

POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e
dei Processi Sostenibili



Tesi di Laurea Magistrale

Simulazioni CFD-PBE: influenza dell'idrodinamica in processi di precipitazione

Relatori

Prof. Daniele Marchisio

Doc. est. Antonello Raponi

Doc. est. Andrea Querio

Candidato

Mattia Becchi

Anno Accademico 2022/2023

Sessione di Dicembre 2023

Indice

Elenco delle tabelle	VII
Elenco delle figure	IX
Acronimi	XIV
Elenco dei simboli	XV
I Introduzione	1
II Nozioni Teoriche	7
1 Stato dell'arte	9
1.1 Stato dell'arte Mg	9
1.1.1 Processo Pidgeon	9
1.1.2 Processo elettrolitico	10
1.1.3 Principali utilizzi del Mg	12
1.2 Stato dell'arte $\text{Mg}(\text{OH})_2$	13
1.2.1 Processo di cristallizzazione reattiva	13
1.2.2 Processo idrotermale	14
1.2.3 Principali utilizzi di $\text{Mg}(\text{OH})_2$	15
2 Elementi teorici cristallizzazione	17
2.1 Solubilità e sovrassaturazione	18
2.2 Nucleazione	20
2.2.1 Nucleazione primaria omogenea	20
2.2.2 Nucleazione primaria eterogenea	22
2.3 Crescita molecolare	23
2.4 Aggregazione	25
2.4.1 Trasporto e collisione delle particelle	26

2.4.2	Efficienza di aggregazione	27
2.5	Coefficienti di attività	27
2.6	Configurazioni reattoristiche	28
2.6.1	Tipologie di cristallizzatori	30
2.6.2	Criteri di scale-up	32
2.6.3	Effetto della miscelazione in sistemi di precipitazione	33
3	Modellazione del sistema	35
3.1	Equazioni di governo	35
3.2	Sistemi multifase	36
3.2.1	Modelli VOF: interFoam	37
3.3	Modellazione di flussi con sistemi di riferimento rotanti	38
3.3.1	Equazioni per sistemi di riferimento rotanti	38
3.3.2	Modello SRF	39
3.3.3	Modello MRF	40
3.4	Numeri adimensionali	41
3.5	Sistemi premiscelati e non premiscelati	41
3.6	Scale temporali e dimensionali della turbolenza	42
3.7	Scale temporali della reazione e della miscelazione	43
3.7.1	Tempo caratteristico di reazione	44
3.7.2	Tempo di mixing	44
3.7.3	Reazioni lente, reazioni veloci e reazioni istantanee	45
3.8	Dinamica dei sistemi particellari	45
3.8.1	Bilanci di popolazione	46
3.8.2	Equazioni di trasporto dei momenti	48
3.8.3	Metodo di quadratura dei momenti	48
4	Modelli della turbolenza: approccio RANS	53
4.1	Chiusura del termine di viscosità turbolenta: modello k- ϵ standard	56
4.2	Chiusura del termine di flusso scalare turbolento	57
4.3	Chiusura del termine reattivo	57
4.3.1	β - PDF	59
4.3.2	Reazione istantanea irreversibile	60
III	Metodologia e risultati	63
5	Sistemi investigati	65
5.1	Setup sperimentale	65
5.2	Caratterizzazione del sistema	67
5.2.1	Numero di Reynolds	68
5.2.2	Numero di Stokes	68

5.2.3	Numero di Damköhler	70
5.2.4	Numero di potenza e potenza richiesta	70
5.2.5	Velocità di punta della turbina	70
5.2.6	Tempo di permanenza	71
5.2.7	Particle-load	71
6	Dettagli computazionali	73
6.1	Modellazione CFD	73
6.1.1	Pre-processing e generazione della mesh	73
6.1.2	Risoluzione e impostazioni di calcolo	78
6.1.3	Definizione proprietà fisico-chimiche	82
6.1.4	Post-processing	84
6.2	Guida alle simulazioni svolte	86
6.3	Sistema batch multifasico- interFoam	88
6.3.1	Calcoli preliminari	88
6.3.2	Impostazioni rilevanti	90
6.3.3	Griglia di calcolo	92
6.3.4	Risultati	93
6.4	Campo di moto sistema batch	96
6.4.1	Simulazione CFD batch monofasica monocomponente coperchio piano	96
6.4.2	Confronto simulazione bifasica e simulazione monofasica coperchio piano	100
6.4.3	Simulazioni CFD batch monofasiche monocomponente geometria reale	102
6.4.4	Confronto simulazione bifasica e simulazione monofasica con interfaccia fittata	105
6.5	Campo di moto sistema single-feed	107
6.5.1	Simulazioni CFD CSTR single-inlet single-outlet monofasiche monocomponenti	107
6.5.2	Confronto simulazione monofasica batch e simulazione monofasica CSTR con interfaccia fittata	109
6.5.3	Simulazione CFD CSTR monofasica monocomponente interfaccia piana	111
6.6	Campo di moto sistema double-feed	113
6.7	Miscelazione	114
6.7.1	Simulazioni monofasiche bicomponenti	114
6.7.2	Indagine setup 1	115
6.7.3	Indagine setup 2	116
6.7.4	Indagine setup 3	123
6.8	Precipitazione	124

6.8.1	Modello 1D: setup 1	125
6.8.2	Modello 1D: setup 1.f1	132
6.8.3	Modello 1D: setup 2	135
6.8.4	Modello 1D: setup 2.f1	139
6.8.5	Modello 1D: setup 3, 3.f1 e 3.f2	140
6.8.6	Confronto con i dati sperimentali	142
IV	Conclusioni	145
7	Conclusione	147
	Bibliografia	149

Elenco delle tabelle

1.1	Proprietà fisiche Mg.	12
1.2	Proprietà fisiche Mg(OH) ₂	15
3.1	Scale della turbolenza.	43
4.1	Parametri tipici per il modello k- ε standard.	57
5.1	Dimensioni del reattore.	66
5.2	Proprietà dei cristalli.	72
6.1	Risultati bilancio a volume iniziale.	90
6.2	Risultati bilancio a volume finale.	90
6.3	Condizioni al contorno U.	91
6.4	Condizioni al contorno p.	91
6.5	Condizioni al contorno frazioni volumiche acqua e aria.	91
6.6	Condizioni al contorno k , ε e ν^t	92
6.7	Dettagli griglia di calcolo.	93
6.8	Condizioni al contorno U.	96
6.9	Condizioni al contorno p.	97
6.10	Condizioni al contorno k , ε e ν^t	97
6.11	Dettagli <i>grid</i> –convergence.	97
6.12	Dettagli griglia 200000 celle.	97
6.13	Condizioni al contorno U.	102
6.14	Condizioni al contorno p.	102
6.15	Condizioni al contorno k e ε	103
6.16	Dettagli griglia nuova geometria.	104
6.17	Condizioni al contorno U.	107
6.18	Condizioni al contorno p.	108
6.19	Condizioni al contorno k e ε	108
6.20	Condizioni al contorno $\overline{\alpha}$	119
6.21	Condizioni al contorno $\overline{\alpha'^2}$	119
6.22	Dettagli griglia raffinata.	122

6.23	Parametri cinetici.	125
6.24	Diametri <i>setup</i> 1, portata 1 mL/min in assenza di aggregazione. . .	129
6.25	Diametri <i>setup</i> 1, portata 1 mL/min in presenza di aggregazione. .	131
6.26	Diametri <i>setup</i> 1.f1, portata 0.5 mL/min in assenza di aggregazione.	134
6.27	Diametri <i>setup</i> 1.f1, portata 0.5 mL/min in presenza di aggregazione.	135
6.28	Diametri <i>setup</i> 2, portata 1 mL/min in assenza di aggregazione. . .	137
6.29	Diametri <i>setup</i> 2, portata 1 mL/min in presenza di aggregazione. .	138
6.30	Diametri <i>setup</i> 2.f1 in assenza di aggregazione.	140
6.31	Diametri <i>setup</i> 2.f1 in presenza di aggregazione.	140
6.32	Diametri <i>setup</i> 3.	141
6.33	Diametri <i>setup</i> 3.f1.	141
6.34	Diametri <i>setup</i> 3.f2.	141

Elenco delle figure

1.1	Schema processo Pidgeon.	10
1.2	Schema processo elettrolitico.	12
2.1	Diagramma solubilità-sovrassaturazione.	18
2.2	Profilo ΔG nucleazione omogenea.	21
2.3	Profilo di concentrazione in prossimità di un cristallo.	24
2.4	Reattore DTB. [21]	30
2.5	Reattore FC nelle sue due configurazioni. [21]	31
2.6	Reattore a letto fluidizzato Oslo. [21]	32
3.1	Sistemi riferimento rotanti e stazionari.	38
4.1	Velocità in un punto in regime turbolento.	53
4.2	Decomposizione di Reynolds.	54
4.3	β - PDF sistema micromiscelato.	59
4.4	β - PDF sistema microsegregato.	60
5.1	Dimensioni caratteristiche del reattore.	66
5.2	Setup reattoristici prove sperimentali.	67
6.1	Struttura ambienti OpenFOAM.	74
6.2	Griglia di background.	75
6.3	File di geometria del reattore a volume iniziale.	75
6.4	<i>SnappyHexMesh</i>	76
6.5	Griglia dopo l'utilizzo di <i>snappyHexMesh</i>	76
6.6	Generazione della zona rotante.	78
6.7	Simulazioni svolte durante il lavoro di tesi.	87
6.8	Sistema semplificato.	89
6.9	Griglia di calcolo sistema bifasico.	92
6.10	Nomenclatura discretizzazione della griglia.	93
6.11	<i>Contour</i> frazione volumica acqua simulazione γ_w	94
6.12	Confronto forma del vortice a diversi valori di tensione superficiale.	94

6.13	Confronto ε a diversi valori di tensione superficiale.	95
6.14	Confronto k a diversi valori di tensione superficiale.	95
6.15	Confronto k/ε a diversi valori di tensione superficiale.	95
6.16	<i>Grid – convergence</i> vista superiore e in sezione.	98
6.17	200000 celle vista superiore e in sezione.	98
6.18	Campo di moto simulazione CFD monofasica a coperchio piano <i>grid – convergence</i>	99
6.19	Campo di moto simulazione CFD monofasica a coperchio piano 200000 celle.	99
6.20	Confronto campo di velocità.	100
6.21	Confronto campo di u_y	100
6.22	Proprietà turbolente nel sistema bifasico.	101
6.23	Proprietà turbolente nel sistema monofasico, griglia 200000 celle. . .	101
6.24	Costruzione del file .stl per l'interfaccia.	103
6.25	Griglia di calcolo per il sistema a interfaccia <i>fittata</i>	104
6.26	Rappresentazione grafica del fitting della forma del vortice.	105
6.27	Confronto campo di velocità.	105
6.28	Confronto campo di u_y	106
6.29	Proprietà turbolente nel sistema bifasico.	106
6.30	Proprietà turbolente nel sistema monofasico, interfaccia <i>fittata</i> . . .	106
6.31	Geometria sistema <i>single – inlet single – outlet</i> a interfaccia <i>fittata</i> .108	
6.32	Confronto campo di velocità.	109
6.33	Confronto campo di u_y	109
6.34	Proprietà turbolente nel sistema monofasico, interfaccia <i>fittata</i> CSTR.110	
6.35	Proprietà turbolente nel sistema monofasico, interfaccia <i>fittata</i> batch.110	
6.36	Confronto campo di velocità.	111
6.37	Confronto campo di u_y	111
6.38	Confronto campo di ε	112
6.39	Confronto campo di k	112
6.40	Confronto campo di $\frac{k}{\varepsilon}$	112
6.41	Confronto campo di velocità.	113
6.42	Confronto campo di u_y	113
6.43	Proprietà turbolente nel sistema monofasico, interfaccia <i>fittata</i> <i>double – feed</i>	114
6.44	Proprietà turbolente nel sistema monofasico, interfaccia <i>fittata</i> batch.114	
6.45	Sistema SFSB <i>setup</i> 1.	115
6.46	Sistema SFSB <i>setup</i> 2.	116
6.47	Sistema CSTR.	117
6.48	Confronto profili bilanci integrali sistema SFSB e CSTR.	118
6.49	Condizioni iniziali $\bar{\alpha}$ e $\overline{\alpha'^2}$ caso 2.f1.	119
6.50	<i>Contour – plot</i> $\bar{\alpha}$ caso 2.f1. dopo 12000 s.	120

6.51	<i>Contour – plot $\overline{\alpha^2}$ caso 2.f1. dopo 12000 s.</i>	120
6.52	Profili temporali $\overline{\alpha}(t)$ e $\overline{\alpha'^2}(t)$ medi volumici.	121
6.53	Profili temporali $\overline{\alpha}(t)$.	122
6.54	Condizioni iniziali $\overline{\alpha}$.	123
6.55	<i>Contour – plot $\overline{\alpha}$ setup 3 dopo 6000 s.</i>	124
6.56	<i>Contour – plot $\overline{\alpha'^2}$ setup 3 dopo 6000 s.</i>	124
6.57	Momenti della distribuzione granulometrica <i>setup 1</i> , portata 1 mL/min.	126
6.58	Momenti della distribuzione granulometrica <i>setup 1</i> , portata 1 mL/min.	126
6.59	Diametri caratteristici <i>setup 1</i> , portata 1 mL/min.	126
6.60	Sovrassaturazione <i>setup 1</i> , portata 1 mL/min.	127
6.61	Momenti <i>setup 1</i> , portata 1 mL/min, N=3.	127
6.62	Momenti <i>setup 1</i> , portata 1 mL/min, N=3.	127
6.63	Diametri caratteristici <i>setup 1</i> , portata 1 mL/min, N=3.	128
6.64	Diametri caratteristici <i>setup 1</i> , portata 1 mL/min, N=3.	128
6.65	Momenti della distribuzione granulometrica <i>setup 1</i> , portata 1 mL/min.	130
6.66	Momenti della distribuzione granulometrica <i>setup 1</i> , portata 1 mL/min.	130
6.67	Diametri caratteristici <i>setup 1</i> , portata 1 mL/min.	130
6.68	Sovrassaturazione <i>setup 1</i> , portata 1 mL/min.	131
6.69	Concentrazioni specie ioniche <i>setup 1</i> , portata 1 mL/min.	132
6.70	Concentrazioni specie ioniche <i>setup 1</i> , portata 1 mL/min.	132
6.71	Sovrassaturazione <i>setup 1.f1</i> , portata 0.5 mL/min.	133
6.72	m_0 <i>setup 1.f1</i> , portata 0.5 mL/min.	133
6.73	Diametri caratteristici <i>setup 1.f1</i> , portata 0.5 mL/min.	134
6.74	Sovrassaturazione <i>setup 1.f1</i> , portata 0.5 mL/min.	134
6.75	m_0 <i>setup 1.f1</i> , portata 0.5 mL/min.	135
6.76	Diametri caratteristici <i>setup 1.f1</i> , portata 0.5 mL/min.	135
6.77	Momenti della distribuzione granulometrica <i>setup 2</i> , portata 1 mL/min.	136
6.78	Momenti della distribuzione granulometrica <i>setup 2</i> , portata 1 mL/min.	136
6.79	Diametri caratteristici <i>setup 2</i> , portata 1 mL/min.	136
6.80	Sovrassaturazione <i>setup 2</i> , portata 1 mL/min.	137
6.81	Dettaglio m_0 <i>setup 2</i> , portata 1 mL/min.	137
6.82	Sovrassaturazione <i>setup 2</i> , portata 1 mL/min.	138
6.83	m_0 <i>setup 2</i> , portata 1 mL/min.	138
6.84	Concentrazioni specie ioniche <i>setup 2</i> , portata 1 mL/min.	139
6.85	Concentrazioni specie ioniche <i>setup 2</i> , portata 1 mL/min.	139
6.86	Sovrassaturazione <i>setup 2.f1</i> , portata 0.5 mL/min.	140
6.87	m_0 <i>setup 2.f1</i> , portata 0.5 mL/min.	140
6.88	Sovrassaturazione <i>setup 3, 3.f1 e 3.f2.</i>	141
6.89	m_0 <i>setup 3, 3.f1 e 3.f2.</i>	141
6.90	Concentrazioni specie ioniche <i>setup 3.</i>	142
6.91	Concentrazioni specie ioniche <i>setup 3.</i>	142

6.92	Diametri sperimentali e simulati <i>setup</i> 1 e 1.f1.	143
6.93	Diametri sperimentali e simulati <i>setup</i> 3, 3.f1 e 2.f2.	143
6.94	Diametri sperimentali e simulati <i>setup</i> 1, 2 e 3.f1.	144

Acronimi

CRM

critical raw materials

SFSB

single feed semi batch

DFSB

double feed semi batch

CSTR

continuous stirred tank reactor

QMOM

quadrature method of moments

PBE

population balance equations

PSD

particle size distribution

GHG

green house gases

CFD

computational fluid dynamics

VOF

volume of fluid

MRF

multiple reference frame

SRF

single reference frame

MPM

mixing plane model

PFR

plug flow reactor

RANS

Reynolds averaged Navier-Stokes

PDF

probability density function

RTD

residence time distribution

DTB

draft tube and baffled

FC

forced circulation

NDF

number density function

RPM

rotates per minute

PLM

particle load massico

Elenco dei simboli

$\hat{\mathbf{u}}$	Vettore velocità adimensionale	[-]
\hat{p}	Pressione adimensionale	[-]
\hat{t}	Tempo adimensionale	[-]
\mathbf{u}'	Vettore velocità istantanee	[m/s]
Da	Numero di Damköhler	[-]
P	Pressione modificata	[Pa]
Re	Numero di Reynolds	[-]
Sc	Numero di Schmidt	[-]
ω	Velocità angolare di rotazione	[rad/s]
\mathbf{r}_0	Vettore posizione centro sistema rotante	[m]
\mathbf{r}	Vettore posizione punto nel dominio CFD	[m]
α	Frazione di miscelamento	[-]
α_s	Frazione di miscelamento stechiometrica	[-]
$\beta^{(agg)}$	Kernel di aggregazione	[-]
$\beta^{(br)}$	Kernel browniano	[-]
$\beta^{(turb)}$	Kernel turbolento	[-]
Δg_v	Variazione energia libera di Gibbs volumica	[J/m ³]
ΔH_f	Entalpia di fusione molare	[J/mol]
$\dot{\alpha}$	Frazione in volume	[-]

η	Lunghezza caratteristica microscala di Kolmogorov	[m]
γ	Tensione interfacciale	[N/m]
$\Gamma^{(t)}$	Diffusività turbolenta	[m ² s ⁻¹]
γ_{\pm}	Coefficiente di attività	[-]
Γ_x	Coefficiente di diffusione componente chimico x	[m ² s ⁻¹]
κ	Curvatura	[m]
λ	Lunghezza caratteristica scala di Taylor	[m]
$\Sigma^{(t)}$	Tensore degli sforzi turbolenti di Reynolds	[Pa]
$\mathbf{D}^{(t)}$	Tensore degli sforzi deviatori turbolenti	[Pa]
\mathbf{I}	Matrice identità	[-]
\mathbf{J}_x	Flusso diffusivo componente chimico x	[mol/m ² s] o [kg/m ² s]
\mathbf{x}	Vettore posizionale	[m]
μ	Viscosità dinamica	[Pa · s]
$\mu^{(t)}$	Viscosità dinamica turbolenta	[Pa · s]
$\overline{\alpha'^2}$	Varianza della frazione di miscelamento	[-]
$\bar{\mathbf{u}}$	Vettore velocità media	[m/s]
ϕ_x	Concentrazione o frazione massica componenete x	[-]
ρ	Densità	[kg/m ³]
ρ_p	Densità particella	[kg/m ³]
ρ_p	Densità particella	[m]
σ_k	Parametro modello $k\varepsilon$ standard	[-]
σ_ε	Parametro modello $k\varepsilon$ standard	[-]
τ_η	Tempo caratteristico microscala di Kolmogorov	[s]
τ_λ	Tempo caratteristico scala di Taylor	[s]
τ_p	Tempo di rilassamento della particella	[s]

τ_u	Tempo caratteristico scala integrale della turbolenza	[s]
K_{ps}	Prodotto di solubilità	
θ	Angolo di contatto	[-]
ε	Velocità di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta	$[m^2/s^3]$
ε_ϕ	Velocità di dissipazione dello scalare	[1/s]
A	Superficie particella	$[m^2]$
$A1$	Costante cinetica di nucleazione	$[1/m^3s]$
$A2$	Costante cinetica di nucleazione	$[1/m^3s]$
$B(L)$	Velocità di nascita	$[1/m^4s]$
$B1$	Costante cinetica di nucleazione	$[1/m^3s]$
$B2$	Costante cinetica di nucleazione	[-]
C_1^ε	Parametro modello $k\varepsilon$ standard	[-]
C_2^ε	Parametro modello $k\varepsilon$ standard	[-]
C_μ	Parametro modello $k\varepsilon$ standard	[-]
C_b	Concentrazione di bulk	$[mol/m^3]$
C_i	Concentrazione di interfaccia	$[mol/m^3]$
C_s^∞	Solubilità	$[mol/m^3]$
C_{eq}	Concentrazione di equilibrio	$[mol/m^3]$
$D(L)$	Velocità di morte	$[1/m^4s]$
d_p	Diametro particella	[m]
$f_n(L)$	Densità di distribuzione numerica	$[1/m^4]$
f_α	Funzione densità di probabilità	[-]
G	Energia libera di Gibbs	[J]
G	Velocità di crescita	[m/s]
g	Costante cinetica crescita	$[m^2]$

I_s	Intensità di segregazione	[-]
k	Energia cinetica turbolenta	[m ² /s ²]
k_B	Costante di Boltzmann	[-]
k_d	Coefficiente di trasporto di massa	[kg m/mol s]
K_G	Coefficiente di crescita globale	[kg m/mol s]
k_g	Costante cinetica crescita	[m/s]
k_r	Costante cinetica per l'integrazione superficiale	[kg m/mol s]
L	Dimensione della particella	[m]
L_u	Lunghezza caratteristica scala integrale della turbolenza	[m]
$n(L, t)$	Funzione di distribuzione numerica basata sulla lunghezza	[1/m ⁴]
N_p	Numero di potenza	[-]
P	Potenza	[W]
R	Costante dei gas perfetti	[J/mol K]
r	Dimensione dei nuclei	[m]
r_{cr}	Dimensione dei nuclei critici	[m]
Re_0	Reynolds particella	[-]
Re_η	Reynolds scala di Kolmogorov	[-]
Re_λ	Reynolds scala di Taylor	[-]
Re_L	Reynolds scala integrale della turbolenza	[-]
St	Numero di Stokes	[-]
u_f	Velocità fluido lontano dall'oggetto	[m/s]
V_d	Volume fase dispersa	[m ³]
V_L	Volume fase continua	[m ³]
V_s	Volume molecolare	[m ³ /mol]
x	Frazione molare	[-]

D	Tensore degli sforzi viscosi	[Pa]
g	Accelerazione di gravità	[m/s ³]
u	Vettore velocità	[m/s]
p	Pressione	[Pa]
t	Tempo	[s]

Parte I

Introduzione

Il "Green Deal" europeo stabilisce come obiettivo per gli stati membri il raggiungimento della neutralità delle emissioni di anidride carbonica entro il 2050. Questa transizione implica un nuovo paradigma energetico in cui i combustibili fossili saranno progressivamente sostituiti da fonti energetiche rinnovabili, comportando un aumento significativo nella domanda di materie prime. In particolare, si prevede una crescente richiesta di materiali utilizzati per batterie, terre rare e metalli di base, che rientrano nella categoria di "materiali critici" (CRM).

Per affrontare questa sfida e garantire un costante approvvigionamento di tali risorse, nel marzo 2023 è stato introdotto il "*European Critical Raw Materials Act*". Gli obiettivi di questa normativa includono l'aumento e la diversificazione dell'approvvigionamento di materie prime essenziali, la promozione della circolarità tramite il riciclo, nonché il sostegno alla ricerca e allo sviluppo di possibili alternative valide. Uno dei pilastri del *Green Deal* europeo è quindi il nuovo piano d'azione per l'economia circolare, "*Circular Economy Action Plan*", atto a ridurre la pressione delle esigenze economiche sul fondo naturale. Questo piano d'azione introduce una serie di proposte che coprono tutte le fasi del ciclo di vita dei prodotti a partire dalla progettazione degli stessi, la promozione di processi legati all'economia circolare sempre con l'obiettivo di minimizzare i rifiuti.[1]

Il magnesio è stato identificato dalla Commissione Europea come uno dei CRM poiché la sua produzione è altamente energivora, richiedendo processi di elettrolisi da cloruro di magnesio o processi termochimici ad alta temperatura a partire dalla dolomite, fortemente influenzati dai costi e dalla disponibilità dell'energia stessa. Tali processi, inoltre, hanno elevato impatto ambientale e la produzione a livello globale è fortemente limitata a poche regioni geografiche[2]. Il magnesio è essenziale in una serie di attività industriali e tecnologiche grazie alle sue eccellenti proprietà meccaniche: Mg e le sue leghe offrono, infatti, una bassa densità, un'elevata robustezza e una buona lavorabilità pur mantenendo un'elevata resistenza all'invecchiamento oltre a conducibilità termica ed elettrica tipiche dei metalli. L'industria dell'autoveicolo, quella elettronica, biomedica ed aerospaziale si presentano come settori trainanti nella crescente domanda di questo materiale. Nell'ottica di creare un approccio circolare sostenibile per l'estrazione di diversi minerali, tra cui il magnesio, il progetto "SEArcularMINE", mira all'estrazione di quest'ultimo a partire dalla salamoia risultante dal processo delle saline. Nel corso della trattazione si farà quindi riferimento ad un processo di cristallizzazione reattiva di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ all'interno di un reattore miscelato condotto a diverse condizioni operative proprio a partire da salamoie. L'efficiente *scale-up* e ottimizzazione di un processo come questo richiedono lo sviluppo e la verifica di modelli computazionali atti ad investigare l'influenza dell'idrodinamica del sistema tenendo presente dei diversi processi che regolano la cristallizzazione: nucleazione omogenea ed eterogenea, crescita ed aggregazione.

Per condurre questa indagine il *software* OpenFOAM è stato utilizzato per caratterizzare completamente la fluidodinamica all'interno del sistema, a partire dall'indagine del sistema bifase batch, per poi approssimare il comportamento del sistema laboratoriale reale SFSB e DFSB con un sistema CSTR monofasico a singola e poi a doppia alimentazione. Successivamente in maniera disaccoppiata è stata investigata la precipitazione, introducendo la frazione di miscelamento dei componenti reattivi coinvolti e la sua varianza. I profili di queste due variabili, estratti dalle simulazioni, sono stati poi importati in un modello 1D in cui si valuta l'influenza del *micromixing* per il calcolo del rapporto di sovrassaturazione. Bilanci in massa sono utilizzati per aggiornare le concentrazioni dei componenti reattivi considerandone la precipitazione e il metodo QMOM è utilizzato per risolvere le PBE. Le distribuzioni granulometriche risultanti sono state poi comparate con quelle ottenute sperimentalmente, a parità di *setup* del reattore, al fine di valutare la bontà del modello. La configurazione reattoristica sarà descritta nel dettaglio nel seguito, ma in generale una soluzione alcalina di NaOH e una soluzione contenente MgCl_2 reagiscono nel reattore con diverse condizioni di alimentazione. L'identificazione e la successiva convalida dei parametri cinetici regolanti i fenomeni di precipitazione è di fondamentale importanza, essendo le diverse applicazioni dell' $\text{Mg}(\text{OH})_2$ strettamente dipendenti dalla forma e dalla PSD delle particelle formatesi. Questo lavoro di tesi si pone dunque come obiettivo quello di andare ad analizzare l'influenza della fluidodinamica, in tutte le sue sfaccettature, sui fenomeni di precipitazione reattiva dell' $\text{Mg}(\text{OH})_2$, inserendosi di fatto in un contesto di ricerca molto più ampio, mirando all'identificazione e la convalida di modelli computazionali che possano costituire una valida alternativa e supporto alla ricerca strettamente laboratoriale.

Nel seguito viene descritta la struttura generale della tesi e il contenuto dei diversi capitoli. Questa si presenta suddivisa in tre macrosezioni: una prima parte di nozioni teoriche, in cui si fornisce il supporto teorico necessario alla comprensione del successivo lavoro di simulazione, una seconda in cui si descrive la metodologia adottata e i risultati ottenuti ed un'ultima di conclusioni. Più nel dettaglio, nel primo capitolo si fornisce uno stato dell'arte del magnesio e del suo idrossido. Nel secondo capitolo si introduce la teoria regolante il fenomeno di cristallizzazione e più nel dettaglio, di precipitazione. Si descrivono qui, inoltre, le principali configurazioni reattoristiche adottate e i criteri di *scale – up*. Nel terzo capitolo si trova la modellazione matematica del sistema a partire dalle equazioni di trasporto di quantità di moto ed equazione di continuità, per poi vederne le versioni estese adattate a sistemi con componenti rotanti e multifasici. Si introducono poi le differenziali atte alla modellazione del fenomeno di miscelazione e della dinamica dei sistemi colloidali oltre a diversi dettagli teorici propedeutici per la comprensione. Quando tali equazioni sono applicate a sistemi turbolenti insorgono una serie di problemi di chiusura, la cui descrizione e risoluzione è riportata nel

quarto capitolo. Nel quinto capitolo è descritto il *setup* del reattore modellato, la campagna sperimentale attuata e la caratterizzazione del sistema mediante i numeri adimensionali e altre proprietà di interesse. Nel sesto capitolo, infine, si attua una breve introduzione agli strumenti computazionali utilizzati, si descrivono le principali caratteristiche comuni alle diverse simulazioni svolte e si riportano parti del codice utilizzato per la modellazione del sistema. Mediante un diagramma si chiarirà il percorso di simulazione tracciato durante il presente lavoro di tesi per poi entrare nel dettaglio delle diverse simulazioni e dei confronti tra le diverse condizioni operative considerate. Segue la sezione di conclusione del lavoro.

Parte II

Nozioni Teoriche

Capitolo 1

Stato dell'arte

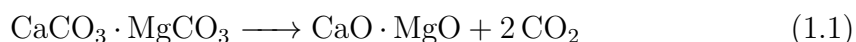
1.1 Stato dell'arte Mg

Il magnesio è uno degli elementi maggiormente disponibili nella crosta terrestre, tuttavia la sua elevata resistenza specifica e bassa densità hanno portato a un suo uso intensivo in molti settori industriali, come componente puro e soprattutto in lega. Dal settore automobilistico a quello elettronico le sue eccellenti proprietà meccaniche ne hanno reso indispensabile l'utilizzo. La forte centralizzazione della sua produzione, con il 93% dell'approvvigionamento europeo proveniente dalla Cina, il consumo intenso delle risorse e l'elevata spesa energetica associata alla sua estrazione, hanno condotto tuttavia la Commissione Europea ad identificarlo come uno dei CRM [3]. L'inserimento del magnesio tra i CRM, ha spinto dunque verso la necessità di trovare nuovi processi e nuove fonti affidabili per la sua produzione. In questo stato dell'arte si esamineranno dunque i due processi di produzione storicamente consolidati, il processo Pidgeon e la via elettrolitica, seguirà una breve descrizione delle principali applicazioni dell'elemento in esame e si chiarirà la necessità di un'approfondita esamina dei metodi di precipitazione del suo idrossido $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

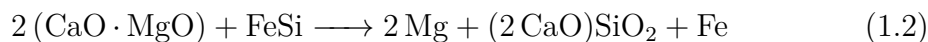
1.1.1 Processo Pidgeon

Il processo Pidgeon fu inventato nel 1940 da Lloyd Montgomery Pidgeon ed è ad oggi il processo più diffuso per la produzione del magnesio.

A partire dalla dolomia, $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$, che costituisce la materia prima, un processo di calcinazione porta alla calce dolomitica CaO-MgO , utilizzando forni rotativi che operano a temperature di 1050-1150 °C, secondo la reazione:



Il ferrosilicio, che funge da riduttore, viene prodotto dalla reazione carbotermica di quarzite e coke in un forno ad arco a 1600°C. CaO-MgO, il ferrosilicio e la fluorite sono poi mescolati ed alimentati in forno, dove alle condizioni di 1160 - 1200°C e di 1 - 13 Pa, si sprigiona un vapore di magnesio secondo la reazione:



Abbassando la temperatura a circa 450°C, i vapori di magnesio condensano.[4] La materia prima che introduce il magnesio nella reazione è l'ossido di magnesio MgO. Questo può essere ottenuto per diverse vie reattive, ma in tutti i casi, la calcinazione iniziale è fondamentale per allontanare l'acqua o l'anidride carbonica a seconda della materia prima di partenza. L' MgO può essere ottenuto dal cloruro di magnesio MgCl_2 idrolizzato a idrossido per poi subire calcinazione oppure da magnesite $\text{Mg}(\text{CO})_3$ anch'essa calcinata. In figura 1.1 si riporta un diagramma esplicativo del processo:

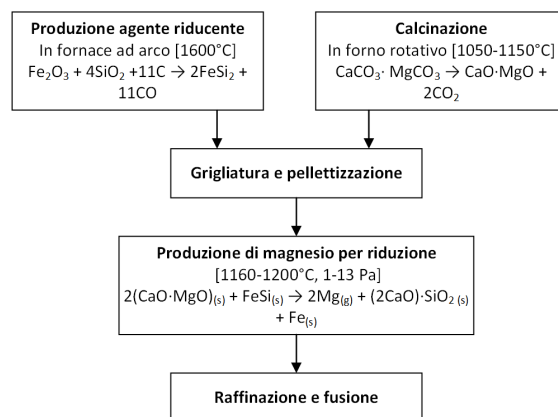


Figura 1.1: Schema processo Pidgeon.

La principale problematica associata al processo Pidgeon è l'impatto ambientale, poichè approssimativamente, sono consumati 10 kg di carbone ed emessi 37 kg di anidride carbonica, per ogni kg di magnesio ottenuto [5]. Il processo è inoltre energeticamente dispendioso perché sono necessarie alte temperature nelle fasi reattive descritte. [6]

1.1.2 Processo elettrolitico

Il processo elettrolitico a sali fusi si presenta come una valida alternativa al processo Pidgeon, essendo più favorevole in termini di consumi energetici, garantendo produttività più elevate e minori emissioni di GHG. Inoltre vantaggi economici ed ambientali possono essere ottenuti riciclando il cloro gassoso prodotto dall'elettrolisi

come reagente per la produzione di MgCl_2 . Sono presenti tuttavia delle limitazioni anche in questo processo, in particolare per quanto concerne le impurità ferrose, che aumentano la suscettibilità a corrosione del magnesio prodotto. Per tale ragione molti studi sono tesi ad indagare il comportamento elettrochimico del ferro nel sale fuso per garantire un metodo efficiente di separazione di tali impurità. [7]

Il processo elettrolitico si basa sull'elettrolisi a sali fusi di cloruro di magnesio anidro MgCl_2 a 655 - 720 °C. Questo è ricavato da salamoie e come prodotti si ottengono Mg al catodo e cloro gassoso all'anodo. Alcuni processi commercialmente sviluppati sono il Magcorp, il DSM e il processo VAMI, anche se quello più noto è il processo Dow. In quest'ultimo si utilizzano elettrodi in grafite posti in un'opportuna cella elettrolitica, al cui interno è posto l'elettrolita fuso. Le reazioni coinvolte nel processo sono, a livello dell'anodo, l'ossidazione del cloro Cl^- presente nel cloruro di magnesio fuso, che libera cloro gassoso Cl_2 :



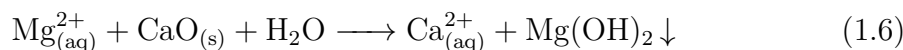
Al catodo, invece, gli ioni magnesio Mg^{2+} si riducono formando magnesio metallico fuso secondo la reazione:



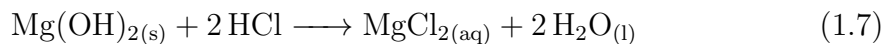
La reazione globale del processo di ossidoriduzione è dunque:



Per quanto riguarda la produzione dell'elettrolita, si parte da una soluzione salina contenente Mg^{2+} , che viene prima trattata con ossido di calcio CaO . L'idrossido di magnesio precipita e viene raccolto:



L'idrossido viene successivamente convertito in un idrato parziale di MgCl_2 , facendolo regire con acido cloridrico:



Infine il sale è fuso e subisce il trattamento in cella elettrolitica descritto appena sopra. Anche questo processo ha comunque forti limitazioni legate alla produzione di Cl_2 tossico, all'elevata richiesta energetica per la produzione di MgCl_2 ed al costo capitale [8]. In figura 1.2 si riporta un diagramma esplicativo del processo:

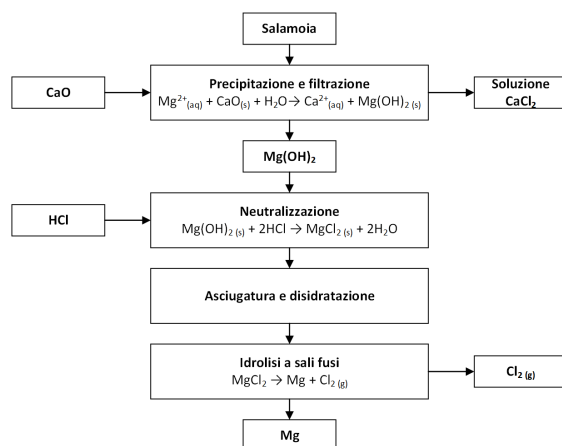


Figura 1.2: Schema processo elettrolitico.

Un'ulteriore valida alternativa è il processo elettrolitico a sali fusi in cella elettrolitica con catodo in stagno liquido e successiva distillazione a vuoto di Mg studiato da [9]. In questo caso si parte da un'alimentazione di MgO, evitando non solo di dover produrre l'MgCl₂, ma anche l'emissione di cloro gassoso.

1.1.3 Principali utilizzi dell'Mg

Il magnesio è un metallo grigio brillante appartenente al gruppo dei metalli alcalino terrosi. È caratterizzato da una bassa densità, un basso punto di fusione e un'elevata reattività chimica. Data l'elevata reattività si trova in natura sempre in forma minerale o disciolta. È meno denso dell'alluminio e proprio per le sue eccellenti proprietà meccaniche viene utilizzato come componente in leghe altoresistenziali in combinazione con l'alluminio stesso.

Proprietà fisiche Mg	Valore
Punto di fusione	650°C
Punto di ebollizione	1091°C
Densità	1.738 g/cm ³
Calore di fusione	8.48 kJ/mol
Calore di vaporizzazione	128 kJ/mol
Capacità termica molare	24.9 J/mol K

Tabella 1.1: Proprietà fisiche Mg.

Le proprietà più interessanti del magnesio sono proprio la bassa densità, l'alta resistenza, la capacità anti-interferenza elettromagnetica e l'elevata biocompatibilità [10]. Queste proprietà fanno del magnesio il terzo metallo strutturale più

comunemente usato. La necessità di ridurre il consumo dei combustibili fossili nell'industria dell'autoveicolo spinge verso la costruzione di mezzi di trasporto sempre più leggeri e conseguentemente si assiste oggi ad un aumento del consumo specifico di Mg per la costruzione di ciascuna autovettura [11]. Per quanto riguarda l'elettronica il magnesio e le sue leghe sono applicati in alloggiamenti per pannelli a cristalli liquidi, a partire dai computer fino ai telefoni. Infine, per quanto riguarda lo stoccaggio dell'energia, le batterie ricaricabili al magnesio si prospettano come una eventuale tecnologia di accumulo dell'energia che potrebbe alimentare le auto elettriche.

1.2 Stato dell'arte $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Per quanto riguarda più nel dettaglio l'idrossido di magnesio, questo sta progressivamente attirando sempre di più l'attenzione della comunità scientifica grazie alla sua vasta gamma di applicazioni. Come per il magnesio si provvederà a fornire una spiegazione delle principali vie di produzione, per poi descriverne brevemente le proprietà e le sue applicazioni industriali. Importante è sottolineare come il progetto SEArcularMINE, nel cui contesto si inserisce questa tesi, miri proprio al recupero di metalli, quali Mg, Li ed altri elementi in tracce (Rb, Sr, Cs, Ga, Ge, Co), a partire da salamoia prodotta nelle saline. Nelle saline infatti, sfruttando l'evaporazione naturale dell'acqua, si induce la precipitazione (e successiva separazione) dell' NaCl , ottenendo così una salamoia concentrata degli stessi componenti presenti in acqua di mare. L'obiettivo del progetto in questione è quindi quello di sfruttare una serie di processi per estrarre metalli ad alto valore aggiunto da quello che in principio si configurerebbe come uno scarto dell'industria del sale. Nel dettaglio, in questa tesi, mediante l'ausilio di OpenFOAM si analizzeranno tutti gli aspetti fluidodinamici regolanti il processo di precipitazione indotto dall'aggiunta di una soluzione alcalina di NaOH a una contenente MgCl_2 .

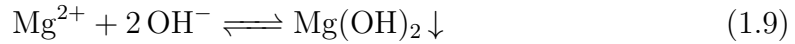
1.2.1 Processo di precipitazione

Un processo attorno cui l'attenzione della comunità scientifica si sta concentrando, è quello di precipitazione a partire da salamoie di scarto dell'industria di produzione del sale. All'interno di tali salamoie la concentrazione di magnesio può variare tra nell'intervallo 1.1 - 1.7 g/L [12]. Sfruttando correnti contenenti ioni Mg^{2+} ad alta concentrazione, mediante l'aggiunta di un reagente alcalino come la soda NaOH , che funge da agente precipitante, si può indurre la formazione di idrossido di magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$, che grazie al suo basso prodotto di solubilità, precipita e può essere facilmente separato. Per entrare nel dettaglio del processo, tre sono le fasi fondamentali. Inizialmente bisogna rimuovere il bicarbonato di calcio idrosolubile $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, al fine di evitare la formazione del carbonato di calcio CaCO_3 insolubile.

Essendo insolubile, questo può precipitare e risulterebbe difficilmente isolabile dall'idrossido di magnesio. Solitamente, quando si lavora a partire da acqua di mare, questa viene trattata con CaO , per favorire la reazione che conduce dal componente idrosolubile ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) a quello insolubile (CaCO_3). Questo precipiterà, permettendone la separazione:



Successivamente, viene aggiunto l'agente precipitante, idrossido di sodio o di calcio:



L'ultima fase richiede la separazione del prodotto solido precipitato per sedimentazione e successiva filtrazione [13].

Come detto precedentemente, il $\text{Mg}(\text{OH})_2$, presenta un basso prodotto di solubilità K_{ps} , pari a 5.61×10^{-12} a 25°C . Questo rende la cinetica del processo di precipitazione molto rapida e di conseguenza fortemente suscettibile alle condizioni di miscelazione all'interno del sistema. Proprio per tali ragioni lo studio della fluidodinamica nel sistema risulta di vitale importanza, così come l'indagine delle diverse possibili configurazioni reattoristiche, condizioni di miscelazione e di alimentazione. Questi aspetti influiscono pesantemente sulle cinetiche di precipitazione, conducendo a differenti morfologie e PSD, da cui dipendono le possibili applicazioni ingegneristiche del prodotto ottenuto. Quindi in questo contesto è importante sviluppare parallelamente modelli matematici atti alla simulazione dei fenomeni in esame e campagne sperimentali che possano fornirne una convalida. Per comprendere i meccanismi cinetici che regolano il processo di precipitazione dell'idrossido di magnesio, si può condurre una campagna sperimentale in cui la reazione (1.9) venga condotta mediante l'impiego di soluzioni artificiali di MgCl_2 e NaOH , come reagenti. Nel seguito, sezione 5.1, verrà descritta in modo dettagliato una campagna sperimentale di questo tipo.

