POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

Tesi di Laurea Magistrale

Applicazione di un modello a compartimenti per la simulazione di processi di co-precipitazione di idrossidi di Ni, Mn e Co

Relatori

Prof. Daniele Marchisio

Dott. Andrea Querio

Candidata

Eugenia Bertolino

Novembre 2023

A mamma, papà e mia sorella,
e a tutte le persone che mi sono
state vicine in questo percorso.

Indice

Lista delle tabelle VII

Lista delle figure VIII

Elenco dei simboli XIII

1 Introduzione 1

2 Fondamenti teorici 7
2.1 Teoria dei processi di precipitazione 7
2.1.1 Sovrasaturazione 8
2.1.2 Nucleazione 9
2.1.3 Crescita 15
2.1.4 Aggregazione e rottura 19
2.2 Bilancio di popolazione 22
2.2.1 Equazione e derivazione del bilancio di popolazione 22
2.2.2 Metodi matematici per la risoluzione del bilancio di popolazione 27
2.2.2.1 Metodo standard dei momenti (SMM) 28
2.2.2.2 Metodo di quadratura dei momenti (QMOM) . . . 31
2.2.2.3 Algoritmo prodotto-differenza (PD) 33
2.2.2.4 Algoritmo di Wheeler 34
2.3 Equilibrio chimico 36
2.4 Modello a compartimenti 39
2.4.1 Metodo di compartimentalizzazione 40
2.4.2 Equazioni risolte dal modello a compartimenti 41

3 CFD e micromiscelazione 47
3.1 Geometria del sistema 47
3.2 Simulazioni della fluidodinamica del sistema (CFD) 49
3.2.1 Approccio RANS (Reynolds-Averaged Navier-Stokes) per le equazioni di trasporto 50

3.2.2 Modello k-epsilon standard . . . 53
3.2.3 Risultati delle simulazioni CFD . . . 55
3.2.4 CFD nel modello a compartimenti . . . 56
3.3 Miscelazione . . . 58
3.3.1 Modello multi-ambiente per la micromiscelazione . . . 59
3.3.2 Risultati delle simulazioni della micromiscelazione . . . 60

4 Simulazioni della PBE con il modello a compartimenti 65
4.1 Dettagli numerici . . . 66
4.2 Compartimentalizzazione del reattore . . . 68
4.3 Effetto della micromiscelazione sul modello a compartimenti . . . 71
4.4 Simulazioni con nucleazione e crescita . . . 72
4.5 Simulazioni con nucleazione, crescita, aggregazione e rottura . . . 76
4.5.1 Confronto con le simulazioni CFD-PBE senza micromiscelazione 77
4.5.2 Confronto con le simulazioni CFD-PBE con micromiscelazione 80
4.5.3 Simulazioni con nucleazione, crescita, aggregazione e rottura e concentrazioni decimate . . . 81

5 Conclusioni 87

A Appendice 89
A.1 Simulazioni CFD e micromixing . . . 89

Bibliografia 91

Lista delle tabelle

2.1 Riassunto dei principali vantaggi e svantaggi dei diversi metodi matematici per la risoluzione del bilancio di popolazione. Basata su quanto riportato in [17] e [19]. 28
2.2 Reazioni considerate all'equilibrio. M indica un metallo tra Ni, Mn, Co. Tabella tratta da [34]. 37

3.1 Riassunto dei principali vantaggi e svantaggi dei diversi modelli di tipo RANS per risolvere la turbolenza. Informazioni tratte da [39, 40]. 52
3.2 Riassunto dei principali vantaggi e svantaggi dei diversi modelli per risolvere la turbolenza. Informazioni tratte da [39, 40]. 53

4.1 Portate in ingresso al reattore. 67
4.2 Proprietà del fluido nel reattore. 67
4.3 Coefficienti delle velocità di nucleazione e di crescita. 68
4.4 Coefficienti relativi ad aggregazione e rottura. 68
4.5 Proprietà delle particelle. 69

Lista delle figure

2.1 Ampiezza della regione metastabile (MSZW) in funzione di temperatura e concentrazione. Figura tratta da Ouda [8]. 10
2.2 (a) Variazione dell'energia libera di Gibbs nel processo di nucleazione primaria omogenea ed eterogenea in funzione del raggio della particella r. (b) Rappresentazione schematica della nucleazione eterogenea su una superficie solida con diversi angoli di contatto: i) $\theta = 0°$; (ii) $0° < \theta < 180°$; (iii) $\theta = 180°$. Figura tratta da Barua [10]. 12
2.3 Meccanismo di nucleazione classica e non classica. Figura tratta da Karthika [9]. 15
2.4 Rappresentazione schematica dei siti indicati dal modello TSK per la crescita di un cristallo. KiS sta per: sito di kink. StS sta per: sito di step. Figura tratta da Nehrke [16] con modifiche. 18
2.5 Meccanismo di rottura con distribuzione dei frammenti simmetrica e non simmetrica. Figura tratta da Borka [18]. 22
2.6 Esempio di funzione di distribuzione cumulativa con valori di alcuni diametri percentili e di grandezze da essi derivate. Figura tratta da [20]. 23
2.7 Esempio di densità di distribuzione delle particelle. Figura tratta da [20] 24

3.1 Geometria del sistema: reattore e relativi ingressi. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con il software OpenFOAM8. 48
3.2 Geometria del sistema: deflettori e girante. a) sezione longitudinale; b) sezione radiale. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con il software OpenFOAM8. 48
3.3 Griglia di calcolo: a) rappresentazione frontale; b) sezione radiale. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con il software OpenFOAM8. 49
3.4 Contour plot della velocità u all'interno del reattore: a) Sezione longitudinale. b) Sezione radiale. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con OpenFOAM8. 55

