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

Modellazione di processi di precipitazione di idrossidi di Ni, Co e Mn per catodi di batterie ioni litio



Relatori

prof. Daniele Marchisio prof. Antonio Buffo dott.ssa Maria Laura Para dott. Mohsen Shiea

Candidato

Andrea Querio

Marzo 2021

Sommario

A	AbstractV					
L	Lista delle figure					
L	Lista delle tabelleX					
1	Introduzione					
2	Fon	damenti teorici	7			
2.1 Teorie dei processi di precipitazione						
	2.1.1	Nucleazione	7			
	2.1.2	2 Crescita molecolare	11			
	2.1.3	3 Aggregazione e rottura	14			
	2.2	Equazione del bilancio di popolazione	15			
	2.3	Metodi matematici per la modellazione del bilancio di popolazione	17			
	2.3.1	Metodo standard dei momenti	18			
	2.3.2	2 Metodo Monte Carlo	19			
	2.3.3	<i>Metodo del bilancio discreto di popolazione</i>	19			
	2.3.4	4 Metodo di quadratura dei momenti	20			
	2.4	Co-precipitazione di idrossido di Nichel, Manganese e Cobalto	22			
	2.4.1	Simulazioni CFD-PBE	24			
3	Sim	ulazioni della fluidodinamica del sistema	29			
	3.1	Geometria del sistema	29			
	3.2	Simulazioni numeriche dirette (DNS)	30			
	3.3	Confronto tra i vari modelli matematici per simulazioni CFD	37			
	3.3.1	Simulazioni laminari stazionarie	38			
	3.3.2	2 Modello k-ε	42			
	3.3.3	3 Modello k- ω	48			
4	Sim	ulazioni della precipitazione di idrossidi di Ni, Mn e Co	55			
	4.1	Simulazione CFD della geometria finale	55			
	4.2	Simulazioni CFD-PBE	57			
	4.2.1	Caso di studio 1: simulazioni normal	58			
	4.2.2	2 Caso di studio 2: simulazioni only-brownian e no-aggregation	62			
	4.2.3	3 Caso di studio 3: simulazioni C_t	65			
	4.2.4	4 Caso di studio 4: simulazioni A _P	68			
4.2.5 Caso di studio 5: simulazioni new-parameters						
	4.2.0	6 Caso di studio 6: simulazioni hetero-homo	79			
5	Con	fronto con i dati sperimentali	83			
	5.1	Simulazioni <i>normal</i>	83			
	5.2	Simulazioni only-brownian e no-aggregation	85			

5.3	Simulazioni C_t e A_P		
5.4	Simulazioni new-parameters		
5.5	Simulazioni hetero-homo		
Conclu	sioni		
Simbologia			
Simb	ologia greca		
Bibliog	Bibliografia		
Ringra	Ringraziamenti		
-			

Abstract

Negli ultimi 30 anni, la ricerca relativa alle batterie a ioni litio è stata molto approfondita grazie alle grandi potenzialità di tali apparecchiature. Più precisamente, si è notata l'importanza dei materiali catodici delle batterie, la cui composizione chimica e morfologica permette di ottenere elettrodi che apportano grandi vantaggi alle batterie a ioni litio, come un'elevata quantità di energia erogabili oppure un'ottima stabilità termica della cella. Dunque, in primis, negli anni si è ricercata la combinazione di metalli di transizione, per la produzione degli elettrodi, che permettesse di ottenere batterie a ioni litio utilizzabili commercialmente. In seguito, notando come la morfologia e le dimensioni dei cristalli, che andranno a comporre l'elettrodo positivo, influenzino le caratteristiche delle batterie a ioni litio, la ricerca si è concentrata anche sull'ottimizzazione delle condizioni operative dei processi di formazione dei materiali catodici al fine di ottenere catodi con ottime proprietà. I materiali catodici maggiormente utilizzati sono ossidi di litio e di metalli di transizione, i cui precursori sono idrossidi metallici ottenuti tramite processi di co-precipitazione. Essendo che, a livello industriale, tali processi richiedono tempo e risorse per la loro realizzazione, aumenta notevolmente l'importanza di ottenere un modello che possa essere applicato in simulazioni di fluidodinamica computazionale (CFD) combinate con bilanci di popolazione (PBE) e che sia in grado di fornire risultati sufficientemente prossimi alla realtà. Il seguente lavoro, quindi, ha l'obiettivo di sviluppare un modello per la coprecipitazione di nichel, manganese e cobalto in presenza di ammoniaca, valutandone l'affidabilità al variare delle concentrazioni di reagenti. Verrà mostrato, in primis, lo studio effettuato sulla fluidodinamica del sistema, il quale è costituito da un multi-inlet vortex mixer (MIVM); in seguito, verranno presentati i dati modellistici ottenuti tramite l'applicazione del modello in simulazioni CFD-PBE; infine, verrà effettuato un confronto con i dati sperimentali dei casi esaminati, in modo da convalidare il modello studiato.

English version

In the last 30 years, the research related to lithium-ion batteries has been very important due to the great potential of such equipment. More precisely, it was noted the importance of the cathodic materials of batteries, whose chemical and morphological composition allows to obtain electrodes that bring great advantages to lithium-ion batteries, such as a high amount of energy or a great thermal stability of the cell. Therefore, in the years has been researched the combination of transition metals, to produce the electrodes, that would allow to obtain commercially lithium-ion batteries. Later, noting how the morphology and size of the crystals, which will compose the positive electrode, affect the characteristics of lithium-ion batteries, the research also focused on optimising the operating conditions of cathodic materials formation processes in order to obtain cathodes with excellent properties. The cathodic materials most commonly used are lithium and transition metals oxides, the precursors of which are metal hydroxides obtained by co-precipitation processes. As industrial processes require time and resources for their implementation, the importance of obtaining a model that can be applied in computational fluid dynamics (CFD) simulations combined with population balances (PBE) and that it is capable of providing results, which are sufficiently close to reality, is greatly enhanced. The following work, therefore, aims to develop a model for the co-precipitation of nickel, manganese and cobalt in the presence of ammonia, evaluating its reliability by varying the concentrations of reagents. It will be shown, first, the study carried out on fluid dynamics of the system, which consists of a multi-inlet vortex mixer (MIVM); following, the modelling data obtained through the application of the model in CFD-PBE simulations will be presented; finally, a comparison will be made with the experimental data of the cases examined, in order to validate the model studied.

Lista delle figure

1.1	Struttura cristallina materiali catodici	2
1.2	Grafico indicante le specifiche delle batterie a ioni litio	4
2.1	Grafico energia libera di Gibbs durante la nucleazione	9
2.2	Schema angolo di contatto tra particella e superficie solida	10
2.3	Schema rappresentante l'integrazione superficiale	12
2.4	Grafico della concentrazione di soluto in soluzione	12
2.5	Profilo della crescita molecolare in funzione della sovrasaturazione	25
2.6	Profilo della nucleazione in funzione della sovrasaturazione	26
3.1	Geometria del sistema utilizzata per le simulazioni CFD	29
3.2	Griglia iniziale per le simulazioni CFD	30
3.3	Divisione della geometria del sistema	31
3.4	Confronto tra la sezione d'uscita prima e dopo il processo di rifinizione	33
3.5	Confronto della mesh della camera di miscelazione prima e dopo il processo di rifinizione	33
3.6	Celle con numero di Courant maggiore di 1	34
3.7	Profilo di pressione nel tubo d'uscita	35
3.8	Griglia utilizzata per la seconda simulazione DNS	36
3.9	Profilo della velocità media nel tubo d'uscita del MIVM ottenuto tramite le simulazioni DNS	37
3.10	Profili di velocità delle simulazioni laminari stazionarie	40
3.11	Profili di velocità radiale e tangenziale nelle simulazioni laminari	41
3.12	Profilo di velocità nel tubo d'uscita ottenuto con il modello k-epsilon	44
3.13	Profili di velocità radiale e tangenziale del modello k-epsilon	44
3.14	Profilo di velocità nel tubo d'uscita del modello k-epsilon EWT	46
3.15	Profili di velocità radiale e tangenziale del modello k-epsilon EWT	46

3.16	Profilo di velocità nel tubo d'uscita ottenuto con il modello k-omega SST				
3.17	Profili di velocità radiale e tangenziale del modello k-omega SST				
3.18	Profilo di velocità nel tubo d'uscita ottenuto con il modello <i>k-omega SST</i> con l'opzione <i>low-Re correction</i>	52			
3.19	Profilo di velocità radiale e tangenziale del modello <i>k-omega SST</i> con l'opzione <i>low-Re correction</i>	52			
4.1	Profilo di velocità nel tubo d'uscita del MIVM ottenuto utilizzando la geometria finale				
4.2	Confronto dei profili di velocità radiale e tangenziale nella camera di miscelazione ottenuti utilizzando la geometria finale e la geometria iniziale del sistema	56			
4.3	Profili della concentrazioni di nichel e della sovrasaturazione nel tubo d'uscita del MIVM	59			
4.4	Profili dei momenti nel tubo d'uscita del MIVM	60			
4.5	Profilo dei diametro medio di Sauter nel tubo d'uscita del MIVM	61			
4.6	Grafico mostrante il profilo della velocità di aggregazione in funzione del parametro A_P	69			
5.1	Grafico mostrante i valori del diametro medio di Sauter delle simulazioni normal	84			
5.2	Grafico mostrante i valori del diametro medio di Sauter delle simulazioni only-brownian e no-aggregation	86			
5.3	Grafico mostrante i valori del diametro medio di Sauter al variare del parametro C_t per il caso <i>S24</i>	87			
5.4	Grafico mostrante i valori del diametro medio di Sauter al variare del parametro C_t per il caso <i>S25</i>	89			
5.5	Grafico mostrante i valori del diametro medio di Sauter al variare del parametro A_P e della costante C_t per il caso S24	90			
5.6	Grafico mostrante i valori del diametro medio di Sauter al variare del parametro A_P e della costante C_t per il caso S25	92			
5.7	Grafico mostrante i valori del diametro medio di Sauter delle simulazioni <i>new-parameters</i>	94			

5.8	Grafico mostrante i valori del diametro medio di Sauter delle	96
	simulazioni hetero-homo	20
5.9	Distribuzioni granulometriche dei casi S27 e S14 delle simulazioni	97
017	hetero-homo	71
5.10	Distribuzioni granulometriche dei casi S26 e S24 delle simulazioni	98
0.10	hetero-homo	70
5 11	Distribuzioni granulometriche dei casi S22 e S25 delle simulazioni	98
J.11	hetero-homo	70

Lista delle tabelle

1.1	Vantaggi e svantaggi materiali catodici	3
2.1	Reazioni che descrivono il processo di precipitazione di Nichel, Manganese e Cobalto con relative costanti	24
3.1	Caratteristiche della microscala di Taylor in varie zone del sistema	32
3.2	Numeri di Reynolds nelle varie zone del miscelatore	38
4.1	Tabella mostrante le concentrazioni dei reagenti dei casi esaminati	57
4.2	Tabella indicante i valori medi delle variabili d'interesse, ottenuti per le simulazioni <i>normal</i>	61
4.3	Tabella indicante i valori medi delle variabili d'interesse, ottenuti per le simulazioni <i>only-brownian</i>	63
4.4	Tabella indicante i valori medi delle variabili d'interesse, ottenuti per le simulazioni <i>no-aggregation</i>	64
4.5	Tabella indicante i valori medi delle variabili d'interesse, al variare del parametro C_t per il caso S27	66
4.6	Tabella indicante i valori medi delle variabili d'interesse, al variare del parametro C_t per il caso <i>S24</i>	67
4.7	Tabella indicante i valori medi delle variabili d'interesse, al variare del parametro C_t per il caso S25	68
4.8	Tabella indicante i valori medi delle variabili d'interesse, al variare del parametro A_P per il caso $S14.a$	70
4.9	Tabella indicante i valori medi delle variabili d'interesse, al variare del parametro A_P per i casi <i>S14.b</i> e <i>S14.c</i>	71
4.10	Tabella indicante i valori medi delle variabili d'interesse, al variare del parametro A_P per il caso S24.a	73
4.11	Tabella indicante i valori medi delle variabili d'interesse, al variare del parametro A_P per i casi S24.b e S24.c	74
4.12	Tabella indicante i valori medi delle variabili d'interesse, al variare del parametro A_P per i casi S25.a, S25.b e S25.c	76
4.13	Tabella indicante i valori medi delle variabili d'interesse, ottenuti per le simulazioni <i>new-parameters</i>	78

4.14	Tabella indicante i valori medi delle variabili d'interesse, ottenuti per le	80			
	simulazioni hetero-homo	00			
51	Tabella mostrante i valori del diametro medio di Sauter delle	84			
5.1	simulazioni normal	04			
5.2	Tabella mostrante i valori del diametro medio di Sauter delle	85			
0.2	simulazioni only-brownian e no-aggregation	00			
5.3	Tabella mostrante i valori del diametro medio di Sauter al variare del	87			
5.0	parametro C_t per il caso S27	07			
5.4	Tabella mostrante i valori del diametro medio di Sauter al variare del	87			
011	parametro C_t per il caso S24	0,			
5.5	Tabella mostrante i valori del diametro medio di Sauter al variare del	88			
	parametro C_t per il caso S25	00			
5.6	Tabella mostrante i valori del diametro medio di Sauter al variare del	89			
	parametro A_P e della costante C_t per il caso $S14$				
5.7	Tabella mostrante i valori del diametro medio di Sauter al variare del	90			
	parametro A_P e della costante C_t per il caso S24				
5.8	Tabella mostrante i valori del diametro medio di Sauter al variare del	91			
	parametro A_P e della costante C_t per il caso S25				
5.9	Tabella mostrante i valori del diametro medio di Sauter delle	93			
	simulazioni new-parameters				
5.10	Tabella mostrante i valori del diametro medio di Sauter delle	95			
	simulazioni hetero-homo				

1 Introduzione

La Sony Corporation, all'inizio degli anni '90, annunciava la commercializzazione di un nuovo prodotto: le batterie a ioni litio. Le batterie sono dei dispositivi elettrochimici che trasformano l'energia chimica di una reazione in energia elettrica. Possono essere divise in due categorie, in base alla possibilità di essere ricaricate o meno: le pile, ovvero dispositivi non ricaricabili, e gli accumulatori, che tramite l'apporto di energia elettrica possono essere ricaricati seguendo il percorso inverso della reazione chimica precedentemente avvenuta. Le batterie a ioni litio fanno parte della seconda categoria, ovvero sono dispositivi che dopo la fase di scarica possono essere riportati alle condizioni iniziali, dando la possibilità di essere utilizzate ciclicamente un gran numero di volte. Considerando, come esempio, una batteria a ioni litio il cui catodo sia costituito da un ossido di litio e cobalto e l'anodo da grafite, l'equazione (1.1) definisce la reazione che avviene all'elettrodo positivo, mentre nell'equazione (1.2) è presentata la reazione che si presenta all'anodo negativo (fase di carica da sinistra verso destra, fase di scarica da destra verso sinistra):

$$LiCoO_2 \, \leftrightarrows \, Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \tag{1.1}$$

$$C + xLi^{+} + xe^{-} \leftrightarrows CLi_{x} \tag{1.2}$$

In un primo momento, queste batterie vennero utilizzate per applicazioni portatili, le quali non necessitano di grandi potenze. Tutt'oggi le batterie a ioni litio sono utilizzate in dispositivi elettronici ma, grazie al potenziale di riduzione del Li, il più basso di tutti gli elementi, questa tipologia di batterie rappresenta un'interessante combinazione di celle ad alto potenziale e ad alta energia, permettendo il loro utilizzo in applicazioni a grande richiesta di potenza come, ad esempio, all'interno di veicoli elettrici. Questa possibilità ha suscitato grande interesse nelle batterie a ioni litio, dando vita a svariate ricerche e studi volti a migliorare le performance e ad aumentare le proprietà di tali prodotti. L'importanza delle batterie a ioni litio è stata ufficialmente riconosciuta quando, nel 2019, John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham e Akiro Yoshiro vengono insigniti del premio Nobel per la chimica per lo sviluppo di batterie agli ioni di litio. Tra i vari lavori svolti, possiamo trovare in Whittingham (2004) un eccellente riassunto degli sviluppi di batterie agli ioni litio, dalla scoperta negli '70 fino ai primi anni 2000. La ricerca in questo campo non può ancora essere ritenuta conclusa in quanto vi sono molteplici aspetti che possono essere migliorati. In Goodenough e Kim (2010), gli autori concentrano il loro lavoro nel revisionare tutti quelle proprietà e caratteristiche delle batterie a ioni Li che possono essere migliorate con lo scopo di ottenere prodotti di pregio. Blomgren (2017) presenta un lavoro più recente sul passato delle batterie a ioni Li e affronta le future ricerche in questo campo.

Andando ad analizzare nello specifico queste batterie, esse sono costituite da tre parti essenziali: due elettrodi, il catodo e l'anodo, e da un elettrolita. Quest'ultimo è costituito da una soluzione che collega i due elettrodi permettendo il trasferimento di ioni ed elettroni. Invece, per quanto riguarda l'anodo, durante la fase di scarica gli ioni litio vengono rilasciati da questo elettrodo. L'anodo maggiormente utilizzato è costituito da strati di grafite, tra i quali si intercalano gli ioni litio. Un'alternativa a questo materiale è rappresentata da anodi formati da ossidi di litio e titanio (Li₄Ti₅O₁₂) che presentano alcuni vantaggi rispetto ai precedenti, come una maggiore stabilità termica e una maggiore durata del ciclo di vita. Per maggiori informazioni sui vantaggi e svantaggi di questi materiali si rimanda alle review di

Zaghib *et al.* (2013) e Nitta *et al.* (2015). All'interno di tali articoli e in Whittingham (2004) e Julien *et al.* (2014) vengono, inoltre, esposte delle liste esaustive per quanto concerne i materiali adottati per la produzione di catodi per batterie a litio. In particolare, i materiali catodici possono essere suddivisi in tre categorie, in base alla struttura cristallina che assumono: i *layered compounds* (LiCoO₂), i *spinel compounds* (LiMn₂O₄) e gli *olivine compounds* (LiFePO₄).



Dimensionality of the Li⁺-ions transport

Figura 1.1 Struttura cristallina dei tre gruppi di materiali catodici (Julien et al., 2014).

In **Figura 1.1** viene mostrato uno schema delle strutture cristalline assunte dai tre gruppi sopracitati. Della famiglia dei lavered compounds fa parte il primo materiale catodico sviluppato: l'ossido di litio e cobalto (LiCoO₂/LCO) introdotto da Mizushima *et al.* (1981). che è anche il catodo utilizzato dalla Sony Corporation per la produzione delle prime batterie a litio. In seguito, anche a causa della bassa stabilità termica di tale catodo, sono stati condotti molti studi riguardanti la scelta del materiale del catodo, atti a migliorare le proprietà elettrochimiche dell'elettrodo e quindi della batteria in sé. Nella maggioranza dei casi, i materiali studiati sono ossidi di metalli di transizione (Ni, Mn e Co), considerati sia singolarmente sia miscelati tra di loro. Uno dei materiali più studiati e con promettenti proprietà chimiche è LiNi1-x-yMnxCoyO2 (NMC). Il vantaggio di questi catodi è fornito dal fatto che il nichel permette di raggiungere alte capacità, il cobalto migliora la conducibilità elettrica mentre il manganese aiuta ad ottenere migliori prestazioni cicliche (Vu e Lee, 2016). I catodi NMC possono essere classificati in base al rapporto molare tra i metalli di transizione: ad esempio, i catodi LiNi0.8Co0.1Mn0.1O2 vengono definiti NMC811. In generale, questi materiali sono migliori rispetto ai classici LCO in quanto costano meno (minor quantitativo di cobalto) e possiedono una maggior stabilità termica e ciclica.

In **Tabella 1.1 Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**si trova esposto un quadro generale sui materiali catodici più utilizzati nelle batterie a ioni litio commerciali; inoltre, per ciascuno tipo di catodo, sono presenti alcune proprietà e soprattutto una lista di vantaggi e svantaggi delle batterie prodotte con tali materiali. In accordo con questa tabella, anche in Shaju *et al.* (2002), Kim *et al.* (2006), Xiang *et al.* (2014), Meng *et al.* (2015), Vu

Materiali catodici	Voltaggio medio rispetto al Li (C/20)	Capacità specifica (Ah/kg)	Vantaggi	Svantaggi
LCO	3.9	155	Buon ciclo di vita, buon livello di energia	Stabilità termica molto bassa
LMO	4.0	100-120	Buona stabilità termica e buona potenza	Bassa energia disponibile
NCA	3.7	180	Buon ciclo di vita, buon livello di energia e buona potenza	Stabilità termica non ottima, sensibilità al livello di umidità
NMC	3.8	160	Ottima combinazione di diverse proprietà come livello di energia, potenza e stabilità termica	Problemi relativi ai brevetti
LFP	3.4	160	Ottima stabilità termica e durata del ciclo di vita	Basso livello di energia, condizioni specifiche per la produzione

e Lee (2016) è possibile, innanzitutto, rinvenire una più accurata descrizione dei materiali catodici e, successivamente, è evidenziata una serie di vantaggi e svantaggi legati all'impiego dei singoli materiali.

Tabella 1.1 *Caratteristiche, vantaggi e svantaggi di alcuni materiali catodici per batterie a ioni litio. Gli acronimi dei materiali catodici sono rispettivamente:* $LiCoO_2$ (LCO), $LiMn_2O_4$ (LMO), $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ (NCA), $LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O_2$ (NMC) e $LiFePO_4$ (LFP). Tabella tratta da Blomgren (2017) con modifiche.

In aggiunta, oltre ai vantaggi elencati nella tabella soprastante, la peculiarità delle batterie a ioni litio è l'ottimo compromesso tra la densità di energia massica e volumica. Queste proprietà sono molto importanti per definire la qualità di una batteria. Infatti, per quanto concerne la densità massica di energia, maggiore sarà il suo valore e, a parità di potenza erogabile, minore sarà il peso della batteria stessa. Analogamente, maggiore sarà la densità di energia volumica e minore saranno le dimensioni delle batterie per erogare una determinata quantità di energia. Considerando le applicazioni di tali batterie, si consideri ad esempio l'utilizzo all'interno di veicoli elettrici o ibridi, è fondamentale ottenere un prodotto che abbia, allo stesso tempo, piccole dimensioni e che sia leggero. In **Figura 1.2**, possiamo notare come le batterie a ioni litio presentano alti valori di entrambe le proprietà appena descritte e quindi, confrontandole con altri tipi di batterie, risultano le migliori da questo punto di vista, permettendo l'erogazione di alti livelli di energia, mantenendo piccole le dimensioni.



Figura 1.2 *Grafico che mostra il confronto tra diversi tipi di batterie per quanto concerne la densità di energia volumica e massica.*

Come appena descritto, uno dei vantaggi delle batterie a ioni litio è l'alta capacità specifica. Bisogna, tuttavia, tenere in considerazione alcuni fattori che riducono tale proprietà, come la formazione del *solid electrolyte interface* (SEI). Esso consiste nella formazione di uno strato passivante, generalmente sull'elettrodo negativo della cella, costituito da sali di litio, a causa della decomposizione dell'elettrolita che unisce i due elettrodi. In una prima fase, la formazione, come l'esfoliazione, dovuti al contato con l'elettrolita stesso, permettendo comunque il trasferimento di ioni litio dall'elettrodo alla soluzione. Tuttavia, con il procedere dei cicli di carica e scarica della batteria, lo spessore del SEI aumenta causando una progressiva perdita irreversibile di capacità in quanto la diffusione degli ioni litio diminuisce all'aumentare di tale strato e, di conseguenza, una riduzione del tempo di vita della batteria. Una descrizione più accurata della formazione del SEI e degli effetti sulle proprietà delle batterie si può trovare in Pinson e Bazant (2012).

Similmente a quanto appena scritto, anche sulla superfici del catodo può formarsi una strato solido che tende ad inibire, man mano che lo spessore aumenta, il trasferimento di ioni litio, bloccando dunque la reazione caratteristica delle batterie e, di conseguenza, diminuendo la potenza erogata da quest'ultime. In questa situazione, si fa riferimento al *cathode electrolyte interface* (CEI), il quale riduce irreversibilmente la capacità specifica della batteria, esattamente come succede per l'elettro negativo con la formazione del SEI.

In Edström *et al.* (2004) è possibile trovare una breve review sulla formazione del CEI nei diversi materiali catodici.

Analizzando più nel dettaglio i materiali catodici, questi vengono prodotti ponendo a contatto idrossidi di metalli di transizione e idrossidi di litio. Gli idrossidi di metalli di transizione, come ad esempio Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂ vengono definiti precursori. Affinché i materiali catodici sopracitati si possano rendere utilizzabili in ambito commerciale, è di fondamentale importanza ottenere precursori di corrette dimensioni, che presentino una struttura morfologica regolare e che abbiano ottime proprietà fisiche, come ad esempio alti valori di tap-density. Quindi, risulta essenziale riuscire a controllare i processi di formazione di tali materiali, in modo da ottenere prodotti con le caratteristiche desiderate (van Bommel e Dahn, 2009a; Wang et al., 2015). Il metodo più comune per la produzione dei precursori è la co-precipitazione, la quale può essere condotta tramite l'aiuto di diversi tipi di agenti precipitanti: idrossidi, carbonati e ossalati. Dong e Koenig (2020) presentano un ottimo lavoro riguardante i metodi di co-precipitazione più utilizzati per la produzione di materiali catodici per batterie a litio, descrivendo anche le proprietà delle particelle ottenute e valutando l'effetto che le condizioni operative hanno su tali proprietà. Oltre che negli articoli precedentemente citati, una dettagliata descrizione del metodo di preparazione dei precursori di materiali catodici e delle proprietà possedute si può trovare in Zhou et al. (2010) e in Vu e Lee (2016).

Come affermato in precedenza, gli idrossidi metallici che costituiscono i precursori dei materiali catodici vengono prodotti tramite co-precipitazione. Questa consiste in un processo caratterizzato dalla separazione, sotto forma solida, di un soluto che si trova in una soluzione acquosa. La formazione delle particelle segue le teorie classiche di nucleazione, crescita, aggregazione e rottura. La prima consiste nella nascita di nuove particelle da molecole disciolte nella fase continua; la crescita è il meccanismo di incremento delle dimensioni particellari dovuto al trasferimento di molecole dalla fase continua a quella dispersa (le particelle); l'aggregazione è la formazione di particelle di dimensioni maggiori dovuta all'unione di due o più particelle di dimensioni più piccole; infine la rottura è il meccanismo opposto, ovvero la formazione di particelle di minori dimensioni a causa della rottura di un particella preesistente. Una descrizione più dettagliata di tali meccanismi e delle equazioni che li descrivono verrà esposta nel capitolo successivo. La conoscenza accurata di tali meccanismi è fondamentale in quanto ci permette di predire il processo di co-precipitazione degli idrossidi metallici.

Considerando l'importanza, come detto in precedenza, di ottenere precursori con determinate proprietà e con una morfologia uniforme, eseguire un'accurata modellazione che sia in grado di rappresentare e predire le fasi e le reazioni che caratterizzano il processo di co-precipitazione diventa un obiettivo molto importante. Questo permetterebbe di evitare perdite di tempo e di risorse nel determinare le condizioni operative per ottenere precursori che possano essere commercializzati. La modellazione di questi processi deve necessariamente tenere in considerazione la rapidità della nucleazione, che è quasi istantanea. Questo fa della co-precipitazione un processo veloce influenzato dalla dinamica di miscelazione dei reagenti, che avviene a livello industriale in grandi reattori agitati funzionanti in modalità continua. Per questo motivo i modelli più efficaci fanno riferimento alla fluidodinamica computazionale (o con l'acronimo inglese CFD) e ai bilanci di popolazione.

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è quello di effettuare una modellazione di processi di precipitazione di Nichel, Manganese e Cobalto in presenza di soluzioni acquose di idrossido di sodio (NaOH) e ammoniaca (NH₃) per la produzione di catodi NMC per batterie ioni

litio. Successivamente si valuterà l'accuratezza di tale modello tramite convalida di dati sperimentali.

A seguito di questo primo capitolo, il quale offre una breve introduzione sull'argomento, vi sarà un capitolo relativo ai fondamenti teorici alla base del processo di co-precipitazione, facendo riferimento sia alle teorie generali di nucleazione, crescita, aggregazione e rottura, sia alle reazioni specifiche che governano il caso di interesse di precipitazione di Ni, Co e Mn, le quali permetteranno di definire la modellazione del processo. Ancora, l'attenzione si soffermerà sui modelli matematici utilizzati durante le simulazioni di fluidodinamica computazionale.

Il capitolo 3 presenterà la geometria del sistema studiato. In seguito, si mostreranno le simulazioni effettuate per la scelta del modello che meglio descrive la fluidodinamica del sistema. Infine, sarà presente una piccola descrizione del modello scelto e delle equazioni risolte da quest'ultimo.

I due capitoli successivi forniranno le condizioni operative dei casi studiati, le scelte effettuate per definire le simulazioni, l'analisi dei risultati ottenuti ed infine il confronto dei dati sperimentali per la convalida del modello studiato.

A seguito vi sarà il capitolo finale relativo alle conclusioni tratte dall'analisi dei dati e ai possibili lavori futuri.

Lo studio si concentra unicamente sulla modellazione di processi di precipitazione per la produzione di catodi NMC811, ovvero per la produzione di idrossidi Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂. Inoltre, verrà preso in considerazione solamente il processo di co-precipitazione con l'utilizzo di idrossidi.

Infine, tutte le simulazioni sono state effettuate tramite l'utilizzo del software Ansys Fluent 2020 R1.

2 Fondamenti teorici

Questo capitolo, come già detto in precedenza, ha l'obbiettivo di fornire i fondamenti teorici relativi agli argomenti che costituiscono la base dello studio effettuato. È diviso in diversi paragrafi: il primo si concentrerà sulle teorie classiche che descrivono le fasi costituenti i processi di precipitazione; successivamente, verrà fornito un quadro generale su come sia possibile modellare i meccanismi delle fasi dei processi di precipitazione e sui metodi matematici utilizzati per risolvere le equazioni dei modelli sopracitati: infine, l'ultimo paragrafo si focalizzerà sul caso in esame della co-precipitazione, con idrossido di sodio, dei metalli di transizione Ni, Co e Mn in presenza di soluzioni acquose di ammoniaca.

2.1 Teorie dei processi di precipitazione

La precipitazione è un processo che consiste nella separazione, sotto forma di stato solido, di un soluto da una soluzione. Tale separazione può essere sia di natura chimica, nel caso in cui sia presente una reazione, sia di natura fisica, quando la separazione avviene per una variazione di determinate proprietà fisiche, come ad esempio la temperatura o il pH della soluzione. Durante la separazione, il precipitato passa ad una fase solida con la produzione di nuove particelle. La formazione di quest'ultime avviene attraverso varie fasi: vi è la nucleazione, che consiste nella nascita di nuove particelle da molecole disciolte in soluzione; successivamente si ha la crescita delle particelle grazie al trasferimento delle molecole dalla fase continua (la soluzione) alla fase dispersa (il precipitato). Infine, si ha la formazione di una distribuzione delle dimensioni delle particelle a causa di due meccanismi antagonisti: l'aggregazione e la rottura. Il primo meccanismo consiste nella formazione di una particella di maggiori dimensioni grazie alla collisione e all'unione di due o più particelle più piccole. La rottura, invece, è il meccanismo opposto con formazione di particelle di minor dimensione a causa della rottura di una particella più grande. Negli anni sono state sviluppate svariate teorie che permettono di descrivere matematicamente tali processi, quindi, di seguito, si analizzeranno codeste teorie e come esse sono state sviluppate nel tempo.

2.1.1 Nucleazione

La nucleazione è la prima fase che avviene durante i processi di precipitazione. Durante questo processo si ha la formazione di una nuova fase termodinamica a minor energia libera, in quanto più stabile, a partire da una vecchia fase con un alto valore di energia libera. La nucleazione può essere di due tipi: omogenea ed eterogenea. La prima avviene quando l'unica causa della nucleazione è la sovrasaturazione. Al contrario, quando, oltre alla sovrasaturazione del sistema sono presenti anche altri composti che favoriscono la nucleazione, detti agenti precipitanti, si parla di nucleazione eterogenea.

La sovrasaturazione è un parametro che indica il livello di saturazione di una fase. Ad esempio, se si considera una sostanza allo stato vapore, esse viene definita sovrasatura quando, raffreddandola al di sotto della sua temperatura di condensazione o comprimendola oltre la sua tensione di vapore, essa rimane in fase vapore e per ottenere la formazione di fase liquida bisogna raggiungere temperature ancora più basse (o pressioni più alte). Invece, se si considera una soluzione acquosa contenente un soluto, essa viene definita sovrasatura

quando la concentrazione del soluto risulta maggiore della concentrazione di saturazione della soluzione. In base al sistema considerato, la definizione di sovrasaturazione varia. Ad esempio, se si considera una soluzione soprasatura, la sovrasaturazione è definita nell'equazione (2.1)

$$S = \frac{c_A}{c_A^{\infty}} \tag{2.1}$$

dove C_A è la concentrazione del soluto mentre C_A^{∞} è la concentrazione di saturazione della soluzione. È quindi facile affermare che in base al valore di sovrasaturazione si può determinare lo stato del sistema: se S è pari a 1 la soluzione è satura, nel caso in cui S sia maggiore di 1 significa che il sistema è sovrasaturo, invece quando S è minore di 1 la soluzione è sottosatura e quindi il sistema risulta stabile. Nel paragrafo dedicato alle nozioni teoriche alla base del sistema studiato di precipitazione di nichel, cobalto e manganese sarà possibile trovare la definizione di sovrasaturazione del caso in esame.

I fondamenti della teoria classica di nucleazione si possono trovare in diversi studi (Karthika *et al.*, 2016) e si basano sulla condensazione di una fase vapore, la quale può essere anche estesa ad altri sistemi costituiti da altre fasi come l'equilibrio liquido-solido (Karthika *et al.*, 2016). Come appena detto, se si considera la condensazione di una fase vapore in liquido, la variazione di energia libera di Gibbs del sistema può essere definita come nell'equazione (2.2)

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3\nu} k_B T \ln S + 4\pi r^2 \gamma \tag{2.2}$$

dove, in questo caso, la sovrasaturazione S è il rapporto tra la pressione del sistema e la tensione di vapore della sostanza in fase vapore, v è il volume molare e γ è l'energia specifica superficiale delle particelle. Nel lato destro dell'equazione si possono notare due termini distinti: il primo è il contributo dell'energia di volume delle varie particelle, mentre il secondo indica l'energia interfacciale tra le particelle di liquido e il vapore circostante. Inoltre, è immediato riconoscere che il primo termine risulta essere sempre negativo, viceversa il secondo è sempre positivo. Il primo termine presenta il raggio r delle particelle elevato al cubo, mentre il termine relativo all'energia interfacciale presenta tale variabile elevata al quadrato, perciò il termine negativo prevale rispetto all'altro quando le dimensioni delle particelle sono grandi e, quando ciò accade, la variazione di energia libera di Gibbs risulta negativa e quindi la condensazione della fase vapore è spontanea poiché si passa da un sistema a maggior energia libera ad un sistema a minore energia. Viceversa, se le dimensioni delle particelle sono molto piccole, prevale il termine interfacciale, perciò ΔG risulta essere positivo e la formazione delle particelle liquide è instabile e sfavorita. In Figura 2.1 possiamo notare l'andamento della variazione dell'energia libera di Gibbs rispetto al raggio delle particelle formatesi. Come si può notare dal grafico, la variazione di energia libera presenta un massimo a cui corrisponde una raggio critico r^* , il quale altro non è che la dimensione minima affinché una particella possa sopravvivere all'interno della soluzione (Thanh *et al.*, 2014). Per ottenere il valore del raggio r^* è sufficiente derivare rispetto alla variabile r l'equazione (2.2), così facendo si ottiene una formula per la valutazione della dimensione critica (equazione 2.3), la quale s, se inserita all'interno dell'equazione 2.2, fornisce una formula (equazione 2.4) per determinare il massimo di variazione dell'energia libera di Gibbs del sistema (Thanh et al., 2014).

$$r^* = \frac{2\gamma v}{k_B T \ln S} \tag{2.3}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k_B^2 T^2 (\ln S)^2}$$
(2.4)



Figura 2.1 Andamento schematico dell'energia libera di Gibbs rispetto alle dimensioni delle particelle. La linea verde corrisponde alla variazione dell'energia libera di Gibbs del sistema tra la fase vapore e quella liquida, la linea rossa indica il contributo dell'energia interfacciale e la linea azzurra rappresenta l'andamento del termine relativo all'energia di volume. (Karthika et al., 2016).

Considerando ΔG^* come la quantità di energia necessaria per formare delle particelle di dimensioni critiche (nuclei), possiamo definire la velocità di nucleazione J_n come espresso nell'equazione (2.5), ottenuta usando una formula con struttura simile all'equazione di Arrhenius usata per definire la velocità di una reazione, all'interno della quale è sostituita l'equazione (2.4) dell'energia libera di Gibbs critica. La velocità di nucleazione non è altro che il numero di nuclei che si formano per unità di tempo e per unità di volume:

$$J_n = J_0 \exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k_B^3 T^3 (\ln S)^2}\right]$$
(2.5)

 J_0 è un fattore pre-esponenziale, costante, che tiene in considerazione determinate caratteristiche del sistema, valutandone le condizioni di equilibrio e la frequenza di collisione tra due molecole. In letteratura si possono trovare vari lavori che forniscono diverse espressioni per tale fattore (Vetter *et al.*, 2013). Per ottenere una velocità di nucleazione più alta si possono variare tre parametri operativi: la temperatura, l'energia superficiale e la sovrasaturazione. In Thanh *et al.* (2014) è possibile osservare l'effetto di tali parametri sulla velocità di nucleazione, notando che il parametro con maggiore effetto è la sovrasaturazione, poiché un piccolo aumento di tale valore riporta un incremento di J_n di decine di ordini di grandezza.

L'equazione precedentemente ottenuta si basa sulla condensazione di una sostanza da una fase vapore ad una fase liquida e si tratta di uno studio di un caso di nucleazione omogenea. Spesso questa assunzione di nucleazione omogenea non è verificata in quanto è possibile che il sistema presenti delle impurità, volute o indesiderate, le quali hanno un effetto sulla formazione delle particelle e dunque si parla di nucleazione eterogenea. Ipotizzando che le impurità presenti nel sistema si trovino allo stato solido, oltre all'interfaccia liquido-vapore, vengono a crearsi due ulteriori interfacce, una solido-liquido ed una solido-vapore, di conseguenza la variazione di energia libera di Gibbs durante la nucleazione di nuove particelle dovrà tenere conto anche del contributo fornito da queste due nuove interfacce. Il procedimento è simile al caso precedente e si ottiene un risultato paragonabile all'equazione 2.4 a meno di un fattore moltiplicativo $f(\theta)$, funzione dell'angolo di contatto che viene a

formarsi tra la superficie solida e la superficie di contatto tra la fase liquida e quella vapore. L'equazione (2.6) presenta la formula per valutare la variazione di energia libera di Gibbs critica, mentre l'equazione (2.7) esplicita il fattore moltiplicativo precedentemente nominato. Invece, la **Figura 2.2** è una rappresentazione schematica della definizione di angolo di contatto.

$\Delta G^*_{hetero} = f(\theta) \Delta G^*_{homo}$	(2.6)
$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4}$	(2.7)
\backslash	
Particella liquida	
θ	

Superficie solida

Figura 2.2 *Rappresentazione schematica di una particella liquida su superficie solida, con particolare riferimento all'angolo di contatto* θ *. Immagine modificata tratta da Thanh et al. (2014)*

Oltre alla teoria classica, negli anni sono state formulati altri modelli per definire la nucleazione di una particella. In Karthika *et al.* (2016) sono presentati alcuni modelli ottenuti tramite opportune modificazioni della teoria classica. In particolare, l'autore descrive tre approcci diversi:

- Extended modified liquid drop model (EMLD), il quale descrive in maniera accurata anche piccoli sistemi e non necessita di informazioni relative al potenziale intermolecolare.
- Density functional theory (DFT), che descrive il processo di nucleazione esprimendo l'energia libera di Gibbs del sistema in funzione della densità del numero di molecole.
- Diffuse interface theory (DIT), proposta da Grànàsy (1993) ha l'obbiettivo di migliorare il modello classico considerando una forte dipendenza della tensione superficiale dalla curvatura della superficie interfacciale e non effettuando l'ipotesi di spessore molto più piccolo rispetto alle dimensioni della particella, assunzione della teoria classica che può portare ad errori durante la modellazione.