1.2.2 Processo idrotermale

Il processo idrotermale per la produzione di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ è una metodologia altamente diffusa. Si parte da un precursore, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, che reagisce con una soluzione alcalina all'interno di un reattore agitato. Questa viene poi spostata in autoclave, dove è mantenuta a temperature di reazione costanti pari a $150 - 180^\circ\text{C}$, successivamente è raffreddata a temperatura ambiente e infine subisce una separazione tramite centrifugazione. Si procede poi con lavaggi ad acqua ed etanolo per, rispettivamente, rimuovere le impurità e prevenire l'aggregazione. Per ultimo si provvede ad una fase di asciugatura [14]. La reazione idrotermale può essere controllata, in termini di condizioni operative, per ottenere particelle di dimensioni specifiche e altre proprietà del prodotto desiderate.

1.2.3 Principali utilizzi di $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Recentemente molta attenzione si è concentrata sulle nanoparticelle di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ grazie alle loro molteplici applicazioni. In ambito medico [15] per aumentare temporaneamente l'attività degli osteoblasti, nell'industria per sensori chimici [16] ed addirittura nella conservazione dei beni culturali per la protezione di dipinti su muratura [17]. Tutti questi utilizzi del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ cristallino sono possibili grazie alle sue eccellenti proprietà, quali: il basso costo, le proprietà ignifughe, la stabilità termica, la bassa tossicità e le proprietà antibatteriche. Le nanoparticelle di idrossido, inoltre, possono essere incorporate in materiali compositi per migliorare le proprietà di molti materiali polimerici. Applicazioni pioneristiche di $\text{Mg}(\text{OH})_2$, prevedono il suo utilizzo nel trattamento delle acque reflue, cattura della CO_2 e la purificazione delle correnti gassose contenenti inquinanti. Queste eccellenti proprietà sono però strettamente dipendenti dalla morfologia e dalla distribuzione granulometrica dei cristalli ottenuti, dipendenti dalle condizioni operative in cui l'idrossido è sintetizzato. Si rimarca nuovamente la necessità di studi atti ad investigare le proprietà dei cristalli prodotti a seconda del *setup* impiantistico poichè ove si abbiano specifiche necessità applicative, serve una popolazione di cristalli quanto più monodispersa possibile. Dunque è anche fondamentale identificare i parametri cinetici delle reazioni di cristallizzazione al fine di controllare le caratteristiche dell'idrossido prodotto e quindi nuovamente portare avanti attività laboratoriali e di fluidodinamica computazionale.[18]

Proprietà fisiche $\text{Mg}(\text{OH})_2$	Valore
Punto di fusione	350°C
Prodotto di solubilità a 25°C	5.61×10^{-12}
Densità	2.3466 g/cm^3

Tabella 1.2: Proprietà fisiche $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Capitolo 2

Elementi teorici cristallizzazione

In questa sezione si approfondisce la teoria che sta alla base della modellazione dei fenomeni di cristallizzazione e i meccanismi che regolano la dinamica dei sistemi dispersi. Si tratteranno dunque nucleazione, crescita e aggregazione, le principali configurazioni reattoristiche utilizzate in ambito di reazioni coinvolgenti fenomeni di precipitazione e i metodi utilizzati per lo *scale – up*.

La cristallizzazione è un processo di separazione che coinvolge un cambiamento di fase a partire da una fase fluida a un prodotto solido cristallino. Il meccanismo in esame nel corso della presente tesi è il processo di cristallizzazione reattiva. Questa, in particolare, ha un ampio spettro di applicazioni nell'industria chimica: produzione di farmaci, catalizzatori, polimeri e così via. Tuttavia, dato che il meccanismo di reazione è generalmente istantaneo, si raggiungono velocemente alti livelli di sovrassaturazione nella soluzione implicando grosse difficoltà nel controllo delle proprietà dei cristalli prodotti [19]. Il processo di cristallizzazione reattiva, dunque, conduce spesso a piccole particelle, non desiderabili nelle fasi di asciugatura e filtrazione. Un'opzione è cercare di aumentare le dimensioni medie dei cristalli ottenuti, operando con reattori semi-batch e aggiungendo dall'esterno uno dei due componenti reattivi. [20]

Le performance di ogni sistema atto alla cristallizzazione sono dipendenti dalla solubilità del prodotto: questa determina se il prodotto solido si formerà e influenza le cinetiche dei processi coinvolti, modificando di fatto la PSD del prodotto cristallino finale. Considerando un processo di precipitazione reattiva, si hanno dunque due o più reagenti in fase liquida, che reagiscono dando origine a un prodotto: se la concentrazione del prodotto supera il suo limite di solubilità allora si innescano le cinetiche di cristallizzazione e successiva precipitazione.

2.1 Solubilità e sovrassaturazione

La solubilità di una sostanza in un solvente è la massima concentrazione della stessa che può esistere all'equilibrio a una certa pressione e temperatura, mostrando solitamente una scarsa dipendenza dalla pressione e una forte dipendenza dalla T del sistema. Per comprendere la teoria che sta dietro al processo di cristallizzazione si può partire facendo riferimento al diagramma di fase di una sostanza riportato in figura 2.1:

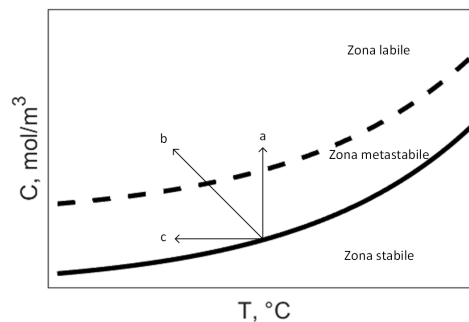


Figura 2.1: Diagramma solubilità-sovrassaturazione.

Nel diagramma si possono evidenziare tre zone separate dalla curva di equilibrio (continua) e la curva di metastabilità (tratteggiata):

1. zona stabile: i cristalli presenti non sono stabili e tendono a dissolvere, dunque il soluto è stabile in forma disciolta.
2. zona metastabile: i cristalli tendono a crescere ma la sovrassaturazione non è sufficientemente alta da favorire la nucleazione. Quindi se sono già presenti nuclei nel sistema questi crescono ma non possono formarsene di nuovi.
3. zona labile: la soluzione nuclea spontaneamente e i nuclei possono contemporaneamente crescere. Man mano che questi due fenomeni procedono la sovrassaturazione diminuisce.

Inoltre si sono evidenziati tre possibili percorsi con cui una soluzione all'equilibrio può essere portata in condizioni di sovrassaturazione:

- a: processo di precipitazione o evaporazione
- b: processo a vuoto
- c: processo di raffreddamento

In molti processi di cristallizzazione industriale si ricorre al raffreddamento o all'evaporazione al fine di generare sovrassaturazione S . Quando si parla di precipitazione invece ci si riferisce all'aggiunta di un elemento reattivo dall'esterno che induce la formazione di un prodotto (con cinetica di reazione molto veloce) e conseguente generazione di sovrassaturazione. I sistemi di precipitazione sono caratterizzati dalla rapida formazione del solido anche perchè spesso si raggiungono valori di S ben superiori rispetto ai metodi precedentemente citati. La scelta del processo da utilizzare è strettamente legato alla forma della curva di equilibrio. Se la solubilità mostra una forte dipendenza da T si può procedere con il raffreddamento, viceversa se la dipendenza è debole, con un'evaporazione. Infine, se il prodotto desiderato proviene da una reazione e il suo prodotto di solubilità è basso, la precipitazione è la via da seguire. La dipendenza della solubilità dalla temperatura, inoltre, non è sempre diretta: per alcune specie un aumento della T corrisponde ad una riduzione della solubilità e in tal caso si parla di solubilità inversa.

Per capire meglio il concetto di solubilità, bisogna ricordare che una sostanza, per dissolvere in un liquido, deve instaurare dei legami con il solvente (in forma di soluto tal quale o di ioni disciolti) e contemporaneamente riuscire a rompere la struttura del solvente stesso. Dall'altro lato i legami che esistono tra gli ioni/molecole o atomi del soluto nel reticolo cristallino si oppongono alla tendenza del solido a disciogliersi ed entrare in soluzione. La solubilità è dunque frutto di questi due opposti contributi. [21]

L'altra variabile regolante i processi di cristallizzazione quindi è la sovrassaturazione: la vera forza spingente del processo. Generalmente S è espressa come l'eccesso di soluto rispetto alla sua solubilità nel solvente a una certa temperatura, dunque:

$$S = \frac{C}{C_s^\infty(T)} \quad . \quad (2.1)$$

Per ioni disciolti tuttavia l'espressione è più complessa. Nel caso in esame della reazione di precipitazione di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dai rispettivi ioni:

$$S = \frac{\gamma_{\pm}^3 c_{\text{Mg}^{2+}} c_{\text{OH}^-}^2 - K_{sp}}{K_{sp}} \quad (2.2)$$

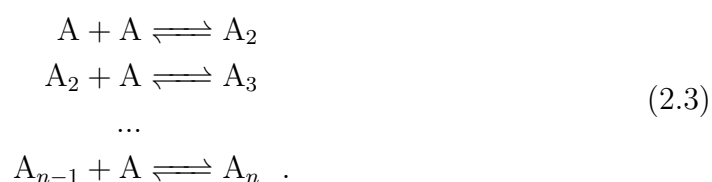
dove in presenza di alte concentrazioni bisogna fare riferimento ai coefficienti di attività mentre le c sono le concentrazioni degli ioni mediate secondo Reynolds come spiegato nel capitolo 4. Risulta evidente da questa introduzione come due siano i meccanismi principali coinvolti nel fenomeno di cristallizzazione: nucleazione e crescita. Verrà nel seguito descritto anche il fenomeno di aggregazione e i modelli utilizzati per il calcolo dei coefficienti di attività. Bisogna sempre anche considerare l'importante influenza della fluidodinamica e della miscelazione sui fenomeni di precipitazione, questo aspetto verrà chiarito nei capitoli 3 e 4.

2.2 Nucleazione

È importante sottolineare come la condizione di sovrassaturazione non sia sufficiente da sola a garantire la formazione dei cristalli, essendo necessaria la precedente formazione di piccoli nuclei che agiscano da centro di cristallizzazione. Dunque è necessario che la soluzione si trovi in condizioni di sovrassaturazione e, più nello specifico, all'interno della zona labile del grafico 2.1 affinché la nucleazione possa avvenire comportando la successiva formazione dei cristalli. Nella zona metastabile cristalli già presenti nel sistema possono solo crescere. Bisogna fare un'importante distinzione: si definisce nucleazione primaria quella che avviene in assenza di cristalli preformati all'interno del sistema, viceversa si parla di nucleazione secondaria se sono presenti cristalli preformati che fungono da centro di nucleazione. Nell'ambito della nucleazione primaria si distingue inoltre tra omogenea ed eterogenea, come verrà chiarito di seguito.

2.2.1 Nucleazione primaria omogenea

La formazione di un nucleo a partire da una fase fluida è un processo molto complesso da studiare, ancora di più in ambito di cristallizzazione, dovendo le molecole raggrupparsi seguendo uno specifico reticolo e dovendo contemporaneamente vincere la tendenza a tornare in forma disciolta. I nuclei sono piccoli gruppi di molecole, il cui numero varia tra 10 e 1000, che per *step* successivi portano alla formazione del cosiddetto nucleo critico. Secondo la teoria di nucleazione, la formazione del nucleo critico può essere descritta come una successione di eventi binari in cui un monomero si aggiunge progressivamente al nucleo in formazione, piuttosto che come una collisione simultanea di tutte le molecole necessarie (evento molto meno probabile). Dunque nominando A il monomero e A_n il *cluster* formato da n monomeri:



A_n rappresenta proprio il nucleo critico, ossia il più piccolo cluster che risulta stabile all'interno del sistema. L'aggiunta di monomeri dal *cluster* critico in poi è spontanea e termodinamicamente favorita. Se quindi le reazioni fino alla formazione di A_n sono molto spostate verso sinistra, dal *cluster* critico invece sono molto spostate verso destra, tanto da poterle assumere come reazioni irreversibili. Il processo di crescita può continuare solo in punti ad alta sovrassaturazione e molti embrioni, più piccoli del cluster critico, semplicemente ridissolvono nel sistema

essendo instabili. La serie di reazione che conduce ad A_n è dunque estremamente improbabile, ma possibile per la legge dei grandi numeri. Il *cluster* critico può successivamente crescere:



La reazione $A_n + A \longrightarrow A_{n+1}$ è estremamente importante poichè è la prima reazione che genera un *cluster* più grande di quello critico ed è normalmente definita *step* di nucleazione e la velocità di nucleazione J_n è il numero di nuclei che si formano nell'unità di tempo e di volume.

Per chiarire perchè esista una dimensione critica dei nuclei ci si riferisce alla trattazione di Gibbs. La variazione di energia libera associata alla formazione di un nucleo sferico di raggio r per processo di nucleazione omogenea a partire da molecole disciolte di soluto è pari alla somma della variazione di energia libera associata alla formazione della nuova interfaccia e la variazione di energia libera necessaria alla formazione del *bulk* della particella:

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s \quad (2.5)$$

sviluppando i due termini sulla destra:

$$\Delta G = \Delta g_v \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 + \gamma \cdot 4\pi r^2 \quad (2.6)$$

Nel caso di formazione di un prodotto solido a partire da una fase liquida, γ è l'energia superficiale. Importante è notare come i due termini abbiano segno opposto, essendo il primo negativo (se il sistema è in condizioni di sovrassaturazione la formazione del solido è favorita) mentre il secondo positivo (poichè serve una certa quantità di energia per la formazione della nuova interfaccia). Dunque il profilo di $\Delta G(r)$ sarà del tipo:

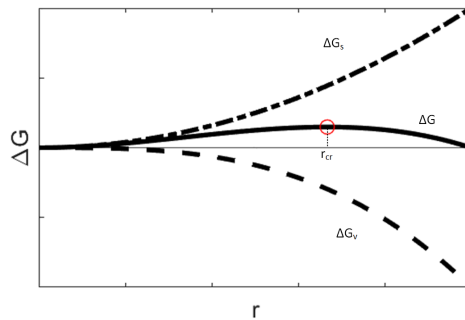


Figura 2.2: Profilo ΔG nucleazione omogenea.

Ponendo $\partial(\Delta G)/\partial r = 0$ si trova il punto di massimo della curva, evidenziato in rosso, che corrisponde alla dimensione del nucleo critico r_{cr} e all'energia libera critica ΔG_{cr} , indicata nel caso omogeneo come ΔG_{cr}^{omo} . Come noto, un processo è spontaneo se caratterizzato da un $\Delta G < 0$. Quindi un *cluster* di dimensione inferiore a quella critica tende spontaneamente a ridurre la sua dimensione, viceversa per uno più grande di r_{cr} la crescita è termodinamicamente favorita. [22]
Per quanto riguarda la cinetica del fenomeno di nucleazione, J_n può essere espressa con una formulazione simile a quella per la velocità di reazione di Arrhenius, dove ΔG non è altro che il ΔG_{cr}^{omo} calcolato a partire dall'equazione (2.2) in combinazione all'equazione di Kelvin per il calcolo del raggio critico:

$$J = A_1 \exp \left[-\frac{16}{3} \pi \frac{\gamma^3 V_s^2}{k_B^3 T^3 \ln^2 (S + 1)} \right] . \quad (2.7)$$

In questa equazione si vede la dipendenza della cinetica di nucleazione dalla temperatura, dalla sovrassaturazione e da γ . In realtà la T influisce indirettamente anche su S , quindi solitamente questa equazione è scritta per sistemi isotermini come segue:

$$J = A_1 \exp \left[-\frac{B_1}{\ln^2 (S + 1)} \right] . \quad (2.8)$$

In entrambe le equazioni si è fatto riferimento alla definizione di S data nell'equazione (2.2).

2.2.2 Nucleazione primaria eterogenea

La nucleazione eterogenea è una forma di nucleazione primaria favorita dalla presenza nel sistema di impurità in forma di fasi solide esterne, che agiscono accelerandone la cinetica. Questa fase solida può essere dispersa (particelle) o continua (pareti, agitatori ecc.) e l'estensione della sua superficie limita l'entità del fenomeno stesso: una volta esaurita la superficie solida dalla formazione dei nuclei, la nucleazione eterogenea si ferma. Seguendo una trattazione simile alla precedente, si può dimostrare che, nel caso della nucleazione eterogenea, esiste un ΔG_{cr}^{et} che è funzione del ΔG_{cr}^{omo} della nucleazione omogenea e dell'angolo di contatto:

$$\Delta G_{cr}^{et} = \Delta G_{cr}^{omo} f(\theta) . \quad (2.9)$$

Si possono distinguere diverse situazioni in base all'affinità tra solido cristallino e solido esterno, corrispondenti a diversi valori di θ :

1. se $\theta = 0^\circ$, in caso di completa affinità, il fattore $f(\theta) = 0$ e di conseguenza anche la barriera energetica alla nucleazione
2. se $\theta = 90^\circ$, il fattore $f(\theta) = 0.5$

3. se $\theta = 180^\circ$, in caso di completa non affinità, il fattore $f(\theta) = 1$ e la barriera energetica è la massima possibile, pari a quella della nucleazione omogenea.

Dunque la nucleazione eterogenea è più facile da ottenere, essendo la sua barriera energetica sempre minore di quella della nucleazione omogenea. Si può verificare, inoltre, che essendo $f(\theta) < 1$ la nucleazione eterogenea prevale per bassi valori di sovrassaturazione.

L'espressione per la velocità di nucleazione è dunque analoga a meno del fattore legato all'angolo di contatto:

$$J = A_2 \exp \left[-\frac{f(\theta)B_1}{\ln^2(S+1)} \right] . \quad (2.10)$$

Decorrendo i due meccanismi in parallelo, la velocità di nucleazione complessiva è:

$$J = A_1 \exp \left[-\frac{B_1}{\ln^2(S+1)} \right] + A_2 \exp \left[-\frac{B_2}{\ln^2(S+1)} \right] . \quad (2.11)$$

2.3 Crescita molecolare

Non appena i nuclei stabili, più grandi della dimensione critica, si formano nel sistema, in presenza di una soluzione sovrassatura, questi iniziano a crescere fino a diventare cristalli di dimensione visibile. Il processo di crescita di un cristallo è molecolare, per cui molecole o ioni nell'ambiente circostante alla particella si trasportano verso la stessa e vengono integrate nel suo reticolo cristallino. Considerando una particella di dimensione caratteristica L , la velocità di crescita è definita come:

$$G = \frac{dL}{dt} . \quad (2.12)$$

Questa è una definizione sufficiente per materiali amorfi, può non esserlo per i cristalli, potendo avere ciascuna faccia una diversa velocità di crescita. Nel caso in esame si fa riferimento ad un'unica legge cinetica per G , uguale per le diverse facce del cristallo. Per quanto riguarda più nello specifico la modellazione matematica del fenomeno di accrescimento dei cristalli, si fa da ora riferimento alla teoria diffusione-reazione. Il processo di crescita, quindi di deposizione di molecole di soluto dalla soluzione alla superficie del cristallo, viene descritto come due *step* successivi:

1. *step* di diffusione delle molecole di soluto dal *bulk* della soluzione alla superficie della particella,
2. *step* di reazione in cui la molecola di soluto viene integrata sulla superficie del cristallo.

Questi due stadi avvengono sotto l'influenza di due diverse forze spingenti, entrambe associate al gradiente di concentrazione di soluto che si instaura nei dintorni della particella cristallina. In particolare considerando lo *step* di integrazione come una reazione di primo ordine, si possono modellare i due momenti dell'accrescimento con le seguenti equazioni matematiche:

$$\frac{dm}{dt} = k_d A (C_b - C_i) MW \quad , \quad (2.13)$$

$$\frac{dm}{dt} = k_r A (C_i - C_{eq}) MW \quad , \quad (2.14)$$

dove, per chiarezza, C_b è la concentrazione di *bulk*, C_i quella all'interfaccia particella soluzione, C_{eq} è la concentrazione di saturazione data dall'equazione di Kelvin, k_d il coefficiente di trasporto di massa per diffusione, k_r una costante cinetica per l'integrazione superficiale e m la massa del cristallo. Si considera il coefficiente di trasporto per diffusione poiché, essendo le particelle di piccole dimensioni (range colloidale), queste sono trascinate perfettamente dal campo di moto del fluido e la convezione non influenza il trasporto di massa.

Per chiarire ulteriormente quali siano le forze spingenti in gioco e come siano distribuite, si può considerare una direzione normale alla superficie della particella e descrivere il profilo di concentrazione in prossimità della stessa. In tal caso la superficie può essere approssimata a planare come riportato in figura 2.3:

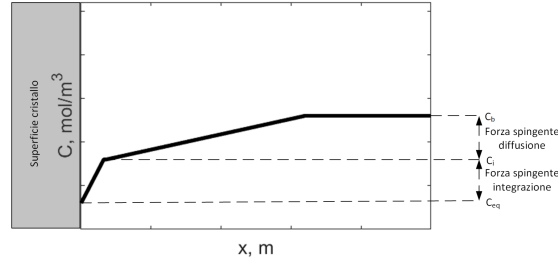


Figura 2.3: Profilo di concentrazione in prossimità di un cristallo.

Le equazioni (2.13) e (2.14) non sono in realtà facilmente applicabili, poiché vi compare la concentrazione all'interfaccia, spesso di difficile determinazione. Quindi si fa in modo di eliminare il termine C_i e si introduce una forza spingente globale $C - C_{eq}$. Così facendo si ottiene:

$$\frac{dm}{dt} = K_G A (C - C_{eq})^g MW \quad (2.15)$$

dove K_G è un coefficiente di crescita globale mentre g è l'ordine del processo di crescita. Considerando che la variazione in massa del cristallo è correlata alla sua

dimensione L :

$$\frac{dL}{dt} = \frac{6}{\pi} K_G A (C - C_{eq})^g MW \quad (2.16)$$

dove per solidi euclidei i fattori di forma di volume e di superficie sono legati da un fattore $\pi/6$.

Si può derivare dunque l'espressione utilizzata nel seguito della tesi per la velocità di crescita:

$$\frac{dL}{dt} = G = k_g S^g \quad (2.17)$$

dove:

$$k_g = \frac{6}{\pi} MW K_G A \quad (2.18)$$

2.4 Aggregazione

L'aggregazione è un processo in cui particelle disperse entrano in contatto e formano *cluster* in cui sono più o meno saldamente connesse. Nel caso in cui le particelle perdano la loro identità di particelle primarie si parla di coalescenza, mentre se l'aggregazione è accoppiata al processo di crescita si parla di agglomerazione. Nuovamente il fenomeno di aggregazione può essere descritto come una successione di due fasi:

1. trasporto delle particelle, che conduce alla collisione (separazione di pochi nanometri)
2. intervento delle forze colloidali che determinano l'adesione (efficacia della collisione)

Di conseguenza il tasso di collisioni efficaci coincide con la velocità del fenomeno di aggregazione. Si assuma la collisione tra un aggregato di classe i e uno di classe j , dove la classe indica il numero di monomeri presenti nell'aggregato. Il tasso di aggregazione tra le particelle delle due classi i e j (r_{ij}) è quindi pari al tasso di collisioni efficaci, dunque, per analogia, può essere descritto come un fenomeno di reazione bimolecolare:

$$r_{ij} = \beta(L_i, L_j, T) = \beta_{ij} n_i n_j \quad (2.19)$$

dove β_{ij} è il kernel di aggregazione, n_i e n_j la densità numerica di particelle appartenenti a una certa classe. Il kernel dipende dalle condizioni di processo quali temperatura, viscosità, composizione, dalla dimensione delle particelle collidenti e dalle loro proprietà.

2.4.1 Trasporto e collisione delle particelle

Affinchè due particelle aggregino, esse devono innanzitutto collidere e dunque essere trasportate fino a trovarsi a una distanza dell'ordine di pochi nanometri. Esistono diversi meccanismi di trasporto, nel seguito ne saranno analizzati due: il trasporto dovuto a moto browniano e il trasporto dovuto al moto turbolento. Per quanto riguarda il primo, le particelle sottoposte a tale meccanismo di trasporto sono soggette a un moto completamente randomico, conseguente all'agitazione termica. Questo meccanismo è governante per particelle di dimensione < 200 nm . Particelle portate in prossimità dal moto casuale possono successivamente aggregare. L'espressione del kernel in questo caso è:

$$\beta_{ij}^{(br)} = \frac{2k_B T}{3\mu} \frac{(L_i + L_j)^2}{L_i L_j} \quad (2.20)$$

dove L_i e L_j sono le dimensioni delle due particelle collidenti. Si nota come tale kernel mostri una forte dipendenza dalla T , sia diretta, sia dovuta alla riduzione della viscosità con l'aumento di T .

L'altro importante meccanismo di trasporto è quello turbolento. Quando il fluido si trova in regime turbolento, come sarà chiarito nel seguito, la velocità presenta un profilo caotico e fluttuante. Le particelle colloidali sono ben più piccole rispetto a queste fluttuazioni, e quindi non le percepiscono. Tuttavia subiscono un gradiente di velocità istantaneo, per cui in regime turbolento non si ha una semplice espressione come in regime laminare. Quello che si fa è esprimere quindi lo sforzo di taglio in funzione di variabili tipiche del moto turbolento (k e ε , il cui significato sarà chiarito nel capitolo 4) e si ottiene un'espressione per il kernel turbolento del tipo:

$$\beta_{ij}^{(turb)} = \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\nu}} \left(\frac{L_i + L_j}{2} \right)^3 \quad (2.21)$$

Poichè i due meccanismi di collisione decorrono in parallelo i due contributi vengono sommati. Tenendo conto dell'elevato numero di particelle nel sistema, introducendo un coefficiente di derivazione empirica, e considerando l'efficienza di aggregazione, si giunge alla formulazione:

$$\beta_{ij}^{(agg)} = 10^{C_1} \left(\beta_{ij}^{(turb)} + \frac{1}{W} \beta_{ij}^{(br)} \right) \Psi_{agg} \quad (2.22)$$

dove W , rapporto di stabilità, è posto pari ad 1 nel seguito della trattazione, essendo le interazioni repulsive elettrostatiche di entità trascurabile nel caso in esame.

2.4.2 Efficienza di aggregazione

L'efficienza di aggregazione Ψ_{agg} è espressa sulla base del tempo di interazione, ossia il tempo medio che le particelle che aggregano passano in contatto [23]:

$$t_i = \sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}} \quad (2.23)$$

e del tempo necessario alla formazione di un legame stabile tra le particelle primarie interagenti mediante il trasferimento di materiale alla fase solida, il cosiddetto tempo di cementazione:

$$t_c = \frac{D_b}{f(\lambda) G} \quad (2.24)$$

dove

$$D_b = \frac{L_{eq} \rho_p^{0.5} (\varepsilon \nu)^{0.25}}{A_p^{0.5}} \quad (2.25)$$

$f(\lambda)$ è invece un fattore di forma che per particelle sferiche è riscrivibile come segue:

$$f(\lambda) = \frac{4(1 + \lambda - \sqrt{\lambda^2 - 1})}{\frac{1}{3} + \lambda - \sqrt{\lambda^2 - 1} - (\lambda - \sqrt{\lambda^2 - 1})^2 \left(\frac{2\lambda}{3} + \frac{\sqrt{\lambda^2 - 1}}{3} \right)} \quad (2.26)$$

Dove nelle espressioni precedenti A_p è un parametro cinetico legato alla forza del legame tra le particelle, mentre λ è definito come L_i/L_j . Infine:

$$L_{eq} = \frac{L_i L_j}{(L_i^2 + L_j^2 - L_i L_j)^{0.5}} \quad (2.27)$$

La probabilità che l'urto sia efficace è alta solo se il tempo di cementazione è dello stesso ordine di grandezza di quello di interazione, quindi se le particelle passano, in prossimità l'una dell'altra un tempo sufficiente alla formazione del legame.

2.5 Coefficienti di attività

Per comprendere perchè nella modellazione del sistema vengano introdotti i coefficienti di attività, bisogna innanzitutto distinguere tra soluzioni ideali e non. Una soluzione si definisce ideale se le interazioni tra le molecole soluto-solvente sono identiche a quelle soluto-soluto e solvente-solvente. In presenza di una soluzione ideale la solubilità di una specie può essere calcolata semplicemente mediante l'equazione di van't Hoff:

$$\ln(x) = \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right) \quad (2.28)$$

dove T_f è la temperatura di fusione del soluto e ΔH_f è la sua entalpia molare di fusione. Per una soluzione non ideale questa equazione viene modificata e al posto di x compare l'attività, definita come $a = \gamma_{\pm}x$. In presenza di soluzione a diluizione infinita $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$, mentre per soluzioni concentrate ci si discosta sempre di più dall'idealità. Per questo nell'equazione (2.2) compare il coefficiente di attività. Nello specifico, in questa trattazione, si fa riferimento al modello di Pitzer per il calcolo di γ_{\pm} :

$$\ln \gamma_{\pm} = |z^+ z^-| f^{\gamma} + m \left(\frac{2pq}{p+q} \right) B_{MX}^{\gamma} + m^2 \left[2 \frac{(pq)^{3/2}}{p+q} \right] C_{MX}^{\gamma} \quad . \quad (2.29)$$

Per la sua derivazione e la spiegazione dei diversi termini che vi compaiono si rimanda a [24].

2.6 Configurazioni reattoristiche

Esistono innumerevoli sistemi reattoristici atti alla cristallizzazione in generale e più in particolare alla precipitazione mediante cristallizzazione reattiva. Si distinguono essenzialmente due grossi gruppi di cristallizzatori: i sistemi non agitati e quelli agitati.

La tipologia di cristallizzatore più semplice è un serbatoio non miscelato in cui l'acqua madre calda viene versata e raffreddata per via naturale in modalità batch. Ovviamente un tale sistema presenterà un livello di sovrassaturazione fortemente variabile nello spazio e nel tempo, non garantendo quindi alcun controllo sulla PSD dei cristalli prodotti [21].

Per quanto riguarda i sistemi agitati, batch o semi-batch (in caso di cristallizzazione reattiva con aggiunta dall'esterno dell'agente precipitante), la miscelazione può essere garantita in diversi modi. In ogni caso si ottiene una sospensione in cui le particelle solide originatesi per cristallizzazione sono sospese all'interno del fluido, trascinate dal suo campo di moto. Per provvedere alla mescolazione del sistema si può ricorrere ad un agitatore posto all'interno del sistema e dei deflettori possono essere eventualmente aggiunti alle pareti in modo da evitare flusso vorticoso. Si può anche aggiungere un deflettore tubolare intorno all'*impeller* per favorire la risalita del fluido nella zona centrale. La miscelazione influisce su una serie di fattori:

1. mantiene i cristalli in sospensione,
2. garantisce un migliore trasferimento di calore, qualora necessario,
3. uniforma i profili di sovrassaturazione nel sistema,
4. riduce il tempo necessario al processo,

permettendo in questo modo un miglior controllo delle proprietà del prodotto cristallino ottenuto. Il raffreddamento, quando necessario, può essere effettuato mediante scambiatori esterni con ricircolazione delle acque madri oppure inserendo nel sistema camicie o serpentine.

Prima di entrare nel dettaglio delle tipologie di reattori più utilizzate in ambito di cristallizzazione, si vanno a paragonare le tre configurazioni reattoristiche più comuni: i sistemi batch, i CSTR, i PFR e i reattori a piatti. Per la loro semplicità e le alte efficienze di scambio termico e trasporto in massa, i reattori tubolari e quelli a piatti sono i più impiegati per la produzione continua in quantitativi limitati. Un loro grosso limite tuttavia si presenta proprio in ambito di cristallizzazione e precipitazione, a causa della difficoltà di gestire il solido in un tale sistema. Il solido può causare intasamento e rovinare definitivamente l'apparecchiatura. Il campo di velocità, inoltre, è legato indissolubilmente alle prestazioni di miscelazione, tempi di residenza, trasferimento in massa e di calore. Per tali ragioni lo *scale-up* di tali sistemi è estremamente complesso e un sistema ottimizzato per un dato processo può risultare completamente inefficace variando le condizioni operative.

I CSTR invece sono dei serbatoi continuamente miscelati in cui i reagenti e i prodotti vengono ripetutamente alimentati ed estratti in continuo. Un tale sistema, grazie alla solida conoscenza costruita in decine di anni, è disponibile per applicazioni impiantistiche in ampi range di dimensioni, dagli 0.1 L fino a decine di m³. I CSTR sono sistemi affidabili, adatti ad alte capacità di produzione e presentano una buona capacità di gestire la presenza di solido all'interno del sistema. Permettono di garantire lunghi tempi di residenza se necessario, risultando però in una RTD. Un miglior controllo di questo aspetto può essere ottenuto andando ad utilizzare una cascata di CSTR. Bisogna ricordare l'importanza di questo aspetto, infatti, in processi di precipitazione la RTD influenza non solo la selettività della reazione, ma anche tutti gli aspetti legati alla crescita e aggregazione delle particelle, oltre che la miscelazione stessa all'interno del sistema. Una cascata di reattori continuamente miscelati, può mantenere la distribuzione dei tempi di permanenza più stretta possibile. Per riassumere dunque i CSTR e cascate di questi sistemi, rispetto ai reattori tubolari, garantiscono una miscelazione esterna che consente di incrementare il trasferimento in massa e di calore, soprattutto in sistemi multifase. Inoltre sono più facilmente scalabili su alte produttività perché la miscelazione non è correlata alla portata alimentata e sono in grado di gestire la presenza di solido nel sistema. Rispetto ai sistemi batch invece, i CSTR possono incrementare la produttività e ridurre i consumi specifici [25]. Una delle loro principali limitazioni è però la ampia distribuzione dei tempi di permanenza, il cui controllo può essere migliorato applicando una cascata di sistemi miscelati che combina la versatilità e scalabilità del CSTR alle alte capacità di scambio di calore e materia di un PFR. Per ridurre i costi e renderne più semplice la progettazione, i sistemi più moderni incorporano il concetto di multipli reattori miscelati all'interno di un unico

grande serbatoio. Un esempio è il reattore Raptor, costituito da un unico serbatoio montato orizzontalmente e compartimentalizzato in una serie di CSTR mediante diaframmi verticali. [26]

2.6.1 Tipologie di cristallizzatori

Per la produzione su scala industriale esistono diverse tipologie di cristallizzatori:

DTB - draft tube and baffle

Il DTB, cristallizzatore *draft tube and baffle* sfrutta un agitatore a bassa velocità di rotazione posto all'interno di un tubo sollevamento a sezione crescente verso la parte superiore dell'apparecchiatura. In questa zona avviene la cristallizzazione e la sospensione. Grazie alla spinta dell'*impeller* la sospensione, supera il tubo di sollevamento e discende nella sezione anulare circostante dove si trovano altri diaframmi. Qui i cristalli si separano e cadono sul fondo del serbatoio. Le acque madri, contenenti i cristalli più piccoli, risalgono in una sezione anulare più esterna e vengono ricircolate a livello dell'agitatore. Il controllo del flusso ascensionale nel tubo di sollevamento è fondamentale per gestire le proprietà del prodotto ottenuto. In figura 2.4 è riportato uno schema del reattore:

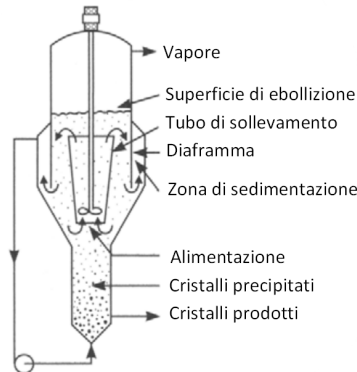


Figura 2.4: Reattore DTB. [21]

FC - Swenson forced circulation

Il sistema Swenson *forced circulation* (FC) presenta un sistema di ricircolazione esterna, come il DTB, ma che funge da scambiatore di calore. Questo può avere una doppia funzione: raffreddamento, per favorire l'aumento della sovrassaturazione,

o evaporatore, di nuovo con lo stesso scopo. La rimozione dei cristalli avviene al fondo del serbatoio. In questo caso, poiché si ricircola sia l'acqua madre sia i cristalli, l'influenza della nucleazione secondaria e della rottura sono importanti. In figura 2.5 è riportato uno schema del reattore.

Letto fluidizzato Oslo

Il cristallizzatore Oslo è un reattore con una sezione compartimentalizzata atta alla crescita della sovrassaturazione e alla crescita dei cristalli. Nuovamente per raffreddamento o evaporazione, viene generata sovrassaturazione, mentre le acque madri sono alimentate al centro dell'apparecchiatura mediante un condotto discendente. I cristalli sono estratti dal fondo mentre le acque madri sono riciclate mediante il sistema di ricircolazione esterno.

In figura 2.6 è riportato uno schema del reattore.

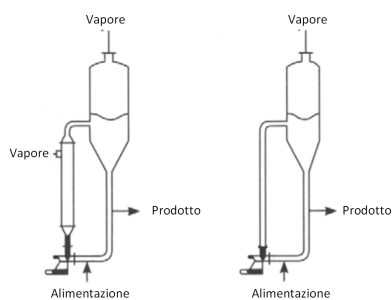


Figura 2.5: Reattore FC nelle sue due configurazioni. [21]

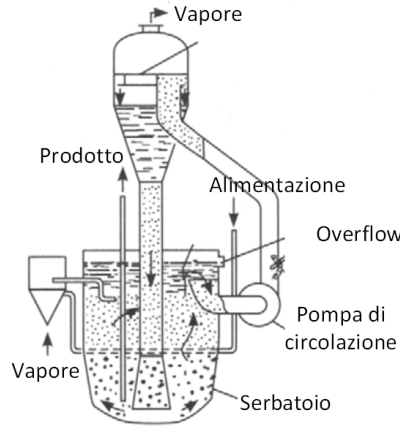


Figura 2.6: Reattore a letto fluidizzato Oslo. [21]

2.6.2 Criteri di scale-up

Esistono diversi criteri di *scale-up* in letteratura, in particolare se si fa riferimento a sistemi agitati.[22], [21]

Velocità di miscelazione costante

Questo criterio di *scale-up* si basa sull'ottenere un quoziente di pompaggio per unità di volume costante, in modo da garantire un *macromixing* simile a diverse scale. Questo deriva dal fatto che il tempo di circolazione all'interno del reattore è uguale:

$$N_1 = N_2 \quad . \quad (2.30)$$

Velocità di punta costante

Se si mantiene una velocità di punta dell'agitatore costante, allora:

$$\pi N_1 d_1 = \pi N_2 d_2 \quad (2.31)$$

dove N è il numero di rivoluzioni in un certo arco di tempo e d è il diametro della turbina. Di conseguenza il criterio di *scale-up* sarà:

$$N_2 = N_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad . \quad (2.32)$$

Questo criterio implica un gradiente di velocità costante in prossimità dell'agitatore, conducendo quindi (in approssimazione) a una scalatura a *mesomixing* costante,

poiché la miscelazione dei reagenti alimentati è legata allo *shear – rate* in prossimità dell'*impeller*.

Potenza costante per unità di volume

In caso di sistemi in cui lo *step* limitante sia la miscelazione, il criterio di *scale – up* più diffuso è mantenere la potenza fornita per unità di volume costante. In questo caso si traduce in:

$$N_2 = N_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{2}{9}} . \quad (2.33)$$

Come si vedrà nel seguito, la dissipazione dell'energia e la sua distribuzione spaziale sono direttamente correlate al tempo caratteristico di *micromixing*. Dunque questo criterio permette di mantenere costante la micromiscelazione.

Tutti questi criteri assumono come limitante solo uno dei processi di miscelazione: macro, meso o micromiscelazione. Nella realtà, dunque, se si sceglie come criterio di *scale – up* uno dei precedenti, solo uno dei fenomeni di miscelazione sarà circa costante all'interno dei due sistemi (pilota e scalato). Si rimanda alla sezione successiva per chiarire i concetti di macro, meso e micromiscelazione.

2.6.3 Effetto della miscelazione in sistemi di precipitazione

Importante è notare come in sistemi atti alla precipitazione, quindi alla cristallizzazione reattiva, la sovrassaturazione si generi in conseguenza del trasferimento in massa associato alla miscelazione dei reagenti. I livelli di sovrassaturazione in questi sistemi possono essere molto alti, soprattutto nel caso in esame della precipitazione di $\text{Mg}(\text{OH})_2$, in cui i reagenti sono molto solubili mentre il prodotto ha una bassissima solubilità. Questo pone ancora di più l'accento sull'importanza della miscelazione in tali sistemi, in modo da garantire profili di S il più possibile omogenei. Alti livelli di sovrassaturazione locale in prossimità delle alimentazioni possono favorire la formazione di un elevato numero di particelle e la loro agglomerazione, che comporta una PSD molto lontana da una monodispersa. Tre sono i fenomeni coinvolti nella fase di miscelazione all'interno di un sistema di precipitazione:

Macromiscelazione

La macromiscelazione consiste nella dispersione del fluido alimentato dall'esterno del sistema da parte del campo di velocità del fluido già presente all'interno del reattore. Questo fenomeno avviene su una scala integrale, dell'ordine di grandezza del reattore stesso. Il *macromixing* è, quindi, la fase di miscelazione che contribuisce

ad appianare i gradienti macroscopici di concentrazione e consente la distribuzione dei reagenti all'interno del sistema.

Mesomiscelazione

La mesomiscelazione consiste nella riduzione delle dimensioni dei *blob* di fluido a causa della turbolenza e del trasporto inerziale. Come il nome stesso suggerisce, la mesomiscelazione avviene su una scala intermedia tra quella macroscopica (reattore) e quella microscopica (molecolare), indicando la miscelazione a livello dei condotti di alimentazione. Questo meccanismo di miscelazione si basa su un trasporto inerziale-convettivo e sulla dispersione turbolenta.

Micromiscelazione

La micromiscelazione consiste nella miscelazione dei reagenti a livello molecolare ad opera della diffusione. Questa si instaura a livello della microscala di Batchelor, come sarà spiegato nella sezione 3.6. I processi legati alla precipitazione avvengono a scala molecolare, dunque l'effetto della micromiscelazione sul sistema va necessariamente investigato. In realtà anche nel processo di micromiscelazione interviene un meccanismo viscoso-convettivo, detto *engulfment*, oltre a quello viscoso diffusivo appena citato. Nel seguito si farà riferimento proprio al tempo caratteristico di micromiscelazione 3.7.2.

Capitolo 3

Modellazione del sistema

Il sistema in esame prevede la miscelazione di due componenti reattivi al fine di generare particelle solide di idrossido di magnesio che, come spiegato nel capitolo 1, precipita. Essendo le particelle prodotte estremamente piccole ed il *particle – load* molto basso (derivazione nella sezione 5.2.7), la presenza del solido non altera il campo di moto e le particelle seguono perfettamente le linee di flusso del fluido. Questo permette di risolvere il campo di moto in modo disaccoppiato dalla precipitazione, riducendone la complessità a quella di un sistema contenente due liquidi miscibili incompressibili.