3.5 Contour plot della velocità di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta ε all'interno del reattore per le simulazioni con velocità della girante a 200 RPM: a) Sezione longitudinale. b) Sezione radiale. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con OpenFOAM8. 56
3.6 Contour plot della velocità di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta ε all'interno del reattore per le simulazioni con velocità della girante a 200 RPM: a) 50 compartimenti. b) 200 compartimenti. c) 400 compartimenti. d) CFD-PBE. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con OpenFOAM8. 57
3.7 Macromiscelazione, mesomiscelazione e micromiscelazione. Figura tratta da [43] con modifiche. 58
3.8 Contour plot delle probabilità degli ambienti: a) p_1 (metalli). b) p_3 (idrossido di sodio). Sezione radiale in corrispondenza della girante. Immagine tratta dalle simulazioni realizzate con il software OpenFOAM8. 60
3.9 Contour plot della probabilità p_1. Sezione longitudinale. Immagine tratta dalle simulazioni realizzate con il software OpenFOAM8. . . 61
3.10 Contour plot della somma dei campi di probabilità p_1 e p_3. a) Visione frontale. b) Pianta. Immagine tratta dalle simulazioni realizzate con il software OpenFOAM8. 62
3.11 Contour plot della varianza $\bar{\xi'}^2$: a) sezione longitudinale. b) sezione radiale. Immagine tratta dalle simulazioni realizzate con il software OpenFOAM8. 63

4.1 Diametro medio di Sauter (SMD) in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione e crescita, aggregazione e rottura. a) Numero di compartimenti della zona esterna variabile. b) Numero di compartimenti della zona esterna pari a 20. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python. 70
4.2 Distribuzioni di ε nel volume del reattore. a) Simulazioni con numero di compartimenti della zona esterna variabile. b) Simulazioni con numero di compartimenti della zona esterna fissato a 20. c) Simulazioni CFD-PBE. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python. 70
4.3 Confronto tra le simulazioni effettuate con i diversi schemi di calcolo per la divergenza detti campi di probabilità: Gauss upwind e Gauss upwind + Van Leer. a) m_0 in uscita dal reattore in funzione del tempo. b) SMD in uscita dal reattore in funzione del tempo. Simulazioni realizzate con 100 compartimenti e nucleazione, crescita, aggregazione e rottura. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python. 72

4.4 m_0 in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione e crescita. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python. 73
4.5 m_3 in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione e crescita. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python. 73
4.6 Diametro medio di Sauter (SMD) in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione e crescita. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python. 74
4.7 Concentrazione dello ione solfato $[SO_4^{2-}]$ in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione e crescita. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python. 75
4.8 Contour plot della sovrasaturazione nel reattore per le simulazioni con nucleazione e crescita. a) 50 compartimenti. b) 200 compartimenti. c) 400 compartimenti. d) CFD-PBE. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python. 76
4.9 m_0 in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione e crescita, aggregazione e rottura. Confronto con la CFD-PBE senza micromiscelazione. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python. 77
4.10 Zoom del grafico di m_0 in uscita dal reattore in funzione del tempo in corrispondenza dell'asse orizzontale per le simulazioni con nucleazione e crescita, aggregazione e rottura. Confronto con la CFD-PBE senza micromiscelazione. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python. 78
4.11 m_3 in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione e crescita, aggregazione e rottura. Confronto con la CFD-PBE senza micromiscelazione. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python. 79
4.12 Diametro medio di Sauter (SMD) in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione e crescita, aggregazione e rottura. Confronto con la CFD-PBE senza micromiscelazione. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python. 80
4.13 m_0 in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione e crescita, aggregazione e rottura. Confronto con la CFD-PBE con micromiscelazione. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python. 81
4.14 m_3 in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione e crescita, aggregazione e rottura. Confronto con la CFD-PBE con micromiscelazione. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python. 82

4.15 Diametro medio di Sauter (SMD) in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione e crescita, aggregazione e rottura. Confronto con la CFD-PBE con micromiscelazione. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python. 83
4.16 m_0 in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione, crescita, aggregazione e rottura e concentrazioni decimate rispetto al caso iniziale. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python. 84
4.17 m_3 in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione, crescita, aggregazione e rottura e concentrazioni decimate rispetto al caso iniziale. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python. 84
4.18 Diametro medio di Sauter (SMD) in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione e crescita, aggregazione e rottura. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python. . . 85

A.1 Contour plot della velocità di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta k all'interno del reattore per le simulazioni con velocità della girante a 200 RPM: a) Sezione longitudinale. b) Sezione radiale. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con OpenFOAM8. 89

Acronimi

CFD Computational Fluid Dynamics.

CNT Classical Nucleation Theory.

CM Class Methods.

CQMOM Conditional Quadrature Method of Moments.

CSTR Continuous Stirred Tank Reactor.

DNS Direct Numerical Simulation.

DPB Discretized Population Balance.

DQMOM Direct Quadrature Method of Moments.

EQMOM Extended Quadrature Method of Moments.

LCA Life Cycle Assessment.

LES Large-Eddy Simulation.

NMC Nickel Manganese Cobalt.

PBE Population Balance Equation.

PD Product Difference.

PDE Partial Differential Equation.

PBM Population Balance Model.

PSD Particle Size Distribution.

QMOM Quadrature Method of Moments.

RANS Reynolds-Averaged Navier-Stokes.

RDS Rate-Determining Step.

RPM Round Per Minute.

SGS Subgrid-Scale Model.

SMD Sauter Mean Diameter.

SMM Standard Method of Moments.

TSK Terrace Step Kink.