Sempre in Karthika *et al.* (2016), è presente un capitolo relativo alla teoria di nucleazione non-classica, in quanto si è notato che questa fase avviene in due step e non in uno solo come descritto dalla teoria classica. Infatti, un sistema instabile tende, prima di formare

particelle energicamente stabili, ad assumere una forma intermedia con un livello di energia libera di Gibbs più vicino a quello posseduto dalla conformazione più stabile. Durante il primo step si ha la nascita di particelle dense definite *clusters* e successivamente, solo durante il secondo step, si ha la formazione dei nuclei. Karthika *et al.* (2016) affermano che lo step di formazione dei *clusters*, avendo un livello di energia molto basso, risulta essere veloce, perciò lo step che determina la velocità di nucleazione è il secondo, quello di formazione dei nuclei. Gli autori dichiarano che il meccanismo a due step è favorito quando la somma delle barriere di energie dei due step risulta minore rispetto alla barriera energetica valutata nel meccanismo a singolo step derivato all'interno della teoria classica di nucleazione.

2.1.2 Crescita molecolare

La crescita molecolare è il secondo meccanismo che avviene durante i processi di precipitazione e segue il processo di nucleazione precedentemente descritto. Esso consiste nell'aumento di dimensione delle particelle a causa del trasferimento di molecole dal bulk della fase continua ai nuclei che si sono precedentemente formati. Questa fase, come l'antecedente, coinvolge la variazione della massa della fase dispersa, a differenza delle fasi di aggregazione e rottura, le quali consistono in un riarrangiamento delle particelle preesistenti.

Definendo una dimensione caratteristica delle particelle L, è possibile indicare la velocità di crescita dei nuclei come la variazione nel tempo di tale variabile (equazione 2.8).

$$G = \frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}t} \tag{2.8}$$

Il meccanismo di crescita delle particelle è regolato da due step: il trasferimento di materia, con meccanismo diffusivo o convettivo, dal bulk della soluzione alla superficie e l'integrazione superficiale delle molecole. L'integrazione superficiale è divisa in diverse fasi, descritte da Burton, Cabrera e Frank (Doremus, 1958; Zauner e Jones, 2000): a seguito del trasferimento delle molecole, si ha l'adsorbimento sulla superficie della particella (definita *terrace*), la diffusione della molecola su quest'ultima fino al raggiungimento di uno *step*, seguita dall'adsorbimento su quest'ultimo, la diffusione lungo lo *step* ed infine l'adsorbimento in un *kink*. Quest'ultimo non è altro che uno spazio vuoto nel quale può insidiarsi la molecola. La velocità del processo di integrazione superficiale aumenta con il numero di *step* e *kink* presenti nella particella, il quale aumenta a sua volta con la grandezza del cristallo. In **Figura 2.3** è presentato uno schema semplificato per facilitare la comprensione degli step precedentemente descritti.

In entrambe le fasi la forza motrice è definita dalla differenza di concentrazione nel sistema, diversa in base al meccanismo che si considera. In **Figura 2.4** è rappresentato l'andamento della concentrazione del soluto A rispetto alla variabile x che indica la distanza dal centro della particella e, inoltre, sono evidenziate le forze motrici dei due meccanismi. È facile notare che maggiore sarà la differenza di concentrazione, più veloce sarà lo step considerato e di conseguenza la velocità di crescita delle particelle. Quindi possiamo affermare che maggiore sarà la sovrasaturazione e più importante sarà il processo di crescita dei nuclei.



Figura 2.3 Schema rappresentante le definizioni utilizzate nella descrizione del processo di integrazione superficiale.

Nell'equazioni (2.9) e (2.10) sono indicati i flussi molari per unità di superficie dei due step, rispettivamente il meccanismo di trasferimento di materia e quelli di integrazione superficiale

$$J_{mt} = k_{mt} (C_{bulk} - C_{surf})$$
(2.9)

$$J_{si} = k_{si} \left(C_{bulk} - C_{eq} \right) \tag{2.10}$$

dove k_{mt} e k_{si} sono rispettivamente i coefficienti del trasferimento di materia e quello dell'integrazione superficiale, le concentrazioni C_{bulk} , C_{surf} e C_{eq} sono rispettivamente riferite al bulk della soluzione, alla superficie della particella e all'equilibrio del sistema stesso, il fattore g è un esponente che dipende dal meccanismo e dalle proprietà dell'integrazione superficiale.



Figura 2.4 Schema rappresentante la variazione della concentrazione del soluto A dalla superficie della particella fino al bulk della soluzione. Si possono notare le forze motrici dei due step, rispettivamente $C_{bulk} - C_{surf} = C_{eq}$.

Considerando che la fase di crescita è definita da due meccanismi diversi, si presenta la possibilità che uno dei due step risulti controllante nel momento in cui esso sia molto più

lento rispetto all'altro. Perciò nel caso in cui l'integrazione superficiale sia molto veloce, ovvero nel caso in cui $k_{si} \gg k_{mt}$, la forza motrice $C_{surf} - C_{eq}$ tenderà a 0 e il flusso molare per unità di superficie della fase di crescita sarà pari a J_{mt} . Viceversa, se il meccanismo più veloce risulta essere il trasferimento di materia ($k_{mt} \gg k_{si}$), la forza motrice di questo step tenderà ad essere nulla e perciò il flusso molare del sistema sarà pari a J_{si} .

Come espresso anche in precedenza, la velocità di crescita di una particella dipende dalle sue dimensioni. Se si considera una particella sferica di raggio r, il flusso molare definito dalla legge di Fick è espresso dall'equazione (2.11), e integrando, tenendo conto dello stato stazionario, con opportune condizioni al contorno dettate dalle concentrazioni del soluto A alla superficie della particella e nel bulk della soluzione, si ottiene una formulazione diversa della variabile J_{mt} (Thanh *et al.*, 2014), definita dall'equazione (2.12). Inoltre, una formula simile può essere utilizzata anche per il contributo al flusso molare dato dall'integrazione superficiale (equazione 2.13)

$$J_{mt} \cdot A = 4\pi x^2 D \frac{dC}{dx} \tag{2.11}$$

$$J_{mt} \cdot A = 4\pi Dr \left(C_{bulk} - C_{surf} \right)$$
(2.12)

$$J_{si} \cdot A = 4\pi k_r r^2 (C_{surf} - C_{eq})$$

$$\tag{2.13}$$

dove, A è la superficie della particella sferica di raggio r. Considerando le ultime due formule proposte, è possibile valutare la velocità di crescita delle particelle, sia nei due casi limitati da uno dei due step (trasferimento di materia, equazione 2.14; integrazione superficiale, equazione 2.15), sia nel momento in cui in un sistema non prevalga né l'uno né l'altro, tramite l'equazione (2.16) (Thanh *et al.*, 2014).

$$G = \frac{dr}{dt} = \frac{D\tilde{v}}{r} \left(C_{bulk} - C_{eq} \right)$$
(2.14)

$$G = \frac{dr}{dt} = k_r \tilde{v} \left(C_{bulk} - C_{eq} \right) \tag{2.15}$$

$$G = \frac{dr}{dt} = \frac{D\tilde{v}(C_{bulk} - C_{eq})}{r + D_{k_r}}$$
(2.16)

Dopo aver definito le teorie classiche di nucleazione e crescita, in quest'ultima parte di capitolo si analizzeranno, in breve, ulteriori modelli utilizzati per delineare la crescita delle particelle e in alcuni casi la relazione tra questa fase e quella di nucleazione.

La prima teoria consiste nel meccanismo di LaMer (Thanh *et al.*, 2014), nel quale i due step iniziali dei processi di precipitazione vengono considerati separatamente. Secondo il modello sopracitato, il sistema si sviluppa con una prima fase in cui si ha un aumento delle concentrazioni di monomeri nella soluzione, seguita da una rapida nucleazione che a sua volta diminuisce il numero di monomeri presenti nella fase continua a discapito della nascita di nuclei particellari. Infine, a seguito della drastica diminuzione di monomeri liberi, la nucleazione cessa di esistere, lasciando spazio al processo di crescita tramite la diffusione dei monomeri rimanenti in soluzione.

Ostwald Ripening è il secondo modello preso in considerazione. In questa teoria, il meccanismo di crescita delle particelle è dovuto al cambiamento di solubilità di quest'ultime. Infatti, le particelle di dimensioni minori possiedono un alto livello di energia superficiale ed un'alta solubilità, facendo sì che esse vengano nuovamente dissolte in soluzione favorendo, di conseguenza, la crescita delle particelle più grandi.

Similmente al meccanismo di LaMer, anche nella teoria di Finke-Watzky (Watzky e Finke, 1997; Thanh *et al.*, 2014) si sviluppa un modello a due-step: la nucleazione consiste in un processo continuo e lento, mentre la crescita superficiale risulta essere molto veloce, in contrapposizione al modello precedentemente descritto. I due meccanismi avvengono in simultanea, ma nel caso in cui la velocità della crescita superficiale sia molto più elevata rispetto alla nucleazione, le due fasi sono separate nel tempo. Tuttavia, questo modello risulta essere applicabile solo per determinati sistemi, come la sintesi dell'iridio.

L'ultimo modello viene descritto da Peng Z. e Peng X. (2001) e consiste in un meccanismo di crescita intraparticolare, dovuto alla diffusione dei monomeri attraverso la superficie di una particella, cambiandone la forma nel tempo. Si tratta di un meccanismo che avviene solamente in condizioni particolari, quando l'energia dei monomeri risulta essere molto bassa.

2.1.3 Aggregazione e rottura

Gli ultimi step caratterizzanti i processi di precipitazione sono l'aggregazione e la rottura. Come già affermato, questi due processi agiscono unicamente sul riarrangiamento delle particelle preesistenti e sono due meccanismi antagonisti. Infatti, se l'aggregazione consiste nella formazione di una particella di maggiori dimensioni grazie all'unione di due particelle più piccole, la rottura è costituito dalla rottura di una particella in due dimensioni minori. I cristalli che si ottengono tramite i processi di nucleazione e crescita molecolare vengono definiti **particelle primarie**, mentre quelli ottenuti a seguito dei processi di aggregazione e rottura sono definiti **particelle secondarie**.

L'aggregazione avviene quando due particelle collidono tra di loro e, unendosi, ne formano una più grande. Con l'avanzare del processo di crescita, si ha un incremento nelle dimensioni delle particelle del sistema e, così facendo, il numero di collisioni tra due particelle aumenta notevolmente in quanto la probabilità che ciò accada risulta più alta quando le dimensioni del precipitato aumentano. Inoltre, la probabilità di collisione è influenzata da diversi fattori, quali le forze attrattive di van der Waals, il tempo di adesione di due particelle in crescita e il tempo di interazione fluidodinamica (Barai *et al.*, 2019).

La rottura, invece, è dovuta alla presenza di sforzi di natura fluidodinamica che portano alla deformazione e quindi frammentazione delle particelle (Gavi *et al.*, 2007).

Sia l'aggregazione che la rottura modificano la distribuzione granulometrica delle particelle definita dalla funzione n(L) che quantifica la densità numerica delle particelle con dimensione pari a L. La modifica alla distribuzione granulometrica, chiamata anche PSD dall'inglese particle size distribution, viene descritta in funzione di termini di nascita di nuove particelle di dimensione L, ma anche di morte di particelle di dimensione, L. Entrambi i meccanismi risultano essere più complicati da descrivere rispetto alle fasi di nucleazione e di crescita. Per ottenere una formulazione in grado di tenere conto della due fasi dei processi di precipitazione bisogna introdurre una nuova variabile: il *kernel*. Esso è un coefficiente che tiene conto della probabilità che due particelle collidano tra di loro, nel caso di aggregazione, oppure che una particella si divida in due frammenti, nel caso di rottura. Considerando la definizione del kernel, è possibile definire la velocità di nascita di particelle ottenute tramite aggregazione e rottura e le vecchie particelle, la cui dimensione muta sempre per mezzo dei due step precedentemente definiti. L'equazione (2.18) indica il numero di particelle di dimensione L nate grazie all'aggregazione di cristalli più piccoli; l'equazione (2.19) fa riferimento alle particelle di dimensione L che, aggregandosi con altre, variano la loro grandezza; nell'equazione (2.20) è definita la nascita di particelle di dimensione L a causa della rottura di cristalli di maggiori dimensioni; infine, nell'equazione (2.21) è descritto il termine relativo alla morte di particelle di dimensione L per rottura. Tutte le formule sono tratte dall'articolo di Marchisio *et al.* (2003a)

$$\frac{\partial n(L;t)}{\partial t} = B^{a}(L;t) - D^{a}(L;t) + B^{b}(L;t) - D^{b}(L;t)$$
(2.17)

$$B^{a}(L;t) = \frac{L^{2}}{2} \int_{0}^{L} \frac{\beta((L^{3}-l^{3})^{1/3},l)}{(L^{3}-l^{3})^{2/3}} n((L^{3}-l^{3})^{1/3};t) n(l;t) dl$$
(2.18)

$$D^{a}(L;t) = n(l;t) \int_{0}^{+\infty} \beta(L,l) n(l;t) dl$$
(2.19)

$$B^{b}(L;t) = \int_{L}^{+\infty} a(l)b(L|l)n(l;t)dl$$
(2.20)

$$D^{b}(L;t) = a(L)n(L;t)$$
 (2.21)

dove $\beta(L,l)$ è il kernel di aggregazione, a(L) è il kernel di rottura, b(L|l) è un termine che tiene contro della distribuzione dei frammenti creatisi dalla rottura di una particella di dimensione *L* (Marchisio *et al.*, 2003b) e n(L;t) è la già citata distribuzione granulometrica a PSD.

Il kernel può essere descritto tramite varie formule in base alle proprietà del sistema e delle particelle stesse. Di seguito si riportano le equazioni di due casi relativi al kernel di aggregazione. Il primo, descritto dall'equazione (2.22), è il kernel Browniano, applicabile quando le particelle sono talmente piccole da non subire alcuna influenza dal fluido circostante (Marchisio *et al.*, 2003b). In Gavi *et al.* (2007) è presente la stessa formula con l'aggiunta di un fattore correttivo che è pari al reciproco del rapporto di stabilità. Invece, nel caso in cui le collisioni tra particelle siano influenzate dal fluido circostante, il kernel di aggregazione viene definito dall'equazione (2.23) (Marchisio *et al.*, 2003b)

$$\beta^{Br}(L,l) = \frac{2k_B T}{3\mu} \frac{(L+l)^2}{Ll}$$
(2.22)

$$\beta^{T}(L,l) = \frac{4}{3} \left(\frac{3\pi}{10}\right)^{1/3} \left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)^{1/2} (L+l)^{3}$$
(2.23)

dove μ è la viscosità del fluido, v è la viscosità cinematica e ε è la dissipazione dell'energia cinetica turbolenta del sistema.

Per quanto riguarda il kernel di rottura, in Marchisio *et al.* (2003b) è presente una review sulle formule proposte negli anni e presenti in letteratura, in base al sistema considerato. Anche in Marchisio *et al.* (2003a) sono indicate alcune leggi che possono descrivere il kernel di rottura, ad esempio una legge di potenza o un andamento esponenziale in funzione della dimensione delle particelle, oltre ad altri metodi per definire il kernel di aggregazione. Inoltre, sempre in Marchisio *et al.* (2003a) è possibile rinvenire una tabella riassuntiva dei metodi per definire b(L|t) in funzione della tipologia di rottura delle particelle.

2.2 Equazione del bilancio di popolazione

L'equazione di bilancio di popolazione (PBE) è un modello utilizzato per descrivere l'evoluzione nel tempo delle dimensioni delle particelle di un sistema a causa delle fasi descritte nel precedente paragrafo, espressa in termini della distribuzione granulometrica. Di seguito si presenterà una prima derivazione semplificata del PBE e successivamente si fornirà un'equazione più completa, utilizzata comunemente durante simulazioni di fluidodinamica computazionale (CFD).

Si consideri un sistema in cui siano valide le seguenti ipotesi: che sia a volume costante, che sia ben miscelato e che il precipitato rimosso dal sistema abbia le stesse caratteristiche delle particelle all'interno di esso. Ipotizzando di voler valutare il numero di particelle presenti con dimensioni comprese tra L_1 e L_2 in un intervallo di tempo compreso tra t e t+dt, esso è definito dall'equazione (2.24)

$$V dt \int_{L_1}^{L_2} \frac{\partial n(L;t)}{\partial t} dL$$
(2.24)

dove V è il volume del sistema e n(L;t) è la funzione di densità del numero di particelle. Si noti che il prodotto n(L;t)dL è la concentrazione di particelle con dimensione compresa tra L e L+dL. Vi sono vari fattori che incidono sull'equazione (2.24): in primis vi è la quantità di particelle con dimensione compresa tra $L_1 e L_2$ che entrano ed escono dal sistema per mezzo delle portate di ingresso ed uscita. Le equazioni (2.25) e (2.26) definiscono rispettivamente il numero di particelle entranti ed uscenti. Nella prima, la funzione di densità risulta diversa rispetto a quella del sistema, mentre quella in uscita è considerata uguale grazie all'ipotesi precedentemente esposta.

$$(\dot{V}_{inl}dt)\int_{L_1}^{L_2} n_{inl}(L;t)dL$$
 (2.25)

$$(\dot{V}_{out}dt)\int_{L_1}^{L_2} n(L;t)dL$$
 (2.26)

Un altro fattore determinante è, ovviamente, la fase di crescita delle particelle, la quale agisce sia incrementando che diminuendo il numero di particelle con dimensione compresa tra L_1 e L_2 . Le particelle che possono crescere oltre la dimensione L_1 nell'unità di tempo sono quelle che possiedono una grandezza compresa tra L_1 -d L_1 e L_1 , in quanto la crescita massima è dettata dall'equazione (2.27). Ricordando che il prodotto $n(L_1$ -d L_1 ;t)d L_1 equivale alla concentrazione di particelle con dimensione compresa tra L_1 -d L_1 e L_1 , sostituendo l'equazione (2.27), si ottiene l'equazione (2.28) che definisce la concentrazione di particelle appena descritta:

$$\mathrm{d}L_1 = G(L_1)\mathrm{d}t \tag{2.27}$$

$$n(L_1 - G(L_1)dt; t) \cdot G(L_1)dt \tag{2.28}$$

dove il termine $G(L_1)dt$ all'interno della funzione di densità risulta trascurabile. Una derivazione identica può essere fatta anche per le particelle che superano le dimensioni L_2 , così facendo si ottengono le equazioni (2.29) e (2.30) che forniscono, rispettivamente, il numero di particelle che entrano ed escono dall'intervallo di dimensioni comprese tra L_1 e L_2 .

$$V \cdot n(L_1; t)G(L_1)dt \tag{2.29}$$

$$V \cdot n(L_2; t)G(L_2)dt \tag{2.30}$$

Infine, vi sono le particelle che nascono e muoiono nell'intervallo di tempo t e t+dt, a causa dei meccanismi di nucleazione, aggregazione e rottura. Definendo le variabili B(L) e D(L), rispettivamente come la velocità di nascita e di morte delle particelle, possiamo definire le equazioni (2.31) e (2.32).

$$V \mathrm{d}t \int_{L_1}^{L_2} B(L) \mathrm{d}L \tag{2.31}$$

$$Vdt \int_{L_1}^{L_2} D(L)dL$$
(2.32)

Le equazioni (2.29) e (2.30) sono le uniche che non vengono definite tramite un integrale ma è di facile comprensione che la differenza tra la seconda e la prima può essere riscritta tramite l'equazione (2.33)

$$V dt \int_{L_1}^{L_2} \frac{\partial [G(L)n(L;t)]}{\partial L} dL$$
(2.33)

A questo punto, si può ricavare il bilancio di popolazione, l'equazione (2.24) è data dalla somma, con segno positivo per i termini di "nascita" e negativo per i termini di "morte", delle formule appena descritte. Ponendo tutti i fattori nella parte sinistra dell'equazione e ricordando che un integrale è nullo solo nel caso in cui il termine integrando sia pari a zero, si ottiene l'equazione (2.34) la quale descrive il bilancio di popolazione delle particelle con dimensione compresa tra L_1 e L_2 .

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial L}(G \cdot n) = \frac{\dot{v}_{inl} \cdot n_{inl} - \dot{v}_{out} \cdot n}{V} + B(L) - D(L)$$
(2.34)

Come detto inizialmente, questa formulazione tratta un caso semplificato. Per usufruire di una derivazione più completa, utilizzabile nelle simulazioni CFD-PBE, si fa riferimento all'equazione (2.35) mostrata da Gavi *et al.* (2007) e che si basa sull'equazione di bilancio di popolazione di Randolph e Larson, riportata da Marchisio *et al.* (2002)

$$\frac{\partial \langle n \rangle (L; x, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} [\langle u_i \rangle \langle n \rangle (L; x, t)] = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\Gamma_t \frac{\partial \langle n \rangle (L; x, t)}{\partial x_i} \right) + \langle J_n(S) \rangle + \frac{\partial}{\partial L} [\langle G(S, L)n(L; x, t) \rangle] + \langle B \rangle (L; x, t) - \langle D \rangle (L; x, t)$$
(2.35)

dove si può notare che gli autori si riferiscono unicamente alle medie di Reynolds per ogni singola variabile in gioco. Inoltre, si evidenzia come la velocita di nucleazione e la velocità di crescita delle particelle siano funzione della sovrasaturazione *S*. Anche in questo caso valgono le stesse considerazioni relative alle variabili B e D che possono fare riferimento anche al processo di rottura, oltre a quello di aggregazione.

Considerando che l'evoluzione dimensionale delle particelle in un sistema è caratterizzata da vari meccanismi e dalle interazioni di quest'ultimi, risulta molto difficile la risoluzione del bilancio di popolazione precedentemente descritto. Per questo motivo si ricorre a modelli matematici che, in congiunzione con simulazioni di fluidodinamica computazionale, permettono di valutare l'evoluzione nel tempo delle particelle di un sistema. Nel paragrafo successivo si fornirà un quadro generale sui metodi matematici più comunemente utilizzati.

2.3 Metodi matematici per la modellazione del bilancio di popolazione

Come descritto in precedenza, per risolvere il bilancio di popolazione di un sistema si fa affidamento a modelli matematici. Il bilancio di popolazione di un sistema viene calcolato insieme alla fluidodinamica di un sistema in simulazioni CFD-PBE, ciò significa che deve essere risolto un gran numero di equazioni di trasporto di tutti gli scalari che definiscono le equazioni che governano il processo. Perciò risulta molto importante ottimizzare il numero di variabili in gioco ed è proprio in virtù di ciò che, nel corso degli anni, sono stati sviluppati vari modelli matematici con l'obbiettivo di ottenere una formulazione del bilancio di popolazione che non richieda un numero di scalari troppo elevato. Di seguito verranno riportati i modelli matematici più comunemente utilizzati, facendo riferimento all'articolo di Marchisio *et al.* (2003c), nel quale è presente una panoramica di tali metodi oltre al confronto tra di essi per quanto riguarda la precisione e il numero di scalari necessari.

2.3.1 Metodo standard dei momenti

Il metodo standard dei momenti (SMM) è uno dei primi modelli utilizzati e si basa sulla valutazione dei momenti della distribuzione dimensionale dei cristalli, riscrivendo le equazioni di trasporto in funzione dei momenti stessi. In primis, bisogna definire il momento di ordine k di un sistema, mostrato dall'equazione (2.36):

$$m_k(t) = \int_0^{+\infty} L^k n(L; t) dL$$
 (2.36)

I momenti più importanti sono i primi cinque (k=0,1,2,3,4) ma non sempre vengono utilizzati tutti quanti durante le simulazioni CFD-PBE. Il momento di ordine 0 non è altro che la concentrazione totale di particelle nel sistema N_t ; il momento di ordine 2 ed il momento di ordine 3, moltiplicati per opportuni fattori di forma, costituiscono rispettivamente l'area totale delle particelle A_t ed il volume totale occupato da esse V_t . Infine, il momento di ordine 4 può essere utilizzato per valutare una grandezza media delle particelle, come in equazione (2.37), definito diametro medio di De Brouckere, Allo stesso modo si può definire un'altra dimensione media delle particelle evitando di calcolare il momento di ordine 4, definita dall'equazione (2.38) che descrive il diametro medio di Sauter (SMD).

$$d_{43} = \frac{m_4}{m_3} \tag{2.37}$$

$$SMD = d_{32} = \frac{m_3}{m_2} \tag{2.38}$$

Dopo aver definito i momenti di un sistema, si può ricavare l'equazione di trasporto di questi scalari, tenendo conto delle opportune modifiche da apportare ai termini relativi all'aggregazione e alla rottura. Infatti, seguendo le indicazioni di Marchisio *et al.* (2003a), si ottengono le equazioni (2.39), (2.40), (2.41) e (2.42), dove $u^3 = L^3 - l^3$

$$B_k^a(t) = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} n(l;t) \int_0^{+\infty} \beta(u,l) (u^3 + l^3)^{k/3} n(u;t) du dl$$
(2.39)

$$D_k^a(t) = \int_0^{+\infty} L^k n(L;t) \int_0^{+\infty} \beta(L,l) n(L;t) dl dL$$
(2.40)

$$B_{k}^{b}(t) = \int_{0}^{+\infty} L^{k} \int_{0}^{+\infty} a(l)b(L|l)n(l;t) dl dL$$
(2.41)

$$D_k^b(t) = \int_0^{+\infty} L^k a(L) n(L;t) dL$$
(2.42)

Che sono termini da sostituire all'interno dell'equazione (2.43) al posto delle variabili B_k e D_k

$$\frac{\mathrm{d}m_k(t)}{\mathrm{d}t} = (0)^k J_n(t) + \int_0^{+\infty} k L^{k-1} G(L) n(L;t) \mathrm{d}L + B_k(t) - D_k(t)$$
(2.43)

Il metodo standard dei momenti non è sempre applicabile se non sotto opportune semplificazioni, come sistemi in cui sia trascurabile l'aggregazione e la rottura, oppure utilizzando il metodo di chiusura di Diemer e Olson (2002). Quest'ultimo prevede l'utilizzo di una tecnica di interpolazione polinomiale, i cui coefficienti vengono valutati tramite il logaritmo dei momenti normalizzati, ottenuti moltiplicando il momento di ordine k

desiderato per il rapporto tra il momento di ordine 0 elevato a k-1 ed il momento di ordine 1 elevato a k.

2.3.2 Metodo Monte Carlo

Un'alternativa al SMM consiste nell'utilizzo del metodo Monte Carlo (MC), proposto da Smith e Matsoukas (1998), il cui studio, riferito unicamente all'aggregazione, mostra gli ottimi risultati del modello, il quale riesce a valutare con molta accuratezza le variabili del sistema che dipendono dal tempo. In questo metodo, il numero di particelle nel sistema rimane costante nel tempo, quindi, quando avviene l'aggregazione tra due particelle, è necessario aumentare il volume del sistema in modo che il momento di ordine 0 rimanga costante. Il metodo MC si basa sul calcolo della probabilità, data dall'equazione (2.44) in cui si ha il rapporto tra il kernel di aggregazione adimensionato ed il suo valore massimo, che due particelle collidano tra di loro. Il metodo MC deve essere inizializzato specificando una distribuzione dimensionale, valutandone l'evoluzione nel tempo grazie al calcolo della probabilità di collisione tra particelle precedentemente definita. In seguito all'aggregazione di due particelle, il nuovo cristallo formatosi andrà ad occupare il posto di una delle due particelle precedenti, mentre il vuoto lasciato dall'altra verrà occupato da una nuova. Nel caso in cui la collisione tra due particelle *i* e *j* non avvenga, si prosegue considerando una nuova coppia. Il tempo in cui l'evento di aggregazione può avvenire è definito dall'equazione (2.45), dove al numeratore è presente la variazione di concentrazione numerica delle particelle causata dall'evento e al denominatore vi è il prodotto tra il coefficiente stechiometrico dell'evento e la sommatoria delle velocità di ogni singolo evento.

$$p_{ij} = \frac{k_{ij}}{k_{max}} \tag{2.44}$$

$$\Delta t_k = \frac{\Delta C_k}{z_k \sum_l R_l} \tag{2.45}$$

2.3.3 Metodo del bilancio discreto di popolazione

Il bilancio discreto di popolazione (DPB) viene descritto in primis in Litster *et al.* (1995). Attraverso questo metodo le fasi di nucleazione, crescita ed aggregazione vengono considerate in simultanea, rendendo il modello meno preciso e accurato rispetto a modelli che tengono in considerazione unicamente l'aggregazione (MC). L'idea di base è di considerare che l'aggregazione avvenga solamente tra particelle formate da un numero di monomeri che sia una potenza di 2 e, in questo modo, la variazione della dimensione particellare è definita dall'equazione (2.46):

$$L_{j+1} = L_j 2^{1/q} \tag{2.46}$$

dove q è un numero intero generalmente maggiore di 1 e j indica un intervallo dimensionale. Esistono cinque diversi tipi di interazione tra particelle che sono in grado di influenzare il numero di esse presenti nell'intervallo j-esimo:

- Alcune interazioni forniscono particelle nell'intervallo *j-esimo*, mentre alcune producono particelle più piccole del suddetto intervallo;
- Alcune interazioni creano particelle di dimensioni maggiori dell'intervallo *j-esimo* mentre altre formano particelle di tale intervallo;

- Tutte le interazioni producono particelle con dimensioni nell'intervallo *j-esimo*;
- Alcune interazioni rimuovono particelle dall'intervallo j-esimo;
- Tutte le interazioni eliminano le particelle dell'intervallo *j-esimo*.

All'interno del loro lavoro, gli autori forniscono l'analisi di una serie di casi, nei quali viene variato il valore di q, valutando quale di essi risulta un ottimo compromesso tra l'accuratezza delle simulazioni ed il numero di equazioni da risolvere, il quale aumenta con il valore di q. Dai risultati si evince che per q=3 si ottengono dati con un buon grado di precisione.

2.3.4 Metodo di quadratura dei momenti

Il metodo di quadratura dei momenti (QMOM) è un modello che si basa sulla risoluzione di equazioni di trasporto dei momenti utilizzando, come chiusura del problema, un'approssimazione di quadratura, proposta da McGraw (1997). Essa si basa sull'utilizzo di ascisse e pesi per definire le variabili del bilancio di popolazione tramite opportune sommatorie, così facendo si ottengono nuove derivazioni per la distribuzione granulometrica (equazione 2.47) e per i momenti (equazione 2.48)

$$n(L;t) \approx \sum_{i=1}^{N_q} w_i(t) \delta[L - L_i(t)]$$

$$(2.47)$$

$$m_k(t) \approx \sum_{i=1}^{N_q} w_i(t) L_i^k(t)$$
 (2.48)

dove N_q è l'ordine dell'approssimazione di quadratura, notando che la dipendenza della densità del numero di particelle può variare in base al caso dimostrato. I pesi e le ascisse dell'approssimazione di quadratura vengono descritti dai momenti di basso ordine, i quali a loro volta sono funzione di w_i e L_i , portando a termine la chiusura del problema. Il fatto che queste variabili possano essere descritte dai momenti di ordine minore risulta molto vantaggioso, ad esempio, nel caso in cui sia sufficiente la conoscenza dei primi quattro ordini, allora l'approssimazione di quadratura dovrà essere solamente di ordine 2. Dopo che i pesi e le ascisse vengono determinati, l'equazione di trasporto dei momenti può essere approssimata utilizzando le equazioni (2.47) e (2.48), ottenendo una formula semplificata in funzione dei parametri appena citati. In Marchisio et al. (2003c) si effettua il confronto tra il QMOM, il metodo MC, il DPB e la soluzione analitica di diversi sistemi: i risultati ottenuti con il QMOM sono in linea con quelli ricavati con la soluzione analitica o il metodo MC. Il vantaggio è quello di avere un modello utilizzabile per descrivere non solo l'aggregazione, ma tutte quante le fasi dei processi di precipitazione, utilizzando un numero di scalari notevolmente basso e riducendo anche il tempo impiegato per le simulazioni CFD-PBE. Inoltre, si evidenzia la grande differenza con il metodo DPB, il quale per ottenere risultati con un livello di precisione simile a quelli ricavati dal QMOM, necessita di una quantità di scalari di decine di volte maggiore. Per questi motivi il QMOM risulta essere un modello ottimo e sarà il metodo utilizzato nello studio della precipitazione di nichel, manganese e cobalto per la produzione di precursori dei catodi NMC.

2.3.4.1 Algoritmo prodotto-differenza (PD)

Per utilizzare il QMOM è necessario ricavare i pesi e le ascisse dell'approssimazione di quadratura, i quali sono definiti in funzione dei momenti di basso ordine. Una delle procedure più utilizzate è quella che viene definita prodotto-differenza (PD), descritto in

McGraw (1997). Questo algoritmo è formato da una serie di step: il primo consiste nella creazione di una matrice P(i,j) di dimensioni $2N_q+1 \ge 2N_q+1$, dove N_q è l'ordine dell'approssimazione di quadratura. Gli elementi della prima colonna sono definiti dall'equazione (2.49), dove δ_{il} è il delta di Kronecker, il quale è sempre uguale a 0 tranne nel caso in cui i=1

$$P_{i,1} = \delta_{i1} \tag{2.49}$$

Successivamente si calcolano gli elementi della seconda colonna (equazione 2.50). Infine, solo dopo aver valutato i termini dello step precedente, vengono valutati i restati elementi della matrice tramite l'equazione (2.51). Si noti che si può assumere che la distribuzione dimensionale sia normalizzata in modo tale che $m_0=1$. Viene riportato, nell'equazione (2.52), l'esempio in cui l'ordine dell'approssimazione di quadratura sia 2 (Marchisio *et al.*, 2003c).

$$P_{i,2} = (-1)^{i-1} m_{i-1} \tag{2.50}$$

$$P_{i,j} = P_{1,j-1}P_{i+1,j-2} - P_{i,j-2}P_{i+1,j-1}$$
(2.51)

$$\boldsymbol{P} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & m_1 & m_2 - m_1^2 & m_3 m_1 - m_2^2 \\ 0 & -m_1 & -m_2 & -m_3 + m_2 m_1 & 0 \\ 0 & m_2 & m_3 & 0 & 0 \\ 0 & -m_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$
(2.52)

Dalla matrice P possono essere successivamente calcolati i termini della matrice tridiagonale Jacobiana J con coefficienti $a_i \, e \, b_i$, che sono rispettivamente i termini della diagonale principale e delle due codiagonali. Essi vengono calcolati tramite le equazioni (2.53) e (2.54), dove a_i sono dei coefficienti forniti dall'equazione (2.55) per $i=2, ..., 2N_q$ mentre $a_1=0$.

$$a_i = \alpha_{2i} + \alpha_{2i-1} \tag{2.53}$$

$$b_i = -\sqrt{\alpha_{2i+1} + \alpha_{2i} - 1} \tag{2.54}$$

$$\alpha_i = \frac{P_{1,i+1}}{P_{1,i}P_{1,i-1}} \tag{2.55}$$

Dalla matrice Jacobiana J possono essere calcolati gli autovalori e gli autovettori $\vec{v_{\iota}}$, da cui si ricavano i pesi e le ascisse. Infatti, i primi si calcolano tramite l'equazione (2.56) mentre i secondi sono gli autovalori stessi.

$$w_i = m_0 v_{i1}^2 \tag{2.56}$$

dove v_{il} è il primo componente dell'autovettore i-esimo.

2.3.4.2 Algoritmo di Wheeler

Un altro modello utilizzato per la valutazione dei pesi e delle ascisse dell'approssimazione di quadratura è l'algoritmo di Wheeler, proposto in primis da Wheeler (1974), nel quale i coefficienti della matrice Jacobiana vengono calcolati per mezzo di alcuni parametri intermedi, definiti dall'equazione (2.57). Si fa presente che la notazione utilizzata fa riferimento a Marchisio e Fox (2013):

$$\sigma_{\alpha,\beta} = \int_{\Omega_{\xi}} n(\xi) \pi_{\alpha}(\xi) \pi_{\beta}(\xi) d\xi$$
(2.57)

dove $\pi_{\alpha} e \pi_{\beta}$ sono delle funzioni rappresentanti polinomi ortogonali, con $\alpha e \beta$ maggiori o uguali a -1, ξ è l'ascissa dell'approssimazione di quadratura e Ω_{ξ} è il dominio di integrazione. I parametri appena descritti devono essere inizializzati secondo le condizioni dell'equazione (2.58):

$$\begin{cases} \sigma_{-1,\alpha} = 0, & \alpha = 1, 2, ..., 2N_q - 2\\ \sigma_{0,\alpha} = v^{\alpha}, & \alpha = 0, 1, ..., 2N_q - 1\\ & a_0 = a'_0 + \frac{v^1}{v^0}, \\ & b_0 = 0; \end{cases}$$
(2.58)

dove v^{α} sono i momenti modificati ottenuti dall'equazione (2.59), a_0 ' è un coefficiente utilizzato per una relazione ricorsiva soddisfatta dai polinomi ortogonali, indicata nell'equazione (2.60) e N_q è l'ordine dell'approssimazione di quadratura.

$$v^{k} = \int_{\Omega_{\xi}} \pi_{k}(\xi) \, n(\xi) \mathrm{d}\xi \tag{2.59}$$

$$\begin{cases} \pi_{-1}(\xi) \equiv 0\\ \pi_{0}(\xi) \equiv 1\\ \pi_{\alpha+1}(\xi) = (\xi - a'_{0})\pi_{\alpha}(\xi) - b'_{0}\pi_{\alpha-1}(\xi) \end{cases}$$
(2.60)

Infine, si possono calcolare i coefficienti della matrice Jacobiana tramite le equazioni (2.61) e (2.62) e da questi possono essere valutati i nodi e le ascisse dell'approssimazione di quadratura. L'algoritmo di Wheeler risulta più stabile rispetto al metodo PD.

$$a_{\alpha} = a'_{\alpha} - \frac{\sigma_{\alpha-1,\alpha}}{\sigma_{\alpha-1,\alpha-1}} + \frac{\sigma_{\alpha,\alpha+1}}{\sigma_{\alpha,\alpha}}$$
(2.61)

$$b_{\alpha} = \frac{\sigma_{\alpha,\alpha}}{\sigma_{\alpha-1,\alpha-1}} \tag{2.62}$$

Una variante di tale algoritmo viene presentata da Yuan e Fox (2011), il quale risulta molto efficiente per quanto concerne i problemi di realizzabilità. Esso si basa sugli step precedentemente descritti ma effettua un controllo sulla realizzabilità del sistema, valutando sia il rapporto tra il peso minimo e massimo, sia la distanza tra le ascisse: se anche solo uno di questi due valori è troppo piccolo, l'algoritmo diminuisce il numero di nodi N_q dell'approssimazione di quadratura e ricalcola i pesi e le ascisse fino a quando essi non siano ben definiti e soddisfino il problema di realizzabilità.

