di nucleazione e di crescita della prova con portata di liquido 370 mL/min e portata di gas 986 mL/min.

Successivamente si riporta l'andamento della velocità di nucleazione (Figura 4.29) e di crescita (Figura 4.30) al fine di determinare i parametri cinetici dei due meccanismi per il processo in esame.

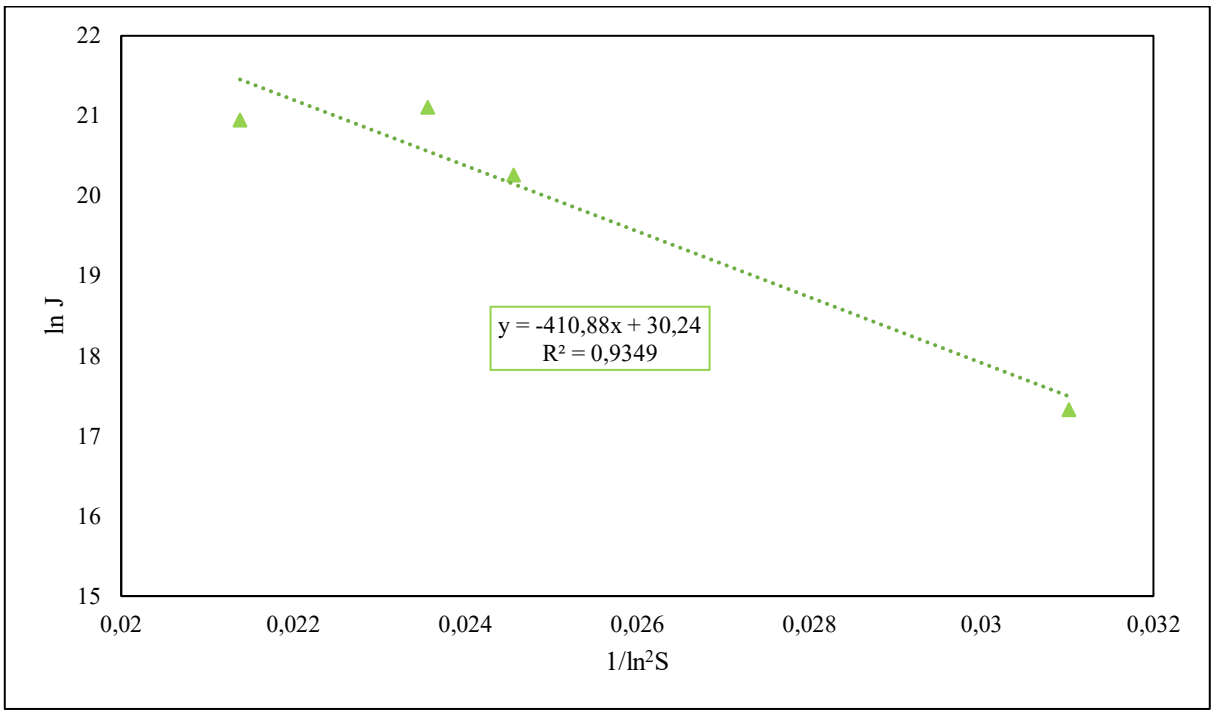

Figura 4.29 Effetto del rapporto di sovrasaturazione sulla velocità di nucleazione.