Elenco dei simboli

$\bar{u}$	Velocità media nel tempo	$[\mathrm{m\,s^{-1}}]$
β	Kernel di aggregazione	$[\mathrm{m^{-3}\,s^{-1}}]$
β^{Br}	Kernel di aggregazione Browniano	$[\mathrm{m^{-3}\,s^{-1}}]$
β^{turb}	Kernel di aggregazione turbolento	$[\mathrm{m^{-3}\,s^{-1}}]$
ΔG	Variazione di energia libera di Gibbs	[J]
ΔG^{etero}	Variazione di energia libera di Gibbs in nucleazione eterogenea	[J]
ΔG^{omo}	Variazione di energia libera di Gibbs in nucleazione omogenea	[J]
Δg_S	Variazione di energia libera di Gibbs per unità di superficie	$[\mathrm{J\,m^{-2}}]$
Δg_v	Variazione di energia libera di Gibbs per unità di volume	$[\mathrm{J\,m^{-3}}]$
ΔG_{cr}	Variazione di energia libera di Gibbs critica	[J]
δ	Delta di Kronecker	[-]
$\dot{n}_{mt}$	Portata molare di soluto nella soluzione	$[\mathrm{mol\,s^{-1}}]$
$\dot{V}_{in}$	Portata volumica in ingresso	$[\mathrm{m^3\,s^{-1}}]$
$\dot{V}_{out}$	Portata volumica in uscita	$[\mathrm{m^3\,s^{-1}}]$
η	Dimensione della microscala di Kolmogorov	[m]
γ	Velocità di micromiscelazione	$[\mathrm{s^{-1}}]$
γ_L	Energia superficiale	$[\mathrm{J\,m^{-2}}]$
$\gamma_\pm$	Coefficiente di attività molale	[–]
Γ_t	Diffusività turbolenta	$[\mathrm{m^2\,s^{-1}}]$

μ	Viscosità dinamica del fluido	$[\mathrm{Pa\,s}]$
ν	Viscosità cinematica del fluido	$[\mathrm{m^2\,s^{-1}}]$
ν_T	Viscosità cinematica del fluido turbolenta	$[\mathrm{m^2\,s^{-1}}]$
ν_{tot}	Viscosità cinematica del fluido totale	$[\mathrm{m^2\,s^{-1}}]$
$\pi_k(L)$	Funzione di base	[-]
ρ_P	Densità delle particelle	$[\mathrm{kg\,m^{-3}}]$
σ_k	Costante del modello k-ε standard	[-]
σ_ε	Costante del modello k-ε standard	[-]
τ^{turb}	Tensore degli sforzi turbolenti di Reynolds	$[\mathrm{kg\,m^{-1}\,s^{-1}}]$
τ_η	Tempo della microscala di Kolmogorov	[s]
τ_{ii}^{turb}	Traccia del tensore degli sforzi turbolenti di Reynolds [	$\mathrm{kg\,m^{-1}\,s^{-1}}]$
θ	Angolo di contatto	$[^\circ]$
ε	Velocità di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta	$[\mathrm{m^2\,s^{-1}}]$
$\widetilde{V_L}$	Volume molare di liquido	$[\mathrm{m^3\,mol^{-1}}]$
a	Kernel di rottura	$[\mathrm{s^{-1}}]$
a_i	Coefficiente di attività della specie i-esima	[-]
A_p	Parametro del modello di aggregazione	$[\mathrm{kg/m^{-1/2}/s^{-3/2}}]$
$B(L)$	Velocità di nascita di particelle	$[\mathrm{m^{-3}\,s^{-1}}]$
$B^a(L;t)$	Velocità di nascita di particelle di dimensione L per aggregazione di particelle più piccole	$[\mathrm{m^{-3}\,s^{-1}}]$
$B^b(L;t)$	Velocità di nascita di particelle di dimensione L per rottura di particelle più grandi	$[\mathrm{m^{-3}\,s^{-1}}]$
B_1	Coefficiente della velocità di nucleazione	[-]
B_2	Coefficiente della velocità di nucleazione	[-]
C	Concentrazione del soluto nella soluzione	$[\mathrm{mol\,m^{-3}}]$
C_T	Coefficiente correttivo per il kernel di aggregazione turbolento	[-]

$C_{\alpha,i}$	Concentrazione della specie α nel compartimento i	$[\mathrm{mol\,m^{-3}}]$
$C_{\alpha,j}$	Concentrazione della specie α nel compartimento j	$[\mathrm{mol\,m^{-3}}]$
C_{Φ}	Coefficiente del modello multi-ambiente per il micromixing	[-]
$C_{\varepsilon 1}$	Costante del modello k-ε standard	[-]
$C_{\varepsilon 2}$	Costante del modello k-ε standard	[-]
C_{bulk}	Concentrazione del soluto nel bulk della soluzione	$[\mathrm{mol\,m^{-3}}]$
C_{eq}	Concentrazione del soluto nella soluzione all'equilibrio	$[\mathrm{mol\,m^{-3}}]$
C_f	Coefficiente del modello multi-ambiente per il micromixing	[-]
C_{sat}^{∞}	Concentrazione di saturazione del soluto nella soluzione	$[\mathrm{mol\,m^{-3}}]$
$C_{SO_4^{2-}}^{(i)}$	Concentrazione dello ione solfato nell'ambiente i	$[\mathrm{mol\,m^{-3}}]$
C_{surf}	Concentrazione del soluto in corrispondenza della superficie della particella	$[\mathrm{mol\,m^{-3}}]$
$c_{T,\alpha}^{(i)}$	Concentrazione totale della specie α nell'ambiente i	$[\mathrm{mol\,m^{-3}}]$
$D(L)$	Velocità di morte di particelle	$[\mathrm{m^{-3}\,s^{-1}}]$
D	Diffusività di materia	$[\mathrm{m^2\,s^{-1}}]$
$D^a(L;t)$	Velocità di morte di particelle di dimensione L per loro aggregazione con altre particelle	$[\mathrm{m^{-3}\,s^{-1}}]$
$D^b(L;t)$	Velocità di morte di particelle di dimensione L per loro rottura	$[\mathrm{m^{-3}\,s^{-1}}]$
D_b	Dimensione del ponte formatosi tra due particelle in collisione	[m]
D_T	Diffusività di materia turbolenta	$[\mathrm{m^2\,s^{-1}}]$
D_{eff}	Diffusività di materia effettiva	$[\mathrm{m^2\,s^{-1}}]$
D_{sez}	Diametro della sezione in cui scorre il fluido	[-]
$F_{i,j}$	Flusso tra i compartimenti i e j	$[\mathrm{s^{-1}}]$
G	Velocità di crescita	$[\mathrm{m\,s^{-1}}]$
h_k	Termine sorgente dell'equazione di trasporto del momento di ordine k	$[\mathrm{m^{(k-3)}/s}]$

