

# POLITECNICO DI TORINO

Dipartimento di Ingegneria Chimica e dei Materiali

*Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi  
Sostenibili*



## **Studio modellistico sulla precipitazione di idrossido di magnesio per il recupero di materie prime da salamoie.**

**Relatore**

Daniele Marchisio

**Candidato**

Montalbano Giuseppe

**Correlatori**

Antonio Buffo

Gianluca Boccardo

Francesca Scargiali

Marzo 2021

## Ringraziamenti

*Ai Prof. Daniele Marchisio, Francesca Scargiali ed Andrea Cipollina  
per l'opportunità che mi hanno offerto nella partecipazione al progetto Europeo  
"SEArcularMINE".*

*Ai Dott. Mohsen Shiea, Giuseppe Battaglia e Salvatore Romano  
per la loro cortese e gentile disponibilità.*

*Alla mia famiglia  
per il costante supporto in questo periodo difficile.*

# Indice

<b>1. Recupero di materie prime da salamoie ed economia circolare</b>	<b>5</b>
1.1 Studio sperimentale .....	6
1.2 Studio modellistico .....	7
1.3 Magnesio: stato dell'arte .....	8
1.4 Magnesio: proprietà ed applicazioni.....	8
1.4.1 Fonti del magnesio .....	8
1.4.2 Tecniche di estrazione e consumi.....	9
1.5 Idrossido di magnesio .....	11
<b>2. Processo di cristallizzazione .....</b>	<b>12</b>
2.1 Solubilità e metastabilità .....	12
2.2 Fenomeni coinvolti nella cristallizzazione .....	16
2.2.1 Nucleazione .....	17
2.2.2 Crescita molecolare dei cristalli.....	23
2.2.3 Aggregazione/Agglomerazione dei cristalli .....	28
2.2.4 Efficienze di agglomerazione.....	33
<b>3. Caratterizzazione delle particelle di idrossido di magnesio...</b>	<b>35</b>
3.1 Distribuzione granulometrica .....	35
3.2 Momenti della distribuzione granulometrica.....	38
3.3 Bilancio di popolazione .....	39
3.4 Metodi di risoluzione equazione bilancio di popolazione.....	42
3.4.1 Soluzione analitica.....	43
3.4.2 Metodo dei momenti standard (SMM).....	45
3.4.3 Metodo di quadratura dei momenti (QMOM).....	48

<b>4. Sviluppo del modello, dettagli computazionali e condizioni operative investigate.....</b>	<b>52</b>
4.1 Modello 1D.....	54
4.2 Algoritmo di ottimizzazione .....	57
4.3 Analisi dei campioni di precipitato.....	58
<b>5. Analisi dei risultati .....</b>	<b>62</b>
5.1 Analisi di sensitività sui parametri del modello .....	62
5.2 Analisi temporale .....	69
5.3 Analisi risultati significativi .....	72
5.4 Ottimizzazione a partire dal profilo di pH sperimentale .....	75
5.5 Ottimizzazione da dati di letteratura .....	80
5.6 Ottimizzazione sperimentale della dimensione delle particelle.....	81
<b>6. Conclusioni.....</b>	<b>88</b>
<b>Appendici .....</b>	<b>91</b>
<b>Bibliografia.....</b>	<b>94</b>

# 1. Recupero di materie prime da salamoie ed economia circolare

L'Europa attualmente dipende dalle importazioni di materie prime che sono fondamentali per lo sviluppo economico. Minerali come magnesio, litio ed altri elementi presenti in tracce sono sempre più necessari in una gamma di settori industriali in forte crescita, tra cui la tecnologia avanzata di batterie e plastica, oltre alle applicazioni farmaceutiche e mediche. In qualità di leader di mercato, la Cina fornisce oltre l'85% della domanda globale di magnesio. L'Unione Europea ha intenzione nel corso dei prossimi anni di abbassare la dipendenza dalle importazioni, soprattutto per i materiali che sono stati classificati come materie prime critiche (*Critical Raw Material, CRM*).

Un aspetto fondamentale delle attività è l'approccio circolare, ovvero cercare di eliminare la generazione di flussi di rifiuti. Questa circolarità evita anche l'uso di input esterni, massimizzando l'efficienza delle risorse e la sostenibilità economica (Figura 1).



Figura 1: esempio di economia circolare [1]

Il magnesio, designato come materia prima critica, è uno degli elementi più abbondanti nell'acqua di mare. La sua estrazione mediante elettrolisi industriale era ampiamente utilizzata, ma i costi di produzione antieconomici ora rendono questa tecnologia non competitiva, per cui si pone l'attenzione sull'utilizzo dell'acqua salata molto concentrata per sviluppare tecnologie innovative.

L'obiettivo del lavoro della presente tesi, inserita all'interno di un progetto Europeo (*SEArcularMINE*), è derivare, attraverso lo sviluppo di un modello *Python*, le cinetiche di nucleazione, crescita ed aggregazione per la precipitazione dell'idrossido di magnesio con il supporto delle attività sperimentali.

## 1.1 Studio sperimentale

Lo studio sperimentale, che non è oggetto della tesi, consiste nell'eseguire ricerche di base e raccogliere informazioni sulla cinetica di cristallizzazione e sulle interazioni tra la formazione di particelle e la miscelazione. I processi di cristallizzazione reattiva sono caratterizzati da una grande complessità fenomenologica dovuta al doppio stadio di reazione seguito dai già complessi fenomeni che portano alla nucleazione, crescita ed agglomerazione dei cristalli. La letteratura scientifica manca ancora di informazioni affidabili sulla cinetica di cristallizzazione del  $Mg(OH)_2$ , caratterizzata da una reazione ed una cinetica di nucleazione molto rapida seguita da un fenomeno di crescita molecolare e aggregazione più lenti. Tali informazioni sono, d'altra parte, fondamentali per la progettazione e l'ottimizzazione di un prototipo di cristallizzatore per la produzione industriale di particelle di  $Mg(OH)_2$  a dimensione di cristalli controllata.

All'interno dell'attività sperimentale si effettueranno una serie di test di laboratorio per studiare il processo di cristallizzazione reattiva e le sue interazioni con la miscelazione (turbolenta). Saranno studiate, per un prototipo sperimentale di piccole dimensioni, costituito da un miscelatore a T che permette la miscelazione e quindi la reazione dei reagenti in condizioni operative variabili. Verranno variati ad esempio la velocità di alimentazione dei reagenti, cioè  $MgCl_2$  e  $NaOH$ , le loro concentrazioni nei flussi di ingresso, temperatura e altre ancora. Verrà quindi valutato l'impatto di queste condizioni operative sulle caratteristiche finali dei cristalli con particolare attenzione alla distribuzione dimensionale dei cristalli e degli agglomerati. I test verranno eseguiti con soluzioni artificiali, a partire da soluzioni pure di  $MgCl_2$  (salamoia) e  $NaOH$  (reagente alcalino).

L'uso di un miscelatore a T con velocità di alimentazione dei reagenti molto alto consentirà di raggiungere tempi di miscelazione di poche decine di microsecondi, garantendo così il raggiungimento della perfetta miscelazione prima dell'inizio della reazione.

## 1.2 Studio modellistico

L'obiettivo dello studio modellistico, oggetto della presente tesi, è derivare le cinetiche di precipitazione dell'idrossido di magnesio in piena sinergia con lo studio sperimentale.

Su questa base, verrà sviluppato un modello di cristallizzazione completo che incorpori i bilanci di popolazione risolti con il QMOM (metodo di quadratura dei momenti).

Il modello di cristallizzazione verrà sviluppato attraverso un codice Python (modello 1D) rappresentando il miscelatore a T come una semplice geometria monodimensionale. A tale riguardo, verranno fatte ipotesi semplificative sui fenomeni di miscelazione e trasporto, in modo da consentire di risolvere le equazioni cinetiche in un ambiente di precipitazione simulato.

I risultati della simulazione saranno confrontati con i dati sperimentali di laboratorio raccolti dal reattore al fine di convalidare le previsioni del modello con l'obiettivo finale di ottenere un set di parametri cinetici ottimizzati per il processo di cristallizzazione dell'idrossido di magnesio.

I risultati ottenuti attraverso lo sviluppo del modello 1D saranno in futuro utilizzati per implementare un modello in cui PBM (*population balance model*) e CFD (*computational fluid dynamics*) si integrano fra di loro come mostrato la figura 2. Nella figura l'integrazione e l'accoppiamento è rappresentato usando la notazione MODA, nata nell'ambito di numerosi progetti di modellazione multi scala finanziati dalla Commissione Europea [37] e nell'ambito dello *European Materials Modelling Council* (EMMC) [38].

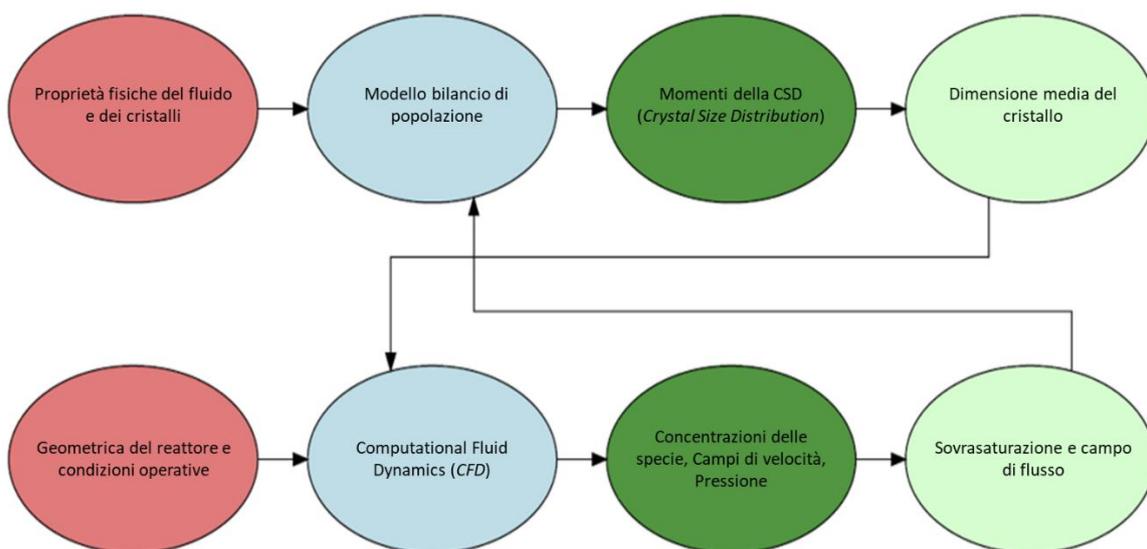


Figura 2: modello di integrazione PBM con CFD

## 1.3 Magnesio: stato dell'arte

La disponibilità dei metalli e la sostenibilità dei processi che li utilizzano come materia prima sono fondamentali per l'economia globale in quanto sono elementi preziosi che possono essere ottenuti, oltre che dalle fonti terrestri, anche dai rifiuti. La consapevolezza che lo sviluppo di tecnologie energetiche pulite e di prodotti sostenibili sono molto importanti per l'economia globale, porta a promuovere gli investimenti per la ricerca e sviluppo in questo campo.

I progressi nei processi di purificazione dell'acqua e di recupero delle risorse hanno stabilito che l'acqua di mare è una grossa fonte di metalli ed elementi preziosi [2].

Esistono diverse tecnologie che consentono l'estrazione di metalli dall'acqua di mare e dalle salamoie dei rifiuti industriali. In particolare, si terrà conto del recupero del magnesio.

## 1.4 Magnesio: proprietà ed applicazioni

Il magnesio (Mg) è un metallo alcalino terroso ed è l'ottavo elemento più abbondante e costituisce circa il 2% della crosta terrestre; inoltre è il terzo per abbondanza tra gli elementi disciolti nell'acqua di mare dopo sodio e cloro. Il magnesio ha il punto di fusione più basso 923 K (650 ° C) e il punto di ebollizione più basso 1.363 K (1.090 ° C) di tutti i metalli alcalino terrosi.

Tra tutti i metalli strutturali e attualmente impiegabili industrialmente è quello più leggero: possiede infatti una densità di soli 1,739 g/cm<sup>3</sup>, circa due terzi di quella dell'alluminio (2,7 g/cm<sup>3</sup>). Dal punto di vista meccanico possiede un buon modulo elastico e ad una elevata resistenza specifica. Le sue proprietà, assieme al basso peso specifico, ne fanno un candidato ottimale in tutte quelle applicazioni dove la riduzione del peso è l'obiettivo primario. Un esempio è dato dal settore dei trasporti per il quale l'alleggerimento del prodotto significa un consumo inferiore di carburante e una riduzione delle emissioni nell'aria.

### 1.4.1 Fonti del magnesio

Esistono diverse fonti da cui si può estrarre il magnesio. La fonte principale oggi è costituita da un minerale chiamato magnesite (MgO).

Per quanto riguarda il recupero del magnesio dai minerali, è possibile trovare il magnesio in più di sessanta minerali, ma solo alcuni di essi hanno un'importanza commerciale come: la dolomite (CaCO<sub>3</sub>-MgCO<sub>3</sub>, 22% Mg), magnesite (MgCO<sub>3</sub>, 47,6% Mg), brucite (Mg (OH)<sub>2</sub>, 69% Mg), carnallite

(KCl-MgCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O) e olivina (Mg<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> con il 19% di Mg). Le fonti principali sono magnesite e dolomite [3].

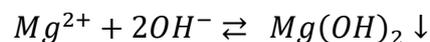
La desalinizzazione dell'acqua di mare sta diventando un'importante fonte di acqua dolce in diversi paesi in tutto il mondo. Uno dei principali inconvenienti dei processi di desalinizzazione, tuttavia, è legato allo smaltimento di grandi quantità di salamoia concentrata [4].

Questo è considerato oggi come un flusso di rifiuti industriali che deve essere smaltito secondo rigorosi standard ambientali, ma che in un ciclo integrato può essere utilizzato come risorsa per recuperare sali, minerali e acqua pulita [5].

Il recupero del magnesio dalla salamoia scaricata dagli impianti di desalinizzazione ha il potenziale per generare benefici economici, sociali e ambientali [6].

Utilizzando un reagente alcalino aggiunto alla salamoia, si verifica una reazione di precipitazione.

La reazione principale è:



in cui il prodotto insolubile è l'idrossido di magnesio, Mg(OH)<sub>2</sub>, la cui costante di solubilità,  $K_{ps}$ , è molto bassa (circa  $5,61 \times 10^{-12}$  a temperatura ambiente) rendendo quindi il processo di precipitazione molto veloce. La rapidità del processo lo rende molto sensibile alla miscelazione dei reagenti, in quanto la reazione potrebbe avvenire prima che la miscelazione sia completata. Questo significa che la reazione avviene in condizioni non ottimali e diverse da quelle di progetto e per questo si tratta di una "mixing-sensitive reaction".

I prodotti solidi possono essere separati dai liquidi mediante decantazione, vasche di lavaggio ed infine filtrazione [7].

## 1.4.2 Tecniche di estrazione e consumi

Il magnesio è un elemento molto reattivo e quindi non esiste in natura in forma metallica. Viene estratto a partire dai suoi numerosi minerali mediante processi termici o elettrolitici. I primi si basano sulla riduzione dell'ossido di magnesio mediante l'uso di ferro silice (FeSiO<sub>3</sub>) ad alte temperature (1200 - 1600°C) che porta alla formazione di vapori di metallo puro che una volta distillati, permettono di ottenere magnesio con percentuali di purezza del 99,95%.

In Figura 3 è riportato il consumo a livello mondiale di magnesio nel periodo 2002-2014.

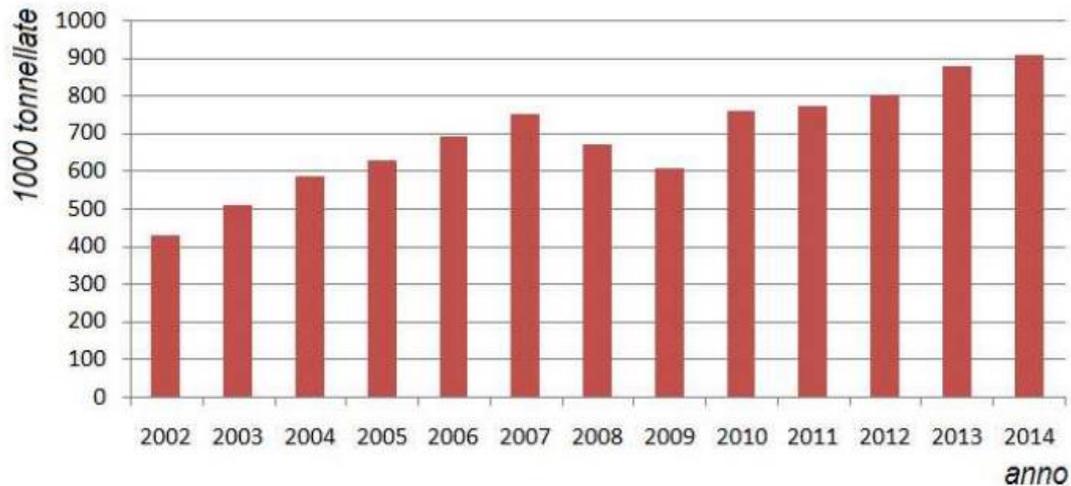


Figura 3: produzione mondiale di Mg nel periodo 2002-2014 [8].

Dal grafico si può notare come negli ultimi anni la domanda di magnesio ha subito una forte crescita. Infatti mentre prima il suo utilizzo era per lo più legato alla produzione di leghe d'alluminio (Al), oggi un terzo del magnesio prodotto è destinato alla produzione di leghe di magnesio per un loro impiego diretto in diversi prodotti industriali.

Il magnesio rimane comunque un elemento importante impiegato (figura 4) nelle leghe d'alluminio così come nella lavorazione di varie tipologie di metalli quali acciai, ghisa e titanio (Ti) [8].

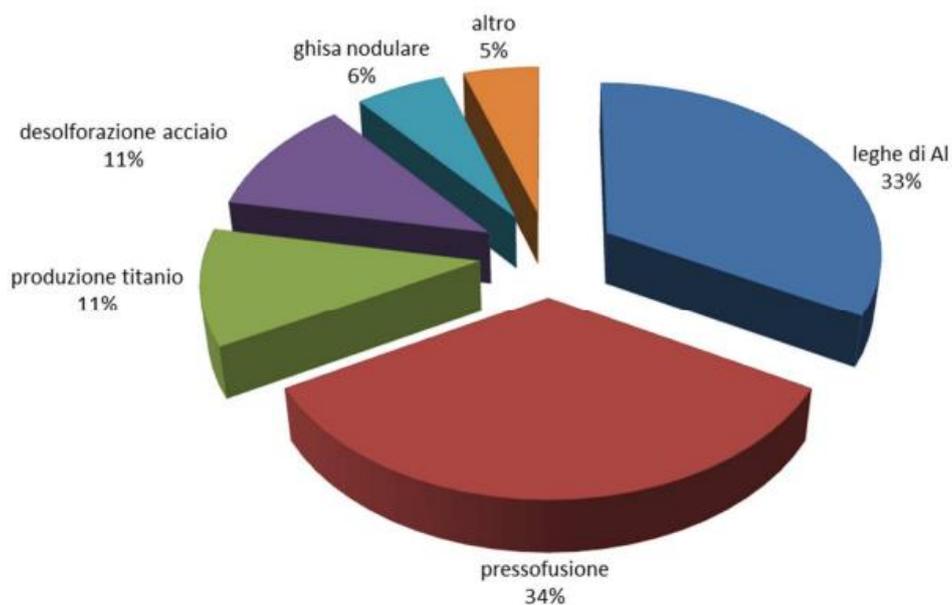


Figura 4: Principali utilizzi a livello mondiale del magnesio [8].

## 1.5 Idrossido di magnesio

L'idrossido di magnesio è un composto inorganico che ha come formula chimica  $Mg(OH)_2$ . In molti campi è ampiamente utilizzato per le sue numerose caratteristiche: ritardante di fiamma nei materiali compositi, neutralizzatore di rifiuti acidi nell'industria della fabbricazione carta e come additivo per i fertilizzanti. Inoltre, l'idrossido di magnesio è il più importante precursore dell'ossido di magnesio, che può essere impiegato nella catalisi, nella bonifica dei rifiuti tossici e come additivo nella produzione di refrattari, vernici e acciaio.

Sono stati sviluppati diversi metodi per sintetizzare l'idrossido di magnesio, come il trattamento idrotermico dell'ossido di magnesio, l'ossidazione naturale del Mg metallico [9], l'idrolisi del sale di magnesio e precipitazione [10]. Rispetto ad altri metodi che utilizzano additivi organici o trattamento idrotermico, il metodo più economico per la produzione industriale con un processo continuo, semplice e a basso consumo energetico, è proprio il metodo di cristallizzazione reattiva o precipitazione [11].

Tuttavia, durante il processo di cristallizzazione le particelle di idrossido di magnesio possono facilmente aggregarsi per formare precipitati gelatinosi, il che porta a difficoltà di filtrazione ed elevato contenuto di acqua [12].

Per questo problema sono state sviluppate molte strategie per migliorare la qualità dell'idrossido di magnesio ottenuto. Infatti, la conoscenza delle cinetiche di cristallizzazione diventa di fondamentale importanza in quanto hanno una particolare influenza sulla distribuzione finale delle particelle.

## 2. Processo di cristallizzazione

La cristallizzazione è una tecnica di separazione impiegata per produrre una fase solida da una soluzione. Praticamente tutti i processi di cristallizzazione industriale implicano soluzioni. I prodotti cristallini possono essere utilizzati come prodotti della chimica fine o come prodotti farmaceutici [24].

Lo sviluppo, la progettazione e il controllo di qualsiasi processo di cristallizzazione richiedono una profonda comprensione dei fenomeni fisici che caratterizzano l'applicazione specifica.

### 2.1 Solubilità e metastabilità

Quando un soluto solido viene aggiunto ad una soluzione, la fase solida si dissolve fino a quando la soluzione diventa satura. Ad una data condizione di temperatura, la quantità di solido richiesta per creare una soluzione satura è chiamata solubilità.

In altre parole, la solubilità di una sostanza in un dato solvente può essere definita come la massima concentrazione di soluto che può esistere all'equilibrio con i cristalli solidi, in condizioni di temperatura e pressione specifiche.

Molte volte un certo numero di solventi diversi possono essere utilizzati senza avere alcun significativo cambiamento nella resa del prodotto. Ciò significa che la solubilità e le proprietà fisiche del solvente (solubilità in funzione della temperatura, solubilità assoluta e tensione di vapore) devono essere valutate (Figura 5) in modo da scegliere il solvente che fornisca le migliori caratteristiche per la fase di cristallizzazione [24].

## Curve di Solubilità

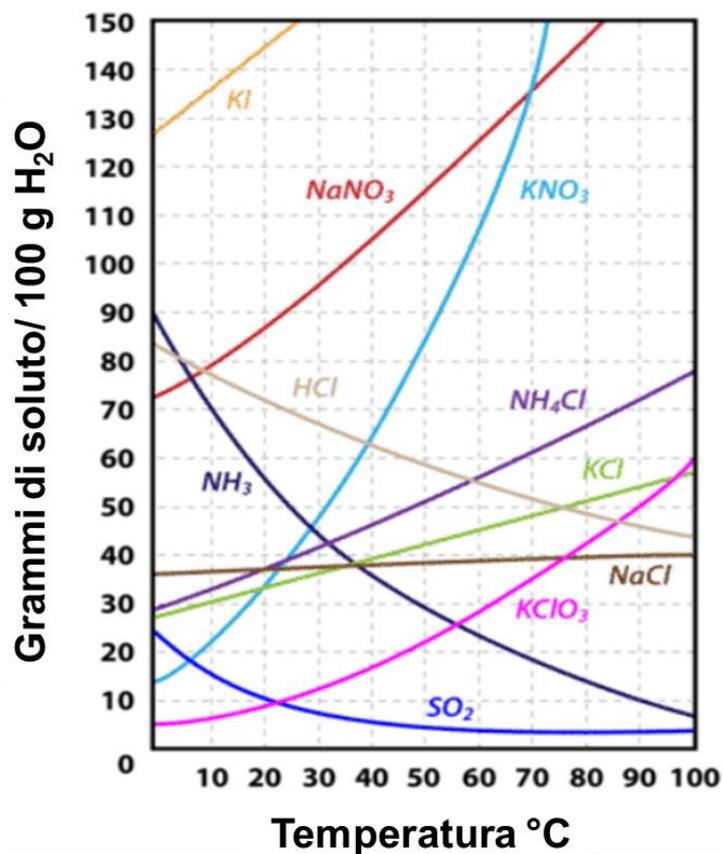


Figura 5: curve di solubilità [20].

La solubilità fornisce la concentrazione alla quale il soluto solido e la soluzione liquida sono in equilibrio. La bassa solubilità si traduce in una maggiore resa del processo perché la quantità di soluto rimanente nella soluzione è piccola. Questa quantità è chiamata concentrazione di equilibrio.

La precipitazione di una fase solida dipende da una forza motrice che nel caso della cristallizzazione è chiamata sovrassaturazione. La sovrassaturazione può essere quantificata in un grafico concentrazione contro temperatura.

La sovrassaturazione può essere facilmente compresa facendo riferimento alla Figura 6. Se si parte dal punto A e si raffredda la soluzione di KCl ad una temperatura di 40 °C, la soluzione è satura. Se si continua a raffreddare una piccola quantità oltre questo punto fino a B, è probabile che la soluzione rimanga omogenea. Se si permette alla soluzione di riposare per un periodo di tempo o se si mescola, alla fine si cristallizzerà. Una soluzione in cui la concentrazione di soluto supera la concentrazione di equilibrio (saturazione), ad una data temperatura, è nota come soluzione sovrassatura.

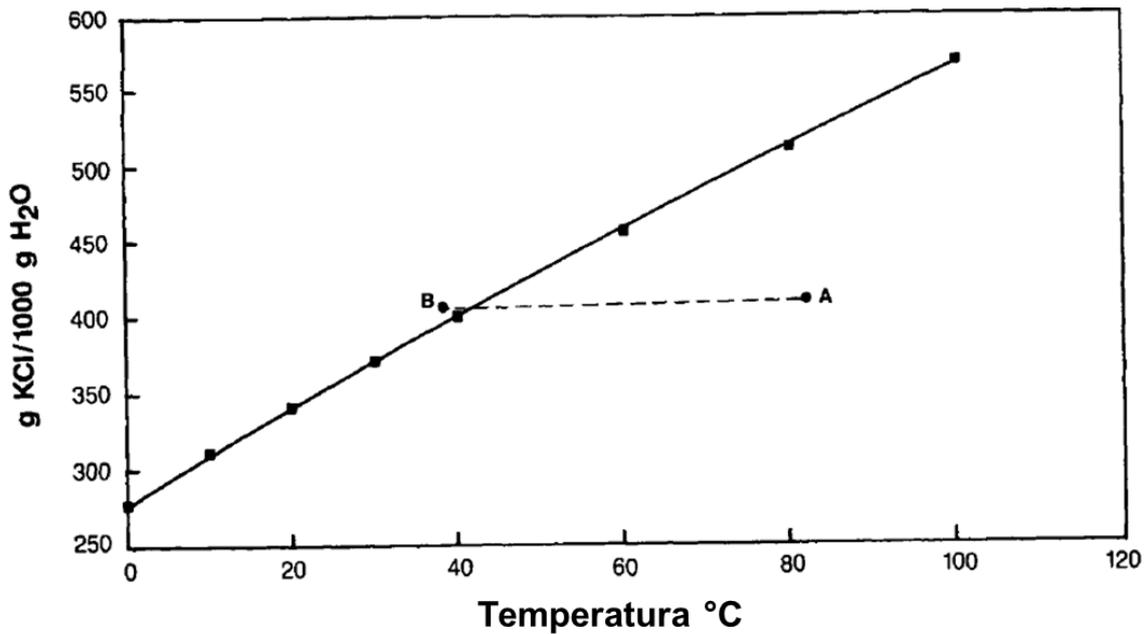


Figura 6: solubilità KCl in soluzione acquosa [24]

In generale, l'espressione della sovrasaturazione contiene i coefficienti di attività. Nella maggior parte dei casi, non sono noti e la sovrasaturazione ( $S$ ) può essere scritta come una differenza di concentrazione:

$$\Delta S = C - C^*$$

o come rapporto

$$S = \frac{C}{C^*}$$

Dove  $C$  è la concentrazione della soluzione e  $C^*$  è la concentrazione all'equilibrio. In questa espressione i coefficienti di attività sono 1.

Nel caso di una generica reazione di precipitazione:



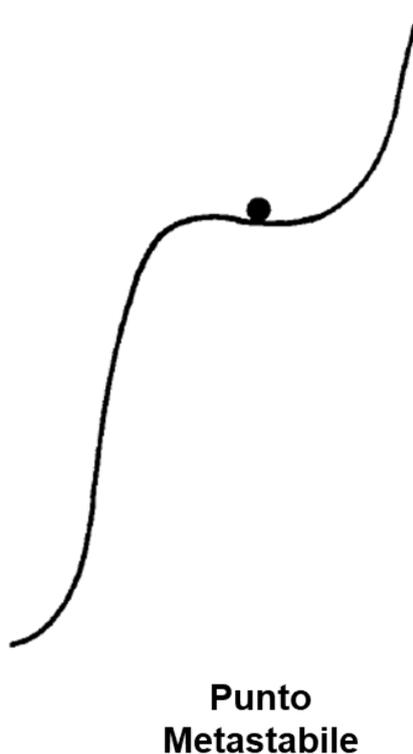
l'espressione della sovrasaturazione si può esprimere:

$$S = \left( \frac{A^a B^b}{K_{ps}} - 1 \right)^{a+b}$$

con  $K_{ps}$  costante di solubilità del composto precipitato, rappresentata dal prodotto delle concentrazioni degli ioni che il composto forma dissociandosi.

Tuttavia, per soluzioni non ideali, in studi precisi di crescita e nucleazione dei cristalli vengono spesso utilizzati i coefficienti di attività. Se il valore di concentrazione di equilibrio viene superato, il processo di cristallizzazione non inizia a meno che non sia stata superata la zona di soluzione metastabile. Nella regione metastabile, la soluzione contiene più soluto di quella all'equilibrio. Nonostante la concentrazione di equilibrio sia superata, il processo di cristallizzazione richiede una quantità sufficiente di energia per raggiungere il limite metastabile.

Una soluzione metastabile è rappresentata dalla Figura 7 come un punto di flesso in cui è necessario una piccola variazione per cambiare lo stato del sistema [24].



*Figura 7: punto di metastabilità [24].*

La Figura 8 mostra la regione metastabile tra la curva di solubilità e il limite di metastabilità. Nella zona stabile, la cristallizzazione non avverrà. Nella zona metastabile, la nucleazione e crescita spontanea è molto improbabile, sebbene un cristallo preesistente può crescere, e nella zona satura instabile o labile, avvengono sia nucleazione che crescita.