2.4 Co-precipitazione di idrossido di Nichel, Manganese e Cobalto

In questo paragrafo verrà analizzato il caso specifico della co-precipitazione di idrossidi di NMC, precursori dei materiali catodici per le batterie a ioni litio, definendo le equazioni controllanti tale fenomeno. Il processo consiste nella precipitazione di idrossidi di nichel, manganese e cobalto a partire da una soluzione acquosa di solfati di tali metalli. In aggiunta, vi è la presenza di idrossido di sodio NaOH che viene utilizzato sia in quanto è il componente chimico che fornisce gli ioni ossidrili per la formazione di Ni_xMn_yCo_{1-x-y}(OH)₂ sia perché permette di controllare il pH della soluzione che, come detto in introduzione al lavoro, è uno dei parametri fondamentali del processo di precipitazione. Inoltre, il fenomeno è condotto in presenza di una soluzione acquosa di ammoniaca in quanto si è notato che la co-precipitazione procede attraverso uno stadio intermedio in cui gli ioni metallo si legano a NH₃ e, in seguito, il complesso formatosi reagisce con gli ioni ossidrili presenti. In van Bommel e Dahn (2009b) vengono descritte le tipiche reazioni chimiche di tale processo, le

cui formule generali sono quelle indicate nelle equazioni (2.63) e (2.64), dove *n* è il numero di molecole di ammoniaca che si legano allo ione metallico, le quali possono variare da 1 sola sino a 6 e *M* indica uno dei metalli (Ni, Mn o Co).

$$\mathbf{M}^{2+} + n\mathbf{N}\mathbf{H}_3 \rightleftharpoons [\mathbf{M}(\mathbf{N}\mathbf{H}_3)_n]^{2+} \tag{2.63}$$

$$[M(NH_3)_n]^{2+} + 20H^- \rightleftharpoons M(0H)_2 + nNH_3$$
(2.64)

Gli autori hanno quindi analizzato i casi di produzione di Ni(OH)₂, Ni_{1/2}Mn_{1/2}(OH)₂ e Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}(OH)₂, studiando la crescita delle particelle di idrossidi metallici. Tuttavia, analizzando i risultati ottenuti, essi hanno ipotizzato che il meccanismo a due step, precedentemente analizzato, non descriva perfettamente il processo di crescita delle particelle, il quale è previsto in maniera più accurata dall'equilibrio chimico tra gli idrossidi metallici e la soluzione acquosa di ammoniaca, mostrato nell'equazione (2.65)

$$M(OH)_2 + nNH_3 \rightleftharpoons [M(NH_3)_n]^{2+} + 20H^-$$
 (2.65)

Come scritto precedentemente, è importante anche definire le reazioni tra gli ioni metallici e l'ammoniaca (equazione 2.63). Gli equilibri tra queste due specie chimiche possono essere molteplici in base al numero di molecole di ammoniaca che partecipano alla reazione. Infatti, come già scritto sopra, si possono avere fino a 6 possibili reazioni per quanto riguarda il nichel e il cobalto, mentre il manganese può avere solo 4 equilibri diversi in quanto può legarsi con un massimo di 4 molecole di ammoniaca. In

Regzione di equilibrio	К _	log K			
Reazione di equinorio		Ni	Mn	Co	
M2++NH3≓ [M(NH3)] ²⁺	<i>K1</i>	2.81	1.00	2.10	
M2++2NH3≓ [M(NH3) ₂] ²⁺	<i>K2</i>	5.08	1.54	3.67	
M2++3NH3≓ [M(NH3) ₃] ²⁺	<i>K3</i>	6.85	1.70	4.78	
M2++4NH3≓ [M(NH3)4] ²⁺	<i>K4</i>	8.12	1.30	5.53	
M2++5NH3≓ [M(NH3)5] ²⁺	K5	8.93	-	5.75	
M2++6NH3≓ [M(NH3) ₆] ²⁺	<i>K6</i>	9.08	-	5.14	
M(OH)₂≓M2++2OH-	Ksp	-15.22	-12.70	-14.89	
NH3+H2O≓NH4++OH-	Kb		-4.80		
Н2О≓Н++ОН-	Kw		-14		

sono fornite le costanti di equilibrio delle possibili reazioni del processo di formazione del complesso metallo-ammoniaca. I valori sono forniti da van Bommel e Dahn (2009b), i quali, nel loro lavoro, indicano anche le costanti relative alla reazione di dissociazione dell'acqua e dall'ammoniaca e le costanti di dissoluzione dei metalli.

Durante la descrizione delle fasi costituenti i processi di precipitazione, si è evidenziata l'importanza della sovrasaturazione nei meccanismi di nucleazione e crescita. Nel caso in esame, considerando che il rapporto molare delle specie metalliche Ni:Mn:Co è rispettivamente di 0.8:0.1:0.1, questa viene valutata dall'equazione (2.66), dove K_{TP} è il prodotto delle costanti di dissoluzione dei metalli elevate ai rispettivi coefficienti stechiometrici (equazione 2.67). Le concentrazioni dei metalli possono essere valutate tramite il bilancio di materia indicato in equazione (2.68), mentre la formula (2.69) si riferisce al bilancio di materia dell'ammoniaca (Barai *et al.*, 2019). Infine, durante le

simulazioni del processo di precipitazione, oltre alle equazioni precedentemente descritte, deve essere anche valutato il bilancio di carica nel sistema, indicato nell'equazione (2.71).

$$S = \sqrt[3]{\frac{[Ni^{2+}]^{0.8}[Mn^{2+}]^{0.1}[Co^{2+}]^{0.1}[OH^{-}]^2}{K_{TP}}}$$
(2.66)

$$K_{TP} = K_{sp} (\text{Ni})^{0.8} K_{sp} (\text{Mn})^{0.1} K_{sp} (\text{Co})^{0.1}$$
(2.67)

$$C_{M^{2+}}^{tot} = [M^{2+}] + [M(OH)_2] + [M(NH_3)^{2+}] + [M(NH_3)^{2+}_2] + [M(NH_3)^{2+}_2] + [M(NH_3)^{2+}_4] + [M(NH_3)^{2+}_5] + [M(NH_3)^{2+}_6]$$
(2.68)

$$C_{M^{2+}}^{tot} = [NH_3] + [NH_4OH] + [M(NH_3)^{2+}] + 2[M(NH_3)^{2+}] + 3[M(NH_3)^{2+}] + 4[M(NH_3)^{2+}] + 5[M(NH_3)^{2+}] + 6[M(NH_3)^{2+}]$$
(2.69)

$$2C_{M^{2+}}^{tot} + (NH_4^+) + (H^+) + (Na^+) - 2(SO_4^{2-}) - (OH^-) = 0$$
(2.70)

Pooziono di oquilibrio	К _	log K			
Reazione ui equinorio		Ni	Mn	Со	
$\mathbf{M}^{2+}+\mathbf{NH}_{3}\rightleftarrows [\mathbf{M}(\mathbf{NH}_{3})]^{2+}$	K_{l}	2.81	1.00	2.10	
$\mathbf{M^{2++2NH_3}} \rightleftarrows [\mathbf{M(NH_3)_2}]^{2+}$	K_2	5.08	1.54	3.67	
$\mathbf{M}^{2+}\!\!+\!\!3\mathbf{N}\mathbf{H}_{3}\!\rightleftarrows[\mathbf{M}(\mathbf{N}\mathbf{H}_{3})_{3}]^{2+}$	K3	6.85	1.70	4.78	
$\mathbf{M^{2+}\!\!+\!\!4NH_3\!\!\rightleftarrows[M(NH_3)_4]^{2+}}$	K_4	8.12	1.30	5.53	
M ²⁺ +5NH ₃ ≓ [M(NH ₃) ₅] ²⁺	K_5	8.93	-	5.75	
M ²⁺ +6NH3≓ [M(NH3)6] ²⁺	K_6	9.08	-	5.14	
M(OH)₂≓M ²⁺ +2OH ⁻	K_{sp}	-15.22	-12.70	-14.89	
NH ₃ +H ₂ O≓NH ₄ ⁺ +OH ⁻	K_b		-4.80		
H ₂ O≓H ⁺ +OH ⁻	K_w		-14		

Tabella 2.1 *Tabella indicante il valore del logaritmo delle costanti di equilibrio delle varie reazioni caratterizzanti il processi di precipitazione di nichel, manganese e cobalto. Tabella modificata e tratta da van Bommel e Dahn (2009b).*

2.4.1 Simulazioni CFD-PBE

Il modello definito per rappresentare il processo di co-precipitazione di nichel manganese e cobalto viene risolto tramite simulazioni di fluidodinamica computazionale accoppiate con l'equazione del bilancio di popolazione (CFD-PBE). Le equazioni governanti il modello di precipitazione sono i bilanci delle concentrazioni dei metalli, dell'ammoniaca, degli inerti e dei momenti. Nel caso di studio si utilizza un'approssimazione di quadratura di secondo ordine ($N_q=2$) e quindi i momenti da considerare sono i primi quattro: m_o , m_1 , m_2 e m_3 , perciò i bilanci da risolvere sono in totale 9. Di seguito sono riportate le formule generali: l'equazione (2.71) indica il bilancio relativo ai metalli, dove la parte destra rappresenta il
termine sorgente degli ioni metallici, il quale è negativo poiché essi vengono consumati a discapito della formazione degli idrossidi NMC; invece, le equazioni (2.72) e (2.73) sono i bilanci, rispettivamente, dell'ammoniaca e della carica degli inerti, definita come la differenza di concentrazione tra Na⁺ e due volte $SO_4^{2^-}$. Si noti che in queste equazioni non è presente il termine sorgente poiché gli ioni sodio e gli ioni solfati non partecipano alle reazioni di equilibrio precedentemente descritte, mentre l'ammoniaca, nonostante abbia un ruolo fondamentale negli equilibri definiti sopra, risulta inerte nella reazione complessiva del processo:

$$\frac{\partial \langle C_{M^{2+}}^{tot} \rangle}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\langle u_i C_{M^{2+}}^{tot} \rangle \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(D_{M^{2+}} + \frac{v_t}{Sc} \right) \frac{\partial \langle C_{M^{2+}}^{tot} \rangle}{\partial x_i} \right] =$$
$$= -(\langle J_n \rangle L_c^3 + \sum_{i=1}^2 w_i \langle G \rangle L_i^2) \frac{k_V \rho_{cryst}}{M W_{cryst}}$$
(2.71)

$$\frac{\partial \langle C_{\rm NH_3}^{tot} \rangle}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\langle u_i C_{\rm NH_3}^{tot} \rangle \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(D_{NH_3} + \frac{v_t}{s_c} \right) \frac{\partial \langle C_{\rm NH_3}^{tot} \rangle}{\partial x_i} \right] = 0$$
(2.72)

$$\frac{\partial \langle C_{ic}^{tot} \rangle}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\langle u_i C_{ic}^{tot} \rangle) - \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(D_{ic} + \frac{v_t}{Sc} \right) \frac{\partial \langle C_{ic}^{tot} \rangle}{\partial x_i} \right] = 0$$
(2.73)

dove L_C è la dimensione di nucleazione, w_i e L_i sono rispettivamente i pesi e le ascisse dell'approssimazione di quadratura, k_V è un fattore di volume, MW_{cryst} e ρ_{cryst} sono il peso molecolare e la densità dei cristalli formatisi, D_i è la diffusività molecolare del componente i, Sc è il numero di Schmidt e v_t è la viscosità turbolenta. I termini nella parte sinistra delle equazioni sono i contributi dati dall'accumulo della variabile considerata, il suo trasporto convettivo e quello diffusivo. Similmente, nell'equazione (2.74) è mostrato il bilancio relativo al momento di ordine k, nel quale non è considerato il termine diffusivo.

$$\frac{\partial \langle m_k \rangle}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\langle u_i m_k \rangle) = \langle J_n \rangle L_C^k + \sum_{i=1}^2 k w_i \langle G \rangle L_i^{k-1} + \langle B_k \rangle - \langle D_k \rangle$$
(2.74)

Come si può notare dalle equazioni precedenti, il termine sorgente dei momenti e delle concentrazioni degli ioni metallici dipende sia dalla velocità di nucleazione sia da quella di crescita, le quali sono a loro volta funzione della sovrasaturazione del sistema definita dall'equazione (2.66). Nel caso in esame, la modellazione delle fasi di nucleazione e di crescita vengono definite tramite leggi di potenza, nell'equazione (2.75) viene indicata la formula per la velocità di crescita, dove k_G è un parametro empirico.

$$G = \begin{cases} 10^{k_G}(S-1), & S > 1.0\\ 0.0, & S \le 1.0 \end{cases}$$
(2.75)

In **Figura 2.5**, nella pagina successiva, è mostrato l'andamento della crescita molecolare (in scala logaritmica) in funzione della sovrasaturazione *S*.



Figura 2.5 *Grafico indicante il profilo della crescita molecolare (scala logaritmica) in funzione della sovrasaturazione*

Per quanto riguarda la velocità di nucleazione sono stati adottati due approcci diversi. Questa fase è caratterizzata sia da un meccanismo omogeneo sia da uno eterogeneo e, in base al valore di sovrasaturazione del sistema, prevale l'uno o l'altro. In Dirksen e Ring (1991) viene mostrato come, a bassi valori di sovrasaturazione, prevalga il meccanismo eterogeneo mentre la nucleazione omogenea avviene ad alti valori di sovrasaturazione. Dunque, la relazione tra la velocità di nucleazione e la sovrasaturazione è data dall'equazione (2.76), funzione di alcuni parametri, dove il primo termine caratterizza il meccanismo omogeneo mentre il secondo quello eterogeneo.

$$J_n = \begin{cases} 10^{k_1} \exp\left(\frac{-e^{B_1}}{\ln^2(S)}\right) + 10^{k_2} \exp\left(\frac{-e^{B_2}}{\ln^2(S)}\right), & S > 1.0\\ 0.0, & S \le 1.0 \end{cases}$$
(2.76)

Il secondo approccio utilizzato per definire la velocità di nucleazione consiste nel semplificare i due meccanismi precedentemente descritti applicando un'unica legge di potenza che racchiuda entrambe le tipologie di nucleazione, perciò le prime simulazioni sono state effettuate con un tasso di nucleazione valutato tramite l'equazione (2.77), funzione sempre della sovrasaturazione e di due parametri empirici, esattamente come la formulazione utilizzata per la velocità di crescita.

$$J_n = \begin{cases} 10^{k_J} (S-1)^{n_J}, & S > 1.0\\ 0.0, & S \le 1.0 \end{cases}$$
(2.77)

In **Figura 2.6**, tratta da Dirksen e Ring (1991), vengono mostrati i profili della nucleazione eterogenea ed omogenea in funzione della sovrasaturazione del sistema. È possibile notare anche come, osservando i dati indicati dai cerchi, sia possibile effettuare la semplificazione precedentemente descritta.



Figura 2.6 *Profili delle nucleazione eterogenea ed omogenea in funzione della sovrasaturazione. Immagine tratta da Dirksen e Ring (1991).*

Infine, è necessario considerare anche la velocità di aggregazione e la velocità di rottura delle particelle all'interno del sistema. Per quanto riguarda il secondo termine, nelle simulazioni effettuate non viene preso in considerazione. Il primo invece viene definito grazie all'equazione (2.78), caratterizzato dalla somma di due kernel di aggregazione differenti, rispettivamente quello Browniano e quello turbolento, moltiplicata per l'efficienza di aggregazione.

$$Velocità di aggregazione = (\beta^{Br} + \beta^{T})P_a$$
(2.78)

Il kernel di aggregazione Browniano è dato dall'equazione (2.22) mentre il kernel turbolento è una variante dell'equazione (2.23) ed è fornito dall'equazione (2.79), dove C_T è un parametro empirico.

$$\beta^{T} = 10^{C_{T}} 2.2943 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} (L+l)^{3}$$
(2.79)

Per quanto concerne l'efficienza di aggregazione, la formulazione utilizzata è quella proposta da Baldyga *et al.* (2003), la quale si basa sul rapporto tra il tempo medio di contatto affinché si formi un forte legame tra due particelle e il tempo medio di interazione tra di esse. La formula per calcolare l'efficienza di aggregazione è mostrata nell'equazione (2.80)

$$P_a = \exp\left\{-\frac{t_c}{t_i}\right\} \tag{2.80}$$

Il tempo medio di interazione tra due particelle viene considerato minore rispetto al tempo di vita degli eddies turbolenti, equivalente al tempo della microscala di Taylor. Nel caso in esame, per calcolare il tempo medio di interazione tra due cristalli si divide il tempo della miscroscala di Taylor per la radice quadrata del Reynolds di suddetta microscala, ottenendo che il tempo medio di interazione è dato dalla radice quadrata del rapporto tra la viscosità cinematica del sistema e la dissipazione dell'energia turbolenta di quest'ultimo, come mostrato nell'equazione (2.81).

$$t_i = \left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{1/2} \tag{2.81}$$

Il tempo medio di contatto dipende dal diametro critico di legame. Esso è la dimensione del ponte che si forma tra due particelle quando esse iniziano ad aggregarsi, ovvero quando la forza del legame risulta maggiore dello stress turbolento applicato dal sistema. Il diametro critico viene calcolato dall'equazione (2.82), dove A_P è un parametro empirico mentre L_{eq} è una dimensione equivalente ed è indicata dall'equazione (2.83).

$$D_b = \frac{L_{eq} \rho_{liq}^{1/2}(\varepsilon \nu)^{1/4}}{A_p^{1/2}}$$
(2.82)

. 10

$$L_{eq} = \frac{Ll}{(L^2 + l^2 - Ll)^{1/2}}$$
(2.83)

Ottenuta la dimensione critica del legame, è possibile calcolare il tempo medio di contatto, tramite l'equazione (2.84), in funzione della velocità di crescita e di un fattore di forma (equazione 2.85) proposto da David *et al.* (1991), a sua volta funzione del rapporto δ tra le dimensioni dei cristalli. Immaginando di suddividere le particelle in classi, definite da un range dimensionale, la variabile precedentemente descritta è data dal rapporto tra la dimensione del cristallo più grande di classe n e la dimensione del cristallo più piccolo di classe m, dove la classe n è rappresentata da particelle di dimensioni maggiori rispetto a quelle formanti la classe m.

$$t_c = \frac{D_b}{f(\delta)G} \tag{2.84}$$

$$f(\delta) = \frac{4(1+\delta-\sqrt{\delta^2-1})}{\frac{1}{3}+\delta-\sqrt{\delta^2-1}-(\delta-\sqrt{\delta^2-1})^2\left(\frac{2\delta}{3}+\frac{\sqrt{\delta^2-1}}{3}\right)}$$
(2.85)

questa formula è applicabile per particelle di forma sferica mentre, per cristalli aventi altre morfologie, essa risulta diversa ma sempre funzione del rapporto δ descritto sopra.

3 Simulazioni della fluidodinamica del sistema

All'interno di questo capitolo verrà, innanzitutto, presentata la geometria del sistema utilizzato nel caso di studio e, in seguito, verranno descritte le simulazioni di fluidodinamica computazionale (CFD) effettuate per l'analisi e la scelta del modello che esprime al meglio il campo di moto del miscelatore. Questa viene eseguita in diversi passi: in primis, sono state svolte alcune simulazioni numeriche dirette (DNS, da *Direct Numerical Simulation*) per determinare il campo di moto del fluido nel sistema studiato. Queste sono state precedute da una fase di infittimento della griglia utilizzata affinché la dimensione delle celle fosse dello stesso ordine di grandezza della microscala di Taylor, in modo tale che fosse possibile simulare anche gli eddies caratterizzanti questa microscala; in seguito, sono state svolte alcune simulazioni avvalendosi di diversi modelli, forniti dal software Ansys Fluent, i quali sono stati confrontati con i profili ottenuti dalle simulazioni DNS. Infine, è possibile determinare il modello che al meglio esprime la fluidodinamica del sistema studiato.

3.1 Geometria del sistema

Il sistema in esame consiste in un miscelatore (MIVM, multi-inlet vortex mixer) costituito da quattro tubi di ingresso, uno per la soluzione di solfati metallici, uno per la soluzione acquosa di ammoniaca e due per l'idrossido di sodio; questi si uniscono in una camera di miscelazione cilindrica, la quale conduce ad un tubo di uscita di diametro minore rispetto a quello della sezione precedente. I tubi d'ingresso presentano una diametro pari ad 1 mm ed una lunghezza di 1 cm; la camera di miscelazione è costituita da un cilindro di diametro di 4 mm ed un'altezza pari ad 1 mm; infine, il diametro del tubo d'uscita è di 2 mm mentre per la lunghezza sono stati usati due valori differenti: 1 cm per le simulazioni CFD e 4.1 cm per quelle CFD-PBE. In **Figura 3.1** è rappresentato il miscelatore utilizzato per la valutazione della fluidodinamica del sistema.



Figura 3.1 Geometria del sistema utilizzata per le simulazioni CFD. Immagine tratta dal software Ansys Fluent 2020 R1. Anche le prossimi immagini sono tratte dallo stesso software.

Per quanto concerne la griglia di calcolo utilizzata, essa ha subito varie modifiche durante le simulazioni svolte. Oltre all'infittimento precedentemente descritto, nella prima parte del lavoro si è usufruito di una griglia più blanda ed irregolare, mentre nella fase finale si è preferito utilizzare una griglia più regolare. In **Figura 3.2** è mostrato un dettaglio della griglia utilizzata per le simulazioni CFD stazionarie.



Figura 3.2 *Griglia utilizzata nelle prime simulazioni CFD. Dettaglio della camera di miscelazione e del tubo di uscita.*

3.2 Simulazioni numeriche dirette (DNS)

Il primo passo per la valutazione del modello da utilizzare per descrivere la fluidodinamica del sistema consiste nell'effettuare delle simulazioni DNS, le quali permettono di risolvere le equazioni tramite un approccio transitorio e, nel caso in cui siano condotte in modo appropriato, offrono la possibilità di conoscere esattamente il campo di moto del fluido. A discapito di un elevato costo computazionale, tramite questo tipo di simulazione si risolvono le equazioni di N-S senza l'utilizzo di alcun modello di turbolenza, evitando eventuali limitazioni delle scale spaziali e temporali. Dunque, vengono risolte tutte le scale spaziali, dalle scale dissipative più piccole fino alle macroscale. In aggiunta, effettuando una simulazione transitoria, si ottengono dei profili di velocità in funzione del tempo, in quanto le equazioni che governano il moto del fluido vengono discretizzate sia rispetto allo spazio sia rispetto al tempo. Per le simulazioni condotte si è optato per utilizzare una formulazione implicita del primo ordine, in cui la variabile φ allo step temporale n+1 è funzione del valore della variabile stessa allo step temporale precedente e del suo valore nelle celle adiacenti allo stesso step temporale. Il modello di discretizzazione è indicato nell'equazione (3.1). Il vantaggio principale di questo metodo di discretizzazione è che esso risulta sempre stabile rispetto alla dimensione dello step temporale. La funzione $F(\varphi)$ contiene tutti i termini della discretizzazione spaziale.

$$\varphi^{n+1} = \varphi^n + \Delta t \cdot F(\varphi^{n+1}) \tag{3.1}$$

Per quanto riguarda le equazioni risolte dal codice di calcolo, durante le simulazioni DNS si tengono in considerazione solamente l'equazione di continuità (equazione 3.2) e le equazioni di Navier-Stokes (N-S) relative al bilancio di quantità di moto (qdm).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u}) = S_m \tag{3.2}$$

dove il termine a destra dell'uguaglianza indica un fattore sorgente che crea o dissipa la massa del sistema considerata, come ad esempio il passaggio di fase di un componente. Nel nostro caso esso è nullo. Per quanto concerne, invece, il bilancio della quantità di moto essa viene valutato tramite la seguente equazione (3.3):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{u}) + \nabla \cdot (\rho \vec{u} \vec{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot \left(\overline{\overline{\tau}}\right) + \rho \vec{g} + \vec{F}$$
(3.3)

dove p è la pressione statica del sistema, i termini finali rappresentano rispettivamente la forza di gravità e le forze esterne (nel caso in esame nulle) e $\overline{\overline{\tau}}$ è il tensore degli sforzi viscosi. A sinistra dell'equazione si ha il termine di accumulo e il trasporto convettivo della quantità di moto dovuto alla velocità del fluido mentre, a destra, oltre ai termini sorgenti indicati precedentemente, si ha il contributo diffusivo del trasporto di qdm rappresentato dalla divergenza del tensore delle tensioni. Questo è funzione sia del gradiente di velocità sia della divergenza di tale variabile e viene valutato tramite l'equazione (3.4):

$$\bar{\bar{\tau}} = \mu \left[(\nabla \vec{u} + \nabla \vec{u}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{u} \bar{\bar{I}} \right]$$
(3.4)

dove il secondo termine all'interno della parentesi tonda è il trasposto del gradiente del vettore velocità, mentre \overline{I} è il tensore identità.

Poiché, per la simulazione transitoria DNS, è necessario risolvere tutte le scale spaziali e temporali, si è deciso di affinare la griglia presentata nel paragrafo precedente, creando delle celle più piccole in prossimità delle pareti, lasciando quelle al centro della griglia leggermente più grandi. Inoltre, si è preferito applicare questo metodo di rifinimento unicamente nella camera di miscelazione e nel tubo d'uscita, ignorando i tubi in ingresso in quanto non affetti dalla turbolenza del sistema, evitando di aumentare inutilmente il costo computazionale della simulazione. Di conseguenza, la geometria del sistema è stata divisa in quattro zone, come si può notare dalla **Figura 3.3** sottostante.



Figura 3.3 Divisione del sistema per affinare la mesh per le simulazioni DNS.

Come scritto sopra, il costo computazionale di questo tipo di simulazioni è molto elevato, quindi è importante ottimizzare le dimensioni delle celle. Per questo motivo e per valutare lo step temporale da utilizzare, sono stati calcolati il numero di Reynolds, la scala temporale e la scala spaziale della microscala di Taylor nelle quattro zone, definiti rispettivamente dalle equazioni (3.5), (3.6) e (3.7).

$$Re_{\lambda} = \left(\frac{20}{3}\right) \frac{k}{(\varepsilon \nu)^{1/2}} \tag{3.5}$$

$$\tau_{\lambda} = \left(15\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{1/2} \tag{3.6}$$

$$\lambda_g = \left(10\frac{k\nu}{\varepsilon}\right)^{1/2} \tag{3.7}$$

La microscala di Taylor è una scala dimensionale intermedia, più grande rispetto a quella di Kolmogorov, nella quale il moto degli *eddies* turbolenti sono influenzati significativamente dalla viscosità e, inoltre, questa scala dimensionale è caratterizzata dai termini inerziali di trasporto. Quindi, si è deciso di affinare la griglia in modo che le dimensioni delle celle fossero all'incirca della stessa dimensione della scala dimensionale di Taylor.

Nella **Tabella 3.1** sottostante sono presentati i valori medi dei parametri appena descritti, valutati nelle quattro zone indicate nella figura soprastante.

Tabella 3.1 Tabella contenente i valori medi del numero di Reynolds, della scala temporale d	e della
scala dimensionale della miscroscala di Taylor nelle quattro zone del miscelatore indicate	e nella
figura precedente.	

	Camera di	Camera di	Tubo d'uscita	Tubo d'uscita	
	miscelazione (EXT)	miscelazione (INT)	(EXT)	(INT)	
Rea	9.094	49.069	32.242	73.780	
$\tau_{\lambda}(s)$	0.017	0.003	0.008	0.002	
$\lambda_{g}(mm)$	0.139	0.193	0.121	0.227	

A questo punto è stata affinata la griglia, facendo sì che le celle in prossimità delle pareti avessero una dimensione media di circa 0.025 mm, mentre le celle nelle zone più interne della mesh avessero una dimensione media di circa 0.05 mm. In questo modo si è sicuri di descrivere perfettamente la fluidodinamica degli *eddies* turbolenti nella microscala di Taylor. In **Figura 3.4** è rappresentata la sezione d'uscita del MIVM, prima e dopo il processo di rifinizione precedentemente descritto. In **Figura 3.5**, invece, è mostrato il cambiamento della mesh in prossimità della camera di miscelazione.

Per quanto concerne la scelta dello step temporale, analizzando i valori medi della scala temporale di Taylor, mostrati in tabella, si è optato per un valore pari a 0.1 ms, con un numero di iterazioni per time-step uguale a 50. Si nota immediatamente che il *time-step* scelto è decisamente minore rispetto al tempo della miscroscala di Taylor. Si è deciso di operare in questo modo per avere la sicurezza di descrivere appropriatamente le microscale più piccole.



Figura 3.4 Sezione d'uscita del sistema, con particolare riferimento alla variazione della mesh prima e dopo il processo di rifinizione.



Figura 3.5 *Particolare della griglia in prossimità della camera di miscelazione. Sopra la griglia prima del processo di rifinizione, sotto la mesh rifinita.*

Le simulazioni sono state effettuate utilizzando acqua come liquido all'interno del sistema e fissando le condizioni al contorno: per le zone d'ingresso si sono mantenute le opzioni di default del codice di calcolo imponendo solamente la velocità del fluido in ingresso circa pari a 0.34 m/s, con direzione normale alla sezione d'entrata; similmente, anche per la zona di uscita si è optato per il mantenimento delle condizioni presenti di default. L'inizializzazione del sistema è stata effettuata considerando che il fluido al suo interno fosse fermo.

Il processo è stato diviso in due fasi. Inizialmente la simulazione è stata condotta al fine di raggiungere un momento in cui il moto del fluido si fosse completamente sviluppato e quindi, sapendo dai dati sperimentali che il tempo di residenza all'interno del MIVM è pari a 40 ms, la simulazione è arrivata fino a 0.5 s. Successivamente, la simulazione è proseguita in modo tale che fosse possibile calcolare i profili medi temporali dei campi di velocità all'interno del sistema, campionando i valori in un intervallo di 0.5 s.

I risultati che sono stati ottenuti presentano dei problemi molto importanti per quanto concerne una caratteristica delle simulazioni numeriche dirette, ma anche il profilo di una proprietà fisica del sistema. Infatti, per le simulazioni DNS vi è un numero molto importante da considerare che è il numero di Courant, indicato dall'equazione (3.8), dove Δx è la grandezza della cella, il quale deve essere minore di 1 e, analizzando il valore che esso assume all'interno del sistema, si è notato che le regioni in cui questa condizione non è rispettata sono molteplici. Infatti, in **Figura 3.6** sono mostrate le celle in cui il numero di Courant è maggiore di 1.



Figura 3.6 Celle che presentano un numero di Courant maggiore di 1.

Si nota immediatamente che le celle che presentano un numero di Courant maggiore di 1 sono molto numerose ed è per questo motivo che si è deciso di effettuare un'ulteriore simulazione DNS abbassando il *time-step* a 5 μ s, affinché la condizione di C < 1 sia soddisfatta in tutte le celle della griglia. Oltretutto, analizzando il campo di pressione nel condotto d'uscita del MIVM, si nota come esso sia caratterizzato da un profilo radiale che viene meno nella sezione finale a causa delle condizioni al contorno imposte, causando un profilo innaturale, come si può vedere in **Figura 3.7**.



Figura 3.7 *Profilo della pressione nel condotto d'uscita. Nella sezione finale si può notare che la caratteristica radiale di tale profilo viene a mancare.*

Il codice permette di utilizzare un'opzione correttiva per questo problema che è definita *Radial Equilibrium Pressure Distribution*, tramite la quale il codice di calcolo valuta la pressione in base alle condizioni al contorno solamente al centro della sezione e, in seguito, calcola i restanti valori seguendo una distribuzione radiale.

Per i due motivi appena descritti si è deciso di effettuare una nuova simulazione DNS utilizzando, inoltre, una mesh diversa da quella precedente, mostrata in **Figura 3.8**, nella pagina successiva. È immediato notare che la griglia risulta decisamente più omogenea rispetto a quella precedente, con celle maggiormente regolari.

Oltre alle modifiche appena descritte, sono state effettuate altre variazioni rispetto alla simulazione precedente. Le condizioni al contorno sono variate in quanto si è studiato il sistema con una portata in ingresso ad ogni tubo pari a 17.5 ml/min che equivalgono ad una velocità di circa 0.374 m/s. I valori iniziali, invece, sono rimasti gli stessi utilizzati in precedenza, in quanto si è considerato il fluido inizialmente fermo, imponendo quindi dei valori nulli di velocità nel sistema. Inoltre, utilizzando una mesh più fitta e un *time-step* 20 volte più piccolo rispetto alla precedente simulazione, il costo computazionale è aumentato notevolmente e di conseguenza si è deciso di effettuare meno iterazioni: la prima fase per raggiungere il completo sviluppo del flusso è stata condotta fino a 200ms, mentre l'intervallo temporale in cui sono stati valutati i profili medi è di 100 ms. Bisogna però considerare che, nonostante l'intervallo sia più piccolo, il numero di *time-step* è più alto rispetto al caso precedente e quindi, essendo che il codice di calcolo valuta i profili di velocità ad ogni *time-step*, i valori con cui è stata fatta la media sono decisamente maggiori rispetto alla simulazione precedente.





Figura 3.8 *Griglia utilizzata per la seconda simulazione DNS, la quale presenta una griglia più fitta e regolare.*

Invece, nella **Figura 3.9** è mostrato il profilo medio della coordinata z della velocità nel tubo d'uscito. Questo profilo verrà utilizzato, in seguito, per effettuare il confronto tra i vari modelli proposti dal codice di calcolo, in modo tale da scegliere quello che meglio approssima al fluidodinamica del sistema.





Figura 3.9 *Profilo medio della coordinata z della velocità nel tubo d'uscita ottenuto tramite la simulazione numerica diretta (DNS).*

In conclusione, il profilo medio della velocità nel tubo d'uscita risulta molto simile a quello ottenuto durante la prima simulazione DNS. Grazie a queste simulazioni, ora si è in possesso di un profilo di velocità che può essere usato come metro di paragone per la scelta del modello viscoso da utilizzare durante le simulazioni CFD-PBE. Dunque, è importante che il campo di moto presenti degli *eddies* in prossimità delle pareti che sono caratterizzati da alte velocità, come si può notare dalla presenza di *sacche* blu scuro nel profilo mostrato in figura. Inoltre, a causa della turbolenza della camera di miscelazione, deve essere presente una zona, in prossimità di quest'ultima, caratterizzata da una porzione di fluido che tende a rientrare in essa. Ovviamente, il modello non dovrà presentare *back-flow* nella sezione d'uscita del MIVM, nonostante esso sia presente nella simulazioni DNS, poiché nella realtà questo fenomeno non ha senso di esistere. Le simulazioni che verranno presentate nel paragrafo successivo, vengono condotte in quanto non è possibile utilizzare simulazioni DNS in ambito industriale, fine ultimo del modello studiato in questo lavoro, a causa dell'elevato costo computazionale. Per questo motivo vengono effettuate simulazioni stazionarie usufruendo di modelli approssimativi.

3.3 Confronto tra i vari modelli matematici per simulazioni CFD

Il passaggio successivo alle simulazioni descritte nel paragrafo precedente consiste nello svolgere simulazioni CFD utilizzando i diversi modelli forniti dal codice di calcolo. In primis, serve capire se il sistema in esame si trova in condizione di regime turbolento o laminare. Per far ciò bisogna calcolare il numero di Reynolds, la cui formulazione generale è indicata nell'equazione (3.9). Questa non è applicabile nella valutazione del numero di Reynolds all'interno della camera di miscelazione, il quale può essere calcolato tramite l'equazione (3.10) (Bensaid *et al.*, 2014):

$$\operatorname{Re} = \frac{\rho u D_t}{\mu} \tag{3.9}$$

$$\operatorname{Re}_{c} = \sum_{i=1}^{4} \frac{\rho u_{i} D_{c}}{\mu}$$
(3.10)

dove u_i è la velocità media in ogni tubo di ingresso. È immediato capire che il numero di Reynolds della camera di miscelazione è pari al numero di Reynolds nei tubi di ingresso moltiplicato per quattro volte il rapporto tra il diametro della zona di miscelazione ed il diametro dei tubi, nel caso in cui la velocità con cui il fluido entra nel sistema sia uguale per ogni ingresso. Per quanto riguarda le prime simulazioni effettuate, la portata volumetrica in ingresso in ogni tubo era pari a 16 mL/min, dalla quale si ottiene, dividendo tale valore per la sezione di ingresso, una velocità di circa 0.34 m/s. È quindi possibile valutare il numero di Reynolds per i tubi d'ingresso, per quello d'uscita e per la camera di miscelazione. In tabella sono indicate le condizioni d'ingresso al sistema del fluido e il numero di Reynolds delle tre zone descritte sopra, ricordando che il diametro dei tubi d'ingresso è pari ad 1 mm, quello della camera di miscelazione è uguale a 4 mm mentre il diametro del tubo d'uscita è pari a 2 mm.

Tabella 3.2 *Tabella indicante il numero di Reynolds dei tubi di ingresso, della camera di miscelazione e del tubo di uscita, le portate volumetriche in ingresso e uscita e le relative sezioni, la velocità nei tubi che è uguale sia in ingresso che in uscita.*

$\dot{\mathbf{V}}_{ ext{inl}}$	Vout	Ainl	Aout	u	Rei	Rec	Reout
(m ³ /s)	(m ³ /s)	(m ²)	(m ²)	(m/s)	Rei	Ret	Reout
2.6667e-07	1.0667e-06	7.8540e-07	3.1416e-06	0.3395	338	5406	676

Dai risultati ottenuti si nota come il fluido che scorre all'interno dei tubi d'ingresso e in quello d'uscita è principalmente in regime laminare, mentre il sistema, come era ipotizzabile, presenta una turbolenza abbastanza forte nella camera di miscelazione, quindi il MIVM presenta sia una zona laminare sia una turbolenta. Per questo gli approcci utilizzati sono due. Vengono effettuate dapprima delle simulazioni laminari senza l'utilizzo di nessun modello della turbolenza. In un secondo momento viene invece utilizzato un approccio del tipo *Reynolds-Averaged Navier-Stokes equation* (RANS) con particolare attenzione a due modelli per la turbolenza: il modello k- ε ed il modello k- ω SST. Di seguito verranno analizzati singolarmente, mostrando le equazioni che li descrivono ed i risultati ottenuti.

3.3.1 Simulazioni laminari stazionarie

Le prime simulazioni effettuate consistono in un approccio laminare in quanto, come detto in precedenza, il sistema esaminato presenta un regime fluidodinamico a cavallo tra quello laminare e quello turbolento e perciò si è deciso di indagare anche il campo di moto ottenibile tramite delle simulazioni che non fanno uso di alcuno modello per la turbolenza. Le equazioni risolte in queste simulazioni sono le stesse viste in precedenza a meno del termine temporale. Per completezza vengono riportate nelle equazioni (3.11) e (3.12).

$$\nabla \cdot (\rho \vec{u}) = S_m \tag{3.11}$$

$$\nabla \cdot (\rho \vec{u} \vec{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot \left(\overline{\overline{\tau}}\right) + \rho \vec{g} + \vec{F}$$
(3.12)

Le equazioni sono state risolte utilizzando per il Pressure-Velocity Coupling diversi algoritmi. In base alla scelta dell'algoritmo, le equazioni che descrivono il sistema possono essere risolte sia in modo isolato sia in modo accoppiato. Durante questa fase, le simulazioni sono state condotte utilizzando sia il metodo *SIMPLE* sia il metodo *Coupled*, ponendo a confronto i risultati ottenuti. Il primo algoritmo usufruisce di una relazione tra la velocità e le pressioni corrette per rinforzare la conservazione della massa. Immaginando che le equazioni della quantità di moto forniscano il valore di pressione p^* nella cella c_i , allora il flusso di massa per unità di superficie sarà dato dall'equazione (3.13):

$$J_f^* = \hat{J}_f^* + d_f \left(p_{c_0}^* - p_{c_1}^* \right)$$
(3.13)

dove il termine d_f è funzione del valore medio dei coefficienti dell'equazione di quantità di moto discretizzata. Nel caso in cui esso non soddisfi l'equazione di continuità, viene aggiunto una quantità J_f ' al fine di ottenere il corretto flusso di massa J_f . L'algoritmo *SIMPLE* assume che la quantità aggiunta possa essere calcolata dall'equazione (3.14), in funzione delle pressioni correte delle celle.

$$J'_{f} = d_{f} \left(p'_{c_{0}} - p'_{c_{1}} \right)$$
(3.14)

L'algoritmo utilizza la formulazione del flusso di massa corretto per ottenere un'equazione dalla quale si possa ricavare la pressione corretta delle celle (equazione 3.15), in funzione del termine sorgente indicato nell'equazione (3.16):

$$a_{P}p' = \sum_{nb} a_{nb}p'_{nb} + b \tag{3.15}$$

$$b = \sum_{f}^{N_{faces}} J_f^* A_f \tag{3.16}$$

dove a_{nb} sono dei coefficienti utilizzati per la discretizzazione delle equazioni di quantità di moto mentre A_f è l'area delle superfici delle celle. Così facendo è possibile ottenere la pressione della cella (equazione 3.17) moltiplicando la pressione corretta per il fattore di sotto-rilassamento per la pressione ed infine, tramite l'equazione (3.18), è possibile calcolare il flusso di massa per unità di superficie in funzione della pressione corretta.

$$p = p^* + \alpha_P p' \tag{3.17}$$

$$J_f = J_f^* + d_f \left(p_{c_0}' - p_{c_1}' \right) \tag{3.18}$$

Per quanto concerne il metodo *Coupled*, invece, le equazioni della quantità di moto e quella di continuità basta sulla pressione vengono risolte simultaneamente, a differenza dell'algoritmo precedente, velocizzando il processo di simulazione del sistema. L'accoppiamento implicito della velocità e della pressione è raggiunto attraverso una discretizzazione implicita del gradiente di pressione nelle equazioni della quantità di moto. Il gradiente di pressione per il componente k si ricava dall'equazione (3.19):

$$\sum_{f} p_f A_k = -\sum_{j} a^{u_k p} p_j \tag{3.19}$$

dove a^{ukp} sono i coefficienti dello schema di interpolazione della pressione, i quali costituiscono l'effetto della cella *i* sulla cella *j* e gli apici indicano quale variabile (pressione o velocità) è presa in considerazione. Successivamente, tramite l'equazione (3.20), si può ricavare l'equazione della quantità di moto discretizzata del componente u_k .

$$\sum_{j} a_{ij}^{u_k u_k} u_{kj} + \sum_{j} a_{ij}^{u_k p} p_j = b_i^{u_k}$$
(3.20)

Sostituendo l'espressione del flusso di massa per unità di superficie all'interno dell'equazione di continuità si ottiene l'equazione (3.21):

$$\sum_{k} \sum_{j} a_{ij}^{pu_k} u_{kj} + \sum_{j} a_{ij}^{pp} p_j = b_i^p$$
(3.21)

ed infine, ponendo a sistema le due formule precedenti, l'equazione risultante può essere riscritta nella forma mostrata dall'equazione (3.22):

$$\sum_{j} [A]_{ij} \vec{X}_{j} = \vec{B}_{i} \tag{3.22}$$

dove la matrice A indica l'influenza della cella i sulla cella j, il vettore X è il vettore delle incognite (pressione e le tre componenti di velocità) e, infine, il vettore B contiene i residui delle quattro variabili.