$h_{k,i}$	Termine sorgente per il momento di ordine k nel compartimento i	$[\mathrm{m}^{(\mathrm{k}-3)}/\mathrm{s}]$
J_0	Fattore pre-esponenziale velocità di nucleazione	$[\mathrm{m}^{-3}\,\mathrm{s}^{-1}]$
J_n	Velocità di nucleazione	$[\mathrm{m}^{-3}\,\mathrm{s}^{-1}]$
J_n^{etero}	Velocità di nucleazione eterogenea	$[\mathrm{m}^{-3}\,\mathrm{s}^{-1}]$
J_n^{omo}	Velocità di nucleazione omogenea	$[\mathrm{m}^{-3}\,\mathrm{s}^{-1}]$
J_{mt}	Flusso molare di trasporto di materia	$[\mathrm{mol}\,\mathrm{m}^{-2}\,\mathrm{s}^{-1}]$
J_{si}	Flusso molare di integrazione superficiale	$[\mathrm{mol}\,\mathrm{m}^{-2}\,\mathrm{s}^{-1}]$
k_1	Coefficiente della velocità di nucleazione	$[\mathrm{m}^{-3}\,\mathrm{s}^{-1}]$
k_2	Coefficiente della velocità di nucleazione	$[\mathrm{m}^{-3}\,\mathrm{s}^{-1}]$
k_B	Costante di Boltzmann	$[\mathrm{J}\,\mathrm{K}^{-1}]$
k_G	Coefficiente della velocità di crescita	$[\mathrm{m}\,\mathrm{s}^{-1}]$
k_v	Fattore di forma	[-]
k_{ij}	Kernel di aggregazione tra le particelle di dimensione i e j	[-]
k_{mt}	Coefficiente di trasferimento di materia	$[\mathrm{m}\,\mathrm{s}^{-1}]$
k_{si}	Coefficiente di integrazione superficiale	$[\mathrm{m}\,\mathrm{s}^{-1}]$
k_{sp}	Costante del prodotto di solubilità	$[\mathrm{mol}^3/\mathrm{m}^9]$
L	Diametro equivalente della particella	[m]
l	Diametro equivalente della particella	[m]
L_i	Ascisse dell'approssimazione di quadratura	[m]
m	Massa	[kg]
m_k	Momento di ordine k	$[\mathrm{m}^{(\mathrm{k}-3)}]$
M_M	Massa molare	$[\mathrm{kg}\,\mathrm{mol}^{-1}]$
$m_{k,i}$	Momento di ordine k nel compartimento i	$[\mathrm{m}^{(\mathrm{k}-3)}]$
$m_{k,j}$	Momento di ordine k nel compartimento j	$[\mathrm{m}^{(\mathrm{k}-3)}]$
$M_{M,P}$	Massa molare delle particelle	$[\mathrm{kg}\,\mathrm{mol}^{-1}]$

$n(L)$	Concentrazione numerica di particelle di dimensione L	$[\mathrm{m}^{-3}]$
n	Numero di moli di soluto nella soluzione	[mol]
n_i	Concentrazione numerica di particelle di dimensione i	$[\mathrm{m}^{-3}]$
n_j	Concentrazione numerica di particelle di dimensione j	$[\mathrm{m}^{-3}]$
N_q	Ordine dell'approssimazione di quadratura	[-]
n_{in}	Concentrazione numerica di particelle in ingresso	$[\mathrm{m}^{-3}]$
N_{tot}	Concentrazione numerica totale di particelle nel sistema	$[\mathrm{m}^{-3}]$
P	Pressione	[Pa]
P_{ij}	Efficienza di aggregazione	[-]
p_i	Probabilità (frazione volumica) dell'ambiente i-esimo nel sistema	[-]
$p_{Metal,NaOH}$	Somma delle probabilità degli ambienti 1 (metalli) e 3 (idrossido di sodio)	[-]
P_{PD}	Matrice dell'algoritmo prodotto-differenza	[-]
$P_{v,sat}$	Tensione di vapore effettiva	[Pa]
$P^{\infty}_{v,sat}$	Tensione di vapore nominale	[Pa]
$Q_{\alpha,i}$	Termine sorgente per la concentrazione della specie α nel compartimento i	$[\mathrm{mol\,m^{-3}\,s^{-1}}]$
Q_{α}	Flusso di reagente α consumato nell'ambiente di reazione	$[\mathrm{mol\,m^{-3}\,s^{-1}}]$
R	Costante dei gas perfetti	$[\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}]$
r	Raggio della particella	[m]
r_{cr}	Raggio critico della particella	[m]
r_{ij}	Velocità di aggregazione di due particelle di dimensione i e j	$[\mathrm{m^{-3}\,s^{-1}}]$
r_i	Flusso dall'ambiente i verso l'ambiente di reazione	$[\mathrm{s}^{-1}]$
Re	Numero di Reynolds	[-]
Re_l	Numero di Reynolds di turbolenza locale	[-]
S	Sovrasaturazione	[-]

S_h	Numero di Sherwood	[-]
$s_\alpha^{(4)}$	Concentrazione della specie α nell'ambiente di reazione pesata sulla frazione di volumica di quest'ultimo	$[\mathrm{mol\,m^{-3}}]$
T	Temperatura	[K]
t	Tempo	[s]
t_c	Tempo richiesto per formare un ponte stabile tra due particelle	[s]
t_i	Tempo di contatto tra due particelle	[s]
u'	Fluttuazioni di velocità	$[\mathrm{m\,s^{-1}}]$
u	Velocità	$[\mathrm{m\,s^{-1}}]$
V	Volume	$[\mathrm{m^3}]$
V_L	Volume di liquido	$[\mathrm{m^3}]$
w_i	Pesi dell'approssimazione di quadratura	[-]

1. Introduzione

La presente tesi verte sulla modellazione del processo di co-precipitazione di particelle di idrossidi di nichel, manganese e cobalto in un sistema costituito da un reattore continuo e miscelato, utilizzando il modello a compartimenti nelle simulazioni svolte.