Ad esempio, partendo da un punto al di sotto della curva di equilibrio (punto A Figura 9), raffreddando o concentrando il sistema, è possibile raggiungere il limite di metastabilità (punti C ed E rispettivamente) e quindi generare una soluzione sovrasatura [25].

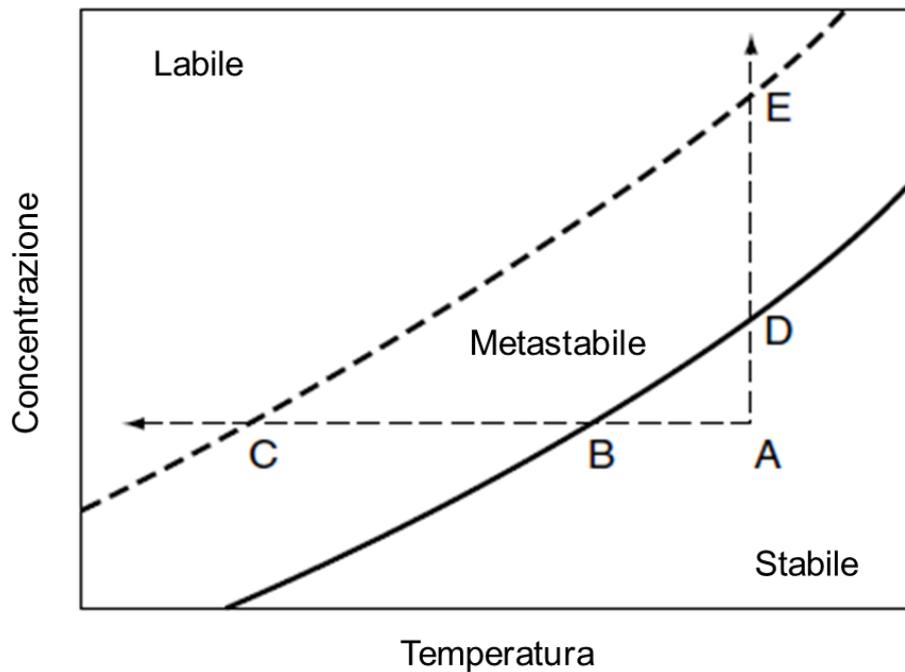


Figura 8: Regioni sovrasaturazione [25].

Esistono altri metodi per generare sovrasaturazione come:

- Evaporazione del solvente
- Reazione chimica
- Modifica della composizione del solvente

Ad esempio, il caso della reazione chimica è chiamato "cristallizzazione reattiva". In questo processo si raggiunge un alto livello di sovrasaturazione e questo influenza i meccanismi di cristallizzazione che verranno trattati nella prossima sezione.

## 2.2 Fenomeni coinvolti nella cristallizzazione

La cristallizzazione da soluzione può essere pensata come un processo diviso in tre fasi: la nucleazione che può essere primaria o secondaria, in cui avviene la nascita di nuovi cristalli da molecole dissolte nella fase continua, la crescita molecolare dei cristalli, in cui le dimensioni dei

cristalli aumentano a causa del trasferimento di molecole dalla fase continua alla fase dispersa ed infine l'aggregazione, in cui avviene un aumento delle dimensioni dei cristalli. Nel campo della cristallizzazione industriale, è molto importante poter gestire questi fenomeni.

### 2.2.1 Nucleazione

Sembra ragionevole pensare che in una soluzione dovrebbero formarsi cristalli se viene superata la concentrazione di equilibrio. Per capire perché ciò non accade, è necessario discutere del meccanismo di nucleazione. La nucleazione è l'inizio del processo di cristallizzazione e porta alla nascita di nuovi cristalli. Quando la soluzione è sovrassatura, le molecole del soluto iniziano ad associarsi e formano aggregati chiamati cluster. Per aggregati sferici, si può scrivere l'Eq. (1) che mostra il cambiamento dell'energia libera di Gibbs richiesta per formare cluster di una data dimensione [24]:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4\pi r^3}{3V_m} RT \ln(1 + S)$$

(1)

Dove  $r$  è il raggio del cluster,  $\sigma$  è la tensione interfacciale solido-liquido (anche definita come  $\gamma_s$ ) e  $V_m$  è il volume specifico di una molecola di soluto. Il primo termine dell'equazione si riferisce al cambiamento di energia libera per formare la superficie cristallina ( $\Delta G_s$ ) che è una quantità positiva proporzionale a  $r^2$ , mentre il secondo si riferisce all'energia libera necessaria per formare volume ( $\Delta G_v$ ) cioè una quantità negativa proporzionale a  $r^3$ .

Un grafico del  $\Delta G$  rispetto alla dimensione dei cluster (Figura 9) mostra che al di sotto di una certa dimensione critica la popolazione dei cluster è instabile (cambiamento di energia positiva) e si dissolve.

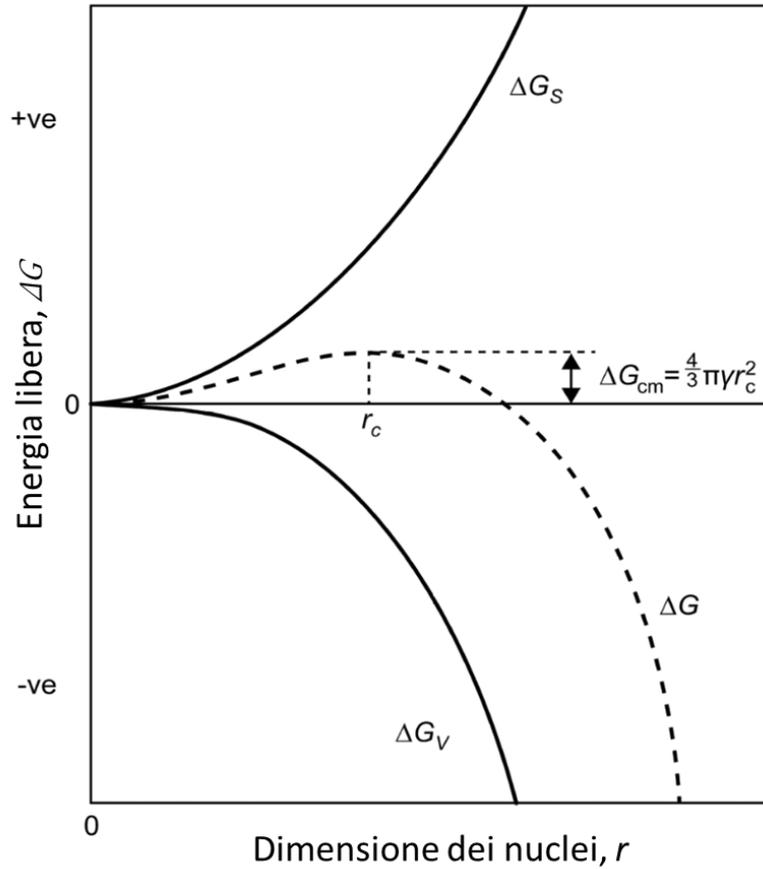


Figura 9: Energia libera contro dimensioni nuclei [24]

Quando la variazione di energia libera diventa negativa, la popolazione del cluster si stabilizza e inizia la nucleazione. Il superamento della regione di metastabilità può essere associato alla formazione del cluster perché grazie ad un certo livello di sovrassaturazione è in grado di raggiungere la dimensione critica. Nel contesto della cristallizzazione, la conoscenza dell'ampiezza della regione metastabile è molto importante per comprendere il comportamento della nucleazione di ciascun sistema. Inoltre, è possibile quantificare il raggio critico che si ottiene dall' Eq. (2):

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 0 \tag{2}$$

La derivata di  $\Delta G$ , uguale a zero, segna il cambio di pendenza nella curva che evidenzia la presenza di un massimo (Figura 9). Risolvendo l'Eq. (2), si ottiene la dimensione critica del cluster:

$$r_c = \frac{2V_m \sigma}{RT \ln(S)}$$

(3)

Da questa equazione, si può vedere che, quando la sovrasaturazione aumenta, il raggio critico diminuisce. Aumentando la sovrasaturazione, le soluzioni diventano sempre meno stabili perché il  $\Delta G_{crit}$  diminuisce. Queste equazioni (2 e 3) non sono utili per applicazioni pratiche perché la tensione interfacciale è molto difficile da misurare e, influenzando di molto il raggio critico, potrebbe portare ad errori di calcolo.

All'inizio di questa sezione è stato scritto che esistono due tipi di nucleazione:

- Nucleazione primaria
- Nucleazione secondaria

La nucleazione primaria avviene in assenza di superfici cristalline e può essere classificata come omogenea ed eterogenea.

La nucleazione omogenea si verifica ad alti livelli di sovrasaturazione, specialmente nel caso di generazione di sovrasaturazione mediante reazione chimica, come avviene per esempio nella cristallizzazione dell'idrossido di magnesio. In questo caso, né impurità né particelle sono presenti nelle soluzioni, quindi è necessaria un'energia molto elevata per formare cristalli.

La nucleazione eterogenea è solitamente indotta dalla presenza di impurità disciolte che agiscono da catalizzatori della nucleazione. La presenza di particelle estranee o etero nuclei aumenta la velocità di nucleazione di una data soluzione. Sono state proposte equazioni simili a quelle per la nucleazione omogenea per esprimere questo miglioramento. Il risultato è semplicemente uno spostamento della velocità di nucleazione rispetto alla curva di sovrasaturazione, come mostrato nella Figura 11, che indica come la nucleazione si verifica più facilmente ad un grado di sovrasaturazione inferiore.

Per la nucleazione primaria nella cristallizzazione industriale viene utilizzata una semplice relazione empirica come [25]:

$$J = K_N (\Delta S)^n$$

(4)

che mette in relazione la velocità di nucleazione primaria  $J$  alla sovrasaturazione  $\Delta S$ . La costante di velocità di nucleazione primaria  $K_N$  e l'ordine del processo di nucleazione  $n$ , che di solito è maggiore di 2, dipendono dalle proprietà fisiche e dall'idrodinamica del sistema.

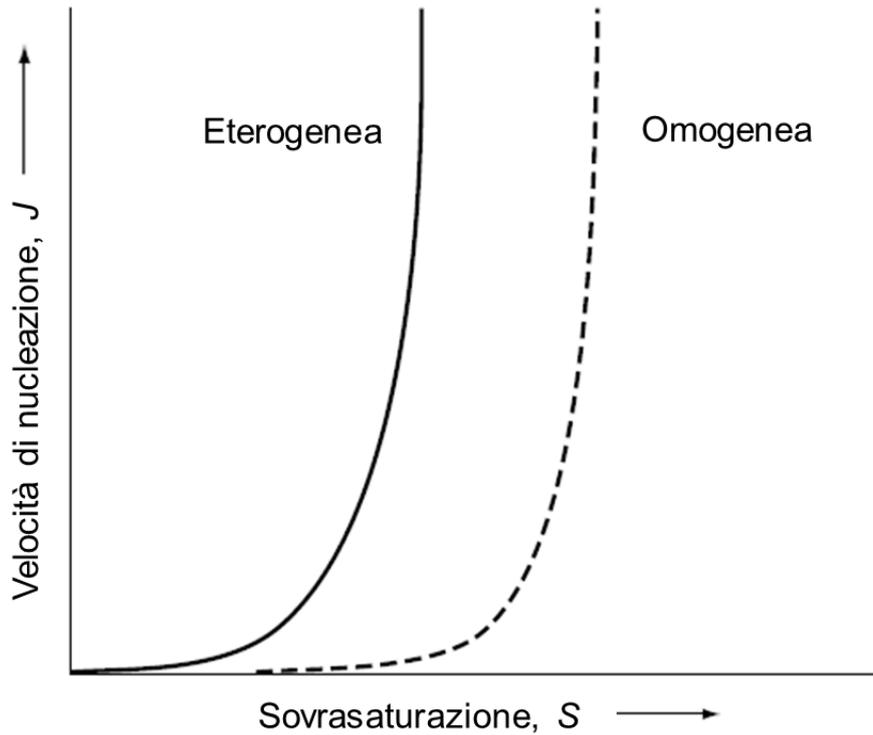


Figura 10: Effetto della sovrasaturazione sulle velocità di nucleazione omogenea ed eterogenea [25].

Nella nucleazione omogenea la legge matematica utilizzata per la velocità di nucleazione primaria è un'espressione di tipo Arrhenius:

$$J = A \exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}}{k_b T}\right) \quad (5)$$

Dove A è il fattore pre-esponenziale,  $\Delta G_{crit}$  è valore dell'energia libera per formare un nucleo critico,  $k_b$  è la costante di Boltzmann e T è la temperatura.

Utilizzando l'Eq. (3),  $\Delta G_{crit}$  può essere espresso come:

$$\Delta G_{crit} = \frac{\beta \sigma^3 v^2}{(k_b T \ln S)^2} \quad (6)$$

Con  $\beta$  fattore di forma, che assume valore di  $\frac{16}{3}\pi$  per particelle sferiche e 56 per particelle piatte [33].

Introducendo l'Eq. (6) nell'Eq. (5) si ottiene una nuova espressione della velocità di nucleazione:

$$J = A \exp \left[ -\frac{\beta \sigma^3 \nu^2}{(k_b T)^3 (\ln S)^2} \right] \quad (7)$$

L'Eq. (7) è possibile riscriverla in questo modo:

$$J = A \exp \left[ -\frac{B}{(\ln S)^2} \right] \quad (8)$$

dove B è una costante definita come:

$$B = \frac{\beta \sigma^3 \nu^2}{k_b^3 T^3} \quad (9)$$

L'Eq. (8) è la forma finale della velocità di nucleazione primaria ed è comunemente chiamata *Volmer Weber*. Dall'equazione 8 risulta essere chiaro che la velocità di nucleazione aumenta con l'incremento della sovrasaturazione e temperatura mentre diminuisce con l'aumento della tensione interfacciale ( $\sigma$ ).

Per caratterizzare il fenomeno di nucleazione primaria, può essere utile misurare il periodo di induzione sperimentale ( $t_{ind}$ ) che è definito come il tempo trascorso tra la miscelazione di due soluzioni reagenti e la comparsa dei primi cristalli di precipitato. Tuttavia, il periodo di induzione misurabile ( $t_{ind}^*$ ) non può essere misurato sperimentalmente, poiché osservare e rilevare direttamente i nuclei critici immediatamente dopo la loro formazione, risulta essere un compito molto difficile. Pertanto, il periodo di induzione sperimentale ( $t_{ind}$ ) è generalmente maggiore del  $t_{ind}^*$ , che è il tempo che intercorre tra l'inizio della sovrasaturazione e la formazione di particelle di dimensione rilevabile [26].

Il tempo di induzione, può essere espresso come [27]:

$$t_{ind} = t_r + t_n + t_g$$

(10)

dove,  $t_r$  è il tempo necessario per formare cluster stabili,  $t_n$  è il tempo necessario per formare un nucleo stabile e  $t_g$  è il tempo necessario per la formazione di particelle le cui dimensioni possono essere misurate.

Nelle soluzioni acquose a bassa viscosità, il tempo di rilassamento ( $t_r$ ) può essere trascurato e il tempo di induzione può essere espresso:

$$t_{ind} = t_n + t_g \quad (11)$$

Il tempo di induzione è correlato alla velocità di nucleazione e mostra una dipendenza dalla: sovrasaturazione iniziale, temperatura, pH, velocità di agitazione, impurità, viscosità ecc..

La formula generale per il tempo di induzione, può essere definita:

$$t_{ind} = \frac{N_c}{J} + \left[ \frac{\alpha_0}{a_p J G^{p-1}} \right] \quad (12)$$

dove  $t_{ind}$  è il tempo di induzione,  $N_c$  è il numero di cristalli,  $\alpha_0$  è il fattore di forma del volume,  $a_p$  è l'attività della soluzione,  $J$  è la velocità di nucleazione e  $G$  è l'energia di attivazione.

Dopo aver considerato il caso della nucleazione primaria, verrà analizzata la nucleazione secondaria. La nucleazione secondaria può, per definizione, avvenire solo se sono già presenti cristalli della specie in esame. Poiché questo è di solito il caso dei cristallizzatori industriali, la nucleazione secondaria ha una profonda influenza su praticamente tutti i processi di cristallizzazione industriale [25].

In molti processi di cristallizzazione, l'ampiezza della zona metastabile diminuisce con la presenza di cristalli del materiale di cristallizzazione. Tali cristalli, sotto forma di semi, vengono talvolta aggiunti intenzionalmente al precipitatore per indurre la nucleazione di sistemi altamente sovrasaturi ma non ancora in cristallizzazione. Quindi si vengono a formare nuovi nuclei tramite un meccanismo di nucleazione secondario.

Dunque, le superfici dei cristalli aggiunti nelle soluzioni consentono alla nucleazione secondaria di iniziare ad una sovrasaturazione inferiore rispetto a quella necessaria per la nucleazione spontanea (primaria).

La nucleazione secondaria può avvenire secondo due meccanismi:

- collisioni tra due particelle o tra una particella e una superficie solida ed in questo caso il meccanismo è chiamato "nucleazione da contatto";
- tensioni di taglio tra particella e fluido e in questo caso il meccanismo è chiamato "*shear fluid nucleation*".

La velocità di nucleazione secondaria è più comunemente correlata da relazioni empiriche [25]:

$$J_s = K_b \rho_m^j N^l \Delta c^b \quad (13)$$

dove  $J_s$  è la velocità della nucleazione secondaria,  $K_b$  è la costante della nascita delle particelle,  $\rho_m$  è la concentrazione dello slurry ed  $N$  è un termine che fornisce la misura dell'intensità dell'agitazione nel sistema, come la velocità di rotazione di una girante. Gli esponenti  $j$ ,  $l$ , e  $b$  variano a seconda delle condizioni operative.

### **2.2.2 Crescita molecolare dei cristalli**

La fase successiva del processo di cristallizzazione risiede nella crescita dei nuclei, formati precedentemente per nucleazione, mediante l'aggiunta di molecole di soluto dalla soluzione sovrasatura. Questa parte del processo di cristallizzazione è nota come crescita dei cristalli.

La crescita dei cristalli, insieme alla nucleazione, controlla la distribuzione della dimensione finale delle particelle ottenuta nel sistema.

Si può considerare che il processo di crescita avvenga in due fasi (Figura 12): una fase di diffusione in cui il soluto viene trasportato dal bulk del fluido attraverso lo strato limite della soluzione adiacente alla superficie del cristallo ed una fase di deposizione in cui gli ioni o le molecole di soluto adsorbiti sulla superficie del cristallo vengono depositati ed integrati nel reticolo cristallino [25].

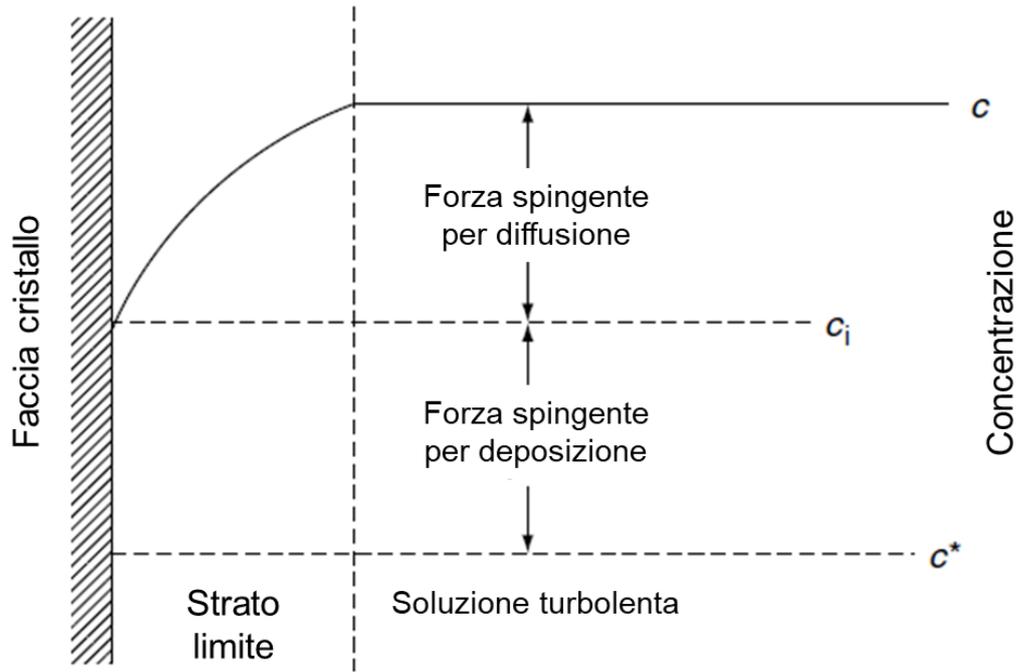


Figura 11: andamento delle concentrazioni per la crescita dei cristalli dalla soluzione [25].

Il consumo della massa di soluzione dovuto ai due passaggi (trasporto diffusivo e deposizione superficiale) può essere scritto come:

$$\frac{dm}{dt} = k_d A (C - C_i) = k_r A (C_i - C^*) \quad (14)$$

Dove  $m$  è la massa che si deposita al tempo  $t$ ,  $A$  è l'area superficiale del cristallo,  $C$ ,  $C_i$  e  $C^*$  sono rispettivamente la concentrazione del soluto nel bulk della soluzione, all'interfaccia e all'equilibrio, mentre  $k_d$  e  $k_r$  sono i coefficienti di diffusione e deposizione.

Riarrangiando l'Eq. (14) ed introducendo il coefficiente di crescita globale  $K_G$  si ottiene:

$$\frac{dm}{dt} = K_G A (C - C^*) \quad (15)$$

$$K_G = \frac{k_d k_r}{k_d + k_r} \quad (16)$$

Questa forma di crescita dei cristalli mostra la dipendenza della diffusione e della fase di integrazione. Ad esempio, in un sistema in cui non c'è agitazione, la diffusione controlla il processo e l'espressione della crescita dei cristalli è:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{x} A (C - C^*) \quad (17)$$

Dove  $D$  è il coefficiente di diffusione,  $x$  lo spessore del film,  $A$  la superficie dei cristalli,  $C$  è l'attuale concentrazione del soluto e  $C^*$  è la concentrazione di equilibrio. Il rapporto tra  $D$  e  $x$  può essere scritto come  $K_d$  e l'equazione diventa [14]:

$$\frac{dm}{dt} = K_d A (C - C^*) \quad (18)$$

L' Eq. (18) può essere scritta in modo diverso. Se la dimensione caratteristica dei cristalli è il diametro ( $L$ ) piuttosto che la massa, l'espressione diventa:

$$k_v \rho \frac{d(L)^3}{dt} = K_d k_a L^2 (C - C^*) \quad (19)$$

$$3k_v L^2 \frac{dL}{dt} = K_d k_a L^2 (C - C^*) \quad (20)$$

O riarrangiando:

$$\frac{dL}{dt} = \frac{K_d k_a}{3k_v \rho} (C - C^*) \quad (21)$$

Dove  $k_v$  è un fattore di forma per il volume ( $k_v = \pi / 6$  per geometria sferica) e la massa di un cristallo può essere pensata come  $m = \rho k_v L^3$ ; per quanto riguarda la superficie cristallina,  $k_a$  è un fattore di forma per l'area ( $k_a = \pi$  per la geometria sferica) e la superficie può essere espressa come  $k_a L^2$ . In alcuni casi, la dipendenza dalla differenza ( $C - C^*$ ) non è proporzionale alla variazione di  $L$  nel tempo e viene utilizzato un esponente.

Nel caso in cui  $dL / dt$  sia proporzionale al gradiente di concentrazione, l'Eq. (21) è tipicamente abbreviata come:

$$G = K_g S \quad (22)$$

Dove  $S = C - C_{eq}$ . Quando la diffusione è il meccanismo controllante, la velocità di crescita aumenta all'aumentare della velocità della soluzione sovrasatura rispetto alla superficie dei cristalli. Quando un ulteriore aumento della velocità non si traduce in un aumento del tasso di crescita, essa si dice che è controllata dall'integrazione superficiale. Sotto queste condizioni, la velocità di crescita dipende non solo dalla sovrasaturazione ma anche dall'integrazione del soluto nella superficie del cristallo. Sperimentalmente, è stata dimostrata l'esistenza di uno strato assorbito del soluto sulla superficie di un cristallo in crescita [14].

Lo strato può essere raffigurato come in Figura 13:

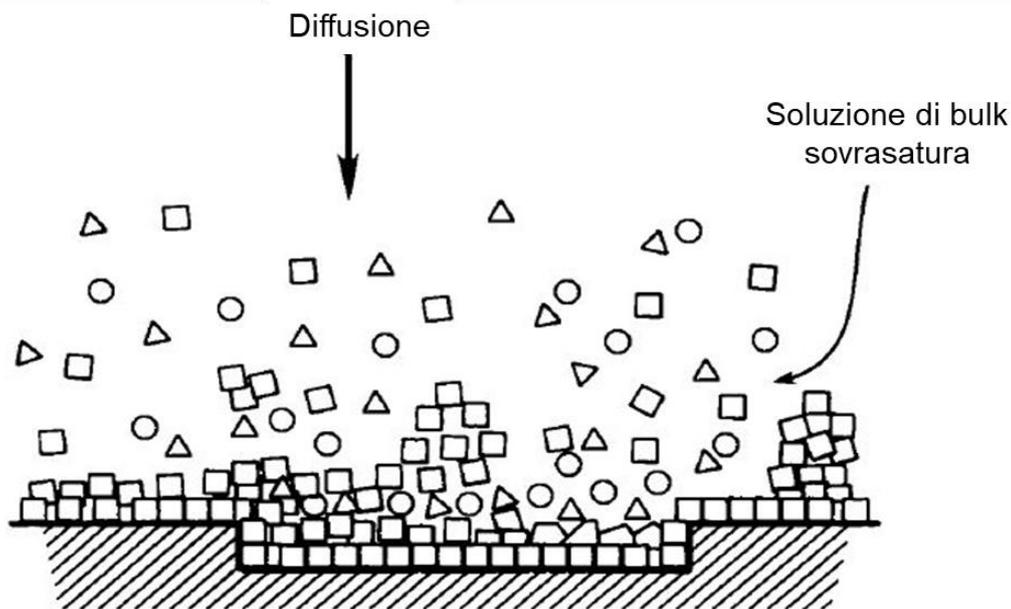


Figura 12: strato assorbito del soluto sulla superficie di un cristallo in crescita [14].

Lo spessore dello strato assorbente dipende dalla velocità di diffusione ed integrazione. Se il meccanismo di integrazione superficiale è più veloce del meccanismo di diffusione, lo spessore dello strato diminuisce.

La natura esatta di questo strato deve ancora essere determinata ma sembra che il processo consista nella formazione di cluster di soluto nella soluzione sovrasatura che si diffondono lungo la superficie fino a integrarsi nella superficie del cristallo in un sito appropriato.

Dunque, l'equazione precedentemente descritte forniscono una base teorica per la correlazione dei dati di crescita dei cristalli sperimentali e per la determinazione dei parametri cinetici, da utilizzare nei modelli dei processi di cristallizzazione industriale.

Proprio la disponibilità di questi parametri cinetici risulta essere fondamentale per lo sviluppo ed il funzionamento dei processi di cristallizzazione industriale al fine di semplificarli il più possibile.

Queste informazioni possono essere incorporate nei modelli e nella progettazione del processo di cristallizzatore e possono far luce sul comportamento del sistema.

In generale, vengono utilizzate due espressioni per esprimere la relazione tra sovrasaturazione e crescita dei cristalli [24]. Queste sono:

$$G = k_g \Delta C^g \quad (23)$$

e

$$R_g = K_g \Delta C^g \quad (24)$$

L'Eq. (23) utilizza una velocità di crescita dei cristalli lineare (lunghezza / tempo) mentre l'Eq. (24) impiega una velocità in massa per la crescita dei cristalli (massa / area x tempo). Le costanti presenti nelle due equazioni possono essere messe in relazione tra loro tramite l'espressione:

$$K_g = 3 \frac{\alpha}{\beta} \rho k_g \quad (25)$$

con  $k_g$  tipicamente espressa in  $m/(s [\frac{kg \text{ soluto}}{kg \text{ solvente}}]^g)$  e  $K_g$  in  $kg/(m^2 s [\frac{kg \text{ soluto}}{kg \text{ solvente}}]^g)$ .

La potenza  $g$  nelle equazioni di crescita non dipende dalla forma dell'equazione utilizzata ed è normalmente un numero compreso tra 1 e 2.

Le costanti  $K_g$  e  $k_g$  dipendono dalla temperatura e di solito si adattano all'equazione di Arrhenius per ottenere un'espressione generale della velocità di crescita in funzione della temperatura. L'equazione di Arrhenius può essere scritta come:

$$k_g = A \exp(-E_G / RT) \quad (26)$$

dove A è una costante ed  $E_G$  è l'energia di attivazione. L'energia di attivazione può essere utilizzata per ottenere informazioni su quale sia la velocità controllante, se diffusione o l'integrazione superficiale.

Un'espressione completa per la crescita dei cristalli che includa sia l'effetto della temperatura che della sovrasaturazione sulla velocità di crescita viene quindi scritta come:

$$G = A \exp(-E_G / RT) \Delta C^g \quad (27)$$

### 2.2.3 Aggregazione/Agglomerazione dei cristalli

Nel contesto della cristallizzazione, l'aggregazione è il processo in cui due o più particelle vengono messe in contatto e rimangono insieme per un periodo sufficientemente lungo in modo che possa crescere un ponte cristallino tra le particelle. Pertanto, si forma una particella o un aggregato stabile. L'aggregazione delle particelle gioca un ruolo importante (e non sempre desiderato) nella formazione di particelle più grandi nei processi di precipitazione e cristallizzazione.

È necessario specificare la differenza tra agglomerati ed aggregati in quanto spesso i due termini vengono confusi [14].

Per agglomerati si intendono quelle entità formate dalla forte interazione tra i singoli cristalli mentre negli aggregati particelle sono debolmente legate e costituiti da miscele di particelle e agglomerati.

Nella cristallizzazione, la formazione degli aggregati (ovvero i precursori degli agglomerati) è un processo reversibile, con velocità di aggregazione e disgregazione dipendenti dal moto turbolento delle particelle e del liquido. Oltre alle forze indotte dalla turbolenza, anche altre forze interparticellari, come le forze di Van der Waals, agiscono sulle particelle. Queste forze giocano un ruolo determinante nell'unione tra le particelle e quindi nella possibilità che le particelle possano legarsi tramite la formazione di ponti per formare agglomerati stabili. In generale, gli agglomerati sono formati dalle seguenti fasi (figura 14):

- Trasporto e collisione con un'altra particella;
- Unione delle particelle per formare aggregati;
- O rottura degli aggregati
- Oppure cementazione delle particelle mediante crescita per formare agglomerati.

Infine, gli agglomerati stabili possono partecipare alla fase successiva del processo di agglomerazione [28].