I risultati delle simulazioni sono stati valutati considerando, in primis, i profili di velocità all'interno del tubo d'uscita del MIVM e, in secondo luogo, anche i profili della velocità radiale e tangenziale all'interno della camera di miscelazione. L'asse del tubo d'uscita coincide con l'asse z del sistema di riferimento cartesiano, perciò si è valutata principalmente la coordinata z della velocità del fluido. Si noti che valori negativi di tale variabile indicano che il fluido sta effettivamente uscendo dal miscelatore. In **Figura 3.10** sono mostrati i contour plot della coordinata z della velocità, ottenuti dal software Ansys Fluent.



Figura 3.10 Contour plot della coordinata z della velocità del fluido nel tubo di uscita del miscelatore. Sopra il profilo ottenuto con l'utilizzo del metodo Coupled, sotto quello ricavato applicando l'algoritmo SIMPLE.

Dai profili di velocità si nota immediatamente che l'algoritmo utilizzato per il Pressure-Velocity Coupling ha una forte influenza sulla simulazione. Applicando il metodo *SIMPLE* si ottiene un profilo abbastanza simmetrico rispetto all'asse del tubo, il quale presenta dei piccoli vortici in prossimità della parete, le zone blu scuro, caratterizzati da una velocità del fluido molto alta, i quali sono dovuti alla forte turbolenza della camera di miscelazione. Tuttavia, si nota una "colonna" di fluido diretta verso la zona di miscelazione, la parte giallo/arancione, al centro del tubo, la quale causa un back-flow abbastanza importante nella sezione d'uscita del condotto. Il profilo risulta molto simile a quello ottenuto tramite la simulazione DNS. Per quanto riguarda il contour plot ottenuto utilizzando l'algoritmo *Coupled*, non si nota alcun back-flow nell'uscita del miscelatore, tuttavia sembrerebbe che il profilo di velocità non sia completamente sviluppato nonostante la convergenza della simulazione. È importante aggiungere che i residuals dell'equazione di continuità e dell'equazioni di bilancio delle quantità di moto sono abbastanza alti (dell'ordine di 10^{-3}). Il bilancio di materia tra ingresso e uscita è mantenuto.

In **Figura 3.11** sono presentati i profili radiali e tangenziali della velocità nella camera di miscelazione.



Figura 3.11 I grafici mostrano i profili di velocità radiali e tangenziali nella camera di miscelazione, valutati a diverse altezze. A sinistra vi sono i profili radiali, mentre a destra quelli tangenziali ottenuti, dall'alto verso il basso, a $\frac{1}{4}$, a $\frac{1}{2}$ e a $\frac{3}{4}$ dell'altezza della camera di miscelazione. La linea blu fa riferimento al metodo Coupled, mentre quella rossa all'algoritmo SIMPLE.

I profili dell'immagine soprastante sono stati valutati a diverse altezze: considerando l'inizio della zona di mixing coincidente con il punto in cui essa si connette al condotto d'uscita, i profili di velocità sono stati analizzati a ¼, a ½ e a ¾ dell'altezza totale della camera di miscelazione. I valori di tali velocità sono stati valutati lungo il diametro del cilindro costituente la sezione di miscelazione del MIVM.

I profili risultano molto simili tra di loro tranne per alcune eccezioni. Si nota come i profili ottenuti con l'algoritmo *SIMPLE* siano nettamente più simmetrici rispetto a quelli calcolati con il modello *Coupled*. In Bensaid *et al.* (2014), gli autori hanno studiato un sistema molto simile, valutando anch'essi i profili di velocità radiale e tangenziale nella camera di miscelazione. In conclusione, è possibile effettuare un confronto, osservando che i risultati ottenuti sono in accordo con quelli presentati dagli autori

3.3.2 Modello k- ε

Nel caso in cui il sistema presenti una forte turbolenza l'equazione di continuità e quelle del bilancio di quantità di moto non sono sufficienti a descrivere il comportamento del fluido. Nel caso in cui il sistema si trovi in regime turbolento, il fluido al suo interno è caratterizzato da fluttuazioni della velocità, le quali stabiliscono un termine aggiuntivo che è la viscosità turbolenta. Per valutare questo termine è quindi necessario formulare dei bilanci che descrivano altre proprietà turbolente, come ad esempio l'energia cinetica turbolenta k, la quale è definita dall'equazione (3.23):

$$k = \frac{1}{2} \langle u'_i \cdot u'_i \rangle \tag{3.23}$$

dove u_i ' è la velocità fluttuante del sistema lungo la coordinata *i*.

Il codice di calcolo, per valutare tale proprietà del sistema, risolve l'equazione (3.24):

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \varepsilon - Y_M + S_k$$
(3.24)

dove μ_t è la viscosità turbolenta, definita dall'equazione (3.25) dove C_{μ} è una costante, σ_k è il numero di Prandtl per l'energia cinetica turbolenta, G_k è il termine che indica la generazione di turbolenza nel sistema dovuto al gradiente della velocità media, G_b è il termine relativo alla forza di galleggiamento, ε è la dissipazione di energia cinetica, Y_M è il contributo alla velocità di dissipazione da parte della dilatazione fluttuante e S_k è in generale il termine sorgente. La viscosità turbolenta viene solitamente definita come segue:

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \tag{3.25}$$

In generale, il termine di produzione dell'energia cinetica turbolenta G_k è definito dall'equazione (3.26), dove il termine che moltiplica il gradiente della velocità media è il tensore degli stress di Reynolds, il quale, in regime turbolento, può essere valutato tramite l'equazione (3.27), la quale, se è sostituita nella formula precedente, ci dà informazioni sulla relazione tra la viscosità turbolenta e la generazione di energia cinetica (equazione 3.28)

$$G_k = -\rho \langle u'_i \cdot u'_j \rangle \frac{\partial \langle U_i \rangle}{\partial x_j}$$
(3.26)

$$\langle u_i' \cdot u_j' \rangle \cong -\frac{\mu_t}{\rho} \frac{\partial \langle U_i \rangle}{\partial x_j} \tag{3.27}$$

$$G_k = \mu_t \frac{\partial \langle U_i \rangle}{\partial x_j} \frac{\partial \langle U_i \rangle}{\partial x_j}$$
(3.28)

Per risolvere il bilancio di energia cinetica turbolenta, questo deve essere accoppiato ad un'altra equazione che descriva il bilancio di un'altra variabile turbolenta, la quale dipende dal modello scelto. Nel caso specifico del modello $k-\varepsilon$ tale variabile è la dissipazione dell'energia cinetica turbolenta, la quale è definita dall'equazione (3.29), mentre il bilancio risolto dal modello $k-\varepsilon$ è mostrato nell'equazione (3.30):

$$\varepsilon = 2\nu \langle s_{ij} \cdot s_{ij} \rangle - \nu \frac{\partial^2 \langle u'_i \cdot u'_j \rangle}{\partial x_i \partial x_j}$$
(3.29)

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \varepsilon u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_{\varepsilon}} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} (G_k + C_{3\varepsilon} G_b) - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} + S_{\varepsilon}$$
(3.30)

dove σ_{ε} è il numero di Prandtl per la dissipazione dell'energia cinetica, $C_{i\varepsilon}$ sono delle costanti del modello e S_{ε} è il termine sorgente. Inoltre, il primo termine dell'equazione (3.29) indica il tensore relativo alla velocità di deformazione dovuto alle fluttuazioni ed è espresso dall'equazione (3.31).

$$s_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u'_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u'_j}{\partial x_i} \right)$$
(3.31)

Confrontando i termini di produzione dell'energia cinetica ed il termine di dissipazione, si nota che la turbolenza viene creata a livello macroscopico a causa dei gradienti della velocità media, mentre viene dissipata a livello microscopico a causa dei gradienti dei termini fluttuanti della velocità ed è per tale motivo che la turbolenza viene definita come un fenomeno multiscala.

Le simulazioni sono state condotte in modo simile a quelle effettuate con il modello laminare, sia per quanto riguarda le condizioni al contorno che per i valori di inizializzazione della simulazione. Usufruendo del modello k- ε è stato necessario imporre, come condizioni al contorno, il valore di alcune variabili per definire la turbolenza del sistema. Si è optato per stabilire il diametro idraulico dei tubi, pari al diametro stesso, e l'intensità di turbolenza, definita dall'equazione seguente (3.32):

$$I = \frac{\langle u_i^{\prime 2} \rangle}{\langle \vec{u} \rangle^2} \tag{3.32}$$

Si è scelto di condurre più simulazioni variando il valore di tale variabile: in un caso sono stati utilizzati dei valori bassi, pari a 0.5%, in concordanza con il numero di Reynolds nei condotti d'ingresso e d'uscita che indica una bassa turbolenza; in un secondo caso si è optato per dei valori alti, dell'ordine del 7%. Dai risultati ottenuti, si evince che il valore utilizzato per definire l'intensità di turbolenza non influisce sui profili di velocità finali, ma solamente sulla velocità di convergenza del sistema e sul valore dei residui, i quali risultano più bassi quando l'intensità di turbolenza inserita nelle condizioni al contorno è più alta. Per quanto riguarda le costanti presenti nelle equazioni (3.24) e (3.30), sono stati mantenuti i valori di default consigliati dal codice di calcolo. Anche per il modello $k-\varepsilon$ si è deciso di confrontare i profili ottenuti tramite l'utilizzo dell'algoritmo *Coupled* e l'algoritmo *SIMPLE*. In **Figura 3.12** è mostrato il profilo della coordinata z della velocità nel tubo di uscita. In questo caso si mostra un solo profilo poiché i risultati ottenuti nelle simulazioni condotte con i due algoritmi sono coincidenti.



Figura 3.12 Contour plot della coordinata z della velocità nel tubo di uscita, conducendo la simulazione tramite il modello di turbolenza k- ε .

Si nota immediatamente che il profilo di velocità non presenta back-flow nella sezione d'uscita del miscelatore e, inoltre, non è presente nessuna zona, nella parte iniziale del tubo d'uscita, in cui il fluido torni nella camera di miscelazione, a differenza delle simulazioni laminari e di quelle DNS. Inoltre, osservando la colorazione omogenea del profilo di velocità, si può ipotizzare che il fluido scorra con un moto di flusso a pistone, condizione che non risulta essere molto realistica. Questo potrebbe essere dovuto dal fatto che il modello k- ε risulta applicabile principalmente per moti in completo regime laminare mentre il miscelatore studiato presenta zone in moto laminare, come evidenziato dai numeri di Reynolds precedentemente calcolati. Anche per quanto concerne i profili della velocità radiale e di quella tangenziale, tra i due algoritmi non vi è alcuna differenza poiché si ottengono dei valori perfettamente combacianti. In Figura 3.13 sono presentati i profili delle velocità, ponendo nello stesso grafico i valori valutati a diverse altezze della camera di miscelazione. I risultati sono analoghi a quelli ricavati con il modello laminare, con piccole differenze riguardanti i valori massimi e il valore assoluto delle velocità. Solamente per la velocità radiale calcolata a ³/₄ dell'altezza della camera di miscelazione si ha una grossa differenza poiché, per quest'ultimo modello, non si ha il massimo locale, il quale si trova circa a metà tra il centro e la parete della zona di mixing, a differenza del modello laminare.



Figura 3.13 Profili di velocità radiale e tangenziale, ottenuti tramite il modello k- ε . I profili blu sono valutati a ¹/₄ dell'altezza della camera di miscelazione, quelli rossi a ¹/₂ dell'altezza e quelli verdi a ³/₄.

3.3.2.1 Funzione Enhanced Wall Treatment (EWT)

È facile individuare i vantaggi e gli svantaggi del modello *k*- ε e, di conseguenza, è immediato proporre modifiche e funzioni aggiuntive che migliorino la descrizione delle proprietà del sistema. Una di queste è la funzione EWT, la quale permette di perfezionare la modellazione del moto del fluido in vicinanza delle pareti. Essa consiste nella combinazione tra un modello a due strati e le cosiddette funzioni migliorate alle pareti, permettendo di ottenere una descrizione accurata di ciò che accade in vicinanza delle pareti senza l'utilizzo di una mesh abbastanza fitta da descrivere il substrato viscoso caratterizzato da regime laminare. Quindi il modello EWT risulta applicabile sia nel caso in cui le celle aderenti alle pareti abbiano una dimensione tale che il primo nodo della mesh risulti posto a $y^+\approx I$, dove quest'ultima variabile è definita dall'equazione (3.33), sia quando le griglia del sistema sia tale che il primo nodo si trovi nella regione completamente turbolenta. Si consideri che *y* è una coordinata spaziale che indica la distanza dalla parete, mentre σ_w è lo sforzo totale alla parete e la radice quadrata del rapporto tra quest'ultimo e la densità del fluido è la velocità caratteristica del sistema.

$$y^{+} = \frac{y}{\nu} \sqrt{\frac{\sigma_{w}}{\rho}}$$
(3.33)

In aggiunta, anche nel caso in cui le dimensioni delle celle siano intermedie tra i due casi, il modello EWT è in grado di descrivere con sufficiente precisione il campo di moto del fluido. Grazie a queste funzioni è possibile utilizzare una mesh non eccessivamente rifinita, tenendo basso il costo computazionale, senza rinunciare a descrivere accuratamente il moto del fluido vicino alle pareti del sistema.

La funzione EWT valuta la velocità adimensionata u^+ , definita dal rapporto tra la velocità media di Reynolds e la velocità caratteristica, combinando la legge lineare, la quale descrive la regione laminare, e la legge logaritmica che descrive il regime turbolento. Nell'equazione (3.34) è mostrata tale formulazione, dove Γ è la funzione di blending, fornita dall'equazione (3.35).

$$u^{+} = e^{\Gamma} u^{+}_{lam} + e^{1/\Gamma} u^{+}_{turb}$$
(3.34)

$$\Gamma = -\frac{0.01(y^+)^4}{1*5y^+} \tag{3.35}$$

È possibile descrivere la velocità adimensionata turbolenta in funzione di alcuni parametri che tengono in considerazione l'effetto del gradiente di pressione e gli effetti termici sul moto del fluido, mentre la velocità adimensionata laminare è descritta unicamente in funzione del gradiente di pressione, trascurando gli effetti termici.

Le simulazioni, applicando la funzione EWT, sono state condotte esattamente come quelle in cui si è utilizzato il modello standard, mantenendo i parametri di default consigliati dal codice di calcolo. In **Figura 3.14** è mostrato il profilo della coordinata z della velocità nel tubo d'uscita del MIVM.

Anche in questo caso, i profili ottenuti utilizzando l'algoritmo *Coupled* e l'algoritmo *SIMPLE* sono coincidenti. Rispetto al modello standard si nota l'assenza del flusso a pistone, con dei piccoli vortici in prossimità della parete, caratterizzati da alte velocità e causati dalla turbolenza della camera di miscelazione. Tuttavia, similmente al modello standard, anche in questo caso non è presente nessuna zona, in prossimità della camera di miscelazione, in cui il fluido tenda a tornare in essa. Inoltre, è presente un'anomalia nella

sezione d'uscita, caratterizzata da un moto ad "imbuto" in cui il fluido rallenta al centro del condotto e presenta alte velocità alle pareti.



Figura 3.14 *Profilo della coordinata z della velocità nel condotto d'uscita, ottenuto applicando la funzione EWT al modello k-* ε .

Similmente, anche i profili di velocità radiale e tangenziale nella camera di miscelazione non variano in base all'algoritmo utilizzato per il Pressure-Velocity Coupling. In **Figura 3.15** sono mostrati i risultati ottenuti.



Figura 3.15 Profili di velocità radiale e tangenziale, ottenuti tramite il modello k- ε utilizzando la funzione di Enhanced Wall Treatment. I profili blu sono valutati a ¼ dell'altezza della camera di miscelazione, quelli rossi a ½ dell'altezza e quelli verdi a ¾.

I profili risultano essere leggermente diversi rispetto al modello standard, soprattutto quelli radiali valutati a $\frac{1}{2}$ e a $\frac{3}{4}$ dell'altezza. Quello valutato a metà della camera di miscelazione risulta essere più simile a quello ottenuto con il modello laminare, mentre il profilo a $\frac{3}{4}$ sembrerebbe essere una combinazione dei due modelli, *k*- ε standard e laminare, con un piccolo massimo locale in una zona più centrale rispetto a quello ottenuto nella

simulazione laminare. In generale i profili delle velocità radiali e tangenziali, ottenuti con i diversi modelli, risultano essere abbastanza in accordo tra di loro.

3.3.2.2 Ulteriori versioni del modello k-e

Come detto in precedenza, è facile valutare i vantaggi e gli svantaggi del modello k- ε e quindi apportare modifiche per migliorarne l'efficienza. Di seguito si andranno ad analizzare brevemente altre versioni del modello k- ε che sono state prese in esame.

Uno di questi è il modello RNG k- ε il quale si basa su una tecnica statistica definita teoria del gruppo di rinormalizzazione. Risulta molto simile al modello *standard* ma presenta alcune modifiche:

- Nel bilancio di dissipazione dell'energia cinetica vi è un termine aggiuntivo che aumenta la precisione per flussi molto rapidi;
- Al posto della somma della viscosità molecolare e di quella turbolenta utilizza la viscosità effettiva moltiplicata per l'inverso del numero di Prandtl per $k \in \varepsilon$;
- Il numero di Prandtl non è considerato costante, a differenza del modello *standard*, ma è implementata una formula analitica;
- È considerato l'effetto di *swirl* sulla turbolenza del sistema;
- È applicabile anche per flussi che non presentano un numero di Reynolds troppo elevato.

Le simulazioni con il modello *RNG k-ɛ* sono state condotte esattamente come le precedenti, optando per il mantenimento dei valori di default per le costanti presenti. Il modello è stato studiato anche utilizzando la funzione EWT. I risultati ottenuti non variano in base all'algoritmo scelto per il Pressure-Velocity Coupling e, inoltre, si ottengono gli stessi profili del modello *standard* per la coordinata z della velocità nella camera di miscelazione, si nota che utilizzando la funzione EWT si ottengono gli stessi risultati tra il modello *standard* ed il modello *RNG*. Nel caso in cui la funzione precedente sia disattivata, si ottengono profili simili ma leggermente diversi in valore assoluto, soprattutto per la componente radiale. Questo può essere dovuto al fatto che il modello *RNG* tiene in considerazione l'effetto che lo *swirl* ha sulla turbolenza del sistema.

Un altro modello preso in considerazione è quello *Realizable k-* ε , il quale soddisfa alcuni vincoli matematici relativi agli stress di Reynolds, a differenza dei due modelli precedentemente descritti. Il modello risulta essere migliore rispetto a quello *standard* ma, essendo relativamente nuovo, è ancora in fase di studio. Le principali differenze sono due:

- Una formulazione alternativa per la viscosità turbolenta;
- Un'equazione di bilancio della dissipazione dell'energia derivata direttamente dall'equazione di trasporto della fluttuazione di vorticità quadratica media.

Il modello risulta vantaggioso, anche in questo caso, in presenza di componenti rotazionali. La differenza nella valutazione della viscosità turbolenta è dovuta al fatto che il parametro C_{μ} nell'equazione (3.18) non è più costante ma viene calcolato in funzione di alcune variabili, come le fluttuazioni di vorticità o la velocità media di rotazione. Anche in questa situazione le simulazioni sono state condotte esattamente come nei casi precedenti. Per quanto riguarda il profilo della coordinata z della velocità nel tubo d'uscita, esso risulta molto simile ai due modelli precedenti ma non presenta una perfetta simmetria rispetto all'asse del condotto. Relativamente ai profili di velocità radiali e tangenziali nella camera

di miscelazione, le conclusioni che possono essere tratte sono le stesse del modello RNG k- ε . Utilizzando la funzione EWT i profili risultano perfettamente coincidenti con quelli del modello *standard* e del modello *RNG*.

In ultima analisi, si è deciso di valutare i modelli precedenti utilizzando la Scalable Wall Functions per la trattazione del campo di moto in prossimità delle pareti, forzando l'utilizzo della legge logaritmica in congiunzione con il classico approccio. Questa funzione presenta ottimi miglioramenti per mesh con una dimensione caratteristica minore di 11, mentre è uguale alle funzioni standard in caso contrario. I risultati ottenuti non sembrano essere applicabili alla fluidodinamica del sistema. I profili di velocità nella camera di miscelazione sono molto diversi rispetto a quelli ottenuti con i modelli precedenti e non presentano simmetria rispetto al centro di tale zona. Invece, il profilo di velocità nella zona di miscelazione è caratterizzato da un fluido che si muove uniformemente con velocità maggiori in prossimità della parete, non descrivendo tuttavia i vortici causati dalla zona di miscelazione. Inoltre, passando dal modello standard a quello RNG e, infine, a quello Realizable si ha la progressiva formazione di una "colonna" di fluido al centro del tubo d'uscita diretta verso la camera di miscelazione. In aggiunta, i profili non sembrano essere stabili, similmente a quelli ottenuti con il modello laminare utilizzando l'algoritmo Coupled, come se non si fosse raggiunto lo stato stazionario. Inoltre, i residuals delle simulazioni sono relativamente alti, dell'ordine di 10⁻³.

In funzione dei risultati ottenuti, si è deciso di tenere in considerazione, per il confronto con i profili ottenuti tramite la simulazione DNS, solamente il modello k- ε standard con l'applicazione della funzione di Enhanced Wall Treatment, in quanto, seppur diverso, è quello che risulta più simile al profilo ottenuto con la simulazione DNS.

3.3.3 Modello k- ω

Per la valutazione della fluidodinamica del sistema in esame, si è deciso di prendere in considerazione anche il modello k- ω SST, il quale si basa sulla risoluzione delle equazioni di trasporto dell'energia cinetica turbolenta k e della velocità specifica di dissipazione di quest'ultima ω , la quale non è altro che il rapporto tra ε e k. Tale modello tiene in considerazione gli effetti causati da un numero di Reynolds basso, la compressibilità del fluido e la diffusione del flusso di taglio. Il modello standard risulta molto sensibile alle condizioni di flusso libero, quindi sono stati sviluppati altri modelli per non incappare in questo problema. Il modello SST risulta essere il più completo poiché presenta tutte le modifiche effettuate dal modello Baseline (BSL) e, in aggiunta, tiene conto del trasporto dello sforzo di taglio nella definizione della viscosità turbolenta. Le modifiche apportate tramite il modello Baseline sono state ottenute combinando l'accuratezza del modello k-a nelle regioni prossime alle pareti e l'indipendenza del modello k- ε per quanto concerne le condizioni di flusso libero. La congiunzione di questi due modelli è possibile trasformando l'equazione di bilancio di ε in funzione di ω e sommandola al bilancio di ω , moltiplicando il risultato per un'opportuna funzione di fusione. L'equazione di bilancio dell'energia cinetica turbolenta è molto simile a quella del modello k- ε a meno di alcune correzioni, mostrate nell'equazione (3.36), mentre il bilancio della velocità specifica di dissipazione è indicato nell'equazione (3.37):

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_k \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) + G_k + G_b - Y_k + S_k$$
(3.36)

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho\omega u_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\Gamma_\omega \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right) + G_\omega + G_{\omega b} - Y_\omega + S_\omega + D_\omega$$
(3.37)

dove G_i rappresenta la generazione di $k \circ \omega$, Γ_i è la diffusività effettiva dell'energia cinetica o della velocità specifica di dissipazione, Y_i è la dissipazione delle due variabili dovuta alla turbolenza del sistema, G_b indica i termini di generazione dovuta alla forza di galleggiamento, S_i è il termine sorgente di $k \circ \omega e D_\omega$ rappresenta il termine relativo alla *cross-diffusion*. La diffusività effettiva del sistema è data dalla viscosità molecolare sommata al rapporto tra la viscosità turbolenta e il numero di Prandtl di $k \circ \omega$. Come scritto in precedenza, il modello *SST* tiene in considerazione il traporto dello stress di taglio nel calcolare la viscosità turbolenta, indicata nell'equazione (3.38), dove α^* dipende dal numero di Reynolds e nel caso in cui non sia attivata l'opzione *low-Re correction* è pari a 1, F_2 è una funzione di fusione che dipende da alcune proprietà del sistema come l'energia cinetica, la velocità di dissipazione specifica e la densità del fluido.

$$\mu_t = \frac{\rho k}{\omega} \frac{1}{\max\left[\frac{1}{\alpha^*, \alpha_1 \omega}\right]}$$
(3.38)

A differenza del modello *standard*, quello *SST* non considera costanti i numeri di Prandtl di k e di ω , i quali vengono calcolati tramite le equazioni (3.39) e (3.40):

$$\sigma_k = \frac{1}{F_1/\sigma_{k,1} + (1-F_1)/\sigma_{k,2}}$$
(3.39)

$$\sigma_{\omega} = \frac{1}{F_1/\sigma_{\omega,1} + {}^{(1-F_1)}/\sigma_{\omega,2}}$$
(3.40)

funzione di alcune costanti e di F_1 che è un parametro di fusione, a sua volta funzione di alcune proprietà del sistema come per la funzione F_2 , descritta in antecedenza, e della parte positiva del termine di *cross-diffusion*, il quale è calcolato tramite l'equazione (3.41).

$$D_{\omega} = 2(1 - F_1)\rho \frac{1}{\omega \sigma_{\omega,2}} \frac{\partial k}{\partial x_j} \frac{\partial \omega}{\partial x_j}$$
(3.41)

Analogamente alle simulazioni effettuate per studiare i modelli precedenti, gli studi per il modello k- ω SST sono stati condotti utilizzando le stesse condizioni al contorno ed il sistema è stato inizializzato con gli stessi valori precedentemente definiti. Anche per questo modello è stato necessario definire l'intensità di turbolenza nelle sezioni di ingresso e uscita. Sono stati presi in considerazione due casi come per il modello k- ε , notando che non vi è alcuna differenza nei risultati ottenuti. In questo caso, la scelta dell'algoritmo per il Pressure-Velocity Coupling influisce sui risultati, come si può notare dalla **Figura 3.16** che mostra il profilo della coordinata z della velocità nel tubo d'uscita.

Come si può notare, i profili ottenuti risultano essere molto simili a quelli ricavati dal modello *laminare*, ottenendo anche valori di velocità praticamente uguali, da come si può vedere dalla legenda presente a sinistra del contour plot. Anche in questo caso, come per il modello *laminare*, i risultati ottenuti con l'algoritmo SIMPLE sembrano essere più attendibili, in quanto sono presenti gli *eddies* in prossimità delle pareti, caratterizzati da alte velocità (sacche di colore blu nel contour plot). Possiamo, inoltre, notare una forte simmetria rispetto all'asse del condotto d'uscita ed è presente anche una porzione di fluido, all'inizio del tubo, che tende a tornare verso la camera di miscelazione. Tuttavia, come si nota analizzando la regione prossima all'uscita del MIVM, è rilevabile un leggero backflow in concomitanza con la sezione finale del tubo. Invece, il profilo ottenuto utilizzando l'algoritmo *Coupled* risulta frastagliato, esattamente come nel modello *laminare*, come se non avesse raggiunto lo stato stazionario, nonostante la convergenza della simulazione



Figura 3.16 *Profili della coordinata z della velocità nel tubo d'uscita ottenuti con il modello k-ω* SST. Sopra i risultati ottenuti utilizzando l'algoritmo Coupled, sotto quelli ricavati con l'algoritmo SIMPLE.

Invece, nella **Figura 3.17** mostrata nella pagina successiva, sono presentati i profili radiali e tangenziali della velocità nella camera di miscelazione.

Si nota, anche in questo caso che i profili sono molto simili a quelli ottenuti tramite le simulazioni con il modello *laminare*, quasi coincidenti per quanto concerne i profili tangenziali. I profili radiali differiscono dal fatto che, in valore assoluto, quelli ottenuti con il modello k- ω sono leggermente più bassi. Unica differenza, è il profilo della velocità radiale valutato a ³/₄ dell'altezza, il quale si distacca dai risultati ottenuti nel modello *laminare*. Anche in questo caso, come per il profilo nel tubo d'uscita, i risultati ottenuti tramite l'algoritmo *Coupled* non presentano simmetria rispetto al centro della camera di miscelazione.



Figura 3.17 Profili radiali e tangenziali, rispettivamente a sinistra e a destra, della velocità nella camera di miscelazione. In rosso i risultati ottenuti con l'algoritmo SIMPLE, mentre in blu quelli con l'algoritmo Coupled. Dall'alto verso il basso i profili ottenuti a ¹/₄, a ¹/₂ e a ³/₄ dell'altezza della mixing zone.

Come scritto ad inizio paragrafo, il modello k- ω ha la possibilità ed il vantaggio di descrivere accuratamente il moto del fluido anche nel caso in cui non ci si trovi in presenza di un regime completamente turbolento caratterizzato da alti valori del numero di Reynolds. Infatti, attivando l'opzione *low-Re correction*, è possibile valutare il parametro α^* tramite una formula analitica e non considerandolo costante, come in precedenza. Questo parametro è molto importante in quanto influisce non solo sulla viscosità turbolenta, come visto nell'equazione (3.38), ma anche sui termini di produzione di $k \in \omega$. La formula proposta dal codice di calcolo è indicata nell'equazione (3.42), dove Re_t è il numero di Reynolds turbolento calcolato tramite l'equazione (3.43), mentre gli altri parametri presenti sono delle costanti del modello.

$$\alpha^* = \alpha^*_{\infty} \left(\frac{\alpha^*_0 + Re_t/Re_k}{1 + Re_t/Re_k} \right) \tag{3.42}$$

$$Re_t = \frac{\rho k}{\mu \omega} \tag{3.43}$$

Con l'utilizzo di questa correzione sono state effettuate altre simulazioni per valutare la fluidodinamica del sistema. In questo caso, si è notato che i profili ottenuti non sono influenzati dall'algoritmo utilizzato per il Pressure-Velocity Coupling. In **Figura 3.18** è mostrato il profilo della coordinata z della velocità nel condotto d'uscita.



Figura 3.18 *Profilo della coordinata z della velocità nel tubo d'uscita ottenuto tramite l'utilizzo del modello k-\omega SST con l'opzione di low-Re correction.*

Il profilo risulta simmetrico rispetto all'asse del tubo d'uscita, presenta degli *eddies* ad alta velocità in prossimità delle pareti, similmente ai risultati ottenuti con il modello precedente, con l'aggiunta che non è presente alcun back-flow nella sezione d'uscita. Tra i vari modelli analizzati, questo risulta essere quello migliore come approssimazione del profilo ottenuto dalle simulazioni DNS.

In **Figura 3.19** sono mostrati i profili radiali e tangenziali della velocità nella camera di miscelazione. Anche in questo caso, l'algoritmo utilizzato non influisce sui risultati ottenuti e, analogamente al profilo nel tubo d'uscita, i valori ricavati dalle simulazioni sono molto simili a quelli ottenuti con il modello k- ω SST senza l'opzione di *low-Re correction*, leggermente più bassi in valore assoluto.



Figura 3.19 Profili di velocità radiale e tangenziale, ottenuti tramite il modello k- ω SST utilizzando attivando l'opzione low-Re correction. I profili blu sono valutati a ¼ dell'altezza della camera di miscelazione, quelli rossi a ½ dell'altezza e quelli verdi a ¾.

In virtù del risultati ottenuti, si è deciso di considerare solamente il modello con l'opzione *low-Re correction* attiva. Tale modello presenta tutte le caratteristiche ricercate, in quanto approssima abbastanza accuratamente i risultati ottenuti tramite le simulazioni DNS effettuate inizialmente. Inoltre, a differenza di quest'ultime, non si riscontra alcun *back-flow* nella sezione d'uscita del MIVM, a differenza delle simulazioni laminari che, seppur essendo quasi coincidenti con i risultati delle simulazioni DNS, mostrano una *colonna* di fluido diretto verso la camera di miscelazione dalla sezione d'uscita. Il modello *k-e EWT* è stato scartato a causa dello strano profilo che si ottiene in prossimità dell'uscita del miscelatore. Quindi, concludendo il capitolo relativo alle simulazioni di fluidodinamica computazionale, il modello *k-w SST* con l'opzione *low-Re correction* attiva è stato designato per risolvere il campo di moto del sistema, fornendo la base per effettuare le simulazioni CFD-PBE che verranno mostrate nel successivo capitolo. Inoltre, all'inizio di quest'ultimo, verranno mostrati i profili di velocità ottenuti con la geometria finale del sistema applicando tutte le modifiche che sono state descritte nel presente capitolo.

4 Simulazioni della precipitazione di idrossidi di Ni, Mn e Co

A seguito delle simulazioni fluidodinamiche, descritte nel capitolo precedente, per la valutazione del modello che meglio esprime il campo di moto del fluido all'interno del sistema, il lavoro si concentrerà sulle simulazioni CFD-PBE per la valutazione del processo di co-precipitazione di idrossidi di nichel, manganese e cobalto. Risolvendo le equazioni caratterizzanti il modello presentato nel **paragrafo 2.4**, è possibile valutare i profili nel tubo d'uscita ed i valori medi nella sezione finale di alcune variabili fondamentali, come le concentrazioni dei diversi composti chimici, dei momenti, del SMD, dei pesi e delle ascisse del modello.

In primis, verrà mostrata la simulazione CFD con la geometria finale del sistema e le modifiche apportate. Successivamente si fornirà in breve un quadro generale su come il codice di calcolo risolve le equazioni del modello. Infine, verranno presentati i risultati ottenuti tramite le varie simulazioni CFD-PBE effettuate, le quali si differenziano l'una dall'altra sia per le concentrazioni in ingresso dei reagenti sia per alcune variazioni del modello applicate e che verranno descritte maggiormente nel dettaglio nei singoli paragrafi.

4.1 Simulazione CFD della geometria finale

Come anticipato all'inizio del capitolo precedente, la geometria utilizzata per le simulazioni CFD-PBE è uguale a quella mostrata in Figura 3.1, con la differenza che il tubo d'uscita possiede una lunghezza pari a 4.1 cm. Oltre alle modifiche descritte all'interno del capitolo 3, è stata apporta una variazione anche per quanto riguarda l'intensità di turbolenza da indicare nelle condizioni al contorno, la quale è stata abbassata all'1 %, sia in ingresso che in uscita. Inoltre, nelle simulazioni precedenti non si seguiva una procedura ben precisa, ma il calcolo veniva effettuato inizialmente con un modello di discretizzazione First Order Upwind e, successivamente, con un modello del secondo ordine fino a convergenza. In questa situazione, la procedura seguita è ben precisa, differisce dalla precedente e consiste nei seguenti passi: in primis, si è utilizzato un metodo di discretizzazione del primo ordine upwind, impostando, come fattore di rilassamento per la pressione, la velocità, l'energia cinetica turbolenta, la velocità di dissipazione e la viscosità turbolenta pari a 0.3 ed è stata avviata la simulazione; in seguito, dopo che i residuals hanno iniziato a stabilizzarsi è stato aumentato il fattore di rilassamento a 0.5; dopo aver eseguito un numero sufficiente di iterazioni, sono stati modificati nuovamente i valori del fattore di rilassamento, utilizzando quelli di default consigliati dal codice di calcolo; successivamente, dopo aver raggiunto la convergenza della simulazione, si è deciso di passare all'utilizzo di un modello di discretizzazione Second Order Upwind per tutte le variabili, abilitando l'opzione underrelaxation for high order terms; dopo che i residuals sono diminuiti a sufficienza, si è disabilitata tale opzione, lasciando che la simulazione arrivasse a convergenza. I fattori di rilassamento sono dei parametri utilizzati per il calcolo di una determinata variabile. Il codice di calcolo, invece di valutare la nuova soluzione delle equazioni di bilancio ad ogni iterata, calcola la correzione da apportare alla soluzione calcolata all'iterazione precedente. Tale correzione viene moltiplicata per un fattore, definito di rilassamento.

Alla fine della procedura appena descritta, si sono ottenuti i profili di velocità all'interno del sistema. In **Figura 4.1** è mostrato il profilo della coordinata *z* della velocità nel condotto d'uscita. Si nota che, considerando la prima parte del condotto, i valori ottenuti e la loro evoluzione risultano molto simili a quelli ricavati con la geometria iniziale che presenta un

tubo d'uscita lungo 1 cm e, grazie alla lunghezza del tubo, il moto si sviluppa completamente.



Figura 4.1 *Profilo della coordinata z della velocità nel tubo d'uscita della geometria finale utilizzata per le simulazioni CFD-PBE.*

Per quanto concerne i profili radiali e tangenziali di velocità nella camera di miscelazione, essi sono mostrati in **Figura 4.2**.



Figura 4.2 Profili radiali (sinistra) e tangenziali (destra) della velocità nella camera di miscelazione. In rosso i profili ottenuti dalla geometria finale del sistema, in blu quelli ricavati con a mesh utilizzata per le simulazioni CFD. I profili sono calcolati, dall'alto verso il basso, a ¹/₄, a ¹/₂ e a ³/₄ dell'altezza della zona di miscelazione.

Si nota immediatamente che i profili ottenuti con la nuova geometria del sistema sono diversi rispetto alla mesh utilizzata nelle simulazioni CFD, soprattutto per quelli radiali. Questo probabilmente è dovuto al fatto che, oltre a cambiare la geometria del sistema, è stata cambiata anche la mesh, utilizzandone una con celle più regolari e di dimensioni minori e questo, di conseguenza, permette di descrivere più accuratamente il moto del fluido in tutte le regioni del MIVM, soprattutto nella camera di miscelazione che presenta una forte turbolenza.

4.2 Simulazioni CFD-PBE

...

Dopo aver definito il campo di moto del fluido, si è proseguito attivando la risoluzione delle equazioni del modello descritto nel capitolo dei fondamenti teorici, il quale viene implementato nel codice di calcolo tramite l'utilizzo di una *user-defined function*. Grazie ad essa è possibile definire anche gli *user-defined scalars*, i quali non sono altro che le variabili di cui si vogliono risolvere le equazioni di trasporto definite nelle equazioni (2.71-2.74). Aggiungendo tali variabili, il codice di calcolo implementa, tra le equazioni che deve risolvere, anche il bilancio relativo alle *UDSs*, generalmente definito dall'equazione (4.1):

$$\frac{\partial \rho \phi_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i \phi_i) - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\Gamma_i \frac{\partial \phi_i}{\partial x_i} \right) = S_{\phi_i}$$
(4.1)

dove ϕ_i è lo scalare, la cui equazione di trasporto si vuole risolvere. Il termine a destra dell'uguale rappresenta la sorgente dello scalare ϕ_i , la quale dipende dalla variabile che si considera e che sono già state definite nelle equazioni (2.71-2.74). Invece, Γ_i è la diffusività dello scalare considerato, la quale è nulla per i momenti, mentre per le concentrazioni dei metalli, dell'ammoniaca e della carica degli inerti è definita dall'equazione (4.2), dove D_i è la diffusività molecolare dello scalare *i*.

$$\Gamma_i = \rho D_i + \frac{\mu_t}{s_c} \tag{4.2}$$

A seguito di ciò, si devono definire alcune proprietà delle *UDSs*: in primis, è necessario inserire i termini sorgenti, definiti all'interno della *UDF*, nella sezione *cell zone conditions*; successivamente, si aggiungono, le equazioni per calcolare la diffusività delle *UDSs*, secondo i criteri precedentemente descritti, nella sezione *Materials*; infine, si definiscono i valori in ingresso delle *UDSs* relative alle concentrazioni, mentre il valore in ingresso dei momenti è impostato pari a 0 in ogni tubo d'ingresso. Durante le simulazioni CFD-PBE effettuate, sono stati presi in esame diversi casi, i quali variano, essenzialmente, per la quantità di metalli inserita nel sistema. Nella **Tabella 4.1** riassuntiva, sono indicati i vari casi studiati, con la denominazione *Sxy*, e le concentrazioni dei metalli in ingresso al sistema. Viene indicato anche il rapporto molare tra la concentrazione dei metalli e quella di ammoniaca e di idrossido di sodio.