Si introduce innanzitutto il processo di co-precipitazione, per spiegare in cosa consiste e fornire una panoramica sull'argomento.
La precipitazione è un processo di separazione di un soluto da una soluzione mediante la formazione di una fase solida, ovvero particelle di soluto o di prodotti ottenuti a partire da quest'ultimo. Si approfondirà successivamente la dinamica della precipitazione, ma sostanzialmente questa si verifica quando la concentrazione di soluto nella soluzione è superiore a quella di equilibrio, cioè alla massima quantità di soluto che può essere disciolta, rendendo la soluzione sovrasatura e instabile. Le condizioni operative sono di fondamentale importanza poiché permettono non soltanto di discriminare se il processo possa avvenire o meno, ma anche di controllare la sua evoluzione per ottenere un prodotto finale con determinate caratteristiche. I fenomeni che si verificano nel processo sono: nucleazione, crescita, aggregazione e rottura delle particelle. Questi saranno approfonditi e caratterizzati in seguito, ma si anticipa che la nucleazione è la nascita di nuove particelle solide, la crescita è la loro variazione di dimensione nel tempo, che può essere positiva o negativa, l'aggregazione è data da due o più particelle che collidono e rimangono adese e la rottura di una particella, al contrario, porta alla formazione di due o più particelle.
In questo contesto, il termine co-precipitazione fa riferimento al fatto che siano più sostanze a formare il precipitato: si alimenta una soluzione di solfati metallici di nichel, manganese e cobalto, i quali reagiscono con ammoniaca, che ha il ruolo di agente chelante, e successivamente con gli ioni ossidrili provenienti dall'idrossido di sodio, per formare l'idrossido $Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}(OH)_2$. Sono tanti i processi realizzati in questo campo, così come gli idrossidi a base di Ni, Mn, Co, che vengono indicati dall'acronimo NMC (Nickel Manganese Cobalt) e rappresentano dei precursori degli idrossidi a base di litio, che trovano applicazione nella produzione di catodi per le batterie a ioni litio.
Questi processi rappresentano un problema ampiamente trattato in letteratura e

tuttora sotto oggetto di studio, per capirne l'importanza è utile contestualizzare sfruttando dati e articoli relativi sia al contesto industriale sia alle attività di ricerca.
In primo luogo, la co-precipitazione può essere un modo per recuperare i metalli. Questi ultimi sono materie prime, ma anche risorse finite, e nel contesto di smaltimento di reflui e rifiuti solidi hanno un certo impatto sull'ambiente, per tutti questi motivi, è importante cercare di trovare dei metodi sicuri ed efficaci per attuare il loro recupero.
Un contesto molto diffuso è il recupero dei metalli direttamente dalle batterie esauste, che vengono sottoposte ad una serie di operazioni, tra cui anche l'impiego della co-precipitazione per separare e recuperare i metalli in questione e poterli applicare nuovamente nella precipitazione di idrossidi per catodi di nuove batterie. In [1] è presente una review che analizza la letteratura dell'ultimo ventennio per paragonare i diversi processi di recupero dei metalli dalle batterie a ioni litio esauste, in termini di efficienza e di impatto ambientale, [2] e [3] trattano lo stesso argomento rispettivamente presentando uno studio di LCA (Life Cycle Assessment) ed entrando nel dettaglio del funzionamento di un particolare processo di recupero. Nichel, manganese e cobalto, così come altri metalli pesanti, possono essere recuperati mediante la co-precipitazione anche da acque reflue, soprattutto di origine industriale, come viene illustrato in [4].
Si può dunque affermare che la co-precipitazione può avere un effetto positivo in termini di economia e impatto ambientale, poiché consente una ciclicità nell'impiego dei materiali.
Oltre a questi aspetti, è degno di nota sottolineare la possibilità di ottenere prodotti con caratteristiche dimensionali, strutturali, morfologiche ben precise attraverso i processi di co-precipitazione, agendo opportunamente sulle condizioni operative, dunque la co-precipitazione permette di produrre materiali per un'ampia gamma di applicazioni, come la produzione di catalizzatori, il trattamento di acque reflue e diversi altri contesti. Si consideri, ad esempio, l'industria farmaceutica: in tale contesto è assolutamente necessario avere un controllo molto fine sulla composizione e sulle caratteristiche delle particelle di farmaco prodotte, affinché queste interagiscano correttamente con l'organismo. La cristallizzazione e la co-precipitazione sono molto utili in tal senso, e risultano più vantaggiose rispetto ad altre operazioni. Per approfondire tale argomento, si può fare riferimento alla review [5].
Un altro campo di applicazione è l'ingegneria civile, dove ad esempio si sfrutta la precipitazione del carbonato di calcio indotta da microrganismi per migliorare le proprietà di alcuni materiali, la review [6] illustra nel dettaglio il processo e fornisce uno stato dell'arte riguardo le specifiche applicazioni.

Si approfondisce adesso il contesto di applicazione della co-precipitazione studiato in questa tesi: la produzione di particelle di idrossidi NMC.