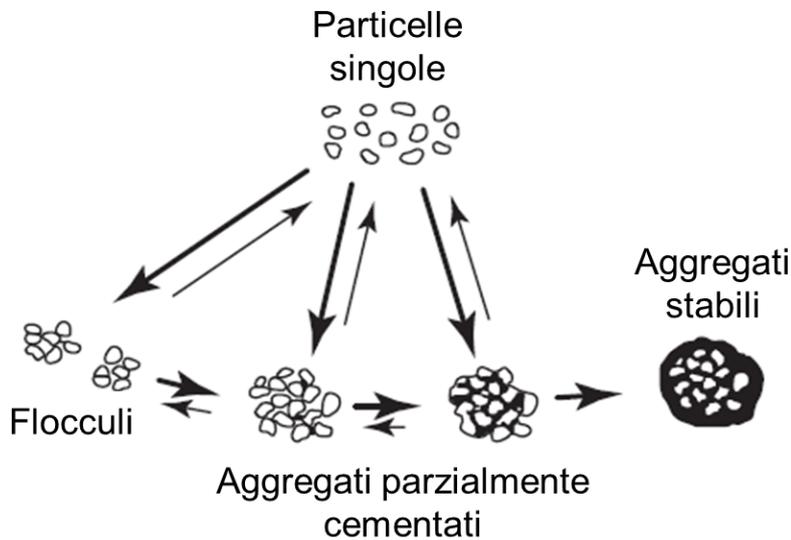


Figura 13: fasi per la formazione di un agglomerato[28].

L'equazione di base relativa al numero di collisioni binarie per unità di tempo tra particelle di classi di dimensione  $i$  e  $j$  è:

$$r_{i,j} = \beta(L_i, L_j, T) N_i N_j \quad (28)$$

Dove  $r_{i,j}$  ( $\# m^3 s^{-1}$ ) è la velocità di collisione della particella  $i$  con la particella  $j$ ,  $\beta(L_i, L_j, T)$  è il kernel di collisione ( $m^3 \#^{-1} s^{-1}$ ) e  $N_i$  ed  $N_j$  sono le concentrazioni numeriche delle particelle di dimensione  $i$  e  $j$  ( $\# m^{-3}$ ).

Affinché le particelle si scontrino, esse devono muoversi rispetto al fluido e devono muoversi con velocità differenti fra di loro. Solo con differenze (cioè gradienti) di velocità fra le particelle queste possono aggregare.

Ci sono tre principali meccanismi di trasporto delle particelle (e quindi di collisione):

- Il moto browniano è una forma di moto delle particelle indotto dall'energia termica ed è dominante solo per particelle con dimensioni inferiori a  $0,5 \mu m$ . Questo tipo di movimento delle particelle conduce a un cosiddetto meccanismo di collisione pericinetico, dove per

pericinetico si riferisce ad una proprietà relativa alla probabilità di coesione durante le collisioni con altri corpi.

- Se le particelle si muovono con il fluido in un regime di flusso laminare o turbolento, il modello di collisione ortocinetico descrive l'agglomerazione, dove per ortocinetico si riferisce ad una proprietà relativa all'energia cinetica impartita dalle collisioni con altri corpi.
- Se, invece, le particelle si muovono rispetto al fluido per effetto della gravità o forze inerziali, si parlerà di modello di collisione inerziale.

Per il moto browniano l'espressione utilizzata per il kernel di collisione è la seguente:

$$\beta(L_i, L_j, T) = \frac{2kT}{3\mu} (L_i + L_j) \left( \frac{1}{L_i} + \frac{1}{L_j} \right) \quad (29)$$

In cui  $k$  è la costante di Boltzmann ( $1,3806503 \times 10^{-23} \text{ K}^{-1}$ ) e  $\mu$  è la viscosità dinamica ( $\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) ed  $L_i, L_j$  sono i diametri delle particelle che collidono ( $m$ ).

L'Eq. (29) dipende debolmente dalla dimensione poiché, per un sistema mono disperso, la frequenza di collisione non dipende dalla dimensione delle particelle. Infatti, l'Eq. (29) si riduce al seguente kernel costante di collisione, se  $L_i = L_j$ :

$$\beta_t = \frac{8kT}{3\mu} \quad (30)$$

Quindi la forma finale della velocità di collisione pericinetica è:

$$r_{i,j} = \frac{8kT}{3\mu} N_i N_j \quad (31)$$

Nel modello ortocinetico, per un flusso uniforme e laminare, si presume che si verifichi una collisione per un flusso di particelle di dimensione  $L_i$  che scorre verso una particella centrale di dimensione  $L_j$  quando i loro centri si avvicinano a una distanza di  $(L_i + L_j)/2$ . (che è il raggio di collisione; figura 15).

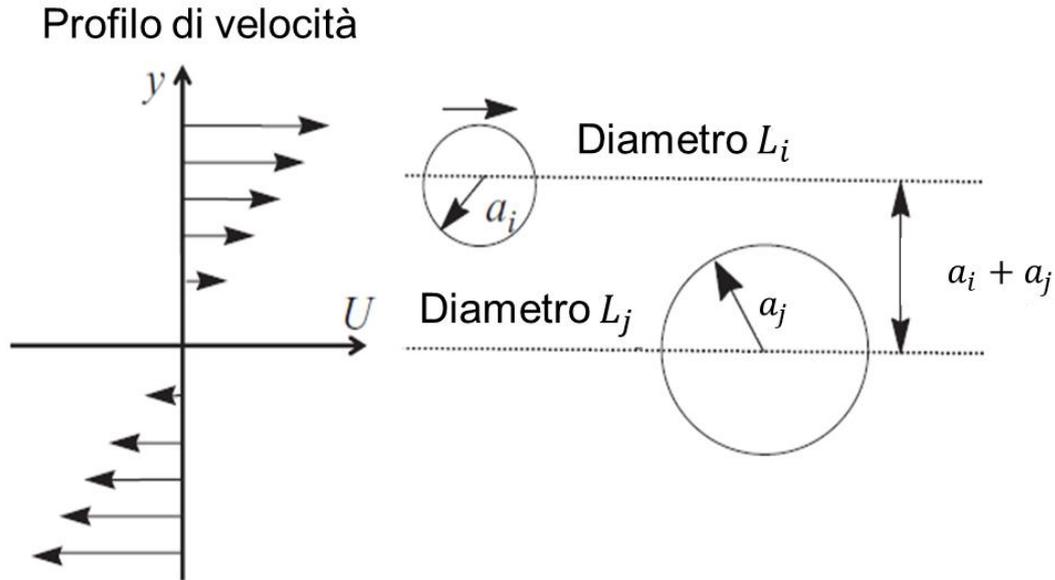


Figura 14: visione schematica della collisione tra due particelle in regime laminare [28].

Quando le particelle seguono le linee di flusso, si può dimostrare che il kernel di collisione (ottenuto integrando il flusso di cristalli sulla sezione trasversale di collisione) è:

$$\beta(L_i, L_j) = \left(\frac{8\pi}{15}\right)^{0.5} \Gamma (L_i + L_j)^3 \quad (32)$$

Dove  $\Gamma$  è la velocità di scorrimento ( $s^{-1}$ ).

Questo risultato mostra che la velocità di collisione è proporzionale alla velocità di scorrimento e fortemente dipendente (terzo ordine) dalla dimensione del cristallo. Infatti, la differenza più importante tra questa equazione e quella per le collisioni pericinetiche è la dipendenza dalla dimensione delle particelle. Man mano che l'agglomerazione ortocinetica procede e le dimensioni delle particelle aumentano, la possibilità di agglomerazione aumenta alla terza potenza.

Pertanto, la velocità di collisione ortocinetica per flusso laminare uniforme può essere calcolata come segue:

$$r_{i,j} = \left(\frac{8\pi}{15}\right)^{0.5} \Gamma (L_i + L_j)^3 N_i N_j \quad (33)$$

Nel modello ortocinetico in flusso turbolento bisogna considerare che la turbolenza implica la non esistenza di un campo uniforme di scorrimento; dunque un approccio consiste nel calcolare un

gradiente di velocità medio o velocità di scorrimento media. Questa può essere espressa, per flusso turbolento in un serbatoio di volume  $V_{tank}$ , come:

$$\Gamma = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} \quad (34)$$

Con  $\nu$  che rappresenta la viscosità cinematica del fluido ( $m^2 s^{-1}$ ) ed  $\varepsilon$  la dissipazione di energia cinetica turbolenta ( $m^2 s^{-3}$ )

Questa velocità media di scorrimento può essere utilizzata al posto di  $\Gamma$ :

$$\beta(L_i, L_j) = \left(\frac{8\pi}{15}\right)^{0.5} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} (L_i + L_j)^3 \quad (35)$$

Quindi la velocità di collisione ortocinetica per flusso turbolento:

$$r_{i,j} = 10^{C_{adj}} \left(\frac{8\pi}{15}\right)^{0.5} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} (L_i + L_j)^3 N_i N_j \quad (36)$$

Con  $C_{adj}$  costante con valore compreso tra 0 ed 1.

L'ultimo meccanismo è quello della sedimentazione differenziale, che fa collidere le particelle attraverso la collisione inerziale. Ciò si verifica perché particelle di dimensioni diverse si depositano a velocità diverse sotto un campo gravitazionale, provocando collisioni. Supponendo che le particelle sferiche e la legge di Stokes siano valide, è possibile derivare il seguente kernel di collisione [29]:

$$\beta(L_i, L_j, T) = \frac{\pi g (\rho_{crist} - \rho_{liquid})}{72\mu} (L_i + L_j)^3 |L_i - L_j| \quad (37)$$

Questo meccanismo descrive la collisione delle particelle quando si muovono rispetto al flusso del fluido, come nel caso della sedimentazione gravitazionale e nel flusso turbolento quando le particelle sono più grandi dei vortici.

Dunque la velocità di collisione inerziale sarà:

$$r_{i,j} = \frac{\pi g(\rho_{crist} - \rho_{liquid})}{72\mu} (L_i + L_j)^3 |L_i - L_j| N_i N_j \quad (38)$$

In figura 16 è riportato un confronto fra le costanti di velocità di collisioni al variare del diametro delle particelle per i diversi meccanismi di [30].

Da questo grafico è evidente che, per particelle di diametro inferiore di circa  $0,6 \mu m$ , il meccanismo pericinetico fornisce la velocità di collisione più alta, ma che, per particelle più grandi, dominano i meccanismi ortocinetico e differenziale.

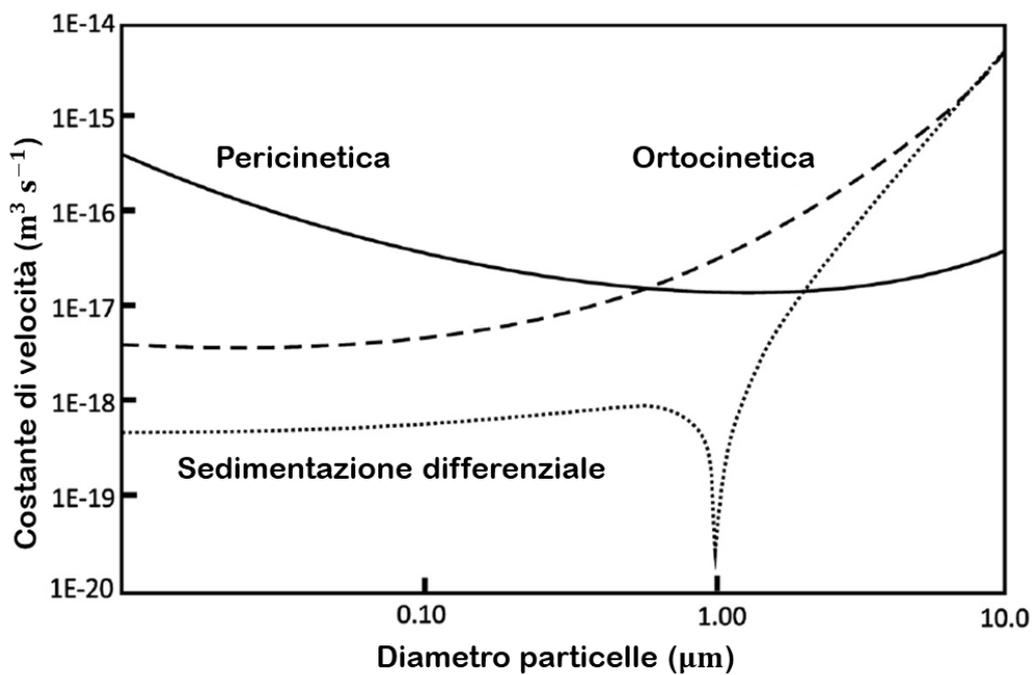


Figura 15: confronto costanti di collisioni per i diversi meccanismi [28].

## 2.2.4 Efficienze di agglomerazione

Poiché non tutte le collisioni portano ad agglomerazione, è necessario introdurre il concetto di probabilità o efficienze di agglomerazione. Le due espressioni di probabilità più utilizzate sono [31]:

$$P_a = \exp\left(-\frac{\bar{t}_c}{t_i}\right) \quad (39)$$

$$P_a = \frac{1}{B \frac{\bar{t}_c}{t_i} + 1} \quad (40)$$

L'eq. (39) si basa sul formalismo utilizzato per la coalescenza delle gocce, mentre l'eq. (40) esprime un'osservazione sperimentale ovvero che la velocità di agglomerazione è proporzionale alla velocità di crescita, con B che rappresenta una costante sperimentale.

Per entrambe le equazioni,  $\bar{t}_c$  (Eq. (42)) è il tempo medio di contatto necessario per formare un forte legame tra le particelle e  $t_i$  (Eq. (43)) è il tempo di interazione medio.

Un agglomerato è considerato stabile quando la forza del legame tra le particelle nell'agglomerato è superiore agli sforzi turbolenti.

Il diametro critico del legame  $D_b$  (Eq. (41)) si calcola confrontando le forze idrodinamiche generate dalla turbolenza con la forza del legame  $A_p D_b^2$ , dove  $A_p \left(\frac{N}{m^2}\right)$  è una costante empirica che rappresenta la forza del legame.

$$D_b = \frac{L_{eq} \rho_c^{1/2} (\epsilon \nu)^{1/4}}{A_p^{1/2}} \quad (41)$$

Con  $L_{eq} = L_i L_j / (L_i^2 + L_j^2 - L_i L_j)^{\frac{1}{2}}$ . Il tempo  $\bar{t}_c$  può essere interpretato come il tempo necessario per raggiungere il diametro critico  $D_b$  con la velocità locale di crescita G con funzione di forma  $f(\lambda)$ :

$$\bar{t}_c = \frac{D_b}{f(\lambda)G} \quad (42)$$

L'espressione del tempo di interazione medio è:

$$t_i = \sqrt{\frac{\nu}{\epsilon}} \quad (43)$$

Con  $\nu$  viscosità cinematica del fluido ed  $\epsilon$  dissipazione dell'energia cinetica turbolenta.

### 3. Caratterizzazione delle particelle di idrossido di magnesio

È stato osservato sperimentalmente che i cristalli tendono a crescere mantenendo una somiglianza geometrica, cioè aumentano di dimensione ma la forma rimane la stessa. Come ipotesi semplificativa è possibile utilizzare un'unica dimensione per caratterizzare la dimensione del cristallo.

Una variabile inequivocabile per caratterizzare la dimensione di una particella è la sua massa (o volume, che è proporzionale alla massa). Tuttavia, questo approccio non è molto comune e nella maggior parte dei casi si preferisce approssimare la particella ad una sfera ed utilizzare il diametro di tale sfera come una dimensione lineare, conveniente per descrivere la dimensione delle particelle. Quindi, in questo caso, il termine "diametro" non significa necessariamente che le particelle sono sferiche, ma indica solo una lunghezza tipica della particella.

A causa di diversi metodi di generazione della sfera di approssimazione, esistono varie possibilità per l'identificazione di tale lunghezza per particelle non sferiche.

Per i cristalli, un metodo ampiamente utilizzato per definire la dimensione caratteristica è la setacciatura (sieving), dove la dimensione caratteristica  $L$  è definita come la dimensione nominale del setaccio che funge da elemento separatore tra i setacci attraversati dalle particelle. Poiché non è disponibile un numero infinito di setacci, i cristalli saranno caratterizzati da molteplici dimensioni caratteristiche.

#### 3.1 Distribuzione granulometrica

La distribuzione delle dimensioni delle particelle può essere riferita alla distribuzione della densità o alla distribuzione cumulativa. Ciascuna distribuzione può essere espressa in numero, volume o massa di cristalli. La variabile cumulativa,  $N(L)$ , esprime il numero, il volume o la massa di cristalli per volume di sospensione (slurry) unitario tra la dimensione zero e la dimensione  $L$ , mentre la funzione di distribuzione della densità,  $n(L)$ , si riferisce al numero, massa o volume di cristalli per unità di volume di sospensione in un intervallo di dimensioni, la cui dimensione media è  $L$ .

La relazione tra la variabile cumulativa e della densità è la seguente:

$$N(L) = \int_0^L n(x) dx$$

(44)

o nella forma inversa:

$$n(L) = \frac{dN(L)}{dL} \tag{45}$$

Nella tabella 1 sono riportate le espressioni delle variabili cumulative e delle funzioni di densità riferite al numero, volume o massa dei cristalli.

Distribuzione Cumulativa			Distribuzione della densità		
Nome	Simbolo	Unità	Nome	Simbolo	Unità
<b>Numero</b>	$N(L)$	$\frac{\#}{m_{sturry}^3}$	<b>Densità di popolazione</b>	$n(L)$	$\frac{\#}{m_{sturry}^3 m}$
<b>Volume</b>	$V(L)$	$\frac{m^3 \text{ cristallo}}{m_{sturry}^3}$	<b>Densità volumica</b>	$v(L)$	$\frac{m^3 \text{ cristallo}}{m_{sturry}^3 m}$
<b>Massa</b>	$M(L)$	$\frac{kg \text{ cristallo}}{m_{sturry}^3}$	<b>Densità massica</b>	$m(L)$	$\frac{kg \text{ cristallo}}{m_{sturry}^3 m}$

Tabella 1: variabili cumulative e di densità [13]

Esempi di distribuzione numerica e sul volume sono riportati in Figura 17.

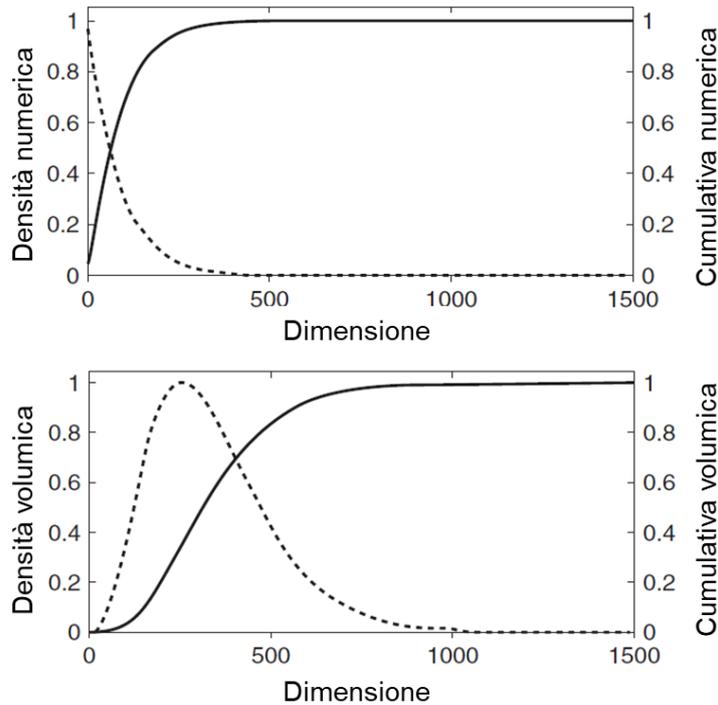


Figura 16: Distribuzioni numeriche e volumetriche delle dimensioni dei cristalli (linea continua per la distribuzione cumulativa e linee tratteggiate per la distribuzione della densità) [13].

La variabile di distribuzione della densità più utilizzata è la densità della popolazione dei cristalli,  $n(L)$ . Può essere utilizzata per stimare il numero totale,  $N_T$ , la superficie totale  $A_T$  e la massa totale,  $M_T$ , dei cristalli mediante le seguenti espressioni [13]:

$$N_T = \int_0^{\infty} n(L) dL \quad (46)$$

$$A_T = \int_0^L k_s L^2 n(L) dL \quad (47)$$

$$M_T = \rho \int_0^L k_v L^3 n(L) dL \quad (48)$$

Dove  $\rho$  è la densità del cristallo,  $k_s$  e  $k_v$  sono i fattori di forma per superficie e volume. Nel caso di solidi euclidei il rapporto tra  $k_v$  e  $k_s$  è pari a 6 infatti per una sfera  $k_s = \pi$  e  $k_v = \pi/6$  mentre per un cubo  $k_s = 6$  e  $k_v = 1$ .

Per i cristalli di dimensione generica  $L$ , i valori di  $k_s$  e  $k_v$  derivano dalle relazioni:

$$A(L) = k_s L^2 \text{ e } V(L) = k_v L^3 \quad (49)$$

In cui  $A(L)$  e  $V(L)$  sono rispettivamente la superficie e il volume di un singolo cristallo. Quando la distribuzione della dimensione dei cristalli viene misurata mediante setacciatura, i valori di  $k_v$  possono essere facilmente determinati, come segue:

$$k_v = \frac{M_c(L)}{\rho L^3} \quad (50)$$

dove  $M_c(L)$  è la massa media di un singolo cristallo trattenuto su un setaccio e  $L$  è il valore medio tra la dimensione di due setacci successivi: quello considerato e quello superiore. Il fattore di forma della superficie è più difficile da calcolare, poiché deve essere valutata la superficie media dei cristalli.

Nel caso di misura dimensionale tramite setacciatura, è possibile convertire i dati di setacciatura in densità di popolazione cristallina mediante l'equazione:

$$n(L) = \frac{M(L)}{k_v \rho L^3 \Delta L} \quad (51)$$

Dove  $M(L)$  è la massa cristallina complessiva tra due setacci successivi,  $L$  e  $\Delta L$  sono rispettivamente la dimensione media e la differenza tra le dimensioni delle due successive aperture del setaccio.

### 3.2 Momenti della distribuzione granulometrica

L' $i$ -esimo momento di una distribuzione dimensionale è definito:

$$m_i = \int_0^{\infty} L^i n(L) dL \quad (52)$$

I momenti sono utili per calcolare la dimensione media, come segue:

$$L_{i+1,i} = \frac{m_{i+1}}{m_i} \quad (53)$$

A seconda del valore di  $i$  utilizzato, la dimensione media può essere riferita al numero di cristalli, alla loro lunghezza, superficie e volume. Le espressioni più popolari di dimensione media, derivate dal rapporto dei momenti, sono la dimensione media basata sul numero, sulla superficie e sul volume espresse come segue:

$$L_{1,0} = \frac{\int_0^{\infty} L n(L) dL}{\int_0^{\infty} n(L) dL} = \frac{m_1}{m_0} \quad (54)$$

$$L_{3,2} = \frac{\int_0^{\infty} L^3 n(L) dL}{\int_0^{\infty} L^2 n(L) dL} = \frac{m_3}{m_2} \quad (55)$$

$$L_{4,3} = \frac{\int_0^{\infty} L^4 n(L) dL}{\int_0^{\infty} L^3 n(L) dL} = \frac{m_4}{m_3} \quad (56)$$

Il numero, la lunghezza, l'area superficiale e il volume delle particelle sono direttamente correlati ai momenti della distribuzione.

A seconda del simbolo utilizzato, è comune scrivere le dimensioni medie anche come  $d \frac{1}{0}, d \frac{3}{2}, d \frac{4}{3}$ .

Nel caso di una popolazione monodispersa, ovvero con tutte le particelle aventi la stessa dimensione, i tre diametri medi assumono lo stesso valore.

Un'altra variabile importante nello studio della distribuzione granulometrica è il coefficiente di variazione che rappresenta la dispersione della distribuzione dimensionale attorno alla dimensione media. È il rapporto tra la deviazione standard della distribuzione e la dimensione media:

$$CV = \sqrt{\frac{m_3 m_5}{m_4^2} - 1} \quad (57)$$

### 3.3 Bilancio di popolazione

Come detto nella sezione precedente, i cristalli prodotti non avranno le stesse dimensioni. Pertanto, è importante studiare e prevedere la distribuzione della dimensione dei cristalli in una specifica applicazione. A tal fine, sono state introdotte le equazioni di bilancio della popolazione. Tuttavia, prima di discutere delle equazioni, è necessario ricordare la definizione della funzione di distribuzione granulometrica,  $n(L)$ . È una distribuzione unidimensionale attorno ad un asse di coordinate e rappresenta la distribuzione dei membri di una popolazione aventi come valore, della coordinata indipendente, la dimensione delle particelle o la dimensione del volume [14].

Quindi, per simulare il processo e ottenere la distribuzione granulometrica finale delle particelle, è necessario esaminare le equazioni di bilancio della popolazione. Per fare ciò si considera un sistema perfettamente miscelato (figura 18) contenente il volume  $V$  di sospensione, in cui la portata in

ingresso è  $\dot{V}_{IN}$  e la portata in uscita  $\dot{V}_{OUT}$ ; tale sistema perfettamente miscelato in cristallizzazione è noto come *Mixed Suspension Mixed Product Removal* (MSMPR). La distribuzione granulometrica in ingresso è nota ed uguale a  $n_i(L; t)$  e si assume che la concentrazione in uscita è pari alla concentrazione all'interno del recipiente (CSTR).

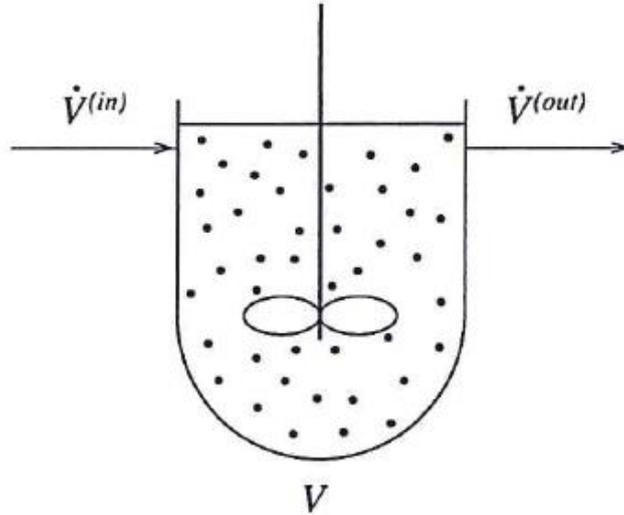


Figura 17: schema di un sistema ben miscelato applicato ad un problema di cristallizzazione.

La funzione per la quale si vuole risolvere il problema è la distribuzione  $n(L; t)$ . Al fine di raggiungere questo risultato, si procede a scrivere un bilancio sul numero di particelle nel sistema con dimensioni nell'intervallo  $[L_1; L_2]$  e tra i tempi  $t$  e  $t + dt$ . Successivamente si procede ad esplicitare i singoli termini, ottenendo:

$$\int_{L_1}^{L_2} \left( \frac{\delta n}{\delta t} - \frac{\dot{V}_{IN}}{V} n_i + \frac{\dot{V}_{OUT}}{V} n + \frac{\delta(Gn)}{\delta L} - B + D \right) dL = 0 \quad (58)$$

L'integrale svanisce per una qualsiasi scelta dei due limiti di integrazione,  $L_1$  e  $L_2$ . Di conseguenza, l'argomento dell'integrale deve svanire per qualsiasi valore di  $L$ , ottenendo la forma differenziale dell'equazione del bilancio di popolazione:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} = B - D + \frac{\dot{V}_{IN} \cdot n_i - \dot{V}_{OUT} \cdot n}{V} \quad (59)$$

dove  $G$  è la velocità di crescita e  $B$  e  $D$  sono, rispettivamente, le velocità di natalità e mortalità dovuti all'aggregazione.

L'eq. (59) è un'equazione differenziale alle derivate parziali nelle due variabili indipendenti  $L$  e  $t$ .

Per definire una soluzione univoca  $n(L; t)$ , sono necessarie adeguate condizioni al contorno.

Nel caso di crescita positiva ( $G > 0$ ), la scelta più comune è indicare la densità di popolazione alle condizioni iniziali ( $t = 0$ ), ed il valore a  $L = 0$  della densità di popolazione per tutti i tempi successivi:

$$\begin{cases} n(L; t) = n_{ini}(L) & t = 0, L \geq 0 \\ n(L; t) = n_0(t) & t > 0, L = 0 \end{cases}$$

Le condizioni iniziali sono normalmente note dalle informazioni sul funzionamento del sistema, mentre la condizione a  $L = 0$  può essere correlata alla presenza di nucleazione.

Il modo rigoroso di trattare la nucleazione sarebbe includere questo processo nell'equazione del bilancio della popolazione, Eq. (59), utilizzando una funzione che tenga conto del fatto che i nuclei si formano come una distribuzione su un intervallo di diametri finiti o come un picco di dimensioni ben definite. Questo approccio tuttavia non viene utilizzato, perché la dimensione dei nuclei è molto inferiore alla dimensione delle particelle a cui siamo interessati. Pertanto, la dimensione dei nuclei è normalmente impostata a zero e la velocità di nucleazione viene indicata nella condizione al contorno per  $L = 0$ .

La forma appropriata di questa condizione al contorno per la nucleazione può essere ottenuta applicando il bilancio integrale, Eq. (58), in un intervallo di dimensioni  $[0, L^*]$ :

$$\begin{aligned} \int_0^{L^*} \left[ \frac{\delta n}{\delta t} - \frac{\dot{V}_{IN} n_i - \dot{V}_{OUT} n}{V} - (B - D)_{aggr} - (B - D)_{break} \right] dL \\ = n(0; t)G(0) - n(L^*; t)G(L^*) + \int_0^{L^*} B_{nucl} dL \end{aligned} \quad (60)$$

Dove è stato diviso il contributo della nucleazione da quelli dell'aggregazione e della rottura nella velocità di nascita. Dei tre termini nella parte destra dell'espressione,  $n(0; t)G(0)$  è nullo, poiché rappresenta il numero di particelle che entrano nell'intervallo  $[0, L^*]$  provenienti da dimensioni negative. L'integrale  $\int_0^{L^*} B_{nucl} dL$  è la velocità volumetrica di nucleazione,  $J_n$ , cioè il numero di nuclei formati per unità di tempo e volume di sospensione. Se si assume che la dimensione dei nuclei sia

infinitamente piccola, il valore dell'integrale non dipende dal limite di integrazione superiore  $L^*$  ed è uguale a  $J_n$ , per ogni  $L^* > 0$ . Di conseguenza l'Eq. (60) diventa:

$$\int_0^{L^*} \left[ \frac{\delta n}{\delta t} - \frac{\dot{V}_{IN} n_i - \dot{V}_{OUT} n}{V} - (B - D)_{aggr} - (B - D)_{break} \right] dL = -n(L^*; t)G(L^*) + J_n \quad (61)$$

Se si prende il limite per  $L^* \rightarrow 0$ , l'integrale a sinistra diventa infinitamente piccolo (ammesso che l'argomento dell'integrale sia continuo in  $L$ ) ottenendo la seguente relazione:

$$J_n(t) = \lim_{L^* \rightarrow 0} n(L^*; t)G(L^*) = n(0^+; t)G(0^+) \quad (62)$$

Questa equazione mette in relazione la distribuzione granulometrica con la velocità di nucleazione e fornisce la condizione al contorno per  $n$  a  $L = 0$  nell'equazione di bilancio di popolazione.