Si procede dunque fornendo le equazioni di governo del sistema indagato.

3.1 Equazioni di governo

Le principali equazioni di governo [27] per un sistema reattivo in moto turbolento sono l'equazione di continuità:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (3.1)$$

e l'equazione di trasporto della quantità di moto:

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot \mathbf{D} + \rho \mathbf{g} \quad (3.2)$$

dove per un fluido Newtoniano, il termine degli sforzi viscosi può essere scritto come:

$$\mathbf{D} = \mu \left\{ [(\nabla \mathbf{u}) + (\nabla \mathbf{u})^T] - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right\} \quad (3.3)$$

che in caso di fluido incompressibile si semplifica come segue:

$$\mathbf{D} = \mu [(\nabla \mathbf{u}) + (\nabla \mathbf{u})^T] \quad (3.4)$$

Nel caso il fluido sia costituito da diverse specie reattive, bisogna definire la concentrazione di ciascuna specie ϕ_x . Nel caso in esame sono presenti quattro specie ioniche nel sistema: Cl^- , OH^- , Na^+ e Mg^{2+} . Si aggiungono di fatto quattro equazioni di trasporto nella forma:

$$\frac{\partial(\rho\phi_x)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \phi_x) = \nabla \cdot \mathbf{J}_x + \rho S_x(\phi) \quad (3.5)$$

dove nel caso di fluido che esibisca comportamento fickiano, ossia in caso di sistemi binari o sistemi multicomponente a diluizione infinita, è possibile calcolare il flusso diffusivo come:

$$\mathbf{J}_x = - \rho \Gamma_x^{(diff)} \nabla \phi_x \quad (3.6)$$

In caso di sistemi isotermini le equazioni (3.1), (3.2) e (3.5) definiscono completamente l'evoluzione del sistema.

3.2 Sistemi multifase

Uno dei fattori fondamentali in una simulazione numerica è la scelta del modello matematico adatto alla descrizione della fisica che governa fenomeno investigato. Un problema molto comune in ingegneria è quello di avere multiple fasi all'interno del sistema. Nel caso presente sarà necessario investigare un sistema multifasico aria-acqua contenente particelle disperse. Solitamente anche la presenza di una fase solida dispersa viene indagata mediante un modello multifase, tuttavia essendo numero di Stokes e il PLM sufficientemente bassi (come descritto nella sezione 5.2) le particelle disperse sono modellate come uno scalare passivo. Di conseguenza, per modellare la presenza delle fasi acqua e aria nel reattore, le equazioni riportate nel paragrafo 3, vanno modificate per renderle adatte alla descrizione di un tale sistema. In questi problemi si ha quella che viene definita interfaccia, tra le diverse fasi presenti. Le fasi ai due lati di questa sottile regione presentano diverse proprietà chimiche e fisiche e servono delle specifiche equazioni di trasporto per la quantità di moto, la materia e (se fosse necessario) l'energia. Esistono diversi tipi di regimi di flusso multifasico:

1. fasi separate, se ci sono due o più fluidi immiscibili separati mediante un'interfaccia,
2. fasi miscelate,
3. fasi disperse, se si ha una fase dispersa all'interno di un'altra che costituisce un continuo.

Nel presente caso sarà necessario modellare la forma dell'interfaccia generata all'interno di un reattore miscelato contenente acqua e aria. Quello che interessa

dunque è il primo dei tre casi elencati e in tale situazione un modello sicuramente utilizzabile è il *volume – of – fluid* o VOF.

3.2.1 Modelli VOF: interFoam

La formulazione matematica VOF viene spesso utilizzata nella pratica modellistica per simulazioni a carattere transitorio o per simulazioni stazionarie la cui soluzione risulta dipendente dalle condizioni iniziali. Nel caso in esame, in cui la forma dell'interfaccia risulta dipendente dal livello iniziale di liquido, sarà necessario utilizzare un *solver* transitorio, come sarà spiegato nel seguito.

Il modello VOF si basa sull'ipotesi che i fluidi modellati non siano interpenetranti, che nel caso in esame è soddisfatta, poichè la velocità dell'agitatore è stata scelta nella pratica laboratoriale, per evitare trascinamento di bolle nel fluido (vedasi sezione 5.1). Per ciascuna fase modellata si aggiunge una nuova variabile: la frazione in volume all'interno della cella nel dominio computazionale. Nel caso di due fasi è sufficiente tracciare la frazione volumica di una delle due, poichè l'altra sarà il complemento a uno. Viceversa per sistemi a più di due fasi, supponiamo n , si risolvono $n-1$ differenziali per la frazione volumica e l'ultima sarà calcolata nuovamente come complemento a 1. Le proprietà e i campi calcolati nel sistema sono poi mediati sulla base della frazione in volume occupata da ciascuna fase. Il tracciamento dell'interfaccia nel sistema avviene mediante la risoluzione dell'equazione di continuità della frazione volumica, che scritta per fluidi incomprimibili assume la seguente forma:

$$\frac{\partial \dot{\alpha}}{\partial t} + \nabla \cdot (\dot{\alpha} \mathbf{u}) = 0 \quad (3.7)$$

mentre l'equazione di trasporto di quantità di moto la seguente:

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot \mathbf{D} + \rho \mathbf{g} + \mathbf{f}_\sigma \quad (3.8)$$

dove \mathbf{f}_σ è la forza dovuta alla tensione superficiale.

Ovviamente deve comparire la dipendenza dalla frazione volumica: questa è nascosta nell'espressione della densità:

$$\rho = \dot{\alpha} \rho_1 + (1 - \dot{\alpha}) \rho_2 \quad (3.9)$$

per un sistema bicomponente. Come detto le proprietà sono semplicemente calcolate come una media volumica. Infine la forza di tensione superficiale è modellata come una forza superficiale continua e calcolata come segue:

$$\mathbf{f}_\sigma = \gamma \kappa \nabla \dot{\alpha} \quad (3.10)$$

dove γ è la tensione superficiale e κ la curvatura [28]:

$$\kappa = -\nabla \cdot \left(\frac{\nabla \dot{\alpha}}{|\nabla \dot{\alpha}|} \right) \quad (3.11)$$

3.3 Modellazione di flussi con sistemi di riferimento rotanti

Normalmente le equazioni di trasporto che regolano l'evoluzione spazio-temporale del sistema vengono risolte in sistemi di riferimento stazionari (o inerziali). Tuttavia in presenza di componenti rotanti, come gli agitatori, il problema diventa non stazionario quando descritto da un osservatore stazionario. Con un sistema di riferimento mobile, invece, il flusso attorno al componente rotante può essere modellato, entro certi limiti, come stazionario. Quando si utilizza un sistema di riferimento mobile per la modellazione del sistema, le equazioni di trasporto vengono modificate, includendo termini sorgenti aggiuntivi che sono dovuti al passaggio al nuovo sistema di riferimento.

In molti casi ci si può riferire ad un unico quadro di riferimento mobile, in tal caso si parla di approccio SRF. In presenza di geometrie più complesse può essere necessario suddividere il dominio computazionale in più parti, con interfacce ben definite tra le diverse zone. A seconda di come viene modellata l'interfaccia si possono avere due diversi metodi di modellazione stazionaria: l'approccio MRF e MPM.

3.3.1 Equazioni per sistemi di riferimento rotanti

Si descrive ora un sistema caratterizzato da una velocità angolare di rotazione costante pari a ω rispetto a sistema di riferimento stazionario. Il centro del sistema di riferimento rotante è posto a \mathbf{r}_0 . Si può fare riferimento alla figura 3.1.

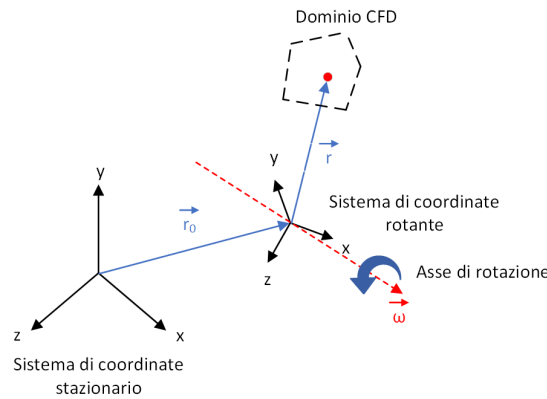


Figura 3.1: Sistemi riferimento rotanti e stazionari.

Il dominio computazionale è definito rispetto al sistema di riferimento rotante, in modo tale che un punto generico all'interno del dominio stesso sia identificato

mediante un vettore posizionale \mathbf{r} rispetto all'origine del sistema rotante. Il campo di velocità del fluido può dunque essere trasformato dal sistema stazionario a quello rotante come segue:

$$\mathbf{v}_r = \mathbf{v} - \mathbf{u}_r \quad (3.12)$$

dove, \mathbf{v}_r è la velocità relativa vista da un osservatore solidale al sistema in rotazione, \mathbf{v} è la velocità assoluta, ossia quella vista dal sistema stazionario e \mathbf{u}_r è la velocità del sistema in rotazione. \mathbf{u}_r può essere calcolata come:

$$\mathbf{u}_r = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r} \quad (3.13)$$

Andando a scrivere le equazioni di trasporto della quantità di moto nel sistema di riferimento rotante, compariranno dunque termini sorgenti aggiuntivi. Tale equazione può inoltre essere riportata con due diverse formulazioni a seconda che la si scriva con la velocità relativa o quella assoluta come variabile dipendente. Per quanto concerne l'espressione in termini di velocità relative, le equazioni di trasporto assumono la seguente forma, per l'equazione di continuità:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}_r) = 0 \quad (3.14)$$

L'equazione di trasporto della quantità di moto è modificata come segue:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \mathbf{v}_r) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}_r \mathbf{v}_r) + \rho(2\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{v}_r + \boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}) = -\nabla p + \nabla \cdot \mathbf{D} \quad (3.15)$$

dove i termini $2\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{v}_r$ e $\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}$ rappresentano rispettivamente la forza di Coriolis e la forza centripeta.

Passando ora alla formulazione in termini assoluti, l'equazione di trasporto di quantità di moto è scritta nella forma:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}_r \mathbf{v}) + \rho(\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \mathbf{D} \quad (3.16)$$

3.3.2 Modello SRF

La differenza sostanziale tra i modelli SRF, da un lato, MRF e MPM dall'altro, risiede nell'estensione di dominio risolto nel sistema di riferimento rotante. Nel modello SRF, in particolare, si riferisce l'intero dominio ad un unico quadro di riferimento in moto. Quindi le equazioni riportate nella sezione 3.3.1 sono risolte in tutte le celle del sistema.

Questo tipo di modello è applicabile limitatamente ad alcuni sistemi specifici. In particolare il problema risulta risolvibile secondo l'approccio in esame nel caso in cui le pareti solidali al sistema di riferimento stazionario, che quindi risultano in moto rispetto a quello rotante, siano delle superfici di rivoluzione attorno all'asse di rotazione del sistema stesso. L'approccio SRF è particolarmente utile in scenari in cui una specifica regione del dominio ha una grande influenza sul flusso globale, o quando risolvere il flusso per l'intero dominio sarebbe computazionalmente oneroso.

3.3.3 Modello MRF

Esistono situazioni in cui il modello SRF non risulta dunque applicabile: in presenza di multiple zone in movimento oppure se il dominio computazionale contiene superfici stazionarie non di rivoluzione. In tali casi il dominio di calcolo è suddiviso in più zone, con specifici confini, che vanno a definirne l'interfaccia. In tal modo nelle due zone saranno risolte equazioni di trasporto differenti, poiché in quelle stazionarie si farà riferimento alle equazioni di trasporto nel sistema stazionario, viceversa per quello in rotazione. La differenza tra i modelli MRF e MPM risiede poi nel trattamento dell'interfaccia, ma entrambi sono delle approssimazioni del sistema allo stazionario.

Il modello MRF viene anche chiamato "modello del rotore congelato", in quanto la griglia di calcolo, sia nella zona stazionaria sia in quella in rotazione, rimane ferma, congelata in una posizione appunto. Non si visualizza dunque il moto relativo tra le diverse zone, bensì il componente in movimento è fissato in una data posizione e si calcolano i campi istantanei con il rotore in quella specifica configurazione. Al fine di tenere conto del moto della zona in rotazione, ci si può riferire alle equazioni (3.16), oppure (3.15). Nella zona in movimento compariranno i termini aggiuntivi segnalati nella sezione 3.3.1, mentre nella zona stazionaria $\omega = 0$, riducendosi di fatto alla formulazione (3.2).

All'interfaccia tra le differenti zone viene imposta la continuità del campo di velocità assoluta \mathbf{v} . In particolare, infatti, per il calcolo di alcuni dei termini presenti nell'equazione di trasporto di quantità di moto, sono necessari i valori del campo nella zona adiacente. Se viene utilizzata la formulazione del bilancio di quantità di moto in termini di velocità relativa, semplicemente si ricava la velocità assoluta e il suo gradiente applicando le seguenti due equazioni:

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}_r + \omega \times \mathbf{r} \quad , \quad (3.17)$$

$$\nabla \mathbf{v} = \nabla \mathbf{v}_r + \nabla (\omega \times \mathbf{r}) \quad . \quad (3.18)$$

Per i campi scalari, come temperatura, pressione e densità, ciò non è necessario in quanto indipendenti dal moto del sistema di riferimento.

Il modello MRF, pur costituendo chiaramente un'approssimazione, risulta un approccio estremamente efficace in tutte quelle applicazioni in cui l'interazione rotore-statore risulti debole e il flusso all'interfaccia tra le diverse zone sia di semplice risoluzione. Alcune applicazioni possono dunque essere la modellazione di turbomacchinari, serbatoi miscelati oppure per inizializzare i campi in simulazioni a griglia mobile.

3.4 Numeri adimensionali

Definendo delle dimensioni caratteristiche per il sistema posto sotto indagine, quali una lunghezza caratteristica l_0 , ad esempio il diametro del reattore per un PFR o il diametro della girante per un CSTR e una velocità caratteristica \mathbf{u}_0 , come la *tip – velocity* nel caso di una girante, le equazioni di trasporto nominate nella sezione 3 possono essere adimensionalizzate e normalizzate. In questo modo emergono naturalmente dei numeri adimensionali, che consentono di quantificare l'importanza relativa dei diversi contributi presenti nelle equazioni di trasporto stesse. I numeri adimensionali in questione sono:

- il numero di Reynolds Re , dato dal rapporto tra il contributo inerziale e quello viscoso. Viene utilizzato per caratterizzare la transizione tra i diversi regimi fluidodinamici. In applicazioni industriali Re tende ad essere molto grande al fine di incrementare le proprietà di trasporto del fluido.
- il numero di Schmidt Sc , dato il rapporto tra trasporto viscoso di quantità di moto e diffusivo di materia. Viene utilizzato per identificare le scale caratteristiche di dissipazione dei gradienti di velocità e di concentrazione per moto molecolare. Nei gas, il numero di Schmidt è dell'ordine dell'unità, mentre nei liquidi è solitamente molto grande (>1000).
- il numero di Damköhler Da , che verrà spiegato in dettaglio nella sezione 3.7.3.

Il presente lavoro, non coinvolgendo il trasporto di energia, non tratta degli altri due numeri adimensionali tipicamente nominati nelle trattazioni teoriche: il Prandtl e il numero di Lewis.

Solo per una questione di completezza e a titolo di esempio si riporta di seguito l'equazione di bilancio di Navier-Stokes adimensionalizzata:

$$\frac{D\hat{\mathbf{u}}}{D\hat{t}} = -\hat{\nabla}\hat{p} + \frac{1}{Re}\hat{\nabla}^2\hat{\mathbf{u}} \quad . \quad (3.19)$$

3.5 Sistemi premiscelati e non premiscelati

Molto importante nella modellazione di sistemi reattivi è il ruolo giocato dalla miscelazione dei fluidi contenenti i componenti coinvolti nelle reazioni chimiche. In particolare si possono distinguere due tipologie di flussi reattivi: quelli premiscelati e quelli non premiscelati. Ci sono anche una serie di altre considerazioni da fare in merito all'influenza della miscelazione sulla dinamica di reazione, tuttavia questa distizione è propedeutica al prosieguo della spiegazione.

Un flusso reattivo premiscelato è un sistema in cui i componenti chimici coinvolti nella reazione sono miscelati prima della reazione stessa. La reazione entra poi in

gioco mediante un'attivazione, per esempio un incremento di temperatura. Questo è un caso tipico per i processi di combustione. In questo caso l'influenza della turbolenza all'interno del sistema si esplica nelle fluttuazioni turbolente di temperatura che vanno ad influenzare la cinetica di reazione. Come si vedrà nel capitolo 4, applicando la media di Reynolds alle equazioni di trasporto insorge il problema di chiusura del sistema di differenziali.

I sistemi non premiscelati, oggetto del presente lavoro di tesi, invece non presentano i componenti chimici reattivi miscelati prima che avvenga la reazione stessa [29]. Quindi, non appena i fluidi contenenti i reagenti entrano in contatto (per poi miscelarsi), avviene la reazione, la cui dinamica dipenderà anche dalla dinamica della miscelazione stessa. Anche in questo caso, dopo l'operazione di media, insorgono una serie di problemi di chiusura, espliciti nel capitolo 4.

3.6 Scale temporali e dimensionali della turbolenza

In presenza di turbolenza pienamente sviluppata all'interno del fluido si creano delle vorticosità, chiamate anche *eddy*, che evolvono nel tempo e nello spazio contribuendo al trasporto di proprietà. Questi vortici secondo il concetto di cascata di energia introdotto da Richardson, sono caratterizzati da specifiche dimensioni e tempi caratteristici: la scala integrale della turbolenza dimensionale (L_u), temporale (τ_u) e un numero di Reynolds (Re_L) per i vortici più grandi e la scala di Kolmogorov dimensionale (η), temporale (τ_η) e un numero di Reynolds (Re_η) per i vortici più piccoli. I vortici più grandi, di una dimensione caratteristica simile a quella degli oggetti macroscopici presenti nel sistema (agitatori, corpi in movimento o diametro di tubazioni) contengono buona parte dell'energia cinetica turbolenta. A questa scala l'energia cinetica turbolenta è generata dalle instabilità del flusso in prossimità dell'oggetto macroscopico. Questi grossi vortici, dominati dai fenomeni inerziali, tendono a rompersi trasportando energia cinetica turbolenta alle scale più piccole dove, una volta raggiunta la microscala di Kolmogorov, k viene dissipata dalla viscosità del fluido stesso. Questo accade poichè alla microscala di Kolmogorov i fenomeni inerziali sono ugualmente importanti ai fenomeni viscosi e la viscosità del fluido riesce a dissipare k , le fluttuazioni di velocità si appianano e i vortici si dissolvono. Vortici più piccoli della scala di Kolmogorov non risultano visibili poichè vengono immediatamente appianati dal fenomeno viscoso. Di seguito si riportano, nella tabella 3.1, le scale dimensionali e temporali caratteristiche della turbolenza in funzione di k e ε [30]:

Le considerazioni che seguono sono molto importanti per sistemi reattivi non premiscelati.

Quantità	Scala integrale	Scala di Taylor	Scala di Kolmogorov
Lunghezza	$L_u = \frac{k^{3/2}}{\varepsilon}$	$\lambda = \left(10 \frac{k\nu}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\eta = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{4}}$
Tempo	$\tau_u = \frac{k}{\varepsilon}$	$\tau_\lambda = \left(15 \frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}$	$\tau_\eta = \left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}$
Reynolds	$Re_L = \frac{k^2}{\varepsilon\nu}$	$Re_\lambda = \left(\frac{20}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{k}{\sqrt{\varepsilon\nu}}$	$Re_\eta = 1$

Tabella 3.1: Scale della turbolenza.

Una volta raggiunta la microscala di Kolmogorov, non è detto che i vortici siano sufficientemente piccoli da consentire alla diffusione di dissipare i gradienti di concentrazione. Questo dipende dal numero di Schmidt, definito nella sezione 3.4. Nel meccanismo di trasporto della quantità di moto e delle specie chimiche in un sistema reattivo turbolento inizialmente intervengono le forze inerziali, che rompono i vortici in mulinelli sempre più piccoli, pur non variandone la composizione. A questo punto vanno distinte due situazioni. Nel caso dei gas $Sc = 1$, dunque il fluido trasporta quantità di moto per trasporto viscoso con la stessa velocità con cui il componente reattivo diffonde. In questo caso una volta raggiunta la microscala di Kolmogorov, sia le fluttuazioni di velocità sia quelle di concentrazione sono dissipate. Al contrario nel caso dei liquidi $Sc \approx 1000$. In tal caso raggiunta la microscala η i vortici sono sufficientemente piccoli sicchè la viscosità dissipi le fluttuazioni di velocità ma non di concentrazione. Interviene poi un meccanismo viscoso-convettivo che deforma e assottiglia i *blob* di liquido contenenti le diverse specie chimiche e una volta raggiunta la microscala di Batchelor λ_B :

$$\lambda_B = \eta \cdot Sc^{-\frac{1}{2}} \quad (3.20)$$

la diffusività è sufficientemente alta da dissipare la varianza garantendo la micromiscelazione. Importante è dunque sottolineare che la microscala di Batchelor coincide con la dimensione della più piccola lamella di un componente puro all'interno del sistema.

3.7 Scale temporali della reazione e della miscelazione

In sistemi reattivi non premiscelati è fondamentale definire dei tempi caratteristici di reazione e di miscelazione in modo che, confrontandoli, risulti possibile capire come i due fenomeni interagiscano tra loro.

3.7.1 Tempo caratteristico di reazione

Bisogna innanzitutto identificare un tempo caratteristico di reazione. A tal fine si fa riferimento al termine reattivo dell'equazione (3.5). Si può costruire una matrice di reazione chimica di dimensioni $K \times K$, dove K è il numero di componenti chimici. In ciascuna posizione della matrice compare la variazione della velocità di reazione del componente i -esimo rispetto alla concentrazione del j -esimo componente ($\frac{\partial S_i}{\partial c_j}$). Per un sistema tri-componente (a,b,c ad esempio), la matrice di reazione presenterebbe la seguente forma:

$$\frac{\partial S_i}{\partial C_j} = \begin{bmatrix} \frac{\partial S_a}{\partial C_a} & \frac{\partial S_a}{\partial C_b} & \frac{\partial S_a}{\partial C_c} \\ \frac{\partial S_b}{\partial C_a} & \frac{\partial S_b}{\partial C_b} & \frac{\partial S_b}{\partial C_c} \\ \frac{\partial S_c}{\partial C_a} & \frac{\partial S_c}{\partial C_b} & \frac{\partial S_c}{\partial C_c} \end{bmatrix} . \quad (3.21)$$

Si calcolano successivamente i K autovalori λ_i di tale matrice. Si può definire il tempo caratteristico in cui la specie i -esima è prodotta o consumata come:

$$\tau_i = \frac{1}{|\lambda_i|} . \quad (3.22)$$

Il tempo caratteristico di reazione è il più piccolo di tali tempi caratteristici:

$$\tau_r = \min \left(\frac{1}{|\lambda_i|} \right) . \quad (3.23)$$

Per avere un valore numerico di tale tempo caratteristico è necessario porre dei valori di concentrazione all'interno delle espressioni. Di solito nei reattori continui si utilizzano i valori delle concentrazioni nelle alimentazioni mentre in quelli discontinui le concentrazioni iniziali.

3.7.2 Tempo di mixing

Come si è visto nel capitolo 2.6 i sistemi miscelati sono i reattori di cristallizzazione più diffusi nella pratica industriale. In questi sistemi, tuttavia, la distribuzione spaziale della velocità di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta dipende fortemente dalla tipologia e geometria del reattore: tipo di agitatore, dimensioni, presenza di *baffle* ecc. Dunque al fine di determinare il tempo caratteristico di micromiscelazione, che come si vedrà in seguito interviene direttamente insieme al tempo caratteristico di reazione nella determinazione della dinamica di precipitazione, si ricorre nel presente lavoro alla simulazione CFD. Il grosso vantaggio della CFD è che restituisce i valori locali del campo di velocità del fluido e, dunque, anche della dissipazione dell'energia nel sistema correlata al tempo caratteristico di micromiscelazione dalla relazione:

$$\tau_{mix} = C_\phi \frac{k}{\varepsilon} \quad (3.24)$$

dove k è l'energia cinetica turbolenta, ε la sua velocità di dissipazione e C_ϕ è una costante empirica dell'ordine dell'unità.

3.7.3 Reazioni lente, reazioni veloci e reazioni istantanee

Importante è considerare come i fenomeni di miscelazione e di reazione interagiscano tra loro e per farlo si confrontano i tempi caratteristici di reazione e di miscelazione mediante il numero adimensionale di Damköhler, introdotto nella sezione 3.4. Si definisce tale valore adimensionale come:

$$Da = \frac{\tau_{mix}}{\tau_r} . \quad (3.25)$$

Si prospettano tre possibili situazioni:

- Reazione lenta, $Da \ll 1$: la cinetica di reazione è lenta rispetto alle fluttuazioni di concentrazione poichè il tempo di miscelamento risulta essere ordini di grandezza inferiore al tempo di reazione. I componenti puri hanno il tempo di micromiscelarsi prima che la reazione abbia luogo. La reazione avviene dunque alle concentrazioni medie. Il problema di chiusura del sistema di differenziali è in questo caso facilmente risolvibile.
- Reazione a cinetica finita, $Da \approx 1$: la cinetica di reazione è veloce quanto le fluttuazioni nel campo dello scalare, il problema di chiusura è rilevante e di complessa risoluzione.
- Reazione veloce, $Da \gg 1$: in questo caso il tempo di miscelamento risulta essere ordini di grandezza superiore al tempo di reazione. Lo *step* controllante è la miscelazione e le reazioni avvengono con una velocità dipendente dai valori delle concentrazioni istantanee dei componenti reattivi coinvolti. Questa situazione viene analizzata nella sezione 4.3.2.

3.8 Dinamica dei sistemi particellari

Nella sezione corrente verranno investigate le equazioni che regolano i fenomeni di precipitazione. Verrà quindi descritta, dal punto di vista delle equazioni di governo e dei modelli atti alla sua risoluzione, la dinamica con cui evolve una popolazione di particelle solide disperse all'interno di un fluido sottoposte ai fenomeni di nucleazione, crescita ed aggregazione descritti dal punto di vista teorico nel capitolo 2 facendo riferimento, in particolare, al metodo del QMOM.

3.8.1 Bilanci di popolazione

Si vuole valutare quantitativamente l'effetto di nucleazione, crescita e aggregazione sulla PSD di una popolazione di particelle disperse all'interno di un sistema. Si può definire una funzione di distribuzione $n(L)$ tale che $n(L)dL$ sia la concentrazione numerica di particelle con dimensione compresa nell'intervallo $[L, L + dL]$. Ovviamente vale che:

$$N_{tot} = \int_0^{+\infty} n(L)dL \quad (3.26)$$

pari al numero totale di particelle presenti nel sistema. La densità di distribuzione numerica f_n invece è legata alla concentrazione numerica dalla seguente relazione:

$$f_n(L)dL = \frac{n(L)dL}{N_{tot}} \quad (3.27)$$

Contribuiscono all'evoluzione di queste due distribuzioni tre fenomeni già descritti nel capitolo 2: nucleazione, crescita ed aggregazione. Una grossa distinzione che si può fare è tra processi continui, come la crescita, caratterizzato da una velocità di crescita G :

$$G = \frac{dL}{dt} \quad (3.28)$$

e processi discontinui, come la nucleazione e l'aggregazione, che sono descritti rispettivamente come un fenomeno di sola nascita di particelle e una combinazione di nascita e morte per l'aggregazione. Si può definire, dunque, la velocità di nascita $B(L)$ come il numero di particelle che si generano nel sistema per unità di tempo e di volume con dimensione compresa in $[L, L + dL]$:

$$B(L)dL \quad (3.29)$$

e analogamente per la velocità di morte:

$$D(L)dL \quad (3.30)$$

In presenza di un sistema perfettamente miscelato, in cui dunque $n(L, t)$ non è funzione della coordinata spaziale, e nominando \dot{V}_{in} e \dot{V}_{out} rispettivamente le portate in ingresso e in uscita, la seguente equazione di bilancio di popolazione può essere ricavata:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(G \cdot n)}{\partial L} = (B - D) + \frac{\dot{V}_{in}n_{in} - \dot{V}_{out}n}{V} \quad (3.31)$$

In questa equazione si trovano, a partire da sinistra a destra, il termine di accumulo, quello di crescita, quello associato alla nascita e alla morte delle particelle e infine un termine associato alle portate entranti e uscenti dal sistema. Essendo una

differenziale nel tempo e nella dimensione L sono necessarie una condizione iniziale, che varia in base al problema considerato:

$$n(L,0) = n_{iniz}(L) \quad t = 0, \quad L \geq 0 \quad (3.32)$$

e una condizione al contorno:

$$n(0,t) = n_0(t) \quad t \geq 0, \quad L = 0 \quad . \quad (3.33)$$

Assumendo che la dimensione dei nuclei sia trascurabile, si può ricavare che il numero di particelle con dimensioni prossime allo zero sia una funzione della velocità di nucleazione nella forma:

$$n_0(t) = \frac{J_n}{G(L=0^+)} \quad . \quad (3.34)$$

In presenza di un sistema non perfettamente miscelato, in cui si abbia una dipendenza della funzione n anche dalla coordinata spaziale, per un punto all'interno del dominio computazionale, le PBE possono essere espresse nei seguenti termini:

$$\frac{\partial n(\xi; \mathbf{x}; t)}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{x}} \cdot [\mathbf{u} n(\xi; \mathbf{x}; t)] = h(\xi; t) - \nabla_{\xi} \cdot \left[n(\xi; t) \frac{d\xi}{dt} \right] \quad (3.35)$$

dove compaiono da sinistra a destra il termine di accumulo, trasporto convettivo, mentre sul lato destro della differenziale si trovano il termine di generazione e il termine di flusso associato alla variazione della coordinata interna ξ . La coordinata interna è un vettore e può contenere diverse coordinate della particella stessa (diametro, superficie, volume) mentre \mathbf{u} è la velocità della particella nelle PBE generalizzate, mentre è la velocità del fluido nelle PBE. In base al numero di coordinate interne si distinguono i sistemi monovariabili e multivariabili. Importante è sottolineare come nel sistema in esame non ci si riferisca alle PBE generalizzate, bensì si considerano le particelle perfettamente trascinate dalle linee di flusso del fluido e il sistema omogeneo. Se il regime è turbolento e le particelle estremamente piccole, nell'equazione (3.35) compaiono anche i termini di trasporto diffusivo e turbolento, oltre che le proprietà mediate secondo Reynolds. Raggruppando i termini di nascita e morte (eventi discreti) in un unico termine generativo, considerando la velocità di crescita dipendente dalle dimensioni della particella e il sistema omogeneo l'equazione (3.35) può essere riscritta come:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(G \cdot n)}{\partial L} = h_L \quad . \quad (3.36)$$

Nel seguito della descrizione del metodo di quadratura dei momenti e dell'equazione di trasporto dei momenti ci si riferisce a questa equazione di bilancio.

3.8.2 Equazioni di trasporto dei momenti

A partire dalla definizione di NDF n , si può definire il momento di ordine k della distribuzione come segue:

$$m_k = \int_0^{+\infty} L^k n(L) dL \quad . \quad (3.37)$$

I momenti di ordine più basso presentano uno specifico significato fisico:

1. m_0 è la concentrazione totale di particelle presenti nel sistema,
2. m_2 è la superficie totale delle particelle $A_t = \pi m_2$,
3. m_3 è il volume totale delle particelle $V_t = \frac{\pi}{6} m_3$.

Dai primi quattro momenti della distribuzione si possono definire dei diametri caratteristici, d_{10} , d_{21} , d_{32} e d_{43} :

$$d_{ij} = \frac{m_i}{m_j} \quad . \quad (3.38)$$

Se entrambi i lati dell'equazione (3.36) vengono moltiplicati per L^k e si applica l'integrazione tra 0 e $+\infty$ si ottiene l'equazione di trasporto dei momenti per una PBE-1D:

$$\frac{\partial m_k}{\partial t} = kG(L)m_{k-1} + \int_0^{+\infty} L^k h_{L,k} dL \quad . \quad (3.39)$$

In questa espressione si ha un problema di chiusura per il termine legato alla generazione ed è necessario trovarne un'approssimazione.

3.8.3 Metodo di quadratura dei momenti

La strategia alla base del metodo di quadratura dei momenti è approssimare l'integrale che compare sul lato destro dell'equazione (3.39) mediante la quadratura Gaussiana su n punti [31]. Quindi nella pratica l'integrale è risolto numericamente con una formula di interpolazione. Un generico integrale può essere così approssimato:

$$\int_{\Omega} f(x) dx \approx \sum_{i=1}^{N_q} w_i f(x_i) \quad . \quad (3.40)$$

Dove:

- Ω rappresenta il dominio di integrazione,
- $f(x)$ è la funzione da integrare,

- dx indica l'elemento differenziale dell'integrale,
- N_q è il numero di punti di campionamento utilizzati nel metodo dei quadrati,
- w_i rappresenta i pesi associati a ciascun punto di campionamento,
- x_i sono le ascisse dei punti di campionamento.

Il metodo di quadratura di Gauss calcola l'integrale di una funzione definendo N_q pesi e ascisse, risultando in un ordine $2N_q - 1$. Le ascisse e i pesi possono essere completamente specificate in termini di momenti di basso ordine della NDF non nota. Per esempio per ottenere un metodo di quadratura di ordine $N_q = 3$ è sufficiente conoscere i primi $2N_q = 6$ momenti [32]. Applicando tale metodo al calcolo dell'integrale (3.37) si ottiene:

$$m_k(t) \approx \sum_{i=1}^{N_q} w_i(t) L_i^k(t) \quad . \quad (3.41)$$

Una delle prime procedure adottate per il calcolo delle ascisse e dei pesi a partire dai momenti è nota come algoritmo PD (*product - difference*).

Algoritmo PD

Si parte con la definizione della matrice \mathbf{P} :

$$P_{i,1} = \delta_{i1} \quad i \in [1, \dots, 2N_q + 1] \quad , \quad (3.42)$$

$$P_{i,2} = (-1)^{i-1} m_{i-1} \quad i \in [1, \dots, 2N_q + 1] \quad . \quad (3.43)$$

Le altre componenti sono calcolate come:

$$P_{i,j} = P_{1,j-1} P_{i+1,j-2} - P_{i,j-2} P_{i+1,j-1} \quad \begin{array}{l} i \in [1, \dots, 2N_q + 2 - j] \\ j \in [3, \dots, 2N_q + 1] \end{array} \quad (3.44)$$

A questo punto si va a definire a partire da \mathbf{P} un vettore g_i tale che $g_1 = 0$ e

$$g_i = \frac{P_{1,i+1}}{P_{1,i} P_{1,i-1}} \quad i \in [2, \dots, 2N_q] \quad (3.45)$$

da cui si definisce una matrice tridiagonale simmetrica, dove gli elementi della diagonale sono definiti come:

$$a_i = g_{2i} + g_{2i-1} \quad i \in [1, \dots, 2N_q - 1] \quad (3.46)$$

mentre gli elementi sulle codiagonali:

$$b_i = -\sqrt{g_{2i+1} + g_{2i-1}} \quad i \in [1, \dots, 2N_q - 2] \quad . \quad (3.47)$$

Questa procedura consente di trasformare un problema mal condizionato (trovare le radici di un'espressione polinomiale), in uno ben condizionato: trovare le coordinate dei punti di interpolazione dagli autovalori di tale matrice e i pesi a partire dagli autovettori \mathbf{v}_j :

$$w_j = m_0 v_{j1}^2 \quad . \quad (3.48)$$

Ottenuti i valori di pesi e i nodi di integrazione è possibile risolvere le equazioni che approssimano i momenti. In particolare a partire dall'equazione (3.36), per i primi 6 momenti della distribuzione si ottiene il seguente set di differenziali:

$$\frac{dm_k}{dt} = J_k L_{cr}^k + k \sum_{i=1}^{N_q} G[L_i] L_i^{k-1} w_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_q} w_i \sum_{j=1}^{N_q} w_j \beta_{i,j}^{(agg)} (L_i^3 + L_j^3)^{\frac{k}{3}} - \sum_{i=1}^{N_q} w_i L_i^k \sum_{j=1}^{N_q} w_j \beta_{i,j}^{(agg)} \quad (3.49)$$

dove L_{cr} è la dimensione critica dei nuclei [33]. Da sinistra a destra troviamo i termini associati a nucleazione, crescita ed infine aggregazione, che vanno a modificare i momenti della PSD.

Nel corso della presente tesi si è invece fatto riferimento all'algoritmo di Wheeler. Questo è stato proposto nel 1971 da Sack e Donovan e si basa sulla definizione di un differente *set* di funzioni base $\pi_a(\xi)$ che, rappresentando i polinomi ortogonali, permette di campionare in maniera più efficiente l'intervallo di integrazione Ω_ξ , risultando conseguentemente in una maggior stabilità.

Algoritmo di Wheeler

I coefficienti, nel caso dell'algoritmo di Wheeler, sono calcolati a partire dalla definizione dei momenti modificati:

$$\nu_k = \int_{\Omega} \pi_k(\xi) n(\xi) d\xi, \quad k = 0, 1, \dots, 2N_q - 1 \quad . \quad (3.50)$$

Si assume inoltre che $\pi_k(\xi)$ soddisfi la seguente relazione:

$$\pi_{-1}(\xi) = 0 \quad (3.51)$$

$$\pi_0(\xi) = 1 \quad (3.52)$$

$$\pi_{\alpha+1}(\xi) = (\xi - a'_\alpha) \pi_\alpha(\xi) - b'_\alpha \pi_{\alpha-1}(\xi) \quad (3.53)$$

dove a'_α e b'_α sono noti. Wheeler ha sviluppato così un algoritmo per il calcolo dei coefficienti della matrice Jacobiana a partire dalla definizione di $\sigma_{\alpha,\beta}$:

$$\sigma_{\alpha,\beta} = \int_{\Omega} n(\xi) \pi_\alpha(\xi) \pi_\beta(\xi) d\xi, \quad \alpha, \beta \geq 1 \quad . \quad (3.54)$$

Tali quantità sono calcolate a partire dalla seguente inizializzazione:

$$\sigma_{-1,\alpha} = 0 \quad \alpha = 1, 2, \dots, 2N_q - 2 \quad (3.55)$$

$$\sigma_{0,\alpha} = \nu_\alpha \quad \alpha = 0, 1, \dots, 2N_q - 1 \quad (3.56)$$

$$\alpha_0 = \alpha'_0 + \frac{\nu_1}{\nu_0} \quad (3.57)$$

$$b_0 = 0 \quad . \quad (3.58)$$

Infine i coefficienti della matrice Jacobiana sono calcolati come segue:

$$a_\alpha = a'_\alpha - \frac{\sigma_{\alpha-1,\alpha}}{\sigma_{\alpha-1,\alpha-1}} + \frac{\sigma_{\alpha,\alpha+1}}{\sigma_{\alpha,\alpha}} \quad (3.59)$$

$$b_\alpha = \frac{\sigma_{\alpha,\alpha}}{\sigma_{\alpha-1,\alpha-1}} \quad . \quad (3.60)$$

Da tale matrice è possibile nuovamente calcolare i pesi e i nodi della formula di quadratura.

Capitolo 4

Modelli della turbolenza: approccio RANS

Importante è notare come le equazioni (3.1), (3.2) e (3.5) scritte nella forma presentata, siano valide solo in regime laminare, ossia quando il numero di Reynolds, $Re < 2100$. In realtà nella maggior parte delle applicazioni di interesse ingegneristico $Re \gg 2100$ e il regime è pienamente turbolento. In presenza di turbolenza il sistema risulta instabile e piccole differenze nelle condizioni iniziali possono portare a soluzioni completamente diverse. Questo è dovuto al prevalere, per alti valori del Re , del termine convettivo, che amplifica le piccole differenze di velocità nel campo di moto del fluido, sul termine viscoso, che tenderebbe a smorzarle. Conseguentemente il moto del fluido turbolento risulta caotico e misurando con un anemometro la velocità del fluido in un punto si visualizzerebbe un andamento qualitativamente come quello nella seguente figura 4.1:

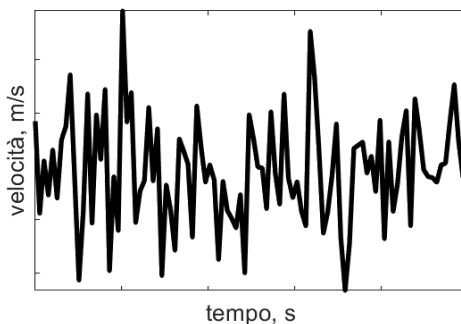


Figura 4.1: Velocità in un punto in regime turbolento.

Per modellare questo regime, si ricorre alla decomposizione di Reynolds per tutte le variabili che variano temporalmente. Secondo tale scomposizione, ad esempio, la

velocità istantanea misurata in un punto (in nero nella figura 4.1) viene scomposta in un termine di velocità media $\bar{\mathbf{u}}$ indipendente dal tempo (quella in rosso nella figura seguente) e un termine fluttuante \mathbf{u}' , la cui media temporale (su un intervallo di tempo grande a sufficienza) risulta nulla. La figura 4.2 mostra tale operazione:

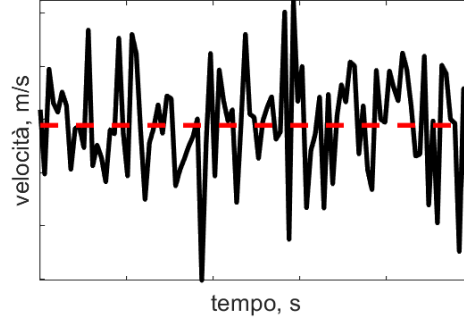


Figura 4.2: Decomposizione di Reynolds.