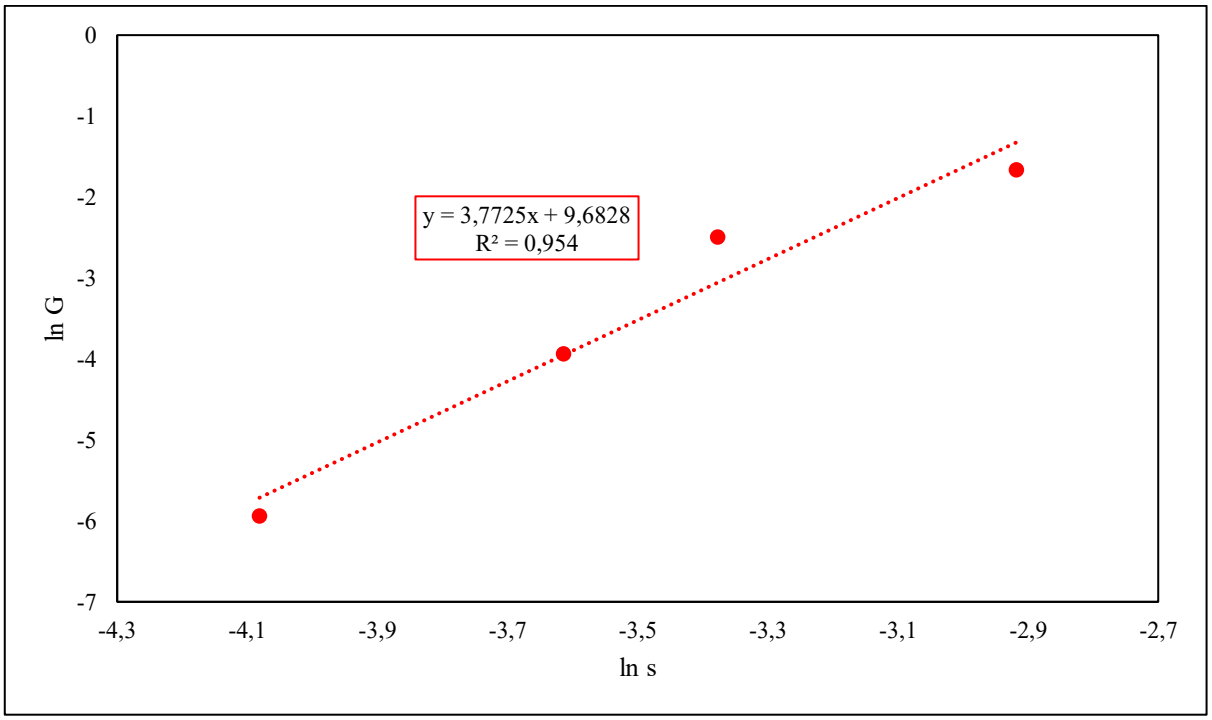

Figura 4.30 Effetto della sovrasaturazione assoluta sulla velocità di crescita.

Riconducendo la retta ottenuta sperimentalmente in Figura 4.29 all'equazione (2.26) e la retta sperimentale in Figura 4.30 all'equazione (2.32) e si ottengono i parametri cinetici riportati in Tabella 4.3.

Tabella 4.3 Parametri cinetici di nucleazione e crescita della prova condotta con portata di liquido 370 mL/min e portata di gas 986 mL/min

Parametro cinetico	**Valore**
Nucleazione	
A^{hom}	$1{,}36 \cdot 10^{13}$ Nuclei/s
$\frac{16\pi\gamma^3\nu^2}{3K_B^3T^3}$	410,9
Crescita	
k_g	$1{,}60 \cdot 10^4\ m^{13}mol^4s$
γ	4

I risultati delle altre prove effettuate sono riportati in Tabella 4.4.

Tabella 4.4 Parametri cinetici della nucleazione e della crescita al variare delle portate di gas e di liquido.