Allo stesso modo, l'Eq. (59) può essere definita tenendo conto di una dipendenza spaziale delle variabili come in un modello a fluidodinamica semplificato di PFR:

$$v \frac{\partial n(L; z)}{\partial z} = - \frac{\partial G(L)n(L; z)}{\partial L} + B(L; z) - D(L; z) \quad (63)$$

dove  $v$  è la velocità della sospensione.

### 3.4 Metodi di risoluzione equazione bilancio di popolazione

Nella seguente sezione vengono descritti i principali metodi di risoluzione per il bilancio di popolazione.

### 3.4.1 Soluzione analitica

Sotto certe ipotesi semplificative si può trovare una soluzione analitica per l'equazione di bilancio della popolazione. Tale soluzione viene richiesta quando si includono aggregazione o rottura a meno che non vengano fatte ipotesi aggiuntive [16].

La soluzione analitica più comune viene adottata per un cristallizzatore in sospensione mista (*Mixed Suspension Mixed Product Removal*, MSMPR) in figura 19:

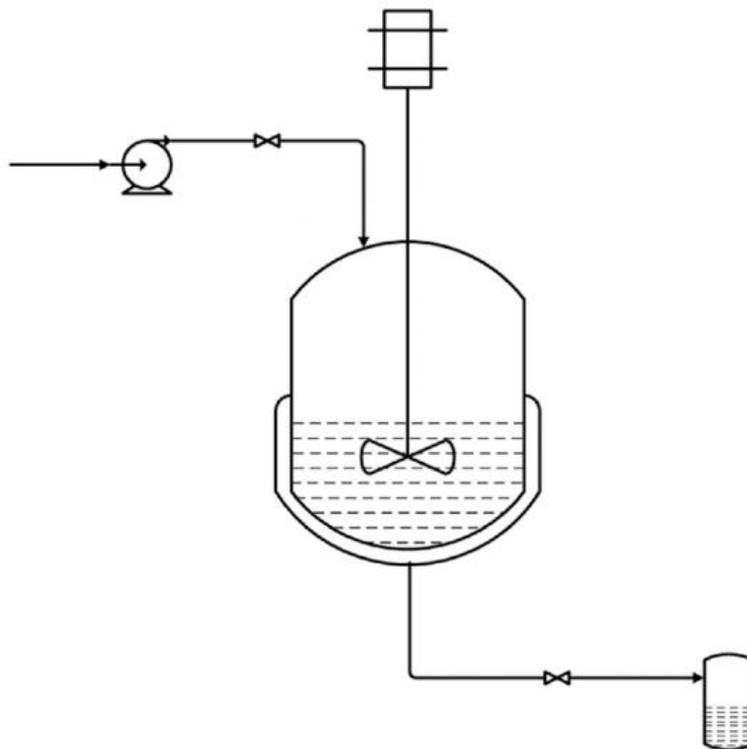


Figura 18: MSMPR a singolo stadio. La soluzione alimentata entra continuamente nel recipiente e la sospensione cristallina viene continuamente prelevata dal recipiente [34].

Nell'MSMPR la forza spingente del processo di cristallizzazione è la sovrasaturazione (sezione 2.1) che ne determina la velocità di nucleazione e crescita; infatti quando la soluzione sovrasatura entra nel MSMPR, essa viene immediatamente consumata da nucleazione e crescita.

Il bilancio di popolazione per il sistema in figura 19 è:

$$\frac{\delta n}{\delta t} + \frac{\delta(G \cdot n)}{\delta L} = \frac{\dot{V}_{IN} \cdot n_{IN} - \dot{V}_{OUT} \cdot n}{V} + \dot{B} - \dot{D}$$

Questa equazione differenziale parziale è possibile risolverla analiticamente andando a considerare le seguenti ipotesi:

1. funzionamento in regime stazionario ( $\dot{V}_{IN} = V_{OUT} = \dot{V}$ ;  $\frac{\delta n}{\delta t} = 0$ );
2. velocità di crescita indipendente dalle dimensioni;
3. aggregazione o una rottura trascurabili ( $\dot{B} - \dot{D} = 0$ );
4. alimentazione senza cristalli;
5. prodotto ha la stessa distribuzione granulometrica dei cristalli all'interno del cristallizzatore;
6. MSMPR ben miscelato;
7. tempo di permanenza,  $\tau = \frac{V}{\dot{V}}$  [s], per la soluzione e per i cristalli deve essere uguale;
8. la dimensione dei nuclei è zero;
9. la nucleazione omogenea.

Dunque l'Eq. (64) si riduce a:

$$\frac{dn}{dL} = \frac{n_i - n}{G \tau} \quad (65)$$

Per risolvere l'Eq. (64) è necessaria una condizione a contorno (sezione 3.3) che, per  $L \rightarrow 0$ , è  $n = n_0 = \frac{J_n}{G}$  dove  $J_n$  è la velocità di nucleazione ( $\#/m^3s$ ), costante in quanto il sistema è allo stazionario, e  $G$  ( $m/s$ ) è la velocità di crescita dei cristalli.

Considerando il caso in cui, il flusso d'ingresso è privo di particelle sospese ( $n_i(L) = 0$ ) e che tutte le particelle sono nate nel cristallizzatore per nucleazione, la soluzione dell'Eq. (65) è:

$$n(L) = \frac{J_n}{G} e^{-\frac{L}{G\tau}} \quad (66)$$

Tracciando la soluzione in un diagramma semi logaritmico, si nota come questa relazione abbia un comportamento lineare con pendenza pari a  $-1/(G\tau)$  ed intercetta con l'asse delle ordinate a  $\ln(\frac{J_n}{G})$ , come mostrato in figura 20:

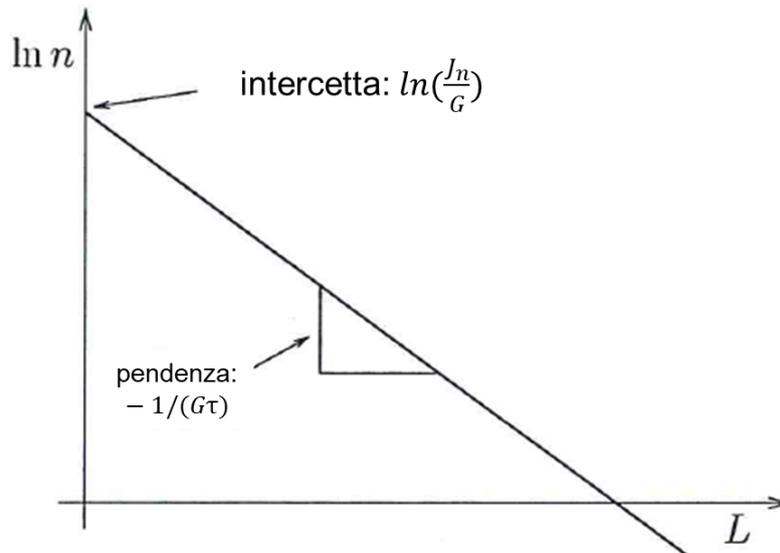


Figura 19: Distribuzione granulometrica per un MSMPR.

Questi risultati permettono un facile identificazione grafica delle velocità di crescita e nucleazione dai dati sperimentali della distribuzione granulometrica.

Le soluzioni analitiche possono essere combinate con i metodi del momento per trovare la dimensione media dei cristalli da confrontare con i dati sperimentali [17].

### 3.4.2 Metodo dei momenti standard (SMM)

Il metodo standard è utilizzato in letteratura per risolvere le equazioni del bilancio della popolazione ed è la base per gli altri metodi dei momenti che sono sviluppati come estensioni al metodo standard per gestire le situazioni in cui tale metodo fallisce.

Il principale vantaggio del SMM consiste nel richiedere un basso numero di momenti (circa 4-5), ma con lo svantaggio di essere fortemente limitato nel poter gestire con precisione solo velocità di crescita, aggregazione e kernel di rottura indipendenti dalla dimensione. Infatti, è solo in questi casi che la formulazione del problema del SMM può essere espressa in termini di un insieme chiuso di equazioni [35].

Dunque, la chiave del SMM è la formulazione del problema in termini di momenti di ordine inferiore in forma chiusa (cioè coinvolgendo solo le funzioni dei momenti stessi).

Per un sistema omogeneo, il momento  $k$ -esimo è definito nell'Eq. (67) e nell'equazione di trasporto corrispondente nell'Eq. (68).

$$m_k = \int_0^{\infty} L^k n(L; t) dL \quad (67)$$

$$\frac{dm_k(t)}{dt} = (0)^k J_n(t) + \int_0^{\infty} k L^{k-1} G(L) n(L; t) dL + \overline{B}_k(t) - \overline{D}_k(t) \quad (68)$$

Dove  $m_k$  è k-esimo momento ( $m^k/m_{so,sp}^3$ ),  $J_n(t)$  è la velocità nucleazione,  $B_k(t)$  è la velocità di nascita delle particelle dovuta all'agglomerazione,  $D_k(t)$  è la velocità di scomparsa dovuta all'agglomerazione. Dal primo termine del secondo membro ( $0^k$ ) si evidenzia che la dimensione dei nuclei è considerata nulla.

$\overline{B}_k(t)$  può essere riscritto impostando  $u^3 = L^3 - \lambda^3$  ed invertendo l'ordine di integrazione:

$$\overline{B}_k(t) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} n(\lambda; t) \int_0^{\infty} \beta(u, \lambda) (u^3 + \lambda^3)^{\frac{k}{3}} n(u; t) du d\lambda \quad (69)$$

Mentre  $\overline{D}_k(t)$ :

$$\overline{D}_k(t) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} L^k n(L; t) \int_0^{\infty} \beta(L, \lambda) n(\lambda; t) d\lambda dL \quad (70)$$

con  $\beta(L, \lambda)$  kernel di aggregazione già descritto nella sezione 2.2.3.

Nel caso di velocità di crescita indipendente dalla dimensione in cui G è solo funzione del tempo e dove non si tiene conto dell'aggregazione e della rottura, i momenti possono essere calcolati con un insieme di equazioni differenziali semplificate che sono [36]:

$$\frac{dm_0}{dt} = J \quad (71)$$

$$\frac{dm_k}{dt} = k G m_{k-1} \quad \text{for } k \geq 1 \quad (72)$$

Nel caso di un kernel di aggregazione costante,  $\beta(L, \lambda) = \beta_0$ , quando la coordinata interna  $L$  è puramente additiva durante un evento di aggregazione, è possibile ottenere [39]:

$$\frac{dm_k(t)}{dt} = \frac{\beta_0}{2} \int \int_0^\infty (L + \lambda)^k n(L)n(\lambda)dLd\lambda - \beta_0 m_0 m_k \quad (73)$$

Dunque per  $k=0$  :

$$\frac{dm_0(t)}{dt} = -\frac{1}{2}\beta_0 m_0^2 \quad (74)$$

e per  $k=1$ :

$$\frac{dm_1}{dt} = 0 \quad (75)$$

che indica la conservazione del momento di primo ordine durante l'aggregazione per una coordinata interna puramente additiva.

I momenti di ordine superiore sono invece governati da:

$$\frac{dm_k(t)}{dt} = \frac{1}{2}\beta_0 \sum_{i=1}^{k-1} \binom{k}{i} m_i m_{k-i} \quad (76)$$

Sono ancora disponibili ulteriori soluzioni analitiche per alcuni casi con un kernel di rottura costante,  $a(L) = a_0$ , per esempio nel caso di frammentazione simmetrica con una *daughter distribution*:

$$b(\lambda/L) = 2\delta(L - \lambda/2) \quad (77)$$

dove  $\delta$  rappresenta il rapporto dimensionale delle particelle che collidono.

Quindi l'equazione di evoluzione per  $m_k$  è:

$$\frac{dm_k(t)}{dt} = a_0 2^{1-k} m_k - a_0 m_k \quad (78)$$

che rispetta ancora il vincolo di conservazione del momento di primo ordine.

Dunque, dai momenti calcolati, è possibile trovare la dimensione media del cristallo e l'ampiezza della sua distribuzione ed utilizzarle per il confronto con i dati. Ad esempio, sperimentalmente [18] è stato tracciato il momento di ordine due (area della superficie totale di tutti i cristalli) rispetto al tempo, scoprendo che nel cristallizzatore tale momento aumentava bruscamente all'inizio per poi rimanere costante per circa 4 tempi di residenza.

È possibile estendere questo metodo ai casi di crescita dipendente dalla dimensione, aggregazione/agglomerazione e rottura [19].

### 3.4.3 Metodo di quadratura dei momenti (QMOM)

Il QMOM può essere pensato come una particolare classe dei metodi dei momenti in cui il problema di chiusura viene risolto utilizzando un'approssimazione di quadratura [21]:

$$n(L; t) \approx \sum_{i=1}^{N_q} w_i(t) \delta[L - L_i(t)] \quad (79)$$

Così che

$$m_k(t) \approx \sum_{i=1}^{N_q} w_i(t) L_i^k(t) \quad (80)$$

L'essenza di questo metodo è il fatto che le ascisse  $L_i(t)$  ed i pesi  $w_i(t)$  possono essere specificati a partire dai momenti di ordine inferiore. Infatti per costruire un'approssimazione di ordine  $N_q$ , è sufficiente conoscere i primi momenti  $2 N_q$ . Così, ad esempio, i primi sei momenti ( $m_0, \dots, m_5$ ) sono sufficienti per costruire un'approssimazione dell'ordine pari a  $N_q = 3$ . È bene specificare che l'Eq. (73) fornisce un'approssimazione della distribuzione granulometrica dei cristalli. Sebbene limitata, questa informazione può essere utile per un confronto qualitativo con distribuzioni granulometriche sperimentali.

Il procedimento utilizzato per trovare ascisse e pesi dai momenti è il cosiddetto *product difference algorithm* (PD).

L'algoritmo è suddiviso in più passaggi. Il primo passo è la costruzione di una matrice  $P$ , con elementi  $P_{i,j}$  partendo dai momenti. Gli elementi nella prima colonna di  $P$  sono:

$$P_{i,1} = \delta_{ij} \quad i \in 1, \dots, 2N_q + 1 \quad (81)$$

dove  $\delta_{ij}$  è il delta di Kronecker.

Gli elementi nella seconda colonna di  $P$  sono:

$$P_{i,2} = (-1)^{i-1} m_{i-1} \quad i \in 1, \dots, 2N_q \quad (82)$$

Quindi gli altri elementi vengono calcolati dall'algoritmo PD:

$$P_{i,j} = P_{1,j-1} P_{i+1,j-2} - P_{i,j-2} P_{i+1,j-1} \quad (83)$$

$$j \in 3, \dots, 2N_q + 1 \text{ and } i \in 1, \dots, 2N_q + 2 - j \quad (84)$$

Se per esempio  $N_q = 3$ ,  $P$  diventa:

$$\begin{pmatrix} m_0 & m_0 & m_1 m_0 & m_2 m_0^2 - m_1^2 m_0 & \dots & \dots & \dots \\ 0 & -m_1 & -m_2 m_0 & m_2 m_1 m_0 - m_3 m_0^2 & \dots & \dots & 0 \\ 0 & m_2 & m_3 m_0 & m_4 m_0^2 - m_3 m_1 m_0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -m_3 & -m_4 m_0 & m_4 m_1 m_0 - m_5 m_0^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & m_4 & m_5 m_0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -m_5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (85)$$

Quindi, per continuare l'algoritmo, viene definito un coefficiente  $\alpha$ :

$$\alpha_i = \frac{P_{1,i+1}}{P_{1,i} P_{1,i-1}} \quad i \in 2, \dots, 2N_q \quad (86)$$

Nella fase successiva, si ottiene una matrice tri diagonale simmetrica. La forma di questa matrice è:

$$\begin{pmatrix} a_1 & b_1 & 0 \\ b_1 & a_2 & b_2 \\ 0 & b_2 & a_3 \end{pmatrix} \quad (87)$$

Dove  $a_i$  e  $b_i$  sono la diagonale e co diagonale della matrice Jacobiana:

$$a_i = \alpha_{2i} + \alpha_{2i-1} \quad i \in 1, \dots, N_q \quad (88)$$

$$b_i = -\sqrt{\alpha_{2i+1}\alpha_{2i}} \quad i \in 1, \dots, N_q - 1 \quad (89)$$

Una volta ottenuta la matrice, si ricavano le ascisse ed i pesi dai suoi autovalori e autovettori. In particolare, le ascisse sono gli autovalori, mentre i pesi possono essere trovati come segue:

$$w_j = m_0 v_{j1}^2 \quad (90)$$

dove  $v_{j1}$  è il primo elemento del j-esimo autovettore  $v_j$ .

Pertanto, il QMOM richiede la soluzione di un sistema di equazioni differenziali ordinarie (ODE) e la soluzione del problema agli autovalori. Con un'approssimazione di ordine 3 ( $N_q = 3$ ), la funzione di densità delle particelle può essere scritta come:

$$n(L; t) = w_1(t)[L - L_1(t)] + w_2(t)[L - L_2(t)] + w_3(t)[L - L_3(t)] \quad (91)$$

Per distribuzioni granulometriche semplici le tre ascisse possono essere pensate come tre classi di dimensioni che rappresentano le particelle piccole ( $L_1$ ), medie ( $L_2$ ) e grandi ( $L_3$ ). Per distribuzioni più complesse le ascisse perdono ogni significato.

Infine, è possibile scrivere la variazione del momento k-esimo a seguito di nucleazione, crescita, aggregazione e rottura con un'approssimazione dell'ordine  $N_q$ :

$$\begin{aligned}
\frac{dm_k}{dt} = & \bar{J}_k + k \sum_{i=1}^{N_q} L_i^{k-1} L_i w_i + k(k-1) \sum_{i=1}^{N_q} L_i^{k-2} D_i w_i \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_q} w_i \sum_{j=1}^{N_q} w_j \beta(L_i, L_j) (L_i^3 + L_j^3)^{\frac{k}{3}} - \sum_{i=1}^{N_q} w_i L_i^k \sum_{j=1}^{N_q} w_j \beta(L_i, L_j)
\end{aligned}
\tag{92}$$

Sono state sviluppate modifiche al QMOM per migliorarne le prestazioni.

Il metodo di quadratura diretta dei momenti (DQMOM) è stato sviluppato per gestire sistemi multi-coordinate e per sistemi con un forte accoppiamento tra fluidodinamica e coordinate interne (ad es. lunghezza del cristallo, volume) [21].

Il QMOM non sempre gestisce bene queste situazioni. Il DQMOM risolve questo problema monitorando i pesi e le ascisse invece dei momenti [22]. Il DQMOM ha lo stesso problema che affligge il QMOM, ovvero il mal condizionamento.

Un'altra modifica al QMOM viene descritta dal metodo dei momenti in quadratura estesa (EQMOM) [23]. Il metodo permette di ricostruire la funzione di densità numerica. La struttura del metodo prevede la scelta di una funzione di densità in funzione di un singolo parametro. Questo parametro viene quindi variato per adattarsi ad un momento di trasporto aggiuntivo in modo da conformarsi con la funzione di densità numerica ricostruita.

## 4. Sviluppo del modello, dettagli computazionali e condizioni operative investigate

L'obiettivo dell'attività modellistica consiste nell'utilizzo dei dati sperimentali al fine di derivare le cinetiche di nucleazione, crescita ed aggregazione per sviluppare un modello da utilizzare per la progettazione di un prototipo di reattore per cristalli di magnesio a granulometria controllata.

Come è noto, l'idrossido di magnesio ha una costante di solubilità molto bassa ( $K_{ps} = 5,61 \times 10^{-12}$ ) che rende il processo molto veloce ed influenzato dal mixing, per tale ragione è stato sviluppato un dispositivo di mixing rapido e controllato: il T mixer.

Il processo sperimentale prevede la rapida miscelazione dei reagenti all'interno del T mixer e tramite l'utilizzo di un indicatore di pH, aggiunto alle soluzioni di partenza, è possibile visualizzare all'interno del canale di miscelazione la variazione del pH, visto il consumo di ioni ossidrilici dalla soluzione. Attraverso l'utilizzo di una macchina fotografica ad alti fps (*frame per second*), è possibile catturare i vari istanti del processo per poi procedere all'elaborazione delle fotografie mediante uno script realizzato con *Matlab*®.

Nella seguente figura viene rappresentato il setup sperimentale:

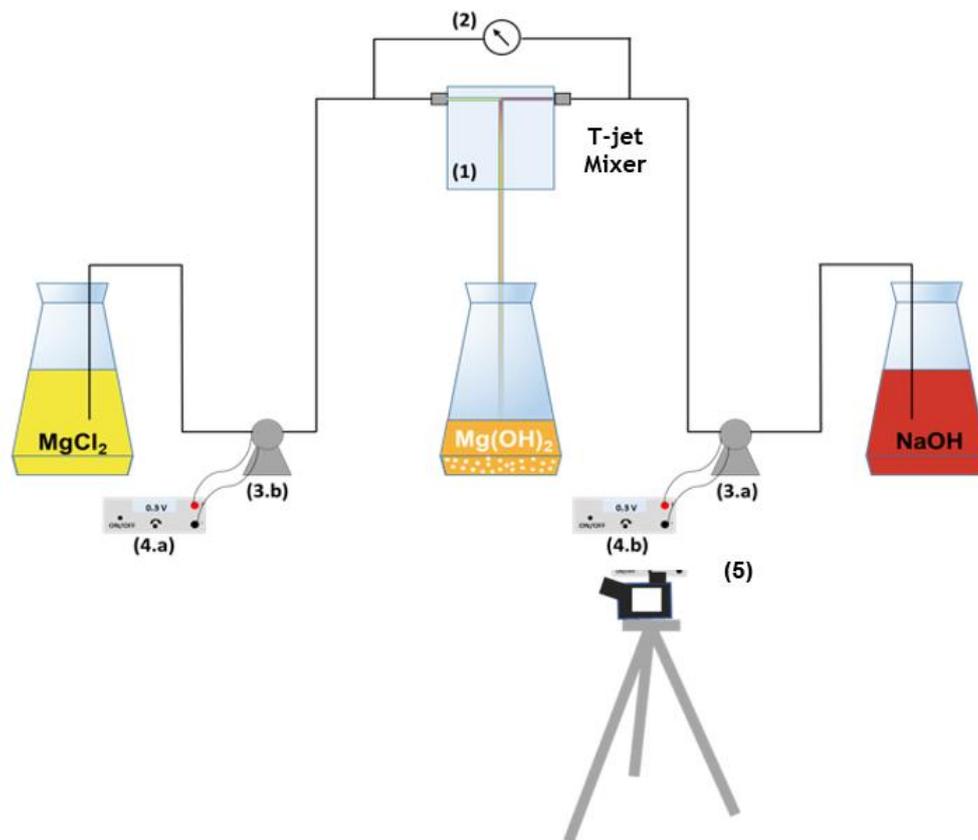


Figura 20: schema del setup sperimentale. (1) Reattore T mixer; (2) Misuratore di pressione; (3.a/b) Pompe ad ingranaggi; (4.a/b) Alimentatori da banco; (5) Macchina fotografica.

Le soluzioni artificiali utilizzate sono composte da soluzioni pure di MgCl<sub>2</sub> (salamoia) e NaOH (reagente alcalino).

Per l'analisi della distribuzione dimensionale delle sospensioni di particelle di Mg(OH)<sub>2</sub> sono state adottate tecniche analitiche, come la granulometria laser (per agglomerati) e la microscopia elettronica a scansione (per cristalli).

Parallelamente, l'attività modellistica si sviluppa in piena sinergia con quella sperimentale al fine di ottenere risultati che siano coerenti con le evidenze sperimentali.

## 4.1 Modello 1D

Per lo sviluppo del modello sono state fatte ipotesi semplificative sui fenomeni di miscelazione e trascinamento, in modo da consentire di risolvere le equazioni cinetiche in un ambiente di precipitazione simulato.

Il modello 1D (anche indicato come modello 0D) è stato scritto in linguaggio Python a partire da un codice già utilizzato per la precipitazione degli idrossidi di nickel, manganese e cobalto in quanto possiedono un comportamento analogo alla precipitazione del solo idrossido di magnesio. Dunque, l'attività di modellizzazione consisterà nell'adattamento del codice originario apportando le adeguate modifiche. All'interno del codice non si è tenuto conto degli equilibri chimici in quanto la concentrazione totale è pari alla concentrazione di equilibrio.

Il modello 1D simula il comportamento di un reattore perfettamente miscelato o di un *plug flow reactor* (PFR) in cui il tempo finale di simulazione rappresenta il tempo di permanenza  $\tau$  all'interno del reattore.

Il sistema di elaborazione dati è schematizzato in Figura 22:

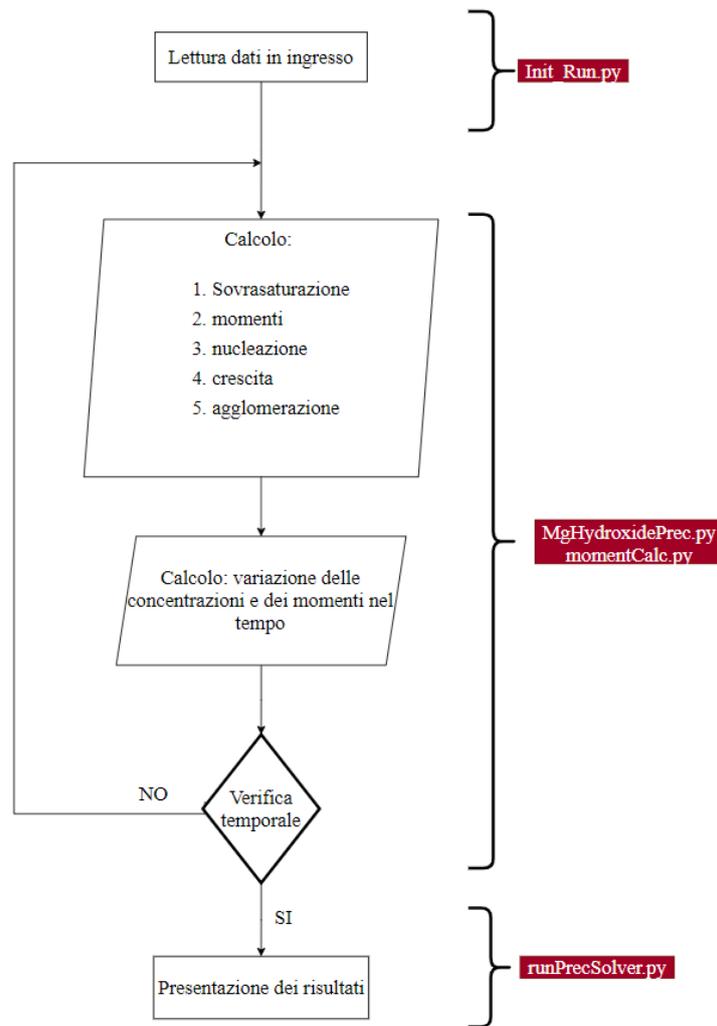


Figura 21: diagramma di flusso del codice

Nel primo blocco, che fa riferimento al modulo Python *Init\_run.py*, avviene la lettura dei seguenti dati in ingresso, archiviati nel file di testo *CaseSetup.txt*:

- Tempi di integrazione (*finalTimes*);
- Concentrazioni iniziali di  $\text{MgCl}_2$  e  $\text{NaOH}$ ;
- Metodo risolutivo per le equazioni differenziali;
- Numero dei nodi per le equazioni di bilancio di popolazione;
- Parametri cinetici per la crescita, nucleazione ed agglomerazione;
- Densità del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

I moduli Python *MgHydroxidePrec.py* e *momentCalc.py*, calcolano i parametri fondamentali al fine di caratterizzare la precipitazione dell'idrossido di magnesio attraverso i seguenti passaggi:

- Calcolo della sovrasaturazione: si è deciso di utilizzare l'equazione 93, in accordo con lo studio di *Yuan et al.* [27] dove  $[Mg^{2+}]$  e  $[OH^-]$  sono le effettive concentrazioni nella soluzione e  $K_{ps}$  è la costante di equilibrio del  $Mg(OH)_2$ , che a 298K è pari a  $5,61 \times 10^{-12}$ .

$$S = \frac{[Mg^{2+}][OH^-]^2 - K_{ps}}{K_{ps}} \quad (93)$$

- Si è utilizzato il metodo del QMOM con un approssimazione di ordine tre ( $N_q = 3$ , eq. 94). Per il calcolo dei pesi ( $w_i$ ) e delle ascisse ( $L_i$ ) è stato utilizzato il *product difference algorithm* già descritto al paragrafo 3.4.3.

$$m_k(t) \approx \sum_{i=1}^{N_q} w_i(t) L_i^k(t) \quad (94)$$

- Calcolo delle velocità di nucleazione, crescita ed aggregazione già dettagliatamente descritte al paragrafo 2.2.
- I passaggi precedenti sono propedeutici al calcolo della variazione dei momenti al variare del tempo secondo la seguente equazione:

$$\frac{dm_k(t)}{dt} = (r)^k J_n(t) + \int_0^\infty kL^{k-1} G(L) n(L; t) dL + \overline{B}_k(t) - \overline{D}_k(t) \quad (95)$$

Utilizzando il valore del momento terzo ( $k=3$ ) si calcola la velocità di precipitazione dei solidi (*Vel. Prec.*), a sua volta necessario per la valutazione della concentrazione di magnesio e sodio al variare del tempo. Per il sodio si è sempre considerata una concentrazione stechiometrica.

$$Vel.Prec. = \frac{k_v \frac{dm_3}{dt} \rho_s}{M_s} \quad (96)$$

- Le suddette variazioni di momenti e concentrazioni vengono utilizzate dal modulo (*scipy.integrate.solve\_ivp*) per le equazioni differenziali ordinarie con un determinato solver (Runge-Kutta 45) che restituiscono le soluzioni dei sei momenti e delle due concentrazioni al tempo  $t$ .

Tutti questi steps si ripetono finché non si esauriscono i passi temporali indicati nel vettore di input *finalTimes*. Al suo termine il codice restituisce i seguenti valori di output rappresentati graficamente nel tempo:

- Ascisse e pesi del QMOM;
- Momenti;
- Rapporto tra i momenti;
- Sovrasaturazione;
- Conversione;
- pH;
- Concentrazioni  $Mg^{2+}$  e  $OH^-$
- Velocità di nucleazione e crescita.

## 4.2 Algoritmo di ottimizzazione

Il codice è utilizzato per ottenere i parametri cinetici che ottimizzano il modello 1D (sezione 4.1) a partire da dati sperimentali.

L'algoritmo di ottimizzazione si basa sul modulo Python CMA-ES (*Covariance Matrix Adaptation Evolution Strategy*) che consiste in un ottimizzatore stocastico di sistemi complessi non lineari.