Applicando tale decomposizione alle equazioni di continuità (3.1) e all'equazione di trasporto di quantità di moto (3.2) e successivamente mediando secondo Reynolds si ottiene:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{\mathbf{u}}) = 0 \quad , \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial (\rho \bar{\mathbf{u}})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{\mathbf{u}} \bar{\mathbf{u}}) = -\nabla \bar{p} + \nabla \cdot \mathbf{D}^{(v)} - \nabla \cdot \overline{\rho \mathbf{u}' \mathbf{u}'} + \rho \mathbf{g} \quad . \quad (4.2)$$

Nell'equazione (4.9) compare un termine aggiuntivo rispetto all'equazione di trasporto in regime laminare, ossia il tensore degli sforzi turbolenti di Reynolds. Questo termine aggiuntivo rappresenta il contributo delle fluttuazioni turbolente presenti nel sistema ed è definito come segue:

$$\Sigma^{(t)} = -\overline{\rho \mathbf{u}' \mathbf{u}'} \quad . \quad (4.3)$$

Questa quantità non è tuttavia calcolabile direttamente e si ricorre ad un'ulteriore approssimazione, l'approssimazione di Boussinesq. Innanzitutto si definisce l'energia cinetica turbolenta k :

$$k = \frac{1}{2} \left(\overline{u'_x u'_x} + \overline{u'_y u'_y} + \overline{u'_z u'_z} \right) \quad . \quad (4.4)$$

Successivamente si estrae la traccia dal tensore degli sforzi turbolenti riscrivendolo come:

$$\Sigma^{(t)} = (-\overline{\rho \mathbf{u}' \mathbf{u}'} + \frac{2}{3} \rho k \mathbf{I}) - \frac{2}{3} \rho k \mathbf{I} \quad (4.5)$$

e si definisce la quantità tra parentesi tensore degli sforzi deviatori turbolenti di Reynolds:

$$\mathbf{D}^{(t)} = -\overline{\rho \mathbf{u}' \mathbf{u}'} + \frac{2}{3} \rho k \mathbf{I} . \quad (4.6)$$

Applicando ora l'approssimazione di Boussinesq, il tensore degli sforzi deviatori turbolenti di Reynolds può essere descritto, per analogia, con un'equazione costitutiva simile a quella per il tensore degli sforzi viscosi, essendo entrambi tensori degli sforzi a traccia nulla:

$$\mathbf{D}^{(t)} = \mu^{(t)} \left[\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right] . \quad (4.7)$$

Il termine $-\frac{2}{3} \rho k \mathbf{I}$ nell'equazione (4.5) viene accorpato alla pressione per definire la pressione totale:

$$P = p - \frac{2}{3} \rho k . \quad (4.8)$$

L'equazione finale risultante, per un fluido incomprimibile e newtoniano è dunque:

$$\frac{\partial(\rho \bar{\mathbf{u}})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{\mathbf{u}} \bar{\mathbf{u}}) = -\nabla \bar{P} + \nabla \cdot [(\mu + \mu^{(t)})(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)] + \rho \mathbf{g} . \quad (4.9)$$

In presenza di turbolenza quindi, il fluido presenta proprietà di trasporto apparenti diverse da quelle che mostra in condizioni di moto laminare, risultando in una viscosità apparente più alta (analogamente per conducibilità e diffusività apparenti) [34]. Importante è sottolineare come $\mu^{(t)}$ non sia una proprietà intrinseca del fluido, quanto piuttosto una proprietà del campo di moto che varia spazialmente all'interno del sistema.

Analogamente a quanto detto per l'equazione di continuità e quella di trasporto di quantità di moto, l'operazione di decomposizione e media di Reynolds può essere applicata anche all'equazione di trasporto dello scalare reattivo (3.5). In questo caso si ottiene:

$$\frac{\partial \overline{\phi_x}}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\mathbf{u}} \overline{\phi_x}) = -\nabla \cdot (\overline{\mathbf{u}' \phi_{\mathbf{x}}'}) + \nabla \cdot (\Gamma_x \nabla \overline{\phi_x}) + \overline{S_x} . \quad (4.10)$$

Quando si trattano le equazioni di trasporto con le operazioni di decomposizione e media di Reynolds, si ottiene il cosiddetto approccio RANS. Ne derivano una serie di problemi di chiusura legati alla necessità di esprimere i termini in cui compaiono le proprietà fluttuanti nel sistema, in particolare per il calcolo di μ_t nell'equazione (4.9), per il calcolo del primo termine nel lato destro dell'equazione (4.10) e per il termine sorgente $\overline{S_x}$. Si riportano di seguito i metodi di chiusura utilizzati nella modellazione del problema.

4.1 Chiusura del termine di viscosità turbolenta: modello k- ε standard

Il bilancio di quantità di moto in regime turbolento, come introdotto precedentemente, necessita di modelli per la chiusura del termine associato alla viscosità turbolenta. Uno dei modelli completi più semplici, è il modello k- ε standard, un modello a due equazioni. In particolare si introducono due equazioni di trasporto aggiuntive. La prima è per il trasporto di k (energia cinetica turbolenta):

$$\frac{D(\rho k)}{Dt} = \nabla \cdot (\mu \nabla k) - \nabla \cdot \left(\frac{\rho}{2} \overline{\mathbf{u}' \mathbf{u}' \mathbf{u}'} + \overline{p' \mathbf{u}'} \right) - \rho \overline{\mathbf{u}' \mathbf{u}'} \cdot (\nabla \mathbf{u}) - \mu \overline{(\nabla \mathbf{u}') (\nabla \mathbf{u}')^T} \quad (4.11)$$

In questa equazione tutti i termini in cui compare il vettore delle velocità istantanee necessitano di modellazione matematica e un certo grado di approssimazione. In particolare, il secondo termine sulla destra dell'equazione (4.11) rappresenta il termine diffusivo e lo si approssima facendo ricorso al gradiente di k . Il termine successivo è la velocità di generazione dell'energia cinetica turbolenta, legata al moto medio del fluido ed è quindi stimato a partire dai gradienti di proprietà medie. L'ultimo termine, infine, coincide con la velocità di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta. L'equazione risultante da tali approssimazioni è:

$$\frac{D(\rho k)}{Dt} = \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu^{(t)}}{\sigma_k} \right) \nabla k \right] + \mu^{(t)} [(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) \cdot \nabla \mathbf{u}] - \varepsilon \quad (4.12)$$

dove il termine σ_k , noto come numero della turbolenza di Prandtl, è generalmente unitario.

Per quanto riguarda l'equazione di trasporto di ε (velocità di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta):

$$\frac{D(\rho \varepsilon)}{Dt} = C_1^\varepsilon \mu^{(t)} \frac{\varepsilon}{k} [(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) \cdot \nabla \mathbf{u}] - \rho C_2^\varepsilon \frac{\varepsilon^2}{k} + \nabla \cdot \left[\left(\mu + \frac{\mu^{(t)}}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right] \quad (4.13)$$

la viscosità turbolenta è poi calcolata come:

$$\mu^{(t)} = C_\mu \rho \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (4.14)$$

La robustezza, l'economicità e la ragionevole accuratezza del modello ne spiegano la vasta gamma di applicazioni pur presentando delle limitazioni. L'ipotesi alla base del modello, infatti, è che la viscosità turbolenta sia isotropa in tutte le direzioni. In generale dunque non è utilizzato per la modellazione del flusso all'interno dei compressori, in caso di flussi non confinati, strati limite curvi e flussi in condotti non circolari. [35]

Si riportano di seguito i valori tipicamente utilizzati dei parametri empirici che compaiono nelle due equazioni di trasporto sopracitate:

Parametri modello k- ε standard	Valori standard
σ_k	1.0
C_1^ε	1.44
C_2^ε	1.92
C_μ	0.09
σ_ε	1.3

Tabella 4.1: Parametri tipici per il modello k- ε standard.

4.2 Chiusura del termine di flusso scalare turbolento

Il termine di trasporto dello scalare reattivo $\nabla \cdot (\mathbf{u}'\phi_{\mathbf{x}}')$ che compare nell'equazione (4.10), può essere chiuso mediante l'applicazione del modello del gradiente-diffusione, secondo il quale:

$$\nabla \cdot (\mathbf{u}'\phi_{\mathbf{x}}') \approx -\Gamma^{(t)} \nabla \phi_x \quad (4.15)$$

dove $\Gamma^{(t)}$ è la diffusività turbolenta. Nella pratica si assume che le fluttuazioni turbolente trasportino lo scalare in maniera analoga alla diffusione molecolare. Quindi si suppone che il moto randomico dei vortici trasporti proprietà come il moto randomico delle molecole. Per il calcolo di $\Gamma^{(t)}$ si introduce il numero di Schmidt turbolento Sc_t :

$$\Gamma^{(t)} = \frac{C_\mu k^2}{Sc_t \varepsilon} \quad (4.16)$$

dove C_μ è riportato in tabella 4.1 mentre Sc_t è dell'ordine dell'unità. Introducendo questa approssimazione nell'equazione 4.10 si ottiene:

$$\frac{\partial \phi_x}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{u}\phi_x) = \nabla \cdot [(\Gamma_x + \Gamma^{(t)}) \nabla \phi_x] + \overline{S_x} \quad (4.17)$$

Anche in questo caso compare una diffusività apparente e come risultato di ciò le proprietà di trasporto del fluido sono incrementate rispetto al caso laminare.

4.3 Chiusura del termine reattivo

Il termine di generazione $\overline{S_x}$, che compare nell'equazione (4.10), associato alla presenza della reazione è direttamente risolvibile in sole due circostanze: reazioni del primo ordine isoterme e reazione lenta, quindi $Da \ll 1$. In caso contrario il

termine reattivo non risulta esprimibile in funzione di temperature e concentrazioni medie. In questa sezione si discutono modelli di chiusura applicabili solo a sistemi non premiscelati e si introducono due nuove grandezze, poiché la maggior parte di tali modelli richiedono due ulteriori equazioni di trasporto. Si inizia con la frazione di miscelamento α [34], uno scalare non reattivo che rappresenta la frazione in volume occupata da uno specifico componente. In un problema bicomponente questa è definita da uno scalare compreso tra zero e uno, anche se la sua definizione generale la vede come una grandezza vettoriale. Nuovamente si attua la decomposizione di Reynolds in termine medio $\bar{\alpha}$ e fluttuante α' . L'equazione di trasporto di questa grandezza, una volta attuata la decomposizione e la media secondo Reynolds è:

$$\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\mathbf{u}} \bar{\alpha}) = \nabla \cdot \left[(\Gamma + \Gamma^{(t)}) \nabla \bar{\alpha} \right] . \quad (4.18)$$

I problemi di chiusura insorgono per l'equazione di trasporto della sua varianza $\overline{\alpha'^2}$, definita come segue:

$$\overline{\alpha'^2} = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} (\alpha - \bar{\alpha})^2 dt' \quad (4.19)$$

Questa grandezza quantifica la micromiscelazione dei componenti chimici presenti all'interno di un sistema e se l'energia cinetica turbolenta è una misura dell'importanza delle fluttuazioni nel campo di velocità, la varianza è un indice dell'importanza delle fluttuazioni di concentrazione. Se quindi α dice quanta frazione del volume è occupato da un componente, la varianza $\overline{\alpha'^2}$ stima quanto i due componenti siano intimamente miscelati. Analogamente alla velocità di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta ε si può definire la velocità di dissipazione della varianza ε_ϕ :

$$\varepsilon = \mu \overline{(\nabla \mathbf{u}')(\nabla \mathbf{u}')^T} ,$$

$$\varepsilon_\phi = 2\Gamma \overline{(\nabla \phi')(\nabla \phi')^T} .$$

L'equazione di trasporto di $\overline{\alpha'^2}$ è:

$$\frac{\partial \overline{\alpha'^2}}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\mathbf{u}} \overline{\alpha'^2}) = \nabla \cdot \left[(\Gamma + \Gamma^{(t)}) \nabla \overline{\alpha'^2} \right] + 2\Gamma^{(t)} (\nabla \bar{\alpha} \cdot \nabla \bar{\alpha}) - 2\Gamma \overline{\nabla \alpha' \cdot \nabla \alpha'} \quad (4.20)$$

In questa equazione i due termini sulla sinistra sono il classico termine di accumulo e trasporto convettivo, mentre il primo a destra incarna il trasporto diffusivo e turbolento della varianza. Gli ultimi due sono invece termini di generazione e dissipazione. Si può vedere come la miscelazione in condizioni di turbolenza sia un fenomeno multiscale. Analogamente all'equazione (4.13), la varianza è generata alle grandi scale da gradienti macroscopici della frazione di miscelamento media, mentre è dissipata alla microscala di Batchelor dai gradienti delle fluttuazioni di α .

Quest'ultimo termine di dissipazione deve essere espresso in termini di proprietà medie. Per farlo si ricorre al modello d'equilibrio [34], secondo il quale:

$$2\Gamma \overline{\nabla \alpha' \cdot \nabla \alpha'} \approx C_\phi \frac{\varepsilon}{k} \overline{\alpha'^2} \quad (4.21)$$

con C_ϕ dell'ordine dell'unità.

4.3.1 β - PDF

Uno strumento molto utile per la descrizione dei fenomeni di miscelazione in regime di turbolenza è la definizione di una funzione densità di probabilità $f_\alpha(\alpha, \mathbf{x}, t)$ (PDF) che consenta di valutare la probabilità con cui una determinata variabile della turbolenza si trovi in un intervallo di valori infinitesimo in un dato punto. Essendo definita come una funzione densità di probabilità vale:

$$1 = \int_0^1 f_\alpha(\alpha) d\alpha \quad . \quad (4.22)$$

Inoltre il momento di primo ordine e secondo ordine centrato sulla media della distribuzione coincidono rispettivamente con la frazione di miscelamento media e la sua varianza:

$$\bar{\alpha} = \int_0^1 \alpha \cdot f_\alpha(\alpha) d\alpha \quad , \quad (4.23)$$

$$\overline{\alpha'^2} = \int_0^1 (\alpha - \bar{\alpha})^2 \cdot f_\alpha(\alpha) d\alpha \quad . \quad (4.24)$$

Si possono assumere diverse forme funzionali per la distribuzione f_α . Nel corrente lavoro si fa riferimento alle β - PDF. Queste consentono di rappresentare adeguatamente sistemi sia perfettamente micromiscelati (in cui la f_α si presenta come un delta di Dirac, figura 4.3), sia sistemi con componenti chimici microsegregati (in cui la f_α si presenta come una U, figura 4.4):

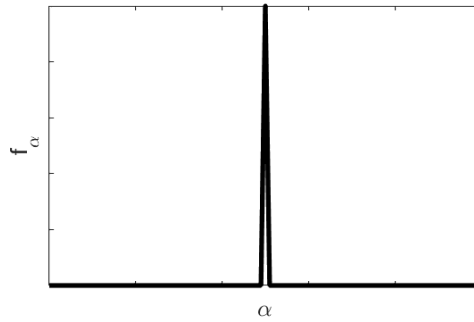


Figura 4.3: β - PDF sistema micromiscelato.

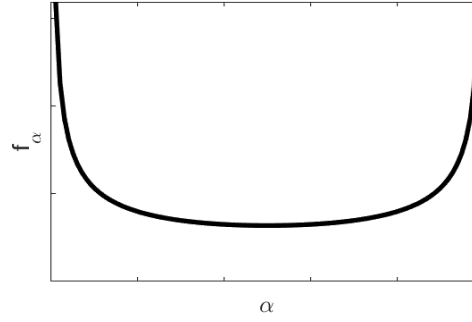


Figura 4.4: β - PDF sistema microsegregato.

La forma funzionale della β - PDF è la seguente:

$$f_\alpha(\alpha) = \frac{\alpha^{v-1} (1 - \alpha)^{w-1}}{\int_0^1 \alpha^{v-1} (1 - \alpha)^{w-1} d\alpha} \quad (4.25)$$

dove:

$$v = \bar{\alpha} \left(\frac{1}{I_s} - 1 \right) , \quad (4.26)$$

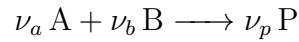
$$w = (1 - \bar{\alpha}) \left(\frac{1}{I_s} - 1 \right) . \quad (4.27)$$

I_s è l'intensità di segregazione ed è definita come segue:

$$I_s = \frac{\overline{\alpha'^2}}{\bar{\alpha}(1 - \bar{\alpha})} . \quad (4.28)$$

4.3.2 Reazione istantanea irreversibile

Nel presente lavoro di tesi si indaga un sistema soggetto ad una reazione istantanea ($Da \gg 1$) e irreversibile del tipo:



In presenza di una reazione di questo tipo la concentrazione istantanea delle specie chimiche presenti nel sistema è derivabile mediante equazioni algebriche contententi la frazione di miscelamento e le concentrazioni dei due reagenti all'inlet. Seguendo la convenzione secondo cui la frazione di miscelamento è unitaria per l'inlet alimentante il reagente A:

$$\begin{cases} \phi_A(\alpha) = 0 & 0 \leq \alpha \leq \alpha_s \\ \phi_A(\alpha) = \phi_{A0} \left(\frac{\alpha - \alpha_s}{1 - \alpha_s} \right) & \alpha_s \leq \alpha \leq 1 \end{cases} \quad (4.29)$$

$$\begin{cases} \phi_B(\alpha) = \phi_{B0} \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_s} \right) & 0 \leq \alpha \leq \alpha_s \\ \phi_B(\alpha) = 0 & \alpha_s \leq \alpha \leq 1 \end{cases} \quad (4.30)$$

Dove la frazione di miscelamento stechiometrica è definita come:

$$\alpha_s = \frac{\nu_B \phi_{A0}}{\nu_A \phi_{B0} + \nu_B \phi_{A0}} \quad (4.31)$$

Avendo a disposizione un'espressione per le concentrazioni istantanee dei reagenti è possibile calcolare le concentrazioni medie sfruttando i seguenti integrali:

$$\overline{\phi_A} = \int_0^1 [\phi_A(\alpha) f_\alpha(\alpha)] d\alpha \quad , \quad (4.32)$$

$$\overline{\phi_B} = \int_0^1 [\phi_B(\alpha) f_\alpha(\alpha)] d\alpha \quad . \quad (4.33)$$

Analoghe espressioni possono essere derivate per il prodotto P . In particolare si può dimostrare come per il prodotto valga:

$$\overline{\phi_P} = \phi_A f(\overline{\alpha}, \overline{\alpha'^2}) \quad . \quad (4.34)$$

La dipendenza dalla varianza della frazione di miscelamento sottolinea come la micromiscelazione dei reagenti sia un aspetto fondamentale, regolante la cinetica con cui avviene la reazione, essendo la miscelazione stessa lo stadio controllante.

Parte III

Metodologia e risultati

Capitolo 5

Sistemi investigati

Come introdotto precedentemente lo scopo del presente lavoro di tesi è quello di validare metodi computazionali atti alla modellazione di sistemi reattoristici reali applicati in campo di precipitazione di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a partire da salamoie e soluzioni alcaline sintetiche. In particolare le simulazioni CFD-PBE attuate nel corso del lavoro di tesi si sono riferite ad un precedente *setup* sperimentale, investigato da Romano et al. [12]. I *solver* utilizzati invece sono stati sviluppati per l'indagine di un differente sistema reattoristico da Raponi et al. [18]. Nel seguito si va a descrivere il *setup* impiantistico del precedente lavoro sperimentale, si introducono le diverse condizioni operative esaminate e si descrive la geometria del reattore modellato. Si va poi a descrivere il lavoro di simulazione svolto atto a modellizzare tali esperimenti reali.

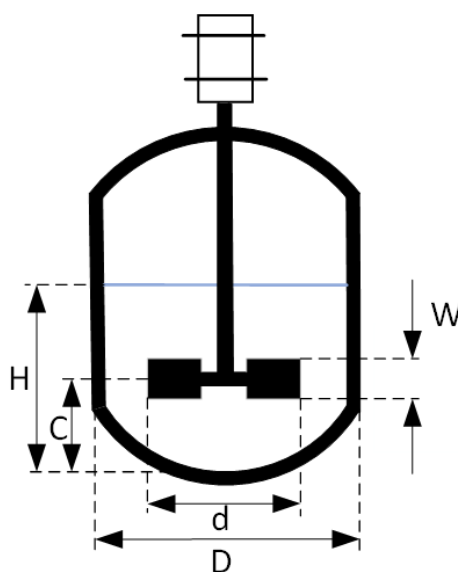
5.1 Setup sperimentale

I *test* di precipitazione di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sono stati svolti all'interno di un reattore agitato in vetro, senza *baffle* e dotato di camicia per il controllo termico. Questa configurazione prima di deflettori è stata scelta per evitare la presenza di nucleazione secondaria sulla loro superficie. Il reattore utilizzato, le cui proporzioni sono riportate nella tabella seguente, presentava un diametro D di 0.1 m, un fondo toroidale e al suo interno era posta una turbina Rushton a sei pale di diametro $d = 0.05$ m e altezza $W = 0.01$ m. In tutti i *test* condotti l'altezza finale del livello di liquido era $H = 0.01$ m, corrispondente a 0.785 L.

Proporzioni	Rapporto
H/D	1
d/D	1/2
C/H	1/3
W/d	1/5

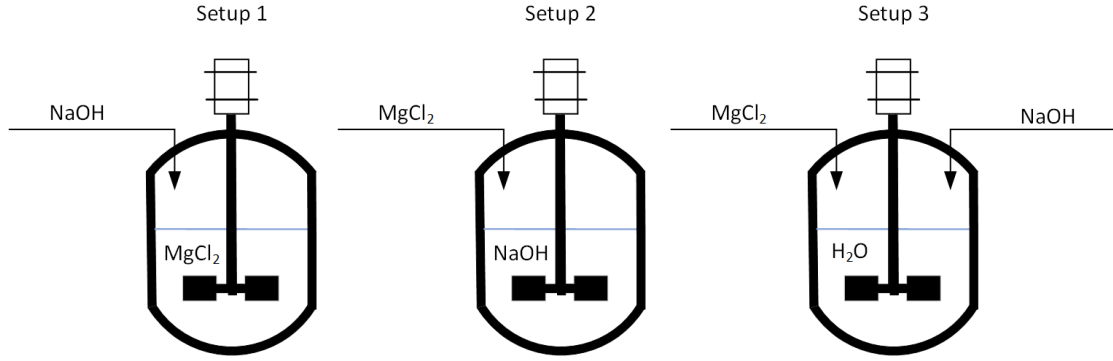
Tabella 5.1: Dimensioni del reattore.

Per la nomenclatura delle diverse dimensioni caratteristiche ci si può riferire alla seguente figura 5.1:

**Figura 5.1:** Dimensioni caratteristiche del reattore.

Gli esperimenti sono stati tutti attuati a partire da un volume iniziale di 685 mL, equivalenti ad un'altezza di liquido di 0.087 m, mediante l'aggiunta dall'esterno di 100 mL di reagenti. Per mantenere buone condizioni di miscelazione, evitando il trascinamento di bolle di aria all'interno del sistema, la velocità della turbina era 400 RPM.

Le prove sperimentali sono state condotte in due diverse configurazioni semi-batch: ad alimentazione singola (SFSB) e ad alimentazione doppia (DFSb). Nel primo caso vengono alimentati 100 mL di uno dei due reagenti in 685 mL di soluzione dell'altro reagente; nel secondo caso si alimentano 50 mL di ciascuno dei due reagenti (MgCl_2 e NaOH) in 685 mL di acqua ultra pura. I tre diversi *setup* sono rappresentati nella seguente figura 5.2:

**Figura 5.2:** Setup reattoristici prove sperimentali.

Setup	Caso	[MgCl ₂ , M]	[NaOH, M]	Portata [mL/min]	t_{feed} [min]	T [°C]
1	1	0.036 ± 0.002	0.500 ± 0.025	1.00 ± 0.05	100	25 ± 1
1	1.f1	0.036 ± 0.002	0.500 ± 0.025	0.500 ± 0.025	200	25 ± 1
2	2	0.250 ± 0.013	0.072 ± 0.004	1.00 ± 0.05	100	25 ± 1
2	2.f1	0.250 ± 0.013	0.072 ± 0.004	0.500 ± 0.025	200	25 ± 1
3	3	0.500 ± 0.025	1.00 ± 0.05	0.500 ± 0.025	100	25 ± 1
3	3.f1	0.250 ± 0.013	0.500 ± 0.025	0.5 ± 0.025	100	25 ± 1
3	3.f2	0.125 ± 0.006	0.250 ± 0.013	0.500 ± 0.025	100	25 ± 1

In tutti gli esperimenti attuati MgCl₂ e NaOH erano dissolti in acqua ultra pura ed alimentati al reattore, in forma di gocce, mediante una pompa HPLC (*High – Performance – Liquid – Chromatography*). La temperatura in tutti i *test* era quella ambiente ad eccezione di due prove a 60 e 6°C, mentre il pH è stato mantenuto nell'intervallo 10.4 - 10.6 in modo da garantire la completa conversione dei reagenti ed evitare la precipitazione di Ca(OH)₂, mantenendo elevati gli standard di purezza del prodotto. Importante è sottolineare come le prove siano state condotte con un quantitativo di reagenti stechiometrico. Sono state attuate diverse prove nella configurazione SFSB, per verificare l'effetto dell'alimentazione di diverse portate di reagenti, mentre nel sistema DFSB si sono analizzati gli effetti di portate delle alimentazioni, concentrazione dei reagenti e temperatura del sistema. Per chiarezza si riportano in tabella 5.1 i *test* attuati.

5.2 Caratterizzazione del sistema

Al fine di caratterizzare l'importanza relativa dei diversi fenomeni che sono coinvolti nel trasporto di proprietà all'interno del sistema si possono calcolare delle

quantità adimensionali, come già anticipato nella sezione 3.4. Ci sono inoltre quantità dimensionali importanti nella caratterizzazione del sistema in esame, quali il *particle – load*, la velocità di punta dell'agitatore e il tempo medio di permanenza.

5.2.1 Numero di Reynolds

Al fine di caratterizzare l'importanza relativa tra il meccanismo di trasporto viscoso e il meccanismo di trasporto inerziale all'interno di un sistema, ci si può riferire al numero di Reynolds. Questo ci permette di distinguere se il flusso all'interno del sistema sia in condizioni di regime laminare o turbolento ed è definito come il rapporto tra le forze inerziali e viscosi. La definizione generale di questa quantità è:

$$Re = \frac{u_0 l_0}{\nu} \quad (5.1)$$

Dove u_0 è una velocità caratteristica e l_0 una dimensione caratteristica del sistema posto sotto indagine. Ovviamente questo consente di applicare sempre la definizione di Re , indipendentemente dalla geometria e dalle condizioni operative. Nel caso di un sistema miscelato mediante una turbina, la velocità caratteristica è definita come:

$$u_0 = Nd \quad (5.2)$$

dove N è la velocità di rotazione dell'agitatore, espressa in rad/s. La dimensione caratteristica l_0 è il diametro d dell'*impeller*. Dunque in caso di sistemi agitati:

$$Re = \frac{\rho_L N d^2}{\mu} \quad (5.3)$$

dove ρ_L e μ sono rispettivamente la densità e la viscosità del liquido. Nel caso in esame:

$$Re \approx 110000 \quad (5.4)$$

dove μ è la viscosità dinamica dell'acqua, pari a 0.00091 Pa s.

Un sistema agitato entra in regime turbolento per $Re > 10000$. Si può dunque calcolare la minima velocità per cui il sistema risulta turbolento invertendo l'equazione (5.3). Da tale calcolo risulta $N = 4 \text{ rad/s} = 40 \text{ RPM}$. Questa quantità è importante nel successivo lavoro di simulazione, poichè sono stati attuati studi di CFD. Nel caso standard in esame (400 RPM) il regime risulta invece pienamente turbolento.

5.2.2 Numero di Stokes

Il numero di Stokes è una quantità adimensionale utilizzata per definire il comportamento della fase solida dispersa all'interno di una fase primaria fluida. Esso

è definito come il rapporto tra un tempo caratteristico della particella (tempo di rilassamento) e un tempo caratteristico del flusso fluido. Il numero di Stokes è espresso come:

$$St = \frac{\tau_p}{\tau_t} \quad (5.5)$$

dove τ_t è un tempo caratteristico della scala della turbolenza e τ_p è il tempo di rilassamento:

$$\tau_p = \frac{\rho_p d_p^2}{18\mu} \quad (5.6)$$

dove ρ_p è la densità della particella, μ la viscosità della fase fluida e d_p è il diametro della particella. [36]

Particelle con basso numero di Stokes risultano trascinate dalle linee di flusso del fluido, mentre se il numero di Stokes è alto domina la loro inerzia e le particelle presentano una velocità relativa rispetto al campo di moto del fluido stesso.

Per $St \ll 1$ i cristalli risultano perfettamente trascinati, dunque per attuare un calcolo conservativo, si fa riferimento alla massima dimensione delle particelle presenti nel sistema e al tempo τ_t più piccolo. Per quanto riguarda la prima quantità, da dati sperimentali riferiti ai casi investigati nella presente tesi [12], si può vedere che un valore molto conservativo di tale diametro è $3 \cdot 10^{-6}$ m, mentre per τ_t ci si riferisce al tempo caratteristico della microscala di Kolmogorov:

$$\tau_t = \left(\frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.7)$$

come riportato in tabella 3.1.

L'equazione 5.6, tuttavia, è valida in caso di regime di Stokes, ossia quando il Reynold della particella $Re_0 \ll 1$. Tale valore adimensionale è definito come segue:

$$Re_0 = \frac{\rho_L |u_{rel}| d_p}{\mu_L} \quad (5.8)$$

Nuovamente al fine di attuare un calcolo conservativo, sapendo che ν nel sistema è $9.1 \cdot 10^{-7}$ e che il valore massimo di ε nel sistema investigato da simulazioni CFD è pari a $2.7 \text{ m}^2/\text{s}^3$, risulta che $\tau_t = 5.8 \cdot 10^{-4}$ s. Se non ci si trova in regime di Stokes, l'equazione 5.6 viene corretta, mediante un fattore di correzione ψ , derivabile per via grafica in funzione di Re_0 . Poiché $0 < \psi < 1$, il valore più conservativo del numero di Stokes è quello calcolabile direttamente mediante l'equazione 5.6. Da tale calcolo, ponendo $\rho_p = 2344 \text{ kg/m}^3$, si trova $\tau_p = 1.3 \cdot 10^{-6}$ s, da cui $St = 2.2 \cdot 10^{-3}$. Considerando che questo è un valore molto conservativo si può affermare che le particelle siano perfettamente trascinate dalle linee di flusso del fluido. Questo, nel caso in cui il *particle – load* sia molto basso, consente di modellare il sistema secondo l'approssimazione del *one – way – coupling*, secondo la quale le particelle non influenzano il campo di moto del fluido, bensì ne sono perfettamente trascinate, permettendo di risolvere campo di moto e precipitazione in modo disaccoppiato.

5.2.3 Numero di Damköhler

Come definito precedentemente nella sezione 3.4, il numero di Damköhler confronta i tempi caratteristici di reazione e miscelazione. Nel caso in esame la reazione che avviene nel sistema è tra le specie ioniche solvatate:



Questa è una reazione a cinetica istantanea, per cui $\tau_r \rightarrow 0$ e di conseguenza $Da \rightarrow \infty$ per qualunque valore del tempo di miscelazione, essendo questo un numero finito. Di conseguenza nel sistema esaminato il *mixing* è lo *step* limitante e, come anticipato, lo studio delle condizioni fluidodinamiche nel sistema è di vitale importanza.

5.2.4 Numero di potenza e potenza richiesta

Un ulteriore numero adimensionale molto importante quando si studiano sistemi agitati, è il numero di potenza, che relaziona le forze di attrito a quelle di inerzia. In un sistema miscelato il numero di potenza può essere calcolato mediante equazioni empiriche come:

$$N_p = N_{p0} \left(\frac{5W}{d} \right)^{1.25} \quad (5.10)$$

Qui W, d sono le dimensioni caratteristiche introdotte nella sezione 5.1, mentre N_{p0} per turbine Rushton a sei pale vale 5.5. Sostituendovi i valori si trova $N_p = 6.9$. Da questo valore si può stimare la potenza richiesta dall'agitatore:

$$P = N_p N^3 d^5 \rho_L \quad (5.11)$$

che risulta pari a 0.65 W.

5.2.5 Velocità di punta della turbina

Una grandezza importante nella caratterizzazione del sistema in esame, un reattore miscelato mediante turbina Rushton, è la velocità di punta dell'agitatore. Questa non è una quantità adimensionata, tuttavia può essere utilizzata come velocità caratteristica nell'adimensionalizzazione delle equazioni di trasporto, essendo il valore massimo assunto da \bar{u} nel reattore. Ovviamente questa quantità è direttamente correlata alla potenza da fornire alla turbina e alla velocità con cui la stessa si usura, tuttavia non è obiettivo di questa sezione entrare in un tale livello di dettaglio. La velocità di punta è calcolabile a partire rivoluzioni al secondo della girante come:

$$v_{tip} = \frac{\pi RPM d}{60} \quad (5.12)$$

5.2.6 Tempo di permanenza

Come sarà spiegato meglio successivamente il sistema sperimentale SFSB con portata discontinua in ingresso, viene approssimato nelle simulazioni CFD come un CSTR ideale bicomponente e monofasico. Un sistema CSTR ideale presenta una distribuzione dei tempi di permanenza degli elementi fluidi all'interno del reattore. Questa definisce la probabilità che un elemento di fluido passi un tempo t all'interno del reattore. Anche in questo caso non si entra nel dettaglio della trattazione, bensì l'obiettivo è fornire i valori di grandezze caratteristiche importanti nella comprensione del sistema. Il tempo di permanenza medio nel reattore è:

$$\bar{\tau} = \frac{V}{\dot{V}} \quad (5.13)$$

ossia il rapporto tra il volume e la portata alimentata. Essendo il sistema reale un semi-batch a variazione del volume di liquido, questa quantità nelle simulazioni viene calcolata a volume iniziale e a volume finale, ottenendo:

$$\bar{\tau}_i = \frac{V_i}{\dot{V}} = 1372 \text{ min} \quad (5.14)$$

$$\bar{\tau}_f = \frac{V_f}{\dot{V}} = 1572 \text{ min} \quad (5.15)$$

\dot{V} si ricorda essere, nelle simulazioni SFSB pari a 0.5 mL/min

5.2.7 Particle-load

La definizione del *particle – load* risulta di fondamentale importanza per andare a trascurare le interazioni presenti tra le particelle presenti nel sistema. Si definiscono infatti tre differenti livelli d'approssimazione:

1. *one – way – coupling* nel caso in cui la fase secondaria presente nel sistema segua perfettamente le linee di flusso del fluido ($St \ll 1$) e nel caso in cui il *particle – load* sia sufficientemente basso da considerare il sistema diluito, potendo così trascurare le interazioni tra le particelle della fase secondaria,
2. *two – way – coupling* nel caso in cui i campi di moto del fluido e delle particelle siano differenti e si influenzino vicendevolmente ($St > 1$),
3. *four – way – coupling* nel caso in cui si debba considerare anche lo scambio di quantità di moto tra le particelle che costituiscono la fase secondaria.

Nel caso esaminato nel presente lavoro di tesi, ci si trova in una situazione in cui il *particle – load* è sufficientemente basso da poter ricadere a pieno nel primo caso.

Questo semplifica notevolmente le equazioni di trasporto, potendo di fatto ignorare contributi di forze di trascinamento, sollevamento e urto tra particelle.

Il calcolo del PLM, *particle – load* massico, può avvenire a partire dalla conoscenza del momento di ordine tre, che rappresenta la frazione in volume della fase dispersa:

$$m_3 = \frac{\pi}{6} \frac{V_d}{V_d + V_L} \quad (5.16)$$

dove V_d è il volume della fase dispersa mentre V_L è quello della fase primaria. A denominatore di fatto quindi compare il volume totale. Si può poi definire il PLM:

$$\text{PLM} = \frac{V_d \rho_c}{V_d \rho_c + V_L \rho_L} \quad (5.17)$$

A titolo di esempio si attua il calcolo del PLM facendo riferimento al *setup* 1 di figura 5.2. Per il calcolo di m_3 nel sistema in esame ci si può riferire alla seguente equazione differenziale:

$$\frac{d(V c_{Mg^{2+}})}{dt} = \dot{V}_{in} c_{Mg^{2+},in} - \frac{\rho_c k_v \frac{d(V m_3)}{dt}}{MW_c} \quad (5.18)$$

dove ρ_c è la densità del cristallo, MW_c la massa molare del $Mg(OH)_2$, k_v un fattore di forma che per particelle sferiche vale $\pi/6$, \dot{V}_{in} la portata in ingresso e $c_{Mg^{2+},in}$ la concentrazione di ioni Mg^{2+} nella corrente entrante, in questo *setup* pari a 0. Integrando la differenziale tra l'istante iniziale e finale si ricava:

$$m_3 = \frac{c_{Mg^{2+},0} MW_c V_i}{\rho_c k_v V_f} \quad (5.19)$$

dove $c_{Mg^{2+},0}$ è la concentrazione iniziale del magnesio nel sistema pari a 0.036 M, V_i è il volume iniziale e V_f quello finale. Noto che:

Grandezza	Valore
MW_c	58.32 g/mol
ρ_c	2344.6 kg/m ³

Tabella 5.2: Proprietà dei cristalli.

si ricava che $m_3 = 1.5 \cdot 10^{-3}$. Lo stesso valore di m_3 si può ricavare facendo riferimento al *setup* 2. Conoscendo m_3 , le densità di liquido e solido, oltre al volume del reattore si ricava che $\text{PLM} = 0.7 \%$. In questo calcolo si è assunto il valore più conservativo di volume totale, ossia quello minimo iniziale, comparando il volume totale a denominatore.

Capitolo 6

Dettagli computazionali

6.1 Modellazione CFD

Al fine di risolvere il sistema di equazioni differenziali descritto nei capitoli 3 e 4 per via numerica, si è utilizzato il *software open – source* OpenFOAM. OpenFOAM è un *tool* C++ atto allo svolgimento di simulazioni, anche oltre a quelle fluidodinamiche di interesse in questa tesi. Si configura come un *solver* basato sulla meccanica del continuo e contiene al suo interno la CFD, fornendo la possibilità all'utilizzatore di inserire propri codici in modo da approcciare il problema secondo ottiche diverse da quelle già implementate. L'elevato numero di applicazioni presenti nel *framework* sono riconducibili a due categorie:

1. *solvers* atti alla risoluzione del *set* di equazioni differenziali alle derivate parziali,
2. *utilities* atte alla comoda visualizzazione e manipolazione dei dati ottenuti dall'esecuzione dei *solver*.

Infine sono disponibili anche specifici ambienti per il pre e post-*processing* dei dati. La figura 6.1 è tesa a chiarire la struttura degli ambienti di OpenFOAM. In questa prima parte del capitolo si forniscono delle linee guida generali sugli strumenti computazionali utilizzati, per poi entrare nello specifico delle simulazioni svolte nelle sezioni successive.

6.1.1 Pre-processing e generazione della mesh

Il sistema di equazioni differenziali descritto nel capitolo di modellazione matematica del problema (capitolo 3), viene risolto per via numerica integrando le differenziali su un dominio discretizzato temporalmente e spazialmente, secondo il metodo dei volumi finiti. Ai confini di tali domini vengono imposte condizioni

al contorno e condizioni iniziali. L'interno del dominio (spaziale) viene quindi discretizzato in volumetti elementari e le differenziali sono risolte in forma integrale su ciascun volumetto di controllo includendo i termini di trasporto tra diversi volumetti. Questo comporta ovviamente un certo grado di approssimazione, quindi un certo errore, non essendo i volumi infinitesimi, bensì discreti. Il risultato è la trasformazione di un insieme di equazioni differenziali in un set di equazioni algebriche risolvibili per via iterativa da un compilatore.

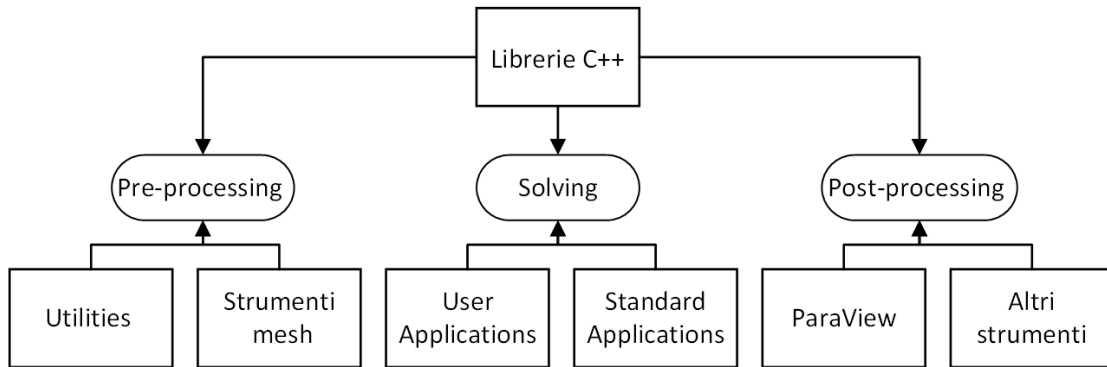


Figura 6.1: Struttura ambienti OpenFOAM.

Generazione della griglia di calcolo

Il primo *step* del *pre – processing* è dunque proprio la generazione della griglia di calcolo. Questo è uno *step* importante, poiché la qualità della griglia è fondamentale per assicurare una buona qualità della soluzione ottenuta. Nel caso studio della presente tesi, essendo la geometria dell'*impeller* complessa, non si possono definire direttamente le coordinate cartesiane del sistema, ma si ricorre a una serie più complessa di *step*:

1. Generazione della griglia di *background* con *blockMesh*: la mesh viene generata mediante il dizionario *blockMeshDict* locato nella cartella *system*. *BlockMesh* legge il dizionario, genera la mesh e scrive i dati riguardanti la mesh nella cartella *constant*, *polyMesh*, dove vengono riportati i dati riguardanti celle, facce, punti e confini. La mesh viene definita sulla base del numero di celle desiderate in ciascuna direzione (radiale, tangenziale o assiale) per la parte interna e per ciascuna delle due corone circolari. Si forniscono le specifiche riguardanti blocchi e angoli, che possono essere retti, o nel presente caso, curvi. Ciascun blocco è definito da otto vertici, connessi mediante spline. Nel caso in esame si è utilizzata una griglia *O'grid* strutturata atta a includere tutta la geometria del reattore, infatti il raggio della circonferenza più esterna equivale a quello del reattore stesso. Verticalmente la griglia è divisa in tre

parti in modo da garantire una maggior raffinazione in prossimità del fondo del reattore e dell'agitatore. Dopo questa fase la griglia assume la seguente forma di figura 6.2:

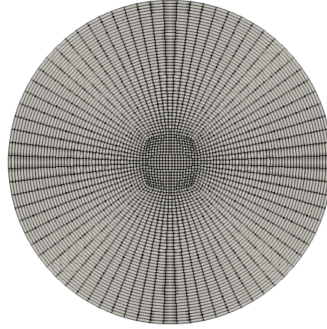


Figura 6.2: Griglia di background.

2. Generazione dei file di geometria: mediante l'utilizzo del *software* di modellazione grafica 3D Blender, si sono generati i file di geometria per descrivere la forma specifica del reattore con il fondo toroidale, l'*impeller*, gli *inlet* ed *outlet* e, come si vedrà in seguito, la forma reale dell'interfaccia. Questi si trovano come file .stl nella cartella *constant*, *triSurface*. In figura 6.3 si riporta un esempio.

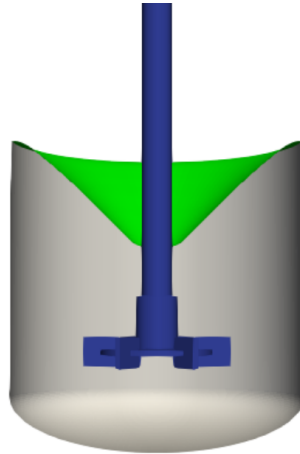


Figura 6.3: File di geometria del reattore a volume iniziale.

3. Raffinamento della griglia mediante *snappyHexMesh*: per andare a fittare la griglia in prossimità dei componenti a geometria complessa del sistema investigato, si è utilizzata l'*utility snappyHexMesh*. Mediante questo procedimento

di raffinazione e ritaglio della griglia originale, si ottiene un *fitting* della forma specifica dei componenti presenti all'interno del sistema, rispettando gli standard di qualità della griglia specificati nel *meshQualityDict*. Per chiarire il funzionamento di questa fase ci si può riferire alla figura 6.4:

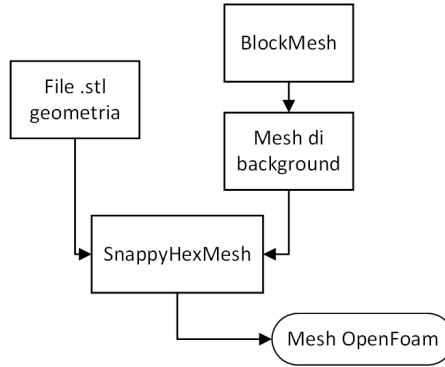


Figura 6.4: *SnappyHexMesh*.