	S27	S14	S26	S24	S22	S25
[M ²⁺] (mol/L)	0.01	0.02	0.04	0.1	0.2	0.4
[M ²⁺]:[NH ₃]	1	1	1	1	1	1
[M ²⁺]:[NaOH]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

 Tabella 4.1 Tabella riassuntiva delle concentrazioni dei casi presi in esame.

Si ricorda che dei quattro ingressi del MIVM, uno è riservato ai metalli, uno all'ammoniaca e due, invece, vengono utilizzati per inserire l'idrossido di sodio nel sistema. Inoltre, è importante porre attenzione sulla definizione della concentrazione della carica degli inerti, la quale è uguale alla differenza tra la concentrazione dello ione Na^+ e due volte la concentrazione degli ioni $SO_4^{2^-}$. Quindi, nel tubo di ingresso dei metalli, essa sarà pari a due volte la concentrazione dei metalli, con il segno negativo, nell'ingresso dell'ammoniaca sarà pari a 0, mentre nell'ingresso dell'idrossido di sodio sarà pari alla concentrazione dello stesso. Per quanto riguarda l'inizializzazione della simulazione si è optato, per le concentrazioni, di impostare un valore iniziale pari a quello nel miscelatore diminuito di 7-8 ordini di grandezza, dove la concentrazione nel miscelatore non è altro che il valore nel tubo d'ingresso diviso per 4. Per quanto concerne i momenti, essi devono soddisfare una particolare distribuzione e, quindi, vengono impostati nel seguente modo:

- $m_0 = 1786.535$
- $m_1 = 1.786535e-05$
- $m_2 = 1.826732e-13$
- $m_3 = 1.909859e-21$

L'algoritmo utilizzato per il *Pressure-Velocity Coupling* è quello *SIMPLE* poiché permette di variare i fattori di rilassamento degli *UDSs*, i quali vengono inizialmente imposti pari a 1e-05 e, in seguito, aumentati progressivamente dopo aver eseguito un numero sufficientemente alto di iterazioni, in modo da evitare errori di *floating point*. Inizialmente si cercava di arrivare a convergenza con un modello di discretizzazione del primo ordine, per passare al metodo *Second Order Upwind*, ma si è notato che non sempre ciò è possibile e, di conseguenza, per alcune simulazioni si è deciso di fermarsi alla convergenza ottenuta con il modello *First Order Upwind*.

Di seguito, verranno mostrati i risultati ottenuti durante le varie simulazioni, descrivendo quali termini vengono considerati e quali parametri vengono variati di caso in caso.

4.2.1 Caso di studio 1: simulazioni <u>normal</u>

Le prime simulazioni effettuate, che per convenzione verranno definite *normal*, prevedono lo studio dei processi di co-precipitazione quando la velocità di nucleazione viene descritta dalla legge di potenza, in funzione della sovrasaturazione S e dei parametri k_J e n_J , come descritto alla fine del **paragrafo 2.4** e come indicato nell'equazione (4.3).

$$J_n = \begin{cases} 10^{k_J} (S-1)^{n_J}, & S > 1.0\\ 0.0, & S \le 1.0 \end{cases}$$
(4.3)

Dunque, queste prime simulazioni, considerano una semplificazione del meccanismo di nucleazione, tramite una formulazione unica che permette di considerare approssimativamente sia la nucleazione eterogenea sia quella omogenea. Di seguito, prima di mostrare i valori medi di alcune variabili fondamentali, nella sezione d'uscita del MIVM, verranno mostrati alcuni *contour plot* nel tubo d'uscita. Qui di seguito, verranno mostrati solamente i profili ottenuti per il caso *S14* delle simulazioni *normal*, in modo da fornire al lettore un'idea sull'evoluzione dei profili di quelle variabili che maggiormente interessano i casi esaminati.

In primis, in **Figura 4.3** vengono mostrati i profili ottenuti della concentrazione di nichel e della sovrasaturazione. Non vengono presentati i profili di Mn e Co in quanto sono coincidenti con quello del Ni, ma con valori otto volte minori, rispecchiando il rapporto stechiometrico tra i componenti.



Figura 4.3 *Profili della concentrazione di Ni e della sovrasaturazione nel condotto d'uscita per il caso S14.*

Come si può notare dall'immagine, la concentrazione di Nichel, presenta uniformità lungo tutto il condotto, a prova del fatto che la miscelazione del MIVM sia ottima e, inoltre, si ha una progressiva diminuzione del suo valore, confermando l'avvenuta reazione di formazione degli idrossidi metallici. Per quanto concerne la sovrasaturazione, anch'essa tende a diminuire lungo il tubo d'uscita, in accordo con la diminuzione delle concentrazioni dei metalli e degli ioni ossidrili. Di conseguenza, come immaginabile che sia, analizzando il profilo della sovrasaturazione si può ipotizzare che la prima parte del condotto sia caratterizzata da processi di nucleazione e crescita, mentre, la parte finale, da aggregazione e rottura. Si aggiunge, inoltre, che il profilo di pH risulta praticamente uguale lungo tutto il condotto e considerando che tale variabile è molto importante per i processi di precipitazione, è ottimo che essa rimanga costante nel dominio.

Invece, in **Figura 4.4** sono presentati i profili dei valori dei quattro momenti. Com'era ipotizzabile, i valori di quest'ultimi tendono ad aumentare muovendosi dalla camera di miscelazione all'uscita del MIVM, a causa dell'aumento delle dimensioni delle particelle di idrossidi metallici. È interessante notare come la zona del tubo in cui i momenti aumentano il loro valore è diversa in base all'ordine che stiamo considerando e tende a spostarsi verso la zona d'uscita con l'aumentare dell'ordine del momento preso in esame. Inoltre, è possibile notare come i momenti di ordine 2 e di ordine 3 non sembrano aver raggiunto il loro massimo, caratterizzato dalla colorazione rosso acceso, a differenza dei momenti di ordine inferiore. Relativamente al momento di ordine 0, si può osservare che, dopo aver raggiunto il suo valore massimo, tende a diminuire leggermente in concomitanza con la sezione finale del tubo.



Figura 4.4 Profili dei momenti del caso S14 valutati nel condotto d'uscita del sistema.

Infine, è mostrato in **Figura 4.5** il profilo del diametro medio di Sauter ottenuto nella simulazione del caso *S14*. Anch'esso, similmente ai valori dei momenti, tende ad aumentare lungo il tubo d'uscita a causa dell'incremento delle dimensioni dei cristalli. Si ricorda che il SMD è definito come il rapporto tra il momento di ordine 3 e quello di ordine 2 e può essere considerato come una dimensione media per la caratterizzazione delle particelle. Come si può notare, già all'interno della camera di miscelazione è possibile trovare una certa distribuzione granulometrica e ciò significa che la precipitazione si verifica sin da
subito. Possiamo, dunque, affermare che le reazioni governanti tale processo sono molto veloci e avvengono appena tutti i reagenti entrano in contatto. Inoltre, questa è un'ulteriore prova che la miscelazione all'interno del sistema sia efficiente.



Figura 4.5 Profilo del diametro medio di Sauter della simulazione S14.

Infine, è presentato in **Tabella 4.2** un riassunto dei valori medi, nella sezione d'uscita del MIVM, delle variabili d'interesse ottenuti tramite le simulazioni effettuate.

		S27	S14	S26	S24	S22	S25
$C_{Ni^{2+}}^{tot}$	(mol/L)	1,84×10 ⁻³	9,22×10 ⁻⁴	$1,42 \times 10^{-4}$	6,32×10 ⁻⁴	3,86×10 ⁻³	1,44×10 ⁻²
$C_{Mn^{2+}}^{tot}$	(mol/L)	2,30×10 ⁻⁴	1,15×10 ⁻⁴	$1,77 \times 10^{-5}$	7,90×10 ⁻⁵	4,83×10 ⁻⁴	1,80×10 ⁻³
$C_{Co^{2+}}^{tot}$	(mol/L)	2,30×10 ⁻⁴	1,15×10 ⁻⁴	1,77×10 ⁻⁵	7,90×10 ⁻⁵	4,83×10 ⁻⁴	1,80×10 ⁻³
$C_{NH_3}^{tot}$	(mol/L)	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
C_{ic}^{tot}	(mol/L)	-1,09×10 ⁻⁷	-2,17×10 ⁻⁷	-4,34×10 ⁻⁷	-1,09×10 ⁻⁶	-2,17×10 ⁻⁶	-4,34×10 ⁻⁶
$C_{OH^{-}}^{eq}$	(mol/L)	4,60×10 ⁻³	2,34×10 ⁻³	6,08×10 ⁻⁴	1,79×10 ⁻³	9,72×10 ⁻³	3,61×10 ⁻²
	S	230,37	89,68	12,35	23,50	88,96	263,03
]	pН	11,66	11,33	10,78	11,25	11,99	12,56
SM	D (m)	2,11×10 ⁻⁶	2,97×10 ⁻⁶	$4,68 \times 10^{-6}$	2,29×10 ⁻⁵	1,39×10 ⁻⁴	$1,10 \times 10^{-3}$
m ₀	(m ⁻³)	$1,31 \times 10^{12}$	$1,04 \times 10^{13}$	2,01×10 ¹³	$2,37 \times 10^{13}$	$4,42 \times 10^{12}$	4,98×10 ¹¹
m ₁	(m ⁻²)	$1,83 \times 10^{6}$	$2,27 \times 10^{7}$	$3,69 \times 10^{7}$	$2,73 \times 10^{7}$	$6,67 \times 10^{6}$	$5,11 \times 10^{5}$
m ₂	(m ⁻¹)	3,66	58,03	95,57	50,21	16,18	3,45
	m ₃	9,05×10 ⁻⁶	1,72×10 ⁻⁴	$4,38 \times 10^{-4}$	$1,08 \times 10^{-3}$	2,01×10 ⁻³	3,66×10 ⁻³
L ₁	(m)	$7,04 \times 10^{-7}$	1,59×10 ⁻⁶	$1,60 \times 10^{-6}$	$1,15 \times 10^{-6}$	$1,57 \times 10^{-6}$	9,98×10 ⁻⁷
L ₂	(m)	2,29×10 ⁻⁶	3,60×10 ⁻⁶	7,85×10 ⁻⁶	5,57×10 ⁻⁵	3,49×10 ⁻⁴	$1,30 \times 10^{-3}$
W 1	(m ⁻³)	$7,64 \times 10^{11}$	$7,08 \times 10^{12}$	1,93×10 ¹³	$2,37 \times 10^{13}$	$4,42 \times 10^{12}$	$4,98 \times 10^{11}$
W ₂	(m ⁻³)	$5,45 \times 10^{11}$	$3,33 \times 10^{12}$	$8,35 \times 10^{11}$	$7,60 \times 10^{9}$	$6,35 \times 10^{7}$	$2,00 \times 10^{6}$

Tabella 4.2 *Tabella contenente i valori medi di alcune variabili fondamentali, calcolati nella sezione d'uscita del MIVM.*

In conclusione, osservando i valori delle concentrazioni dei metalli e quello della sovrasaturazione, si nota che in alcuni casi (S26 e S24) i reagenti vengono consumati in gran parte, mentre nei casi estremi (S27 e S25) caratterizzati rispettivamente da basse concentrazione ed alte concentrazioni di metalli, i reagenti vengono consumati in quantità decisamente modeste, dimostrando che le reazioni non si sono sviluppate completamente e non si è raggiunto l'equilibrio. Per quanto riguarda, invece, la concentrazione degli inerti, si nota che l'ammoniaca in uscita dal sistema è esattamente uguale a quella in entrata, confermando che essa risulti inerte rispetto alle reazioni globali, mentre la concentrazione di carica degli inerti è prossima allo zero, in accordo con la conservazione della carica del sistema. Il pH è, in media, circa 11, tranne nei casi S22 e S25, i quali sono caratterizzati da un pH della soluzione pari a 12 o superiore. Relativamente ai momenti, si ottengono risultati accettabili in tutte le simulazioni, a meno di quello di ordine 3, il quale presenta dei valori con ordini di grandezza troppo alti per alcune simulazioni e ciò si ripercuote sul valore del SMD. Infatti, analizzando i valori del diametro medio di Sauter, si osserva che esso tende ad aumentare eccessivamente, raggiungendo dimensioni dell'ordine di grandezza dei millimetri, nel caso S25, le quali non sono accettabili, poiché cristalli così grossi non possono essere utilizzati per la produzione di materiali catodici delle batterie a ioni litio. Inoltre, le particelle con dimensioni maggiori sono ottenute nei casi S22 e S25, a cui corrispondono dei valori di pH molto alti, circa 12 o superiore, e ciò è in contrasto con i risultati presenti in letteratura come, ad esempio, rispetto a quanto affermato in Barai et al. (2019), in cui è mostrato come ad alti valori di pH si ottengono particelle di dimensioni più piccole. Questo ci permette di dire che il modello considerato per la simulazione del processo di co-precipitazione necessita di opportune modifiche. In ultima analisi, anche osservando i valori dei pesi e delle ascisse, si nota che vi è una differenza, nelle simulazioni a più alte concentrazioni, troppo grande tra w_1 e w_2 e tra L_1 e L_2 , confermando l'ipotesi appena formulata.

4.2.2 Caso di studio 2: simulazioni only-brownian e no-aggregation

Dopo le prime simulazioni effettuate, sono state condotte altre prove in modo da valutare l'entità dell'effetto causato dalla fase di aggregazione sui risultati finali. Per questo motivo vengono proposte due modifiche al modello utilizzato per descrivere il processo di coprecipitazione. In prima analisi, è stato considerato un meccanismo di aggregazione che fosse definito unicamente dalla componente browniana del kernel, portando ad una velocità di aggregazione indicata nell'equazione seguente (4.4):

Velocità di aggregazione = $\beta^{Br} \cdot P_a$

(4.4)

in questo modo, si ipotizza che le particelle siano abbastanza piccole da non essere influenzate dal fluido circostante.

Anche in questo specifico caso si è deciso di effettuare le simulazioni per tutte le condizioni prese in esame, valutando i valori medi nella sezione d'uscita delle variabili considerate anche nella situazione precedente. Oltre alla modifica relativa al kernel di aggregazione, non sono state apportate altre modifiche alle simulazioni, fornendo la possibilità di effettuare un confronto a parità di condizioni.

In **Tabella 4.3** sono mostrati i risultati finali ottenuti per le simulazioni *only-brownian*, le quali sono caratterizzate dalla modifica appena citata.

		S27	S14	S26	S24	S22	S25
$C_{Ni^{2+}}^{tot}$	(mol/L)	1,84×10 ⁻³	8,00×10 ⁻⁴	1,74×10 ⁻⁷	4,68×10 ⁻⁷	$1,55 \times 10^{-6}$	7,65×10 ⁻⁶
$C_{Mn^{2+}}^{tot}$	(mol/L)	2,30×10 ⁻⁴	$1,00 \times 10^{-4}$	2,17×10 ⁻⁸	5,85×10 ⁻⁸	1,94×10 ⁻⁷	9,56×10 ⁻⁷
$C_{Co^{2+}}^{tot}$	(mol/L)	2,30×10 ⁻⁴	$1,00 \times 10^{-4}$	2,17×10 ⁻⁸	5,85×10 ⁻⁸	1,94×10 ⁻⁷	9,56×10 ⁻⁷
$C_{NH_3}^{tot}$	(mol/L)	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
C_{ic}^{tot}	(mol/L)	-1,09×10 ⁻⁷	-2,17×10 ⁻⁷	-4,34×10 ⁻⁷	-1,09×10 ⁻⁶	-2,17×10 ⁻⁶	-4,34×10 ⁻⁶
$C_{OH^{-}}^{eq}$	(mol/L)	4,60×10 ⁻³	2,05×10 ⁻³	3,90×10 ⁻⁴	6,22×10 ⁻⁴	8,84×10 ⁻⁴	$1,26 \times 10^{-3}$
	S	230,19	77,34	1,00	1,00	1,00	1,00
]	pН	11,66	11,26	10,59	10,79	10,95	11,10
SM	D (m)	$2,10 \times 10^{-6}$	2,49×10 ⁻⁶	1,66×10 ⁻⁶	8,41×10 ⁻⁷	7,30×10 ⁻⁷	7,35×10 ⁻⁷
\mathbf{m}_0	(m ⁻³)	$1,32 \times 10^{12}$	$1,51 \times 10^{13}$	$1,43 \times 10^{14}$	2,99×10 ¹⁵	9,10×10 ¹⁵	$1,87 \times 10^{16}$
m ₁	(m ⁻²)	$1,86 \times 10^{6}$	$3,12 \times 10^{7}$	$1,85 \times 10^{8}$	$1,84 \times 10^{9}$	$4,86 \times 10^{9}$	$9,72 \times 10^{9}$
m ₂	(m ⁻¹)	3,71	71,71	267,77	1325,37	3055,11	6069,54
	m ₃	9,13×10 ⁻⁶	$1,79 \times 10^{-4}$	$4,45 \times 10^{-4}$	$1,11 \times 10^{-3}$	2,23×10 ⁻³	$4,46 \times 10^{-3}$
L ₁	(m)	7,01×10 ⁻⁷	$1,42 \times 10^{-6}$	$1,11 \times 10^{-6}$	4,71×10 ⁻⁷	3,97×10 ⁻⁷	$3,77 \times 10^{-7}$
L ₂	(m)	2,28×10 ⁻⁶	2,80×10 ⁻⁶	2,38×10 ⁻⁶	$1,07 \times 10^{-6}$	9,03×10 ⁻⁷	9,03×10 ⁻⁷
\mathbf{W}_1	(m ⁻³)	$7,64 \times 10^{11}$	$7,96 \times 10^{12}$	$1,23 \times 10^{14}$	$2,27 \times 10^{15}$	$6,64 \times 10^{15}$	$1,36 \times 10^{16}$
W ₂	(m ⁻³)	$5,58 \times 10^{11}$	$7,10 \times 10^{12}$	$2,05 \times 10^{13}$	$7,20 \times 10^{14}$	$2,46 \times 10^{15}$	$5,07 \times 10^{15}$

Tabella 4.3 *Tabella contenente i valori medi delle variabili considerate nella sezione d'uscita del MIVM per il caso only-brownian.*

A prima vista si osserva che, considerando unicamente il contributo browniano del kernel, si ha un'importante variazione dei valori medi per i casi ad alte concentrazioni di reagenti, in particolare, possiamo osservare questo cambiamento nell'esperimento S25 il quale, infatti, sembra essere il più influenzato. Ad esempio, le concentrazioni degli ioni metallici tendono a diminuire rimuovendo il termine turbolento del kernel, ma le riduzioni ottenute dipendono dal caso analizzato, passando dal 0.07% per l'esperimento S27 al 99.95% per quello S25. Discorso simile può essere fatto anche per la concentrazione degli ioni ossidrili, per la sovrasaturazione, per il pH e per il diametro medio di Sauter. Quest'ultimo inverte il suo profilo, rispetto alle simulazioni del caso di studio 1, in quanto tende a crescere al diminuire delle concentrazioni di reagenti, con un valore massimo per l'esperimento S14. Inoltre, dai dati si evince che la rimozione del termine turbolento del meccanismo di aggregazione permette lo sviluppo completo della reazione di formazione degli idrossidi metallici, per le simulazioni ad alta concentrazione di reagenti, in quanto, come si può osservare dalla tabella, il valore della sovrasaturazione scende a 1, indicando il raggiungimento delle condizioni di equilibrio. Invece, per i casi S27 e S14, ciò non accade e quindi è possibile affermare che gli esperimenti caratterizzati da basse concentrazioni di reagenti non risultano essere influenzati dal meccanismo di aggregazione turbolenta o, nel caso in cui subiscano cambiamenti dei valori medi delle variabili sopracitate, ne sono debolmente condizionati. Anche analizzando i dati dei momenti, delle ascisse e dei pesi, si conclude che l'effetto maggiore si realizza per i casi con i più alti livelli di concentrazione dei reagenti. In generale, i momenti tendono ad aumentare, in misura maggiore quelli di ordine inferiore, con un picco per il momento di ordine 0 del caso S25 che aumenta di cinque ordini di grandezza. Discorso analogo può essere fatto per i pesi, con un incremento decisamente più importante per il peso w_2 . Viceversa, le ascisse tendono a diminuire in percentuali analoghe al diametro medio di Sauter. Inoltre, si osserva che la differenza tra i valori medi di L_1 e L_2 tende a ridursi notevolmente rispetto alle simulazioni *normal*.

Concludendo, dai risultati analizzati si deduce che il meccanismo turbolento di aggregazione ha un'influenza più importante nei casi ad alte concentrazioni di reagenti, potendo affermare che la formazione di particelle secondarie avviene quasi unicamente grazie a tale processo.

In seconda analisi, si è voluto valutare l'entità del meccanismo di aggregazione e, quindi, si è optato per effettuare delle simulazioni rimuovendo il termine relativo a tale processo. In questo modo è possibile effettuare un confronto tra i dati, traendo conclusioni in merito ai processi caratterizzanti i vari casi in esame. Con la modifica appena citata, il bilancio del momento di ordine k è indicato nell'equazione seguente (4.5):

$$\frac{\partial \langle m_k \rangle}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\langle u_i m_k \rangle) = \langle J_n \rangle L_C^k + \sum_{i=1}^2 k w_i \langle G \rangle L_i^{k-1}$$
(4.5)

Quindi, le simulazioni effettuate sono caratterizzate dall'assenza di aggregazione, perciò il processo di co-precipitazione è definito unicamente dalla nucleazione e dalla crescita. Per convenzione, tali simulazioni verranno definite *no-aggregation*. In **Tabella 4.4** vengono forniti i risultati ottenuti.

		S27	S14	S26	S24	S22	S25
$C_{Ni^{2+}}^{tot}$	(mol/L)	1,84×10 ⁻³	8,00×10 ⁻⁴	$1,74 \times 10^{-7}$	4,68×10 ⁻⁷	$1,55 \times 10^{-6}$	7,65×10 ⁻⁶
$C_{Mn^{2+}}^{tot}$	(mol/L)	2,30×10 ⁻⁴	1,00×10 ⁻⁴	$2,17 \times 10^{-8}$	5,85×10 ⁻⁸	1,94×10 ⁻⁷	9,56×10 ⁻⁷
$C_{Co^{2+}}^{tot}$	(mol/L)	2,30×10 ⁻⁴	$1,00 \times 10^{-4}$	$2,17 \times 10^{-8}$	5,85×10 ⁻⁸	1,94×10 ⁻⁷	9,56×10 ⁻⁷
$C_{NH_3}^{tot}$	(mol/L)	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
C_{ic}^{tot}	(mol/L)	-1,09×10 ⁻⁷	-2,17×10 ⁻⁷	-4,34×10 ⁻⁷	-1,09×10 ⁻⁶	-2,17×10 ⁻⁶	-4,34×10 ⁻⁶
$C_{OH^{-}}^{eq}$	(mol/L)	4,60×10 ⁻³	2,05×10 ⁻³	3,90×10 ⁻⁴	6,22×10 ⁻⁴	8,84×10 ⁻⁴	1,26×10 ⁻³
	S	230,19	77,34	1,00	1,00	1,00	1,00
]	pН	11,66	11,26	10,59	10,79	10,95	11,10
SM	D (m)	2,10×10 ⁻⁶	2,49×10 ⁻⁶	1,66×10 ⁻⁶	8,41×10 ⁻⁷	7,29×10 ⁻⁷	7,34×10 ⁻⁷
m ₀	(m ⁻³)	$1,32 \times 10^{12}$	$1,51 \times 10^{13}$	$1,43 \times 10^{14}$	$2,99 \times 10^{15}$	9,12×10 ¹⁵	$1,88 \times 10^{16}$
m ₁	(m ⁻²)	$1,86 \times 10^{6}$	$3,12 \times 10^{7}$	$1,85 \times 10^{8}$	$1,84 \times 10^{9}$	$4,87 \times 10^{9}$	9,75×10 ⁹
m ₂	(m ⁻¹)	3,71	71,71	267,78	1325,64	3057,00	6077,71
	m ₃	9,13×10 ⁻⁶	1,79×10 ⁻⁴	$4,45 \times 10^{-4}$	$1,11 \times 10^{-3}$	2,23×10 ⁻³	$4,46 \times 10^{-3}$
L ₁	(m)	7,01×10 ⁻⁷	$1,42 \times 10^{-6}$	$1,11 \times 10^{-6}$	$4,71 \times 10^{-7}$	3,97×10 ⁻⁷	3,77×10 ⁻⁷
L ₂	(m)	2,28×10 ⁻⁶	$2,80 \times 10^{-6}$	2,38×10 ⁻⁶	$1,07 \times 10^{-6}$	9,03×10 ⁻⁷	9,02×10 ⁻⁷
W 1	(m ⁻³)	$7,64 \times 10^{11}$	$7,96 \times 10^{12}$	$1,23 \times 10^{14}$	$2,27 \times 10^{15}$	$6,66 \times 10^{15}$	$1,37 \times 10^{16}$
\mathbf{W}_2	(m ⁻³)	$5,58 \times 10^{11}$	$7,10 \times 10^{12}$	$2,05 \times 10^{13}$	$7,20 \times 10^{14}$	$2,46 \times 10^{15}$	$5,08 \times 10^{15}$

Tabella 4.4 *Tabella contenente i valori medi delle variabili considerate nella sezione d'uscita del MIVM per il caso no-aggregation.*

È immediato notare che i risultati finali sono praticamente coincidenti con quelli ricavati nelle simulazioni *only-brownian* e questo ci permette di dedurre che la velocità di aggregazione è dovuta principalmente al termine turbolento, rappresentato dal kernel di aggregazione turbolento. Tutte le variabili considerate subiscono variazioni impercettibili, dell'ordine dello 0.1%. Quindi è possibile affermare che il termine browniano del meccanismo di aggregazione apporta un contributo impercettibile nel processo di coprecipitazione, a differenza del termine turbolento che, come visto in precedenza, è il processo che influenza maggiormente i casi con alti livelli di concentrazione dei reagenti, inibendo lo sviluppo della reazione di formazione degli idrossidi metallici, come si è notato dal confronto dei valori di sovrasaturazione tra le simulazioni *normal* e quelle *onlybrownian*. Infine, è possibile dedurre che i casi *S27* e *S14* sono caratterizzati principalmente dai meccanismi di nucleazione e di crescita, poiché le variazioni subite, rimuovendo il meccanismo di aggregazione turbolenta, sono minime.

In conclusione, non è possibile immaginare che il processo di co-precipitazione non sia definito dall'aggregazione delle particelle e, allo stesso tempo, non è contemplabile trascurare il termine turbolento di tale fase, perciò, considerando che nelle simulazioni *normal* i valori inaccettabili erano quelli dei casi ad alte concentrazioni di reagenti, è necessario ottimizzare i parametri che descrivono la velocità di aggregazione. Essi sono: il parametro C_t che definisce il kernel di aggregazione turbolento e il parametro A_P che, invece, influisce sul diametro critico di aggregazione e quindi sull'efficienza di tale processo. Per questi motivi, le simulazioni successive verteranno sul confronto dei risultati ottenuti al variare di tali parametri.

4.2.3 Caso di studio 3: simulazioni \underline{C}_t

Dopo le simulazioni descritte nei paragrafi precedenti, si è deciso di effettuare ulteriori prove modificando la descrizione del meccanismo di aggregazione, cambiando i parametri che lo descrivono. Questi parametri sono due: il coefficiente empirico del kernel di aggregazione turbolento e il parametro che caratterizza il diametro critico di aggregazione. La prima variazione proposta riguarda il parametro C_t utilizzato per il calcolo del kernel di aggregazione, mostrato nell'equazione (4.6).

$$\beta^{T} = 10^{C_{T}} 2.2943 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} (L+l)^{3}$$
(4.6)

Quindi, l'obiettivo di queste simulazioni è quello di valutare l'effetto del meccanismo di aggregazione causato dalla turbolenza del sistema, diminuendo progressivamente il valore del parametro descritto sopra. Riducendo il contributo turbolento, si vuole evidenziare sia il meccanismo di aggregazione browniano sia valutare l'effetto sulla sovrasaturazione e sulle dimensioni delle particelle.

Mantenendo uguali tutte le altre condizioni, sono state eseguite delle simulazioni con tre valori diversi di C_t , ma sono stati considerati solo tre casi: in primis, si è deciso di valutare le variazioni causate dal parametro del kernel di aggregazione turbolento sui casi S27 e S25, i quali rappresentano gli esperimenti con le concentrazioni dei metalli agli estremi, rispettivamente il caso a minor concentrazione e a maggior quantità di reagenti; inoltre, volendo analizzare l'effetto che C_t causa anche su uno dei casi intermedi, si è deciso di condurre ulteriori simulazioni sull'esperimento S24.

Di seguito verranno mostrati i risultati ottenuti per ogni caso, in modo da poter effettuare direttamente un confronto sui valori ricavati. Considerando che i parametri del modello sono ancora in fase di ottimizzazione, non è possibile riportare i valori esatti. Si consideri unicamente che il parametro C_t è stato diminuito del 15%, del 34% e del 67%. In **Tabella 4.5** sono presentati i valori medi ottenuti nella sezione d'uscita del MIVM per la simulazione *S27*. Si consideri che il parametro C_t aumenta dal caso *S27.a* al caso *S27.d*.

	S27.a	S27.b	\$27.c	S27.d
$C_{Ni^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	1,84×10 ⁻³	1,84×10 ⁻³	1,84×10 ⁻³	1,84×10 ⁻³
$C_{Mn^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	2,30×10 ⁻⁴	2,30×10 ⁻⁴	2,30×10 ⁻⁴	2,30×10 ⁻⁴
$C_{Co^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	$2,30 \times 10^{-4}$	2,30×10 ⁻⁴	2,30×10 ⁻⁴	$2,30 \times 10^{-4}$
C ^{tot} _{NH3} (mol/L)	0,0025	0,0025	0,0025	0,0025
C ^{tot} _{ic} (mol/L)	-1,09×10 ⁻⁷	-1,09×10 ⁻⁷	-1,09×10 ⁻⁷	-1,09×10 ⁻⁷
<i>C^{eq}_{OH}</i> - (mol/L)	4,60×10 ⁻³	4,60×10 ⁻³	4,60×10 ⁻³	4,60×10 ⁻³
S	230,24	230,28	230,33	230,37
рН	11,66	11,66	11,66	11,66
SMD (m)	$2,10 \times 10^{-6}$	$2,10 \times 10^{-6}$	$2,10 \times 10^{-6}$	$2,11 \times 10^{-6}$
m_0 (m ⁻³)	$1,32 \times 10^{12}$	$1,32 \times 10^{12}$	$1,31 \times 10^{12}$	$1,31 \times 10^{12}$
m_1 (m ⁻²)	$1,85 \times 10^{6}$	$1,85 \times 10^{6}$	$1,84 \times 10^{6}$	$1,83 \times 10^{6}$
m_2 (m ⁻¹)	3,70	3,69	3,67	3,66
m ₃	9,11×10 ⁻⁶	9,09×10 ⁻⁶	9,07×10 ⁻⁶	9,05×10 ⁻⁶
L ₁ (m)	7,01×10 ⁻⁷	7,02×10 ⁻⁷	$7,03 \times 10^{-7}$	$7,04 \times 10^{-7}$
L ₂ (m)	2,28×10 ⁻⁶	2,28×10 ⁻⁶	2,29×10 ⁻⁶	2,29×10 ⁻⁶
w_1 (m ⁻³)	$7,64 \times 10^{11}$	$7,64 \times 10^{11}$	$7,64 \times 10^{11}$	$7,64 \times 10^{11}$
w_2 (m ⁻³)	$5,55 \times 10^{11}$	$5,51 \times 10^{11}$	$5,48 \times 10^{11}$	$5,45 \times 10^{11}$

Tabella 4.5 Tabella indicante i valori medi nella sezione d'uscita del MIVM al variare del parametro C_t per il caso S27.

È immediato notare che, per il caso S27, il parametro C_t non ha alcuna influenza sui valori medi delle variabili indicate nella tabella soprastante. Questo fatto era immaginabile già dai risultati ricavati nelle simulazioni *only-brownian*, poiché non si notava, per il caso S27, alcun cambiamento a seguito della rimozione del termine di aggregazione turbolenta, il quale è definito dal parametro che è stato appena preso in considerazione.

Invece, nella **Tabella 4.6** sono presentati i valori medi ricavati dal caso S24, sempre in funzione del parametro C_t .

In questo caso, a differenza del precedente, si nota immediatamente che il kernel di aggregazione turbolento ha un ruolo fondamentale sul processo di co-precipitazione: infatti, basti vedere i valori medi delle concentrazioni dei metalli e quello della sovrasaturazione, dai quali si deduce immediatamente che, diminuendo la velocità del processo di aggregazione turbolenta, si ottiene un maggiore sviluppo della reazione di formazione degli idrossidi metallici, con il quasi completo consumo dei reagenti per i casi *S24.a* e *S24.b*, evidenziato dal fatto che la sovrasaturazione è prossima a 1, la quale ci permette di affermare che si è raggiunto l'equilibrio del processo. Questo comporta sia una diminuzione del pH, scendendo sotto il valore 11, sia una diminuzione del SMD, il quale raggiunge l'ordine dei micrometri per la simulazione a minore valore del parametro C_t . Per quanto concerne i momenti, essi tendono ad aumentare leggermente, con una variazione più

importante per i momenti di basso ordine ed una quasi impercettibile per il momento di ordine 3. Le ascisse tendono a diminuire insieme al parametro del kernel di aggregazione turbolento, aumentando leggermente il divario tra i due valori. Viceversa, i pesi tendono ad aumentare, riducendo la differenza tra $w_1 e w_2$.

	S24.a	S24.b	S24.c	S24.d
$C_{Ni^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	4,68×10 ⁻⁷	7,94×10 ⁻⁷	1,94×10 ⁻⁴	6,32×10 ⁻⁴
$C_{Mn^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	5,85×10 ⁻⁸	9,92×10 ⁻⁸	2,43×10 ⁻⁵	7,90×10 ⁻⁵
$C_{Co^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	5,85×10 ⁻⁸	9,92×10 ⁻⁸	2,43×10 ⁻⁵	7,90×10 ⁻⁵
C ^{tot} _{NH3} (mol/L)	0,025	0,025	0,025	0,025
C ^{tot} _{ic} (mol/L)	-1,09×10 ⁻⁶	-1,09×10 ⁻⁶	-1,09×10 ⁻⁶	-1,09×10 ⁻⁶
$C^{eq}_{OH^-}$ (mol/L)	6,22×10 ⁻⁴	6,22×10 ⁻⁴	9,09×10 ⁻⁴	1,79×10 ⁻³
S	1,00	1,16	9,68	23,50
рН	10,79	10,79	10,96	11,25
SMD (m)	$1,85 \times 10^{-6}$	5,01×10 ⁻⁶	1,20×10 ⁻⁵	2,29×10 ⁻⁵
m_0 (m ⁻³)	$7,01 \times 10^{14}$	$1,52 \times 10^{14}$	$5,43 \times 10^{13}$	$2,37 \times 10^{13}$
m_1 (m ⁻²)	$5,37 \times 10^{8}$	$1,34 \times 10^{8}$	$5,37 \times 10^{7}$	$2,73 \times 10^{7}$
m_2 (m ⁻¹)	603,83	222,96	95,55	50,21
m ₃	$1,11 \times 10^{-3}$	$1,11 \times 10^{-3}$	$1,10 \times 10^{-3}$	$1,08 \times 10^{-3}$
L ₁ (m)	6,27×10 ⁻⁷	7,92×10 ⁻⁷	9,58×10 ⁻⁷	$1,15 \times 10^{-6}$
L ₂ (m)	$2,75 \times 10^{-6}$	$8,05 \times 10^{-6}$	2,33×10 ⁻⁵	5,57×10 ⁻⁵
w_1 (m ⁻³)	$6,55 \times 10^{14}$	$1,50 \times 10^{14}$	$5,42 \times 10^{13}$	$2,37 \times 10^{13}$
w_2 (m ⁻³)	$4,58 \times 10^{13}$	$2,00 \times 10^{12}$	$9,38 \times 10^{10}$	$7,60 \times 10^9$

Tabella 4.6 Tabella indicante i valori medi nella sezione d'uscita del MIVM al variare del parametro C_t per il caso S24.

Infine, vengono presentati in **Tabella 4.7** i risultati ottenuti per il caso *S25*, quello caratterizzato dalle più alte concentrazioni dei reagenti.

Analogamente a quanto visto per il caso S24, anche per l'esperimento S25, la variazione del parametro del kernel di aggregazione turbolento ha un impatto molto forte sul processo di co-precipitazione e sui valori ottenuti. Infatti, osservando le concentrazioni degli ioni metallici, si ha una riduzione di un ordine di grandezza e ciò implica che la reazione di equilibrio si sviluppa in misura maggiore se la velocità di aggregazione turbolenta è minore. Considerando la sovrasaturazione, si osserva che anch'essa ha subito una brusca diminuzione, addirittura di due ordini di grandezza, passando da 263 a circa 12, convalidando l'ipotesi di maggior consumo dei reagenti, nonostante vi sia ancora un ampio margine prima del raggiungimento dell'equilibrio del processo. Similmente, anche la concentrazione degli ioni ossidrili, com'era ipotizzabile, diminuisce insieme alla concentrazione dei metalli. Possiamo osservare che, per la simulazione a minore valore di C_t , si ottengono valori ragionabili sia per il SMD che per il pH, il primo raggiungendo dimensioni dell'ordine di decine di micrometri mentre, il secondo, scendendo al di sotto del valore 12. Anche in questo caso, la variazione del momento di ordine 3 è minima, tuttavia i momenti di ordine inferiore aumentano in misura maggiore rispetto al caso S24. Per quanto

concerne i pesi e le ascisse, si possono trarre le stesse conclusioni dell'esperimento precedente per quanto riguardo i loro valori, mentre, se ci si concentra sulla differenza tra $w_1 e w_2 e \operatorname{tra} L_1 e L_2$, si ottengono risultati opposti al caso S24: infatti, la differenza tra i pesi tende ad aumentare, mentre la differenza tra i valori delle ascisse diminuisce insieme al parametro del kernel di aggregazione turbolento.