L'algoritmo si sviluppa nei seguenti passaggi:

1. Richiesta di due parametri di input: un'ipotesi iniziale (media) e la deviazione standard della distribuzione (Gaussiana) per la ricerca dei parametri del modello;
2. Campionamento di un set di possibili soluzioni dalla distribuzione iniziale;
3. Effettua la simulazione sostituendo i parametri del modello con quelli di ciascuna possibile soluzione;
4. Calcola la funzione obiettivo (impostata prima della simulazione dall'utente) per ogni possibile soluzione;
5. Controlla se i valori ottimali sono stati raggiunti. In caso positivo, il codice termina il processo restituendo i parametri cinetici ottimizzati;

6. In caso contrario, le soluzioni proposte vengono ordinate in base al minor valore della funzione obiettivo;
7. Di conseguenza, il modulo aggiorna la distribuzione e ricicla il processo al punto 2.

In base a quanto descritto, nella figura 23 è mostrato un esempio di ricerca delle soluzioni ottimizzate.

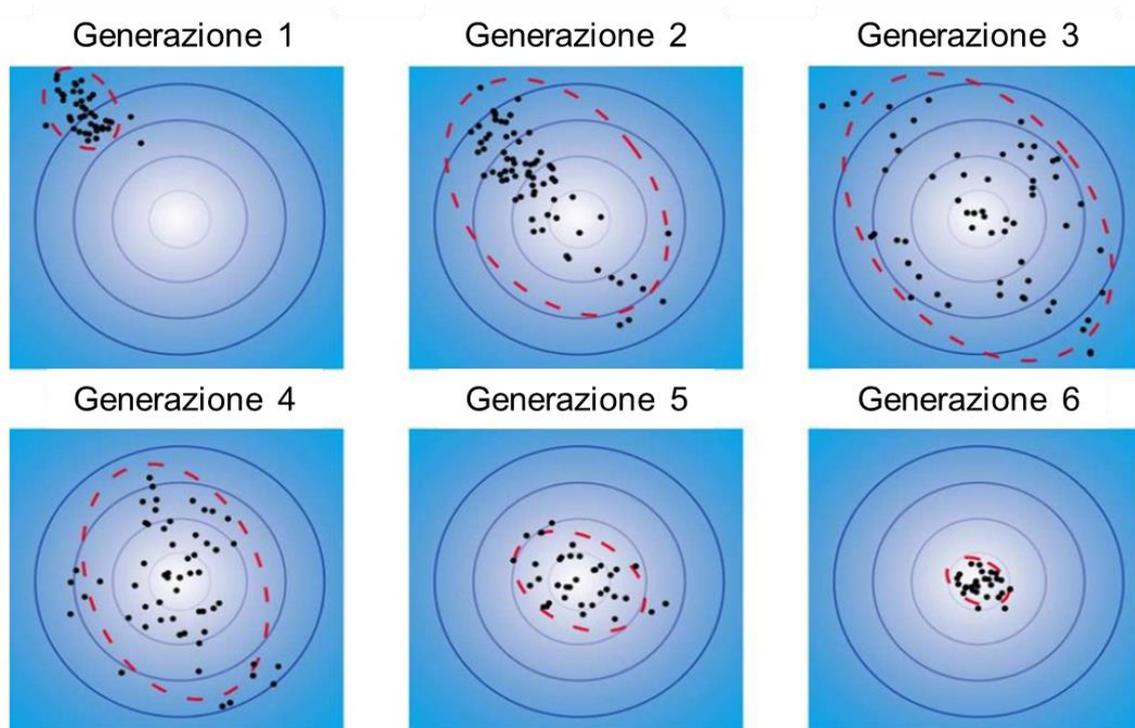


Figura 22: evoluzione del processo di ottimizzazione.

Dopo aver ottenuto i campioni di precipitato, a due diverse concentrazioni, si è svolta un'ottimizzazione globale, basata sullo stesso modulo *Python* (CMA-ES), con entrambi i dati sperimentali al fine di ottenere un unico set di parametri cinetici che riesca ad ottimizzare entrambe le distribuzioni.

La funzione obiettivo può essere impostata su diversi parametri di input come le dimensioni finali, momenti e concentrazioni a seconda della disponibilità del dato osservato.

### 4.3 Analisi dei campioni di precipitato

L'attività sperimentale svolta presso i laboratori dell'Università degli studi di Palermo, ha prodotto due campioni di precipitato,  $Mg(OH)_2$ , a diverse concentrazioni iniziali di  $MgCl_2$  ed  $NaOH$ . Questi

campioni sono stati successivamente spediti al laboratorio del Politecnico di Torino per essere analizzati con un *Beckman Coulter LS (light scattering) Series*.

I risultati dell'analisi sono stati restituiti attraverso dei files pdf e di testo che, a loro volta, sono stati elaborati con un codice *Python* dedicato. Il codice ha prodotto in output informazioni grafiche ed analitiche sulle dimensioni medie delle particelle per i successivi step di ottimizzazione, ottenendo così i parametri cinetici relativi all'attività sperimentale.

Infine, utilizzando un altro modulo del codice *Python* precedente, è stato possibile confrontare le distribuzioni volumetriche sperimentali con quelle prodotte dal modello 1D con i parametri ottimizzati.

Nei files pdf sono presenti, oltre a delle informazioni di carattere statistico sulla popolazione delle particelle, anche importanti dati sulle dimensioni medie ( $d_{32}$  e  $d_{43}$ ) delle particelle, fondamentali per la successiva fase di ottimizzazione.

Nei files di testo prodotti dall'analisi dei campioni, i campi estratti sono *Bindiam* e *Binheight* che rappresentano rispettivamente le dimensioni delle particelle ed il volume delle stesse; le dimensioni delle particelle (*Bindiam*) sono classificate ad intervalli che vanno dal valore minimo ( $0.375 \mu\text{m}$ ) al valore massimo ( $2000 \mu\text{m}$ ) rilevabili dall'apparecchiatura.

Per la rappresentazione grafica dei valori, per ogni intervallo (*Bindiam*), il *Binheight* di riferimento è rapportato alla somma dei *Binheight* che indica la frazione volumetrica delle particelle. Il grafico così ottenuto (figura 24) è una distribuzione log-normale della percentuale in volume in funzione della dimensione delle particelle.

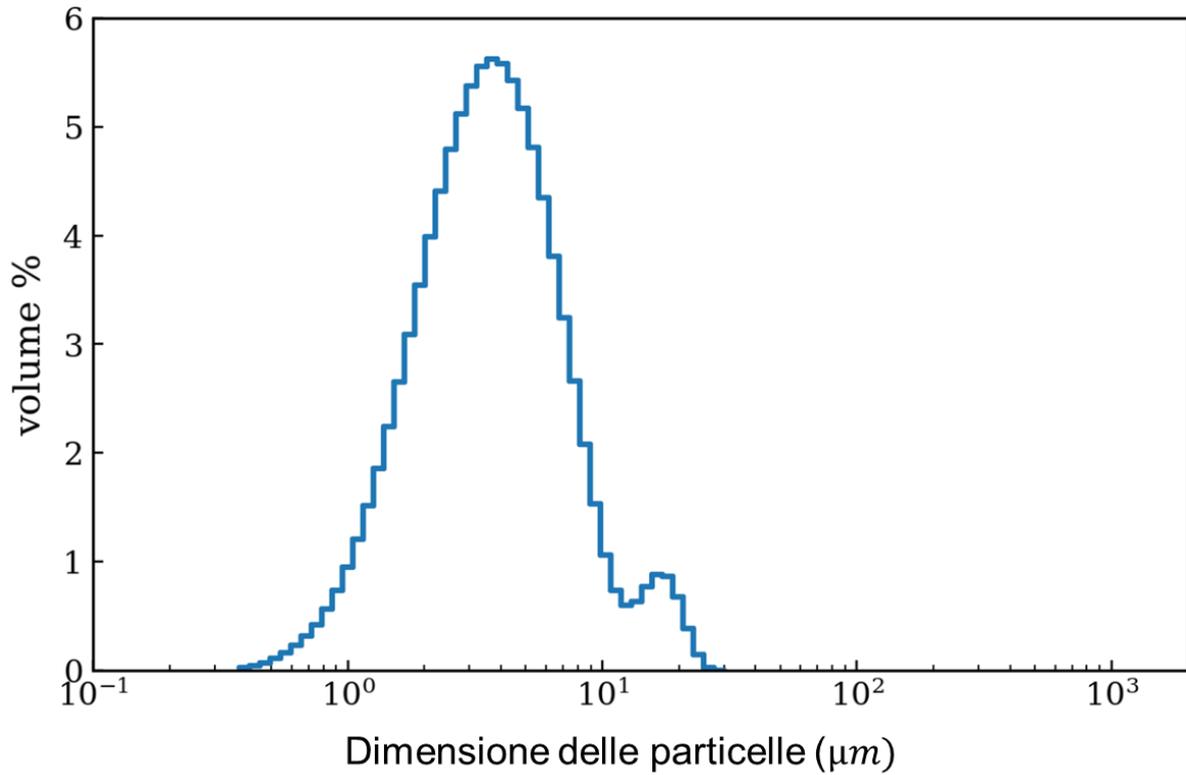


Figura 23: Distribuzione log-normale: %Volume vs Dimensione particelle.

Per quanto riguarda la distribuzione granulometrica delle particelle (*Particles Size Distribution, PSD*), è stato necessario effettuare ulteriori elaborazioni sui dati iniziali:

- Calcolo della *number fraction*:

$$f_i = \frac{\frac{H_i}{\bar{L}_i^3}}{\sum_i \frac{H_i}{\bar{L}_i^3}} \quad (97)$$

con  $\bar{L}_i = \sqrt{L_i \times L_{i+1}}$  (media geometrica tra due intervalli successivi di *Bindiam*);

- Calcolo della *size fraction*:

$$f_L = \sum_i f_i \delta(L - \bar{L}_i) \quad (98)$$

- Calcolo rapporto tra i momenti rispetto  $m_0$ :

$$\frac{m_k}{m_0} = \sum_i f_i \bar{L}_i^k \quad (99)$$

- Per la rappresentazione grafica (figura 25) della PSD si valuta:

$$\bar{f}_L = \frac{f_i}{\Delta L_i} \text{ per } L_i < L < L_{i+1}$$

(100)

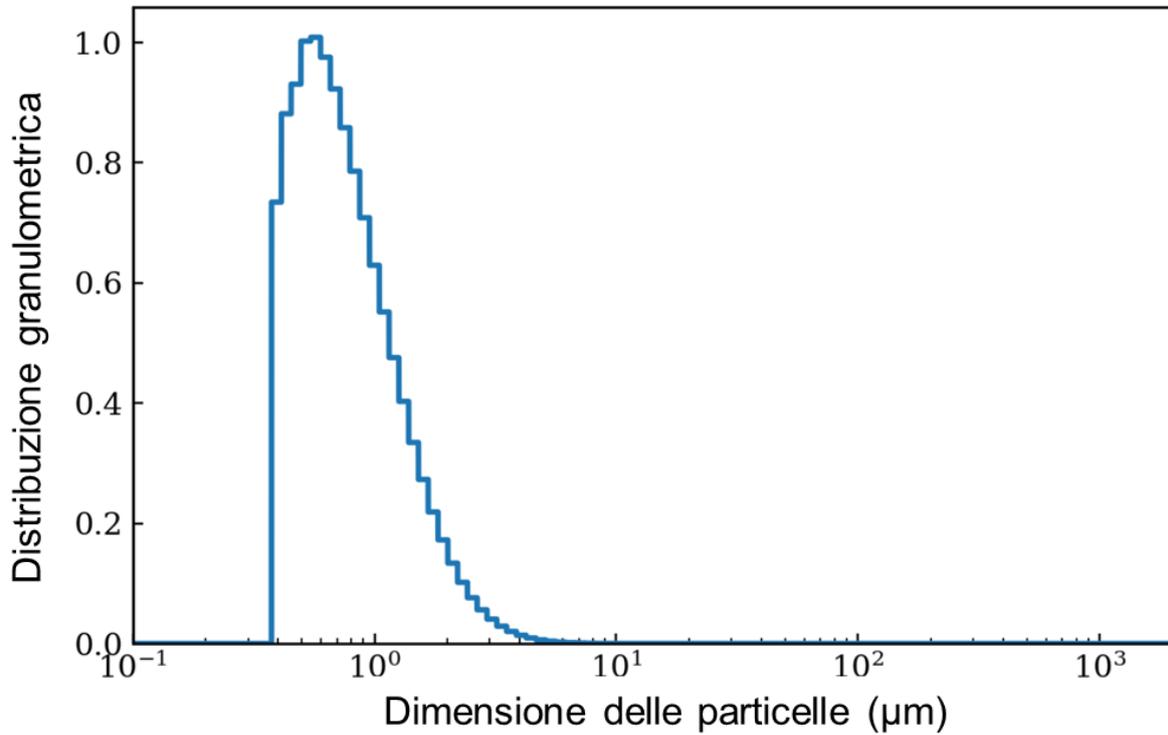


Figura 24: Distribuzione granulometrica delle particelle (PSD).

Coniugando i risultati del codice con i dati presenti nel file pdf, è stato possibile ottenere tutti e tre i diametri medi significativi ( $d_{10}$ ,  $d_{32}$ ,  $d_{43}$ ) al fine di procedere all'ottimizzazione. La funzione obiettivo è stata impostata per minimizzare la differenza tra i diametri medi sperimentali rispetto a quelli prodotti dal codice.

## 5. Analisi dei risultati

In questo capitolo verranno analizzati i risultati sia del modello 1D sia del codice di ottimizzazione.

Per il modello 1D verranno mostrati i risultati relativi a:

- Analisi di sensitività sui parametri cinetici del modello;
- Analisi temporale sulle principali grandezze in output al modello (velocità di crescita e di nucleazione, conversione e dimensioni medie finali degli aggregati);
- Analisi dei risultati significativi del modello.

Per il codice di ottimizzazione:

- Ottimizzazione del profilo di pH sperimentale a quattro condizioni temporali note;
- Ottimizzazione su dati sperimentali di letteratura (momento 0 e dimensione finale dei cristalli);
- Ottimizzazione sperimentale sulla dimensione delle particelle.

### 5.1 Analisi di sensitività sui parametri del modello

Al fine di investigare quali sono le influenze dei parametri di aggregazione e nucleazione, a parità di velocità di crescita e del parametro  $B$  di nucleazione, sulla conversione e dimensioni medie finali (in numero  $d_{10}$ , superficie  $d_{32}$  e volume  $d_{43}$ ) delle particelle di idrossido di magnesio, si sono svolte delle analisi di sensitività utilizzando il modello 1D.

La velocità di crescita iniziale è stata fissata a  $10^{-6}$  m/s (corrispondente ai parametri  $\text{Log}_{10}k_g = -15$  ed  $g = 1.9$  dell'Eq.23) ed il parametro di nucleazione  $B$  a 301 (Eq.8), il parametro  $A_p$  dell'aggregazione (Eq.41) è stato fatto variare tra 1 e 7 N/m<sup>2</sup> e il parametro  $\text{Log}_{10}A$  (Eq.8) della nucleazione è stato utilizzato con i valori di 19 e 23 #/m<sup>3</sup>s. In tabella 2 vengono riassunti i parametri utilizzati nell'analisi.

Analisi	Crescita		Nucleazione		Aggregazione
	$\text{Log}_{10}k_g \left(\frac{m}{s}\right)$	$g$	$B$	$\text{Log}_{10}A \left(\frac{\#}{m^3s}\right)$	$A_p \left(\frac{N}{m^2}\right)$
1	-15	1,9	301	19	1 ÷ 7
2	-15	1,9	301	23	1 ÷ 7

Tabella 2: parametri utilizzati per l'analisi di sensitività.

Il valore scelto per il parametro  $B$  di nucleazione è quello ricavato dallo studio di *Yuan et al.* [27]. Nelle seguenti tabelle (3 e 4) sono presenti i risultati per  $\text{Log}_{10}A = 19$  e per  $\text{Log}_{10}A = 23$  al variare di  $A_p$  ed a parità di tempo finale di investigazione (30 secondi).

<b><math>\text{Log}_{10}A = 19</math> (#/m<sup>3</sup>s)</b>				
<b><math>A_p</math> (<math>\frac{N}{m^2}</math>)</b>	<b>Conversione finale %</b>	<b>d<sub>10</sub> finale (m)</b>	<b>d<sub>32</sub> finale (m)</b>	<b>d<sub>43</sub> finale (m)</b>
<b>1</b>	85	$2,60 \times 10^{-8}$	$1,30 \times 10^{-7}$	$1,60 \times 10^{-7}$
<b>3</b>	84	$2,50 \times 10^{-8}$	$1,40 \times 10^{-7}$	$1,60 \times 10^{-7}$
<b>5</b>	82	$2,60 \times 10^{-8}$	$2,10 \times 10^{-7}$	$2,40 \times 10^{-7}$
<b>7</b>	73	$3,00 \times 10^{-8}$	$1,54 \times 10^{-7}$	$1,54 \times 10^{-6}$

*Tabella 3: risultati analisi per  $\text{Log}_{10}A=19$  (#/m<sup>3</sup>s).*

<b><math>\text{Log}_{10}A = 23</math> (#/m<sup>3</sup>s)</b>				
<b><math>A_p</math> (<math>\frac{N}{m^2}</math>)</b>	<b>Conversione finale %</b>	<b>d<sub>10</sub> finale (m)</b>	<b>d<sub>32</sub> finale (m)</b>	<b>d<sub>43</sub> finale (m)</b>
<b>1</b>	90	$3,10 \times 10^{-9}$	$1,47 \times 10^{-8}$	$1,95 \times 10^{-8}$
<b>3</b>	89,7	$2,64 \times 10^{-9}$	$2,05 \times 10^{-8}$	$2,70 \times 10^{-8}$
<b>5</b>	88	$2,16 \times 10^{-9}$	$3,90 \times 10^{-8}$	$5,30 \times 10^{-8}$
<b>7</b>	83	$3,80 \times 10^{-9}$	$2,80 \times 10^{-7}$	$3,00 \times 10^{-7}$

*Tabella 4: risultati analisi per  $\text{Log}_{10}A=23$  (#/m<sup>3</sup>s).*

Si può osservare che la conversione finale diminuisce all'aumentare dell'aggregazione ( $A_p$ ). Nel caso a nucleazione con  $\text{Log}_{10}A = 23$  #/m<sup>3</sup>s, la conversione finale, a parità di  $A_p$ , risulta essere maggiore rispetto al caso a nucleazione con  $\text{Log}_{10}A = 19$  #/m<sup>3</sup>s, dovuta proprio alla superiore velocità di nucleazione di particelle di idrossido di magnesio.

Nei grafici seguenti vengono mostrati le variazioni dei diametri medi al variare delle condizioni iniziali.

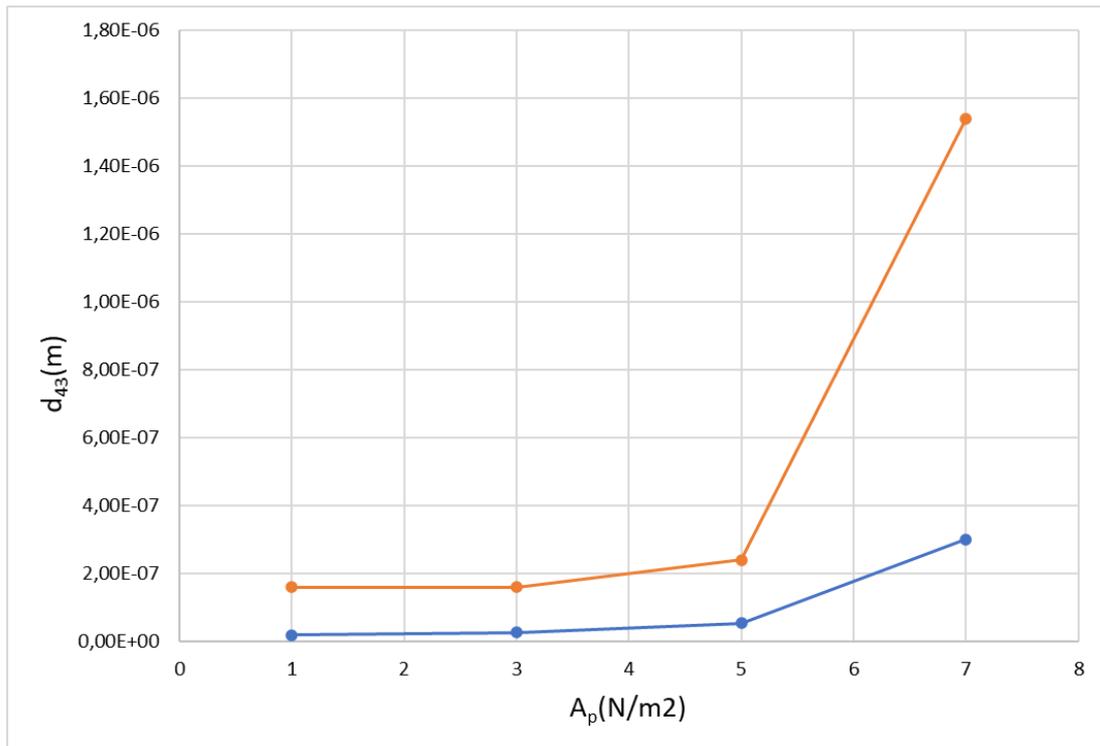


Figura 25: andamento  $d_{43}$  al variare di  $A_p$  per:  $\text{Log}_{10} A = 19$  (arancione) e  $\text{Log}_{10} A = 23$  (blu).

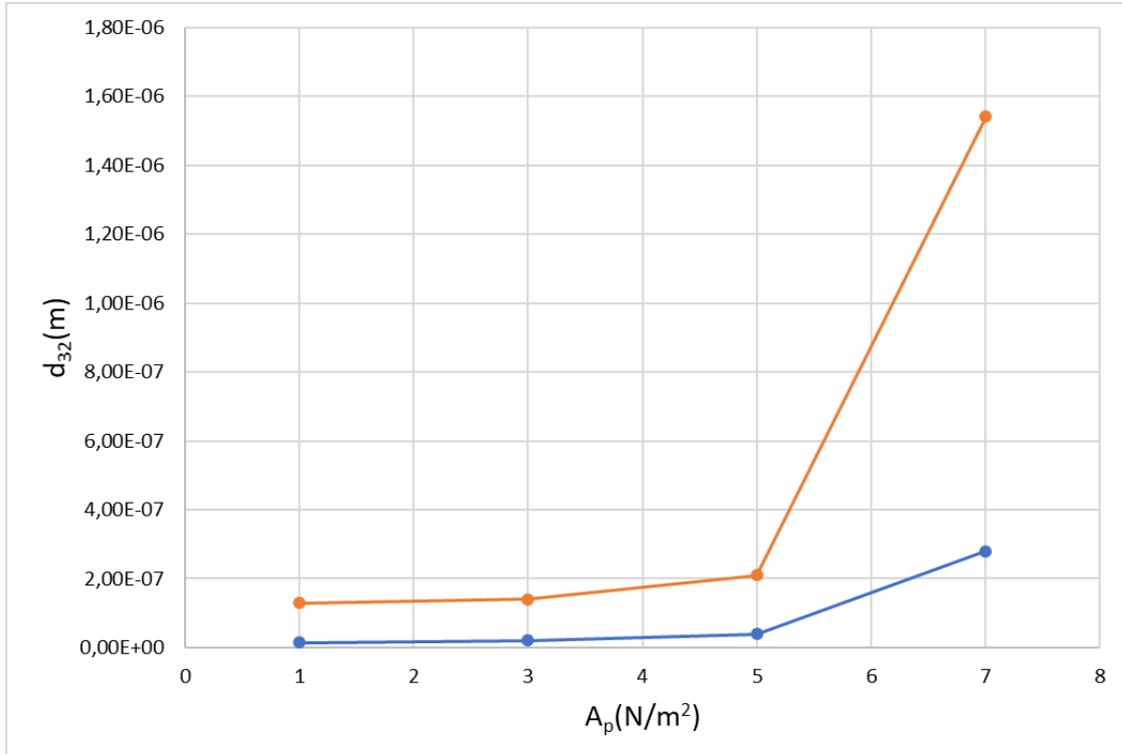


Figura 26: andamento  $d_{32}$  al variare di  $A_p$  per:  $\text{Log}_{10} A = 19$  (arancione) e  $\text{Log}_{10} A = 23$  (blu).

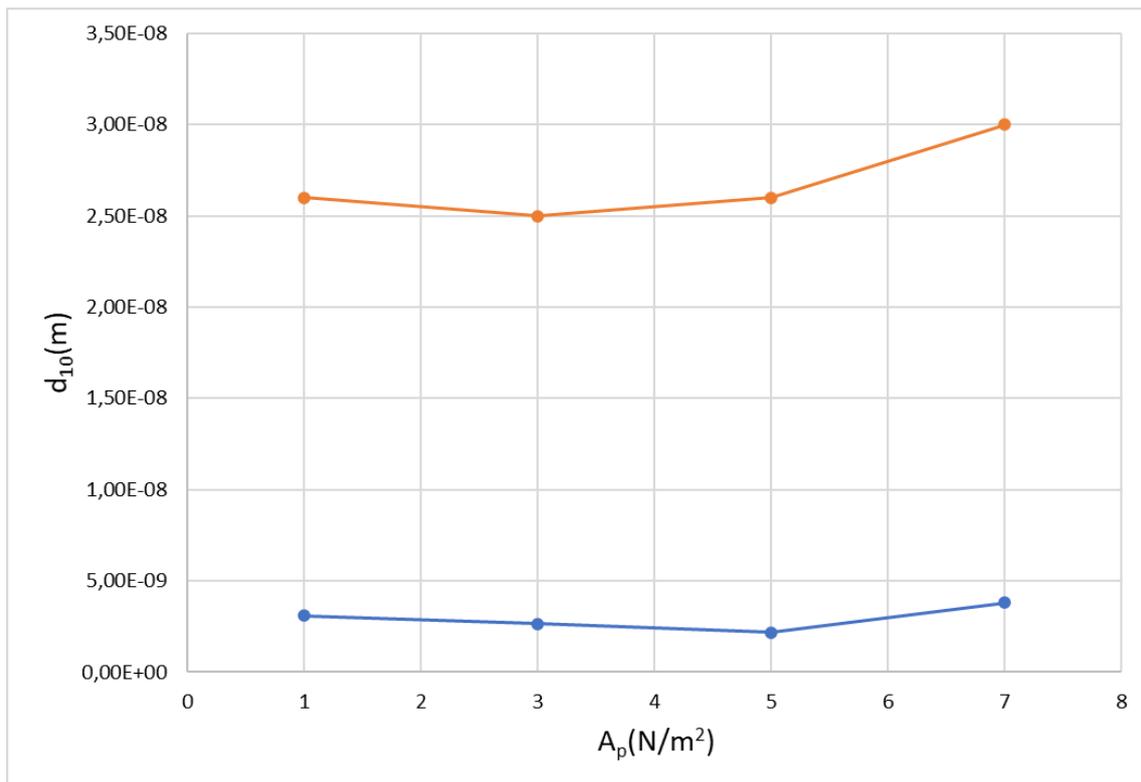


Figura 27: andamento  $d_{10}$  al variare di  $A_p$  per:  $\text{Log}_{10} A = 19$  (arancione) e  $\text{Log}_{10} A = 23$  (blu).

Dai grafici si può notare che, come ci si aspettava, le dimensioni medie degli agglomerati finali sono correlate all'aggregazione ( $A_p$ ), tendono infatti ad aumentare raggiungendo i valori massimi per  $A_p = 7 \text{ N/m}^2$ .

Il confronto tra i diametri medi nei due casi a nucleazione con  $\text{Log}_{10} A = 23 \text{ \#/m}^3\text{s}$  e  $\text{Log}_{10} A = 19 \text{ \#/m}^3\text{s}$  risulta essere coerente con la significativa differenza nella velocità di nucleazione. Infatti quando la velocità è maggiore, meno particelle cresceranno dato il basso grado di sovrasaturazione residuo; nel caso a velocità di nucleazione minore, con  $\text{Log}_{10} A = 19 \text{ \#/m}^3\text{s}$ , le particelle crescono maggiormente arrivando ad avere differenze, rispetto al caso precedente, di circa un ordine di grandezza quando  $A_p = 7 \text{ N/m}^2$ .

Successivamente è stata svolta un'ulteriore analisi sulle medesime grandezze (conversione finale e dimensioni medie), con  $B$  e  $\text{Log}_{10} A$  fissi ai valori di 301 e  $19 \text{ \#/m}^3\text{s}$  e  $A_p$  variato tra 1 e  $7 \text{ N/m}^2$ , confrontando gli andamenti a tre diverse velocità di crescita iniziali rispettivamente pari a  $10^{-4}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-8} \text{ m/s}$ . Nella seguente tabella vengono mostrati i valori dei parametri cinetici utilizzati per questa analisi.

Analisi	Crescita		Nucleazione		Aggregazione
	$\text{Log}_{10}k_g \left(\frac{m}{s}\right)$	$g$	$B$	$\text{Log}_{10}A \left(\frac{\#}{m^3s}\right)$	$A_p \left(\frac{N}{m^2}\right)$
1	-15	1,5	301	19	1 ÷ 7
2	-15	1,9	301	19	1 ÷ 7
3	-15	2	301	19	1 ÷ 7

Tabella 5: parametri utilizzati per l'analisi di sensitività

Questa analisi è stata utile per conoscere meglio l'influenza della crescita e dell'aggregazione nel modello 1D.