Storicamente questi ultimi venivano prodotti mediante reazioni allo stato solido o sintesi sol-gel, ma negli ultimi vent'anni la co-precipitazione si è consolidata sempre di più per diverse motivazioni: innanzitutto, come precedentemente accennato, si riesce ad ottenere un controllo molto fine sulle caratteristiche finali del prodotto, che influenzano a loro volta la performance delle batterie; inoltre, il processo è relativamente semplice e scalabile. È vero che bisogna individuare le condizioni operative ottimali e mantenerle durante il processo, e ciò non è banale, tuttavia il processo viene spesso condotto in reattori miscelati, in modalità sia batch sia continua, una configurazione di processo ben consolidata e non eccessivamente complessa da gestire rispetto ad altre realtà.
In [7] si può trovare un paragone dettagliato fra le diverse vie di sintesi, con relativi vantaggi e svantaggi, ad esempio si è osservato che la co-precipitazione permette di raggiungere un miglior grado di miscelazione dei reagenti rispetto alle reazioni in fase solida, e ciò comporta una maggiore purezza del prodotto finale e delle proprietà elettrochimiche più efficienti.
Nei processi di co-precipitazione possono avvenire o meno delle reazioni chimiche, in questo caso si verificano delle reazioni tra i cationi metallici e l'ammoniaca e successivamente tra questi ultimi e gli ioni ossidrili. Generalmente, mediante la co-precipitazione si producono in primis le particelle di idrossido NMC, che vengono definite "precursori". Successivamente, queste ultime vengono ulteriormente processate, ad esempio sottoposte ad essiccamento per rimuovere l'acqua, e si aggiunge il litio per produrre l'idrossido finale che costituirà i catodi delle batterie.
I punti critici del processo sono la possibile formazione di impurezze e la riproducibilità delle caratteristiche finali delle particelle, poiché molto sensibili alle condizioni operative. Diverse variabili influenzano l'andamento del processo, ad esempio: temperatura, pH, concentrazione dei reagenti nella soluzione, velocità di miscelazione. In [7] vi è una sezione dedicata alle condizioni operative e alla loro influenza sul prodotto finale nei processi di co-precipitazione, gli autori spiegano che si possono ottenere particelle di idrossidi NMC dalle diverse morfologie: sfere, cubiche, ellissoidali, stelle, piatte. In generale, si tende a preferire particelle sferiche poiché l'impaccamento è migliore, permettendo di ottenere una densità di compattazione e un carico dell'elettrodo maggiori.
Vengono inoltre investigati i ruoli rispettivamente dell'ammoniaca come agente chelante e della velocità di miscelazione, dei quali si discuterà dettagliatamente in seguito.
Un altro aspetto fondamentale, oltre alle condizioni operative e alla via di sintesi adoperata, è dato dai reagenti di partenza. La review [7] analizza la letteratura che mette a confronto i processi di produzione di idrossidi NMC a partire da solfati o da nitrati dei metalli. Si è osservato che, a parità di condizioni, i solfati portano alla formazione di particelle con una densità maggiore. Per tale ragione, e anche grazie all'ampia disponibilità da parte dei produttori, i solfati sono la scelta più

comune, adottata anche nelle simulazioni presentate in questo lavoro.
Ricapitolando quanto detto finora, la co-precipitazione è diventata nel corso degli ultimi vent'anni una via di sintesi molto comune per la produzione di idrossidi di nichel, manganese e cobalto, precursori dei materiali utilizzati nei catodi delle batterie a ioni litio. Il processo ha diversi vantaggi rispetto alle vie tradizionali, permette di controllare meglio le caratteristiche del prodotto finale e le reazioni coinvolte sono piuttosto semplici da realizzare in comuni reattori miscelati in condizioni operative non estreme. È tuttavia necessario un controllo molto preciso di tali condizioni, poiché le caratteristiche delle particelle ne risentono con elevata sensibilità.

La metodologia utilizzata in questa tesi consiste nell'esecuzione di simulazioni computazionali con il software OpenFOAM versione 8 e con Python. Queste ultime sono divenute negli anni una realtà sempre più preziosa e consolidata, infatti, permettono di studiare ed ottimizzare processi già esistenti o di svilupparne di nuovi, riducendo o addirittura eliminando la necessità di condurre esperimenti reali. Ad esempio, un approccio molto diffuso è quello di simulare tanti contesti, variando condizioni operative, sistemi, mettendoli a paragone tra loro ed eseguendo poi delle prove in laboratorio o realizzando dei prototipi solo per quei sistemi le cui simulazioni hanno restituito dei risultati interessanti. Ciò permette di risparmiare sulle risorse, dunque è un aspetto positivo in termini sia ambientali sia economici, infatti, se si dovessero realizzare degli esperimenti per ogni situazione, si consumerebbero molte più materie prime e ciò richiederebbe anche molto più tempo.

L'attenzione di questa tesi non è focalizzata su un contesto di applicazione specifico, infatti il sistema in esame è molto semplice: un reattore continuo e miscelato che non fa riferimento ad una realtà in particolare, così come non ci si pone il problema di considerare la provenienza della soluzione di solfati metallici. Ciò poiché l'obiettivo principale di questo lavoro è diverso e consiste nella validazione del modello a compartimenti affinché quest'ultimo possa divenire una realtà consolidata nella modellazione.
La modellazione di fenomeni mediante simulazioni si basa sul seguente approccio: si divide il sistema in esame in una griglia di celle e si risolvono delle equazioni cella per cella. Il modello a compartimenti raggruppa più celle insieme risolvendo le equazioni per i singoli compartimenti, cioè per i diversi gruppi di celle, riducendo notevolmente il tempo di calcolo richiesto dalle simulazioni.
In accordo con il metodo scientifico, si devono eseguire diverse prove per valutare la validità del modello, paragonando i risultati di quest'ultimo a delle realtà già consolidate, che potrebbero essere dei dati sperimentali, oppure, come nel caso in esame, i risultati di simulazioni eseguite con l'approccio tradizionale, di cui si discuterà in seguito. Per tale ragione, nel corso di questo lavoro sono state eseguite

numerose prove, variando parametri come il numero di compartimenti del reattore, il criterio di compartimentalizzazione e le condizioni operative, per valutare il comportamento del modello in tutte le diverse condizioni, paragonando sempre i risultati a quelli delle simulazioni eseguite con metodi già consolidati.