	S25.a	S25.b	\$25.c	S25.d
$C_{Ni^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	1,38×10 ⁻³	6,42×10 ⁻³	1,08×10 ⁻²	1,44×10 ⁻²
$C_{Mn^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	$1,73 \times 10^{-4}$	8,02×10 ⁻⁴	1,35×10 ⁻³	1,80×10 ⁻³
C ^{tot} _{Co²⁺} (mol/L)	$1,73 \times 10^{-4}$	8,02×10 ⁻⁴	1,35×10 ⁻³	1,80×10 ⁻³
C ^{tot} _{NH3} (mol/L)	0,1	0,1	0,1	0,1
C ^{tot} _{ic} (mol/L)	-4,34×10 ⁻⁶	-4,34×10 ⁻⁶	-4,34×10 ⁻⁶	-4,34×10 ⁻⁶
$C^{eq}_{OH^-}$ (mol/L)	3,84×10 ⁻³	1,61×10 ⁻²	$2,70 \times 10^{-2}$	3,61×10 ⁻²
S	12,73	73,10	158,73	263,03
рН	11,58	12,21	12,43	12,56
SMD (m)	2,18×10 ⁻⁵	$1,42 \times 10^{-4}$	4,96×10 ⁻⁴	1,10×10 ⁻³
m_0 (m ⁻³)	$1,44 \times 10^{14}$	$9,75 \times 10^{12}$	$1,08 \times 10^{12}$	$4,98 \times 10^{11}$
m_1 (m ⁻²)	$1,21 \times 10^{8}$	$1,30 \times 10^{7}$	$2,02 \times 10^{6}$	$5,11 \times 10^{5}$
m_2 (m ⁻¹)	210,07	31,94	8,82	3,45
m 3	$4,38 \times 10^{-3}$	$4,10 \times 10^{-3}$	3,86×10 ⁻³	3,66×10 ⁻³
L ₁ (m)	8,25×10 ⁻⁷	$1,38 \times 10^{-6}$	$1,91 \times 10^{-6}$	9,98×10 ⁻⁷
L ₂ (m)	3,90×10 ⁻⁵	2,95×10 ⁻⁴	8,03×10 ⁻⁴	$1,30 \times 10^{-3}$
w_1 (m ⁻³)	$1,44 \times 10^{14}$	$9,75 \times 10^{12}$	$1,08 \times 10^{12}$	$4,98 \times 10^{11}$
w_2 (m ⁻³)	$8,36 \times 10^{10}$	$2,10 \times 10^8$	$9,77 \times 10^{6}$	$2,00 \times 10^{6}$

Tabella 4.7 *Tabella indicante i valori medi nella sezione d'uscita del MIVM al variare del parametro* C_t *per il caso S25.*

In conclusione, possiamo affermare che la variazione del parametro C_t ha degli effetti importanti sulle simulazioni a maggiori concentrazioni di reagenti, ottenendo risultati più attendibili al diminuire del suo valore e, quindi, al diminuire della velocità di aggregazione turbolenta, la quale, nelle simulazioni *normal*, conduceva a particelle di dimensioni troppo grandi. Si potrebbe ipotizzare, dunque, che un'ottima correzione da apportare al modello proposto è quella di diminuire il parametro C_t che caratterizza il processo di aggregazione. Rendendo tale fase più lenta, si offre la possibilità ai processi di nucleazione e di crescita di svilupparsi maggiormente, favorendo la formazione di particelle primarie e l'incremento delle loro dimensioni a discapito della creazione di particelle secondarie, come si può notare dal valore del diametro medio di Sauter nella sezione d'uscita del miscelatore.

4.2.4 Caso di studio 4: simulazioni $\underline{A_P}$

Osservando che, apportando modifiche alla velocità di aggregazione, si ottengono importanti variazioni dei valori medi delle variabili presentate nelle tabelle precedenti, si è

deciso di modificare l'altro parametro empirico che caratterizza tale fase del processo: la costante A_P . Esso varia l'efficienza di aggregazione, in quanto determina il diametro critico di aggregazione (equazione 4.7), che a sua volta definisce il tempo medio di contatto tra due particelle.

$$D_b = \frac{L_{eq} \rho_{liq}^{1/2} (\varepsilon v)^{1/4}}{A_p^{1/2}}$$
(4.7)

Al diminuire di tale parametro, diminuisce sia il diametro critico di aggregazione sia il tempo medio di contatto tra due particelle, il quale a sua volta rende il processo di aggregazione meno efficiente. Quindi, similmente a quanto fatto nel caso di studio 3, si è andati a ridurre il valore del parametro A_P rendendo la fase di aggregazione più lenta, agendo su entrambi i kernel di aggregazione, a differenza del caso di studio precedente nel quale si agiva unicamente su quello turbolento. Si tenga conto che, anche per questa costante, non è possibile riportare il valore esatto.

Bisogna, in primis, constatare che variando il parametro A_P si apporta una modifica minore rispetto al caso in cui controllassimo il parametro del kernel di aggregazione turbolento e questo si può osservare anche nella **Figura 4.6** sottostante, dove viene mostrato come varia la velocità di aggregazione in funzione del parametro A_P per diversi valori della costante empirica C_t . Come già detto in precedenza, non è possibile riportare i valori del parametro che descrive il diametro critico di aggregazione, ma si tenga in considerazione che, nel grafico sottostante, esso aumenta da destra verso sinistra.



Figura 4.6 Velocità di aggregazione in funzione del parametro A_P per modelli con diversi valori della costante C_t , la quale è massima per la linea di colore verde e minima per quella blu.

Per questa simulazione sono stati presi in considerazione i casi S24 e S25, mentre l'esperimento S27 è stato accantonato, dopo aver osservato che le variazioni effettuate prima sono risultate ininfluenti. Per questo motivo, si è deciso di analizzare gli effetti che il parametro A_P ha sul caso S14. Oltre al valore inizialmente considerato nelle simulazioni precedenti, sono state effettuate prove diminuendo il valore della costante del 57% e dell'86%, condotte entrambe per tutti i valori del parametro C_t analizzati in precedenza. Dunque, per ogni caso saranno forniti i valori medi nella sezione di uscita di nove diverse simulazioni. I primi risultati mostrati sono quelli relativi al caso S14.a, caratterizzati dal valore minimo del parametro C_t . In **Tabella 4.8** è presente un riassunto dei valori ricavati, con il parametro A_P che aumenta dal caso S14.a.I al caso S14.a.III.

	S14.a.I	S14.a.II	S14.a.III
$C_{Ni^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	8,59×10 ⁻⁴	8,30×10 ⁻⁴	8,30×10 ⁻⁴
$C_{Mn^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	$1,07 \times 10^{-4}$	$1,04 \times 10^{-4}$	$1,04 \times 10^{-4}$
$C_{Co^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	$1,07 \times 10^{-4}$	$1,04 \times 10^{-4}$	$1,04 \times 10^{-4}$
$\mathcal{C}_{NH_{3}}^{tot}$ (mol/L)	0,005	0,005	0,005
C ^{tot} (mol/L)	-2,17×10 ⁻⁷	-2,17×10 ⁻⁷	-2,17×10 ⁻⁷
C ^{eq} _{OH} (mol/L)	2,19×10 ⁻³	2,12×10 ⁻³	2,12×10 ⁻³
S	83,32	80,35	80,36
рН	11,29	11,27	11,27
SMD (m)	2,72×10 ⁻⁶	$2,60 \times 10^{-6}$	$2,60 \times 10^{-6}$
m_0 (m ⁻³)	$1,24 \times 10^{13}$	$1,36 \times 10^{13}$	$1,36 \times 10^{13}$
m_1 (m ⁻²)	$2,65 \times 10^7$	$2,86 \times 10^{7}$	$2,86 \times 10^{7}$
m_2 (m ⁻¹)	64,51	67,92	67,90
m ₃	1,76×10 ⁻⁴	$1,77 \times 10^{-4}$	$1,77 \times 10^{-4}$
L ₁ (m)	$1,51 \times 10^{-6}$	$1,47 \times 10^{-6}$	$1,47 \times 10^{-6}$
L ₂ (m)	3,17×10 ⁻⁶	2,99×10 ⁻⁶	2,99×10 ⁻⁶
w_1 (m ⁻³)	$7,67 \times 10^{12}$	$7,88 \times 10^{12}$	$7,88 \times 10^{12}$
w_2 (m ⁻³)	$4,77 \times 10^{12}$	$5,75 \times 10^{12}$	$5,74 \times 10^{12}$

Tabella 4.8 Tabella indicante i valori medi nella sezione d'uscita del MIVM al variare del parametro A_P per il caso S14.a.

Si ricordi che le seguenti simulazioni sono state effettuate in quanto risultava necessario trovare la coppia di valori delle due costanti che fossero in grado di ottimizzare il modello per tutti i casi esaminati. Per questo motivo le simulazioni sono state effettuate anche per gli esperimenti che non presentavano discrepanze rilevanti, senza essere a conoscenza dei dati sperimentali, nelle simulazioni *normal*.

Andando ad analizzare i risultati ottenuti, possiamo osservare come le variazioni apportate non comportano grosse variazioni nei valori medi in uscita dal MIVM. Infatti, per tutte le variabili prese in considerazione, la differenza tra le simulazioni sono minime, quasi irrilevanti. Tuttavia, è interessante notare che non si è ottenuta una diminuzione o una crescita continua al diminuire del parametro A_P , ma il caso intermedio presenta rispettivamente un minimo o un massimo. Più precisamente, si prenda come esempio il SMD, esso tende ad aumentare al diminuire della costante, ma questo non avviene linearmente in quanto si ha una riduzione del suo valore medio passando dal caso *S14.a.III* a quello *S14.a.II*, per poi aumentare nell'ultimo caso. La stessa conclusione è valida per le altre variabili che tendono ad aumentare al diminuire del parametro e, viceversa, per quelle che diminuiscono con la costante. Il caso intermedio presenta un massimo nel valore medio. Similmente, anche le simulazioni del caso *S14.b* e del caso *S14.c*, non mostrano cambiamenti rilevanti al variare della costante *A*_P. Tuttavia, nei casi appena citati si ha una

riduzione o un incremento continuo dei valori medi delle variabili al diminuire del parametro, a differenza del caso precedentemente esaminato che presentava minimi o massimi nella situazione intermedia. Inoltre, si ottengono andamenti completamente opposti rispetto al caso S14.a. Infatti, le concentrazioni e la sovrasaturazione tendono a diminuire con il parametro A_P , esattamente come il valore medio del pH e quello del diametro medio di Sauter. Al contrario, per i casi S14.b e S14.c, i momenti di ogni ordine tendono ad aumentare, in misura impercettibile, al diminuire del parametro che caratterizza il diametro critico di aggregazione. Le ascisse hanno lo stesso andamento descritto sopra per le concentrazioni. L'unica differenza tra le due simulazioni è presente nell'andamento dei valori medi dei pesi. Infatti, per il caso S14.c, i pesi tendono entrambi ad aumentare al diminuire della costante A_P , mentre per la simulazione S14.b, si osserva che il peso w_I diminuisce con il parametro caratterizzante il diametro critico di aggregazione e, invece, il peso w₂ aumenta come per la simulazione con il maggior valore del parametro empirico che descrive il kernel di aggregazione turbolento. In conclusione, si può affermare che, per il caso S14, variare il parametro A_P non apporta alcuna modifica rilevante sui risultati finali. Inoltre, a parità di tale costante, possiamo constatare che i valori ottenuti al variare del parametro C_t sono molto simili, esattamente come nel caso S27 visto nel paragrafo precedente. Quindi, anche il caso S14 non è fortemente influenzato dalla velocità di aggregazione. In **Tabella 4.9** sono presentati i valori ottenuti, al variare di A_P, per entrambi i casi S14.b e S14.c dai quali si evince, come scritto in precedenza, che tale parametro non influisce sul processo di co-precipitazione. Questo era immaginabile poiché, come scritto nelle conclusioni delle simulazioni only-brownian e no-aggregation, il caso S14 è caratterizzato principalmente dai processi di nucleazione e di crescita.

	S14.b.I	S14.b.II	S14.b.III
$C_{Ni^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	8,59×10 ⁻⁴	8,60×10 ⁻⁴	8,60×10 ⁻⁴
$C_{Mn^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	$1,07 \times 10^{-4}$	$1,07 \times 10^{-4}$	$1,07 \times 10^{-4}$
$C_{Co^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	$1,07 \times 10^{-4}$	$1,07 \times 10^{-4}$	$1,07 \times 10^{-4}$
C ^{tot} _{NH3} (mol/L)	0,005	0,005	0,005
C ^{tot} (mol/L)	-2,17×10 ⁻⁷	-2,17×10 ⁻⁷	-2,17×10 ⁻⁷
C ^{eq} _{OH} - (mol/L)	2,19×10 ⁻³	2,19×10 ⁻³	2,19×10 ⁻³
S	83,32	83,36	83,38
рН	11,29	11,29	11,29
SMD (m)	2,72×10 ⁻⁶	$2,72 \times 10^{-6}$	$2,72 \times 10^{-6}$
m_0 (m ⁻³)	$1,24 \times 10^{13}$	$1,24 \times 10^{13}$	$1,24 \times 10^{13}$
m_1 (m ⁻²)	$2,65 \times 10^7$	$2,65 \times 10^{7}$	$2,64 \times 10^{7}$
m_2 (m ⁻¹)	64,51	64,45	64,42
m3	$1,76 \times 10^{-4}$	$1,76 \times 10^{-4}$	$1,76 \times 10^{-4}$
L ₁ (m)	$1,51 \times 10^{-6}$	$1,52 \times 10^{-6}$	$1,52 \times 10^{-6}$
L ₂ (m)	3,17×10 ⁻⁶	3,18×10 ⁻⁶	3,18×10 ⁻⁶
w_1 (m ⁻³)	$7,67 \times 10^{12}$	$7,67 \times 10^{12}$	$7,67 \times 10^{12}$
w_2 (m ⁻³)	$4,77 \times 10^{12}$	$4,75 \times 10^{12}$	4,74×10 ¹²

Tabella 4.9 Tabella indicante i valori medi nella sezione d'uscita del MIVM al variare del parametro A_P per il caso S14.b (sopra) e per quello S14.c (sotto).

	S14.c.I	S14.c.II	S14.c.III
$C_{Ni^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	8,89×10 ⁻⁴	8,89×10 ⁻⁴	8,90×10 ⁻⁴
$C_{Mn^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	$1,11 \times 10^{-4}$	$1,11 \times 10^{-4}$	$1,11 \times 10^{-4}$
$C_{Co^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	$1,11 \times 10^{-4}$	$1,11 \times 10^{-4}$	$1,11 \times 10^{-4}$
C ^{tot} _{NH3} (mol/L)	0,005	0,005	0,005
C ^{tot} _{ic} (mol/L)	-2,17×10 ⁻⁷	-2,17×10 ⁻⁷	-2,17×10 ⁻⁷
C ^{eq} _{OH} - (mol/L)	2,26×10 ⁻³	2,26×10 ⁻³	2,26×10 ⁻³
S	86,31	86,37	86,39
рН	11,31	11,31	11,31
SMD (m)	2,83×10 ⁻⁶	$2,84 \times 10^{-6}$	2,84×10 ⁻⁶
m_0 (m ⁻³)	$1,14 \times 10^{13}$	$1,14 \times 10^{13}$	$1,14 \times 10^{13}$
m_1 (m ⁻²)	$2,46 \times 10^{7}$	$2,45 \times 10^{7}$	$2,45 \times 10^{7}$
m_2 (m ⁻¹)	61,35	61,26	61,22
m ₃	$1,74 \times 10^{-4}$	$1,74 \times 10^{-4}$	$1,74 \times 10^{-4}$
L_1 (m)	$1,55 \times 10^{-6}$	$1,55 \times 10^{-6}$	$1,55 \times 10^{-6}$
L ₂ (m)	3,37×10 ⁻⁶	$3,37 \times 10^{-6}$	3,38×10 ⁻⁶
w_1 (m ⁻³)	$7,40 \times 10^{12}$	$7,40 \times 10^{12}$	$7,40 \times 10^{12}$
w_2 (m ⁻³)	4,01×10 ¹²	3,99×10 ¹²	$3,98 \times 10^{12}$

Analizzando, invece, i risultati ottenuti per il caso S24, viene evidenziato come il parametro A_P assume una diversa importanza sul processo di co-precipitazione in base al valore del coefficiente empirico che descrive il kernel di aggregazione turbolento. Questo è dovuto al fatto che la velocità di aggregazione, in funzione del parametro che caratterizza il diametro critico di aggregazione, ha un profilo che aumenta molto più in fretta al crescere della costante C_t . Dunque, come possiamo vedere nella

Tabella 4.10, mostrata nella pagina successiva, la quale fa riferimento al caso S24.a, i valori medi delle variabili di interesse subiscono effetti diversi. Infatti, osservando le concentrazioni degli ioni metallici, degli ioni ossidrili, della sovrasaturazione e del pH, si nota che essi rimangono costanti al variare del parametro A_P . Questo può essere spiegato dal fatto che, come visto nel paragrafo precedente, riducendo di molto la costante C_t , si incentiva lo sviluppo della reazione di formazione degli idrossidi metallici e, essendo che il caso S24.a presenta una situazione di equilibrio, la variazione della costante A_P non può apportare modifiche alle concentrazioni ma unicamente ai momenti e al diametro medio delle particelle. Invece, per quanto concerne il diametro medio di Sauter e le ascisse, essi tendono a diminuire in misura quasi impercettibile, di pochi punti percentuali. Invece, i momenti e i pesi presentano delle modifiche molto più importanti rispetto alle variabili precedenti, con il secondo peso w_2 che quasi raddoppia, mostrando un incremento dell'80%, mentre i momenti presentano degli aumenti più modesti, dell'ordine del 20% passando dal caso S24.a.III al caso S24.a.I. Solamente il momento di ordine 3 mostra un profilo costante al variare della costante A_P . Inoltre, si nota che la differenza tra le ascisse tende a diminuire con il parametro A_P , indicando una maggiore uniformità nella distribuzione granulometrica delle particelle.

	S24.a.I	S24.a.II	S24.a.III
$C_{Ni^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	4,68×10 ⁻⁷	4,68×10 ⁻⁷	4,68×10 ⁻⁷
$C_{Mn^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	5,85×10 ⁻⁸	5,85×10 ⁻⁸	$5,85 \times 10^{-8}$
$C_{Co^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	$5,85 \times 10^{-8}$	5,85×10 ⁻⁸	$5,85 \times 10^{-8}$
$\mathcal{C}_{NH_{3}}^{tot}$ (mol/L)	0,025	0,025	0,025
C ^{tot} _{ic} (mol/L)	-1,09×10 ⁻⁶	-1,09×10 ⁻⁶	-1,09×10 ⁻⁶
C ^{eq} _{OH} (mol/L)	6,22×10 ⁻⁴	6,22×10 ⁻⁴	6,22×10 ⁻⁴
S	1,00	1,00	1,00
рН	10,79	10,79	10,79
SMD (m)	$1,58 \times 10^{-6}$	$1,74 \times 10^{-6}$	$1,85 \times 10^{-6}$
m_0 (m ⁻³)	$8,54 \times 10^{14}$	$7,49 \times 10^{14}$	$7,01 \times 10^{14}$
m_1 (m ⁻²)	$6,55 \times 10^8$	$5,75 \times 10^{8}$	$5,37 \times 10^{8}$
m_2 (m ⁻¹)	704,03	638,93	603,83
m 3	1,11×10 ⁻³	1,11×10 ⁻³	1,11×10 ⁻³
L ₁ (m)	6,06×10 ⁻⁷	6,19×10 ⁻⁷	6,27×10 ⁻⁷
L ₂ (m)	$2,24 \times 10^{-6}$	$2,54 \times 10^{-6}$	$2,75 \times 10^{-6}$
w_1 (m ⁻³)	$7,70 \times 10^{14}$	$6,91 \times 10^{14}$	$6,55 \times 10^{14}$
w_2 (m ⁻³)	8,41×10 ¹³	$5,78 \times 10^{13}$	4,58×10 ¹³

Tabella 4.10 *Tabella indicante i valori medi nella sezione d'uscita del MIVM al variare del parametro* A_P *per il caso S24.a.*

In **Tabella 4.11** vengono presentati i risultati finali delle simulazioni *S24.b* e *S24.c* al variare della costante empirica A_P , dai quali si osserva come le variabili che prima presentavano delle variazioni impercettibili, ora diminuiscono o aumentano notevolmente e, viceversa, quelle variabili che hanno mostrato delle variazioni importanti, nelle seguenti simulazioni tendono a subire piccoli cambiamenti. Di seguito, quando si parlerà di prima simulazione, si farà riferimento a quelle condotte con la costante C_t minima. Invece, se si fa riferimento al valore massimo, si indica la simulazione *S24.c*, la quale può essere definita anche come ultima simulazione.

Analizzando, in primis, i risultati ottenuti riguardanti quelle variabili che, nel caso S24.a, non presentavano alcuna variazione, possiamo osservare che l'effetto della costante A_P risulta decisamente più rilevante. Ad esempio, le concentrazioni degli ioni metallici tendono a diminuire, con il parametro A_P , del 40% per le simulazioni del caso S24.b, mentre nel caso S24.c, si ha una riduzione di circa il 60%, che sono delle riduzioni notevoli rispetto al caso con il minor valore di C_t , nel quale rimanevano costanti. Questo è dovuto al fatto che la riduzione del parametro C_t non è sufficiente a far sì che le reazioni governanti il processo raggiungano l'equilibrio, tuttavia, diminuendo la costante A_P , si rallenta il meccanismo di aggregazione e di conseguenza si incentiva lo sviluppo delle reazioni, esattamente come era stato osservato riducendo il parametro C_t nelle simulazioni precedenti.

	S24.b.I	S24.b.II	S24.b.III
$C_{Ni^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	4,68×10 ⁻⁷	4,74×10 ⁻⁷	7,94×10 ⁻⁷
$C_{Mn^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	5,85×10 ⁻⁸	5,92×10 ⁻⁸	9,92×10 ⁻⁸
$C_{Co^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	5,85×10 ⁻⁸	5,92×10 ⁻⁸	9,92×10 ⁻⁸
C ^{tot} _{NH3} (mol/L)	0,025	0,025	0,025
C ^{tot} (mol/L)	-1,09×10 ⁻⁶	-1,09×10 ⁻⁶	-1,09×10 ⁻⁶
<i>C^{eq}_{0H⁻}</i> (mol/L)	6,22×10 ⁻⁴	6,22×10 ⁻⁴	6,22×10 ⁻⁴
S	1,00	1,00	1,16
pН	10,79	10,79	10,79
SMD (m)	3,35×10 ⁻⁶	4,29×10 ⁻⁶	5,01×10 ⁻⁶
m_0 (m ⁻³)	$2,18 \times 10^{14}$	$1,71 \times 10^{14}$	$1,52 \times 10^{14}$
m_1 (m ⁻²)	$2,01 \times 10^8$	$1,54 \times 10^{8}$	$1,34 \times 10^{8}$
m_2 (m ⁻¹)	332,78	259,73	222,96
m ₃	1,11×10 ⁻³	$1,11 \times 10^{-3}$	$1,11 \times 10^{-3}$
L ₁ (m)	7,46×10 ⁻⁷	$7,75 \times 10^{-7}$	7,92×10 ⁻⁷
L ₂ (m)	$4,75 \times 10^{-6}$	6,52×10 ⁻⁶	8,05×10 ⁻⁶
w_1 (m ⁻³)	$2,09 \times 10^{14}$	$1,67 \times 10^{14}$	$1,50 \times 10^{14}$
w_2 (m ⁻³)	$9,62 \times 10^{12}$	$3,75 \times 10^{12}$	$2,00 \times 10^{12}$

Tabella 4.11 *Tabella indicante i valori medi nella sezione d'uscita del MIVM al variare del parametro* A_P *per il caso S24.b (sopra) e S24.c (sotto).*

	S24.c.I	S24.c.II	S24.c.III
$C_{Ni^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	7,78×10 ⁻⁵	1,51×10 ⁻⁴	1,94×10 ⁻⁴
$C_{Mn^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	9,73×10 ⁻⁶	1,89×10 ⁻⁵	2,43×10 ⁻⁵
$C_{Co^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	9,73×10 ⁻⁶	1,89×10 ⁻⁵	2,43×10 ⁻⁵
$C_{NH_3}^{tot}$ (mol/L)	0,025	0,025	0,025
C ^{tot} _{ic} (mol/L)	-1,09×10 ⁻⁶	-1,09×10 ⁻⁶	-1,09×10 ⁻⁶
C ^{eq} _{OH} - (mol/L)	6,81×10 ⁻⁴	8,35×10 ⁻⁴	9,09×10 ⁻⁴
S	5,74	8,31	9,68
рН	10,10	10,88	10,96
SMD (m)	7,75×10 ⁻⁶	$1,04 \times 10^{-5}$	$1,20 \times 10^{-5}$
m_0 (m ⁻³)	$5,85 \times 10^{13}$	$5,48 \times 10^{13}$	$5,43 \times 10^{13}$
m_1 (m ⁻²)	$6,09 \times 10^{7}$	$5,46 \times 10^{7}$	$5,37 \times 10^{7}$
m_2 (m ⁻¹)	144,15	108,62	95,55
m 3	1,11×10 ⁻³	1,11×10 ⁻³	$1,10 \times 10^{-3}$
L_1 (m)	9,04×10 ⁻⁷	9,40×10 ⁻⁷	9,58×10 ⁻⁷
L ₂ (m)	1,10×10 ⁻⁵	$1,76 \times 10^{-5}$	2,33×10 ⁻⁵
w_1 (m ⁻³)	$5,77 \times 10^{13}$	$5,46 \times 10^{13}$	$5,42 \times 10^{13}$
w_2 (m ⁻³)	8,08×10 ¹¹	$2,05 \times 10^{11}$	$9,38 \times 10^{10}$

Per quanto riguarda, invece, la concentrazione degli ioni ossidrili, si nota che, per avere una variazione del valore medio in funzione del parametro A_P , è necessario effettuare le simulazioni con il maggior valore del parametro C_t . In maniera analoga, sia la sovrasaturazione che il pH presentano variazioni maggiori se si aumenta il valore del parametro empirico che caratterizza il kernel di aggregazione turbolento: la prima, al diminuire di A_P , subisce una riduzione del 14% per il caso S24.b e del 40% quando il parametro C_t è massimo; il pH, invece, subisce, rispettivamente, una riduzione dello 0.003% e del 7.77%. Anche il diametro medio di Sauter subisce un maggiore riduzione rispetto alla simulazione precedentemente analizzata. Infatti, nel caso in cui il parametro C_t ha il valore intermedio, subisce una diminuzione del 33%, mentre, se esso è massimo, subisce una riduzione del 35% al diminuire della costante A_P . Infine, anche per le ascisse può essere fatto un discorso simile: nella prima simulazione (C_t minimo) si ha una riduzione del 3% per L_1 e del 18% per L_2 che diventano, nella simulazione con C_t massimo, rispettivamente del 5% e del 53%.

Invece, un discorso a parte viene fatto per i momenti. Innanzitutto, si nota che l'effetto del parametro A_P risulta più importante per i momenti di ordine inferiore quando la costante C_t è minima mentre, se quest'ultimo è massimo, l'effetto più decisivo riguarda i momenti di ordine maggiore. Infatti, al diminuire del parametro A_P , il momento di ordine 0 aumenta del 22% nella prima simulazione e del 7.6% nell'ultima; il momento di ordine 1 ha un andamento simile, ma mantiene una diminuzione del 13% quando la costante empirica del kernel di aggregazione turbolento è massimo; invece, il momento di ordine 2 passa da un aumento del 17% nella prima simulazione, ad un incremento del 51% per il caso S24.c. Per quanto riguarda il momento di ordine 3, si ha una piccola variazione, quasi impercettibile, soltanto quando la costante empirica del kernel di aggregazione turbolento è massima. Infine, relativamente ai pesi, si traggono conclusioni diverse per w_1 e w_2 . Entrambi tendono ad aumentare al diminuire della costante A_P , ma il primo subisce un effetto maggiore quando C_t è minimo, mentre il secondo subisce una variazione maggiore, quasi di un ordine di grandezza, quando il parametro del kernel di aggregazione è massimo. Concludendo, si è osservato che, per alcune variabili, il parametro A_P ha effetti maggiori a bassi valori di C_t e, viceversa, per altre variabili si hanno variazioni importanti quando la costante empirica del kernel di aggregazione turbolento è maggiore.

In ultima analisi, è stato preso in considerazione il caso S25, il quale è caratterizzato dalle concentrazioni di reagenti maggiori. Anche in questo caso, l'effetto del parametro A_P dipende dal valore della costante empirica del kernel di aggregazione turbolento, ma a differenza delle simulazioni analizzate precedentemente, non vi è alcun caso che presenta variazioni impercettibili. Nella **Tabella 4.12** sottostante sono presentati tutti i risultati ottenuti per il caso S25, al variare sia del parametro A_P sia della costante C_t .

Osservando i valori medi delle concentrazioni degli ioni metallici, degli ioni ossidrili, della sovrasaturazione e del pH, emergono degli effetti opposti rispetto al caso *S24*. Infatti, se nella simulazione precedente, le variazioni maggiori erano ottenute quando il valore di C_t era massimo, al contrario, per il caso *S25*, le riduzioni maggiori, al diminuire del parametro A_P , sono ottenuti per le simulazioni *S25.a*. Infatti, considerando, ad esempio, la concentrazione di nichel, essa subisce una riduzione del 57% nell'ultimo caso descritto. Per quanto concerne, invece, il diametro medio di Sauter, esso subisce riduzioni, in termini percentuali, simili per tutti e tre i casi, intorno al 50%. Si noti che, per le simulazioni ad alti valori di C_t , il SMD risulta troppo alto per essere applicato nella produzione di materiali catodici di batterie a ioni litio

	S25.a.I	S25.a.II	S25.a.III
C ^{tot} _{Ni²⁺} (mol/L)	6,00×10 ⁻⁴	1,09×10 ⁻³	1,38×10 ⁻³
$C_{Mn^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	7,50×10 ⁻⁵	$1,37 \times 10^{-4}$	$1,73 \times 10^{-4}$
C ^{tot} _{Co²⁺} (mol/L)	$7,50 \times 10^{-5}$	$1,37 \times 10^{-4}$	$1,73 \times 10^{-4}$
C ^{tot} _{NH3} (mol/L)	0,1	0,1	0,1
C ^{tot} _{ic} (mol/L)	-4,34×10 ⁻⁶	-4,34×10 ⁻⁶	-4,34×10 ⁻⁶
<i>C^{eq}_{0H⁻}</i> (mol/L)	2,21×10 ⁻³	3,21×10 ⁻³	3,84×10 ⁻³
S	6,38	10,28	12,73
рН	11,34	11,50	11,58
SMD (m)	1,07×10 ⁻⁵	$1,74 \times 10^{-5}$	2,18×10 ⁻⁵
m_0 (m ⁻³)	$1,50 \times 10^{14}$	$1,44 \times 10^{14}$	$1,44 \times 10^{14}$
m_1 (m ⁻²)	$1,38 \times 10^{8}$	$1,21 \times 10^{8}$	$1,21 \times 10^{8}$
m_2 (m ⁻¹)	418,93	261,27	210,07
m ₃	4,43×10 ⁻³	4,40×10 ⁻³	4,38×10 ⁻³
L ₁ (m)	7,59×10 ⁻⁷	8,00×10 ⁻⁷	8,25×10 ⁻⁷
L ₂ (m)	1,31×10 ⁻⁵	2,58×10 ⁻⁵	3,90×10 ⁻⁵
w_1 (m ⁻³)	$1,48 \times 10^{14}$	$1,43 \times 10^{14}$	$1,44 \times 10^{14}$
w_2 (m ⁻³)	$1,98 \times 10^{12}$	$2,75 \times 10^{11}$	$8,36 \times 10^{10}$

Tabella 4.12 *Tabella indicante i valori medi nella sezione d'uscita del MIVM al variare del parametro* A_P *per i casi S25.a, S25.b e S25.c, dall'alto verso il basso.*

	S25.b.I	S25.b.II	S25.b.III
$C_{Ni^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	4,66×10 ⁻³	5,85×10 ⁻³	6,42×10 ⁻³
$C_{Mn^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	5,83×10 ⁻⁴	$7,32 \times 10^{-4}$	8,02×10 ⁻⁴
$C_{Co^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	5,83×10 ⁻⁴	$7,32 \times 10^{-4}$	8,02×10 ⁻⁴
C ^{tot} _{NH3} (mol/L)	0,1	0,1	0,1
C ^{tot} _{ic} (mol/L)	-4,34×10 ⁻⁶	-4,34×10 ⁻⁶	-4,34×10 ⁻⁶
C ^{eq} _{OH} - (mol/L)	1,18×10 ⁻²	1,47×10 ⁻²	1,61×10 ⁻²
S	48,22	64,57	73,10
рН	12,07	12,17	12,21
SMD (m)	7,19×10 ⁻⁵	1,16×10 ⁻⁴	$1,42 \times 10^{-4}$
m_0 (m ⁻³)	8,92×10 ¹²	$9,44 \times 10^{12}$	$9,75 \times 10^{12}$
m_1 (m ⁻²)	$1,10 \times 10^{7}$	$1,21 \times 10^{7}$	$1,30 \times 10^{7}$
m_2 (m ⁻¹)	61,80	38,83	31,94
m ₃	4,20×10 ⁻³	4,13×10 ⁻³	4,10×10 ⁻³
L ₁ (m)	$1,20 \times 10^{-6}$	$1,31 \times 10^{-6}$	$1,38 \times 10^{-6}$
L ₂ (m)	8,78×10 ⁻⁵	$1,84 \times 10^{-4}$	$2,95 \times 10^{-4}$
w_1 (m ⁻³)	$8,91 \times 10^{12}$	$9,44 \times 10^{12}$	$9,75 \times 10^{12}$
w ₂ (m ⁻³)	$7,51 \times 10^{9}$	$8,47 \times 10^{8}$	$2,10 \times 10^{8}$

	S25.c.I	S25.c.II	S25.c.III
$C_{Ni^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	8,75×10 ⁻³	1,01×10 ⁻²	1,08×10 ⁻²
$C_{Mn^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	1,09×10 ⁻³	1,27×10 ⁻³	1,35×10 ⁻³
$C_{Co^{2+}}^{tot}$ (mol/L)	1,09×10 ⁻³	1,27×10 ⁻³	1,35×10 ⁻³
C ^{tot} _{NH3} (mol/L)	0,1	0,1	0,1
C ^{tot} _{ic} (mol/L)	-4,34×10 ⁻⁶	-4,34×10 ⁻⁶	-4,34×10 ⁻⁶
C ^{eq} _{OH} (mol/L)	2,19×10 ⁻²	2,54×10 ⁻²	$2,70 \times 10^{-2}$
S	113,94	143,53	158,73
рН	12,34	12,40	12,43
SMD (m)	2,16×10 ⁻⁴	3,76×10 ⁻⁴	4,96×10 ⁻⁴
m_0 (m ⁻³)	$9,13 \times 10^{11}$	$1,02 \times 10^{12}$	$1,08 \times 10^{12}$
m_1 (m ⁻²)	$1,57 \times 10^{6}$	$1,83 \times 10^{6}$	$2,02 \times 10^{6}$
m_2 (m ⁻¹)	19,77	11,44	8,82
m ₃	3,97×10 ⁻³	3,89×10 ⁻³	3,86×10 ⁻³
L_1 (m)	1,71×10 ⁻⁶	$1,85 \times 10^{-6}$	$1,91 \times 10^{-6}$
L ₂ (m)	2,43×10 ⁻⁴	$5,04 \times 10^{-4}$	8,03×10 ⁻⁴
w_1 (m ⁻³)	9,13×10 ¹¹	$1,02 \times 10^{12}$	$1,08 \times 10^{12}$
w_2 (m ⁻³)	$3,61 \times 10^8$	4,02×10 ⁷	$9,77 \times 10^{6}$

Relativamente al momento di ordine 0 e a quello di ordine 1, si nota che, per il caso con valore minimo della costante empirica del kernel di aggregazione turbolento, essi aumentano al diminuire del parametro A_P , mentre negli altri due casi, diminuiscono con tale parametro. Invece, i momenti di ordine 2 e di ordine 3 aumentano sempre al diminuire della costante A_P , il primo raddoppiando, o quasi, il suo valore mentre, il secondo, subendo un effetto minimo di pochi punti percentuali. Infine, il peso w_I e l'ascissa L_I , subiscono variazioni contenute, dell'ordine di qualche punto percentuale: il primo aumentando al diminuire del parametro A_P , nel caso di C_I minima, e diminuendo negli altri casi; il secondo, invece, diminuendo sempre con la costante A_P . Anche l'ascissa L_2 ha lo stesso andamento ma in misura molto maggiore, dell'ordine del 70%, mentre il peso w_2 è la variabile che subisce l'effetto maggiore, aumentando sempre il suo valore al diminuire del parametro A_P , subendo incrementi persino di due ordini di grandezza.

In conclusione, non è possibile determinare a priori l'effetto del parametro A_P sulle variabili considerate, ma si deve anche tenere conto del valore della costante empirica che caratterizza il kernel di aggregazione turbolento. Inoltre, anche a parità di quest'ultimo, non si ottengono gli stessi effetti per tutti i casi in esame, come descritto in precedenza, analizzando i valori ricavati per le simulazioni S24 e S25. Non essendo ben chiaro se i dati così ottenuti siano paragonabili a quelli sperimentali o se il processo di co-precipitazione tenda a progredire ulteriormente, i valori ottenuti vengono integrati ad alcune simulazioni che sfruttano un modello 0D, in modo da consumare la rimanente sovrasaturazione. Tale lavoro, svolto dal dottor Shiea Mohsen, ha mostrato come non sia possibile determinare una coppia di parametri che sia in grado di descrivere approssimativamente il processo reale. Tale conclusione verrà confermata anche nel successivo capitolo, il quale presenterà il confronto con i dati sperimentali. Per questo motivo è risultato necessario effettuare ulteriori simulazioni variando nuovamente i parametri del modello.

4.2.5 Caso di studio 5: simulazioni new-parameters

Come scritto in precedenza, è stato necessario valutare il processo di co-precipitazione usufruendo di nuovi valori per i parametri empirici del modello. Oltre ai parametri valutati nei casi di studio 3 e 4, le altri costanti empiriche del modello vengono utilizzate nella velocità di crescita e nella velocità di nucleazione, come si può vedere nell'equazione seguente (4.8):

$$\begin{cases} G = 10^{k_G}(S-1) \\ J_n = 10^{k_J}(S-1)^{n_J} \end{cases}$$
(4.8)

Dunque, per il presente caso di studio, si è deciso di utilizzare dei valori più bassi rispetto alle simulazioni *normal*, tranne per i parametri k_G e k_J che sono stati incrementati di circa un ordine di grandezza. Questo significa che, il modello descritto dai nuovi parametri, è caratterizzato da un processo di aggregazione molto più lento rispetto a quello antecedente. Relativamente alla velocità di crescita, nonostante il parametro empirico sia stato aumentato di un ordine di grandezza, si tratta comunque di valori molto bassi ed è per questo motivo che essa non subisce grandi variazioni. Invece, la differenza maggiore riguarda la velocità di studio è caratterizzato dall'utilizzo di nuovi parametri, le simulazioni connesse verranno convenzionalmente definite con l'aggettivo *new-parameters*. In **Tabella 4.13** sono mostrati i risultati finali ricavati da tali simulazioni.