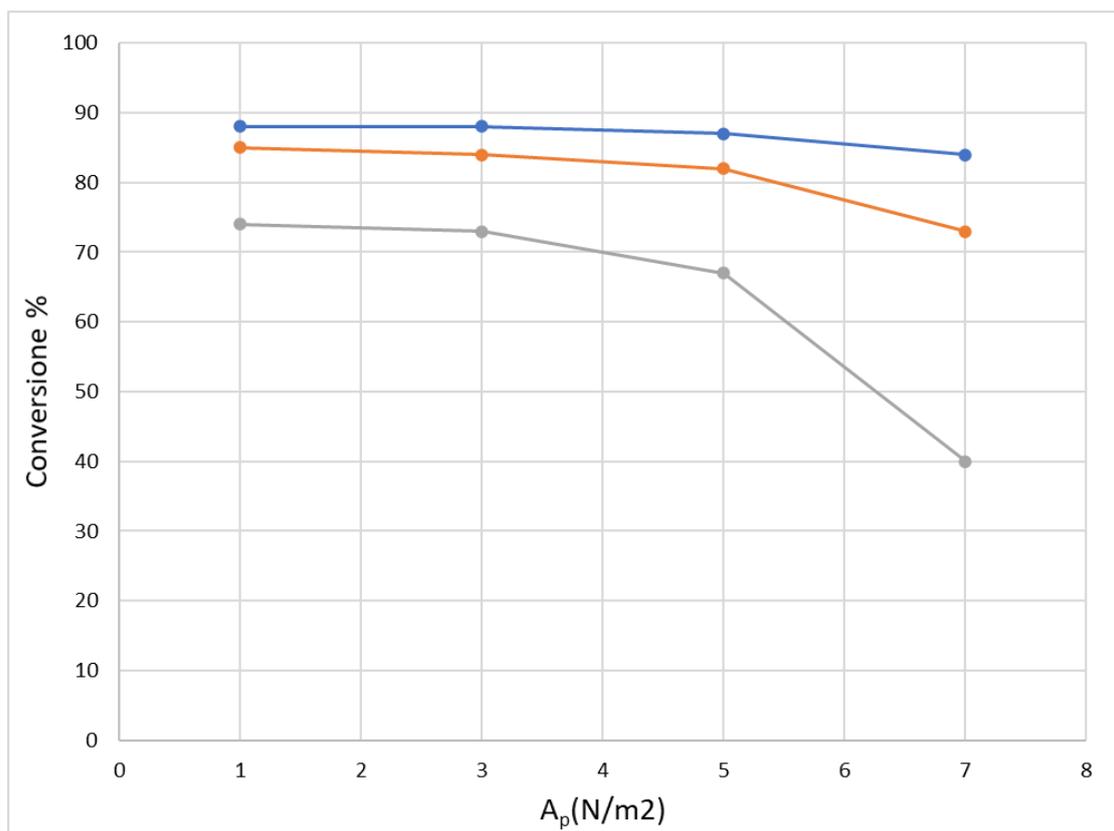


Figura 28: andamento conversione al variare di  $A_p$  per tre diverse velocità iniziali di crescita:  $10^{-4}$  m/s (blu);  $10^{-6}$  m/s (arancione);  $10^{-8}$  m/s (grigio).

I singoli andamenti al variare di  $A_p$ , a parità di velocità iniziale di crescita, ricalcano esattamente ciò che è stato descritto nell'analisi precedente. Ciò che è interessante notare è la netta differenza nella

conversione finale raggiunta quando la velocità di crescita diminuisce; si passa, da circa 88% ( $A_p = 1 \text{ N/m}^2$ ) al 74% ( $A_p = 1 \text{ N/m}^2$ ) scendendo da  $10^{-4}$  a  $10^{-8} \text{ m/s}$  di velocità di crescita iniziale, a conferma del fatto che una velocità di crescita maggiore aiuta la reazione ad andare a completamento in tempi minori.

L'effettiva influenza della velocità di crescita è maggiormente visibile nelle seguenti figure in cui vengono mostrati gli andamenti delle dimensioni medie delle particelle ( $d_{10}$ ,  $d_{32}$ ,  $d_{43}$ ):

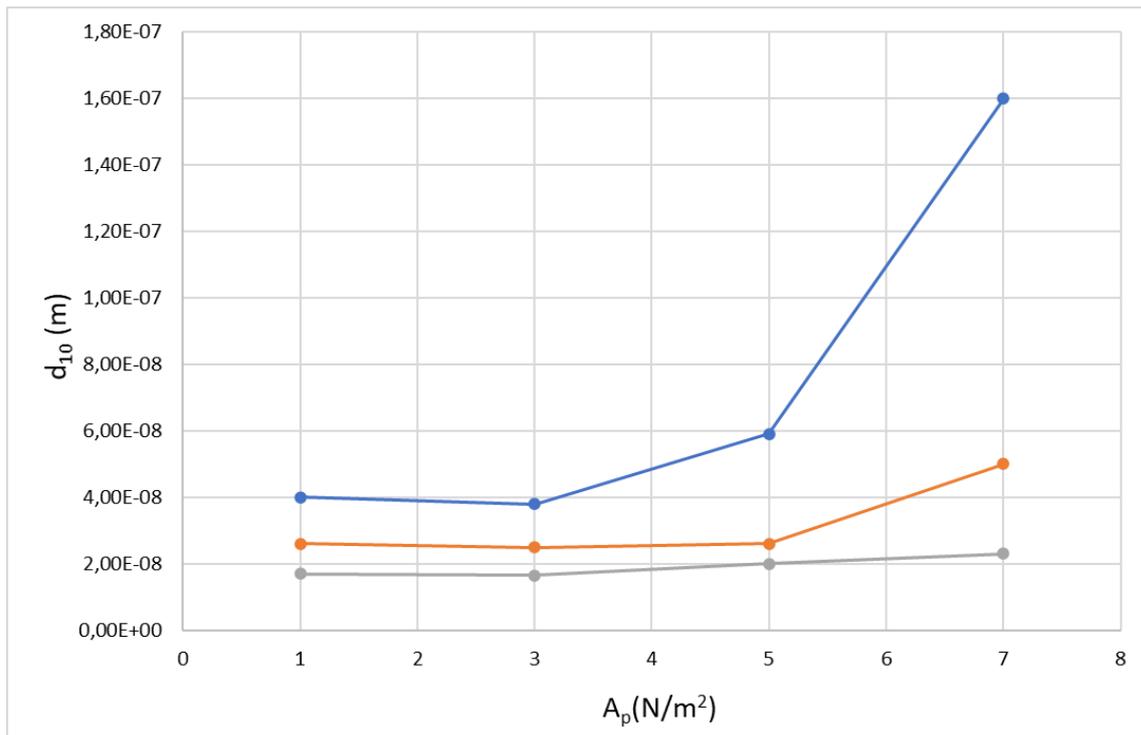


Figura 29: andamento  $d_{10}$  al variare di  $A_p$  per tre diverse velocità iniziali di crescita:  $10^{-4} \text{ m/s}$  (blu);  $10^{-6} \text{ m/s}$  (arancione);  $10^{-8} \text{ m/s}$  (grigio).

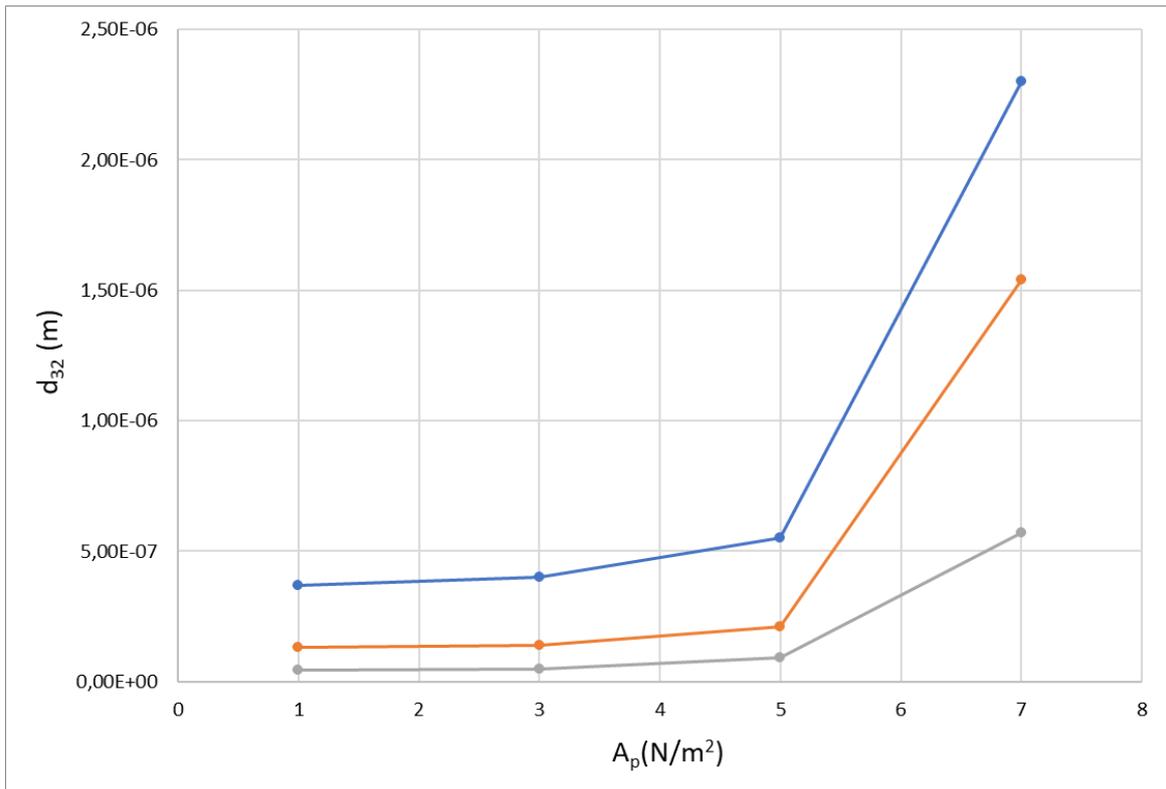


Figura 30: andamento  $d_{32}$  al variare di  $A_p$  per tre diverse velocità iniziali di crescita:  $10^{-4}$  m/s (blu);  $10^{-6}$  m/s (arancione);  $10^{-8}$  m/s (grigio).

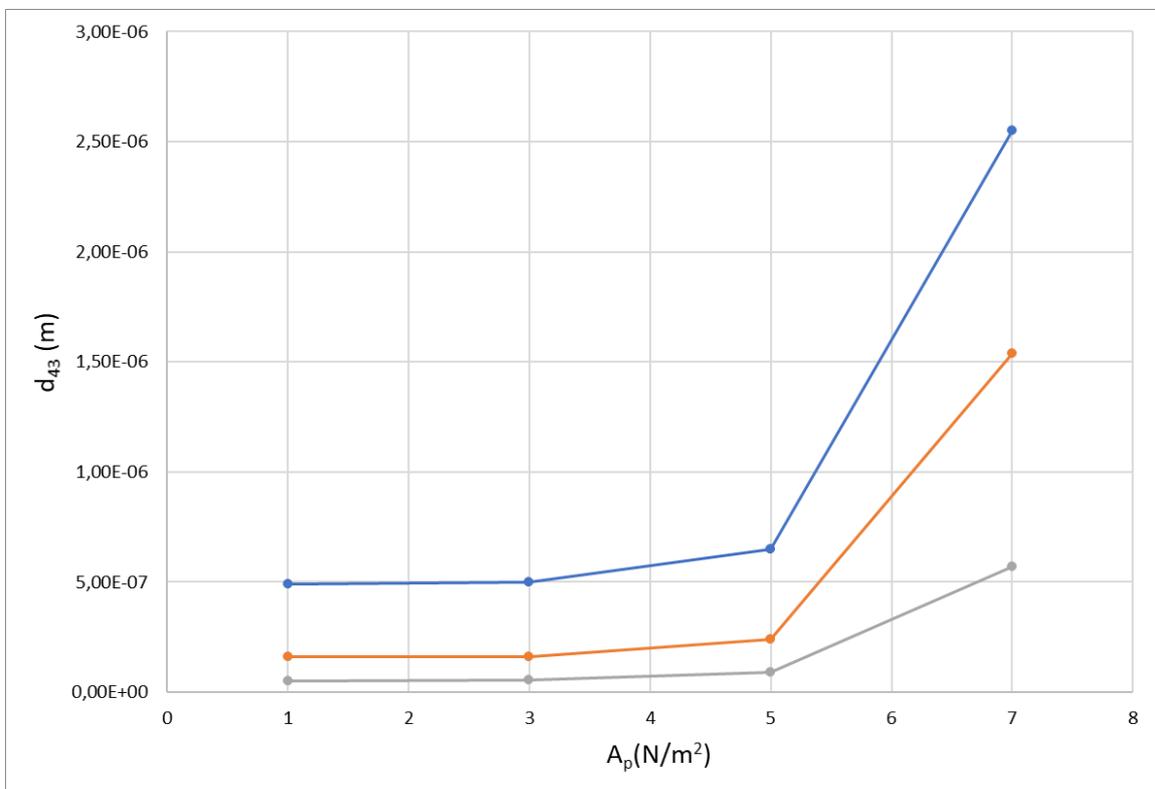


Figura 31: andamento  $d_{43}$  al variare di  $A_p$  per tre diverse velocità iniziali di crescita:  $10^{-4}$  m/s (blu);  $10^{-6}$  m/s (arancione);  $10^{-8}$  m/s (grigio).

L'andamento al variare di  $A_p$ , a parità di velocità di crescita iniziale, è analogo a quanto già descritto nell'analisi precedente. Quello che va evidenziato sono le diverse dimensioni finali degli aggregati quando è stata variata la velocità di crescita; come ci si aspettava, infatti, quando si incrementa la velocità di crescita, aumentano le dimensioni finali. Si può anche notare come, più l'aggregazione risulta essere preponderante, più le differenze nelle dimensioni finali tra i tre casi sono maggiori. Passando da una velocità iniziale di crescita pari a  $10^{-8} \text{ m/s}$  a  $10^{-4} \text{ m/s}$ , a parità di  $A_p = 7 \text{ N/m}^2$ , le dimensioni medie finali aumentano di circa un ordine di grandezza.

## 5.2 Analisi temporale

L'obiettivo di questa analisi è stato verificare il comportamento del modello 1D al variare del tempo finale di osservazione (1, 4, 40, 400 secondi) e della concentrazione iniziale di  $\text{MgCl}_2$  (0.0005M, 0.005M e 0.05M) ed NaOH (stechiometrico).

Le grandezze osservate sono: la conversione finale di magnesio, le velocità di nucleazione e crescita ed i diametri delle particelle mediati su numero, superficie e volume ( $d_{10}$ ,  $d_{32}$ ,  $d_{43}$ ).

Per queste simulazioni sono stati utilizzati dei parametri cinetici medi prodotti dal codice di ottimizzazione, trattato nel paragrafo 4.2.

La figura successiva mostra l'andamento della conversione finale nel tempo per le tre concentrazioni.

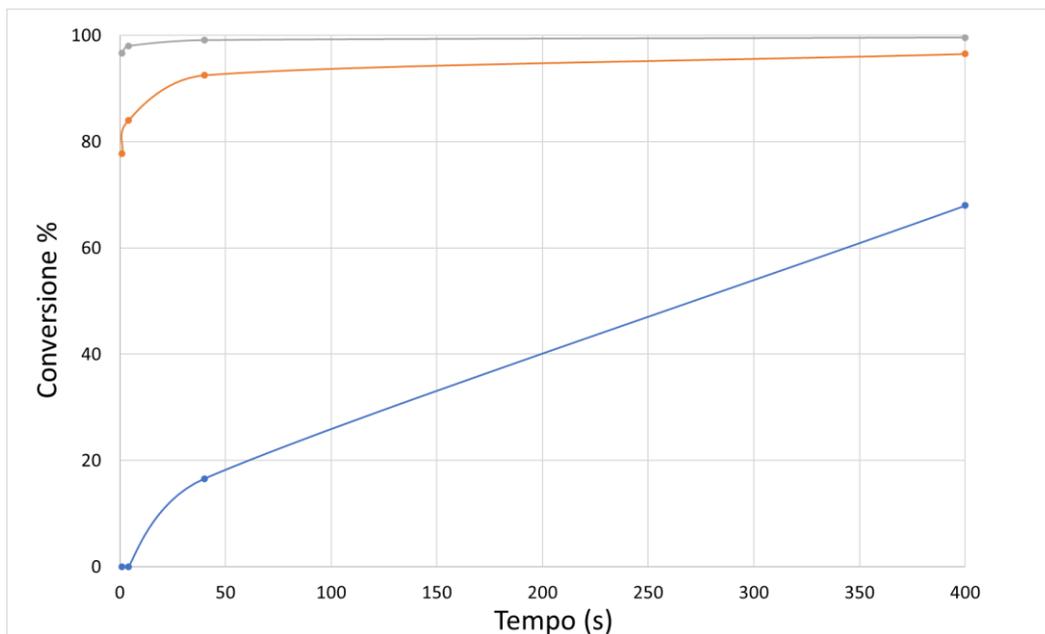


Figura 32: andamento conversione nel tempo per tre diverse concentrazioni iniziali di  $\text{MgCl}_2$ : 0.05M (grigio); 0.005M (arancione); 0.0005M (blu).

Si può osservare che per basse concentrazioni la conversione necessita molto più tempo per arrivare al valore massimo in quanto la reazione di precipitazione ha bisogno di maggior tempo per evolversi a causa della bassa sovrasaturazione; le concentrazioni maggiori tendono a raggiungere il plateau in tempi molto brevi, infatti ad 1 secondo la conversione nel caso a 0.005M è al 77.7% mentre quella a 0.05M è già al 96.7%.

Questo comportamento è anche avvalorato dall'andamento (figure 34, 35) delle velocità finali di nucleazione e crescita (equazioni utilizzate nel modello nella sezione 4.1) che sono strettamente correlate alla sovrasaturazione e di conseguenza alle concentrazioni.

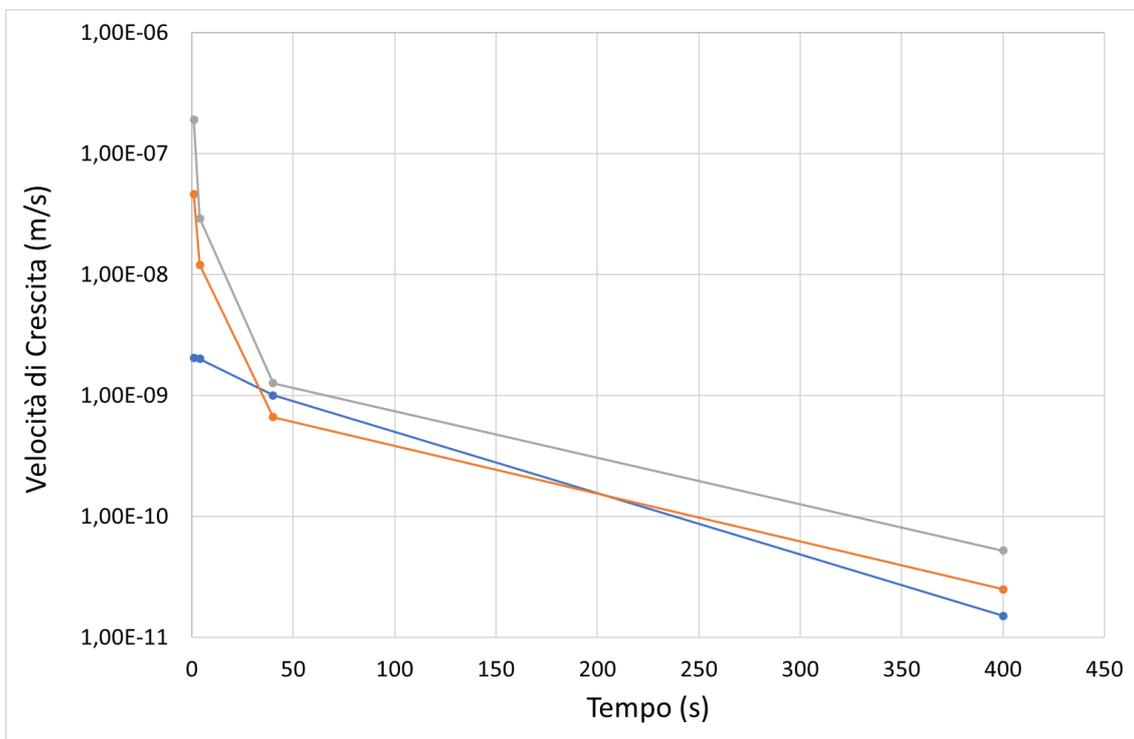


Figura 33: andamento velocità finale di crescita nel tempo per tre diverse concentrazioni iniziali di  $MgCl_2$ : 0.05M (grigio); 0.005M (arancione); 0.0005M (blu).

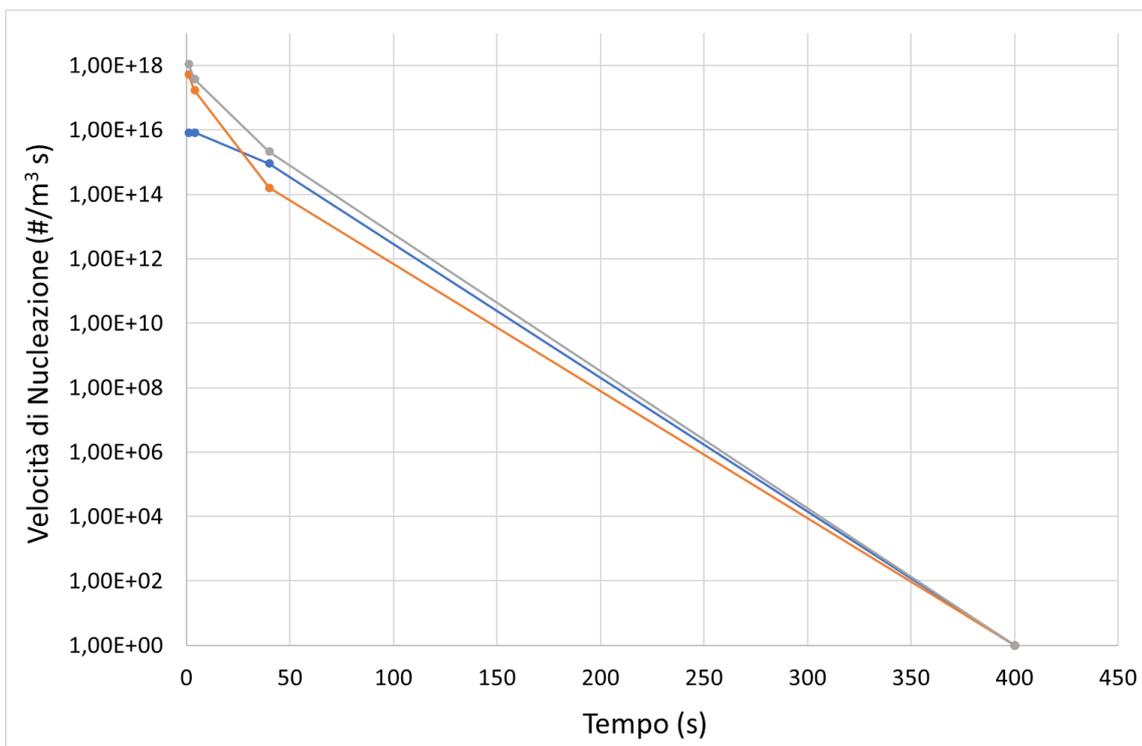


Figura 34: andamento velocità finale di nucleazione nel tempo per tre diverse concentrazioni iniziali di  $MgCl_2$ : 0.05M (grigio); 0.005M (arancione); 0.0005M (blu).

Per il caso delle velocità crescita si può notare come inizialmente (primi 40 secondi circa) diminuiscono rapidamente le velocità riferite alle concentrazioni più alte, per poi diminuire tutte e tre con la stessa pendenza arrivando a valori finali dell'ordine di  $10^{-11} m/s$ .

Nel caso della nucleazione le variazioni più significative si hanno, anche qua, nei primi 40 secondi di reazione per poi diminuire con la medesima pendenza arrivando a  $0 \#/m^3 s$  al tempo finale di 400 secondi.

Per mostrare i valori delle dimensioni medie finali si è ritenuto più opportuno utilizzare le seguenti tabelle piuttosto che un grafico a causa dei diversi ordini di grandezza riscontrati.

<b>Caso 1: <math>C_{MgCl_2} = 0.0005M</math></b>			
<b>Tempo (s)</b>	<b><math>d_{10}</math> (m)</b>	<b><math>d_{32}</math> (m)</b>	<b><math>d_{43}</math> (m)</b>
<b>1</b>	$2,00 \times 10^{-9}$	$2,30 \times 10^{-9}$	$2,49 \times 10^{-9}$
<b>4</b>	$5,20 \times 10^{-9}$	$7,20 \times 10^{-9}$	$7,70 \times 10^{-9}$
<b>40</b>	$6,30 \times 10^{-8}$	$7,60 \times 10^{-8}$	$8,00 \times 10^{-8}$
<b>400</b>	$1,16 \times 10^{-7}$	$1,20 \times 10^{-7}$	$1,22 \times 10^{-7}$

Tabella 6: risultati dimensioni medie nel tempo per il caso a 0.0005M di  $MgCl_2$ .

<b>Caso 2: <math>C_{MgCl_2} = 0.005M</math></b>			
<b>Tempo (s)</b>	<b><math>d_{10}</math> (m)</b>	<b><math>d_{32}</math> (m)</b>	<b><math>d_{43}</math> (m)</b>
<b>1</b>	$5,70 \times 10^{-9}$	$2,70 \times 10^{-6}$	$4,46 \times 10^{-6}$
<b>4</b>	$4,00 \times 10^{-9}$	$2,70 \times 10^{-6}$	$4,50 \times 10^{-6}$
<b>40</b>	$1,20 \times 10^{-6}$	$2,80 \times 10^{-6}$	$4,49 \times 10^{-6}$
<b>400</b>	$2,85 \times 10^{-6}$	$2,85 \times 10^{-6}$	$4,45 \times 10^{-6}$

Tabella 7: risultati dimensioni medie nel tempo per il caso a 0.005M di  $MgCl_2$ .

<b>Caso 3: <math>C_{MgCl_2} = 0.05M</math></b>			
<b>Tempo (s)</b>	<b><math>d_{10}</math> (m)</b>	<b><math>d_{32}</math> (m)</b>	<b><math>d_{43}</math> (m)</b>
<b>1</b>	$2,44 \times 10^{-9}$	$4,90 \times 10^{-5}$	$3,30 \times 10^{-4}$
<b>4</b>	$1,60 \times 10^{-9}$	$4,80 \times 10^{-5}$	$3,30 \times 10^{-4}$
<b>40</b>	$6,60 \times 10^{-8}$	$4,80 \times 10^{-5}$	$3,30 \times 10^{-4}$
<b>400</b>	$4,80 \times 10^{-5}$	$4,80 \times 10^{-5}$	$3,30 \times 10^{-4}$

Tabella 8: risultati dimensioni medie nel tempo per il caso a 0.05M di  $MgCl_2$ .

Dalle tabelle si evidenzia che le dimensioni medie al tempo finale aumentano all'aumentare della concentrazione iniziale.

Per i due casi a 0.005M e 0.05M si evince che le dimensioni medie  $d_{32}$  e  $d_{43}$  tendono ad assestarsi ad un valore costante già nei primi istanti, a conferma dell'elevata velocità del processo; ciò non avviene nel caso a concentrazione più bassa che, come già detto, necessita di più tempo per raggiungere i valori di plateau.

È comunque opportuno osservare che il  $d_{10}$ , rapporto tra il momento 1 ( $m_{crist.}/m_{sosp}^3$ ) e momento 0 ( $\#/m_{sosp}^3$ ), essendo fortemente influenzato dall'aggregazione, varia in modo significativo.

### 5.3 Analisi risultati significativi

Al fine di verificare la correttezza del codice si sono utilizzati come input i parametri cinetici e le concentrazioni (tabella 9), derivanti dallo studio di *Yuan et al* [27].

Inizialmente, come nello studio appena citato, non si è tenuto conto dei meccanismi di aggregazione ma soltanto nucleazione e crescita.

Crescita		Nucleazione	
$\text{Log}_{10}k_g \left(\frac{m}{s}\right)$	$g$	$B$	$\text{Log}_{10}A \left(\frac{\#}{m^3 s}\right)$
-13	1,79	301,44	19
Concentrazioni iniziali			
$[\text{Mg}^{2+}]$		$[\text{OH}^-]$	
$7,84 \times 10^{-4} \text{ M}$		$8,37 \times 10^{-4} \text{ M}$	

Tabella 9: parametri cinetici e concentrazioni iniziali investigate.

Come output si sono confrontati i plot della sovrasaturazione riferiti ad un fitting con i parametri cinetici indicati nella tabella 9 con i risultati del modello 1D. Nella seguente figura 36 si può facilmente notare come le due curve sono esattamente sovrapponibili.

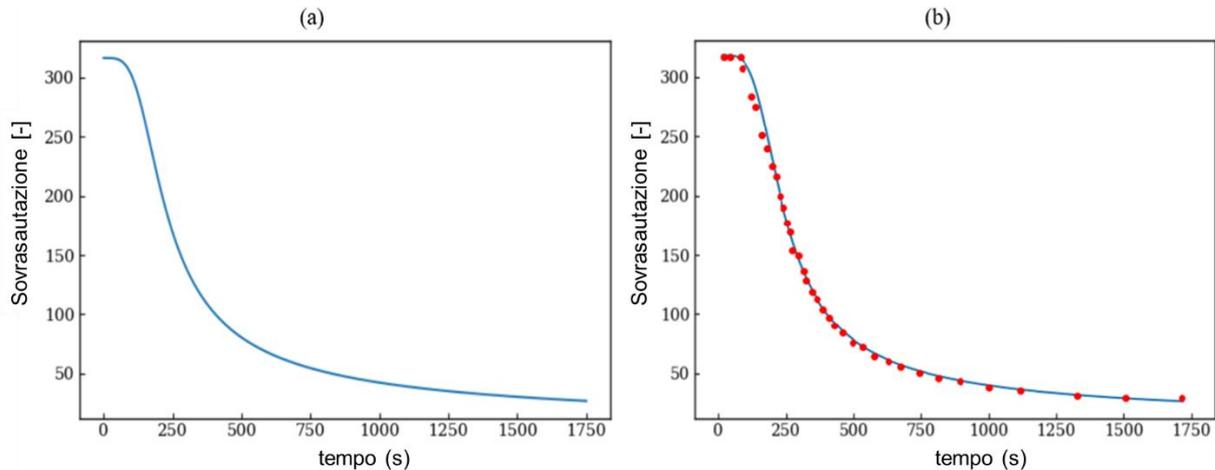


Figura 35: confronto curve sovrasaturazione. (a): andamento ottenuto dal modello 1D; (b): andamento ottenuto con fitting dati sperimentali.

Con i medesimi parametri e concentrazioni iniziali si sono ottenuti anche gli altri output. Di seguito sono riportati i plot delle grandezze più significative.

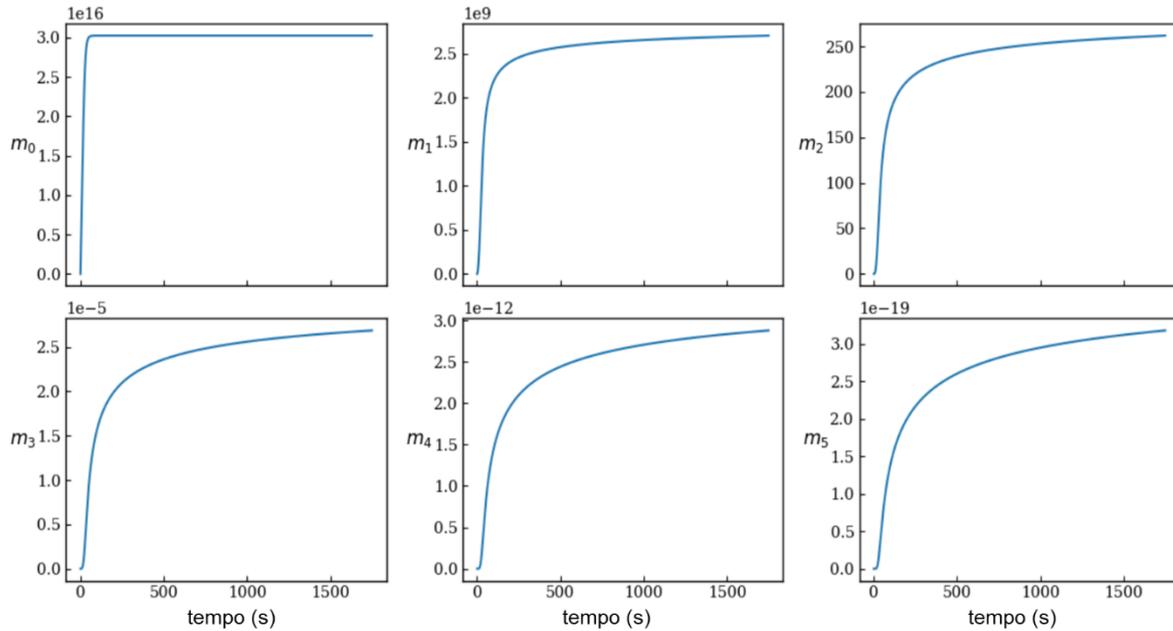


Figura 36: andamento dei sei momenti della distribuzione granulometrica nel tempo.