Nucleazione			Crescita		
A^{hom}	$\dot{V}_G = 430$ mL/min	$\dot{V}_G = 986$ mL/min	k_g	$\dot{V}_G = 4430$ mL/min	$\dot{V}_G = 986$ mL/min
$\dot{V}_L = 370$ mL/min	1,89E+10 Nuclei/s	1,36E+13 Nuclei/s	370 mL/min	6,26E+01 $m^7mol^2s^{-1}$	1,60E+04 $m^{13}mol^4s^{-1}$
$\dot{V}_L = 528$ mL/min	5,05E+05 Nuclei/s	9,92E+27 Nuclei/s	528 mL/min	1,31E+04 $m^{13}mol^4s^{-1}$	6,26E+00 $m^7mol^2s^{-1}$
$\dot{V}_L = 660$ mL/min	3,95E+10 Nuclei/s	2,24E+37 Nuclei/s	660 mL/min	5,88E+00 m^4mols^{-1}	2,17E+06 $m^{19}mol6s^{-1}$
$\frac{16\pi\gamma^3\nu^2}{3K_B^3T^3}$	$\dot{V}_G = 430$ mL/min	$\dot{V}_G = 986$ mL/min	γ	$\dot{V}_G = 430$ mL/min	$\dot{V}_G = 986$ mL/min
$\dot{V}_L = 370$ mL/min	135,88	410,9	370 mL/min	2	4
$\dot{V}_L = 528$ mL/min	281,74	325	528 mL/min	4	2
$\dot{V}_L = 660$ mL/min	254,8	495,0	660 mL/min	1	6

I parametri di nucleazione sono coerenti con quelli presenti in letteratura mentre i valori ottenuti per la crescita presentano un andamento non in linea con quello riportato in letteratura (Spanos and Koutsoukos, 1998). Ciò è molto probabilmente dovuto all'elevato grado di agglomerazione delle particelle di $CaCO_3$ osservate tramite le immagini FESEM, il quale non permette di valutare in modo corretto le effettive dimensioni delle particelle.

5 Conclusioni

La produzione di carbonato di calcio tramite il processo di carbonatazione è diventata di largo interesse perché permette di sfruttare l'anidride carbonica derivante dalle emissioni industriali come ad esempio i fumi dei cementifici che costituisce circa tra il 5-7% delle emissioni globali di CO_2 antropogenica.

Il processo di precipitazione del carbonato di calcio è un fenomeno che dipende da vari fattori. Il pH è un parametro importante poiché regola gli equilibri di dissociazione dei carbonati in soluzione, i quali vanno ad influire sul rapporto di sovrasaturazione e inoltre influenza la formazione delle specie polimorfiche del carbonato di calcio.

La sovrasaturazione gioca un ruolo fondamentale in quanto influisce sul meccanismo di nucleazione delle particelle e determina se la nucleazione avviene per via omogenea o eterogenea. In particolare, per il processo di precipitazione del carbonato di calcio è stato determinato un rapporto di sovrasaturazione critico pari a circa 110. A partire dalla valutazione del tempo di induzione si nota che la nucleazione è un fenomeno che avviene molto rapidamente anche a bassi valori di sovrasaturazione.

Dallo studio della velocità di crescita in un sistema batch si ottiene un ordine di crescita pari a 2 con un valore di costante di crescita k_g dell'ordine di grandezza di 10^{-4} $m^7mol^2s^{-1}$ ($1{,}3 - 5{,}6 \cdot 10^{-4}$ $m^7mol^2s^{-1}$).

Per simulare il processo di carbonatazione è stato studiato un processo costituito da un reattore a letto fisso (PBR) con alimentazione equicorrente dal basso e un reservoir tank per il ricircolo della soluzione. Valutando il coefficiente di trasferimento dell'anidride carbonica nel liquido k_La si nota che la presenza di ioni in soluzione influenza l'assorbimento infatti, come raffigurato in Figura 4.8 e in Figura 4.9, per l'idrossido di potassio si hanno coefficienti di trasferimento maggiori rispetto all'idrossido di sodio.

La crescita dei cristalli di carbonato di calcio è un fenomeno che avviene molto rapidamente poiché già dopo 10 s i cristalli raggiungono dimensioni dell'ordine dei micrometri. Successivamente si verifica il completamento delle superfici cristalline, confermato dalla presenza di superfici perfettamente piane sui cristalli alla fine della precipitazione. Le immagini FE-SEM confermano la formazione di dislocazioni a forma di vite (screw dislocation) durante il processo di crescita poiché in molti casi i cristalli crescono seguendo una conformazione a spirale.