		S27	S14	S26	S24	S22	S25
$C_{Ni^{2+}}^{tot}$	(mol/L)	1,81×10 ⁻³	1,32×10 ⁻³	2,99×10 ⁻⁴	3,12×10 ⁻⁴	$1,20 \times 10^{-3}$	6,38×10 ⁻³
$C_{Mn^{2+}}^{tot}$	(mol/L)	2,27×10 ⁻⁴	1,66×10 ⁻⁴	3,74×10 ⁻⁵	3,89×10 ⁻⁵	$1,50 \times 10^{-4}$	7,97×10 ⁻⁴
$C_{Co^{2+}}^{tot}$	(mol/L)	2,27×10 ⁻⁴	1,66×10 ⁻⁴	3,74×10 ⁻⁵	3,89×10 ⁻⁵	$1,50 \times 10^{-4}$	7,97×10 ⁻⁴
$C_{NH_3}^{tot}$	(mol/L)	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
C_{ic}^{tot}	(mol/L)	-1,09×10 ⁻⁷	-2,17×10 ⁻⁷	-4,34×10 ⁻⁷	-1,09×10 ⁻⁶	-2,17×10 ⁻⁶	-4,34×10 ⁻⁶
$C_{OH^{-}}^{eq}$	(mol/L)	4,54×10 ⁻³	3,33×10 ⁻³	9,17×10 ⁻⁴	$1,12 \times 10^{-3}$	3,24×10 ⁻³	1,60×10 ⁻²
	S	226,86	133,63	21,63	13,13	23,75	72,75
]	pН	11,65	11,48	10,78	10,98	11,50	12,20
SM	D (m)	1,01×10 ⁻⁵	$1,47 \times 10^{-5}$	1,98×10 ⁻⁵	3,85×10 ⁻⁵	8,00×10 ⁻⁵	2,59×10 ⁻⁴
m ₀	(m ⁻³)	$1,42 \times 10^{10}$	$7,48 \times 10^{10}$	$1,30 \times 10^{11}$	$1,20 \times 10^{11}$	$2,77 \times 10^{10}$	$1,03 \times 10^{9}$
m ₁	(m ⁻²)	$9,40 \times 10^{4}$	7,91×10 ⁵	$1,47 \times 10^{6}$	$1,32 \times 10^{6}$	$5,04 \times 10^{5}$	$7,70 \times 10^{4}$
m ₂	(m ⁻¹)	0,89	10,12	21,73	28,55	27,18	16,23
	m ₃	$1,05 \times 10^{-5}$	$1,50 \times 10^{-4}$	4,29×10 ⁻⁴	$1,10 \times 10^{-3}$	2,16×10 ⁻³	4,11×10 ⁻³
L ₁	(m)	3,31×10 ⁻⁶	6,96×10 ⁻⁶	8,91×10 ⁻⁶	7,90×10 ⁻⁶	$8,48 \times 10^{-6}$	2,16×10 ⁻⁵
L ₂	(m)	$1,10 \times 10^{-5}$	$1,70 \times 10^{-5}$	2,72×10 ⁻⁵	4,81×10 ⁻⁵	8,46×10 ⁻⁵	2,63×10 ⁻⁴
W 1	(m ⁻³)	$8,37 \times 10^{9}$	$4,62 \times 10^{10}$	$1,12 \times 10^{11}$	$1,11 \times 10^{11}$	$2,41 \times 10^{10}$	$7,78 \times 10^{8}$
\mathbf{W}_2	(m ⁻³)	$5,80 \times 10^{9}$	$2,86 \times 10^{10}$	$1,78 \times 10^{10}$	9,38×10 ⁹	$3,64 \times 10^{9}$	$2,55 \times 10^{8}$

Tabella 4.13 *Tabella contenente i valori medi delle variabili considerate nella sezione d'uscita del MIVM per il caso new-parameters.*

Osservando i dati ottenuti si evince che la combinazione dei nuovi parametri provoca effetti nettamente diversi in base al caso considerato. In particolare, le variazioni subite da alcune variabili dei casi S14 e S26 sono in contrapposizione rispetto agli altri esperimenti. Infatti, osservando i valori medi delle concentrazioni degli ioni metallici e degli ioni ossidrili, essi tendono a diminuire rispetto alle simulazioni normal, con dei cambianti molto più pronunciati per i casi ad alte concentrazioni dei reagenti. Tuttavia, analizzando i casi S14 e S26, si nota che tali variabili aumentano nelle simulazioni new-parameters. Ciò risulta strano poiché, come visto nei casi di studio precedenti, diminuendo l'entità del meccanismo di aggregazione si ottiene uno sviluppo maggiore della reazione di formazione degli idrossidi metallici, come si può anche dedurre dagli altri casi. Stesso discorso può essere effettuato per la sovrasaturazione, la quale aumenta nei casi S14 e S26 e diminuisce negli altri. Analizzando, invece, il diametro medio di Sauter si evince che esso diminuisce per i casi S22 e S25 ed aumenta per i restanti esperimenti, con un maggiore effetto per le simulazioni a basse concentrazioni di reagenti. Dalle simulazioni only-brownian si è dedotto che l'aggregazione ha un effetto maggiore sulle simulazioni ad alto livello di concentrazioni ed è per questo motivo che si nota una diminuzione del SMD. Invece, nelle simulazioni a basse concentrazioni di reagenti prevalgono i meccanismi di nucleazione e di crescita, dove quest'ultima rimane pressoché costante, nonostante la variazione del parametro empirico. Dunque, si può ipotizzare che l'incremento di dimensione delle particelle è causato non tanto dalla crescita molecolare, ma dal fatto che la velocità di nucleazione è molto più alta, comportando la formazione di un maggior numero di particelle e, quindi, aumentando la probabilità di collisione e di aggregazione di quest'ultime. Nonostante i grandi cambiamenti ottenuti, le dimensioni medie delle particelle sono comunque eccessive, dell'ordine di decine di micrometri. Anche per quanto riguarda i momenti non è possibile definire un andamento unico: i primi due diminuiscono in tutte le simulazioni, in quantità percentuali simili tra loro; il momento di ordine 2, invece, aumenta per i casi S22 e S25, soprattutto per quest'ultimo, e diminuisce per gli altri; infine, il momento di ordine 3 tende ad aumentare per tutti i casi, tranne per gli esperimenti S14 e S26. In generale, quest'ultimo momento, non subisce grosse variazioni ma, per le simulazioni new-parameters, si ottengono importanti cambiamenti nei casi S27 e S25, rispettivamente l'esperimento a concentrazioni minime e quello a concentrazioni massime. L'effetto sui momenti tende a scemare, come anche nelle simulazioni condotte in precedenza, all'aumentare dell'ordine, tranne per il momento m_2 del caso S25 che presenta l'incremento maggiore di tutti. Per quanto concerne le ascisse, esse tendono ad aumentare rispetto alle simulazioni normal di centinaia di punti percentuali, tranne per quanto riguarda l'ascissa L_2 dei casi S24, S22 e S25, la quale diminuisce. Discorso completamente opposto è valido per i pesi del modello QMOM, con il peso w2 del caso S25 che aumenta di due ordini di grandezza. Infine, è possibile individuare una riduzione della differenza tra le ascisse in tutti i casi esaminati.

In conclusione, la combinazione di nuovi parametri ha avuto effetti contrastanti nei vari casi, alcuni prevedibili dai risultati delle simulazioni precedenti, altri in contrapposizione con quanto dedotto in precedenza. Inoltre, i diametri medi ottenuti, come già scritto, risultano comunque troppo grandi per la produzione di materiali catodici di batterie a ioni litio.

4.2.6 Caso di studio 6: simulazioni hetero-homo

Come già annunciato all'interno del capitolo relativo ai fondamenti teorici, dopo un'analisi più approfondita, si è giunti a descrivere il meccanismo di nucleazione tramite la

combinazione di due termini, uno relativo alla nucleazione eterogenea, che prevale a bassa sovrasaturazione, ed uno relativo alla nucleazione omogenea che, viceversa, domina ad alti valori di sovrasaturazione. Quindi, l'equazione che definisce la velocità di nucleazione per le simulazioni successive, che convenzionalmente verranno definite dall'aggettivo *heterohomo*, è la seguente (4.9):

$$J_n = 10^{k_1} \exp\left(\frac{-e^{B_1}}{\ln^2(S)}\right) + 10^{k_2} \exp\left(\frac{-e^{B_2}}{\ln^2(S)}\right)$$
(4.9)

Dunque, i risultati finali, ottenuti utilizzando un modello in cui la velocità di nucleazione è calcolata tramite l'equazione appena vista, sono riportati nella **Tabella 4.14** sottostante.

		S27	S14	S26	S24	S22	S25
$C_{Ni^{2+}}^{tot}$	(mol/L)	2,00×10 ⁻³	3,97×10 ⁻³	4,52×10 ⁻³	1,69×10 ⁻³	1,69×10 ⁻³	6,01×10 ⁻³
$C_{Mn^{2+}}^{tot}$	(mol/L)	2,50×10 ⁻⁴	4,96×10 ⁻⁴	5,65×10 ⁻⁴	2,12×10 ⁻⁴	2,11×10 ⁻⁴	7,52×10 ⁻⁴
$C_{Co^{2+}}^{tot}$	(mol/L)	$2,50 \times 10^{-4}$	4,96×10 ⁻⁴	$5,65 \times 10^{-4}$	$2,12 \times 10^{-4}$	$2,11 \times 10^{-4}$	$7,52 \times 10^{-4}$
$C_{NH_3}^{tot}$	(mol/L)	0,0025	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
C_{ic}^{tot}	(mol/L)	-1,09×10 ⁻⁷	-2,17×10 ⁻⁷	-4,34×10 ⁻⁷	-1,09×10 ⁻⁶	-2,17×10 ⁻⁶	-4,34×10 ⁻⁶
$C_{OH^{-}}^{eq}$	(mol/L)	5,00×10 ⁻³	9,92×10 ⁻³	$1,13 \times 10^{-2}$	4,32×10 ⁻³	4,41×10 ⁻³	$1,51 \times 10^{-2}$
	S	252,31	467,97	426,49	65,80	34,10	68,04
j	pН	11,70	12,00	12,05	11,62	11,62	12,17
SM	D (m)	1,96×10 ⁻⁶	$4,50 \times 10^{-6}$	2,65×10 ⁻⁵	1,31×10 ⁻⁵	$1,04 \times 10^{-5}$	1,95×10 ⁻⁵
m ₀	(m ⁻³)	$6,03 \times 10^{8}$	$2,16 \times 10^{10}$	$4,09 \times 10^{10}$	5,98×10 ¹¹	$2,26 \times 10^{12}$	6,92×10 ¹¹
m ₁	(m ⁻²)	$7,69 \times 10^{2}$	$7,63 \times 10^4$	$4,27 \times 10^{5}$	$6,51 \times 10^{6}$	$2,10 \times 10^{7}$	$1,18 \times 10^{7}$
m ₂	(m ⁻¹)	0,0015	0,34	7,77	78,34	206,12	212,91
	m ₃	3,65×10 ⁻⁹	$1,77 \times 10^{-6}$	$1,94 \times 10^{-4}$	1,02×10 ⁻³	2,14×10 ⁻³	4,13×10 ⁻³
L ₁	(m)	5,96×10 ⁻⁷	$1,78 \times 10^{-6}$	6,19×10 ⁻⁶	7,62×10 ⁻⁶	$7,78 \times 10^{-6}$	$1,43 \times 10^{-5}$
L_2	(m)	2,13×10 ⁻⁶	$4,79 \times 10^{-6}$	2,92×10 ⁻⁵	$1,47 \times 10^{-5}$	$1,25 \times 10^{-5}$	$2,40 \times 10^{-5}$
W ₁	(m ⁻³)	$3,67 \times 10^{8}$	8,94×10 ⁹	$3,06 \times 10^{10}$	$3,15 \times 10^{11}$	$1,54 \times 10^{12}$	4,92×10 ¹¹
W ₂	(m ⁻³)	$2,37 \times 10^{8}$	$1,27 \times 10^{10}$	$1,03 \times 10^{10}$	$2,83 \times 10^{11}$	$7,23 \times 10^{11}$	$2,00 \times 10^{11}$

Tabella 4.14 *Tabella contenente i valori medi delle variabili considerate nella sezione d'uscita del MIVM per il caso hetero-homo.*

Nelle simulazioni *hetero-homo*, oltre alla modifica descritta in precedenza, sono stati apportati ulteriori cambiamenti rispetto alle simulazioni *normal*: il parametro k_G è stato ridotto del 7%, la costante C_t è stata incrementata del 150%, mentre il parametro A_P è stato ridotto di quattro ordini di grandezza. Quindi, il modello rappresenta un processo caratterizzato da una velocità di crescita molecolare lievemente minore, un contributo decisamente più importante da parte del kernel di aggregazione turbolento, limitato però da un'efficienza di aggregazione più bassa.

Si nota immediatamente che i nuovi parametri e la nuova formulazione della velocità di nucleazione hanno un effetto importante anche sullo sviluppo della reazione. Infatti, si evince dai dati, che i casi *S22* e *S25* presentano un avanzamento maggiore della reazione di formazione degli idrossidi metallici, in quanto le concentrazioni diminuiscono circa del

50%. Tuttavia, a causa dell'aumento della velocità di aggregazione turbolenta, la quale tende ad inibire la reazione come visto nei casi precedenti, oppure per via della nuova formulazione della velocità di nucleazione, si osserva un incremento delle concentrazioni degli ioni metallici, in uscita dal MIVM, dell'ordine di centinaia di punti percentuali per i casi S14, S26 e S24. Anche il caso S27 riporta un aumento delle concentrazioni in uscita ma in misura minore rispetto agli altri esperimenti. Ovviamente, tali conclusioni possono essere tratte anche valutando i valori finali della sovrasaturazione del sistema. Infatti, i cambiamenti di tali variabili sono simili a quelli delle concentrazioni, mostrando come i casi S27 e, soprattutto, S14 e S26 indichino una situazione molto lontana da quella di equilibrio. Analizzando i valori del SMD, è possibile trarre le stesse conclusioni delle simulazioni new-parameters, in quanto si può osservare un aumento di tale variabile per i casi S14 e S26, mentre per i restanti esperimenti si può individuare una riduzione del diametro medio delle particelle. Relativamente ai momenti, si evince che, per i casi a minor concentrazione di reagenti, il basso sviluppo della reazione di formazione degli idrossidi metallici comporta una riduzione notevole del valore di tali variabili. Per gli altri casi, invece, si hanno dei comportamenti diversi in base al momento considerato, tranne per l'esperimento S25 nel quale si nota un incremento del valore medio in uscita di tutti i momenti. Anche per quanto concerne le ascisse e i pesi, gli effetti del nuovo modello sono diversi in base al caso esaminato ma si osserva come, per i casi a maggior concentrazione di reagenti, le differenze tra w_1 e w_2 e tra L_1 e L_2 si riducono notevolmente.

In generale, il nuovo modello permette di ottenere valori del diametro medio di Sauter ragionevoli, tuttavia, il fatto che in alcuni casi esaminati le condizioni raggiunte siano lontane dall'equilibrio, può far ipotizzare che in realtà il modello proposto non sia in grado di descrivere la realtà in misura sufficientemente approssimata.

Nel successivo capitolo verranno confrontati i dati appena esposti con quelli ricavati dalle prove sperimentali, permettendo di effettuare la convalida del modello studiato.

5 Confronto con i dati sperimentali

Come già anticipato in precedenza, l'ultima parte del lavoro prevede un confronto dei risultati ottenuti tramite le simulazioni CFD-PBE con i dati sperimentali raccolti in laboratorio. In questo modo si è in grado di determinare la validità del modello utilizzato per le simulazioni descritte nel capitolo precedente.

Le prove sperimentali sono state condotte della dottoressa Maria Laura Para, la quale si è occupata anche della raccolta dei dati che verranno successivamente presentati. Tramite l'analisi della diffusione statica della luce, condotta in concomitanza con una rotazione meccanica per evitare la sedimentazione dei cristalli, è stato possibile ottenere la distribuzione granulometrica delle particelle. L'attrezzatura utilizzata fornisce, inoltre, anche il valore del diametro medio di Sauter che verrà utilizzato per il confronto con i dati modellistici. Si noti che, grazie ai modi con cui è stata condotta la misurazione, la distribuzione calcolata si riferisce alle particelle secondarie, ovvero quelle formatesi a causa del meccanismo di aggregazione.

In aggiunta, come già spiegato in precedenza, non si è in grado di stabilire se le prove sperimentali terminano nelle stesse condizioni descritte dalle simulazioni CFD-PBE o se il processo di co-precipitazione si sviluppa ulteriormente. Per questo motivo sono state condotte delle simulazioni con l'utilizzo di un modello 0D, svolte dal dottor Shiea Mohsen. Quest'ultime utilizzano i valori medi ottenuti dalle simulazioni CFD-PBE come condizioni iniziali e vengono condotte fino a quando non sono raggiunte le condizioni di equilibrio, consumando tutta la sovrasaturazione finché essa non diventi pari ad 1. In questo modo si è in grado di ottenere il valore del diametro medio di Sauter e la distribuzione granulometrica delle particelle a termine della reazione di formazione degli idrossidi metallici.

Quindi, di seguito, verranno in primis confrontati i valori del diametro medio di Sauter per le simulazioni effettuate, considerando i risultati ottenuti tramite le simulazioni CFD-PBE, quelli ricavati integrando il modello 0D e i dati sperimentali. Inoltre, verranno mostrate anche alcune distribuzioni granulometriche, ricostruite a partire dai valori dei momenti, ottenuti dalle simulazioni, tramite uno script scritto dal dottor Shiea Mohsen. Le distribuzioni granulometriche sono caratterizzate da grafici ad istogramma in quanto, tramite le misurazioni descritte sopra, è possibile valutare le dimensioni particellari a piccoli intervalli.

5.1 Simulazioni normal

Il primo caso di studio è quello delle simulazioni che per convenzione sono state definite *normal*. Quando sono state condotte queste simulazioni, non era ancora stato fatto alcun processo di ottimizzazione dei parametri del modello, dunque è facilmente ipotizzabile che i valori ottenuti dalle simulazioni CFD-PBE siano non corrispondano ai dati sperimentali. Conclusioni che sono già state tratte nel capitolo precedente, osservando il SMD del caso *S25*, il quale era dell'ordine di grandezza dei millimetri.

In **Tabella 5.1** vengono mostrati i valori del diametro medio di Sauter ottenuti tramite le simulazioni e le prove sperimentali. In **Figura 5.1** è fornita una rappresentazione grafica di tali valori, che permette di notare meglio la differenza tra le simulazioni e le prove sperimentali.

	S27	S14	S26	S24	S22	S25
Dati sperimentali	23,4	17,9	17,9	13,3	18,3	18,2
CFD-PBE	2,1	3,0	4,7	22,9	139,1	1103,7
CFD-PBE + 0D-model	9,3	5,5	6,4	128,5	-	-

Tabella 5.1 Tabella indicante il diametro medio di Sauter (μm) delle prove sperimentali e delle

simulazioni normal, con e senza l'integrazione del modello 0D.



Figura 5.1 Grafico mostrante i valori del diametro medio di Sauter per i vari casi esaminati.

Si tenga in considerazione che il presente grafico e quelli che verranno mostrati successivamente sono definiti rispetto alla sovrasaturazione iniziale del sistema, facilmente calcolabile tramite l'equazione (2.66) fornita nel paragrafo **2.4.1**, considerando le concentrazioni dei reagenti nella camera di miscelazione prima che avvenga la reazione. Per essere precisi i casi sono presentati, da sinistra verso destra, nel seguente ordine: *S27*, *S14*, *S26*, *S24*, *S22* e *S25*.

Com'era già stato ipotizzato nel capitolo precedente, i casi *S22* e *S25* non possono essere descritti dal modello utilizzato nelle simulazioni *normal*. Infatti, si nota immediatamente che i valori del SMD presentano ordini di grandezza troppo alti rispetto ai dati sperimentali. Inoltre, integrando i risultati ottenuti dalle simulazioni CFD-PBE con il modello 0D si ricavano valori troppo alti, che non vengono neanche rappresentati. Questo avviene a causa del fatto che, oltre ai valori del diametro medio di Sauter, i casi *S22* e *S25* presentavano alti valori di sovrasaturazione che permette un ulteriore sviluppo del processo di coprecipitazione tramite il modello 0D. Anche il caso *S24* presenta una sovrastima della

dimensione media delle particelle, accentuata maggiormente integrando il modello 0D alle simulazioni CFD-PBE.

Relativamente, invece, ai casi a basse concentrazioni di reagenti, si osserva che il modello considerato fornisce una sottostima del diametro medio delle particelle. Anche nei presenti casi, all'uscita del MIVM, la sovrasaturazione rimanente è molto alta e di conseguenza, utilizzando il modello 0D, si ha la possibilità di sviluppare ulteriormente il processo di coprecipitazione, aumentando leggermente il diametro medio di Sauter e quindi riducendo la sottostima delle dimensioni granulometriche. In qualsiasi caso, nonostante l'effetto positivo del modello 0D, si ottengono valori ancora nettamente inferiori. Per questo motivo i confronti tra le distribuzioni granulometriche non verranno mostrati, in quanto non sarebbe possibile apprezzarne il significato.

Com'era pronosticabile, il primo modello preso in considerazioni mostra delle forti discrepanze rispetto alle prove sperimentali, per questo è stato necessario cercare di ottimizzare i parametri che lo caratterizzano. Inoltre, è possibile osservare anche il forte impatto dato dall'integrazione del modello 0D causato dai valori troppo alti della sovrasaturazione in uscita dal MIVM per le simulazioni *normal*.

5.2 Simulazioni only-brownian e no-aggregation

Successivamente alle simulazioni *normal*, come scritto in antecedenza, sono state effettuate le simulazioni *only-brownian* e *no-aggregation*, atte a valutare l'effetto del meccanismo di aggregazione sulle dimensioni particellari. Dunque, come già visto, si ottengono particelle molto più piccole e il contributo principale è fornito dal termine turbolento del kernel di aggregazione, confermato dal fatto che le differenze tra le simulazioni *only-brownian*, caratterizzate da un meccanismo di aggregazione descritto unicamente del kernel browniano, e le simulazioni *no-aggregation*, definite solamente da nucleazione e crescita molecolare, sono minime.

In **Tabella 5.2** vengono mostrati i valori del diametro medio di Sauter dei diversi casi, ottenuti dalle simulazioni sopradescritte. Similmente a quanto fatto per le simulazioni *normal*, in **Figura 5.2** viene fornita una rappresentazione grafica di tali valori, permettendo un confronto più immediato.

	S27	S14	S26	S24	S22	S25
Dati sperimentali	23,4	17,9	17,9	13,3	18,3	18,2
Simulazioni <i>only-brownian</i>	2,1	2,5	1,7	0,8	0,7	0,7
Simulazioni <i>no-aggregation</i>	2,1	2,5	1,7	0,8	0,7	0,7

Tabella 5.2 *Tabella indicante il diametro medio di Sauter (\mu m) delle prove sperimentali e delle simulazioni only-brownian e no-aggregation.*

Come si può notare, i valori ricavati sono decisamente più bassi, ottenendo una sottostima delle dimensioni particellari in tutti i casi esaminati, anche in quelli a maggiori concentrazioni di reagenti. Quello che possiamo affermare è che il meccanismo di aggregazione turbolenta è essenziale per la produzione di particelle di dimensioni sufficientemente grandi da poter essere usate per la produzione di materiali catodici. Inoltre, come si può apprendere in figura, è confermato che il kernel di aggregazione browniano apporta un contributo impercettibile sulla dimensione particellare e, infatti, i valori del diametro medio di Sauter di tutti i casi delle simulazioni *only-brownian* e *no-aggregation* sono coincidenti. Dalla figura, inoltre, risulta confermato il fatto che i casi a maggiori concentrazioni di reagenti sono quelli più soggetti a cambiamenti.

Infine, possiamo concludere che la scelta di agire sui parametri legati al meccanismo di aggregazione, diminuendone i valori e quindi la velocità, per cercare di ridurre la sovrastima presente nelle simulazioni *normal*, come ben si nota dalla linea blu della figura sottostante, è risultata corretta.



Figura 5.2 Grafico mostrante i valori del diametro medio di Sauter per i vari casi esaminati.

5.3 Simulazioni $C_t e A_P$

Dunque, dopo aver stabilito l'importanza del meccanismo di aggregazione turbolenta, sono state effettuate una serie di simulazioni volte ad ottimizzare i parametri del modello affinché si potessero ottenere dei dati paragonabili a quelli sperimentali. In primis, è stato valutato l'effetto del parametro C_t , il quale influisce direttamente sul kernel di aggregazione turbolento. I casi esaminati, al diminuire di tale parametro, sono stati *S27*, *S24* e *S25*.

Di seguito, in **Tabella 5.3**, sono riassunti i valori del diametro medio di Sauter ottenuti per il caso *S27*, per effettuare un confronto rapido.

Tabella 5.3 *Tabella indicante il diametro medio di Sauter (µm) sperimentale e al variare del parametro* C_t *del caso* S27.

	Dati sperimentali	S27.a	S27.b	S27.c	S27.d
SMD	23,4	2,1	2,1	2,1	2,1

Come già anticipato nel capitolo precedente, per questo caso non sono osservabili cambiamenti significativi al variare del parametro C_t ma per completezza sono stati riportati lo stesso. Invece, in **Tabella 5.4** sono riportati i dati ottenuti per il caso *S24* ed in **Figura 5.3** è mostrata la rappresentazione grafica di tali valori.

Tabella 5.4 *Tabella indicante il diametro medio di Sauter (\mu m) sperimentale e modellistico al variare del parametro C_t del caso S24.*

	Dati sperimentali	S24.a	S24.b	S24.c	S24.d
SMD	13,3	1,8	5,0	12,0	22,9



Figura 5.3 *Grafico mostrante i valori del diametro medio di Sauter in funzione del parametro* C_t *per il caso S24.*

Come già anticipato, non è possibile mostrare il valore esatto della costante empirica, ma si tenga in considerazione che essa aumenta passando dal caso *S24.a* al caso *S24.d*, il quale rappresenta la simulazione *normal* precedentemente descritta.

Effettuando il confronto con i dati sperimentali, risulta ancora più evidente l'effetto che il parametro C_t ha sul modello studiato, passando da una sovrastima della dimensione particellare ad una sottostima di un ordine di grandezza. Il caso che sembrerebbe meglio approssimare la prova sperimentale è quello S24.c, il quale mostra una piccola differenza dell'ordine di 1 micron. Tuttavia, è necessario tenere in considerazione anche la sovrasaturazione rimanente, all'uscita del MIVM, per quanto riguarda il discorso fatto in precedenza nel quale si affermava l'impossibilità di stabilire se il processo di coprecipitazione si sviluppa fino al consumo totale della sovrasaturazione o se viene "congelato" allo stato descritto dalle simulazioni CFD-PBE. Infatti, nel caso in cui quest'ultima risulti troppo alta, integrando i risultati ottenuti con il modello 0D, si avrebbe un incremento eccessivo del diametro medio di Sauter, ottenendo una sovrastima troppo alta delle dimensioni particellari. Analizzando, dunque, i valori di sovrasaturazione dei casi esaminati, si nota che le simulazioni S24.a e S24.b hanno quasi raggiunto l'equilibrio e dunque la dimensione massima delle particelle, mentre il caso S24.c presenta un valore di sovrasaturazione di circa 9, che permetterebbe di avere un incremento ragionevole del diametro medio di Sauter che potrebbe colmare la differenza con il dato sperimentale.

Quindi, il valore della costante empirica che permetterebbe di ottimizzare il modello potrebbe essere quello utilizzato per la simulazione *S24.c.* Tuttavia, il parametro deve essere ottimizzato per tutti i casi ed è per questo motivo che ne sono stati studiati gli effetti anche sul caso *S25*.

Di seguito, nella **Tabella 5.5** e nella **Figura 5.4** sottostanti, sono riportati i risultati ottenuti per il caso *S25*, confrontati con i dati sperimentali.

	Dati sperimentali	S25.a	S25.b	S25.c	S25.d
SMD	18,2	21,8	142,3	496,0	1103,7

Tabella 5.5 *Tabella indicante il diametro medio di Sauter (\mu m) sperimentale e modellistico al variare del parametro C_t del caso S25.*

Analogamente a quanto osservato in precedenza, per il caso S24, la variazione del parametro C_t apporta delle modifiche significative ai risultati finali delle simulazioni. Si osserva come il diametro medio di Sauter passi da un valore dell'ordine dei millimetri per il caso S25.d ad uno dell'ordine di qualche decina di micron per il caso S25.a. Rispetto ai dati sperimentali, si osserva dal grafico che, per ottenere delle dimensioni particellari che siano paragonabili a quelle sperimentali, è necessario diminuire la costante empirica al valore minimo analizzato, rappresentato dal caso S25.a.

E necessario aggiungere che, a differenza del *S24.c*, per la simulazioni *S25.a* è stato calcolato un valore di sovrasaturazione residua tale che, nel caso in cui risulti necessario sviluppare ulteriormente il processo di co-precipitazione integrando il modello 0D, si andrebbe ad ottenere un ulteriore incremento del diametro medio di Sauter, provocando un'eccessiva sovrastima delle dimensioni particellari degli idrossidi metallici all'uscita del MIVM. Per questo motivo è opportuno analizzare gli effetti apportati dal parametro A_P sul processo di co-precipitazione.

Inoltre, l'ottimizzazione del parametro A_P è necessaria anche perché, da come si evince dai grafici appena mostrati, per il caso S24 è ideale una riduzione della costante C_t del 15%, mentre, per il caso S25, è necessario diminuirla del 67%, ed essendo che l'obiettivo del presente lavoro è quello di ottenere un modello che possa essere attendibile al variare delle





Figura 5.4 *Grafico mostrante i valori del diametro medio di Sauter in funzione del parametro* C_t *per il caso S25.*

Dunque, lo step successivo è stato quello di modificare il parametro A_P , il quale influisce sul diametro critico di aggregazione e, successivamente, sull'efficienza di tale meccanismo. Come già scritto nel capitolo precedente, sono stati esaminati i casi *S14*, *S24* e *S25*, valutando l'effetto della costante sopracitata anche in funzione del parametro modellistico C_t .

Di seguito, in **Tabella 5.6**, sono riassunti i risultati finali per il caso *S14*. Si ricordi che non è possibile indicare il valore effettivo della costante A_P , ma si tenga in considerazione che essa aumenta passando dal caso *S14.i.I* al caso *S14.i.III*, dove l'indice *i* denota il valore del parametro C_t secondo il criterio ($a, b \in c$) elencato in precedenza.

	S14.i.I	S14.i.II	S14.i.III
Dati sperimentali		17,9	
S14.a	2,7	2,6	2,6
S14.b	2,7	2,7	2,7
S14.c	2,8	2,8	2,8

Tabella 5.6 *Tabella contenente il diametro medio di Sauter (µm) sperimentale e modellistico al variare del parametro* A_P *e al variare della costante* C_t *per il caso S14.*

Osservando i valori riportati in tabella, si evince che il caso *S14* non è significativamente influenzato dai parametri modellistici che caratterizzano il meccanismo di aggregazione, subendo variazioni impercettibili per quanto concerne il diametro medio di Sauter. Quindi, vengono investigati i casi *S24* e *S25* per la ricerca di una coppia di valori ottimali delle costanti empiriche precedentemente elencate.

Di seguito è mostrato, in **Tabella 5.7** ed in **Figura 5.5**, un riassunto dei dati ottenuti al variare del parametro A_P , effettuando un confronto con i valori sperimentali.

	S24.i.I	S24.i.II	S24.i.III
Dati sperimentali		13,3	
S24.a	1,6	1,7	1,8
S24.b	3,3	4,3	5,0
S24.c	7,7	10,4	12,0

Tabella 5.7 *Tabella contenente il diametro medio di Sauter (µm) sperimentale e modellistico al variare del parametro* A_P *e al variare della costante* C_t *per il caso S24.*



Figura 5.5 *Grafico mostrante i valori del diametro medio di Sauter in funzione del parametro* A_P *e del parametro* C_t *per il caso S24.*

Dalla rappresentazione grafica si nota bene che l'effetto del parametro A_P dipende dal valore della costante C_t della simulazione, andando a scemare al diminuire di quest'ultima,

risultando in cambiamenti minimi per il caso S24.a, del diametro medio di Sauter. Inoltre, osservando i risultati finali ottenuti con i valori più bassi della costante empirica del kernel di aggregazione turbolento, si evince che tali valori non possono essere utilizzati per il caso S24 a causa dell'eccessiva sottostima delle dimensioni particellari, la quale non può essere colmata dall'integrazione con il modello 0D in quanto a codeste simulazioni corrispondono dei valori molto bassi di sovrasaturazione residua, circa pari a 1. Invece, il caso corrispondente ad una diminuzione del 15% della costante Ct fornisce dei valori finali paragonabili ai dati sperimentali. Si osserva che, con tutti e tre i valori considerati del parametro A_P , si ottiene una sottostima del diametro medio di Sauter rispetto al dato sperimentale, la quale tende ad aumentare al diminuire della costante. Analogamente al SMD, anche la sovrasaturazione residua tende a diminuire con il parametro. Dal grafico si evince che il caso più promettente è il S24.c.II, il quale presenta un diametro medio di Sauter di circa 3 micron minore rispetto al dato sperimentale, con una sovrasaturazione residua pari a 8, che permetterebbe, integrando i risultati con il modello 0D, di ottenere un valore modellistico molto simile a quello sperimentale. Anche la combinazione di parametri utilizzati nel caso S24.c.III potrebbe essere applicabile, fornendo un'approssimazione sufficiente del valore del diametro medio di Sauter delle particelle a seguito dell'integrazione con il modello 0D.

Dunque, per ottenere dei risultati paragonabili a quelli sperimentali, è necessario che il parametro C_t sia diminuito solamente del 15% per il caso S24. Effettuando questa diminuzione del 15%, tutti e tre i valori del parametro A_P approssimano in quantità sufficiente le dimensioni particellari degli idrossidi metallici in uscita dal miscelatore. Tuttavia, la variazione di quest'ultimo parametro non è sufficiente a ridurre la sottostima del diametro medio di Sauter, ottenuta nelle simulazioni condotte effettuando una maggiore riduzione della costante C_t .

Di conseguenza, risulta necessario valutare se, per il caso S25, sia possibile ottenere dei dati accettabili variando il parametro A_P , quando la costante empirica C_t è diminuita del 15% rispetto alle simulazioni *normal*. In **Tabella 5.8** sono riassunti i valori ottenuti per quest'ultimo caso al variare dei due parametri, mentre in **Figura 5.6** è fornita la rappresentazione grafica di tali dati.

	825.i.I	S25.i.II	S25.i.III
Dati sperimentali		18,2	
S25.a	10,7	17,4	21,8
S25.b	71,9	116,0	142,3
S25.c	215,6	376,1	496,0

Tabella 5.8 *Tabella contenente il diametro medio di Sauter (µm) sperimentale e modellistico al variare del parametro* A_P *e al variare della costante* C_t *per il caso* S25.

Osservando i dati finali, si evince che le riduzione dei valori medi del SMD al diminuire del parametro A_P , in termini percentuali circa del 50%, sono abbastanza simili e non dipendono eccessivamente dal valore della costante C_t , a differenza del caso S24.

Per quanto riguarda il confronto con i dati sperimentali, si nota immediatamente che risulta fondamentale ridurre il parametro C_t del 67% per evitare l'eccessiva sovrastima delle dimensioni particellari presente nei casi *S25.b.x* e *S25.c.x*, dove *x* è l'indice che denota il valore della costante A_P . La coppia di valori dei parametri modellistici che risulta più promettente è quella del caso *S25.a.I*, il quale presenta un SMD di 10.65 micron che, in combinazione con la sovrasaturazione residua che può essere "consumata" integrando i risultati con il modello 0D, può essere considerato come un'ottima approssimazione. I valori, invece, utilizzati per il caso *S25.a.II* sono ottimali nel caso in cui non sia necessaria l'integrazione del modello 0D, ovvero nel caso in cui il processo di co-precipitazione si arresti in uno stato simile a quello descritto dalle simulazioni CFD-PBE.

In conclusione, considerando anche ciò che è stato dedotto per il caso *S24*, possiamo affermare che non è possibile trovare una coppia di valori dei due parametri modellistici analizzati affinché il modello sia in grado di approssimare le prove sperimentali per qualsiasi condizione operativa. Per questo motivo si è deciso di variare tutte le costanti modellistiche utilizzate, effettuando nuove simulazioni che, nel capitolo precedente, sono state identificate con l'aggettivo *new-parameters*, i cui dati verranno confrontati con quelli sperimentali nel paragrafo successivo.



Figura 5.6 *Grafico mostrante i valori del diametro medio di Sauter in funzione del parametro* A_P *e del parametro* C_t *per il caso S25.*

5.4 Simulazioni new-parameters

Nel presente paragrafo verrà effettuato il confronto con i dati sperimentali dei risultati modellistici ottenuti tramite le simulazioni *new-parameters*. In particolare, il paragone si concentrerà sul valore del diametro medio di Sauter ottenuto per tutti i casi esaminati in

questo lavoro, esattamente come è stato effettuato per le simulazioni antecedenti. Come già descritto nel capitolo precedente, queste simulazioni sono descritte da un modello che è caratterizzato da velocità di nucleazione e di crescita molecolare più alte rispetto alle simulazioni *normal*, soprattutto quella relativa alla fase di nucleazione che presenta un parametro modellistico (k_J) incrementato del 740%, definendo un processo nettamente più rapido. Anche il parametro modellistico della velocità di crescita molecolare aumenta di circa un ordine di grandezza, ma trattandosi di valori molto piccoli, nel complesso la variazione della velocità di tale fase non risulta troppo rilevante. Al contrario, si è deciso di ridurre la velocità di aggregazione diminuendo entrambi i parametri in quantità diverse: la costante C_t è stata ridotta del 7%, mentre quella A_P del 99%.

Le scelte sopradescritte sono state effettuate per ridurre le forti discrepanze tra i dati modellistici e quelli sperimentali delle simulazioni *normal*. Infatti, la velocità di aggregazione è stata ridotta notevolmente per cercare di eliminare le sovrastime delle dimensioni particellari riscontrate nei casi ad alte concentrazioni di reagenti (*S24, S22* e *S25*), i quali, come è stato concluso in precedenza, sono fortemente influenzati dal meccanismo di aggregazione, che prevale rispetto alle altre due fasi. Viceversa, si è notato che i casi a basse concentrazioni di reagenti (*S27, S14* e *S26*) non sono caratterizzati dal meccanismo di aggregazione e quindi è ipotizzabile che siano principalmente definiti dai processi di nucleazione e di crescita molecolare e, di conseguenza, si è deciso di aumentare le velocità di questi due meccanismi per aumentare le dimensioni particellari ricavate nelle simulazioni *normal*, andando a ridurre le sottostime precedentemente riscontrate.

Nella **Tabella 5.9** sottostante sono mostrati i dati ottenuti apportando al modello le modifiche appena elencate, mentre in **Figura 5.7** è fornita la rappresentazione grafica di tali valori.

	S27	S14	S26	S24	S22	S25
Dati sperimentali	23,4	17,9	17,9	13,3	18,3	18,2
CFD-PBE	10,1	14,7	19,8	38,5	80,0	259,1
CFD-PBE +						
0D-model	31,9	20,9	22,2	42,4	90,9	-
(con aggr.)						
CFD-PBE +						
0D-model	21,0	16,3	19,8	38,3	79,6	256,9
(senza aggr.)						

Tabella 5.9 *Tabella indicante il diametro medio di Sauter (\mu m) delle prove sperimentali e delle simulazioni new-parameters, con e senza l'integrazione del modello 0D.*

In primis, si vuole sottolineare che l'integrazione dei risultati con il modello 0D è stata effettuata sia considerando l'aggregazione sia valutando quest'ultimo modello privandolo di tale meccanismo.

Dai dati ottenuti si evince immediatamente che, per i casi ad alta concentrazione di reagenti (S22 e S25), si ottiene una notevole riduzione del diametro medio di Sauter delle

particelle in uscita dal MIVM rispetto alle simulazioni normal. Così facendo si riesce a diminuire la differenza tra i valori modellistici e i dati sperimentali, la quale, tuttavia, non viene annullata o ridotta al punto di ottenere un'approssimazione sufficiente delle dimensioni particellari, le quali rimangono sovrastimate rispetto ai dati sperimentali. Viceversa, per gli altri casi esaminati, si ottiene un incremento del diametro medio di Sauter a causa dell'aumento delle velocità di nucleazione e crescita molecolare: la prima agisce tramite un effetto secondario causato dall'aumento del numero di particelle primarie presenti in soluzione che a sua volta incrementa la probabilità di collisione tra esse, aumentando la velocità di aggregazione e, dunque, di formazione di particelle secondarie; la seconda apporta un contributo diretto sulle dimensioni delle particelle primarie. L'aumento del diametro medio di Sauter ha un effetto positivo per i casi S27, S14 e S26 riducendo le sottostime riscontrate nelle simulazioni normal, mentre per il caso S24 si ottiene un effetto negativo che culmina con una maggiore sovrastima delle dimensioni particellari. Inoltre, la sovrasaturazione residua implica un ulteriore incremento del diametro medio di Sauter nel caso in cui si integrino i risultati ottenuti con il modello 0D, come si può notare bene dal grafico sottostante.



Figura 5.7 Grafico mostrante i valori del diametro medio di Sauter per i vari casi esaminati.

In conclusione, è possibile affermare che i parametri modellistici utilizzati per le presenti simulazioni, sono applicabili unicamente per i casi a basse concentrazioni di reagenti, i quali, se integrati con il modello 0D e quindi sviluppando il processo di co-precipitazione fino all'esaurimento della sovrasaturazione del sistema, riportano dei valori di dimensioni particellari che approssimano sufficientemente i dati sperimentali. Tuttavia, come era già stato ipotizzato nel capitolo precedente, i valori modellistici ottenuti per i casi ad alte concentrazioni di reagenti risultano eccessivamente più grandi rispetto ai dati sperimentali, sovrastimando le dimensioni particellari all'uscita del MIVM e, dunque, ciò comporta che

il modello considerato non può essere utilizzato in quanto non è applicabile per qualsiasi condizione operativa. Per questo motivo sono state apportate ulteriori modifiche al modello.