La tesi è strutturata nel seguente modo: innanzitutto, si forniscono i fondamenti teorici riguardanti gli argomenti importanti per il processo studiato. Si tratteranno dunque i fenomeni di nucleazione, crescita, aggregazione e rottura e si discuterà del bilancio di popolazione, un modello utilizzato per descrivere l'evoluzione delle particelle di precipitato nel tempo, così come dei metodi adoperati per la sua risoluzione. Si fornirà naturalmente anche una descrizione del modello a compartimenti. In seguito, si approfondiranno aspetti importanti come la fluidodinamica del sistema e la micromiscelazione, cioè la miscelazione dei reagenti a livello della scala molecolare.
Si presenteranno poi i risultati ottenuti dal modello a compartimenti per la precipitazione delle particelle di idrossido di nichel, manganese e cobalto e il loro confronto con quelli delle simulazioni tradizionali CFD-PBE (CFD da Computational Fluid Dynamics e PBE da Population Balance Equation).
Infine, si illustreranno le osservazioni più rilevanti derivate dai risultati ottenuti, traendone le conclusioni.

2. Fondamenti teorici

Alla base dello studio presentato vi sono i fondamenti teorici riguardanti gli argomenti trattati. Le simulazioni realizzate modellano quattro aspetti fondamentali: fluidodinamica, precipitazione, equilibrio chimico e miscelazione. Si affrontano innanzitutto le teorie classiche esplicative dei fenomeni che governano i processi di precipitazione. In seguito viene trattato il modello adottato per descrivere l'effetto di tali fenomeni sulle particelle del sistema: il bilancio di popolazione. Per la risoluzione di quest'ultimo ci si affida a metodi matematici, dei quali si fornisce una trattazione. Si accenna, inoltre, agli approcci adottati per la risoluzione della fluidodinamica del sistema, dell'equilibrio chimico e della micromiscelazione. Infine, si riporta una spiegazione relativa al modello a compartimenti.

2.1 Teoria dei processi di precipitazione

La precipitazione è un processo di separazione di un soluto da una soluzione. Nel contesto in esame, ci si riferisce al soluto come fase dispersa e alla soluzione come fase continua. La forza spingente che governa questo processo è la sovrasaturazione: in tali condizioni, la concentrazione di soluto disciolto nella soluzione è superiore a quella massima possibile all'equilibrio, e ciò determina la precipitazione del soluto mediante la formazione di particelle solide. La natura del fenomeno può essere chimica, qualora sia conseguenza di una reazione, o fisica, in seguito alla variazione di proprietà quali temperatura, pH, o mediante l'agitazione; o ancora una combinazione dei due aspetti. L'evoluzione delle particelle disperse nella soluzione avviene attraverso quattro meccanismi: nucleazione, crescita, aggregazione e rottura. Sebbene questi ultimi verranno approfonditi singolarmente, si accenna ad una prima distinzione. La nucleazione è il processo di nascita di nuove particelle solide a partire da molecole o ioni di soluto disciolti nella soluzione; la crescita invece consiste in una variazione continua della dimensione delle particelle, che inglobano nel loro reticolo molecole provenienti dalla fase continua. Per quanto concerne aggregazione e rottura, i due meccanismi agiscono in maniera opposta: l'aggregazione consiste nella formazione di una particella di dimensioni maggiori a partire dalla collisione e adesione di due o più particelle più piccole, mentre la rottura di una particella in

seguito a stress o collisioni porta alla formazione di due o più particelle più piccole di quella di partenza. Contrariamente alla crescita, la variazione di dimensione associata ad aggregazione e rottura avviene in maniera discreta, cioè con un vero e proprio salto di dimensione.

2.1.1 Sovrasaturazione

Come preannunciato sopra, la sovrasaturazione è la variabile che gioca il maggior ruolo nei processi di precipitazione, e non solo. Le considerazioni relative alla precipitazione sono versatili e del tutto estendibili ad altri processi come evaporazione, condensazione, solidificazione.
Nel contesto di una condensazione, ad esempio, in condizioni di equilibrio si avrà la coesistenza del liquido con il proprio vapore, con un egual numero di molecole che passano dalla fase liquida a quella vapore e viceversa. Ciò, ad una data temperatura, si verifica ad una specifica pressione che è la tensione di vapore $P^{\infty}_{v,sat}$.
Mantenendo la pressione P al di sotto della tensione di vapore e la temperatura al di sopra di quella di condensazione, la fase vapore è stabile e rimane tale. Viceversa, se si raffredda o comprime sufficientemente il vapore, quest'ultimo diventerà instabile o, in altri termini, sovrasaturo. Si può misurare il grado di di sovrasaturazione mediante il rapporto:

$$S = \frac{P}{P^{\infty}_{v,sat}(T)} \tag{2.1}$$

Analogamente, nel caso di un soluto in una soluzione, la sovrasaturazione è definita come:

$$S = \frac{C}{C^{\infty}_{sat}(T)} \tag{2.2}$$

dove C è la concentrazione del soluto in soluzione, mentre C^{∞}_{sat} è la concentrazione di saturazione. Vi sono, dunque, tre possibili casistiche:

- S < 1: la soluzione è sottosatura e stabile;
- S $= 1$: la soluzione è satura;
- S > 1: la soluzione è sovrasatura e instabile, può avvenire la precipitazione.

È possibile rendere sovrasatura una soluzione mediante diversi meccanismi: si può aumentare la concentrazione del soluto facendo evaporare parte del solvente oppure agire direttamente sulla temperatura per variare la solubilità. Generalmente, è preferibile la prima opzione, poiché l'effetto della temperatura dipende dalla curva di saturazione, infatti la solubilità può aumentare o diminuire con la temperatura in base al sistema considerato.