È molto difficile isolare le differenti fasi che compongono il processo di precipitazione, ovvero nucleazione, crescita e agglomerazione poiché queste avvengono simultaneamente. In particolare, l'aggregazione delle particelle è un fenomeno che avviene sin dall'inizio del processo e non permette di ottenere singole particelle di piccole dimensioni.

Il sistema PBR è un sistema versatile poiché variando le portate di gas e liquido permette di ottenere particelle con diverse dimensioni e morfologie che posso essere utilizzate in diversi ambiti. Per elevate portate di gas e di liquido aumenta la percentuale di particelle di vaterite, le quali possono essere utilizzate in ambito biomedico. Invece, utilizzando basse portate di gas e di liquido si ottengono particelle dalle dimensioni minori che trovano applicazione come filler nella produzione di cementi.

Quindi lo studio di questo processo permetterebbe di creare un'economia circolare in cui la stessa anidride carbonica sviluppata dalla produzione può essere usata nella produzione di uno dei costituenti, il filler, del cemento stesso oltre a ridurre le emissioni in atmosfera rendendo l'impianto più ecosostenibile.

6 Bibliografia

Ali, M. B., Saidur, R. and Hossain, M. S. (2011) 'A review on emission analysis in cement industries', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd, 15(5), pp. 2252–2261. doi: 10.1016/j.rser.2011.02.014.

Ashley, M. *et al.* (2012) 'Nanomaterials and processes for carbon capture and conversion into useful by-products for a sustainable energy future', *Greenhouse Gases: Science and Technology*, 2(1), pp. 419–444. doi: 10.1002/ghg.

Benhelal, E. *et al.* (2013) 'Global strategies and potentials to curb CO2 emissions in cement industry', *Journal of Cleaner Production*. Elsevier Ltd, 51, pp. 142–161. doi: 10.1016/j.jclepro.2012.10.049.

Bobicki, E. R. *et al.* (2012) 'Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes', *Progress in Energy and Combustion Science*. Elsevier Ltd, 38(2), pp. 302–320. doi: 10.1016/j.pecs.2011.11.002.

Boyjoo, Y., Pareek, V. K. and Liu, J. (2014) 'Synthesis of micro and nano-sized calcium carbonate particles and their applications', *Journal of Materials Chemistry A*. Royal Society of Chemistry, 2(35), pp. 14270–14288. doi: 10.1039/c4ta02070g.

Brecevic, L. and Kralj, D. (2007) 'On Calcium Carbonates : from Fundamental Research to Application *', *Croat. Chem. Acta*, 80(3–4), pp. 467–484.

Bushuev, Y. G., Finney, A. R. and Rodger, P. M. (2015) 'Stability and Structure of Hydrated Amorphous Calcium Carbonate', *Crystal Growth and Design*, 15(11), pp. 5269–5279. doi: 10.1021/acs.cgd.5b00771.

Chang, R. *et al.* (2017) 'Calcium carbonate precipitation for CO 2 storage and utilization: A review of the carbonate crystallization and polymorphism', *Frontiers in Energy Research*, 5(JUL), pp. 1–12. doi: 10.3389/fenrg.2017.00017.

Chien, W. C. and Tai, C. Y. (2010) 'Rebuttal to "comments on 'heterogeneous nucleation rate of calcium carbonate derived from induction period'"', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(7), p. 3499. doi: 10.1021/ie1002697.

Erdemir, D., Lee, A. Y. and Myerson, A. S. (2009) 'Nucleation of crystals from solution: Classical and two-step models', *Accounts of Chemical Research*, 42(5), pp. 621–629. doi: 10.1021/ar800217x.

Flaten, E. M., Seiersten, M. and Andreassen, J. P. (2010) 'Induction time studies of calcium carbonate in ethylene glycol and water', *Chemical Engineering Research and Design*. Institution of Chemical Engineers, 88(12), pp. 1659–1668. doi: 10.1016/j.cherd.2010.01.028.