Dopo questa fase la griglia assume la seguente forma di figura 6.5:

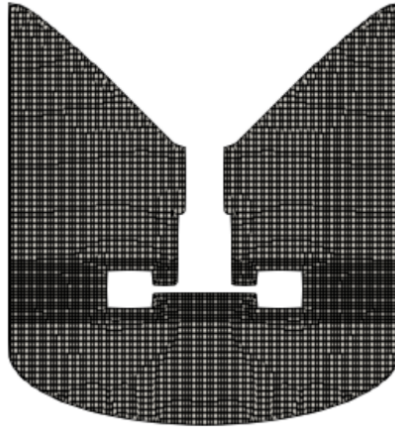


Figura 6.5: Griglia dopo l'utilizzo di *snappyHexMesh*.

4. Definizione delle zone rotanti: mediante il file *topoSetDict* contenuto nella cartella *system* è possibile definire la presenza di specifiche zone di griglia a cui assegnare specifiche proprietà, come una maggior raffinazione o nel presente caso, una certa velocità di rotazione. In particolare in questo dizionario è necessario specificare la dimensione e la posizione di tali zone e nel caso in esame la zona rotante è costituita dall'unione di tre zone cilindriche di diverso raggio, atte a seguire la forma dell'*impeller*.

```
1 actions
2 (
3     {
4         name    rotor;
5         type    cellSet;
6         action  new;
7         source  cylinderToCell;
8         sourceInfo
9         {
10            p1      (0 0.0075 0);
11            p2      (0 -0.006 0);
12            radius  0.04;
13        }
14    }
15    {
16        name    rotor;
17        type    cellSet;
18        action  add;
19        source  cylinderToCell;
20        sourceInfo
21        {
22            p1      (0 0.021 0);
23            p2      (0 0.0065 0);
24            radius  0.009;
25        }
26    }
27    {
28        name    rotor;
29        type    cellSet;
30        action  add;
31        source  cylinderToCell;
32        sourceInfo
33        {
34            p1      (0 0.1 0);
35            p2      (0 0.021 0);
36            radius  0.007;
37        }
38    }
39    {
40        name rotor;
41        type cellZoneSet;
42        action new;
43        source setToCellZone;
```

```

44     sourceInfo
45     {
46         set rotor;
47     }
48 }
49 );

```

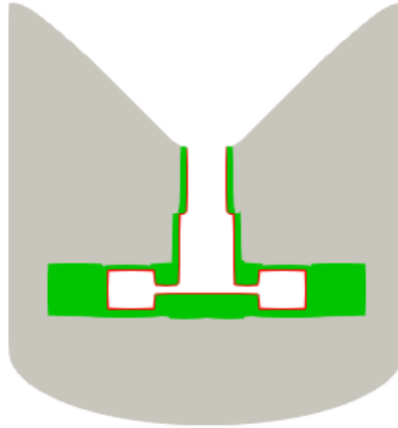


Figura 6.6: Generazione della zona rotante.

Le immagini riportate sono a titolo di esempio e fanno riferimento a uno dei molti casi analizzati. Nella figura 6.6 si evidenzia in verde la zona a cui si assegna una velocità angolare di rotazione.

6.1.2 Risoluzione e impostazioni di calcolo

In questa sezione si affrontano brevemente i principali schemi di discretizzazione da specificare nella cartella *system*, file *fvSchemes*, atti alla risoluzione delle equazioni differenziali di governo per via numerica. Quattro sono le voci principali:

1. *ddtSchemes* → permette di specificare gli schemi di discretizzazione dei termini di accumulo delle differenziali. Esistono due possibilità, i metodi di Eulero esplicito (primo ordine) e Crank-Nicolson (secondo ordine). Nel lavoro di simulazione viene utilizzato il metodo di Eulero per le simulazioni transitorie, mentre non si specifica nessuno schema di calcolo per quelle stazionarie.
2. *gradSchemes* → specifica gli schemi di discretizzazione dei termini contenenti il gradiente di proprietà. Nella presente tesi si utilizza lo schema Gauss linear. Tale metodo interpola linearmente i valori del campo al centro delle facce a partire dai valori che assume al centro delle celle.

3. *divSchemes* → permette di specificare gli schemi di discretizzazione per la divergenza dei campi (ad esempio il termine di trasporto convettivo) ad esclusione dei termini contenenti i laplaciani delle proprietà di interesse. Questo è il termine più difficoltoso da modellare in CFD e spesso è necessario specificare diversi schemi per ciascuno dei campi. In questa tesi vengono utilizzati schemi di upwind per il campo di moto, mentre si utilizza Gauss limitedLinear per frazione di miscelamento e la sua varianza.
4. *laplacianSchemes* → un tipico esempio è il termine diffusivo nell'equazione di trasporto di quantità di moto. Lo schema utilizzato è Gauss linear corrected e richiede la specifica di uno schema per l'interpolazione del coefficiente di diffusione e uno per i gradienti normali alla superficie.

Nello specifico, per le simulazioni stazionarie CFD per il calcolo del campo di moto nel sistema monofase si sono utilizzati i seguenti schemi:

```

1      ddtSchemes
2  {
3      default                      steadyState;
4  }
5  gradSchemes
6  {
7      default                      Gauss linear;
8      limited                      cellLimited
9      Gauss linear 1;
10 }
11 divSchemes
12 {
13     default                      none;
14     div(phi,U)                  bounded Gauss
15     linearUpwind limited;
16     div(phi,k)                  bounded Gauss
17     upwind;
18     div(phi,epsilon)            bounded Gauss
19     upwind;
20     div(phi,omega)              bounded Gauss
21     upwind;
22     div(phi,R)                  bounded Gauss
23     upwind;
24     div(R)                      Gauss linear;
25     div(phi,nuTilda)            bounded Gauss
26     upwind;
27     div((nuEff*dev2(T(grad(U)))) Gauss linear;
28 }

```

```

22 laplacianSchemes
23 {
24     default          Gauss linear
25     corrected;
26 }
27 interpolationSchemes
28 {
29     default          linear;
30 }
31 snGradSchemes
32 {
33     default          corrected;
34 }
35 wallDist
36 {
37     method meshWave;
38 }

```

Nelle simulazioni transitorie per il calcolo del campo di moto del sistema bifasico invece:

```

1 ddtSchemes
2 {
3     default          Euler;
4 }
5 gradSchemes
6 {
7     default          Gauss linear;
8     limited          cellLimited
9     Gauss linear 1;
10 }
11 divSchemes
12 {
13     div(rhoPhi,U)    Gauss
14     limitedLinearV 1;
15     div(phi,alpha)   Gauss vanLeer;
16     div(phirb,alpha) Gauss linear;
17     div(((rho*nuEff)*dev2(T(grad(U))))) Gauss linear;
18     div(phi,U)       Gauss
19     linearUpwind limited;
20     div(phi,k)       Gauss upwind;
21     div(phi,epsilon) Gauss upwind;
22     div(phi,omega)    Gauss upwind;
23     div(phi,R)       Gauss upwind;

```



```

21     div(R)                                Gauss linear;
22     div(phi,nuTilda)                      Gauss upwind;
23 }
24 laplacianSchemes
25 {
26     default                                Gauss linear
27     corrected;
28 }
29 interpolationSchemes
30 {
31     default                                linear;
32 }
33 snGradSchemes
34 {
35     default                                corrected;
36 }
37 wallDist
38 {
39     method meshWave;

```

Infine nelle simulazioni coinvolgenti le equazioni di trasporto di frazione di miscelamento e la sua varianza:

```

1 divSchemes
2 {
3     div(phi,alpha1)                        Gauss limitedLinear 1;
4     div(phi,variance)                     Gauss limitedLinear 1;
5 }

```

Ulteriori specifiche per il controllo della simulazione vengono fornite nel file *controlDict*, dove si specificano:

1. *application* → qui viene specificato il *solver* utilizzato. Nello specifico di questa tesi si sono utilizzati *pimpleFoam* per il campo di moto nel sistema monofasico, *multiphaseInterFoam* e *multiphaseEulerFoam* per i campi di moto nel sistema bifasico e infine *pimpleFoamPrec* per le simulazioni coinvolgenti frazione di miscelamento e la sua varianza.
2. *time Control* → dove si specificano tempo iniziale, finale e passo di discretizzazione temporale della simulazione. Nel caso di simulazioni stazionarie coincide con lo specificare il numero di iterate richieste, più che un vero tempo di integrazione. Nello specifico di questa tesi, per le simulazioni transitorie, si è

utilizzato un $\Delta t = 10^{-3}$, mentre per quelle stazionarie si sono attuate 100000 ite-
rate. Nelle simulazioni transitorie bifasiche si è invece utilizzato un *time – step*
adattativo basato sulla condizione di CFL (Courant-Friedrichs-Lewy):

$$Co = \frac{|u| \Delta t}{\Delta x} < 1 \quad . \quad (6.1)$$

3. *data Writing* → dove si forniscono le specifiche per la scrittura del file di
output.
4. altre specifiche, quali il *maxCo* e le eventuali *functions* utilizzate per il
post – processing e che saranno riportate nel seguito.

6.1.3 Definizione proprietà fisico-chimiche

All'interno della cartella *system*, *constant* è possibile specificare le proprietà
chimico-fisiche del sistema oltreché, nel caso della presente tesi, la eventuale presenza
di diverse zone di griglia e la velocità di rotazione angolare che esse presentano.

transportProperties

Nel file *transportProperties* si specifica come viene modellato il/i fluidi presenti
nel sistema, se essi siano Newtoniani o meno, la loro viscosità e densità oltre le
eventuali tensioni superficiali. Si riporta il file relativo al caso bifasico indagato:

```

1 phases
2 (
3     water
4     {
5         transportModel Newtonian;
6         nu [0 2 -1 0 0 0 0] 1e-06; //viscosità acqua
7         rho [1 -3 0 0 0 0 0] 1000; //densità acqua
8     }
9     air
10    {
11        transportModel Newtonian;
12        nu [0 2 -1 0 0 0 0] 1.48e-05; //viscosità aria
13        rho [1 -3 0 0 0 0 0] 1; //densità aria
14    }
15 );
16 refPhase air;
17 sigmas
18 (
```

```

19      (air water) 0.007                                //tensione
      superficiale
20 );

```

MRFproperties

In questo file vengono specificate l'origine e l'asse di rotazione del sistema rotante. Qui si riporta a titolo di esempio il file relativo alle simulazioni a 400 RPM, anche se sono state investigate altre casistiche.

```

1 MRFimpeller
2 {
3   cellZone rotor;
4
5   active yes;
6   nonRotatingPatches();
7
8   origin          (0 0 0);
9   axis            (0 1 0);
10
11  omega constant 41.867;    //      =400 RPM
12                               //omega=RPM*2pi/60
13 }

```

momentumTransport

In questo file vengono specificati i modelli della turbolenza utilizzati, nelle simulazioni attuate è sempre il modello k- ϵ standard:

```

1 simulationType RAS;
2 RAS
3 {
4   model          kEpsilon;
5   turbulence     on;
6   printCoeffs    on;
7 }

```

In più è presente una cartella in cui si specifica l'accelerazione di gravità e la direzione nella quale agisce. Nel caso del *solver* *pimpleFoamPrec* è inoltre necessario specificare le proprietà termo-fisiche e le proprietà riguardanti i bilanci di popolazione. Quest'ultima non viene descritta nel dettaglio in quanto nel caso

dell'utilizzo del *solver* 1D non viene effettivamente utilizzata. Si sottolinea soltanto come da qui sia possibile attivare e disattivare le equazioni atte al calcolo di frazione di miscelamento, varianza e le PBE.

6.1.4 Post-processing

Un altro ambiente di grande rilevanza per la modellazione numerica è quello di *post – process*: consente di analizzare i risultati delle simulazioni e mediante specifiche funzioni, di manipolarli. In particolare paraFoam consente di visualizzare mediante interfaccia grafica i risultati prodotti, estrarre i *contour – plot* delle diverse variabili e di effettuare calcoli come medie dei campi o estrazione di specifiche componenti di campi vettoriali. Per il controllo della simulazione e per estrarre dati utili al successivo 1D model per la risoluzione delle PBE sono state utilizzate diverse funzioni di *post – processing*

Media volumica

L'operazione di calcolo della media volumica dei campi è molto importante nel corso della tesi, in particolare nelle simulazioni coinvolgenti le equazioni di trasporto della frazione di miscelamento e della sua varianza, al fine di visualizzarne i profili temporali in simulazioni transitorie. Per il calcolo delle medie volumiche si è utilizzata la seguente *functionObject*:

```

1 functions {
2   volumeAverage
3     {
4       type          volFieldValue;
5       libs          ("libfieldFunctionObjects.so");
6       log            true;
7       writeControl   writeTime;
8       writeFields    true;
9
10      regionType     all;
11      operation       volAverage;
12      fields
13      (
14        variance
15        alpha1
16        epsilon
17        k
18      );
19    }

```

```
20 }
```

Media superficiale

Per il controllo dell'effettiva correttezza delle portate in ingresso e in uscita si è utilizzata la seguente *functionObject*.

```
1 functions {
2 #includeFunc    patchAverage(name=outlet, fields=(p U))
3 #includeFunc    patchAverage(name=inlet,   fields=(p U))
4 }
```

Calcolo del flusso

Al fine di controllare che il flusso di scalare in ingresso fosse quello desiderato e quindi verificare che le *boundary* fossero applicate in modo corretto alla complessa geometria finale analizzata, si è utilizzata la seguente *functionObject*. Questa ha consentito di verificare che la portata di componente alimentato dall'esterno fosse uguale alla portata totale alimentata dall'esterno:

```
1 functions {
2 flowRate
3     {
4         type            surfaceFieldValue;
5         libs            ("libfieldFunctionObjects.so");
6         fields          (phi);
7         writeFields     no;
8         regionType      patch;
9         name            inlet;
10        operation       weightedSum;
11        weightField     alpha1;
12    }
13 }
```

Funzioni di distribuzione

Infine si è utilizzato uno script Python per estrarre le funzioni di distribuzione di ε all'interno del reattore. Una funzione di distribuzione è una funzione di variabile reale per cui $f(x)dx$ rappresenta la probabilità che il valore assunto da x cada tra

in $[x, x + dx]$, o analogamente, la frazione di volume che fa esperienza di quel *range* di valori della proprietà considerata. Di conseguenza:

$$\int_0^\infty f(\varepsilon) d\varepsilon = 1 \quad (6.2)$$

mentre

$$\int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon) d\varepsilon = \bar{\varepsilon} \quad (6.3)$$

è il valore di epsilon mediato sul volume, che in un certo istante di tempo deve coincidere con quello calcolato mediante la *functionObject* media volumica.

Considerando che il sistema è costituito da un numero finito di elementini di dimensione piccola, ma finita, gli integrali si traducono in sommatorie. Quindi in un sistema continuo vale:

$$f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{V[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]}{V_{reatt}} \quad (6.4)$$

ossia $f(\varepsilon) d\varepsilon$ rappresenta la frazione di volume che fa esperienza di quell'intervallo di valori di ε . In un sistema discreto, invece, si traduce in una sommatoria dei volumetti in cui ε ricade in un dato intervallo diviso per il volume del sistema e l'ampiezza stessa dell'intervallo considerato.

6.2 Guida alle simulazioni svolte

Per chiarire il percorso di simulazione seguito ci si può riferire al diagramma di figura 6.7. Nel seguito si entrerà nel dettaglio di ciascuna di esse, riportando confronti e risultati ottenuti.

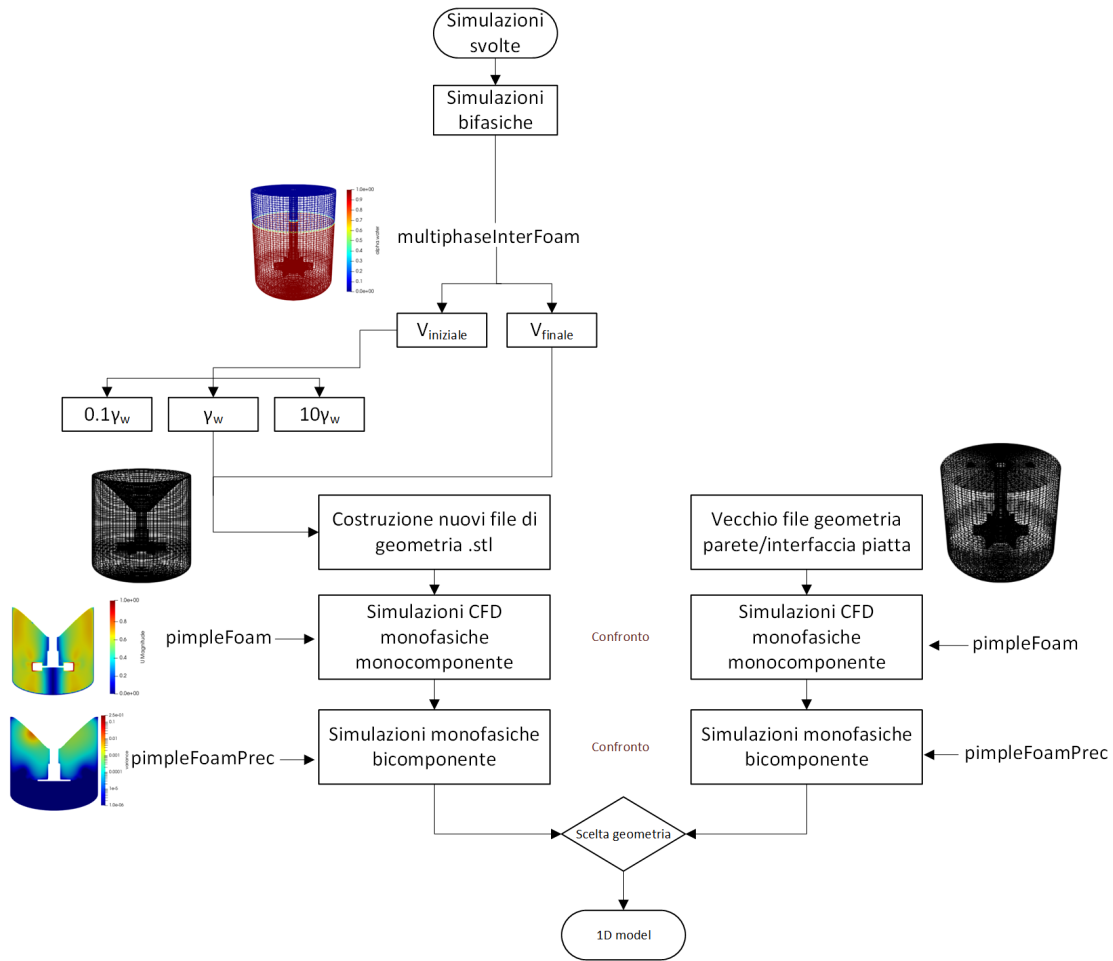


Figura 6.7: Simulazioni svolte durante il lavoro di tesi.

Si è partiti quindi da delle simulazioni bifasiche per descrivere la forma del vortice originatosi all'interno del reattore reale durante gli esperimenti. La sua geometria è stata fittata e si sono costruite due nuove geometrie, una per il volume iniziale e una per il volume finale. Dopodiché si è proceduto con le simulazioni batch, *single – feed* e *double – feed* del campo di moto in questo sistema. Tali campi sono stati poi considerati come condizioni iniziali per le simulazioni coinvolgenti le equazioni di trasporto di frazione di miscelamento e varianza. Parallelamente si è lavorato a una differente geometria, quella a coperchio/interfaccia piana, al fine di dimostrare che la presenza di un coperchio comporta una differente modellazione dei fenomeni coinvolti rispetto a un'interfaccia che segua il profilo del vortice. I profili di frazione di miscelamento e della sua varianza mediati sul volume sono stati poi estratti e imposti nel modello 1D per la risoluzione delle PBE.

6.3 Sistema batch multifasico- interFoam

Una delle prime simulazioni attuate nello studio fluidodinamico del reattore presentato è una simulazione multifasica, transitoria di un sistema batch. Si sono svolte in parallelo due diverse indagini, risultanti da due diverse condizioni iniziali: una a volume iniziale $V_i = 685$ mL e una a volume finale $V_f = 785$ mL. Queste sono state necessarie per la costruzione di due differenti file di geometria atti a modellare la forma reale del vortice che si origina nel sistema a causa della miscelazione. L'*impeller* infatti trasferisce energia cinetica al fluido che, in assenza di una parete superiore a chiudere il sistema, può sollevarsi in prossimità della parete e abbassarsi verso il centro del sistema. Ad opporsi a tale tendenza stanno la forza di gravità e la tensione superficiale del fluido, che tende a minimizzare l'estensione dell'interfaccia tra le fasi.

Questo studio è fondamentale per andare a valutare come la presenza di un interfaccia fittata, di una parete piana o di una interfaccia piana possa successivamente influenzare il trasporto di varianza e frazione di miscelamento. Questa influenza è dovuta, infatti, al diverso campo di moto che si sviluppa nel sistema in presenza di diverse condizioni al contorno e di diverse geometrie indagate. Nel dettaglio, per quanto riguarda le simulazioni a volume iniziale, si sono considerati tre possibili differenti valori di tensione superficiale γ , per andare a valutare se la presenza di componenti disciolti in soluzione possa influenzare profondamente i risultati ottenuti. La presenza di specie ioniche che tendono ad accumulare nel *bulk* del fluido comporta infatti, a differenza dei tensioattivi, un leggero aumento della tensione superficiale. Nel dettaglio si sono considerati tre valori: la tensione superficiale dell'acqua $\gamma_w (=0.07$ N/m), $10\gamma_w$ e $0.1\gamma_w$.

6.3.1 Calcoli preliminari

Si è preliminarmente attuato un bilancio per il calcolo del massimo innalzamento alla parete considerando un sistema semplificato costituito da un cilindro interno in rotazione e uno esterno fisso. Questo allo scopo di avere una stima dell'innalzamento massimo e simulare un reattore di altezza sufficientemente maggiore, per consentire al profilo dell'interfaccia di svilupparsi completamente. Si riporta di seguito uno schema del sistema semplificato in figura 6.8:

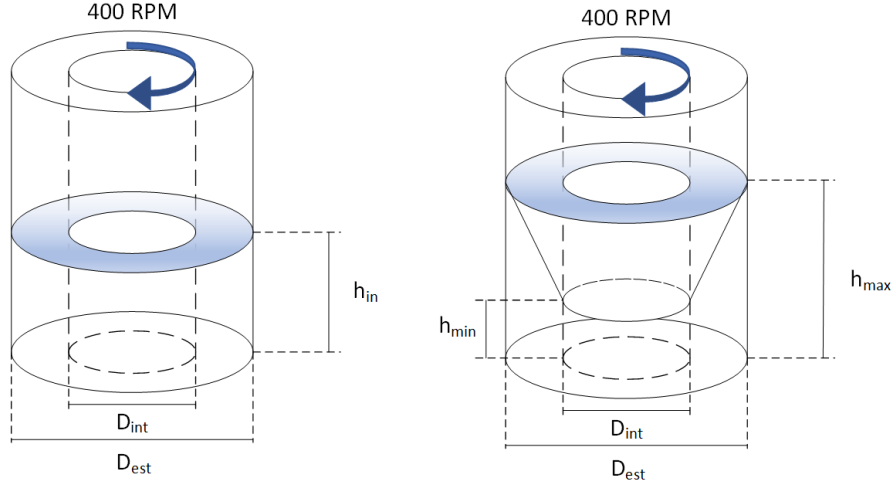


Figura 6.8: Sistema semplificato.

Il sistema risulta semplicemente risolvibile con le seguenti assunzioni:

1. sistema assialsimmetrico,
2. stazionarietà,
3. fluido incomprimibile e Newtoniano,
4. $v_\phi = f(r)$, $v_r = 0$, $v_z = 0$,
5. $p = f(r, z)$,
6. condizione di no-slip alla parete: parete esterna ferma, parete interna con velocità angolare costante Ω .

Dove r, ϕ, z sono le coordinate radiale, azimutale e assiale nel sistema di coordinate cilindrico. Una volta apportate le dovute semplificazioni all'equazione di Navier-Stokes, il sistema di differenziali risultante è il seguente:

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho \frac{v_\phi^2}{r} = \frac{\partial p}{\partial r} \\ \mu \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_\phi) \right) = 0 \\ \frac{\partial p}{\partial z} = -\rho g \\ \text{se } r = R_{est} \rightarrow v_\phi = 0 \\ \text{se } r = R_{int} \rightarrow v_\phi = \Omega R_{int} \\ \text{se } r = R_{int} \text{ e } z = h_{min} \rightarrow p = p_{atm} \end{array} \right. \quad (6.5)$$

Ponendo l'uguaglianza tra volumi di liquido iniziali e finali, noti il diametro esterno, interno e l'altezza iniziale del liquido, è stato possibile valutare l'altezza massima

raggiunta alla parete.

Si riportano i risultati ottenuti nella seguente tabella per il volume iniziale:

Grandezza	Valore
h_{in}	0.0963 m
V_{in}	685 mL
D_{est}	0.100 m
D_{int}	0.031 m
h_{min}	0.083 m
h_{max}	0.097 m

Tabella 6.1: Risultati bilancio a volume iniziale.

mentre a volume finale:

Grandezza	Valore
h_{in}	0.1090 m
V_{in}	785 mL
D_{est}	0.1000 m
D_{int}	0.0292 m
h_{min}	0.0968 m
h_{max}	0.1100 m

Tabella 6.2: Risultati bilancio a volume finale.

Si è scelto dunque di modellare mediante OpenFOAM un reattore di altezza complessiva 0.13 m, corrispondente a un 20% in più dell'altezza massima prevista a volume finale. Questo calcolo è altresì importante al fine di evitare di considerare un volume di controllo eccessivamente grande aumentando conseguentemente il tempo di calcolo.

6.3.2 Impostazioni rilevanti

Entrando nel dettaglio della simulazione si è impostato un volume di fluido pari a 692 mL. Questo chiaramente è un'approssimazione dei 685 mL richiesti e l'inaccuratezza dipende dal grado di raffinazione della griglia di calcolo. Per impostare una determinata altezza di liquido nel reattore si è utilizzato il dizionario *setFieldsDict*, che, non essendo stato introdotto nella sezione 6.1 viene riportato di seguito:

```

1 defaultFieldValues
2 (
```

```

3     volScalarFieldValue alpha.air 1
4     volScalarFieldValue alpha.water 0
5 );
6 regions
7 (
8     boxToCell
9     {
10         box (-0.0501 -0.035 -0.0501) (0.0501 0.06135 0.0501)
11         ;
12         fieldValues
13         (
14             volScalarFieldValue alpha.water 1
15             volScalarFieldValue alpha.air 0
16         );
17     }
18 );

```

Il volume effettivo corrispondente è stato calcolato mediante le *utility* di *post – process integrateVariables* disponibili in *paraView*. Si è inoltre utilizzato un passo di discretizzazione temporale adattativo basato sulla condizione di CFL (Courant-Friedrichs-Lewy). Si riportano infine le condizioni al contorno applicate:

Patch	Condizione al contorno
Parete agitatore	condizione di Dirichlet
Parete reattore	condizione di Dirichlet

Tabella 6.3: Condizioni al contorno U.

Patch	Condizione al contorno
Parete agitatore	condizione di Neumann
Parete reattore	condizione di Neumann

Tabella 6.4: Condizioni al contorno p.

Patch	Condizione al contorno
Parete agitatore	condizione di Neumann
Parete reattore	condizione di Neumann

Tabella 6.5: Condizioni al contorno frazioni volumiche acqua e aria.

Patch	Condizione al contorno
Parete agitatore	wallFunction
Parete reattore	wallFunction

Tabella 6.6: Condizioni al contorno k , ε e ν^t .

In queste simulazioni transitorie è stato calcolato il campo di moto e si è seguita l'evoluzione temporale della forma dell'interfaccia. Dopo un certo intervallo di tempo questa assume una forma stabile, stazionaria, tuttavia non è possibile lanciare una simulazione *steady – state* per quanto detto nella sezione 3.2.1. Si è dunque studiata la geometria del vortice dopo un intervallo di tempo sufficiente e la si è poi modellata mediante Blender, al fine di creare una geometria che consentisse di simulare un sistema monofasico senza perdere le informazioni sulla forma dell'interfaccia.

Per una questione di sinteticità si riportano nel seguito solo i risultati relativi al volume iniziale, un'analoga trattazione può essere sviluppata per la simulazione a volume finale.

6.3.3 Griglia di calcolo

Come è stato anticipato il grado di raffinatezza della griglia è un compromesso tra tempo di calcolo e necessità di simulare un volume di liquido quanto più prossimo a quello reale, oltretutto la possibilità di ottenere una soluzione rappresentativa, senza introdurre un errore numerico eccessivo.

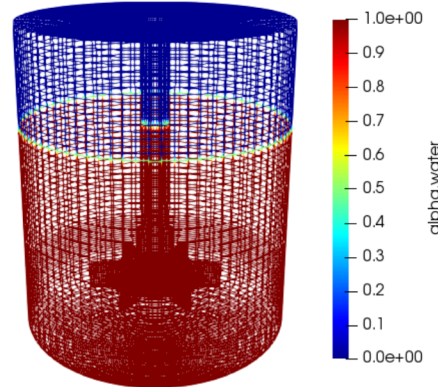


Figura 6.9: Griglia di calcolo sistema bifasico.

Nella tabella seguente si riportano i dettagli relativi alla griglia di calcolo di figura 6.9, ricordando che essa risulta divisa verticalmente in tre blocchi e radialmente in

uno centrale e due sezioni anulari. Per la nomenclatura ci si può riferire all'immagine 6.10:

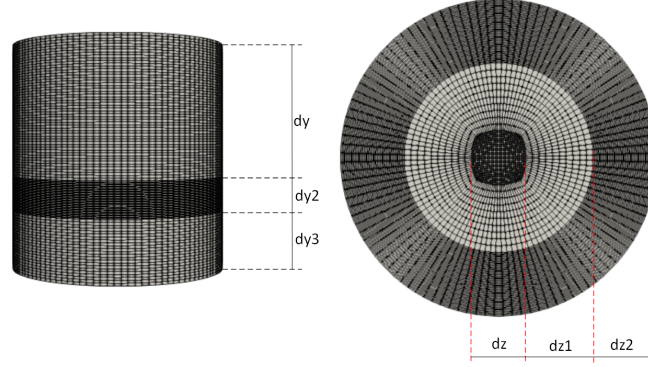


Figura 6.10: Nomenclatura discretizzazione della griglia.

Proprietà	Valore
dy	41
dy2	16
dy3	18
dz	19
dz1	22
dz2	22
numero celle	245000

Tabella 6.7: Dettagli griglia di calcolo.

6.3.4 Risultati

Osservando il profilo del vortice si è visto che dopo circa 16 s la soluzione ha raggiunto lo stazionario e il profilo dell'interfaccia risulta costante. Si riporta di seguito, in figura 6.11, il *contour – plot* della frazione volumica dell'acqua e l'analisi geometrica del vortice con una tensione superficiale pari a γ_w . Dopodiché si riporta nelle figure 6.12, 6.13, 6.14 e 6.15 il confronto dei risultati ottenuti, in termini di campi k , ε e $\frac{k}{\varepsilon}$ considerando i diversi valori di tensione superficiale. L'ultima quantità $\frac{k}{\varepsilon}$, in particolare, è legata al tempo caratteristico di miscelazione alla microscala per la dissipazione della varianza della frazione di miscelamento come visto nella sezione 3.7.2. I *contour* di $\bar{\mathbf{u}}$, \bar{u}_y saranno riportati in seguito per un altro confronto.

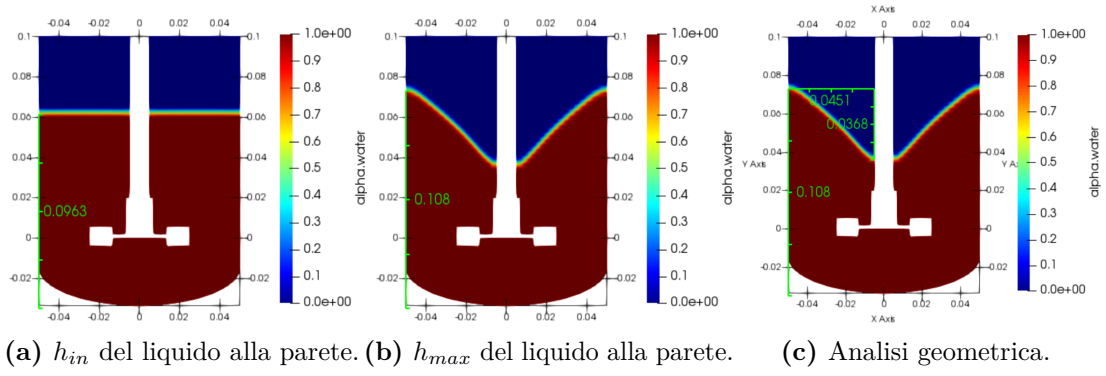


Figura 6.11: *Contour* frazione volumica acqua simulazione γ_w .

Si riporta di seguito il confronto tra le simulazioni a diverso valore di tensione superficiale. Innanzitutto la forma dell'interfaccia:

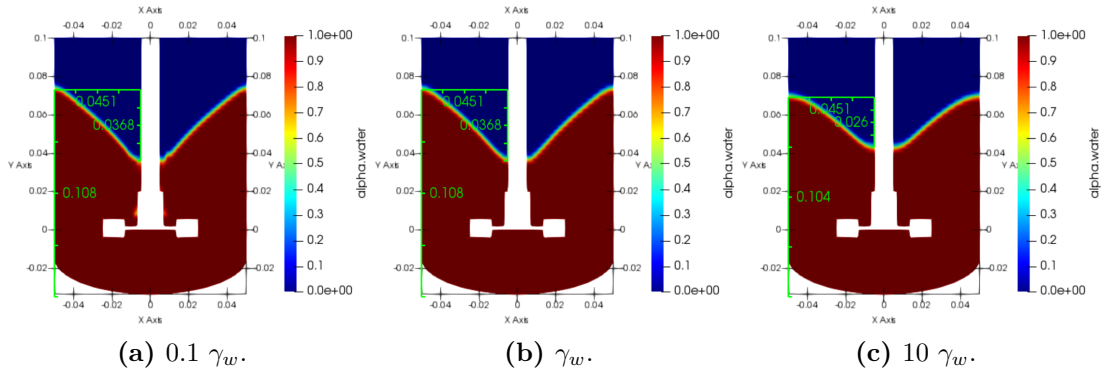


Figura 6.12: Confronto forma del vortice a diversi valori di tensione superficiale.

Seguono i *contour – plot* delle altre grandezze citate:

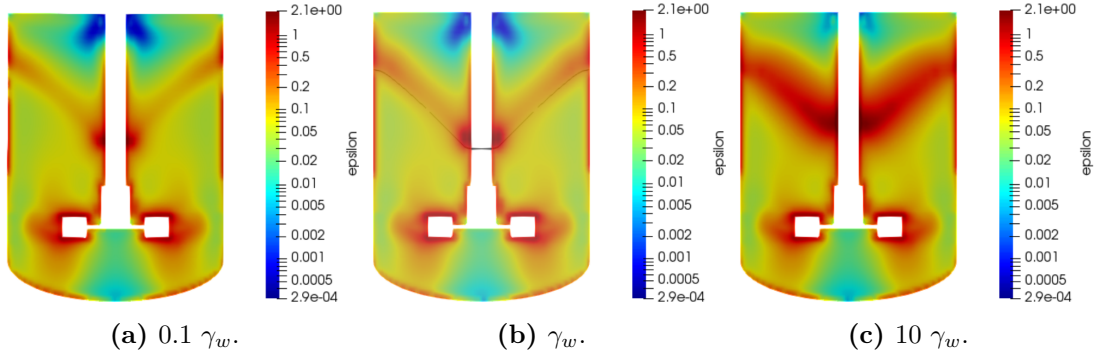


Figura 6.13: Confronto ϵ a diversi valori di tensione superficiale.

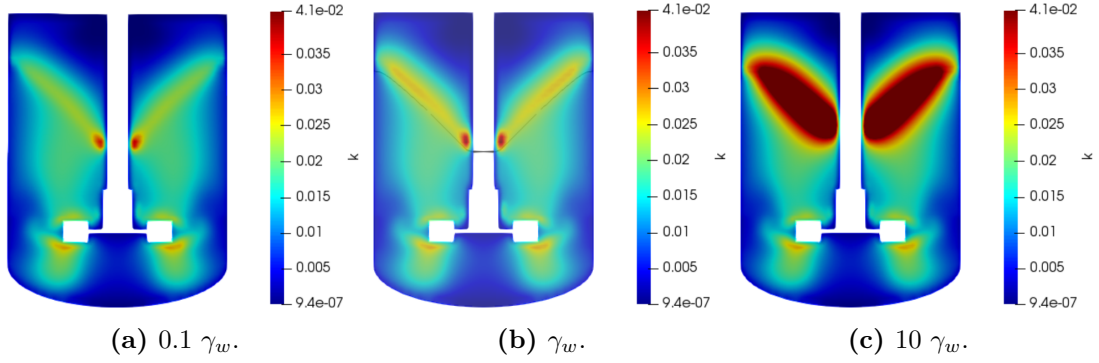


Figura 6.14: Confronto k a diversi valori di tensione superficiale.

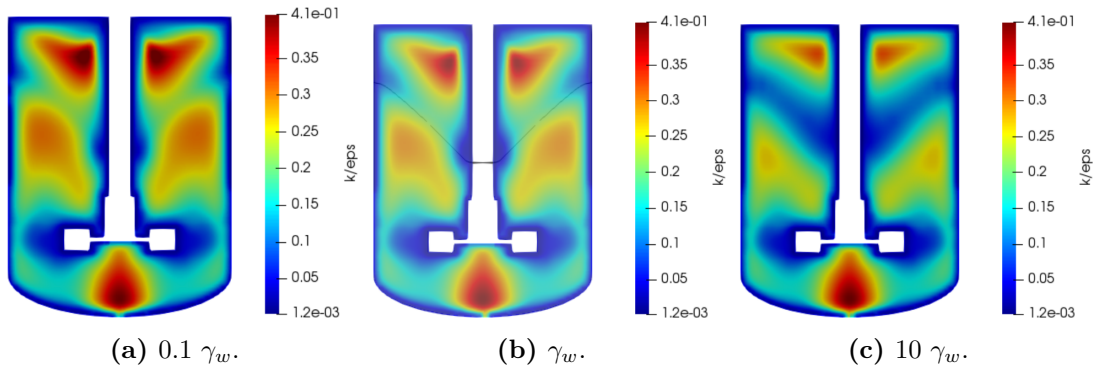


Figura 6.15: Confronto k/ϵ a diversi valori di tensione superficiale.

Come si può notare una diminuzione di 10 volte la tensione superficiale non ha un effetto significativo sulla forma dell'interfaccia. Al contrario un suo forte aumento porta a una minor profondità della zona vorticoso centrale, a causa della maggior tendenza del fluido simulato a minimizzare l'estensione dell'interfaccia. In ogni caso questo risultato è importante poiché un piccolo aumento di γ non avrà verosimilmente un forte effetto sulla forma del vortice.

Considerando l'ultimo confronto, riguardante i tempi caratteristici di dissipazione della varianza, si può notare come non vi sia una sostanziale influenza del valore di γ , dunque ci si può aspettare che in un sistema contenente le specie ioniche la varianza sia dissipata circa con gli stessi tempi caratteristici.

6.4 Campo di moto sistema batch

6.4.1 Simulazione CFD batch monofasica monocomponente coperchio piano

Parallelamente a queste simulazioni bifasiche, si è svolta una simulazione monofasica e monocomponente di un sistema batch con coperchio piano. Di questo sistema è disponibile la *grid-convergence*, tuttavia nuovamente, al fine di attuare uno studio fluidodinamico preliminare atto alla scelta della miglior geometria, si è ridotto il grado di raffinatezza della griglia, cercando un compromesso tra accuratezza della soluzione e tempo di calcolo. I risultati di questa simulazione CFD stazionaria sono stati poi paragonati, in termini di campo di moto, con quelli del sistema bifasico, in modo da valutare l'influenza della diversa geometria e condizioni al contorno. Nel seguito nuovamente si riporteranno i dettagli riguardanti la griglia di calcolo e il confronto tra *grid-convergence* e sistema a griglia lasca, oltre al confronto con i risultati della simulazione bifasica.

Impostazioni rilevanti

Questa simulazione è stazionaria, monofasica e monocomponente per un sistema batch. Per le impostazioni si rimanda alla sezione 6.1. Si riportano qui nel dettaglio solo le condizioni al contorno applicate:

Patch	Condizione al contorno
Parete agitatore	condizione di Dirichlet
Parete reattore	condizione di Dirichlet

Tabella 6.8: Condizioni al contorno U.

Patch	Condizione al contorno
Parete agitatore	condizione di Neumann
Parete reattore	condizione di Neumann

Tabella 6.9: Condizioni al contorno p.

Patch	Condizione al contorno
Parete agitatore	wallFunction
Parete reattore	wallFunction

Tabella 6.10: Condizioni al contorno k , ε e ν^t .

Queste sono analoghe a quelle utilizzate nella simulazione bifasica a meno dell'assenza del campo di frazione volumica.

Griglia di calcolo

Rifacendosi alla figura 6.10, si riportano i dettagli riguardanti il grado di raffinazione della griglia per il sistema a *grid – convergence* e griglia lasca. Si attuano poi i dovuti confronti:

Proprietà	Valore
dy	53
dy2	31
dy3	23
dz	27
dz1	43
dz2	43
numero celle	1000000

Tabella 6.11: Dettagli *grid – convergence*.

Proprietà	Valore
dy	26
dy2	16
dy3	18
dz	19
dz1	22
dz2	22
numero celle	200000

Tabella 6.12: Dettagli griglia 200000 celle.

Si può notare come rispetto alla griglia della simulazione bifasica (tabella 6.7) l'unica differenza con la griglia a 200000 celle sia il numero di intervalli nella sezione superiore (dy) poichè il reattore simulato era globalmente più alto. Si riporta di seguito nelle figure 6.16 e 6.17 il confronto visivo tra le due griglie utilizzate:

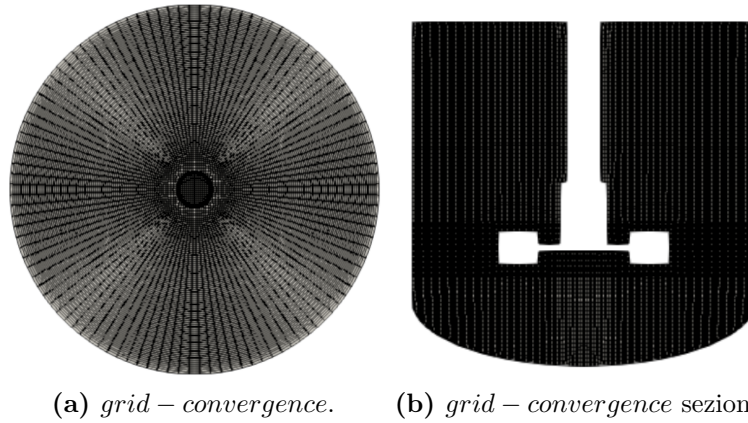


Figura 6.16: *Grid – convergence* vista superiore e in sezione.