L'andamento del momento 0 mostra che la nucleazione si esaurisce in tempi brevi, come previsto, in quanto la reazione di precipitazione dell'idrossido di magnesio è considerata molto veloce.

Una verifica importante sul modello 1D è stata quella di calcolare la magma density:

$$magma\ density = C_{Mg^{2+}}^{ini} M_{Mg(OH)_2} Conv_{Mg^{2+}}^{fin}$$

E successivamente confrontare il valore finale del momento terzo, prodotto dal modello 1D, con il valore calcolato:

$$m_3 = \frac{magma\ density}{\rho_{Mg(OH)_2} k_v}$$

Con  $k_v$  pari a  $\pi/6$  ipotizzando di studiare particelle sferiche.

Successivamente è stato verificato il comportamento del modello 1D con e senza parametri di aggregazione.

Sono stati utilizzati i parametri cinetici ottimizzati (sezione 5.6), del caso sperimentale a 0.1M di concentrazione iniziale di  $MgCl_2$ , con e senza aggregazione ( $C_{adj}$  ed  $A_p$ ) riportati in tabella 10:

$\text{Log}_{10} K_g \left(\frac{m}{s}\right)$	<b>g</b>	$\text{Log}_{10} A \left(\frac{\#}{m^3 s}\right)$	<b>B</b>	$C_{adj}$	$A_p \left(\frac{N}{m^2}\right)$
-13,02	1,75	20,6	298,2	0,65	5,65

Tabella 10: parametri cinetici ottimizzati per caso sperimentale a 0.1M di concentrazione iniziale di  $MgCl_2$

Con questo set di parametri sono state svolte le due simulazioni (con e senza aggregazione) con il modello 1D. Nella tabella 11 sono state riportate le dimensioni medie finali delle particelle in cui si evidenziano le differenze nei due casi esaminati.

<b>Caso con aggregazione</b>		
<b>d<sub>10</sub> (m)</b>	<b>d<sub>32</sub> (m)</b>	<b>d<sub>43</sub> (m)</b>
$1,65 \times 10^{-6}$	$3,63 \times 10^{-6}$	$5,80 \times 10^{-6}$
<b>Caso senza aggregazione</b>		
<b>d<sub>10</sub> (m)</b>	<b>d<sub>32</sub> (m)</b>	<b>d<sub>43</sub> (m)</b>
$2,2 \times 10^{-8}$	$1,44 \times 10^{-6}$	$3,19 \times 10^{-6}$

Tabella 11: confronto dimensioni medie finali per i casi con e senza aggregazione.

Dalle dimensioni medie finali si evidenzia una notevole diminuzione delle dimensioni soprattutto per il  $d_{10}$  che passa da  $1,65 \times 10^{-6}$  m a  $2,2 \times 10^{-8}$  m diminuendo dunque di circa due ordini di grandezza; le differenze per le altre due dimensioni medie sono meno evidenti ma si assiste comunque ad una diminuzione delle dimensioni di più del 50%.

## 5.4 Ottimizzazione a partire dal profilo di pH sperimentale

Mediante l'elaborazione delle immagini, come già descritto nella sezione 4, è stato possibile valutare l'andamento del pH della soluzione, e di conseguenza la concentrazione degli ioni ossidrilici (figura 38), nei primi 40mm di canale, di lunghezza totale 60mm. Conoscendo la velocità all'interno del canale di miscelazione (0.57 m/s), il tempo di permanenza a 40mm è quindi pari a 0.07 secondi, mentre il tempo di permanenza totale è pari a 0,105s.

Utilizzando tre osservazioni al tempo 0.0205s, 0.0301s, 0.0525s, a cui si è aggiunta quella al tempo di 4s, misurazione effettuata nel recipiente di raccolta, si è proceduto al calcolo dei parametri cinetici ottimizzati.

Le concentrazioni iniziali di  $MgCl_2$  e  $NaOH$  sono rispettivamente di 0.05M e 0.1M.

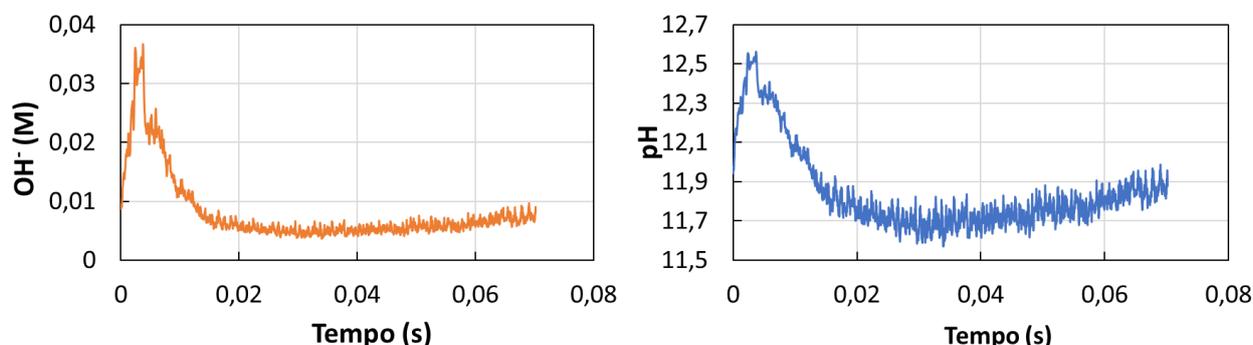


Figura 37: andamento  $OH^-$  e  $pH$  misurati sperimentalmente nel tempo.

L'ottimizzazione è stata svolta sotto due condizioni: nella prima si è previsto che il parametro  $B$  della nucleazione rimanga costante al valore di 301, in modo da non variare la tensione interfacciale fra i cristalli di idrossido di magnesio e la soluzione acquosa,  $\gamma_s$ , risultando così pari a  $90.72 \text{ mJ/m}^2$  (a 298K) come d'accordo con l'articolo di *Yuan et al.* [27] già citato in precedenza; nella seconda invece si è previsto di introdurre un'incertezza nel valore di  $\gamma_s$ , lasciando libero di variare il parametro  $B$  tra 201 e 301 corrispondenti ad una variazione di  $\gamma_s$  tra  $80.3$  e  $90.7 \text{ mJ/m}^2$ .

Per queste simulazioni si è deciso di non introdurre l'aggregazione ed ottimizzare soltanto i parametri di nucleazione ( $B$  ed  $\text{Log}_{10}A$ , eq. (8)) e crescita ( $\text{Log}_{10}K_g$  e  $g$ , eq. (23)).

Dunque, i risultati dell'ottimizzazione del profilo di  $pH$  con  $B$  fisso a 301 sono riportati in tabella 12:

$\text{Log}_{10} K_g \left(\frac{m}{s}\right)$	$g$	$\text{Log}_{10} A \left(\frac{\#}{m^3 s}\right)$	$B$ (fisso)
-10,37	1,2	23,10	301

Tabella 12: parametri cinetici ottimizzati dal profilo  $pH$  sperimentale con  $B$  fisso.

time (s)	$pH_{real}$	$pH_{sim}$	$Err_{rel} \%$
----------	-------------	------------	----------------

<b>0,0205</b>	11,82	11,84	0,5
<b>0,0301</b>	11,76	11,76	-
<b>0,0525</b>	11,74	11,65	-0,76
<b>4</b>	10,54	10,84	2,84

*Tabella 13: risultati pH simulato nelle quattro condizioni temporali e calcolo dell'errore relativo % rispetto al pH misurato sperimentalmente.*

A questi valori corrispondono delle velocità di crescita e nucleazione iniziali rispettivamente pari a  $0,14 \text{ m/s}$  e  $5,1 \times 10^{22} \# / \text{m}^3 \text{ s}$ .

Con questi parametri si sono ottenuti dei valori di pH dal modello molto vicini rispetto a quelli sperimentali, con un errore complessivo al di sotto del 3% in valore assoluto.

Con lo stesso set di dati in ingresso, si è proceduto all'attività di ottimizzazione con  $B$  variabile tra 201 e 301 ottenendo i risultati rappresentati nelle seguenti tabelle 14 e 15:

$\text{Log}_{10} K_g \left(\frac{\text{m}}{\text{s}}\right)$	$g$	$\text{Log}_{10} A \left(\frac{\#}{\text{m}^3 \text{s}}\right)$	$B$ (variabile)
-10,36	1,0	24,15	201

*Tabella 14: parametri cinetici prodotti dal profilo pH sperimentale con  $B$  variabile*

time [s]	$\text{pH}_{\text{reale}}$	$\text{pH}_{\text{sim.}}$	$\text{Err}_{\text{rel}} \%$
<b>0,0205</b>	11,82	11,85	0,5
<b>0,0301</b>	11,76	11,76	-

<b>0,0525</b>	11,74	11,64	-0,85
<b>4</b>	10,54	10,71	1,61

Tabella 15: risultati pH simulato nelle quattro condizioni temporali e calcolo dell'errore relativo % rispetto al pH misurato sperimentalmente.

A questi valori (tabella 14) corrispondono delle velocità di crescita e nucleazione iniziali rispettivamente pari a  $3,8 \times 10^{-3} \text{ m/s}$  e  $7 \times 10^{23} \#/\text{m}^3\text{s}$  che risultano essere significativamente diversi dal caso precedente per la variazione dell'esponente della legge di crescita  $g$  che passa da 1.2 a 1.0 con conseguente diminuzione della velocità di crescita di circa sei volte, e per la variazione di  $B$  che il codice di ottimizzazione ha impostato al valore minimo del range assegnato (201-301).

A riprova di quanto appena descritto, si sono effettuati dei confronti tra i due set di parametri all'interno del modello 1D, i cui risultati sono illustrati nelle figure 39 e 40.

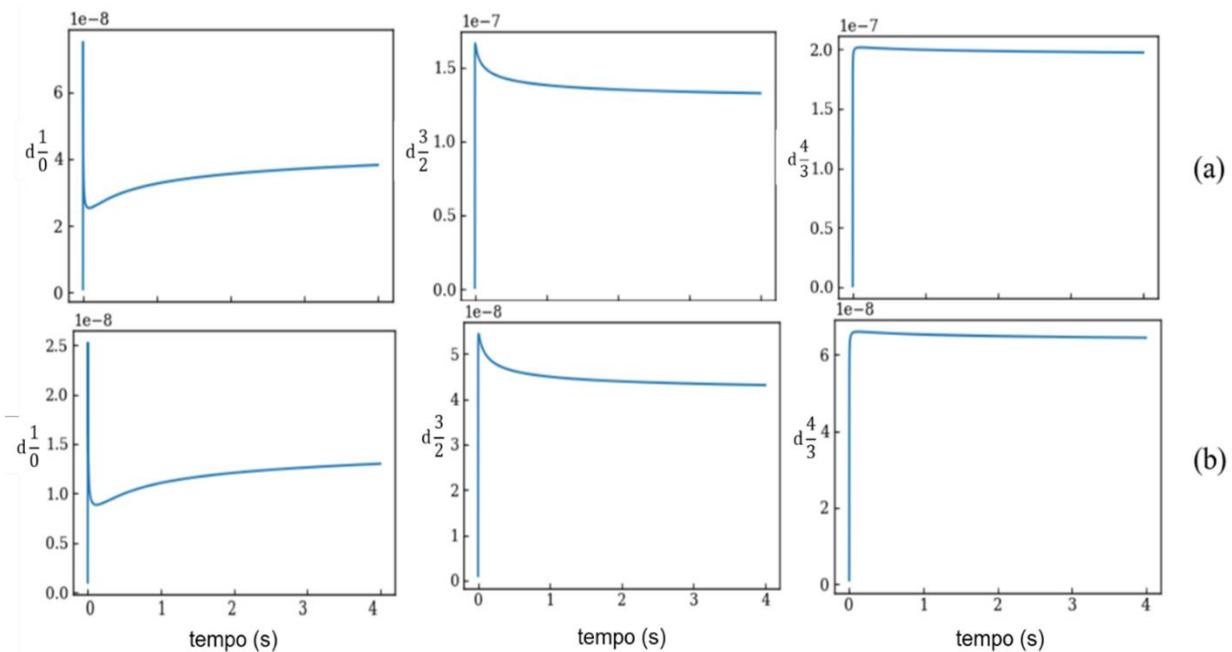


Figura 38: confronto tra le dimensioni medie nei due casi: (a)  $B$  fisso (301) e (b)  $B$  variabile (tra 201 e 301).

In figura 39 sono riportate le dimensioni medie delle particelle (numero, superficie e volume), in cui si evince che nel caso di  $B$  fisso (301), per la differente velocità di crescita, le dimensioni delle

particelle sono notevolmente maggiori rispetto al caso di  $B$  variabile (ottimizzato dal codice al valore di 201).

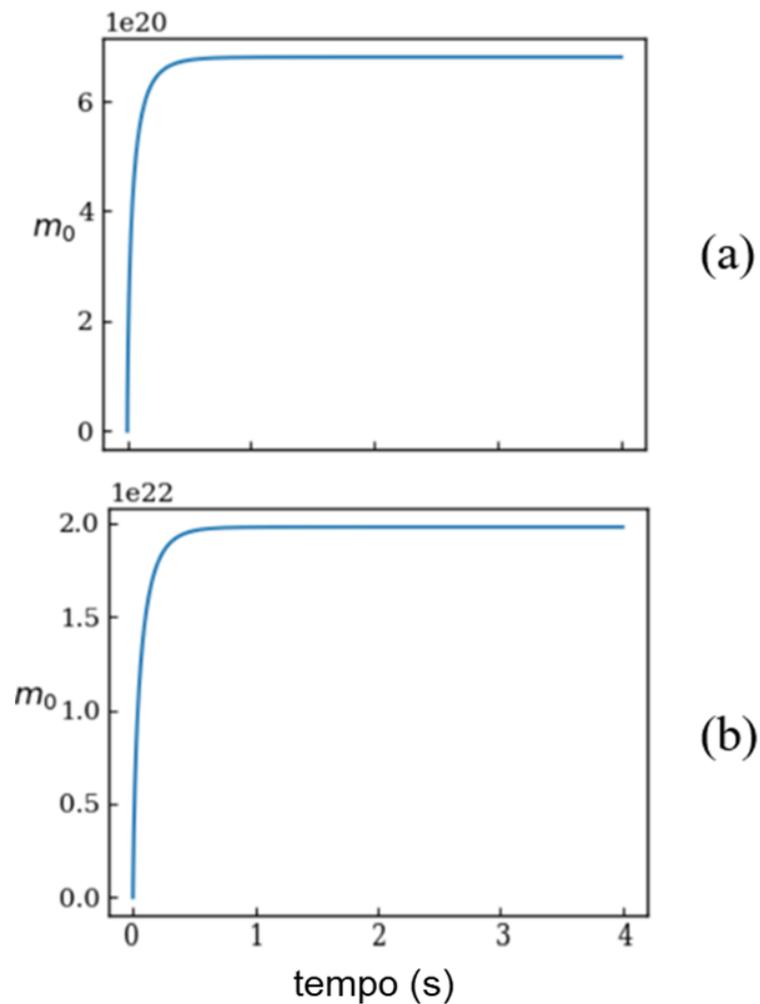


Figura 39: confronto tra il numero delle particelle, per volume di sospensione, nei due casi: (a)  $B$  fisso (301) e (b)  $B$  variabile (tra 201 e 301).

In figura 40 sono riportati il numero delle particelle per volume di sospensione (momento 0); si può facilmente osservare che nel caso di  $B$  variabile, ottimizzato dal codice al valore di 201, il momento 0 è di due ordini di grandezza superiore rispetto al caso di  $B$  fisso (301) dovuto alla differente velocità di nucleazione.

## 5.5 Ottimizzazione da dati di letteratura

Prima dell'attività sperimentale sulle dimensioni delle particelle, si è svolta un'ottimizzazione su dati di letteratura [32] al fine di ottenere più informazioni possibili sul comportamento dei parametri cinetici al variare delle condizioni operative.

L'attività citata si basa sullo studio della precipitazione di idrossido di magnesio, da soluzioni acquose a diverse concentrazioni iniziali. Il numero dei nuclei ( $\bar{N}$ , corrispondente al momento di ordine zero), è stato determinato dalle dimensioni finali ( $l_{fin}$ , corrispondente alla dimensione media in volume  $d_{43}$ ) dei cristalli primari (da micrografia elettronica) secondo l'equazione:

$$\bar{N} = \frac{M_{cryst.} C_0}{\rho_{cryst.} l_{fin}^3} \quad (101)$$

e rappresentato nella figura 41.

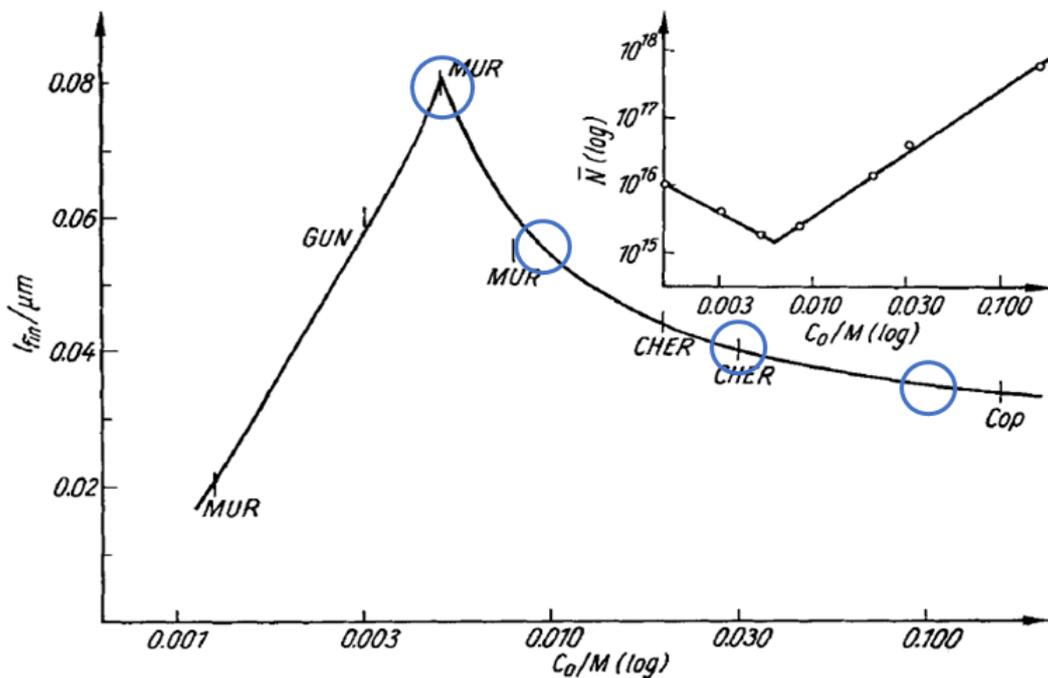


Figura 40: variazione numero nuclei e dimensione finale dei cristalli al variare della concentrazione iniziale di magnesio. In blu vengono cerchiare le condizioni esaminate.

Da questo lavoro si sono rilevate le informazioni sul momento di ordine zero (numero nuclei finali,  $\bar{N}$ ) e sul  $d_{43}$  (dimensione finale dei cristalli,  $l_{fin}$ ) per quattro concentrazioni iniziali:

1.  $l_{fin} = 0.08 \mu m$  ed  $m_0 = 2 \times 10^{18} \# / m_{sosp}^3$

2.  $L_{fin} = 0.053 \mu m$  ed  $m_0 = 5 \times 10^{18} \# / m_{sosp}^3$
3.  $L_{fin} = 0.04 \mu m$  ed  $m_0 = 4 \times 10^{19} \# / m_{sosp}^3$
4.  $L_{fin} = 0.035 \mu m$  ed  $m_0 = 3 \times 10^{20} \# / m_{sosp}^3$

ottenendo dall'ottimizzazione i seguenti (Tabella 14) risultati per i parametri di nucleazione ( $B$  ed  $Log_{10}A$ , eq. (8)), crescita ( $Log_{10}K_g$  e  $g$ , eq. (23)) ed aggregazione ( $C_{adj}$  e  $A_p$ , eq.36 ed eq. 41).

$Mg^{2+} (M)$	$Log_{10}K_g (\frac{m}{s})$	$g$	$Log_{10}A (\# / m^3 s)$	$B$	$C_{adj}$	$A_p (\frac{N}{m^2})$
<b>0,006</b>	-12,96	1,22	19,24	301	0,77	5,40
<b>0,01</b>	-14,71	1,03	17,73	296,40	0,21	5,86
<b>0,03</b>	-17,77	1,24	18,35	302,25	0,63	3,78
<b>0,1</b>	-18,83	1,14	19,07	304,6	0,47	6,38

*Tabella 16: parametri cinetici prodotti dall'ottimizzazione nelle quattro condizioni di concentrazione iniziale.*

Dalla tabella 16 si può notare come il valore di  $g$  è compreso tra 1 e 2 coerentemente ai dati di letteratura [24] e che il valore di  $Log_{10}K_g$  diminuisce, all'aumentare della concentrazione, per compensare l'incremento della velocità di crescita iniziale dovuta alla maggiore sovraturazione; il parametro di nucleazione  $B$  rimane pressoché costante al valore iniziale impostato nell'ottimizzatore (301). I parametri dell'aggregazione ( $C_{adj}$  e  $A_p$ ) oscillano nel loro range esistenza, ovvero tra 0 ed 1 per  $C_{adj}$  e tra 3,5 e 7  $N/m^2$  per  $A_p$ .

## 5.6 Ottimizzazione sperimentale della dimensione delle particelle

Date le dimensioni medie prodotte dall'attività sperimentale, presenti in tabella 17, si è ritenuto opportuno introdurre nell'ottimizzatore i parametri di aggregazione ( $C_{adj}$  e  $A_{ap}$ , eq.41 ed eq.42).

$d_{10} (m)$	$d_{32} (m)$	$d_{43} (m)$
$1,201 \times 10^{-6}$	$2,837 \times 10^{-6}$	$4,552 \times 10^{-6}$

*Tabella 17: valori dei diametri medi prodotti dall'attività sperimentale per il caso a 0,01M di  $MgCl_2$ .*

L'ottimizzazione per il caso a 0.01M di  $MgCl_2$ , con i valori di  $d_{10}$ ,  $d_{32}$  e  $d_{43}$  sperimentali, ha prodotto i risultati riportati in tabella 18:

$Log_{10}K_g(\frac{m}{s})$	$g$	$Log_{10}A(\frac{\#}{m^3s})$	$B$	$C_{adj}$	$A_p(\frac{N}{m^2})$
-12,49	1,67	19,2	301	0,98	7,44

Tabella 18: risultati codice di ottimizzazione per il caso a 0,01M di  $MgCl_2$ .

Con questi parametri ottimizzati si sono ottenute delle velocità iniziali di crescita e nucleazione rispettivamente pari a  $5,97 \times 10^{-5}m/s$  e  $1,56 \times 10^{18} \#/m^3s$ . Con  $B$  ottimizzato a 301, il valore di  $\gamma_s$  è pari a  $90 mJ/m^2$ .

Questi parametri sono stati utilizzati nel modello 1D per verificare l'effettivo il raggiungimento delle tre dimensioni. In figura 42 vengono mostrati i risultati ad un tempo finale di 30 secondi:

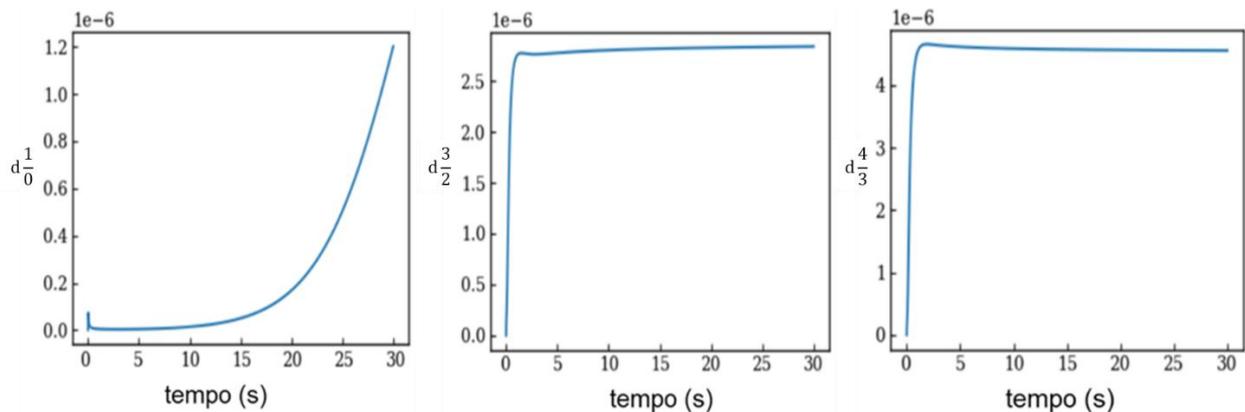


Figura 41: andamento del  $d_{10}$ ,  $d_{32}$  e  $d_{43}$  ottimizzati nel tempo per il caso a 0,01M di  $MgCl_2$ .

Si può notare come le dimensioni finali sperimentali (tabella 17) impostate nell'ottimizzatore vengono effettivamente raggiunte dopo pochi secondi; diversamente il  $d_{10}$  presenta un andamento crescente a causa dell'aggregazione che continua ad agire principalmente sulle particelle più piccole contribuendo alla diminuzione del momento di ordine zero e al conseguente aumento del  $d_{10}$ .

Dopo avere ottenuto i risultati dal modello 1D con i parametri ottimizzati, si è proceduto all'utilizzo del modulo di ricostruzione della distribuzione granulometrica che confronta, per ogni singolo intervallo di  $Bindiam$ , la distribuzione volumetrica sperimentale (figura 43) con la distribuzione volumetrica ottenuta utilizzando i valori dei sei momenti (da  $m_0$  a  $m_5$ ) prodotti dal modello 1D. L'utilizzo dei momenti avviene nel calcolo della media e della deviazione standard considerando una distribuzione log-normale.

Nella figura 43 si mostra il confronto tra le due distribuzioni:

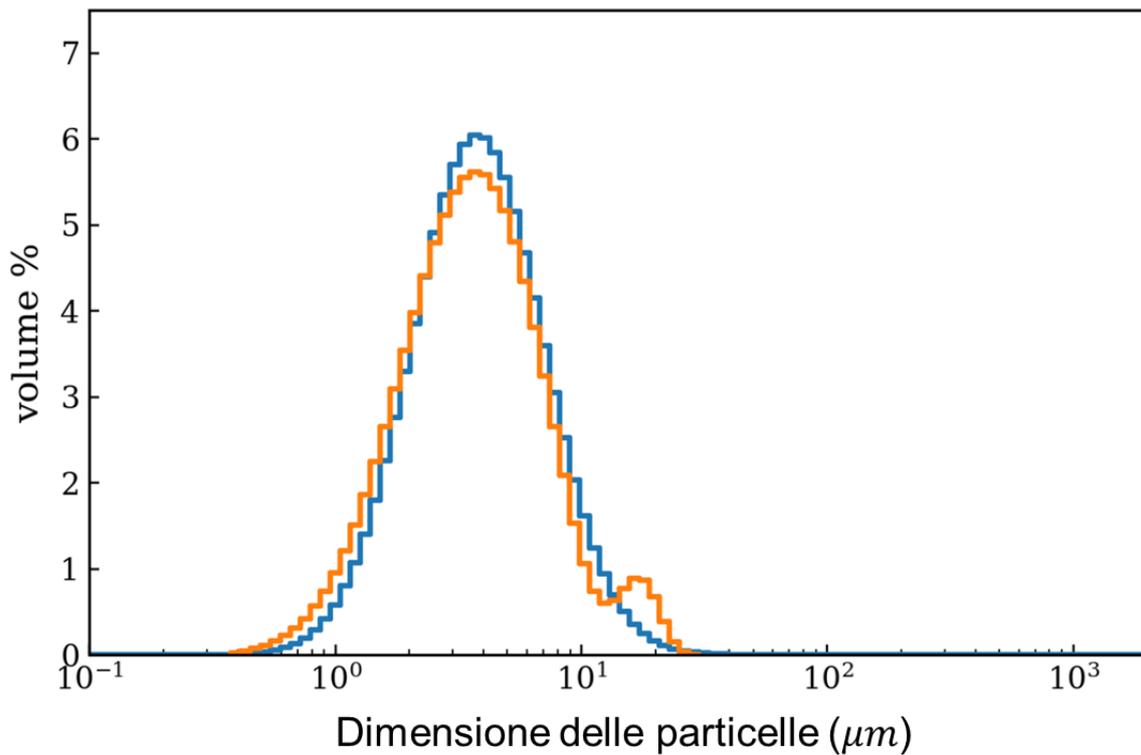


Figura 42: Confronto distribuzioni volumetriche a 0.01M di  $MgCl_2$ . In giallo è rappresentata la distribuzione sperimentale mentre in blu quella del modello 1D.

Le distribuzioni sono praticamente sovrapponibili a meno della parte finale della curva sperimentale che presenta una seconda moda, non rilevabile dal modello.

È stata svolta una seconda ottimizzazione con i dati sperimentali del caso più concentrato a 0,1M (tabella 19) di  $MgCl_2$  producendo i risultati presenti in tabella 20:

$d_{10}$ (m)	$d_{32}$ (m)	$d_{43}$ (m)
$1,648 \times 10^{-6}$	$3,632 \times 10^{-6}$	$5,799 \times 10^{-6}$

Tabella 19: valori dei diametri medi prodotti dall'attività sperimentale per il caso a 0,1M di  $MgCl_2$ .

$\text{Log}_{10} K_g \left(\frac{m}{s}\right)$	<b>g</b>	$\text{Log}_{10} A \left(\frac{\#}{m^3 s}\right)$	<b>B</b>	$C_{adj}$	$A_p \left(\frac{N}{m^2}\right)$
-13,48	1,76	20,2	301	0,34	6,23

Tabella 20: risultati codice di ottimizzazione per il caso a 0,1M di  $MgCl_2$

Con questi parametri ottimizzati si sono ottenute delle velocità di crescita e nucleazione iniziali rispettivamente pari a  $3,25 \text{ m/s}$  e  $7,03 \times 10^{19} \# / m^3 s$ . Con  $B$  ottimizzato a 301, il valore di  $\gamma_s$  è pari a  $90 \text{ mJ/m}^2$ .