Ganapathy, H. *et al.* (2014) 'Fluid flow and mass transfer characteristics of enhanced CO 2 capture in a minichannel reactor', *Applied Energy*. Elsevier Ltd, 119, pp. 43–56. doi: 10.1016/j.apenergy.2013.12.047.

Gebauer, D. *et al.* (2014) 'Pre-nucleation clusters as solute precursors in crystallisation', *Chemical Society Reviews*, 43(7), pp. 2348–2371. doi: 10.1039/c3cs60451a.

Gebauer, D., Völkel, A. and Cölfen, H. (2008) 'Stable prenucleation calcium carbonate clusters', *Science*, 322, pp. 1819–1822. doi: 10.1126/science.1164271.

Jung, T., Kim, W. S. and Choi, C. K. (2005) 'Effect of monovalent salts on morphology of calcium carbonate crystallized in Couette-Taylor reactor', *Crystal Research and Technology*,

40(6), pp. 586–592. doi: 10.1002/crat.200410387.

Karthika, S., Radhakrishnan, T. K. and Kalaichelvi, P. (2016) 'A Review of Classical and Nonclassical Nucleation Theories', *Crystal Growth and Design*, 16(11), pp. 6663–6681. doi: 10.1021/acs.cgd.6b00794.

Mullin, J. W. (2001) *Crystallization*. Oxford: Butterworth-Keinemann.

Ogino, T., Suzuki, T. and Sawada, K. (1987) 'The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water', *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, pp. 2757–2767. doi: 10.1016/0016-7037(87)90155-4.

Peters, M. *et al.* (2011) 'Chemical technologies for exploiting and recycling carbon dioxide into the value chain', *ChemSusChem*, 4(9), pp. 1216–1240. doi: 10.1002/cssc.201000447.

Rahman, F. A. *et al.* (2017) 'Pollution to solution: Capture and sequestration of carbon dioxide (CO 2) and its utilization as a renewable energy source for a sustainable future', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier, 71, pp. 112–126. doi: 10.1016/j.rser.2017.01.011.

Randolph, A. D. and Larson, M. A. (1971) 'Theory Of Particulate Processes'.

Schmelzer, J. W. P. (2005) *Nucleation Theory and Applications*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Ševčík, R. *et al.* (2015) 'Characterization of vaterite synthesized at various temperatures and stirring velocities without use of additives', *Powder Technology*, 284, pp. 65–271.

SOHNEL, 0. and Mullin, J. W. (1988) 'Interpretation of Crystallization Induction Periods', *Joirnal of Colloid and Interface Science*, 123(1), pp. 44–50.

Spanos, N. and Koutsoukos, P. G. (1998) 'Kinetics of precipitation of calcium carbonate in alkaline pH at constant supersaturation. Spontaneous and seeded growth', *Journal of Physical Chemistry B*, 102(34), pp. 6679–6684. doi: 10.1021/jp981171h.

Tai, C. Y. and Chen, F. (1998) 'Polymorphism of CaCO , Precipitated in a Constant-Composition Environment', *AIChE Journal*, 44(8), pp. 1790–1798.

Tai, C. Y. and Chen, F. B. (1198) 'Polymorphism of CaCO3, precipitated in a constant-composition environment.', *AIChE Journal*, 44, pp. 1790–1798.

Velts, O. *et al.* (2011) 'CO2 mineral trapping: Modeling of calcium carbonate precipitation in a semi-batch reactor', *Energy Procedia*. Elsevier, 4, pp. 771–778. doi: 10.1016/j.egypro.2011.01.118.

Verlag, B. (2001) *Calcium Carbonate From the Cretaceous period into the 21st Century*.

Yan, F. W. *et al.* (2009) 'Influence of stirring speed on the crystallization of calcium carbonate.', *Cryst. Res. Technol.*, 44, pp. 725–728. doi: 10.1002/crat.200900190.

De Yoreo, J. J. (2003) 'Principles of Crystal Nucleation and Growth', *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 54(1), pp. 57–93. doi: 10.2113/0540057.