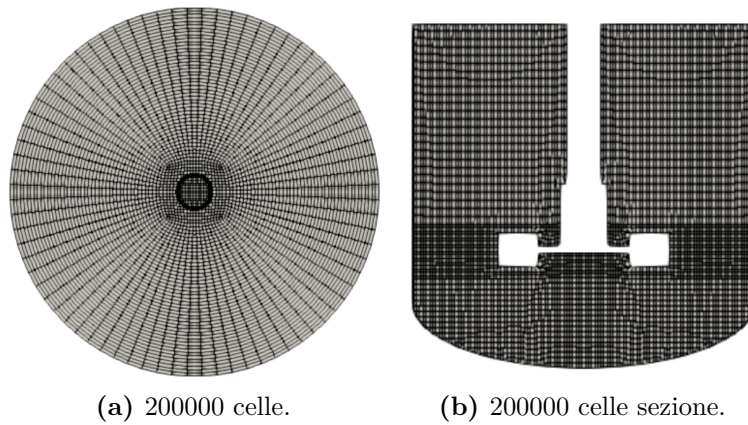


Figura 6.17: 200000 celle vista superiore e in sezione.

La simulazione batch solo CFD è stata svolta su entrambe le griglie e nel seguito si riportano i risultati ottenuti e il confronto dei campi di moto calcolati.

Risultati

Nella presente sezione si riporta il confronto tra i campi di moto calcolati con le due differenti griglie nella simulazione monofasica mediante il *solver* *pimpleFoam*. In figura 6.18 si trovano i risultati relativi alla *grid – convergence* mentre in figura 6.19 quelli relativi alla griglia lasca.

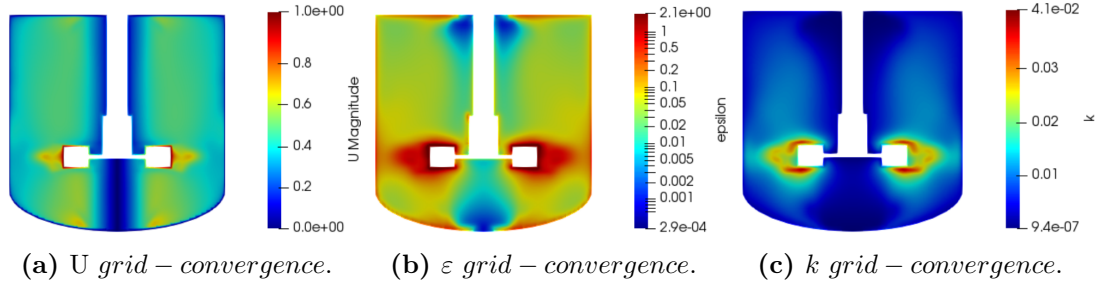


Figura 6.18: Campo di moto simulazione CFD monofasica a coperchio piano *grid – convergence*.

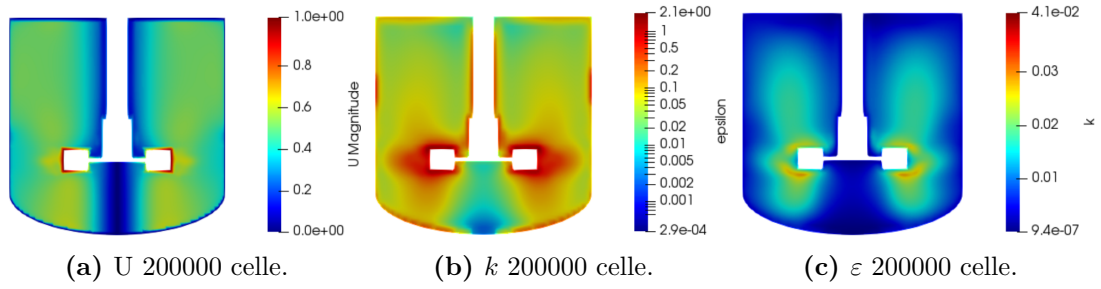


Figura 6.19: Campo di moto simulazione CFD monofasica a coperchio piano 200000 celle.

Si può notare come ridurre a circa $1/5$ il numero di celle utilizzate nella modellazione del sistema non comporti nella pratica una grossa differenza nel campo di moto simulato. A livello qualitativo, infatti, tenendo presente che lo scopo dell'indagine è un'analisi preliminare della fluidodinamica nel sistema, utilizzare la seconda griglia con 200000 celle, influenzerà sicuramente i risultati in termini quantitativi, ma non l'andamento generale delle variabili coinvolte. Di conseguenza, data la fisicità della soluzione ottenuta con numero di celle ridotto, si decide di procedere nei successivi confronti facendo riferimento proprio a tale griglia di calcolo. Nella pratica computazionale sono state svolte diverse simulazioni solo CFD con numero di celle decrescente: 600000, 400000, 200000 e 150000 celle. Si è deciso di procedere con questa griglia considerando il compromesso tra sforzo computazionale e realistica della soluzione ottenuta.

6.4.2 Confronto simulazione bifasica e simulazione monofasica coperchio piano

Non si ha in questa sezione necessità di aggiungere alcun dettaglio riguardante il *setup* delle simulazioni svolte, bensì ci si limita a riportare un confronto dei campi di moto ottenuti nelle due simulazioni: la simulazione bifasica con tensione superficiale pari a quella dell'acqua e quella monofasica a coperchio piano con griglia lasca. Nel dettaglio si procede confrontando i campi di $\bar{\mathbf{u}}$, u_y , ε , k e il tempo caratteristico di dissapazione della varianza alla microscala rispettivamente nelle figure 6.20, 6.21, 6.22, 6.23:

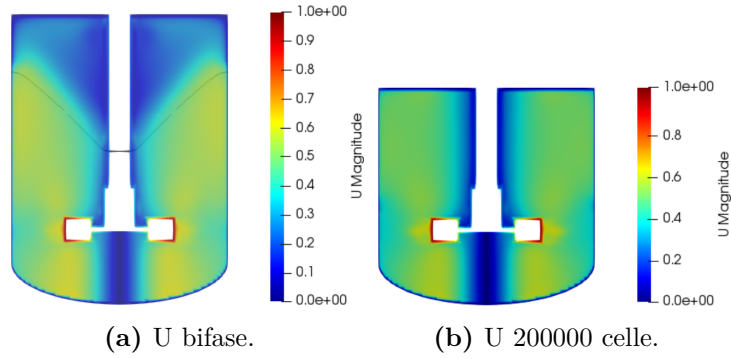


Figura 6.20: Confronto campo di velocità.

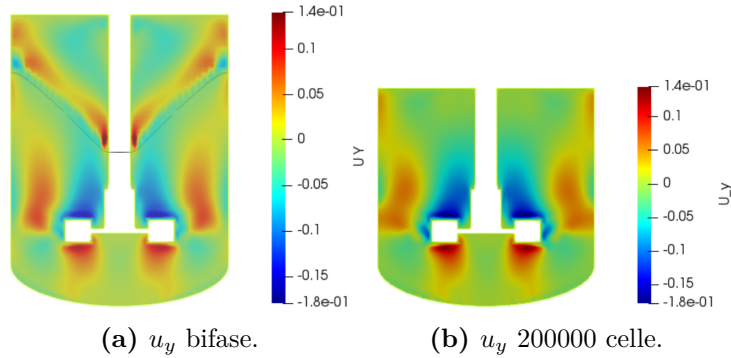


Figura 6.21: Confronto campo di u_y .

Già dai profili di questi due campi si può notare come la presenza di una parete influenzi pesantemente il campo di moto rispetto al caso di un'interfaccia libera acqua-aria. L'obiettivo è modellare il più fedelmente possibile il campo di moto sul pelo libero del liquido, poichè qui verranno successivamente alimentati i reagenti. Una maggior fedeltà nella descrizione delle proprietà turbolente all'interfaccia

risulta in una maggior accuratezza nella descrizione del trasporto della frazione di miscelamento e della sua varianza e dunque della precipitazione. Si invita dunque a prestare attenzione non tanto alla similarità dei campi lontano dal pelo libero, ma proprio alla forte discordanza in prossimità di esso. Dal *contour* di \bar{u} si vede come il moto del liquido induca, mediante la modellazione del trasporto di quantità di moto all'interfaccia, anche un campo di moto nell'aria. Per quanto riguarda u_y invece è possibile notare in entrambi i sistemi la formazione del cosiddetto "doppio otto", tipico dei miscelatori a spinta radiale. Nella simulazione bifase, tuttavia, la circolazione del liquido provoca anche un certo grado di ricircolazione nell'aria soprastante, conducendo a una descrizione sicuramente più realistica rispetto alla simulazione a parete piana. Quest'ultima quindi può costituire un buon punto di partenza per la simulazione di un reattore chiuso ma non uno aperto come quello esaminato nella presente tesi. Si riportano ora i campi relativi alle proprietà turbolente:

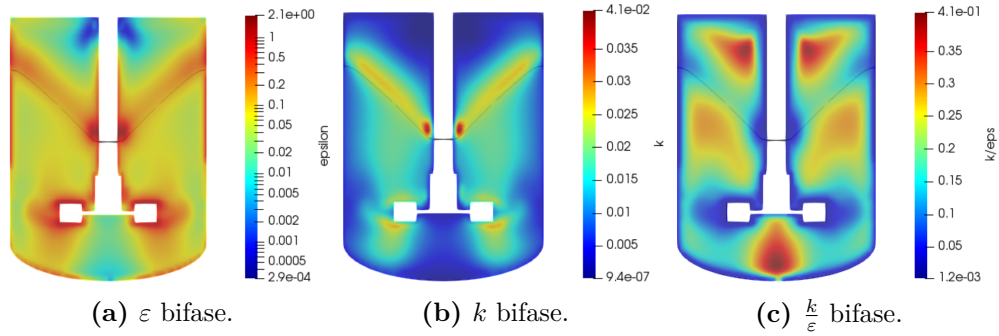


Figura 6.22: Proprietà turbolente nel sistema bifasico.

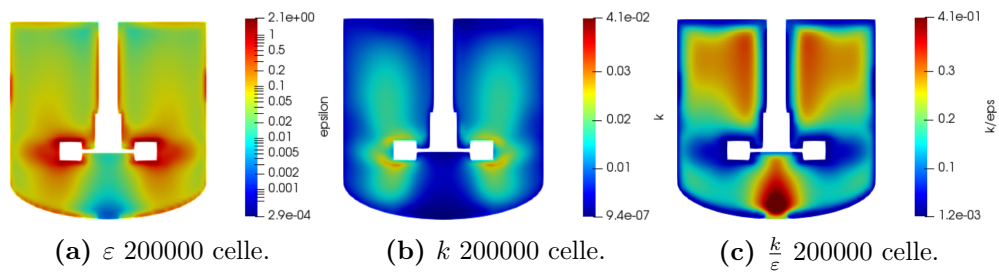


Figura 6.23: Proprietà turbolente nel sistema monofasico, griglia 200000 celle.

Dal confronto delle proprietà turbolente nel sistema risulta ancora più vero quanto già detto. Si nota come in prossimità dell'interfaccia l'energia cinetica turbolenta del fluido sia decisamente più alta che in prossimità della parete della

simulazione a coperchio piano. Ciò è dovuto alla condizione di *no – slip* sulla faccia superiore del reattore. Al contrario nella simulazione bifasica all’interfaccia, data la condizione implicita di *free – slip* tra le fasi, si ha un maggior contenuto di energia cinetica turbolenta (come conferma l’esperienza). Osservando i tempi caratteristici di dissipazione della varianza, infine, si può notare come la presenza di una parete comporti di fatto una sovrastima nella velocità di dissipazione della stessa, dovuta proprio a quanto appena detto.

6.4.3 Simulazioni CFD batch monofasiche monocomponente geometria reale

Come risultato dal precedente confronto, la geometria a parete piana superiore, non è adatta alla simulazione realistica del sistema sperimentale descritto nel capitolo 5.1. Al fine di modellare accuratamente le proprietà di trasporto all’interfaccia si è dunque deciso di proseguire facendo riferimento alla simulazione bifasica. Per limitare lo sforzo computazionale si è, tuttavia, deciso di procedere con la costruzione di una nuova geometria che consenta di simulare la forma reale dell’interfaccia e contemporaneamente il suo comportamento fluidodinamico mediante adeguate condizioni al contorno, pur mantenendo il sistema monofasico.

Impostazioni rilevanti

Il *setup* della simulazione è esattamente analogo a quello per la geometria a parete piana, ad eccezione dell’introduzione di una nuova *patch* nel sistema atta a modellare la forma e il comportamento reale dell’interfaccia. Le condizioni al contorno pure sono esattamente analoghe, ad eccezione della *patch interface*. Si riportano dunque le *boundary* relative a quest’ultima:

Patch	Condizione al contorno
<i>interface</i>	condizione di scivolamento libero (slip)

Tabella 6.13: Condizioni al contorno U.

Patch	Condizione al contorno
<i>interface</i>	condizione di Neumann

Tabella 6.14: Condizioni al contorno p.

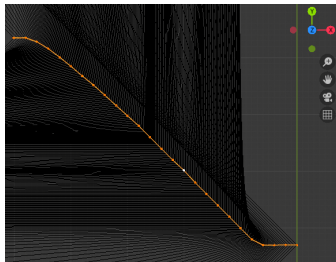
Patch	Condizione al contorno
<i>interface</i>	condizione di Neumann

Tabella 6.15: Condizioni al contorno k e ε .

Per ν_t , invece, non viene specificata una vera e propria condizione al contorno, ma la si lascia calcolare a partire dai valori di k e ε . La condizione di libero *slip* all'interfaccia, differisce rispetto alla condizione di *no-slip* poiché seppur entrambe impongano che la componente normale alla *patch* del campo di velocità sia nulla, la prima non impone che le componenti tangenziali siano ugualmente nulle. Inoltre, non essendovi una parete, non vengono utilizzate le *wallfunctions* come si può vedere da tabella 6.19.

Costruzione della nuova geometria e della griglia di calcolo

I nuovi file di geometria .stl sono stati costruiti mediante l'utilizzo di Blender. In particolare si sono creati due nuovi file di geometria per il sistema a volume iniziale: uno per le pareti del reattore, privo però di coperchio e uno per descrivere la forma dell'interfaccia. Analogo procedimento è stato seguito per il sistema a volume finale. Facendo riferimento ai risultati della simulazione bifasica, utilizzando le *utility* di *post-processing* è stato possibile estrarre le coordinate dei punti che descrivono il profilo del vortice allo stazionario. In particolare si è descritto un arco mediante interpolazione di tali punti con una spline (figura 6.24a) e costruendo una superficie di rotazione è stato possibile ottenere un ottimo *fitting* (figura 6.24b):



(a) Spline interfaccia.



(b) File geometria per l'interfaccia.

Figura 6.24: Costruzione del file .stl per l'interfaccia.

Nuovamente rifacendosi alla figura 6.10, si riportano i dettagli riguardanti il grado di raffinazione della griglia per il sistema a interfaccia fittata (sempre relativamente al volume iniziale):

Proprietà	Valore
dy	60
dy2	18
dy3	18
dz	19
dz1	22
dz2	22
numero celle	230000

Tabella 6.16: Dettagli griglia nuova geometria.

Rispetto alla griglia descritta in tabella 6.12, data la maggior complessità geometrica, è stato necessario ridurre il passo di discretizzazione nel cilindro superiore in modo da permettere a *snappyHexMesh* di costruire la nuova griglia di calcolo visibile in figura 6.25.

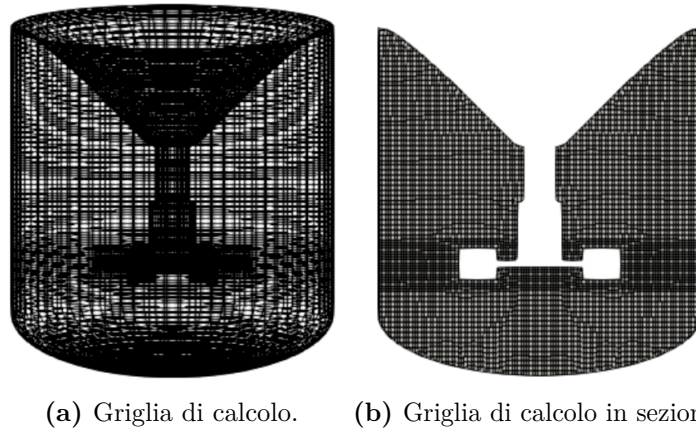


Figura 6.25: Griglia di calcolo per il sistema a interfaccia *fittata*.

Di seguito, in figura 6.26, si riporta una *clip* che permette di apprezzare il *fitting* ottenuto tra la forma del nuovo file di geometria per l'interfaccia e la forma del vortice descritta nella simulazione bifasica a γ_w :

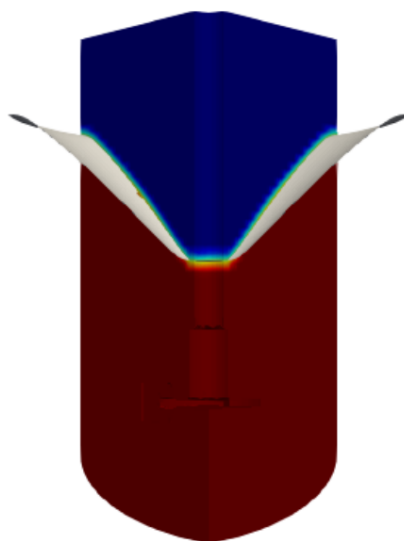


Figura 6.26: Rappresentazione grafica del fitting della forma del vortice.

6.4.4 Confronto simulazione bifasica e simulazione monofasica con interfaccia fittata

Per dimostrare come questa nuova geometria e le rinnovate condizioni al contorno permettano di simulare in modo più fedele il campo di moto all'interno del sistema in esame, si attua un confronto tra i campi ottenuti nella simulazione bifasica (presa come *ground – true*) e quelli derivati dalla simulazione monofasica in esame. Tali confronti sono riportati nelle figure 6.27, 6.28, 6.29 e 6.30. Nuovamente non è necessario aggiungere dettagli riguardanti il *setup* delle simulazioni.

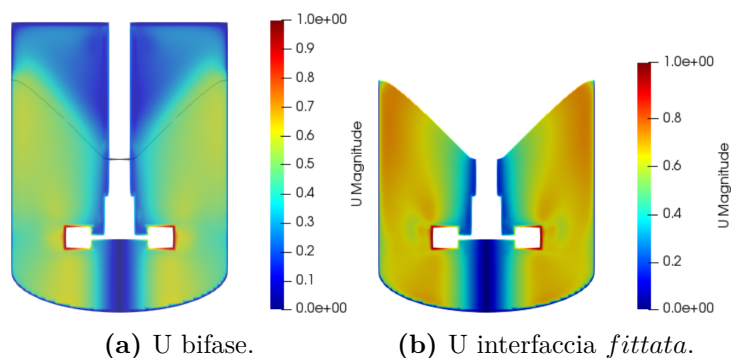


Figura 6.27: Confronto campo di velocità.

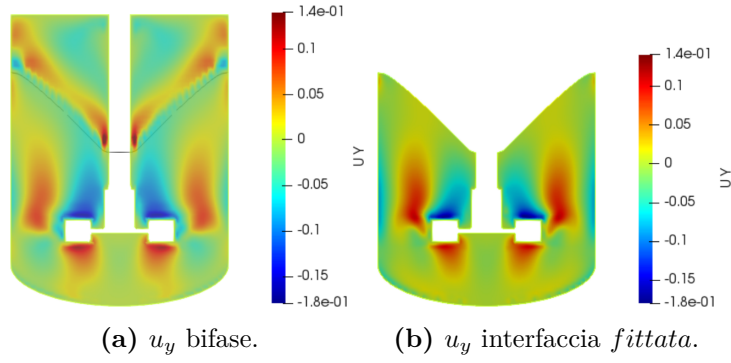


Figura 6.28: Confronto campo di u_y .

I risultati migliori si vedono sulle proprietà turbolente:

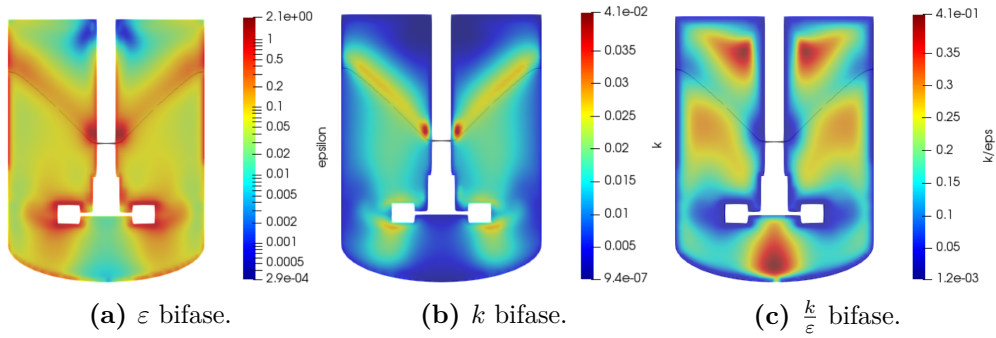


Figura 6.29: Proprietà turbolente nel sistema bifasico.

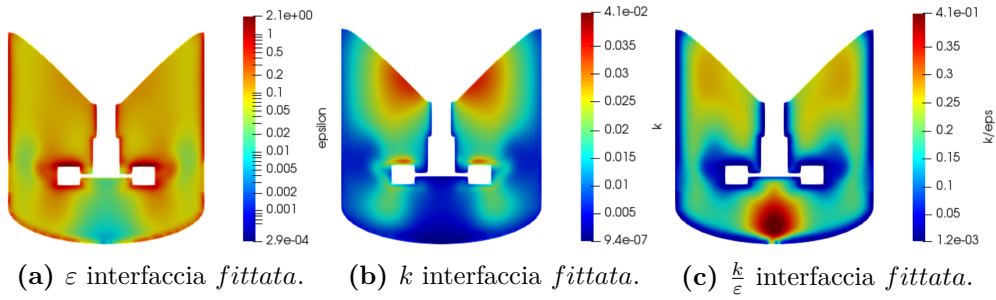


Figura 6.30: Proprietà turbolente nel sistema monofasico, interfaccia fittata.

Simulare in modo efficace le proprietà turbolente (quindi k/ϵ) all' interfaccia è l'obiettivo. Come si è visto la presenza di una parete piatta nella simulazione monofase porta a sovrastimare la dissipazione della varianza all'interfaccia, poiché

l'energia cinetica turbolenta è minore e il tempo caratteristico di dissipazione pure. Simulare la forma reale dell'interfaccia apporta invece due grossi vantaggi: innanzitutto un miglioramento a livello computazionale (rispetto al sistema bifase) perché il sistema è monofase e di modellazione molto più semplice, inoltre si ha un miglioramento della descrizione dell'interfaccia (rispetto al sistema a coperchio piatto) poiché la dissipazione sulla microscala avviene circa con lo stesso ordine della simulazione bifasica.

6.5 Campo di moto sistema single-feed

6.5.1 Simulazioni CFD CSTR single-inlet single-outlet monofasiche monocomponenti

Per introdurre i reagenti all'interno del sistema è necessario modificare nuovamente la geometria del reattore simulato e il *setup* delle simulazioni. Si sono aggiunti quindi un *inlet*, per l'alimentazione dei reagenti e un *outlet*. Le portate in ingresso e in uscita sono uguali tra loro in tutte le simulazioni svolte. Di conseguenza il sistema reale SFSB con variazione del volume di liquido descritto nella sezione 5.1 viene approssimato con un sistema CSTR a volume costante. Questo comporta ovviamente un certo grado di approssimazione, ma semplifica notevolmente il prosieguo del lavoro. Si fanno quindi in parallelo diverse simulazioni *single – inlet single – outlet* a volume iniziale e a volume finale, sulla geometria ad interfaccia *fittata* e su un sistema a interfaccia piana. I campi di moto ottenuti nelle simulazioni dei sistemi CSTR vengono confrontati con i rispettivi sistemi batch. Infine si confronta il campo di moto ottenuto nelle simulazioni con diversa forma dell'interfaccia per confermare la scelta della miglior geometria.

Impostazioni rilevanti

Le simulazioni solo CFD di un sistema CSTR, rispetto al corrispettivo sistema batch presentano un analogo *setup* ad eccezione dell'introduzione di due nuove patch, una di *inlet* e una di *outlet*, con le rispettive condizioni al contorno. Per le altre patch (pareti agitatore, pareti reattore e interfaccia) si rimanda alle sezioni precedenti. Qui si riportano solo le *boundary* relative all'alimentazione e all'uscita dal reattore:

Patch	Condizione al contorno
<i>inlet</i>	portata = 0.5 mL/min
<i>outlet</i>	portata = 0.5 mL/min

Tabella 6.17: Condizioni al contorno U.

Patch	Condizione al contorno
<i>inlet</i>	condizione di Neumann
<i>outlet</i>	condizione di Neumann

Tabella 6.18: Condizioni al contorno p .

Patch	Condizione al contorno
<i>outlet</i>	condizione di Neumann

Tabella 6.19: Condizioni al contorno k e ε .

All'*inlet* invece si sono specificati la lunghezza di miscelazione per ε e l'intensità turbolenta per k .

Costruzione della nuova geometria e della griglia di calcolo

Per inserire le due nuove *patch* nel sistema si è modificata la geometria del dominio computazionale creando due fori nel file .stl dell'interfaccia e generando due file .stl per l'*inlet* e l'*outlet* mediante lo strumento *project – knife* e *separate* disponibili su Blender. In questo modo la geometria dell'*inlet* e dell'*outlet* segue la forma dell'interfaccia. In una vista dall'alto il nuovo sistema si presenta come in figura 6.31:

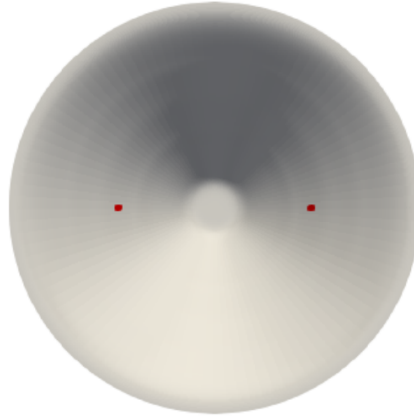


Figura 6.31: Geometria sistema *single – inlet single – outlet* a interfaccia *fittata*.

Per il sistema ad interfaccia piana il sistema è esattamente analogo ad eccezione della forma dell'interfaccia. Per i dettagli riguardanti la griglia di calcolo ci si può riferire alla tabella 6.16 per l'interfaccia *fittata* e alla tabella 6.12 per l'interfaccia piana, in quanto analoghe a quelle precedentemente introdotte.

6.5.2 Confronto simulazione monofasica batch e simulazione monofasica CSTR con interfaccia fittata

Si riporta di seguito il confronto attuato sui campi di moto calcolati a volume iniziale sul sistema a interfaccia adattata alla forma del vortice. In particolare vengono confrontati i *contour – plot* dei campi visti sino ad ora ottenuti nel sistema batch e nel sistema CSTR nelle figure 6.32, 6.33, 6.34 e 6.35. Questo confronto è utile a visualizzare l'influenza della presenza di un ingresso e un'uscita sui campi simulati.

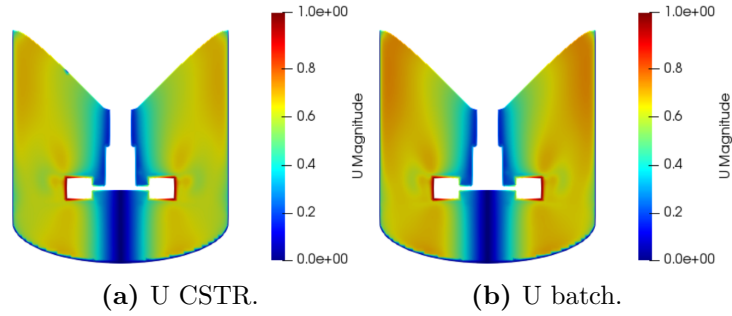


Figura 6.32: Confronto campo di velocità.

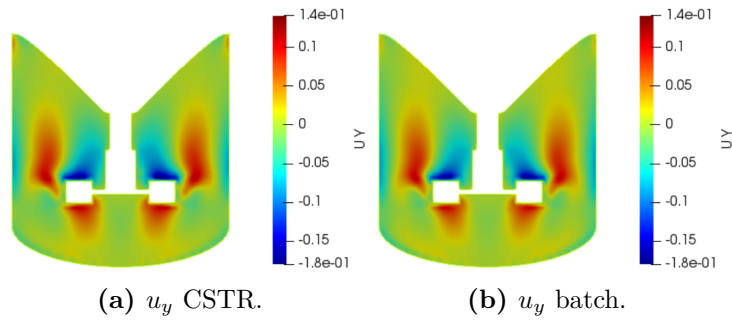


Figura 6.33: Confronto campo di u_y .

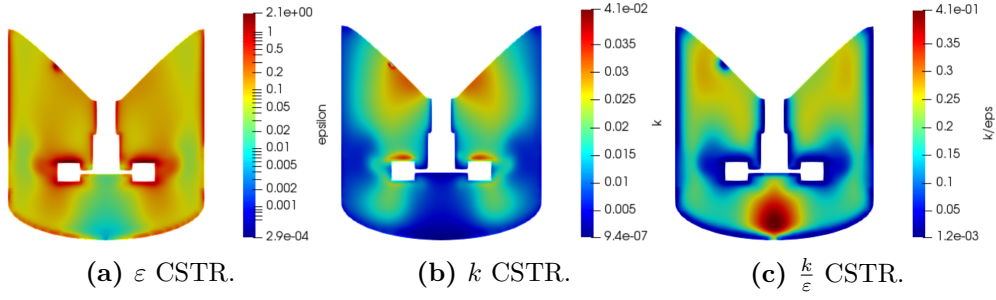


Figura 6.34: Proprietà turbolente nel sistema monofasico, interfaccia *fittata* CSTR.

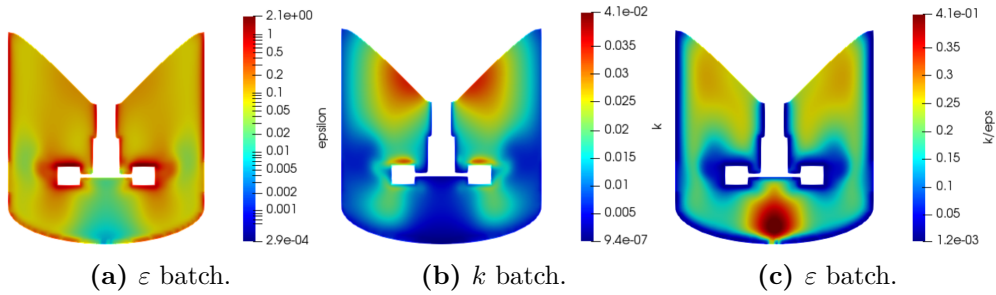


Figura 6.35: Proprietà turbolente nel sistema monofasico, interfaccia *fittata* batch.

Dal confronto si può notare come la presenza di una portata in ingresso e in uscita non influenzi in modo sostanziale i campi calcolati, essendo la portata alimentata estremamente bassa. Ovviamente in prossimità dell'*inlet* si nota una certa differenza, tuttavia la forte miscelazione presente nel sistema uniforma il campo di moto ad una condizione molto simile a quella del sistema batch. Osservando il *contour - plot* di k/ϵ in figura 6.34c, si vede in prossimità dell'ingresso una piccola zona in cui il tempo caratteristico di micromiscelazione è significativamente più basso rispetto al resto del reattore. Questo è corretto in quanto ci attende, al contatto tra i reagenti alimentati e il resto del fluido all'interno del reattore, un'intensa condizione di miscelazione.

Queste considerazioni sono importanti in quanto non è stato possibile visualizzare l'effetto dell'alimentazione nel sistema bifasico preso come riferimento. Osservare la similarità tra i campi ottenuti nel sistema batch monofasico e CSTR consente di procedere con la consapevolezza che analoghe considerazioni varrebbero per il sistema bifase.

6.5.3 Simulazione CFD CSTR monofasica monocomponente interfaccia piana

Per essere sicuri che la geometria ad interfaccia *fittata* fosse effettivamente quella che permette di simulare più realisticamente il campo di moto nel sistema, si è deciso di procedere con una simulazione analoga a quella riportata nella sezione 6.4.1 ad eccezione della condizione al contorno sulla parete superiore, su cui ora viene imposta una condizione di *slip*. La parete piana è dunque ora un'interfaccia piana. Ad eccezione di questi dettagli il *setup* è esattamente analogo. Si riporta dunque direttamente un triplice confronto tra i campi di moto calcolati nella simulazione bifase, monofase a interfaccia *fittata* CSTR e monofase a interfaccia piana CSTR nelle figure 6.36, 6.37, 6.38, 6.39 e 6.40:

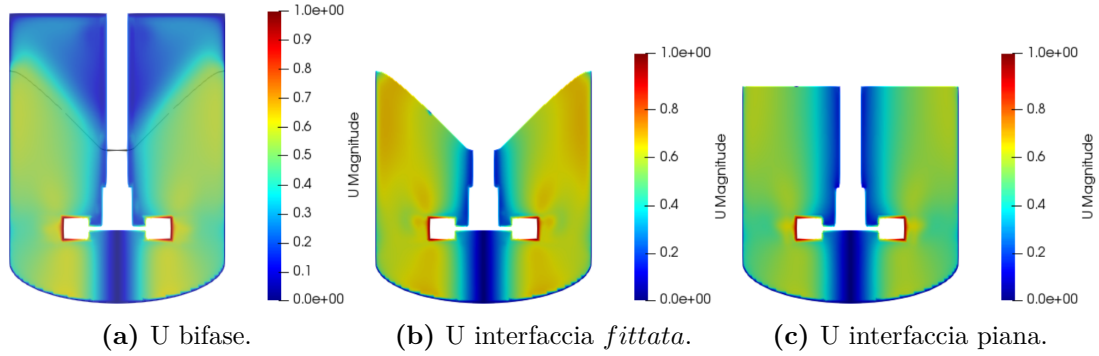


Figura 6.36: Confronto campo di velocità.

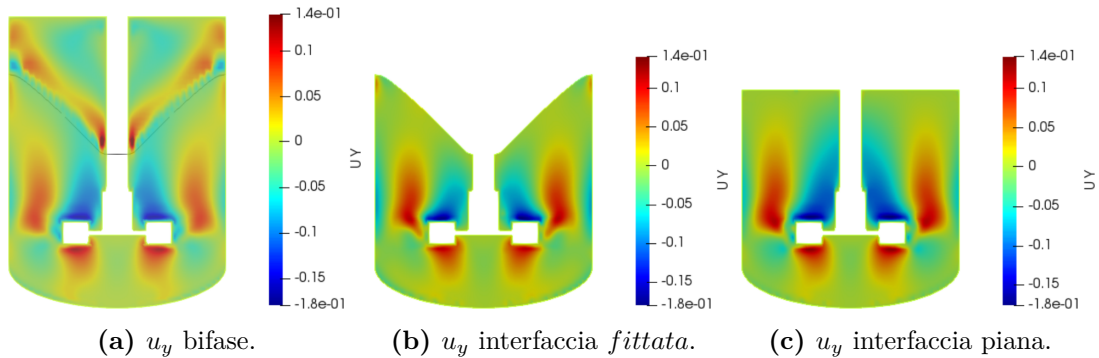


Figura 6.37: Confronto campo di u_y .

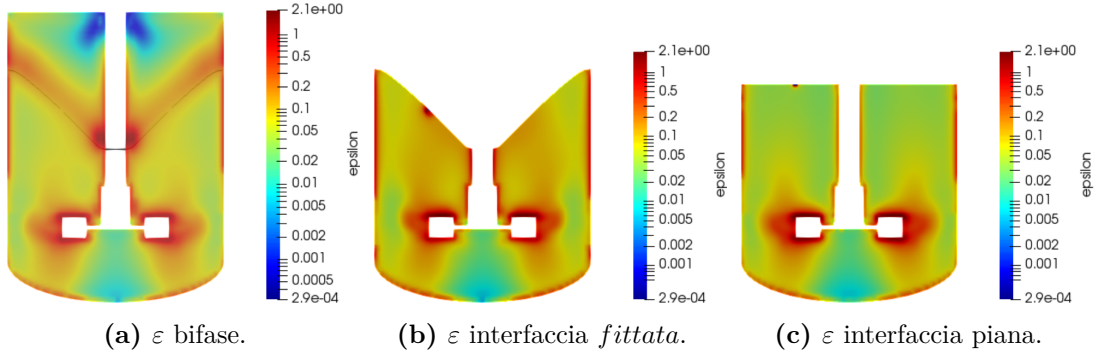


Figura 6.38: Confronto campo di ε .

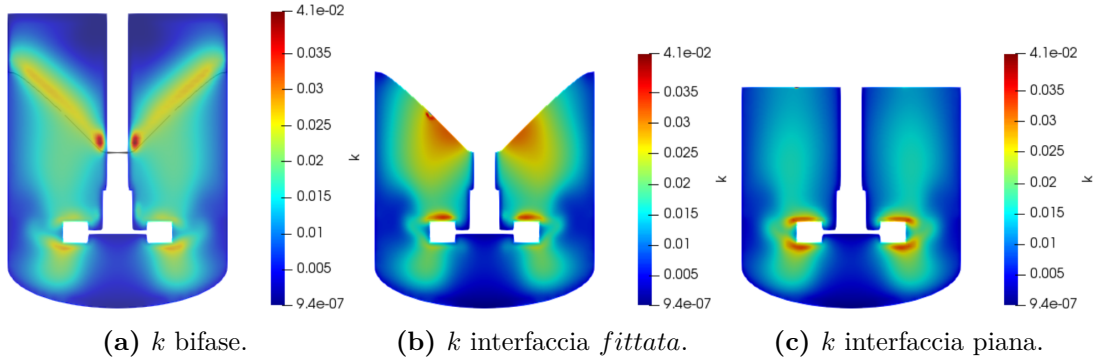


Figura 6.39: Confronto campo di k .

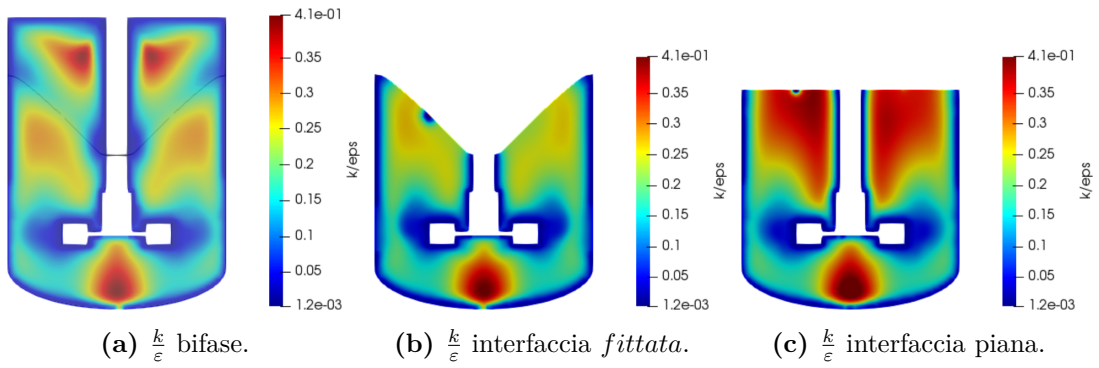


Figura 6.40: Confronto campo di $\frac{k}{\varepsilon}$.

Risulta chiaro dai *contour - plot* che il sistema ad interfaccia modellata secondo la forma del vortice risulta più aderente ai risultati ottenuti nella simulazione bifasica. Si sceglie dunque di procedere con questa geometria. Nell' appendice

si riporteranno comunque i confronti tra le diverse geometrie indagate, anche in termini di campi di frazione di miscelamento e della sua varianza. La scelta della geometria è fondamentale per modellare in maniera accurata il trasporto di queste due grandezze all'interno del sistema in modo da descrivere i fenomeni coinvolti il più fedelmente possibile al sistema reale sperimentale.

6.6 Campo di moto sistema double-feed

Per indagare il *setup* 3 descritto nella sezione 5.1, si è nuovamente modificata la geometria del sistema descritta nella sezione 6.4.3, inserendo un ulteriore *inlet* sull'interfaccia superiore del reattore e ponendo l'*outlet* sul fondo. Per quanto riguarda le caratteristiche della griglia di calcolo ci si può riferire alla tabella 6.16. Tutte le impostazioni sono analoghe a quelle descritte nelle sezioni precedenti ad eccezione delle portate in ingresso, pari a 0.5 mL/min per entrambi gli ingressi. Si riporta nelle figure 6.41, 6.42, 6.43, 6.44 il campo di moto nel sistema con doppia alimentazione a volume iniziale confrontato con il rispettivo campo di moto del sistema batch:

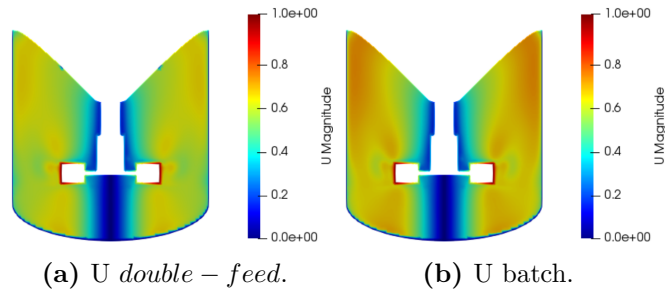


Figura 6.41: Confronto campo di velocità.

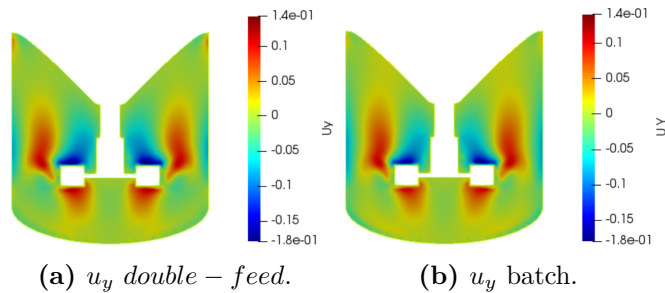


Figura 6.42: Confronto campo di u_y .

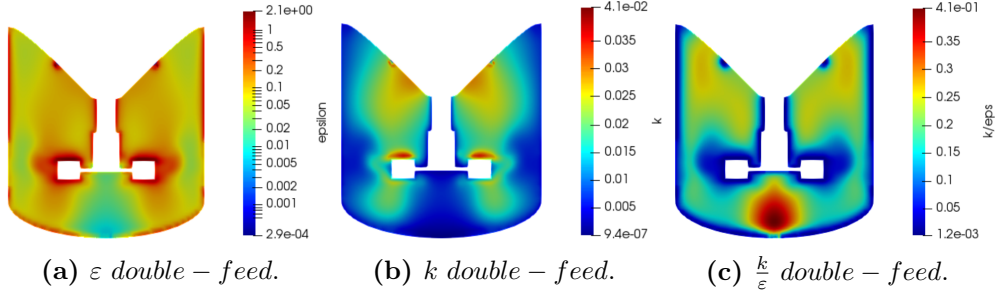


Figura 6.43: Proprietà turbolente nel sistema monofasico, interfaccia *fittata double – feed*.