Inoltre, analogamente alle simulazioni *normal*, anche in questo caso non vengono mostrate le distribuzioni granulometriche per le stesse motivazioni elencate per i casi precedenti.

5.5 Simulazioni hetero-homo

Le ultime simulazioni considerate in questo lavoro sono definite da un modello che prevede, oltre a modifiche dei valori dei parametri modellistici, una descrizione della velocità di nucleazione molto più dettagliata rispetto a quella utilizzata nei casi precedenti. Tramite la nuova formulazione si è in grado di considerare sia il meccanismo eterogeneo sia il meccanismo omogeneo della nucleazione delle particelle, il primo favorito da bassi valori di sovrasaturazione mentre il secondo è predominante in sistemi caratterizzati da alti valori di sovrasaturazione. In questo modo si è in grado di ottenere una velocità di nucleazione rilevante anche quando la sovrasaturazione del sistema tende ad esaurirsi mentre, in precedenza, tale fase del processo di co-precipitazione tendeva a ridursi notevolmente al diminuire della sovrasaturazione. Inoltre, come descritto sopra, sono stati modificati ulteriormente i restanti parametri modellistici, riducendo la velocità di crescita molecolare e agendo, sulla velocità di aggregazione, in due modi opposti: si incrementa la velocità di tale meccanismo andando ad aumentare il valore della costante C_t che descrive il kernel di aggregazione turbolento e, allo stesso tempo, si riduce l'efficienza del processo di aggregazione diminuendo il valore del parametro A_P che influisce sulla valutazione del diametro critico di aggregazione. In questo modo, si accentua il contributo turbolento del meccanismo di aggregazione che è determinante per la produzione di particelle sufficientemente grandi, mitigandone l'effetto tramite la riduzione dell'efficienza di aggregazione per evitare l'eccessiva sovrastima delle dimensioni particellari dei casi ad alte concentrazioni di reagenti, riscontrata nelle simulazioni precedenti.

In tabella è presente un riassunto dei dati ottenuti per le simulazioni *hetero-homo*, mentre in figura è fornita la rappresentazione grafica del confronto con i dati sperimentali.

	S27	S14	S26	S24	S22	S25
Dati sperimentali	23,4	17,9	17,9	13,3	18,3	18,2
CFD-PBE	2,0	4,5	26,5	13,1	10,4	19,5
CFD-PBE + 0D-model	26,5	20,0	27,6	13,4	10,5	19,8
(senza aggr.)						

Tabella 5.10 *Tabella indicante il diametro medio di Sauter (\mu m) delle prove sperimentali e delle simulazioni hetero-homo, con e senza l'integrazione del modello 0D.*

Come si può notare dai dati, si ottengono dei valori, per alcuni casi, molto diversi rispetto alle simulazioni normal e new-parameters. Approfondendo meglio, per i casi ad alte

concentrazioni di reagenti si raggiungono notevoli riduzioni rispetto alle simulazioni normal, diminuendo di molto le sovrastime riscontrate in precedenza. Infatti, si può notare che i valori del diametro medio di Sauter dei casi S24 e S25 sono molto simili ai dati sperimentali, mentre per il caso S22 la riduzione delle dimensioni particellari è notevole, ottenendo, come risultato, una sottostima del SMD. Al contrario, i casi S14 e S26 presentano un valore del diametro medio di Sauter delle particelle in uscita dal MIVM maggiore rispetto a quello calcolato nelle simulazioni normal. Soprattutto nel caso S26, si ottiene un incremento maggiore del 450%, il quale comporta la sovrastima delle dimensioni particellari con una differenza di circa 10 micron. Il caso S14, invece, presenta un SMD modellistico ancora molto più basso rispetto a quello sperimentale, esattamente come il dato ricavato dal caso S27 che, inoltre, non presenta significativi cambiamenti rispetto alle simulazioni normal. Tutti i casi presentano valori di sovrasaturazione residua significativi, tuttavia, per i casi ad alte concentrazioni di reagenti, da quello S26 fino a quello S25, non si ottengono forti differenze tra i risultati ottenuti tramite simulazioni CFD-PBE e quelli ricavati dall'integrazione del modello 0D, mentre i risultati dei casi S27 e S14 subiscono forte variazioni a seguito dell'integrazione con il modello 0D, ottenendo dei valori che approssimano in misura sufficiente i dati sperimentali.



Figura 5.8 Grafico mostrante i valori del diametro medio di Sauter per i vari casi esaminati.

Dai risultati sopra mostrati, si evince che l'ultimo modello utilizzato ha permesso di ottenere delle approssimazioni dei dati sperimentali nettamente migliori rispetto al modello iniziale. Tuttavia, risulta necessario approfondire ancora di più l'ottimizzazione dei parametri modellistici, in modo da ottenere dei valori ancora migliori andando, ad esempio, a ridurre la sovrastima del caso *S26* e la sottostima del caso *S22*. Inoltre, deve essere anche apportata una correzione volta ad aumentare i valori modellistici del SMD dei casi *S27* e
S14, in modo che le simulazioni CFD-PBE siano in grado di fornire dei dati sufficientemente approssimati senza il bisogno di integrazione con il modello 0D. In ogni caso, si può essere soddisfatti dei miglioramenti ottenuti rispetto alle simulazioni *normal* che presentavano discrepanze con i dati sperimentali nettamente più ampie.

Infine, considerando che, per i casi appena esaminati, si sono ottenuti valori del diametro medio di Sauter sufficientemente prossimi ai dati sperimentali, di seguito verranno mostrate le distribuzioni granulometriche di tutti i casi, basate sulla percentuale volumica. Come anticipato ad inizio capitolo, le distribuzioni modellistiche vengono ricostruite a partire dal valore dei momenti calcolati, mentre le distribuzioni sperimentali sono ottenute tramite l'analisi della diffusione statica della luce. Esse vengono presentate come grafici ad istogramma in quanto, come già spiegato, le misurazioni effettuate non permettono di valutare la dimensione effettiva di ogni singola particella ma calcolano le particelle presenti in un certo intervallo dimensionale e, di conseguenza, valutano la frazione volumica occupata da tali particelle.

Di seguito, nella **Figura 5.9** sottostante, sono mostrate le distribuzioni granulometriche, su base volumica dei casi *S27*, a sinistra, e *S14*, a destra. Le simulazioni CFD-PBE di questi due esperimenti presentano dei valori medi del diametro medio di Sauter nettamente minori rispetto ai dati sperimentali e, infatti, questa conclusione può essere tratta anche osservando i grafici sottostanti. Come si può notare, il picco della distribuzione modellistica delle simulazioni CFD-PBE si trova a sinistra di quello della distribuzione sperimentale. Inoltre, come previsto dal valore medio del SMD, si nota il miglioramento apportato dal modello 0D, il quale permette di ricavare delle distribuzioni modellistiche più simili a quelle sperimentali, anche se le differenze tra le due rimangono notevoli.



Figura 5.9 *Grafici mostranti la distribuzione granulometrica, su base volumica, dei casi S27 (sinistra) e S14 (destra), ottenuti dalle simulazioni hetero-homo.*

Invece, in **Figura 5.10** sono rappresentate le distribuzioni granulometriche dei casi S26 e S24, rispettivamente a sinistra e a destra. Si nota, da questi grafici, come la differenza tra il modello 0D e le simulazioni CFD-PBE tende a scemare, quasi annullandosi nel caso S24. Per il primo esperimento, nonostante la sovrastima del valore del diametro medio di Sauter, è possibile osservare come la forma della curva sperimentale sia molto simile a quelle modellistiche. Invece, il caso S24, il quale è caratterizzato da dei valori modellistici del diametro medio di Sauter pressoché identici al dato sperimentale, presenta delle percentuali volumiche leggermente diverse, le quali comportano una distribuzione granulometrica più ristretta e con un picco di maggiore intensità.



Figura 5.10 *Grafici mostranti la distribuzione granulometrica, su base volumica, dei casi S26 (sinistra) e S24 (destra), ottenuti dalle simulazioni hetero-homo.*

Infine, la **Figura 5.11** sottostante indica le distribuzioni granulometriche dei casi S22 e S25. Anche per questi esperimenti, come per il caso S24, si nota che i risultati ricavati dalle simulazioni CFD-PBE sono coincidenti con quelli ottenuti con il modello 0D. Per entrambi i casi, le differenze tra le curve modellistiche e quelle sperimentali sono simili, con le prime che presentano dei picchi di maggiore intensità e che sono descritte da un range dimensionale di minor ampiezza rispetto alle seconde. Per il caso S22, le distribuzioni modellistiche si trovano a sinistra di quella sperimentale, ad indicare una sottostima delle dimensioni particellari, come era già stato previsto dal confronto dei valori del diametro medio di Sauter.



Figura 5.11 *Grafici mostranti la distribuzione granulometrica, su base volumica, dei casi S22 (sinistra) e S25 (destra), ottenuti dalle simulazioni hetero-homo.*

Dalle distribuzioni granulometriche appena osservate, è possibile trarre le stesse conclusioni descritte antecedentemente. Il modello attuale offre dei risultati discreti, in alcuni casi sufficientemente prossimi ai dati sperimentali, in altri, invece, decisamente più lontani dalla realtà. Il processo di ottimizzazione ha mostrato i primi miglioramenti ma, tuttavia, è necessario effettuare ulteriori modifiche per ottenere dati più precisi.

Conclusioni

Il lavoro presentato si era posto come obiettivo la definizione di un modello che permettesse di descrivere accuratamente i processi di co-precipitazione di nichel, manganese e cobalto, in presenza di idrossido di sodio e di ammoniaca, per la produzione di precursori dei materiali catodici per le batterie a ioni litio. In particolare, il modello deve essere in grado di risolvere l'equilibrio delle reazioni caratterizzanti il processo di formazione degli idrossidi metallici e di descrivere i meccanismi particellari che delineano il processo di coprecipitazione, quali la nucleazione, la crescita molecolare e l'aggregazione, in modo da poter valutare l'evoluzione delle dimensioni particellari. Infine, considerando che il fine ultimo di tale modello è l'applicazione a livello industriale, risulta fondamentale che esso sia utilizzabile al variare delle condizioni operative con cui è condotta la co-precipitazione.

Lo studio del modello è stato diviso in due parti. Considerando che a livello industriale codesti processi di co-precipitazione vengono condotti in reattori agitati, il modello è formulato in riferimento alla fluidodinamica computazionale accoppiata con i bilanci di popolazione: per questo motivo, la prima parte del lavoro si è concentrata sullo studio della fluidodinamica del *multi-inlet vortex mixer* (MIVM), mentre nella seconda è stato valutato il processo di co-precipitazione in sé, i cui risultati sono stati confrontati con i dati sperimentali raccolti in laboratorio.

Lo studio della fluidodinamica del sistema MIVM è stato condotto al fine di determinare quale fosse la tipologia di simulazione ottimale per descrivere il campo di moto del fluido. Più precisamente, tramite una simulazione numerica diretta (DNS, dall'acronimo inglese) è stato possibile osservare quale fosse il campo di moto effettivo del sistema. Tuttavia, le simulazioni DNS richiedono un elevato costo computazionale a causa della necessità di essere effettuate su griglie costituite da celle di piccole dimensioni e, inoltre, del fatto che si tratta di simulazioni transitorie che richiedono *time-step* dell'ordine di poche decine di micron per descrivere le microscale più piccole della turbolenza. Dunque, si evince come queste simulazioni non possano essere utilizzate per l'applicazione del modello nello studio di processi di co-precipitazioni condotti in reattori industriali dovendo, quindi, fare riferimento a simulazioni stazionarie. Perciò, sono stati utilizzati due approcci, essendo che il sistema presenta sia un regime laminare che uno turbolento: il primo consiste nello studio della fluidodinamica tramite simulazioni laminari, mentre il secondo è un approccio del tipo Reynolds-Averaged Navier-Stokes equation (RANS), considerando due modelli della turbolenza, quello k- ε e quello k- ω SST. Confrontando i risultati ottenuti, è stato possibile determinare che il modello ottimale per descrivere la fluidodinamica del fluido all'interno del MIVM è quello k-w SST con attiva l'opzione low-Re correction, in quanto approssima i risultati della simulazione DNS in maniera eccelsa.

La seconda parte del lavoro, invece, si concentra sullo studio vero e proprio del modello formulato per descrivere i processi di co-precipitazione. In queste simulazioni vengono risolti gli equilibri delle reazioni chimiche che caratterizzano il processo e l'equazione del bilancio di popolazione. In questo modo è possibile valutare la quantità di ioni metallici che reagisce e forma, quindi, gli idrossidi che costituiscono i precursori dei materiali catodici e, in seguito, si ha l'opportunità di valutare l'incremento delle dimensioni di tali particelle grazie ai meccanismi di nucleazione, crescita molecolare e aggregazione. Come già anticipato, si richiede che il modello sia applicabile per diverse condizioni operative e dunque sono stati esaminati diversi casi, i quali si differenziano per le concentrazioni dei reagenti in ingresso. Le simulazioni effettuate sono molteplici in quanto è stato eseguito un processo di ottimizzazione dei parametri modellistici utilizzati, in modo da ottenere risultati prossimi ai dati sperimentali. Inoltre, il modello ha subito variazioni anche per quanto riguarda la formulazione del meccanismo di nucleazione, il quale inizialmente veniva descritto tramite una legge di potenza, come la crescita molecolare, mentre, in seguito, si è optato per una legge che tiene in considerazione sia il meccanismo eterogeneo sia quello omogeneo. Questa modifica ha condotto ad un miglioramento dei risultati, i quali sono stati confrontati con i dati sperimentali per convalidare il modello formulato. Tuttavia, per taluni casi, il modello non risulta ancora sufficientemente affidabile, causando sia sovrastime che sottostime del diametro medio di Sauter delle particelle che variano da poche unità fino a decine di micron. Inoltre, è stato osservato come l'integrazione dei risultati ottenuti con un modello 0D, il quale non tiene in considerazione la geometria del sistema ma prosegue fino all'esaurimento della sovrasaturazione della soluzione, permette di ottenere dei risultati migliori, soprattutto per i casi caratterizzati da basse concentrazioni di reagenti.

In conclusione, è possibile affermare che la linea seguita per ottimizzare il modello è corretta, da come si evince osservando i miglioramenti dei dati modellistici. Tuttavia, risulta necessario continuare tale processo, migliorando la formulazione del modello in modo da ridurre le differenze riscontrate sia rispetto al modello 0D sia, soprattutto, rispetto ai dati sperimentali.

Simbologia

[Y]	Concentrazione del componente Y	mol m ⁻³
<u></u>	Velocità media di Reynolds	$m s^{-1}$
<y></y>	Media di Reynolds della variabile y	-
A	Superficie particella	m^2
a	Kernel di rottura	<i>S</i> ⁻¹
a 1	Costante del modello k - ω	-
Af	Area della faccia <i>f</i> della cella	m^2
ai	Termini della diagonale della matrice Jacobiana	-
Ai	Area della sezione di ingresso o uscita del miscelatore	m^2
ai'	Coefficiente utilizzato nell'algoritmo di Wheeler	-
a ^{ij}	Coefficienti dello schema di interpolazione della pressione usati nell'algoritmo <i>Coupled</i>	-
Aij	Matrice dei coefficienti che descrivono l'influenza della cella <i>i</i> sulla cella <i>j</i>	-
anb	Coefficienti per la discretizzazione del bilancio di quantità di moto	m s
Ар	Parametro per il calcolo del diametro critico di legame tra due particelle	-
b	Termine sorgente utilizzato nel metodo SIMPLE	$kg s^{-1}$
B (L)	Termine di nascita di una particella	$m^{-4} s^{-1}$
b (L l)	Termine di distribuzione dei frammenti creati dal rottura	m^{-1}
B 1, B 2	Parametri per il calcolo della velocità di nucleazione	-
B ^a	Termine di nascita dovuta all'aggregazione	$m^{-4} s^{-1}$
B ^a k	Termine di nascita del momento k dovuta all'aggregazione	$m^{k-3} s^{-1}$
B ^b	Termine di nascita dovuta al rottura	$m^{-4} s^{-1}$

$\mathbf{B}^{\mathbf{b}}\mathbf{k}$	Termine di nascita del momento k dovuta alla rottura	$m^{k-3} s^{-1}$
₿	Vettore dei residuals delle variabili	-
bi	Termini delle codiagonali della matrice Jacobiana	-
bi'	Coefficiente utilizzato nell'algoritmo di Wheeler	-
bi ^j	Termini utilizzati dall'algoritmo Coupled	-
С	Numero di Courant	-
Са	Concentrazione soluto	mol m ⁻³
Ca∞	Concentrazione di saturazione	mol m ⁻³
Cbulk	Concentrazione del soluto nel bulk della soluzione	mol m ⁻³
Ceq	Concentrazione di equilibrio del soluto	mol m ⁻³
Cie	Costanti dell'equazione di bilancio di ε	-
Csurf	Concentrazione del soluto sulla superficie particellare	mol m ⁻³
Ст	Parametro utilizzato per il calcolo del kernel turbolento	-
Cy ^{tot}	Concentrazione totale del componente Y	mol m ⁻³
Cμ	Costante del modello k - ε per la viscosità turbolenta	-
D	Diffusività di materia	$m^2 s^{-1}$
D (L)	Termine di morte di una particella	$m^{-4} s^{-1}$
d 32	Diametro medio di Sauter	т
d 43	Diametro medio di De Brouckere	т
D ^a	Termine di morte dovuta all'aggregazione	$m^{-4} s^{-1}$
D ^a k	Termine di morte del momento k dovuta all'aggregazione	$m^{k-3} s^{-1}$
Db	Termine di morte dovuta al rottura	$m^{-4} s^{-1}$
D _b	Diametro critico di legame tra due particelle affinché avvenga l'aggregazione	т
D ^b _k	Termine di morte del momento k dovuta alla rottura	$m^{k-3} s^{-1}$

Dc	Diametro della camera di miscelazione	т
dſ	Parametro utilizzato dall'algoritmo SIMPLE	s m ⁻¹
Di	Diffusività molecolare del componente <i>i</i>	$m^2 s^{-1}$
Dt	Diametro del tubo	т
Dω	Termine relativo alla <i>cross-diffusion</i> nel bilancio di ω	$kg m^{-3} s^{-2}$
F(φ ⁿ)	Discretizzazione spaziale della variabile φ	-
f(δ)	Fattore di forma per il calcolo del tempo medio di contatto per la formazione del legame tra due particelle	-
F ₁ , F ₂	Funzioni di fusione del modello k - ω	-
F	Forza esterna al sistema nel bilancio di quantità di moto, per unità di volume	$N m^{-3}$
G	Velocità di crescita	$m s^{-1}$
Gb	Termine di generazione relativo alla forza di galleggiamento	$kg m^{-1} s^{-3}$
Gk	Termine che indica la generazione di energia cinetica	$kg m^{-1} s^{-3}$
Gω	Termine che indica la generazione di velocità specifica di dissipazione	$kg m^{-3} s^{-2}$
Gwb	Termine di generazione della velocità specifica di dissipazione relativo alla forza di galleggiamento	$kg m^{-3} s^{-2}$
ğ	Vettore dell'accelerazione di gravità	$m s^{-2}$
Ι	Intensità di turbolenza	-
Ī	Matrice identità	-
J	Matrice Jacobiana del metodo PD	-
Jo	Fattore pre-esponenziale	$m^3 s^{-1}$
J _f *	Flusso di massa per unità di superficie calcolato dal bilancio di quantità di moto	$kg m^{-2} s^{-1}$
J _f '	Correzione del flusso di massa per unità di superficie	$kg m^{-2} s^{-1}$
J _{mt}	Flusso molare di trasferimento di materia	$mol m^{-2} s^{-1}$

Jn	Velocità di nucleazione	$m^{-3} s^{-1}$
J _{si}	Flusso molare di integrazione superficiale	$mol m^{-2} s^{-1}$
k	Ordine dei momenti (capitolo 2)	-
k	Energia cinetica turbolenta (capitolo 3)	$m^2 s^{-2}$
k1, k2	Parametri per il calcolo della velocità di nucleazione	-
кв	Costante di Boltzmann	J K ⁻¹
kg	Parametro per il calcolo della velocità di crescita	-
Ki	Costante della reazione <i>i</i>	-
kij	Kernel adimensionato di aggregazione delle particelle <i>i</i> e <i>j</i>	-
kmax	Kernel adimensionato massimo	-
k _{mt}	Coefficiente di trasferimento di materia	$m s^{-1}$
kr	Velocità della reazione superficiale	$m s^{-1}$
ksi	Coefficiente di trasferimento dell'integrazione superficiale	$m s^{-1}$
K _{sp} (M)	Costante di solubilità del metallo M	$mol^3 m^{-9}$
Ктр	Produttoria costanti di dissoluzione dei metalli	$mol^3 m^{-9}$
kv	Coefficiente di forma volumetrica	-
L	Dimensione particelle	т
l	Dimensione particelle	т
Lc	Dimensione di nucleazione	т
Leq	Dimensione equivalente per il calcolo del diametro critico di	т
Li	Ascisse dell'approssimazione di quadratura	т
M	Metallo di transizione (Nichel, Manganese, Cobalto)	_
m	Momento di ordine k	mk-3
MW _{cryst}	Peso molecolare dei cristalli	mol m ⁻³

n(L;t)	Funzione di densità particellare riferita alla lunghezza	<i>m</i> ⁻⁴
ninl(L;t)	Funzione di densità particellare in ingresso al sistema	m^{-4}
Nq	Ordine dell'approssimazione di quadratura	-
Р	Matrice del metodo PD	-
р	Pressione	$N m^{-2}$
p'	Pressione corretta	<i>N</i> m ⁻²
p *	Pressione calcolata	$N m^{-2}$
Pa	Efficienza di aggregazione	-
P _{i,j}	Elemento nella riga i e colonna j della matrice P	-
pij	Probabilità di collisione delle particelle <i>i</i> e <i>j</i>	-
$\mathbf{p}_{\mathbf{c}_{i}}^{\prime}$	Pressione corretta della cella <i>i</i>	$N m^{-2}$
$\mathbf{p}_{\mathbf{c_i}}^*$	Pressione calcolata della cella <i>i</i>	$N m^{-2}$
r	Raggio particelle	т
r*	Raggio critico di nucleazione	т
Re	Numero di Reynolds	-
Rek	Parametro della funzione low-Re correction	-
Ret	Numero di Reynolds turbolento	-
Rea	Numero di Reynolds della microscala di Taylor	-
Rı	Velocità dell'evento di aggregazione per unità di volume	$m^{-3} s^{-1}$
S	Sovrasaturazione (capitolo 2)	-
S	Velocità di deformazione (capitolo 3)	s ⁻¹
Sc	Numero di Schmidt	-
Sij	Termini del tensore relativo alla velocità di deformazione causata dalle fluttuazioni del sistema	<i>S</i> ⁻¹
S _k	Termine sorgente dell'energia cinetica	kg m ⁻¹ s ⁻³

Sm	Termine sorgente dell'equazione di continuità	$kg m^{-3} s^{-1}$
Sε	Termine sorgente della dissipazione di energia cinetica	$kg m^{-1} s^{-4}$
Sω	Termine sorgente della velocità specifica di dissipazione di energia cinetica	$kg m^{-3} s^{-2}$
S_{φ_i}	Termine sorgente dello scalare ϕ_i	$kg m^{-3} s^{-1}$
Т	Temperatura	K
t	Tempo	S
tc	Tempo medio di contatto tra due particelle per la formazione di un forte legame	S
ti	Tempo medio di interazione tra due particelle	S
u ⁺	Velocità adimensionalizzata	-
ui'	Fluttuazioni di velocità	$m s^{-1}$
u _{lam} +	Velocità adimensionalizzata della regione laminare	-
Uturb ⁺	Velocità adimensionalizzata della regione turbolenta	-
ū	Vettore velocità	$m s^{-1}$
V	Volume del sistema	m^3
Vij	Autovalori della matrice Jacobiana	-
$\dot{\mathbf{V}}_{inl}$	Portata volumetrica in ingresso nel sistema	$m^3 s^{-1}$
$\mathbf{v}^{\mathbf{k}}$	Momento usato nell'algoritmo di Wheeler di ordine k	-
İ vout	Portata volumetrica in uscita dal sistema	$m^3 s^{-1}$
$\overrightarrow{V_{l}}$	Autovettori della matrice Jacobiana	-
Wi	Pesi dell'approssimazione di quadratura	-
X	Coordinata spaziale	т
就	Vettore coordinate spaziali	т
X	Vettore delle variabili incognite	-
\mathbf{y}^+	Distanza dalla parete adimensionalizzata	-

Yk	Dissipazione dell'energia cinetica a causa della turbolenza	kg m ⁻¹ s ⁻³
Үм	Contributo della dilatazione fluttuante sulla velocità di dissipazione	kg m ⁻¹ s ⁻³
Yω	Dissipazione di ω a causa della turbolenza del sistema	$kg m^{-3} s^{-2}$
Zk	Coefficiente stechiometrico dell'evento di aggregazione	-

Simbologia greca

αi	Coefficienti metodo PD	-
α*	Parametro del modello k - ω	-
$lpha_0^*$	Parametro della funzione low-Re correction	-
\pmb{lpha}^*_∞	Parametro della funzione low-Re correction	-
β	Kernel di aggregazione	$m^3 s^{-1}$
β^{Br}	Kernel di aggregazione Browniano	$m^3 s^{-1}$
β^{T}	Kernel di aggregazione turbolento	$m^3 s^{-1}$
γ	Energia interfacciale	$J m^{-2}$
Г	Funzione di blending della funzione Enhanced Wall Treatment	-
Γi	Diffusività effettiva dello scalare i-esimo	$kg m^{-1} s^{-1}$
Γ_k	Diffusività effettiva dell'energia cinetica del modello k - ω	$m^2 s^{-1}$
Γt	Diffusività turbolenta	$m^2 s^{-1}$
Γω	Diffusività effettiva della velocità specifica di dissipazione del modello k - ω	$m^2 s^{-1}$
δ	Rapporto dimensionale per la valutazione del fattore di forma	-
ði1	Delta di Kronecker	-
ΔC_k	Variazione di concentrazione numerica	<i>m</i> ⁻³
ΔG	Variazione energia libera di Gibbs	J

$\Delta \mathrm{G}^{*}$ hetero	Variazione energia libera di Gibbs in nucleazione eterogenea	J
$\Delta \mathrm{G}^*$ homo	Variazione energia libera di Gibbs in nucleazione omogenea	J
Δt	Intervallo di tempo di discretizzazione	S
Δt_k	Tempo di accadimento dell'evento di aggregazione	S
Δx	Dimensione delle celle di una mesh	т
3	Energia cinetica turbolenta	$m^2 s^{-3}$
θ	Angolo di contatto	-
$\lambda_{ m g}$	Scala spaziale della microscala di Taylor	т
μ	Viscosità dinamica	kg m ⁻¹ s ⁻¹
μt	Viscosità dinamica turbolenta	kg m ⁻¹ s ⁻¹
v	Viscosità cinematica	$m^2 s^{-1}$
Vt	Viscosità cinematica turbolenta	$m^2 s^{-1}$
٤	Ascissa nell'algoritmo di Wheeler	т
π	Numero pi greco	-
πα	Funzioni utilizzate nell'algoritmo di Wheeler	-
ρ	Densità	kg m ⁻³
ρcryst	Densità dei cristalli	kg m ⁻³
ρliq	Densità della fase continua	kg m ⁻³
σα,β	Parametro utilizzato nell'algoritmo di Wheeler	-
σk	Numero di Prandtl dell'energia cinetica	-
σk,i	Costanti del modello k - ω SST	-
σε	Numero di Prandtl della dissipazione di energia cinetica	-
σw	Sforzo alla parete	N m ⁻²
σ _{w,i}	Costanti del modello k - ω	-
τλ	Scala temporale della microscala di Taylor	S

$\overline{\overline{ au}}$	Tensore delle tensioni	$N m^{-2}$
υ	Volume di una singola particella	m^3
Ũ	Volume molare delle particelle	$m^3 mol^{-1}$
φ ⁿ	Variabile che si vuole discretizzare	-
ω	Velocità specifica di dissipazione dell'energia cinetica	<i>s</i> ⁻¹
Ω_{ξ}	Volume di integrazione	-
фi	Scalare <i>i-esimo</i> definito tramite user-defined functions	-

Bibliografia

- [1] Bałdyga, J. Jasińska, M. & Orciuch, W., 2003. Barium Sulphate Agglomeration in a Pipe – An Experimental Study and CFD Modeling. Chemical engineering & technology, 26(3), pp.334–340.
- [2] Barai, P. Feng, Z. Kondo, H. & Srinivasan, V., 2019. Multiscale Computational Model for Particle Size Evolution during Coprecipitation of Li-Ion Battery Cathode Precursors. The journal of physical chemistry. B, 123(15), pp.3291–3303.
- [3] Bensaid, S. Deorsola, F.A. Marchisio, D.L. Russo, N. & Fino, D., 2014. Flow field simulation and mixing efficiency assessment of the multi-inlet vortex mixer for molybdenum sulfide nanoparticle precipitation. Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland : 1996), 238, pp.66–77.
- [4] Blomgren, G.E., 2017. The Development and Future of Lithium Ion Batteries. Journal of the Electrochemical Society, 164(1), pp.A5019–A5025.
- [5] David, R. Marchal, P. Klein, J. & Villermaux, J., 1991. Crystallization and precipitation engineering—III. A discrete formulation of the agglomeration rate of crystals in a crystallization process. Chemical engineering science, 46(1), pp.205– 213.
- [6] Diemer, R.B. & Olson, J.H., 2002. A moment methodology for coagulation and breakage problems: Part 2—moment models and distribution reconstruction. Chemical engineering science, 57(12), pp.2211–2228.
- [7] Dirksen, J.A. & Ring, T.A., 1991. Fundamentals of crystallization: Kinetic effects on particle size distributions and morphology. Chemical Engineering Science, 46(10), pp.2389–2427.
- [8] Dong, H., & Koenig, G. M., 2020. A review on synthesis and engineering of crystal precursors produced via coprecipitation for multicomponent lithium-ion battery cathode materials. CrystEngComm, 22(9), pp.1514-1530.
- [9] Doremus, R.H., 1958. Precipitation Kinetics of Ionic Salts from Solution. Journal of physical chemistry (1952), 62(9), pp.1068–1075.
- [10] Edström, K. Gustafsson, T. & Thomas, J.O., 2004. The cathode–electrolyte interface in the Li-ion battery. Electrochimica acta, 50(2), pp.397–403.
- [11] Gavi, E. Rivautella, L. Marchisio, D.L. Vanni, M. Barresi, A.A. & Baldi, G., 2007. CFD Modelling of Nano-Particle Precipitation in Confined Impinging Jet Reactors. Chemical engineering research & design, 85(5), pp.735–744.
- [12] Goodenough, J.B. & Kim, Y., 2010. Challenges for Rechargeable Li Batteries. Chemistry of materials, 22(3), pp.587–603.

- [13] Gránásy, L., 1993. Diffuse interface theory of nucleation. Journal of non-crystalline solids, 162(3), pp.301–303.
- [14] Julien, C.M. Mauger, A. Zaghib, K. & Groult, H., 2014. Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. Inorganics, 2(1), pp.132–154.
- [15] Karthika, S. Radhakrishnan, T. K. & Kalaichelvi, P., 2016. A Review of Classical and Nonclassical Nucleation Theories. Crystal growth & design, 16(11), pp.6663– 6681.
- [16] Kim, M. Shin, H. Shin, D. & Sun, Y., 2006. Synthesis and electrochemical properties of Li [Ni0.8Co0.1Mn0.1]O2 and Li[Ni0.8Co0.2]O2 via co-precipitation. Journal of power sources, 159(2), pp.1328–1333.
- [17] Lister, J. D. Smit, D. J. & Hounslow, M. J., 1995. Adjustable discretized population balance for growth and aggregation. AIChE journal, *41*(3), 591-603.
- [18] Marchisio, D.L. Barresi, A.A. & Garbero, M., 2002. Nucleation, growth, and agglomeration in barium sulfate turbulent precipitation. AIChE journal, 48(9), pp.2039–2050.
- [19] Marchisio, D.L. Vigil, R.D. & Fox, R.O., 2003a. Quadrature method of moments for aggregation-breakage processes. Journal of colloid and interface science, 258(2), pp.322–334.
- [20] Marchisio, D.L. Vigil, R.D. & Fox, R.O., 2003b. Implementation of the quadrature method of moments in CFD codes for aggregation–breakage problems. Chemical engineering science, 58(15), pp.3337–3351.
- [21] Marchisio, D.L. Pikturna, J.T. Fox, R.O. Vigil, R.D. & Barresi, A.A., 2003c. Quadrature method of moments for population-balance equations. AIChE journal, 49(5), pp.1266–1276.
- [22] Marchisio, D.L. & Fox, R.O., 2013. Computational Models for Polydisperse Particulate and Multiphase Systems, Cambridge: Cambridge University Press.
- [23] McGraw, R., 1997. Description of Aerosol Dynamics by the Quadrature Method of Moments. Aerosol science and technology, 27(2), pp.255–265.
- [24] Meng, H. Huang, B. Yin, J. Yao, X. & Xu, X., 2015. Synthesis and electrochemical properties of LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 cathodes in lithium-ion and all-solid-state lithium batteries. Ionics, 21(1), pp.43–49.
- [25] Mizushima, K. Jones, P., Wiseman, P. & Goodenough, J.P., 1981. LixCoO2 (0<x≤1): A new cathode material for batteries of high energy density. Solid state ionics, 3-4, pp.171–174.
- [26] Nitta, N. Wu, F. Lee, J.T. & Yushin, G., 2015. Li-ion battery materials: present and future. Materials today (Kidlington, England), 18(5), pp.252–264.

- [27] Peng, Z.A. & Peng, X., 2001. Mechanisms of the Shape Evolution of CdSe Nanocrystals. Journal of the American Chemical Society, 123(7), pp.1389–1395.
- [28] Pinson, M.B. & Bazant, M.Z., 2012. Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries: Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction. Journal of the Electrochemical Society, 160(2), pp.A243–A250.
- [29] Shaju, K.M. Subba Rao, G.V. & Chowdari, B.V.R., 2002. Performance of layered Li(Ni1/3Co1/3Mn1/3)O2 as cathode for Li-ion batteries. Electrochimica acta, 48(2), pp.145–151.
- [30] Smith, M. & Matsoukas, T., 1998. Constant-number Monte Carlo simulation of population balances. Chemical engineering science, 53(9), pp.1777–1786.
- [31] Thanh, N.T.K. Maclean, N. & Mahiddine, S., 2014. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. Chemical reviews, 114(15), pp.7610–7630.
- [32] van Bommel, A. & Dahn, J.R., 2009a. Synthesis of Spherical and Dense Particles of the Pure Hydroxide Phase Ni[sub 1/3]Mn[sub 1/3]Co[sub 1/3](OH)[sub 2]. Journal of the Electrochemical Society, 156(5), p.A362.
- [33] van Bommel, A. & Dahn, J.R., 2009b. Analysis of the Growth Mechanism of Coprecipitated Spherical and Dense Nickel, Manganese, and Cobalt-Containing Hydroxides in the Presence of Aqueous Ammonia. Chemistry of materials, 21(8), pp.1500–1503.
- [34] Vetter, T. Iggland, M. Ochsenbein, D.R. Hänseler, F.S. & Mazzotti, M., 2013. Modeling Nucleation, Growth, and Ostwald Ripening in Crystallization Processes: A Comparison between Population Balance and Kinetic Rate Equation. Crystal growth & design, 13(11), pp.4890–4905.
- [35] Vu, D. & Lee, J., 2016. Properties of LiNi0.8Co0.1Mn0.1O2 as a high energy cathode material for lithium-ion batteries. The Korean journal of chemical engineering, 33(2), pp.514–526.
- [36] Wang, D. Belharouak, I. Ortega, L.H. Zhang, X. Xu, R. Zhou, D. Zhou, G. & Amine, K., 2015. Synthesis of high capacity cathodes for lithium-ion batteries by morphology-tailored hydroxide co-precipitation. Journal of power sources, 274(C), pp.451–457.
- [37] Watzky, M.A. & Finke, R.G., 1997. Nanocluster Size-Control and "Magic Number" Investigations. Experimental Tests of the "Living-Metal Polymer" Concept and of Mechanism-Based Size-Control Predictions Leading to the Syntheses of Iridium(0) Nanoclusters Centering about Four Sequential Magic Numbers. Chemistry of materials, 9(12), pp.3083–3095.
- [38] Wheeler, J.C., 1974. Modified moments and Gaussian quadratures. The Rocky Mountain Journal of Mathematics, 4(2), 287-296.

- [39] Whittingham, M.S., 2004. Lithium Batteries and Cathode Materials. Chemical reviews, 104(10), pp.4271–4302.
- [40] Xiang, Y. Yin, Z. & Li, X., 2014. Synthesis and characterization of manganese-, nickel-, and cobalt-containing carbonate precursors for high capacity Li-ion battery cathodes. Journal of solid state electrochemistry, 18(8), pp.2123–2129.
- [41] Yuan, C. & Fox, R.O., 2011. Conditional quadrature method of moments for kinetic equations. Journal of computational physics, 230(22), pp.8216–8246.
- [42] Zaghib, K. Mauger, A. Groult, H. Goodenough, J.B. & Julien C.M., 2013. Advanced Electrodes for High Power Li-ion Batteries. Materials, 6(3), pp.1028–1049.
- [43] Zauner, R. & Jones, A.G., 2000. Determination of nucleation, growth, agglomeration and disruption kinetics from experimental precipitation data: the calcium oxalate system. Chemical engineering science, 55(19), pp.4219–4232.
- [44] Zhou, F. Zhao, X. van Bommel, A. Rowe, A.W. & Dahn, J.R., 2010. Coprecipitation Synthesis of Ni x Mn1-x(OH)2 Mixed Hydroxides. Chemistry of materials, 22(3), pp.1015–1021.

Ringraziamenti

A papà, che sarebbe stata la persona più orgogliosa del pianeta nel vedermi laureato. Grazie per i sacrifici fatti e per tutto quello che mi hai insegnato, tutto questo è dedicato a te.

A mia mamma, grazie per avermi sempre supportato e per avermi sostenuto durante questo percorso. Sei una donna fortissima, grazie per avermi sempre aiutato e per non avermi mai fatto mancare nulla. Ti voglio bene otto!

Senza di voi non ci sarei mai riuscito.

Ad Alice, la mia persona, grazie per avermi sempre aiutato nei momenti più difficili, permettendomi di superare tutti gli attimi di sconforto e di crisi in cui non credevo di riuscirci, facendomi capire il mio valore e non dubitando mai di me. Senza di te non so come avrei fatto. Ti amo 3000!

A tutta la mia grande famiglia, alle mie zie e ai miei zii, a mia nonna, grazie per essere sempre stati fieri di me e per essermi sempre stati vicini, ancora di più in questo anno così difficile, facendomi capire quanto sono fortunato.

A Giulia, Stefano, Marita, Valentina e Cinzia, più che cugini siete come fratelli e sorelle per me. Grazie per tutto quello che abbiamo condiviso e per tutto quello che mi avete dato. Vi voglio un bene dell'anima!

A Davide, Sabrina, Gemma e Walter, un grazie speciale per un'amicizia che ormai dura da anni, grazie per esservi sempre interessati e per tutti i consigli dati.

A tutti i miei amici, compagni di mille avventure e di mille risate. Grazie per aver reso questi anni più leggeri e spensierati, potrebbe sembrare banale ma la vostra amicizia è stata fondamentale.

Ai miei compagni di calcio, da quelli che ci sono da più tempo agli ultimi arrivati, grazie di cuore perché non scorderò mai tutti i momenti passati insieme. Grazie perché, oltre ad essere amici fuori dal campo, siete come una seconda famiglia.

Ai miei compagni di corso, grazie per aver reso tutte le lezioni e tutti gli esami più leggeri e questi anni più divertenti.

Ad Elisabetta e Lorenzo, grazie per l'affetto che mi date e per esservi sempre informati sugli esami e sui risultati conseguiti.

Infine, ma non per questo meno importante, grazie al professor Marchisio per avermi permesso di lavorare a questo progetto e per avermi seguito costantemente durante la stesura della tesi, a Mohsen per avermi aiutato a superare tutte le difficoltà di questo lavoro, a Laura per avermi insegnato tutte le procedure sperimentali e per avermi fornito tutti i dati necessari, al professor Buffo per tutti i consigli dati.