Questi parametri sono stati utilizzati nel modello 1D per verificare l'effettivo il raggiungimento delle tre dimensioni. In figura 44 vengono mostrati i risultati ad un tempo finale di 30 secondi:

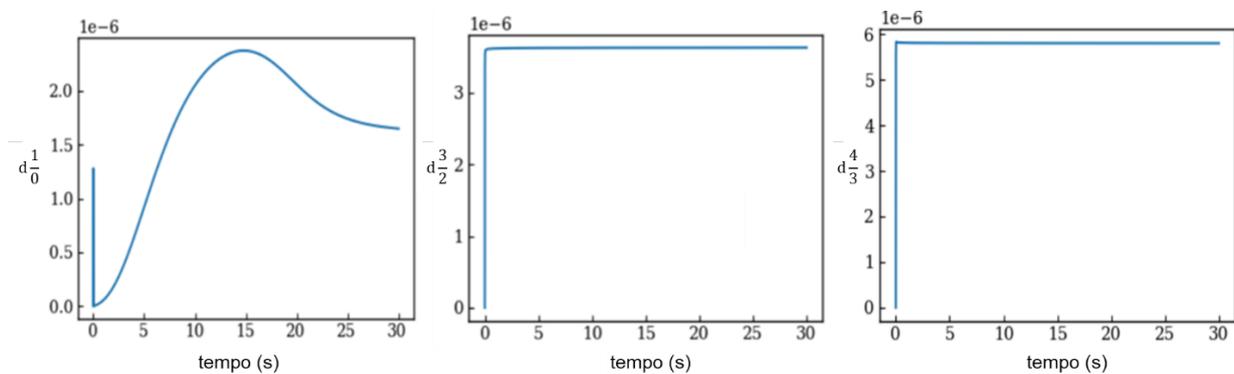


Figura 43: andamento del  $d_{10}$ ,  $d_{32}$  e  $d_{43}$  ottimizzati nel tempo per il caso a 0,1M di  $MgCl_2$ .

Si può notare come le dimensioni finali sperimentali impostate nell'ottimizzatore vengono effettivamente raggiunte. Inoltre, come era da attendersi, a concentrazioni iniziali maggiori rispetto al caso precedente, la precipitazione è molto più rapida.

Successivamente, anche per questo caso si è confrontata la distribuzione volumetrica, per ogni intervallo di  $Bindiam$ , ricavata dai dati sperimentali, con la distribuzione prodotta dal modello 1D con i parametri ottimizzati come mostrato nella figura 45.

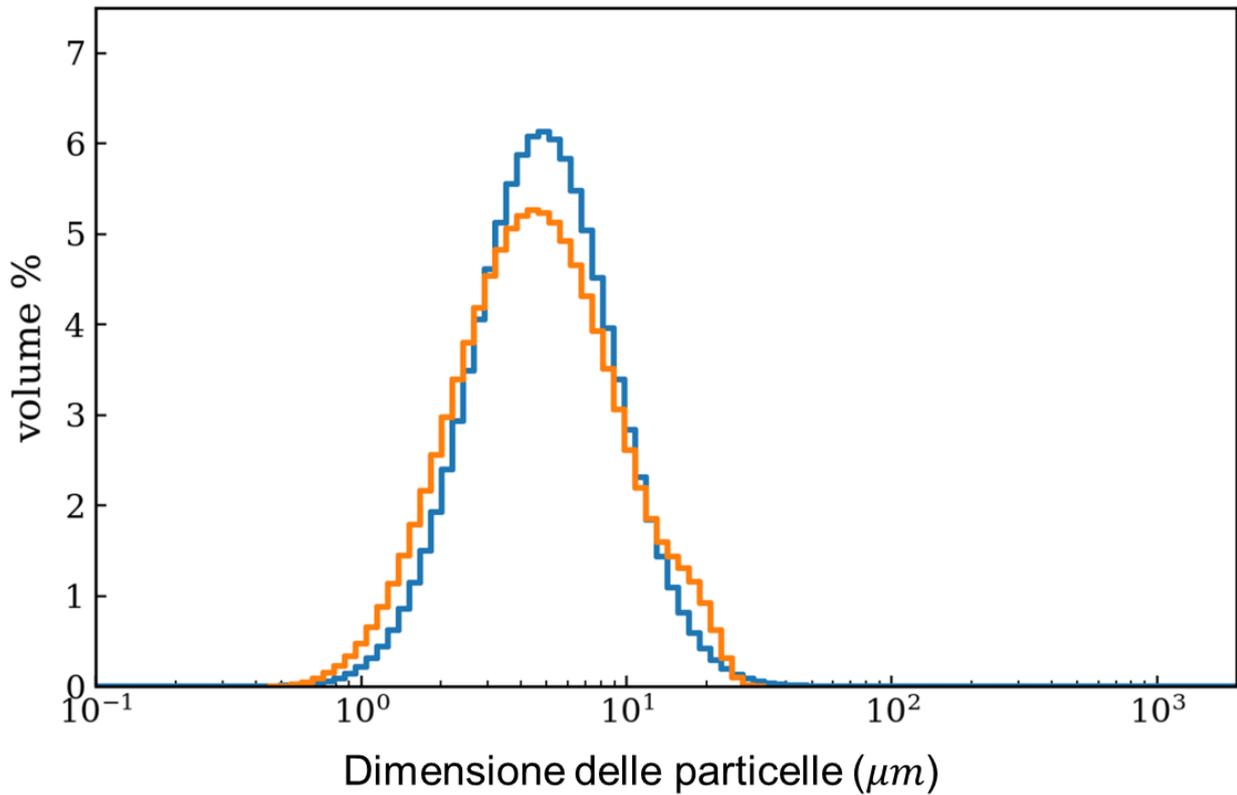


Figura 44: Confronto distribuzioni volumetriche a 0.1M di  $MgCl_2$ . In giallo è rappresentata la distribuzione sperimentale mentre in blu quella del modello 1D.

Anche in questo caso le due curve, sperimentale ed ottimizzata, risultano sovrapponibili.

Nelle tabelle 21 e 22 e nella figura (46) successiva vengono mostrati i confronti tra i due casi esaminati:

$[Mg^{2+}] = 0,01 \text{ M}$			$[Mg^{2+}] = 0,1 \text{ M}$		
$d_{10} \text{ (m)}$	$d_{32} \text{ (m)}$	$d_{43} \text{ (m)}$	$d_{10} \text{ (m)}$	$d_{32} \text{ (m)}$	$d_{43} \text{ (m)}$
$1,201 \times 10^{-6}$	$2,837 \times 10^{-6}$	$4,552 \times 10^{-6}$	$1,648 \times 10^{-6}$	$3,632 \times 10^{-6}$	$5,799 \times 10^{-6}$

Tabella 21: confronto diametri medi prodotti dall'ottimizzazione per i casi a 0,01M di  $MgCl_2$  e a 0,1M di  $MgCl_2$ .

[Mg <sup>2+</sup> ] = 0,01 M						[Mg <sup>2+</sup> ] = 0,1 M					
Log <sub>10</sub> K <sub>g</sub> (m/s)	g	Log <sub>10</sub> A (#/m <sup>3</sup> s)	B	C <sub>adj</sub>	A <sub>p</sub> (N/m <sup>2</sup> )	Log <sub>10</sub> K <sub>g</sub> (m/s)	g	Log <sub>10</sub> A (#/m <sup>3</sup> s)	B	C <sub>adj</sub>	A <sub>p</sub> (N/m <sup>2</sup> )
-12,49	1,6	19,2	30	0,9	7,44	-13,4	1,7	20,23	30	0,3	6,23
	7		1	8			6		1	4	

Tabella 22: confronto parametrici cinetici prodotti dall'ottimizzazione per i casi a 0,01M di MgCl<sub>2</sub> e a 0,1M di MgCl<sub>2</sub>.

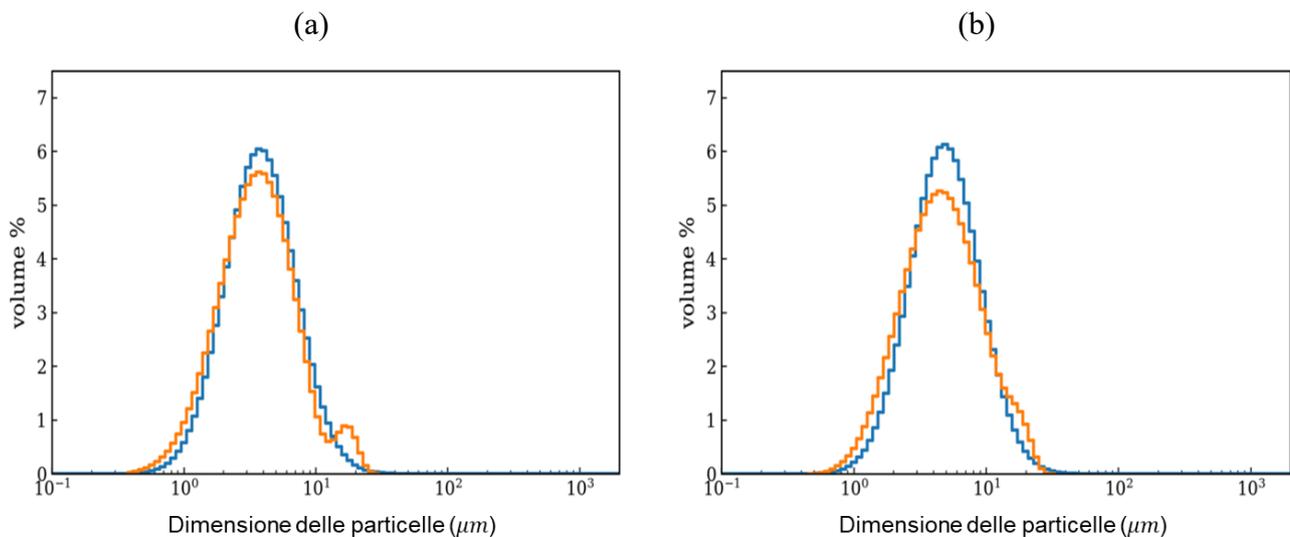


Figura 45: confronto distribuzioni volumetriche a diversa concentrazione: (a) caso 0,01M di MgCl<sub>2</sub>; (b) caso 0,1M di MgCl<sub>2</sub>. In giallo è rappresentata la distribuzione sperimentale mentre in blu quella del modello 1D.

Dall'analisi comparativa dei risultati si può osservare che:

- Le minori dimensioni finali degli aggregati del caso più concentrato sono coerenti con una nucleazione più elevata che genera più particelle a discapito della crescita delle stesse;
- La velocità di aggregazione iniziale, notevolmente diversa per i due casi, (3,25 m/s per il caso più concentrato e  $5,97 \times 10^{-5}$  m/s) viene giustificata dalla sovraturazione iniziale che differisce di 3 ordini di grandezza;
- I parametri cinetici ottimizzati per le due diverse concentrazioni sono compresi in range di esistenza coerenti con lavori precedenti in cui si è osservato che:
  - g deve essere compreso tra 1 e 2 [24];
  - B dipende dal valore del fattore di forma  $\beta$  utilizzato ( $\frac{16}{3}\pi$  per particelle sferiche e circa 56 per particelle piatte [33]) e di conseguenza dal valore di  $\gamma_s$  (Eq. (9));
  - C<sub>adj</sub> è un numero minore di 1 e A<sub>p</sub> è un numero compreso tra 3 e 7,5 N/m<sup>2</sup>;

- Le differenze nei massimi delle curve sono dovute alle code delle curve sperimentali che in entrambi i casi presentano delle seconde mode non rilevabili dal modello.

Infine, per ottenere un unico set di parametri si è svolta un'ottimizzazione globale su entrambi i dati sperimentali a disposizione (tabella 21).

Nella tabella 23 viene mostrato il set di parametri cinetici ottenuto dall'ottimizzazione globale.

$\text{Log}_{10}K_g \left(\frac{m}{s}\right)$	$g$	$\text{Log}_{10}A \left(\#/m^3s\right)$	$B$	$C_{adj}$	$A_p \left(\frac{N}{m^2}\right)$
-13,4	1,77	19,5	301	0,3	5,56

Tabella 23: parametri cinetici da ottimizzazione globale

I parametri  $\text{Log}_{10}A$  e  $B$  sono stati ottimizzati a valori molto vicini a quelli della letteratura di riferimento [27] ovvero  $19 \#/m^3s$  e  $301$ .

In figura 46 vengono mostrate le dimensioni medie con i parametri cinetici ottimizzati della tabella 23.

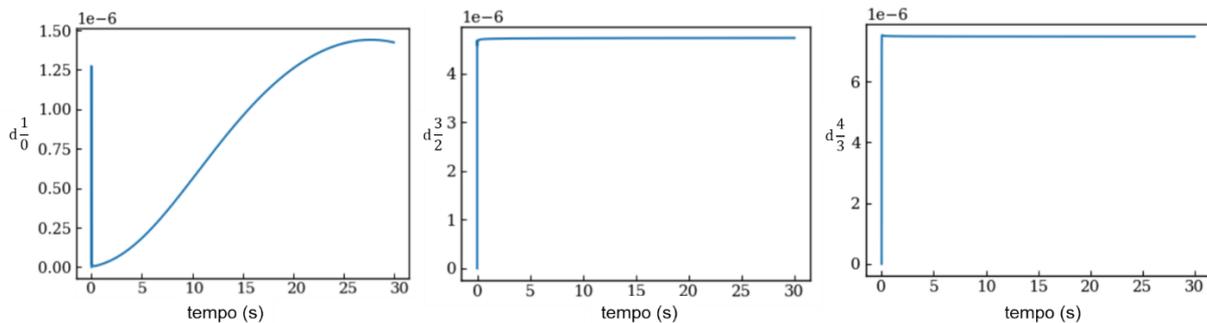


Figura 46: andamento del  $d_{10}$ ,  $d_{32}$  e  $d_{43}$  ottimizzati nel tempo con i parametri ottimizzati globalmente.

Dalla figura 46 si può notare come le dimensioni medie calcolate si discostano da quelle sperimentali in quanto risultano leggermente maggiori rispetto alle previsioni presumibilmente dovuto ad uno squilibrio tra crescita e nucleazione nei due casi esaminati.

## 6. Conclusioni

Le attività della presente tesi si sono basate sullo studio modellistico della precipitazione dell'idrossido di magnesio strettamente legato al lavoro svolto in sinergia con lo studio sperimentale. L'idrossido di magnesio ha una costante di solubilità molto bassa ( $K_{ps} = 5,61 \times 10^{-12}$ ) che rende il processo molto veloce ed influenzato dal mixing, quindi per tale ragione è stato sviluppato un dispositivo di mixing rapido e controllato: il T mixer.

Il processo sperimentale ha previsto la rapida miscelazione dei reagenti all'interno del T mixer e tramite l'utilizzo di un indicatore di pH, aggiunto alle soluzioni di partenza, è stato possibile visualizzare all'interno del canale di miscelazione la variazione del pH. Attraverso l'utilizzo di una macchina fotografica ad alti fps (*frame per second*), è stato possibile catturare i vari istanti del processo per poi procedere all'elaborazione delle fotografie mediante uno script realizzato con *Matlab*®.

Su questa base, è stato sviluppato un modello di cristallizzazione completo che incorpora i bilanci di popolazione risolti con il QMOM (metodo di quadratura dei momenti).

Il modello di cristallizzazione è stato sviluppato con un codice Python (modello 1D) considerando una semplice geometria monodimensionale. A tale riguardo, sono state fatte ipotesi semplificative sui fenomeni di miscelazione e trasporto, in modo da consentire di risolvere le equazioni cinetiche in un ambiente di precipitazione simulato.

I risultati delle simulazioni sono stati confrontati con i dati sperimentali di laboratorio, raccolti dal reattore, e con i dati di letteratura al fine di convalidare le previsioni del modello, con l'obiettivo finale di derivare le cinetiche di nucleazione, crescita ed aggregazione per sviluppare, in una fase successiva del progetto, un ulteriore modello da utilizzare per la progettazione di un prototipo di reattore per cristalli di magnesio a granulometria controllata.

Come ipotesi semplificativa iniziale del processo, non sono stati tenuti in considerazione i parametri di aggregazione ( $C_{adj}$ ,  $A_p$ ) in sintonia con quanto previsto dall'attività sperimentale sull'andamento del pH all'interno del canale di miscelazione.

Il set più attendibile di parametri cinetici ottimizzati per ottenere l'andamento di pH desiderato sono mostrati in tabella 24:

$\text{Log}_{10} K_g \left(\frac{m}{s}\right)$	$g$	$\text{Log}_{10} A \left(\frac{\#}{m^3 s}\right)$	$B$
-10,37	1,2	23,10	301

Tabella 24: parametri ottimizzati per il profilo di pH.

È stato scelto il set con  $B$  fisso a 301 coerentemente al dato di letteratura di riferimento [27].

Successivamente, per l'ottimizzazione del profilo di letteratura [32], sono stati introdotti i parametri di aggregazione ( $C_{adj}$ ,  $A_p$ ) date le dimensioni dei precipitati alle varie condizioni di concentrazione iniziale di  $MgCl_2$ . Si fa osservare comunque che su questi dati di letteratura non si hanno informazioni dettagliate sulle modalità di osservazione ed acquisizione.

Al termine delle attività di ottimizzazione con i dati di letteratura, è stato proposto (tabella 25) un unico set ottimizzato di parametri cinetici come media dei valori ottenuti.

$\text{Log}_{10} K_g \left(\frac{m}{s}\right)$	$g$	$\text{Log}_{10} A \left(\# / m^3 s\right)$	$B$	$C_{adj}$	$A_p \left(\frac{N}{m^2}\right)$
-16,10	1,16	18,60	301,10	0,52	5,36

Tabella 25: parametri medi del profilo di letteratura.

È interessante osservare che il parametro cinetico  $B$  della nucleazione, ottenuto dal modello di ottimizzazione, è risultato pari a quanto indicato nell'articolo di riferimento [27]. Il parametro cinetico  $\text{Log}_{10} A$  è stato ottimizzato ad un valore vicino a quello inizialmente scelto nelle prove per il modello 1D (tabella 9). I parametri dell'aggregazione ( $C_{adj}$ ,  $A_p$ ) sono stati ottimizzati a valori intermedi del loro campo di ricerca, ovvero rispettivamente tra 0 ed 1 per  $C_{adj}$  e tra 3 e  $7,5 N/m^2$  per  $A_p$ .

I bassi valori dei parametri di crescita ( $\text{Log}_{10} K_g$  e  $g$ ) sono dovuti alle dimensioni delle particelle finali che sebbene siano abbastanza grandi da giustificare l'inserimento dell'aggregazione ma non da giustificare una cinetica di crescita elevata.

Nell'ultima fase dell'attività modellistica, è stata svolta un'ottimizzazione globale con i due set di dati (tabella 21) forniti dall'attività sperimentale. Questa ottimizzazione globale ha prodotto un unico set di parametri cinetici tali da poter essere adatti per entrambe le condizioni.

In tabella 26 vengono mostrati i parametri cinetici dall'ottimizzazione globale dei dati sperimentali.

$\text{Log}_{10}K_g \left(\frac{m}{s}\right)$	$g$	$\text{Log}_{10}A \left(\#/m^3s\right)$	$B$	$C_{adj}$	$A_p \left(\frac{N}{m^2}\right)$
-13,4	1,77	19,5	301	0,3	5,56

Tabella 26: parametri cinetici da ottimizzazione globale.

Il set di parametri cinetici ottimizzati riportati in tabella 26, risulta essere quello più attendibile (tra i set proposti nelle tabelle 24 e 25) in quanto proveniente da misurazioni di laboratorio con apparecchiature e strumenti di analisi noti e verificati.

I parametri  $\text{Log}_{10}A$  e  $B$  sono stati ottimizzati dal codice a valori molto vicini a quelli della letteratura di riferimento [27] (come nel caso precedente) confermandone, dunque, la loro validità.

Analogamente al caso precedente i parametri dell'aggregazione ( $C_{adj}$ ,  $A_p$ ) sono stati ottimizzati a valori intermedi del loro campo di ricerca, ovvero rispettivamente tra 0 ed 1 per  $C_{adj}$  e tra 3 e 7,5  $N/m^2$  per  $A_p$ .

I parametri su cui c'è più incertezza, soprattutto se si vanno a confrontare con gli altri set di parametri proposti, sono quelli della crescita ( $\text{Log}_{10}K_g$  e  $g$ ); questi tendono a variare molto in base alla concentrazione iniziale e dunque alla sovrasaturazione; ciò che si nota è il fatto che i due parametri tendono ad aumentare o diminuire coerentemente ipotizzando che possano esistere diverse coppie di tali parametri che diano i medesimi risultati.

In conclusione, il set di parametri proposto in tabella 26 può essere considerato un valido candidato per la successiva fase di progetto che consiste nello sviluppo di un ulteriore modello da utilizzare per la progettazione di un prototipo di reattore per cristalli di magnesio a granulometria controllata.

# Appendici

## *Trasformazione del bilancio di popolazione*

In un sistema in cui: la velocità di crescita è indipendente dalla dimensione, non si verificano cambiamenti nel volume del cristallizzatore e non si verifica aggregazione o rottura, l'equazione di equilibrio della popolazione, Eq. (15), può essere scritta:

$$\frac{\partial n(L)}{\partial t} + G \frac{\partial n(L)}{\partial L} = 0 \quad (20)$$

Se la velocità di crescita viene mantenuta costante:

$$G = G_0 \quad (21)$$

Moltiplicando l' Eq. (20) per  $L^j$  ed integrando da 0 a infinito:

$$\int_0^{\infty} L^j \left[ \frac{\partial n(L)}{\partial t} + G \frac{\partial n(L)}{\partial L} \right] dL = 0 \quad (22)$$

Va notato che gli estremi di integrazione rappresentano nella distribuzione, la dimensione del cristallo più piccolo (0) e la dimensione del cristallo più grande ( $\infty$ ).

Invertendo l'ordine di integrazione, differenziando per il primo termine dell'equazione di equilibrio ed usando l'espressione del momento i-esimo (Eq. 9), l'Eq.22 diventa:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \int_0^{\infty} n(L) L^j dL \right) = \frac{\partial m_j}{\partial t} \quad (23)$$

Dove il secondo termine:

$$\frac{\partial m_j}{\partial t} = - \int_0^{\infty} G_0 \frac{\partial n(L)}{\partial L} L^j dL \quad (24)$$

Il secondo membro dell'Eq. (24) può essere integrato per parti. Ricordando come questo può essere fatto, l'Eq. 25 mostra la risoluzione dell'integrazione per parti:

$$\int_a^b f(L)g'(L)dL = f(b)g(b) - f(a)g(b) - \int_a^b f'(L)g(L)dL \quad (25)$$

Considerando l'Eq. (25), le funzioni  $f(L)$  ed  $g(L)$  sono:

$$f(L) = L^j \quad (26)$$

$$g'(L) = \frac{\partial n(L)}{\partial L} \quad (27)$$

$$g(L) = \int \frac{\partial n(L)}{\partial L} dL = n(L) \quad (28)$$

Dunque il risultato dell'integrazione del secondo membro dell' Eq. 24 è:

$$\infty^j G_0 n(\infty) - 0^j * G_0 n(0) - \int_0^{\infty} jL^{j-1} G_0 n(L) dL \quad (29)$$

$$-0^j J - j m_{j-1} G_0 \quad (30)$$

In cui  $n(\infty)$  è uguale a 0, e  $G_0 n(0)$  può essere considerato come la velocità di nucleazione  $J$ , poiché descrive la nascita della particella al primo istante.

Il termine  $G_0 n(0)$  è ottenuto da un'equazione di bilancio di massa riguardante la popolazione dei nuclei.

Per lunghezze del cristallo comprese tra 0 e  $0 + dL$  e nell'intervallo di tempo compreso tra 0 e  $0 + dt$  si può scrivere:

$$JVdt = n(0)G_0Vdt \quad (31)$$

Il primo termine rappresenta la nucleazione, quindi il numero di nuclei formati nell'intervallo di tempo  $dt$  a causa di una velocità di nucleazione pari a  $J$ .

Il secondo membro indica la crescita dei nuclei e rappresenta il numero di nuclei che lasciano l'intervallo (di lunghezza  $0$  e  $0 + dL$ ) a causa di una velocità di crescita pari a  $G_0$ .

# Bibliografia

- [1] Economia circolare: definizione, importanza e vantaggi | Attualità | Parlamento europeo (europa.eu).
- [2] Mining Critical Metals and Elements from Seawater: Opportunities and Challenges Mamadou S. Diallo, Madhusudhana Rao Kotte, and Manki Cho.
- [3] V.G. Alfio, Analisi del funzionamento di reattori per il recupero di magnesio da salamoie di salina, (2016) 1–136.
- [4] A. Cipollina, A. Misseri, G.D.A. Staiti, A. Galia, G. Micale, O. Scialdone, Integrated production of fresh water, sea salt and magnesium from sea water, *Desalin. Water Treat.* 49 (2012) 390–403.
- [5] Maurizio Bevacqua, *Closing the Loop : Study of Integrated Cycles With Natural and Artificial Solutions for the Production of Energy , Minerals and Fresh Water*, (2017).
- [6] M.H. Gong, M. Johns, E. Fridjonsson, P. Heckley, Magnesium Recovery from Desalination Brine, (2018) 49–54.
- [7] X. Song, S. Sun, D. Zhang, J. Wang, J. Yu, Synthesis and characterization of magnesium hydroxide by batch reaction crystallization, *Front. Chem. Sci. Eng.* 5 (2011) 416–421.
- [8] *EcoMagnesio - Progetto Nanocoat*.
- [9] Zou G L, Liu R, Chen W X, Xu Z D. Preparation and characterization of lamellar-like Mg(OH)<sub>2</sub> nanostructures via natural oxidation of Mg metal in formamide/water mixture. *Materials Research Bulletin*, 2007, 42(6): 1153–1158.
- [10] Hsu J P, Nacu A. Preparation of submicron-sized Mg(OH)<sub>2</sub> particles through precipitation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 262(1–3): 220–231.
- [11] Preparation and crystallization kinetics of micron-sized Mg(OH)<sub>2</sub> in a mixed suspension mixed product removal crystallizer, Xingfu SONG, Kefeng TONG, Shuying SUN, Ze SUN, Jianguo YU.
- [12] Alamdari A, Rahimpour M R, Esfandiari N, Nourafkan E. “ Kinetics of magnesium hydroxide precipitation from sea bittern.” *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2008, 47(2): 215–221.
- [13] Chianese, Angelo, and Herman J. Kramer, eds. “*Industrial crystallization process monitoring and control*.” John Wiley & Sons, 2012.
- [14] Randolph, Alan. “*Theory of particulate processes: analysis and techniques of continuous crystallization*.” Elsevier, 2012.
- [15] Marchisio, Daniele L., et al. “Quadrature method of moments for population-balance equations.” *AIChE Journal* 49.5 (2003): 1266-1276.

- [16] Omar, Hecham M., and Sohrab Rohani. "Crystal population balance formulation and solution methods: a review." *Crystal Growth & Design* 17.7 (2017): 4028-4041.
- [17] Morris, Gary, et al. "Estimation of nucleation and growth kinetics of benzoic acid by population balance modeling of a continuous cooling mixed suspension, mixed product removal crystallizer." *Organic Process Research & Development* 19.12 (2015): 1891-1902.
- [18] Zauner, Rudolf, and Alan G. Jones. "On the influence of mixing on crystal precipitation processes—application of the segregated feed model." *Chemical Engineering Science* 57.5 (2002): 821-831.
- [19] Falola, Akinola, Antonia Borissova, and Xue Zhong Wang. "Extended method of moment for general population balance models including size dependent growth rate, aggregation and breakage kernels." *Computers & chemical engineering* 56 (2013): 1-11.
- [20] Chapter 13, Section 4 (prenhall.com).
- [21] Marchisio, Daniele L., and Rodney O. Fox. "Solution of population balance equations using the direct quadrature method of moments." *Journal of Aerosol Science* 36.1 (2005): 43-73.
- [22] Attarakih, Menwer M., Christian Drumm, and Hans-Jörg Bart. "Solution of the population balance equation using the sectional quadrature method of moments (SQMOM)." *Chemical Engineering Science* 64.4 (2009): 742-752.
- [23] Yuan, C., Frédérique Laurent, and R. O. Fox. "An extended quadrature method of moments for population balance equations." *Journal of Aerosol Science* 51 (2012): 1-23.
- [24] Myerson, Allan. "*Handbook of industrial crystallization*." Butterworth-Heinemann, 2002.
- [25] J.F. Richardson, J.H. Harker, J.R. Backhurst, Crystallisation, Chem. Eng. (2002) 827–900.
- [26] C. hao Xu, D. jun Liu, W. Chen, Effects of operating variables and additive on the induction period of MgSO<sub>4</sub>-NaOH system, J. Cryst. Growth. 310 (2008) 4138–4142.
- [27] Yuan, Qihua, et al. "Study of the synthesis and crystallization kinetics of magnesium hydroxide." *Materials Chemistry and Physics* 162 (2015): 734-742.
- [28] Lewis, Alison, et al. "*Industrial crystallization: Fundamentals and applications*." Cambridge University Press, 2015.
- [29] Gardner, Kevin H., and Thomas L. Theis. "A unified kinetic model for particle aggregation." *Journal of colloid and interface science* 180.1 (1996): 162-173.
- [30] Elimelech, Menachem, John Gregory, and Xiadong Jia. *Particle deposition and aggregation: measurement, modelling and simulation*. Butterworth-Heinemann, 2013.
- [31] Bałdyga, Jerzy, M. Jasińska, and Wojciech Orciuch. "Barium sulphate agglomeration in a pipe—an experimental study and CFD modeling." *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology* 26.3 (2003): 334-340.

- [32] Packter, A. "The rapid precipitation of magnesium hydroxide from aqueous solutions: analysis of nucleation and crystal growth kinetics, final nucleus numbers and primary crystal sizes." *Crystal Research and Technology* 20.3 (1985): 329-336.
- [33] Bhandarkar, S., R. Brown, and J. Estrin. "Studies in rapid precipitation of hydroxides of calcium and magnesium." *Journal of crystal growth* 97.2 (1989): 406-414.
- [34] Wang, Ting, et al. "Recent progress of continuous crystallization." *Journal of industrial and engineering chemistry* 54 (2017): 14-29.
- [35] Marchisio, Daniele L., R. Dennis Vigil, and Rodney O. Fox. "Quadrature method of moments for aggregation–breakage processes." *Journal of colloid and interface science* 258.2 (2003): 322-334.
- [36] Gimbutu, Jolius, Zoltan K. Nagy, and Chris D. Rielly. "Simultaneous quadrature method of moments for the solution of population balance equations, using a differential algebraic equation framework." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48.16 (2009): 7798-7812.