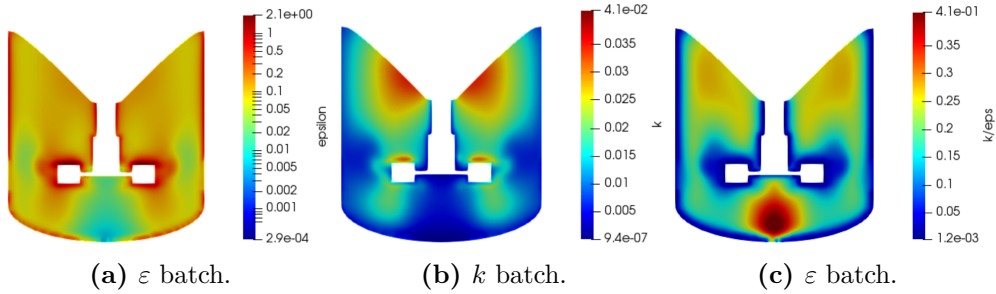


Figura 6.44: Proprietà turbolente nel sistema monofasico, interfaccia *fittata batch*.

Valgono analoghe considerazioni a quelle fatte nella sezione 6.5.2.

6.7 Miscelazione

6.7.1 Simulazioni monofasiche bicomponenti

Risolto il campo di moto all'interno del sistema CSTR, si sono attuate delle simulazioni monofasiche bicomponenti, facendo riferimento ai *setup* della figura 5.2. In particolare non si sono ulteriormente risolte le equazioni di trasporto della quantità di moto e delle proprietà turbolente, considerate "congelate" in una condizione stazionaria. Si risolvono invece le equazioni di trasporto della frazione di miscelamento (eq. 4.18) e della sua varianza (eq. 4.20). Sono state attuate diverse indagini, al variare della geometria e delle condizioni di miscelazione ed alimentazione. Si sono dunque svolte simulazioni a volume iniziale per il sistema ad alimentazione singola, considerando l'alimentazione di MgCl_2 dall'esterno in

NaOH (*setup* 2). Per il *setup* 2 si è inoltre indagato l'effetto di una maggiore raffinazione della griglia di calcolo e della posizione dell'*outlet*. Infine si è attuata una simulazione analoga atta alla descrizione della miscelazione nel sistema *double-feed* (*setup* 3). Nel seguito si riporta anche lo studio analitico del *setup* 1, che però non è stato modellato mediante OpenFOAM poichè analogo al *setup* 2, ad eccezione del bilancio macroscopico di frazione di miscelamento (derivato nella sezione 6.7.2). Viene di seguito descritto il *setup* delle simulazioni in esame e i calcoli preliminari necessari alla comprensione del lavoro svolto.

6.7.2 Indagine setup 1

Calcoli preliminari

Per andare a inserire i profili temporali della frazione di miscelamento e della sua varianza all'interno del modello 1D, i campi di $\bar{\alpha}$ e $\overline{\alpha'^2}$ vengono mediati spazialmente mediante le funzioni di *post-processing* descritte nella sezione 6.1.4. Tali profili vengono poi confrontati con quelli derivanti dai bilanci integrali sul sistema reale SFSB e modellato CSTR. In questa prima parte dunque si affronta tale derivazione.

Bilancio integrale sistema SFSB

Si faccia riferimento al seguente sistema SFSB di figura 6.45 e alla convenzione secondo cui la frazione di miscelamento del reagente MgCl_2 sia nulla e unitaria per NaOH.

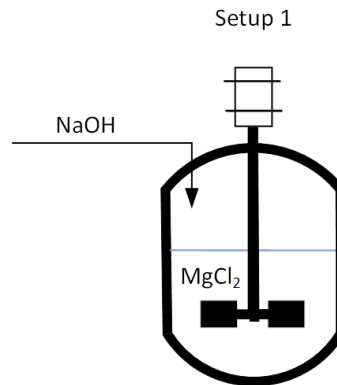


Figura 6.45: Sistema SFSB *setup* 1.

Si effettua dunque un bilancio in massa integrale, prendendo come volume di controllo l'intero reattore:

$$\begin{cases} \frac{dV_{\text{NaOH}}(t)}{dt} = \dot{V} \\ \bar{\alpha}(t=0) = 0 \end{cases} \quad (6.6)$$

Seguendo la convenzione secondo cui $\bar{\alpha}(t) = \frac{V_{\text{NaOH}}}{V(t)}$, dove $V(t)$ è il volume totale, si può esprimere l'equazione 6.6 come segue:

$$\begin{cases} \frac{d[V(t)\bar{\alpha}(t)]}{dt} = \dot{V} \\ \bar{\alpha}(t=0) = 1 \end{cases} \quad (6.7)$$

Separando le variabili, sapendo che \dot{V} non è una funzione del tempo e che $V(t) = V_0 + \dot{V}t$, integrando l'equazione (6.7) si ottiene il bilancio integrale di frazione di miscelamento per un sistema SFSB:

$$\bar{\alpha}(t) = 1 - \frac{V_0}{V_0 + \dot{V}t} \quad (6.8)$$

6.7.3 Indagine setup 2

Bilancio integrale sistema SFSB

Si faccia riferimento al seguente sistema SFSB di figura 6.46 e alla convenzione secondo cui la frazione di miscelamento del reagente MgCl_2 sia nulla e unitaria per NaOH .

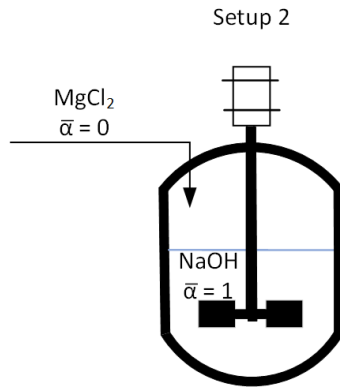


Figura 6.46: Sistema SFSB *setup 2*.

Si effettua dunque un bilancio in massa integrale, prendendo come volume di controllo l'intero reattore:

$$\begin{cases} \frac{dV_{\text{MgCl}_2}(t)}{dt} = \dot{V} \\ \bar{\alpha}(t=0) = 1 \end{cases} \quad (6.9)$$

Seguendo la convenzione introdotta precedentemente, si può esprimere l'equazione (6.9) come segue:

$$\begin{cases} \frac{d[V(t)(1-\bar{\alpha}(t))]}{dt} = \dot{V} \\ \bar{\alpha}(t=0) = 1 \end{cases} \quad (6.10)$$

Separando le variabili, sapendo che \dot{V} non è una funzione del tempo e che $V(t) = V_0 + \dot{V}t$, integrando l'equazione (6.9) si ottiene il bilancio integrale di frazione di miscelamento per un sistema SFSB:

$$\bar{\alpha}(t) = \frac{V_0}{V_0 + \dot{V}t} \quad (6.11)$$

Bilancio integrale sistema CSTR

Il sistema reale viene modellato come un sistema CSTR a portate costanti e volume costante pari a 685 mL (in condizioni iniziali) e 785 mL (per le condizioni finali). Si può fare riferimento alla figura 6.47:

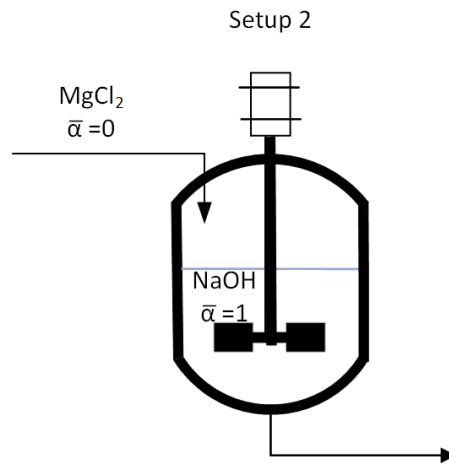


Figura 6.47: Sistema CSTR.

Nell'ipotesi di sistema perfettamente miscelato, si può modellare matematicamente il sistema con la seguente differenziale:

$$\begin{cases} \frac{d\bar{\alpha}_r(t)}{dt} = -\frac{\dot{V}(t)}{V(t)}\bar{\alpha}_o(t) \\ \bar{\alpha}(t=0) = 1 \end{cases} \quad (6.12)$$

dove $\bar{\alpha}_r$ è la frazione di miscelamento nel reattore e $\bar{\alpha}_o$ è quella nella corrente di uscita. Nell'ipotesi di sistema perfettamente miscelato $\bar{\alpha}_r(t) = \bar{\alpha}_o(t) = \bar{\alpha}(t)$. V e \dot{V} non sono funzioni del tempo, dunque integrando la differenziale si ottiene:

$$\bar{\alpha}(t) = \exp\left(-\frac{\dot{V}}{V}t\right) \quad (6.13)$$

Considerando il sistema a volume iniziale e diagrammando i profili ottenuti per i sistemi SFSB e CSTR per un tempo di 12000 s, corrispondente al tempo di

alimentazione del sistema *single – feed* quando la portata in ingresso è pari a 0.5 mL/min, si visualizza il seguente andamento:

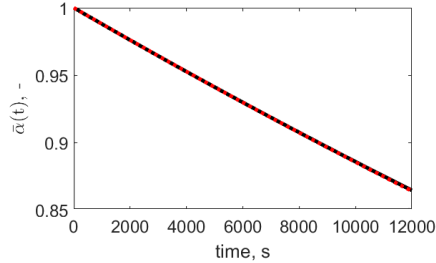


Figura 6.48: Confronto profili bilanci integrali sistema SFSB e CSTR.

Come si può apprezzare dall'immagine 6.48 i due profili sono praticamente sovrapposti, ovviamente limitatamente all'intervallo di tempo investigato. Conseguentemente è possibile asserire che l'approssimazione del sistema SFSB ad un CSTR è ragionevole. Si può inoltre utilizzare il profilo teorico appena derivato come termine di paragone per l'andamento di $\bar{\alpha}(t)$ medio volumico ottenuto per via computazionale, in modo da confermare la veridicità dei risultati provenienti dalle simulazioni.

Impostazioni rilevanti

La simulazione bicomponente e monofasica in questione, come quelle che seguiranno, è una simulazione transitoria atta alla risoluzione dei campi di frazione di miscelamento e della sua varianza e viene protratta per tutto il tempo di alimentazione. Facendo riferimento al caso 2.f1 della tabella 5.1, si simula un sistema CSTR in cui le portate in ingresso e uscita sono costanti (pari a 0.5 mL/min), il tempo di alimentazione è 12000 s e la temperatura 25 °C. Il *writeInterval* nella cartella *controlDict* è 10 s, ma per ottenere un profilo di varianza più significativo si è infittito il campionamento nei primi 10 s di simulazione utilizzando un *writeInterval* di 0.01 s.

Tutti i campi calcolati nelle simulazioni stazionarie solo CFD *single – inlet single – outlet* vengono imposti nella presente simulazione (analogamente nelle successive a parità di geometria) come condizioni iniziali e non vengono risolti come spiegato precedentemente. Per quanto riguarda le condizioni iniziali di frazione di miscelamento e varianza invece si può fare riferimento alle seguenti figura 6.49:

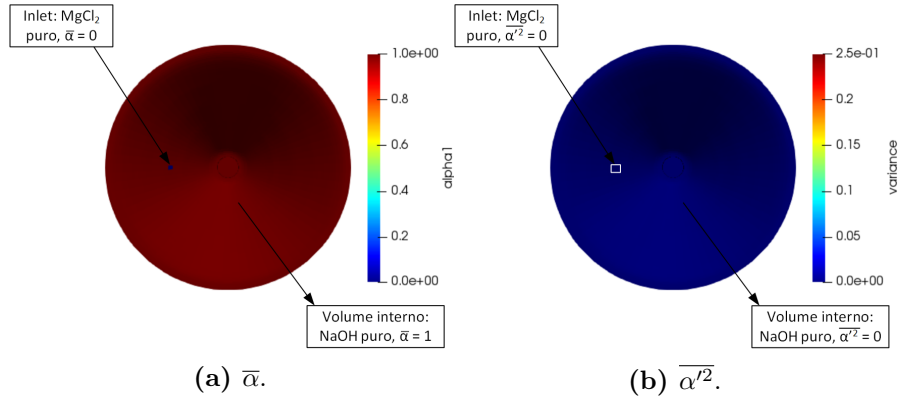


Figura 6.49: Condizioni iniziali $\bar{\alpha}$ e $\bar{\alpha'^2}$ caso 2.f1.

Per quanto riguarda le condizioni al contorno invece:

Patch	Condizione al contorno
Parete agitatore	condizione di Neumann
Parete reattore	condizione di Neumann
<i>outlet</i>	condizione di Neumann
<i>interface</i>	condizione di Neumann

Tabella 6.20: Condizioni al contorno $\bar{\alpha}$.

Patch	Condizione al contorno
Parete agitatore	condizione di Neumann
Parete reattore	condizione di Neumann
<i>outlet</i>	condizione di Neumann
<i>interface</i>	condizione di Neumann

Tabella 6.21: Condizioni al contorno $\bar{\alpha'^2}$.

Le geometrie esaminate sono le stesse introdotte nelle sezioni precedenti, unica eccezione le simulazioni attuate variando la posizione dell'*outlet* e la raffinazione della griglia nel caso di interfaccia fittata. Queste saranno descritte di seguito.

Risultati

Si procede innanzitutto riportando i risultati, in termini di *contour – plot* di $\bar{\alpha}$ e $\bar{\alpha'^2}$ ottenuti a volume iniziale nelle figure 6.50 e 6.52.

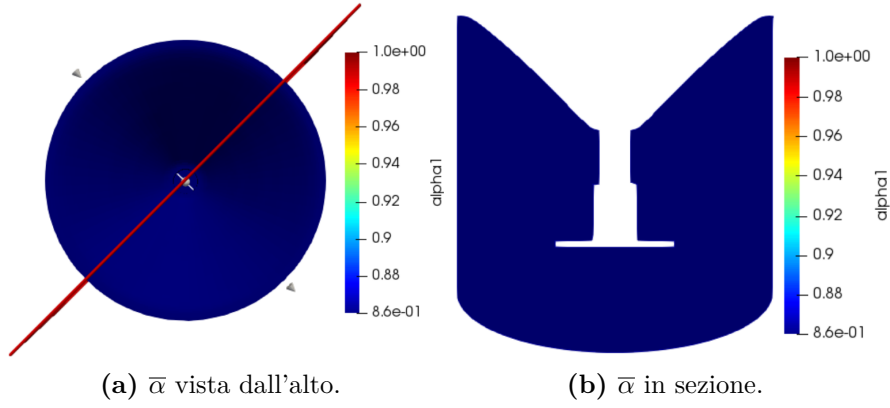


Figura 6.50: *Contour – plot* $\bar{\alpha}$ caso 2.f1. dopo 12000 s.

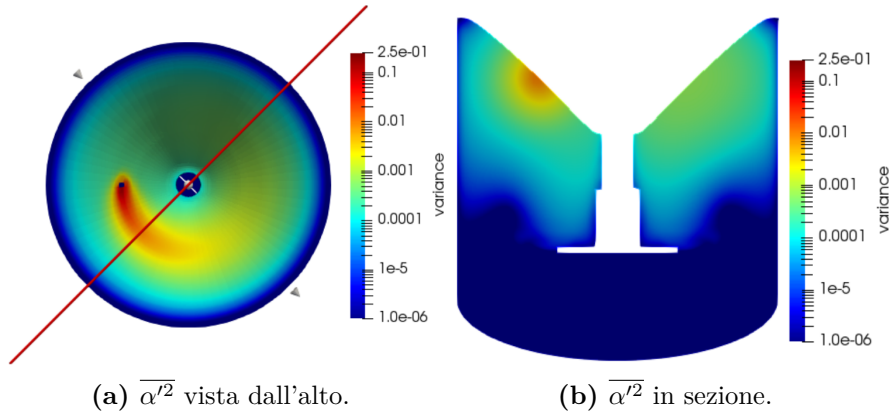


Figura 6.51: *Contour – plot* $\bar{\alpha'^2}$ caso 2.f1. dopo 12000 s.

Si nota dalla figura 6.52 come la varianza si generi laddove il reagente viene alimentato dall'esterno, ossia è generata sulla macroscala e poi dissipata dalle intense condizioni di miscelazione alla microscala. Sul fondo del reattore, lontano dall'*inlet* i due reagenti risultano perfettamente micromiscelati. Osservando invece il *contour – plot* di $\bar{\alpha}$ di figura 6.50, si nota come dopo 12000 s i due reagenti siano perfettamente macromiscelati e non sia possibile vedere gradienti macroscopici nella frazione di miscelamento.

Si presenta ora, in figura 6.52a, il confronto tra il profilo teorico (linea tratteggiata) e simulato (linea continua) di $\bar{\alpha}(t)$ medio volumico e il profilo della varianza media volumica in figura 6.52b:

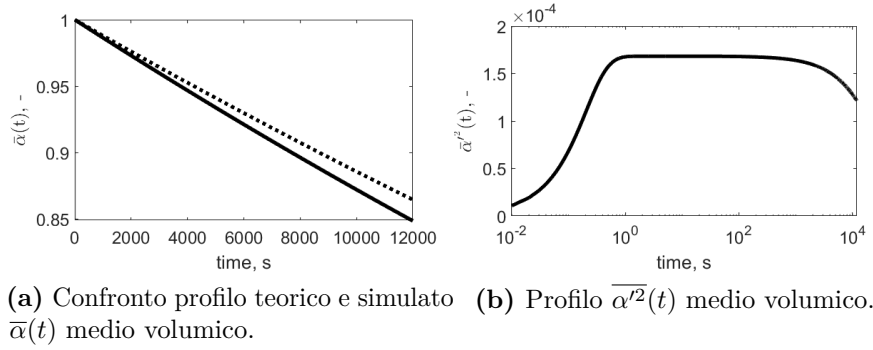


Figura 6.52: Profili temporali $\bar{\alpha}(t)$ e $\bar{\alpha'^2}(t)$ medi volumici.

Si nota come i due profili di $\bar{\alpha}(t)$ siano molto simili e la discordanza tra profilo teorico e simulato è attribuibile al Δt di integrazione e al livello di raffinazione della griglia. Per quanto riguarda il profilo della varianza si nota come questa venga generata nei primi istanti temporali, raggiunge un valore massimo, circa stazionario per la maggior parte della simulazione e poi venga dissipata. Mediando su tutto il volume la varianza risulta globalmente molto bassa e nel modello 1D questo corrisponde ad una condizione di perfetta miscromiscelazione dei reagenti. Ciò è dovuto all'influenza di una grossa porzione del volume del reattore in cui la varianza della frazione di miscelamento è pressoché nulla (vedasi tutta la zona in corrispondenza e al di sotto dell'*impeller*).

Costruzione della nuova geometria e della griglia di calcolo reffinata

Nel caso della simulazione a interfaccia *fittata* e volume iniziale si sono attuati degli studi approfonditi, non solo in termini di condizioni di miscelazione: si è indagato l'effetto della posizione dell'*outlet* del sistema (quindi delle linee di flusso del fluido) e della raffinazione della griglia.

Per quanto riguarda il primo aspetto, rispetto alla figura 6.31, l'unica differenza della simulazione con *outlet* asimmetrico, è che l'uscita è stata posizionata sul fondo del reattore anziché sull'interfaccia in posizione simmetrica rispetto all'*inlet*. Dunque è stato necessario costruire un nuovo file .stl in cui il fondo del reattore fosse forato. Si riportano invece di seguito i dettagli relativi alla griglia con passo di discretizzazione più fine. Nuovamente per la nomenclatura ci si può riferire alla figura 6.10.

Proprietà	Valore
dy	100
dy2	26
dy3	26
dz	21
dz1	26
dz2	26
numero celle	460000

Tabella 6.22: Dettagli griglia raffinata.

Risultati

Si riportano i risultati delle due simulazioni in esame in termini dei soli profili di $\bar{\alpha}(t)$. Per quanto riguarda la simulazione con *outlet* disposto sul fondo del reattore si confronta il profilo simulato della figura 6.52a con quello ottenuto nella corrente simulazione. Tale confronto è riportato in figura 6.53a e la curva rossa fa riferimento al sistema con l'uscita sul fondo. Per la simulazione a griglia fine invece si presenta in figura 6.53b il medesimo confronto di figura 6.52a inserendo anche la curva rossa relativa alla soluzione con la nuova griglia di calcolo.

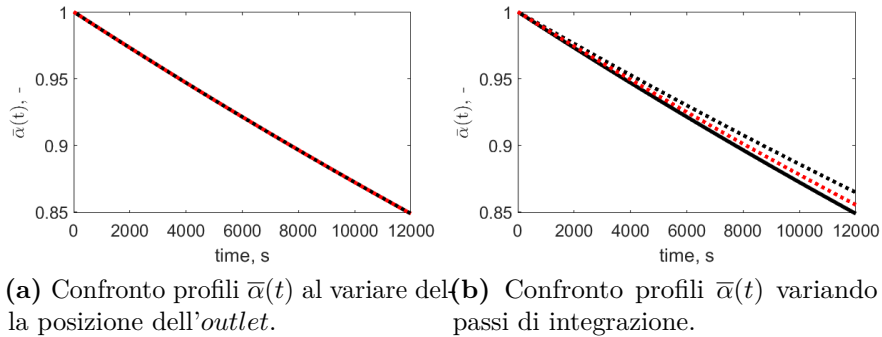


Figura 6.53: Profili temporali $\bar{\alpha}(t)$.

Si può notare come la posizione dell'*outlet* non influenzi in alcun modo i profili medi ottenuti, dunque le linee di flusso non influenzano la convergenza della soluzione simulata a quella analitica. Al contrario, riducendo il passo di integrazione temporale Δt a 0.0001 s e raffinando la griglia di calcolo, la soluzione ottenuta per via computazionale converge verso la soluzione analitica. Si può procedere comunque negli studi di precipitazione, in particolare per quanto riguarda il modello 3D, facendo riferimento alla griglia lasca in modo da ridurre lo sforzo computazionale

e i tempi di calcolo essendo il profilo simulato molto simile a quello teorico anche con tale griglia.

6.7.4 Indagine setup 3

Per quanto riguarda la simulazione monofasica bicomponente *double – feed* il *setup* è esattamente analogo a quello presentato nella sezione 6.7.3 ad eccezione del fatto che si aggiunge una seconda alimentazione con frazione di miscelamento nulla, poiché si inserisce anche NaOH dall'esterno. Si ha dunque frazione di miscelamento pari a 0.5 nel reattore, 0 all'alimentazione di MgCl_2 e 1 all'alimentazione di NaOH. In questo caso non è necessario attuare calcoli preliminari, infatti il profilo teorico di $\bar{\alpha}(t)$ è costante pari a 0.5. Per chiarire le condizioni iniziali di $\bar{\alpha}(t)$ ci si può riferire alla figura 6.54:

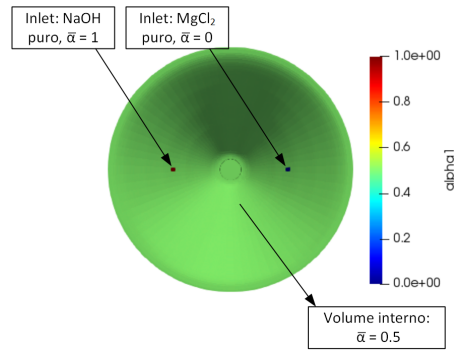


Figura 6.54: Condizioni iniziali $\bar{\alpha}$.

Per quanto riguarda la varianza, essendo tutti i componenti puri inizialmente, essa è nulla in tutto il volume così come alle alimentazioni.

Risultati

Si riportano di seguito nelle figure 6.55 e 6.56 i *contour – plot* di frazione di miscelamento e della sua varianza:

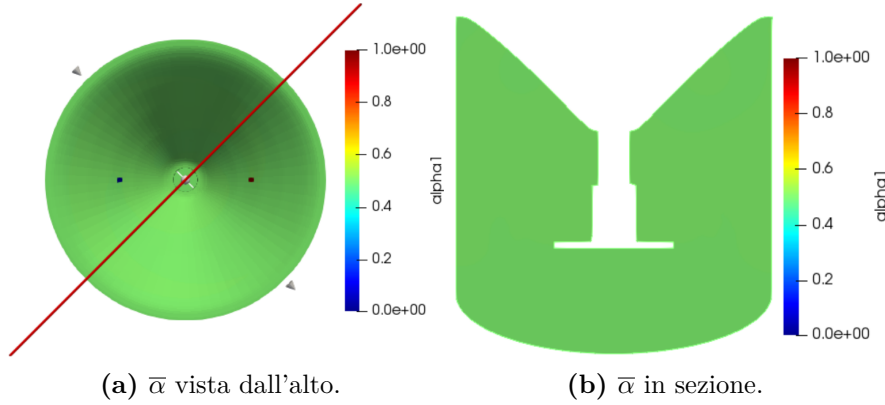


Figura 6.55: *Contour – plot $\bar{\alpha}$ setup 3 dopo 6000 s.*

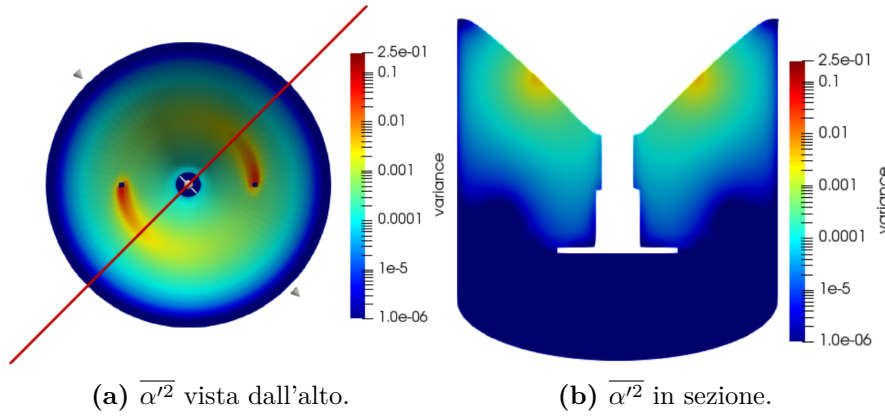


Figura 6.56: *Contour – plot $\overline{\alpha'^2}$ setup 3 dopo 6000 s.*

Poiché la portata complessiva in ingresso è il doppio rispetto a quella del *setup 2* il tempo di simulazione è dimezzato. Valgono analoghe considerazioni a quelle fatte nella sezione precedente ad eccezione del fatto che in questo caso si veda l'effetto di entrambi gli ingressi sul *contour* della varianza.

6.8 Precipitazione

Dallo studio attuato mediante il *software* OpenFOAM sulle condizioni di miscelazione nei tre differenti sistemi si evince come, una volta attuata l'operazione di media volumica, la varianza della frazione di miscelamento sia sufficientemente bassa da considerare il reattore globalmente micromiscelato. I profili di $\bar{\alpha}(t)$ e ε , mediati sul volume mediante le *utility* di *post – processing* descritte nella sezione

6.1.4, sono stati poi importati in un modello 1D atto alla modellazione della precipitazione. Tale modello descrive l'evoluzione temporale del sistema trascurando i gradienti spaziali di proprietà, assumendo di fatto che tutto il reattore operi alle condizioni medie. All'interno del modello MATLAB sono implementate tutte le equazioni utilizzate nella modellazione del fenomeno di precipitazione che sono state introdotte nella sezione teorica della presente tesi. Per i valori assunti dai parametri cinetici presenti nelle equazioni (2.11), (2.17), (2.22) e (2.25), si può fare riferimento alla seguente tabella 6.23:

Parametro	Valore
$A1$	$10^{25.445}$
$A2$	$10^{15.52}$
$B1$	299
$B2$	58.1
k_g	-11.2
g	1.55
C_1	0.791
A_p	5.33

Tabella 6.23: Parametri cinetici.

Mediante il modello 1D è stato investigato l'effetto dell'idrodinamica sulla precipitazione: si è valutato l'effetto delle condizioni di alimentazione, in termini di portate e del differente *setup* reattoristico. Si sono dunque studiati i tre *setup* introdotti nella sezione 5.1 e di seguito si riportano i risultati ottenuti in termini di momenti, diametri caratteristici della distribuzione, profili di sovrassaturazione e di concentrazione delle specie ioniche nel sistema. I profili di concentrazione sono stati poi confrontati, per le specie non reattive, con i bilanci teorici ricavabili per via analitica per verificarne la correttezza. Questi calcoli non sono qui riportati, ci si limita ad asserire che i bilanci in moli delle specie non reattive e il bilancio in massa sul sistema sono corretti.

6.8.1 Modello 1D: setup 1

Si presentano nella sezione seguente i risultati ottenuti applicando il modello 1D al *setup* reattoristico 1. In particolare si sono protratte parallelamente indagini in presenza e in assenza di aggregazione nel sistema per valutare le distribuzioni risultanti e l'effetto di tale fenomeno sulla dinamica di precipitazione. Si sono inoltre confrontati i profili ottenuti utilizzando 2 e 3 nodi di quadratura.

Assenza di aggregazione nel modello

Si riportano innanzitutto in figura 6.57 e 6.58 i momenti della distribuzione ottenuta in assenza di aggregazione utilizzando $N=2$ nodi di quadratura:

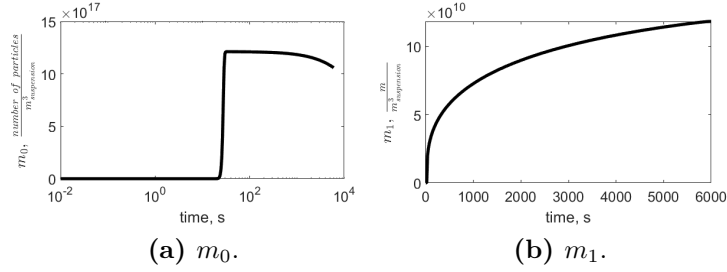


Figura 6.57: Momenti della distribuzione granulometrica *setup* 1, portata 1 mL/min.

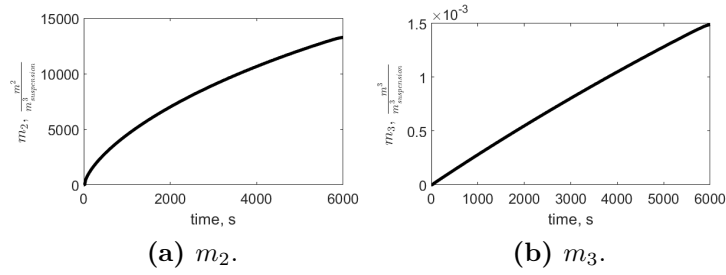


Figura 6.58: Momenti della distribuzione granulometrica *setup* 1, portata 1 mL/min.

Dai momenti è stato possibile calcolare i diametri caratteristici di tale distribuzione, riportati in figura 6.59:

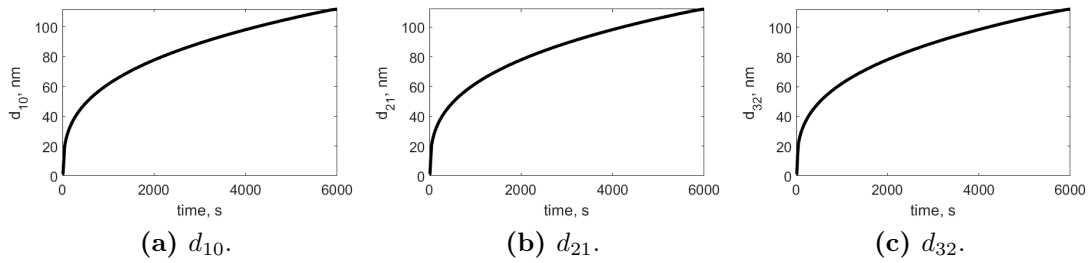


Figura 6.59: Diametri caratteristici *setup* 1, portata 1 mL/min.

Un profilo molto significativo allo scopo dell'indagine è il profilo di sovrassaturazione, calcolata secondo l'equazione (2.2) e riportata in figura 6.60:

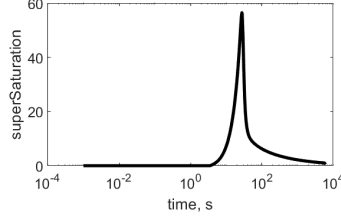


Figura 6.60: Sovrassaturazione *setup* 1, portata 1 mL/min.

Risultati analoghi sono stati ottenuti utilizzando $N=3$ nodi di quadratura nel modello. Si riportano solo per questo *setup* anche i profili ottenuti con $N=3$ al fine di mostrare come i profili derivati in assenza di aggregazione siano analoghi a quelli ottenuti utilizzando due nodi. Per i successivi *setup* si riporteranno solo i profili più significativi allo scopo dell'indagine. Si presentano dunque in figura 6.61 e 6.62 i momenti della distribuzione:

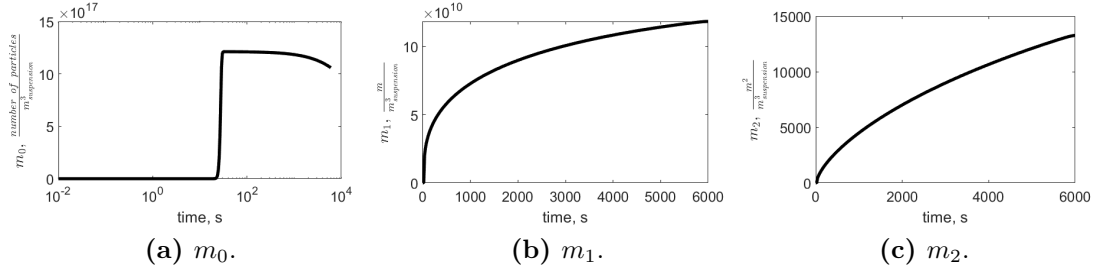


Figura 6.61: Momenti *setup* 1, portata 1 mL/min, $N=3$.

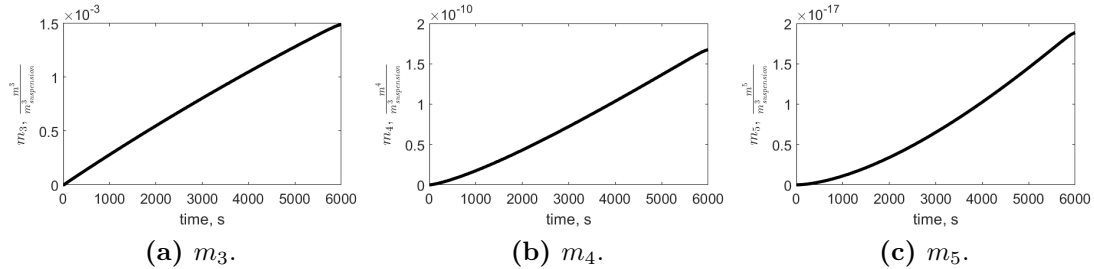


Figura 6.62: Momenti *setup* 1, portata 1 mL/min, $N=3$.

Dai profili dei primi cinque momenti si sono poi calcolati i quattro diametri caratteristici riportati in figura 6.63 e 6.64:

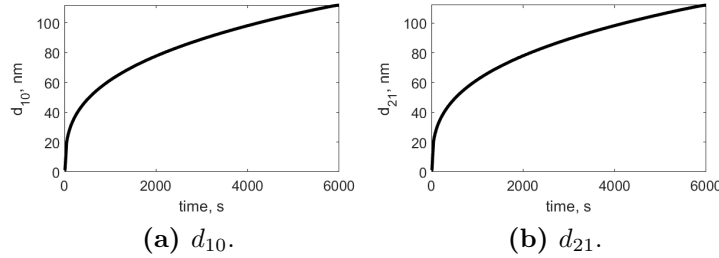


Figura 6.63: Diametri caratteristici *setup* 1, portata 1 mL/min, $N=3$.

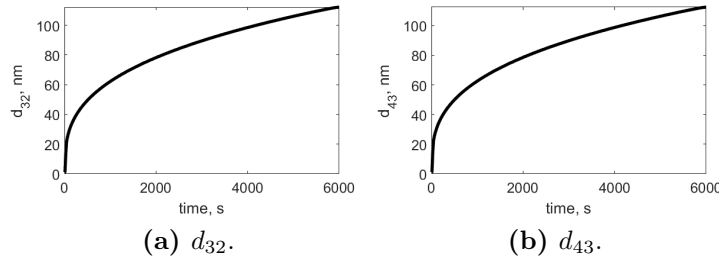


Figura 6.64: Diametri caratteristici *setup* 1, portata 1 mL/min, $N=3$.

Osservando il profilo di sovrassaturazione in figura 6.60 è possibile notare come dopo un tempo di latenza di qualche secondo, a causa dell'alimentazione dall'esterno di uno dei due reagenti, si sviluppi sovrassaturazione nel sistema. Questo induce l'innescio delle cinetiche di precipitazione: le particelle nucleano e crescono. A causa dell'alimentazione continua di NaOH dall'esterno, S inizialmente aumenta, raggiunge un massimo e poi diminuisce poichè le specie ioniche reattive in soluzione vengono consumate dalla reazione di precipitazione. Il fatto che il valore massimo di S nel sistema sia circa 60, suggerisce che le particelle nucleano quasi esclusivamente per nucleazione eterogenea, mentre la nucleazione omogenea non gioca un ruolo importante nella formazione di nuove particelle. In corrispondenza del momento in cui la sovrassaturazione non è più nulla nel sistema, anche i momenti iniziano a crescere. Il profilo di m_0 , in figura 6.57a, in particolare mostra come il numero di particelle cresca molto velocemente non appena si sviluppi sovrassaturazione nel sistema. Non essendo presente aggregazione il numero totale di particelle può solo crescere, tuttavia, dato l'effetto di diluizione dovuto all'aumento di volume di soluzione, m_0 dopo circa 100 s diminuisce. Questo corrisponde a un rallentamento

della cinetica di nucleazione dovuto al basso valore di sovrassaturazione nel sistema dopo circa 100 s. I momenti m_1 , m_2 ed m_3 invece sono uniformemente crescenti, poiché le particelle possono continuare ad accrescere anche per bassi valori di S . In particolare m_3 cresce linearmente secondo l'espressione (5.18) fino al valore finale calcolato analiticamente nella sezione 5.2.7. Per quanto riguarda i diametri, questi sono strettamente crescenti nel tempo. I valori ottenuti sono stati confrontati con i diametri sperimentali derivanti dallo studio di Romano et al. [12]. Tale confronto non viene qui riportato, ci si limita ad asserire che tali confronti hanno evidenziato la necessità di un'ottimizzazione dei parametri cinetici per lo specifico *setup* reattoristico indagato. Lo studio protratto si è dunque concentrato non tanto sulla validazione dei parametri cinetici, bensì, come già detto, sull'indagine degli effetti dell'idrodinamica sulla precipitazione. In tabella 6.24 si riportano i valori dei diametri calcolati dal modello dopo 6000 s:

Diametro	Valore
d_{10}	0.11186
d_{21}	0.11204
d_{32}	0.11223
d_{43}	0.11243

Tabella 6.24: Diametri *setup* 1, portata 1 mL/min in assenza di aggregazione.

Infine dal confronto tra i risultati ottenuti con $N=2$ e $N=3$ si nota come i profili calcolati siano analoghi, così come i valori finali dei diametri. Uguale considerazione vale per tutti gli altri *setup*, per cui tale confronto non sarà più riportato.

Innesco cinetiche di aggregazione

Si espongono ora i risultati ottenuti in presenza di aggregazione nel modello, nuovamente in termini di momenti in figura 6.65 e 6.66, diametri e profilo di sovrassaturazione:

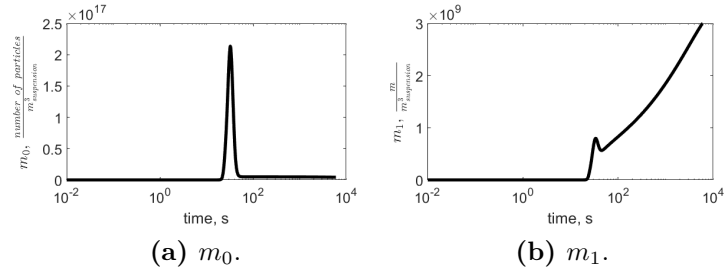


Figura 6.65: Momenti della distribuzione granulometrica *setup* 1, portata 1 mL/min.

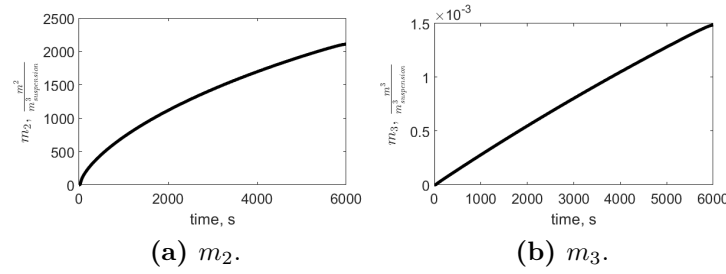


Figura 6.66: Momenti della distribuzione granulometrica *setup* 1, portata 1 mL/min.

I diametri caratteristici sono riportati in figura 6.67:

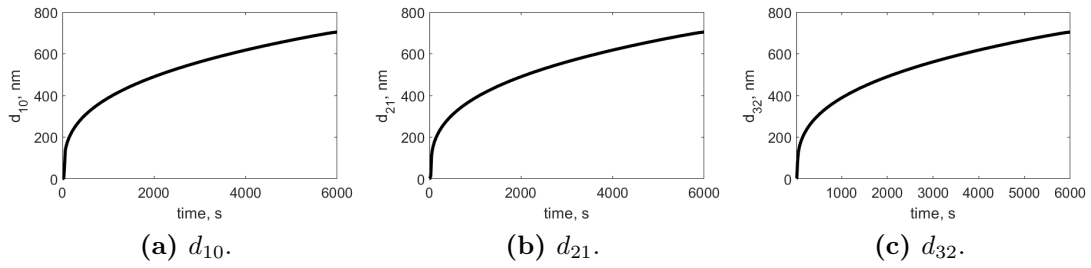


Figura 6.67: Diametri caratteristici *setup* 1, portata 1 mL/min.

Infine il profilo di sovrassaturazione in figura 6.68:

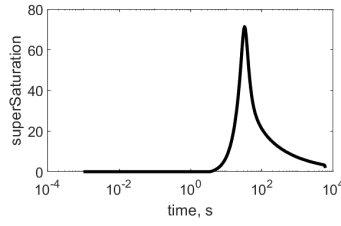


Figura 6.68: Sovrassaturazione *setup* 1, portata 1 mL/min.

Si possono ripetere analoghe considerazioni sul profilo di S , mentre da figura 6.65a si può apprezzare l'effetto dell'aggregazione. m_0 infatti inizialmente aumenta, analogamente a quanto spiegato precedentemente a causa del fenomeno di nucleazione. Tuttavia l'aggregazione fa sì che il numero totale di particelle nel sistema diminuisca molto velocemente per poi decrescere più lentamente per un effetto combinato di aggregazione e diluizione. Anche il profilo di m_1 mostra l'effetto dell'aggregazione nel modello. Si nota infatti un tratto iniziale crescente, poiché le particelle crescono a causa della sovrassaturazione. L'aggregazione tuttavia induce per un intervallo di tempo una diminuzione di m_1 . Il profilo di m_3 è invece esattamente analogo a quello ottenuto in assenza di aggregazione in quanto dipende solo dalla quantità assoluta di prodotto precipitato. Anche i diametri mostrano un andamento analogo a quanto esposto precedentemente, tuttavia raggiungano valori molto più alti a causa dell'aggregazione stessa. Si riportano in tabella 6.25 i valori finali dei diametri:

Diametro	Valore
d_{10}	0.70432
d_{21}	0.70432
d_{32}	0.70432

Tabella 6.25: Diametri *setup* 1, portata 1 mL/min in presenza di aggregazione.

Le simulazioni con $N=3$ in presenza di aggregazione non arrivano a convergenza, dunque si fa riferimento alle soluzioni ottenute utilizzando due nodi di quadratura. Anche in queste si evidenziano tuttavia problemi nell'integrazione numerica, dovuti verosimilmente ai parametri regolanti il fenomeno di aggregazione che inducono un fenomeno aggregativo troppo rapido. Questo si riflette nella non realizzabilità dei pesi e dei nodi di quadratura. Per concludere l'analisi del *setup* 1 si riportano i profili di concentrazione delle specie ioniche nel sistema in figura 6.69 e 6.70:

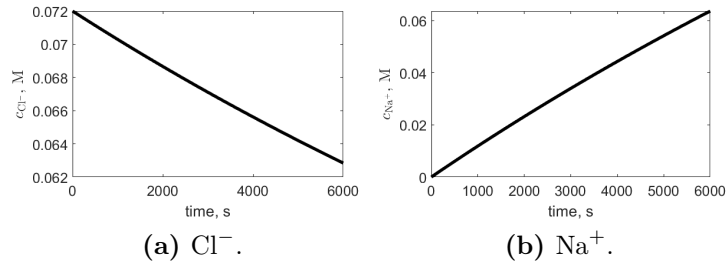


Figura 6.69: Concentrazioni specie ioniche *setup* 1, portata 1 mL/min.

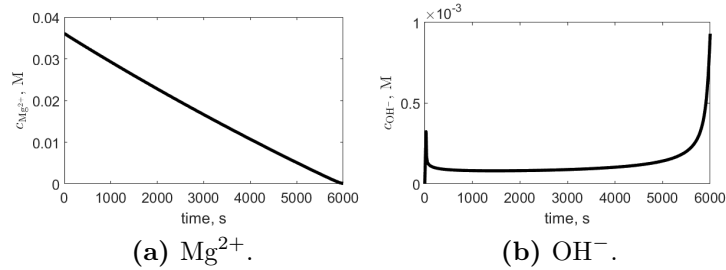


Figura 6.70: Concentrazioni specie ioniche *setup* 1, portata 1 mL/min.

Come si può apprezzare dalle precedenti immagini i profili temporali delle concentrazioni delle specie ioniche non reattive Cl^- e Na^+ sono lineari. Il primo decrescente a causa dell'effetto della diluizione, il secondo invece crescente a causa della continua alimentazione dall'esterno di NaOH . La concentrazione di Mg^{2+} diminuisce a causa dell'effetto combinato della precipitazione e della diluizione, mentre OH^- inizialmente cresce finché la sovrassaturazione nel sistema è sufficientemente alta da innescare la precipitazione e la concentrazione si riduce. Si raggiunge poi un semistazionario dovuto al bilanciamento tra OH^- alimentato e OH^- che precipita. Infine la concentrazione cresce in corrispondenza dell'esaurimento di Mg^{2+} .

6.8.2 Modello 1D: setup 1.f1

Si presentano nella sezione seguente i risultati ottenuti applicando il modello 1D al *setup* reattoristico 1.f1. Questo è analogo al *setup* 1 ad eccezione della portata in ingresso, pari a 0.5 mL/min. Si riportano in questo caso solo i profili significativi allo scopo di effettuare un confronto tra le due diverse condizioni operative.

Assenza di aggregazione nel modello

Si inizia riportando il profilo di sovrasaturazione in assenza di aggregazione nel modello in figura 6.71:

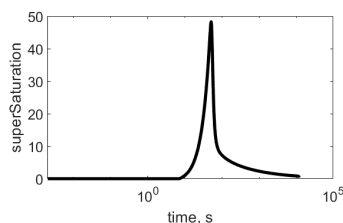


Figura 6.71: Sovrasaturazione *setup* 1.f1, portata 0.5 mL/min.

Si può osservare come l'andamento di S sia analogo a quello mostrato in figura 6.60 essendo i fenomeni coinvolti gli stessi. L'effetto della portata inferiore in ingresso si esplica nel valore massimo raggiunto, in questo caso più basso. Questo è dovuto al minor flusso di ioni OH^- alimentati al sistema. Ciò si riflette nel profilo di m_0 di figura 6.72: il minor valore di S implica cinetiche di nucleazione più lente e dunque un m_0 mediamente più basso rispetto a quello del *setup* 1 di figura 6.57a.

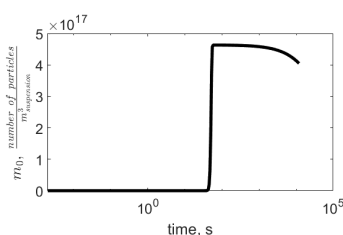


Figura 6.72: m_0 *setup* 1.f1, portata 0.5 mL/min.

L'alimentazione di NaOH dall'esterno protratta per un tempo più lungo e la bassa sovrasaturazione nel sistema dopo il picco tuttavia comportano una crescita maggiore dei cristalli e questo si rispecchia nei profili dei diametri risultanti riportati in figura 6.73:

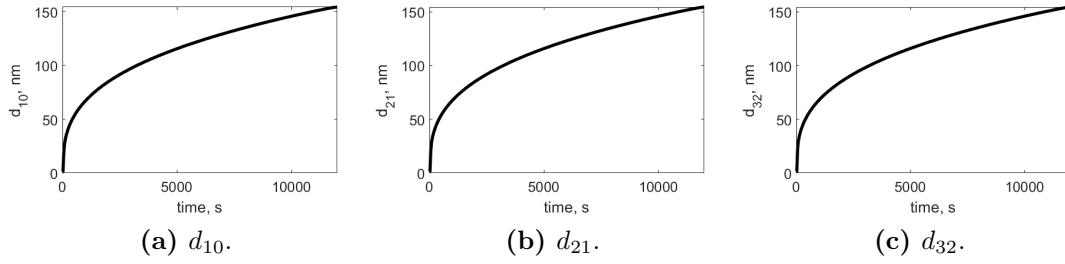


Figura 6.73: Diametri caratteristici *setup* 1.f1, portata 0.5 mL/min.

Si ottiene quindi una popolazione contenente meno particelle di dimensione maggiore. Si riportano di seguito, in tabella 6.26, i valori finali dei diametri dopo 12000 s:

Diametro	Valore
d_{10}	0.1541
d_{21}	0.1544
d_{32}	0.1546

Tabella 6.26: Diametri *setup* 1.f1, portata 0.5 mL/min in assenza di aggregazione.

Innesco delle cinetiche di aggregazione

Si presentano anche in questa sezione i soli profili di sovrassaturazione, m_0 e diametri. Considerazioni analoghe a quelle appena fatte valgono anche in presenza di aggregazione nel sistema.

Si riporta innanzitutto il profilo di S in figura 6.74:

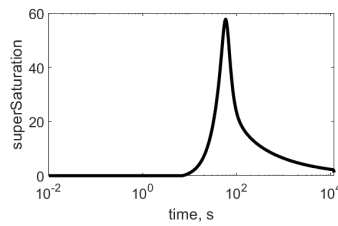


Figura 6.74: Sovrassaturazione *setup* 1.f1, portata 0.5 mL/min.

Poi il profilo di m_0 in figura 6.75:

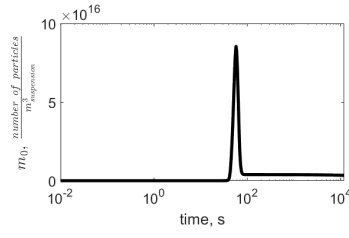


Figura 6.75: m_0 *setup* 1.f1, portata 0.5 mL/min.

Infine i diametri calcolati dal modello in figura 6.76 e i valori finali in tabella 6.27:

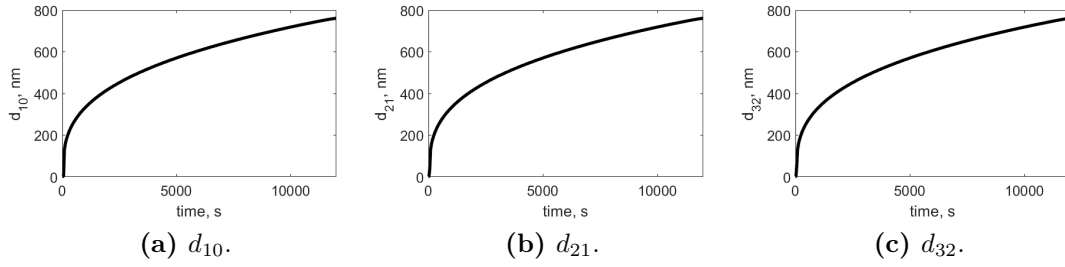


Figura 6.76: Diametri caratteristici *setup* 1.f1, portata 0.5 mL/min.

Diametro	Valore
d_{10}	0.76071
d_{21}	0.76071
d_{32}	0.76071

Tabella 6.27: Diametri *setup* 1.f1, portata 0.5 mL/min in presenza di aggregazione.

6.8.3 Modello 1D: setup 2

Si procede ora con l'analisi del *setup* 2 con una portata di MgCl_2 in ingresso pari a 1 mL/min.

Assenza di aggregazione nel modello

Si riportano innanzitutto in figura 6.77 e 6.78 i momenti della distribuzione ottenuta in assenza di aggregazione utilizzando $N=2$ nodi di quadratura:

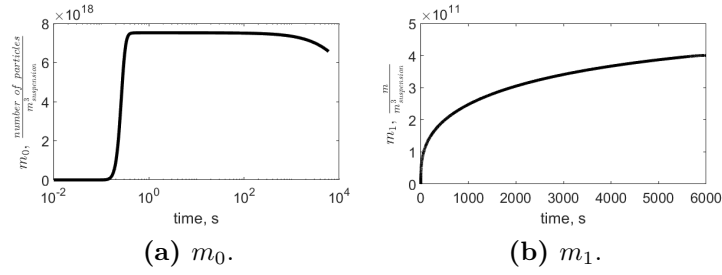


Figura 6.77: Momenti della distribuzione granulometrica *setup* 2, portata 1 mL/min.

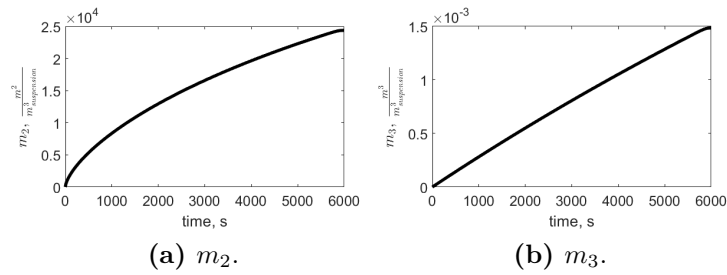


Figura 6.78: Momenti della distribuzione granulometrica *setup* 2, portata 1 mL/min.

Dai momenti è stato possibile calcolare i diametri caratteristici di tale distribuzione, riportati in figura 6.79:

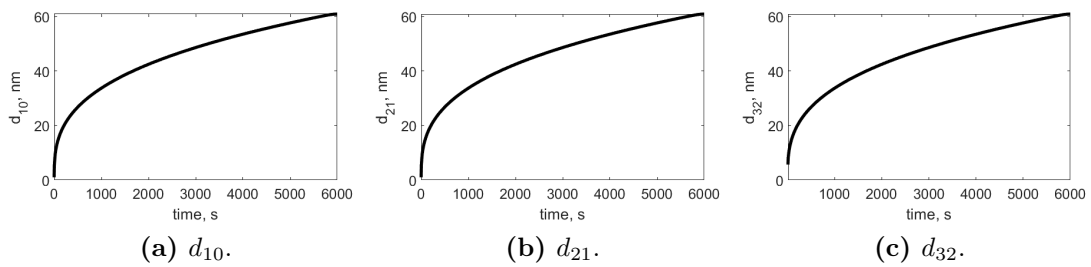


Figura 6.79: Diametri caratteristici *setup* 2, portata 1 mL/min.

Infine è riportata riportata in figura 6.80 la sovrassaturazione:

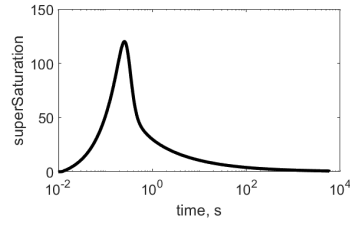


Figura 6.80: Sovrassaturazione *setup* 2, portata 1 mL/min.

In questo caso la sovrassaturazione aumenta fin da subito nel sistema e raggiunge valori più alti rispetto al *setup* 1 di figura 6.60. Questo è dovuto all'elevata concentrazione di ioni OH^- presenti in soluzione, la cui concentrazione compare elevata al quadrato nell'espressione di S . In questo caso dunque sarà presente sia nucleazione omogenea sia eterogenea nel sistema. Osservando il profilo di m_0 in figura 6.77a inoltre è possibile osservare come un picco di sovrassaturazione più alto induca la formazione di un numero più elevato di particelle nel reattore. Questo tuttavia, osservando i profili dei diametri, corrisponde a una distribuzione granulometrica spostata verso dimensioni più piccole. Si avranno dunque più cristalli di dimensione mediamente più bassa rispetto al *setup* 1. Si riporta in figura 6.81 un dettaglio del profilo di m_0 per mostrare come la crescita nel numero di particelle sia contestuale, anche in questo caso, allo svilupparsi della sovrassaturazione nel sistema:

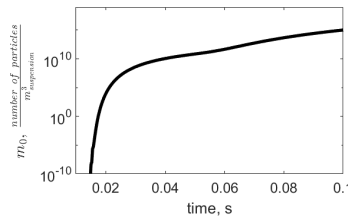


Figura 6.81: Dettaglio m_0 *setup* 2, portata 1 mL/min.

Si riportano in tabella 6.28 i valori finali dei diametri:

Diametro	Valore
d_{10}	0.060935
d_{21}	0.60939
d_{32}	0.60942

Tabella 6.28: Diametri *setup* 2, portata 1 mL/min in assenza di aggregazione.

Innesco cinetico aggregazione

Si riportano nuovamente solo i profili di S in figura 6.82, m_0 nell'immagine 6.83 e i valori finali dei diametri calcolati dal modello in tabella 6.29:

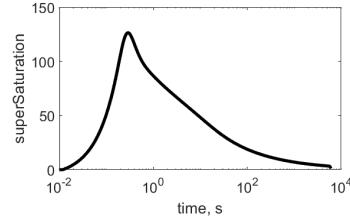


Figura 6.82: Sovrassaturazione *setup* 2, portata 1 mL/min.

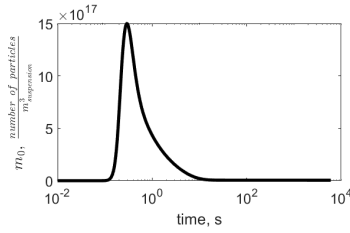


Figura 6.83: m_0 *setup* 2, portata 1 mL/min.

Diametro	Valore
d_{10}	0.6956
d_{21}	0.6963
d_{32}	0.6966

Tabella 6.29: Diametri *setup* 2, portata 1 mL/min in presenza di aggregazione.

Analoghe conclusioni possono essere tratte in presenza di aggregazione. Per concludere l'analisi del *setup* 2 si riportano profili delle specie ioniche in soluzione in figura 6.84 e 6.85:

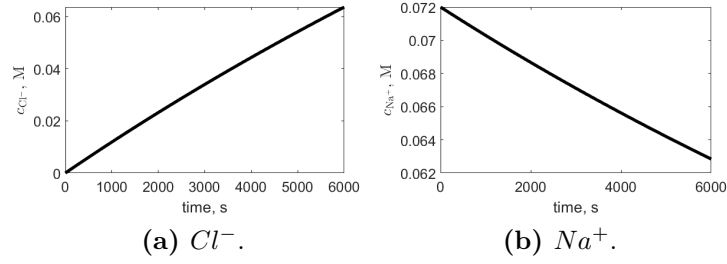


Figura 6.84: Concentrazioni specie ioniche *setup* 2, portata 1 mL/min.

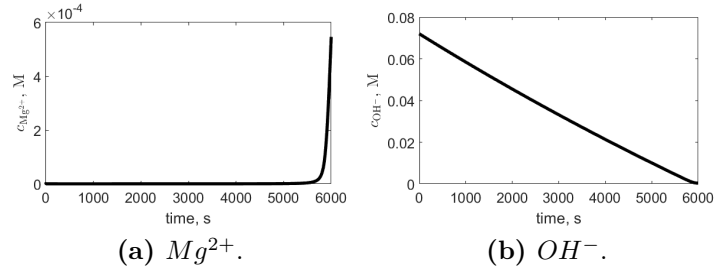


Figura 6.85: Concentrazioni specie ioniche *setup* 2, portata 1 mL/min.

6.8.4 Modello 1D: setup 2.f1

Si riportano nuovamente i profili di S ed m_0 ottenuti in presenza e in assenza di aggregazione. I risultati ottenuti non saranno commentati in quanto confrontando *setup* 2 e 2.f2 si possono evincere analoghe conclusioni a quelle esposte confrontando *setup* 1 e 1.f1. Analogamente comparando *setup* 1.f1 e 2.f1 si possono trarre analoghe conclusioni a quelle derivanti dal paragone tra *setup* 1 e 2. Si è dunque in questo modo indagato l'effetto del *setup* reattoristico e delle portate alimentate al sistema sulla precipitazione. Si riportano in figura 6.86 i profili di S senza e con aggregazione nel modello e in figura 6.87 i profili di m_0 :

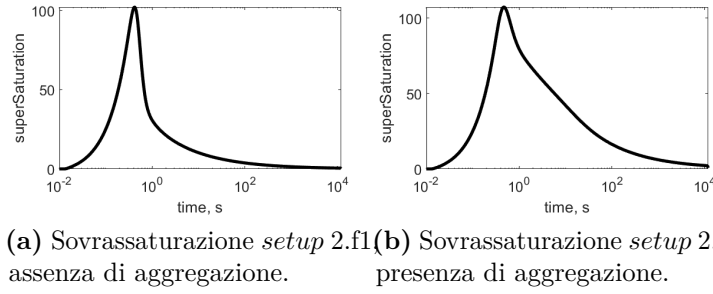


Figura 6.86: Sovrassaturazione *setup* 2.f1, portata 0.5 mL/min.

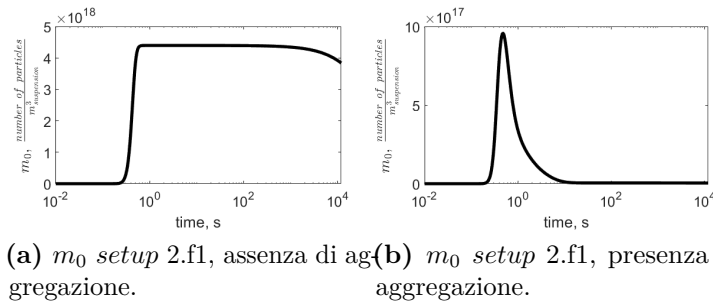


Figura 6.87: m_0 *setup* 2.f1, portata 0.5 mL/min.

Si presentano infine i diametri calcolati senza e con aggregazione, rispettivamente nelle tabelle 6.30 e 6.31:

Diametro	Valore
d_{10}	0.07287
d_{21}	0.07288
d_{32}	0.07289

Tabella 6.30: Diametri *setup* 2.f1 in assenza di aggregazione.

Diametro	Valore
d_{10}	0.70556
d_{21}	0.70556
d_{32}	0.70556

Tabella 6.31: Diametri *setup* 2.f1 in presenza di aggregazione.

6.8.5 Modello 1D: *setup* 3, 3.f1 e 3.f2

L'indagine dei *setup* 3, 3.f1 e 3.f2, presentati in tabella 5.1, consente di studiare l'effetto della concentrazione dei reagenti nelle alimentazioni di un sistema DFSB a parità di portate. Si studieranno in questa sezione i risultati ottenuti in sola assenza di aggregazione, sottolineando che in presenza di tale fenomeno si possono trarre analoghe conclusioni. Si riportano innanzitutto i profili di sovrassaturazione

in figura 6.88, di m_0 in figura 6.89 e i valori finali dei diametri nelle tabelle 6.32, 6.33 e 6.34:

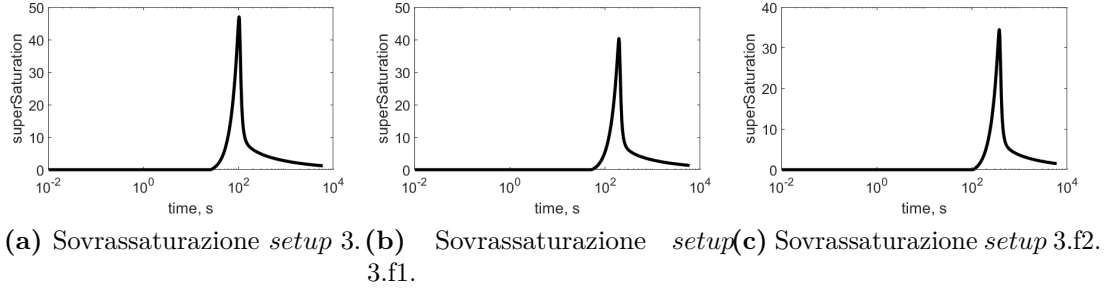


Figura 6.88: Sovrassaturazione *setup* 3, 3.f1 e 3.f2.

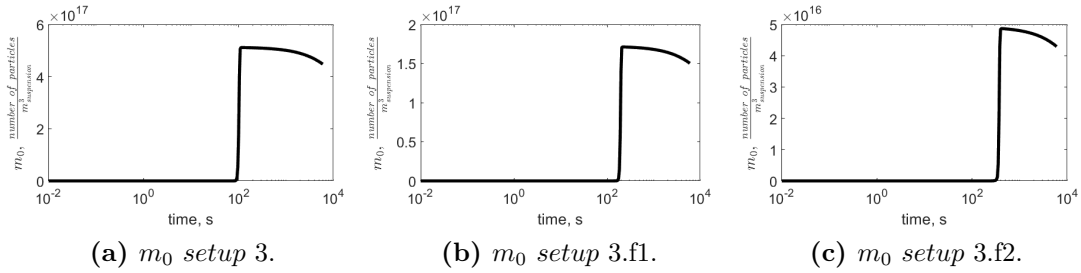


Figura 6.89: m_0 *setup* 3, 3.f1 e 3.f2.

Diametro	Valore
d_{10}	0.14908
d_{21}	0.14956
d_{32}	0.15005

Tabella 6.32: Diametri *setup* 3.

Diametro	Valore
d_{10}	0.16952
d_{21}	0.17034
d_{32}	0.17118

Tabella 6.33: Diametri *setup* 3.f1.

Diametro	Valore
d_{10}	0.20261
d_{21}	0.20418
d_{32}	0.20584

Tabella 6.34: Diametri *setup* 3.f2.

L'effetto della diversa concentrazione dei reagenti sul profilo di sovrassaturazione si evidenzia in due modi: il valore del massimo e il tempo di latenza prima che si sviluppi sovrassaturazione nel sistema. In particolare una riduzione delle concentrazioni di Mg^{2+} e OH^- comporta una diminuzione del valore di picco di S . Inoltre questo aumenta il tempo di latenza poiché si riduce il flusso di ioni che entrano nel sistema. Specularmente valori minori di S si riflettono sul profilo di m_0 : diminuendo le concentrazioni di ioni in ingresso il numero totale di particelle

che si formano nel reattore è minore. Questo fa sì che le popolazioni risultanti contengano meno particelle di una dimensione media più alta, come intuibile dai valori dei diametri.

Confrontando invece risultati dei sistemi DFSB con quelli SFSB si nota come l'alimentazione dall'esterno di entrambi reagenti faccia sì che sia necessario più tempo allo sviluppo di sovrassaturazione nel sistema. Inoltre i valori S sono mediamente più bassi, essendo la concentrazione degli ioni all'interno del sistema nulla ad inizio alimentazione. Ciò risulta in popolazioni di cristalli di dimensione media maggiore.

Per concludere si riportano proprio i profili delle concentrazioni degli ioni all'interno del reattore per il *setup* 3 in figura 6.90 e 6.91. Gli andamenti sono analoghi nei *setup* 3.f1 e 3.f2, semplicemente spostati a valori più bassi di concentrazione.

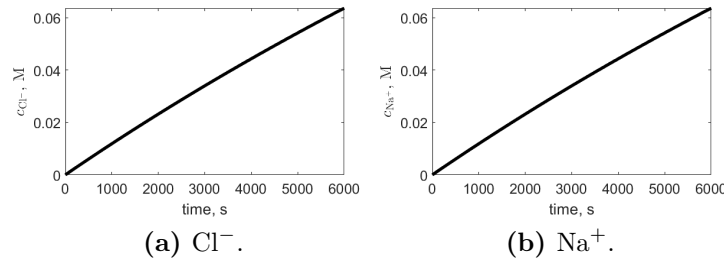


Figura 6.90: Concentrazioni specie ioniche *setup* 3.

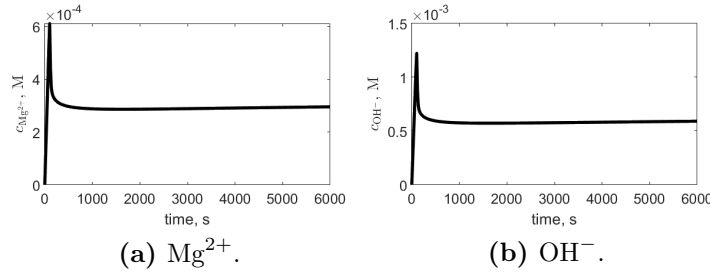


Figura 6.91: Concentrazioni specie ioniche *setup* 3.

6.8.6 Confronto con i dati sperimentali

Si confrontano nella presente sezione i diametri calcolati dal modello in assenza di aggregazione e i diametri ottenuti per via sperimentale da Romano et al. [12]. In particolare si vogliono evidenziare l'influenza della portata in ingresso, della concentrazione degli ioni nel sistema e del *setup* reattoristico sulle distribuzioni

granulometriche risultanti. Questo confronto è utile a mostrare come il modello, pur necessitando un'ottimizzazione dei parametri cinetici al fine di essere utilizzato in maniera predittiva, consente comunque un confronto qualitativo con i dati sperimentali e modella in maniera corretta il fenomeno di precipitazione.

In figura 6.92 si confrontano i diametri sperimentali (punti rossi) e simulati (linea tratteggiata) ottenuti facendo riferimento ai *setup* 1 e 1.f1. Si mostra dunque l'influenza della portata a parità di concentrazione nel sistema:

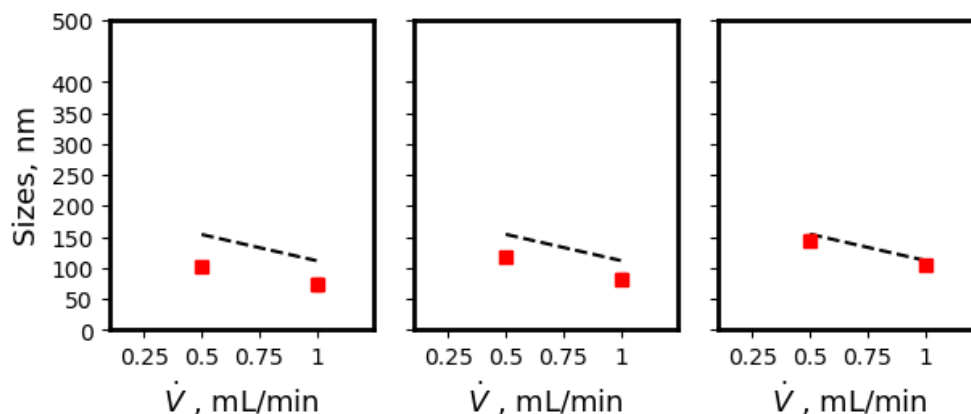


Figura 6.92: Diametri sperimentali e simulati *setup* 1 e 1.f1.

Si evidenzia ora in figura 6.93 l'influenza delle concentrazioni dei reagenti a parità di portata alimentata, facendo dunque riferimento ai *setup* 3, 3.f1 e 3.f2:

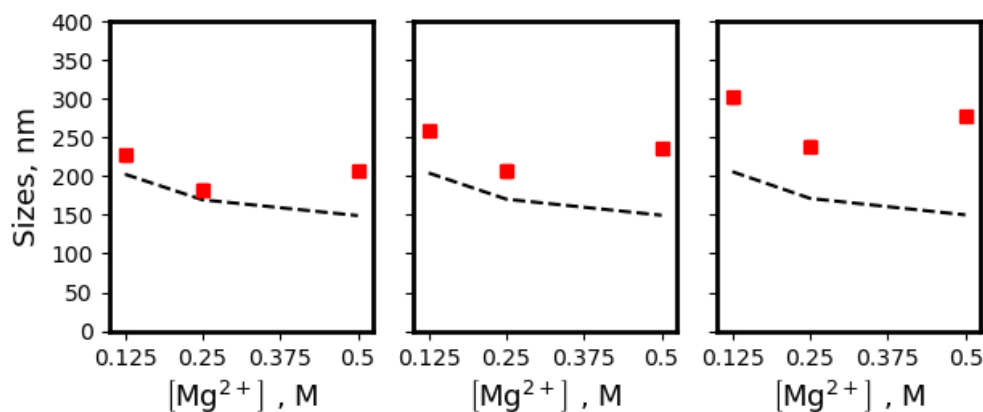


Figura 6.93: Diametri sperimentali e simulati *setup* 3, 3.f1 e 2.f2.

Infine si valuta nella figura 6.94 l'influenza del *setup* reattoristico a parità di concentrazione dei reagenti, confrontando dunque *setup* 1, 2 e 3.f1:

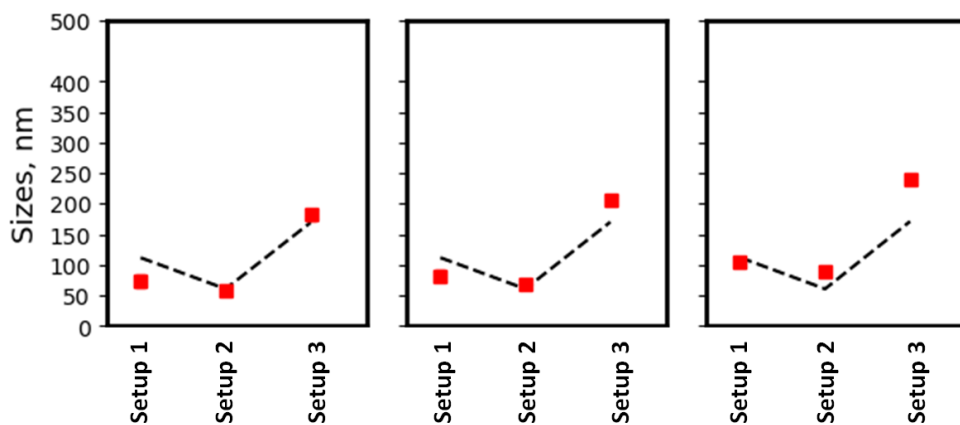


Figura 6.94: Diametri sperimentali e simulati *setup* 1, 2 e 3.f1.

Per quanto concerne i commenti riguardanti l'influenza delle condizioni operative e del *setup* reattoristico sulla dinamica di precipitazione, valgono analoghe considerazioni a quanto riportato nelle sezioni precedenti.

Parte IV

Conclusioni

Capitolo 7

Conclusione

La presente indagine si è posta come obiettivo quello di descrivere l'influenza della fluidodinamica sulla precipitazione di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in un reattore miscelato atto al recupero sostenibile di magnesio a partire da salamoie concentrate contenenti Mg^{2+} mediante precipitazione alcalina. Si sono indagati tre *setup* reattoristici condotti in un totale di sette diverse condizioni operative, differenti in termini di portata alimentata o concentrazione dei reagenti nelle alimentazioni. Lo studio fluidodinamico condotto mediante il *software* OpenFOAM e l'analisi dei risultati di precipitazione ottenuti mediante il *solver* 1D in MATLAB hanno evidenziato come le condizioni di alimentazione e l'impianto del reattore abbiano una radicale influenza sul fenomeno di precipitazione. Grazie alle simulazioni condotte si è potuto sviluppare un'*iter* mediante il quale indagare in maniera esaustiva la CFD e le condizioni di miscelazione nel reattore. Questo è fondamentale per una reazione a cinetica istantanea come quella di precipitazione dell'idrossido di magnesio. Tali risultati sono stati poi implementati in MATLAB per indagare i profili di sovrassaturazione, i momenti e i diametri caratteristici delle distribuzioni granulometriche risultanti. Come atteso si è evidenziato che un maggior flusso di ioni nel sistema induce valori di sovrassaturazione più alti, una cinetica di nucleazione più intensa e conseguentemente una popolazione di particelle più piccole e in numero più elevato. Si è poi dimostrato che alimentare entrambi i reagenti dall'esterno, MgCl_2 in NaOH o NaOH in MgCl_2 , ha una radicale influenza sulle dimensioni dei cristalli, da cui dipendono le possibili applicazioni del prodotto finale ottenuto. Infine si è evidenziato come il modello descriva correttamente il fenomeno di precipitazione, in riferimento ai dati sperimentali, tuttavia per utilizzare il modello a scopo predittivo è necessaria un'ottimizzazione dei parametri cinetici utilizzati nelle equazioni di governo per lo specifico *setup* reattoristico oggetto di studio.

In futuro sarà necessario condurre una tale analisi ed applicare un modello 3D per lo studio del fenomeno di precipitazione al fine di visualizzare l'influenza dei

gradienti spaziali di proprietà e della segregazione tra in reagenti in prossimità delle alimentazioni.

Bibliografia

- [1] Lisa Thormann, Ulf Neuling e Martin Kaltschmitt. «Opportunities and challenges of the European Green Deal for the chemical industry: An approach measuring circularity». In: *Cleaner and Circular Bioeconomy* (2023), p. 100044 (cit. a p. 3).
- [2] S Ramakrishnan e P Koltun. «Global warming impact of the magnesium produced in China using the Pidgeon process». In: *Resources, Conservation and Recycling* 42.1 (2004), pp. 49–64 (cit. a p. 3).
- [3] European Commission. *Study on the Critical Raw Materials for the EU*. 2023 (cit. a p. 9).
- [4] Yang Tian, Lipeng Wang, Bin Yang, Yongnian Dai, Baoqiang Xu, Fei Wang e Neng Xiong. «Comparative evaluation of energy and resource consumption for vacuum carbothermal reduction and Pidgeon process used in magnesium production». In: *Journal of Magnesium and Alloys* 10.3 (2022), pp. 697–706 (cit. a p. 10).
- [5] Gao Feng, Zuo-ren Nie, Zhi-hong WANG, Xian-zheng GONG e Tie-yong ZUO. «Assessing environmental impact of magnesium production using Pidgeon process in China». In: *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 18.3 (2008), pp. 749–754 (cit. a p. 10).
- [6] M Halmann, A Frei e Aldo Steinfeld. «Magnesium production by the pidgeon process involving dolomite calcination and MgO silicothermic reduction: thermodynamic and environmental analyses». In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47.7 (2008), pp. 2146–2154 (cit. a p. 10).
- [7] Yanping Wang, Jing Wang, Zheng Zeng, Huan Liu, Shiwei He e Zhongsheng Hua. «Electrochemical separation of Fe (III) impurity from molten MgCl₂-NaCl-KCl for magnesium electrolytic production». In: *Separation and Purification Technology* 317 (2023), p. 123857 (cit. a p. 11).

- [8] Tae-Hyuk Lee, Toru H Okabe, Jin-Young Lee, Young Min Kim e Jungshin Kang. «Development of a novel electrolytic process for producing high-purity magnesium metal from magnesium oxide using a liquid tin cathode». In: *Journal of Magnesium and Alloys* 9.5 (2021), pp. 1644–1655 (cit. a p. 11).
- [9] Tae-Hyuk Lee, Toru H Okabe, Jin-Young Lee, Young Min Kim e Jungshin Kang. «Molten Salt Electrolysis of Magnesium Oxide Using a Liquid–Metal Cathode for the Production of Magnesium Metal». In: *Metallurgical and Materials Transactions B* 51 (2020), pp. 2993–3006 (cit. a p. 12).
- [10] Alan A Luo. «Magnesium casting technology for structural applications». In: *Journal of Magnesium and Alloys* 1.1 (2013), pp. 2–22 (cit. a p. 12).
- [11] Tresa M Pollock. «Weight loss with magnesium alloys». In: *Science* 328.5981 (2010), pp. 986–987 (cit. a p. 13).
- [12] Salvatore Romano, Silvio Trespi, Ramona Achermann, Giuseppe Battaglia, Antonello Raponi, Daniele Marchisio, Marco Mazzotti, Giorgio Micale e Andrea Cipollina. «The Role of Operating Conditions in the Precipitation of Magnesium Hydroxide Hexagonal Platelets Using NaOH Solutions». In: *Crystal Growth & Design* (2023) (cit. alle pp. 13, 65, 69, 129, 142).
- [13] Pradyot Patnaik. *Handbook of inorganic chemicals*. Vol. 529. McGraw-Hill New York, 2003 (cit. a p. 14).
- [14] Aránzazu Sierra-Fernández, Luz Stella Gomez-Villalba, Olivera Milosevic, R Fort e Maria Eugenia Rabanal. «Synthesis and morpho-structural characterization of nanostructured magnesium hydroxide obtained by a hydrothermal method». In: *Ceramics International* 40.8 (2014), pp. 12285–12292 (cit. a p. 14).
- [15] C Janning, E Willbold, C Vogt, J Nellesen, A Meyer-Lindenberg, H Windhagen, F Thorey e F Witte. «Magnesium hydroxide temporarily enhancing osteoblast activity and decreasing the osteoclast number in peri-implant bone remodelling». In: *Acta biomaterialia* 6.5 (2010), pp. 1861–1868 (cit. a p. 15).
- [16] Faten Al-Hazmi et al. «Microwave assisted rapid growth of Mg (OH) 2 nanosheet networks for ethanol chemical sensor application». In: *Journal of Alloys and Compounds* 519 (2012), pp. 4–8 (cit. a p. 15).
- [17] David Chelazzi, Giovanna Poggi, Yareli Jaidar, Nicola Toccafondi, Rodorico Giorgi e Piero Baglioni. «Hydroxide nanoparticles for cultural heritage: Consolidation and protection of wall paintings and carbonate materials». In: *Journal of colloid and interface science* 392 (2013), pp. 42–49 (cit. a p. 15).

- [18] Antonello Raponi, Salvatore Romano, Giuseppe Battaglia, Antonio Buffo, Marco Vanni, Andrea Cipollina e Daniele Marchisio. «Computational Modeling of Magnesium Hydroxide Precipitation and Kinetics Parameters Identification». In: *Crystal Growth & Design* (2023) (cit. alle pp. 15, 65).
- [19] Debasis Sarkar, Sohrab Rohani e Arthur Jutan. «Multiobjective optimization of semibatch reactive crystallization processes». In: *AIChE journal* 53.5 (2007), pp. 1164–1177 (cit. a p. 17).
- [20] K Hemalatha e K Yamuna Rani. «Modeling of an Unseeded Reactive Crystallization Process using Multiobjective Optimization». In: *Journal of Crystal Growth* (2023), p. 127382 (cit. a p. 17).
- [21] Alan G Jones. *Crystallization process systems*. Elsevier, 2002 (cit. alle pp. 19, 28, 30–32).
- [22] Pieter Honig. *Crystallization*. Elsevier, 2013 (cit. alle pp. 22, 32).
- [23] PH Karpiński e J Bałdyga. *Handbook of Industrial Crystallization*. 2019 (cit. a p. 27).
- [24] E Manaure, C Olivera-Fuentes, G Wilczek-Vera e JH Vera. «Pitzer Equations and a Model-Free Version of the Ion Interaction Approach for the Activity of Individual Ions». In: *Chemical Engineering Science* 241 (2021), p. 116619 (cit. a p. 28).
- [25] Nikolay Cherkasov, Samuel J Adams, Edward GA Bainbridge e Jonty AM Thornton. «Continuous stirred tank reactors in fine chemical synthesis for efficient mixing, solids-handling, and rapid scale-up». In: *Reaction Chemistry & Engineering* 8.2 (2023), pp. 266–277 (cit. a p. 29).
- [26] Stephan Machefer, Laurent Falk e Fabrice De Panthou. «Intensification principle of a new three-phase catalytic slurry reactor. Part I: Performance characterisation». In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 70 (2013), pp. 277–288 (cit. a p. 30).
- [27] R Byron Bird. «Transport phenomena». In: *Appl. Mech. Rev.* 55.1 (2002), R1–R4 (cit. a p. 35).
- [28] Jeremiah U Brackbill, Douglas B Kothe e Charles Zemach. «A continuum method for modeling surface tension». In: *Journal of computational physics* 100.2 (1992), pp. 335–354 (cit. a p. 37).
- [29] Jerzy Bałdyga e John R Bourne. *Turbulent mixing and chemical reactions*. John Wiley & Sons, 1999 (cit. a p. 42).
- [30] Daniele Marchisio, RODNEY OTIS Fox et al. «Reacting Flows and the Interaction between turbulence and chemistry». In: *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering* (2016), pp. 1–18 (cit. a p. 42).

- [31] Dongyue Li, Zhipeng Li e Zhengming Gao. «Quadrature-based moment methods for the population balance equation: An algorithm review». In: *Chinese Journal of Chemical Engineering* 27.3 (2019), pp. 483–500 (cit. a p. 48).
- [32] Daniele L Marchisio e Rodney O Fox. *Computational models for polydisperse particulate and multiphase systems*. Cambridge University Press, 2013 (cit. a p. 49).
- [33] Vinay Kariwala, Yi Cao e Zoltan K Nagy. «Automatic differentiation based qmom for population balance equations». In: *IFAC Proceedings Volumes* 43.5 (2010), pp. 397–402 (cit. a p. 50).
- [34] Rodney O Fox. *Computational models for turbulent reacting flows*. Cambridge university press, 2003 (cit. alle pp. 55, 58, 59).
- [35] Bengt Andersson, Ronnie Andersson, Love Håkansson, Mikael Mortensen, Rahman Sudiyo e Berend Van Wachem. *Computational fluid dynamics for engineers*. Cambridge university press, 2011 (cit. a p. 56).
- [36] Daniel Ang, Alfonso Chinnici, Zhao F Tian, Woei L Saw e Graham J Nathan. «Influence of particle loading, Froude and Stokes number on the global thermal performance of a vortex-based solar particle receiver». In: *Renewable Energy* 184 (2022), pp. 201–214 (cit. a p. 69).