2.1.2 Nucleazione

Il primo fenomeno che si verifica nei processi di precipitazione è la nucleazione, ovvero la formazione di nuove particelle a partire dalle molecole (o ioni) di soluto presenti nella soluzione, quando questa ha raggiunto un opportuno grado di sovrasaturazione.
Esistono diverse tipologie di nucleazione, innanzitutto si possono distinguere primaria e secondaria: la nucleazione primaria avviene in assenza di cristalli, e può essere ulteriormente classificata come omogenea o eterogenea; la nucleazione secondaria invece si verifica sulla superficie di cristalli già presenti nella soluzione, i quali fungono da germi di cristallizzazione. Per quanto riguarda la nucleazione primaria omogenea, quest'ultima avviene nel bulk della soluzione per effetto della sola sovrasaturazione, mentre la nucleazione primaria eterogenea è agevolata dalla presenza di fasi solide estranee nella soluzione. Queste ultime possono essere superfici, come le pareti di un reattore o le pale di un agitatore, o altre particelle solide, che agiscono da siti di nucleazione. Esempi di tali particelle sono le impurità presenti nel sistema, come polveri e contaminanti, il loro effetto è difficilmente prevedibile o controllabile, dunque generalmente indesiderato; oppure ci si può servire di agenti precipitanti opportunamente selezionati. Essendo facilitata da tali fattori, la nucleazione eterogenea avviene a valori di sovrasaturazione inferiori rispetto a quella omogenea.
È bene sottolineare che, sebbene si possano distinguere diverse tipologie di nucleazione, si tratta sempre di un processo di nascita di nuovi cristalli. Nelle applicazioni, inoltre, risulta difficile distinguere con precisione tali meccanismi, poiché questi possono avvenire contemporaneamente, anche in combinazione con crescita, aggregazione e rottura.

Prima di entrare nel dettaglio della teoria classica della nucleazione, si fornisce una spiegazione qualitativa del susseguirsi di tali fenomeni, con supporto della Fig. 2.1. Considerando una generica curva di solubilità, a ciascuna temperatura corrisponderà una determinata concentrazione di soluto all'equilibrio. Procedendo come spiegato nel paragrafo (2.1.1), si può progressivamente aumentare la sovrasaturazione della soluzione. Inizialmente, a bassi valori di sovrasaturazione non è possibile vincere la barriera energetica per la nascita di nuove particelle, la soluzione si trova in una regione metastabile e vi sono due possibilità: se vi sono già dei cristalli in soluzione, questi ultimi andranno incontro alla crescita, con velocità dipendente dal livello di sovrasaturazione; se non vi sono cristalli, la soluzione può rimanere per un tempo idealmente infinito in tali condizioni senza che avvenga nucleazione. Aumentando il grado di sovrasaturazione, ancora una volta se vi sono cristalli in soluzione si potrà avere nucleazione secondaria a partire da questi ultimi, altrimenti non si verifica alcun fenomeno. È possibile avere

nucleazione primaria incrementando ulteriormente la sovrasaturazione, in primis avviene quella eterogenea in corrispondenza di impurezze e/o superfici, e infine quella omogenea. Risulta evidente che, pur partendo da una soluzione idealmente priva di cristalli, impurezze ed evitando l'interazione con superfici solide, una volta avviata la nucleazione primaria omogenea, tutti gli altri meccanismi possono avere luogo, creando interazioni complesse, la sfida è dunque gestire opportunamente le condizioni operative per ottenere le specifiche richieste sul prodotto finale.

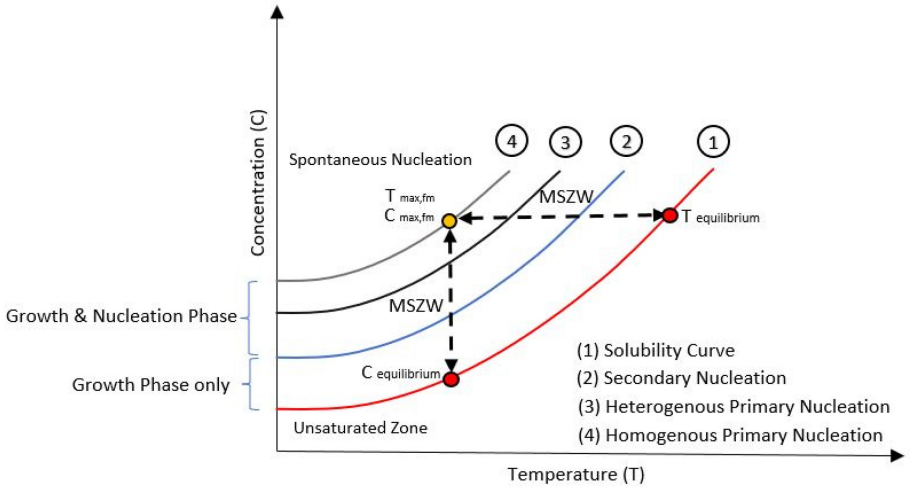


Figura 2.1: Ampiezza della regione metastabile (MSZW) in funzione di temperatura e concentrazione. Figura tratta da Ouda [8].

Per studiare il fenomeno della nucleazione, risulta necessario descrivere ciò che avviene mediante delle equazioni matematiche che coinvolgano le grandezze influenti in tale meccanismo. A tal proposito, si riporta la teoria classica della nucleazione (acronimo CNT, dall'inglese Classical Nucleation Theory). Quest'ultima rappresenta una base generale dalla quale si possono poi elaborare teorie e modelli più complessi o specifici per le varie applicazioni. Come precedentemente accennato, le considerazioni della teoria classica applicabili sia ai processi di precipitazione sia alle transizioni di fase, come una condensazione. Di seguito si affronta la derivazione per la nucleazione primaria omogenea e si riporteranno poi i risultati per quella eterogenea, ricavabili con il medesimo approccio.
Si consideri, a titolo di esempio, un sistema dato da un vapore composto da un certo numero di molecole in condizioni di sovrasaturazione. Si può supporre che inizialmente le molecole interagiscano minimamente tra loro e che ciascuna rappresenti un'entità a sé stante. Dopo un certo tempo, mantenendo pressione e temperatura costanti, alcune molecole collidono e aderiscono l'una all'altra formando un cluster, una fase ben più simile ad un liquido che ad un vapore.
Si può valutare la differenza di energia libera di Gibbs tra lo stato iniziale e quello

finale e, trattandosi di un sistema colloidale, occorre considerare due contributi, volumico e superficiale:

$$\Delta G = (\Delta g_v)\frac{4}{3}\pi r^3 + (\Delta g_S)4\pi r^2 \tag{2.3}$$

dove ciascun contributo viene espresso come una variazione di energia libera di Gibbs per unità di volume (superficie) moltiplicata per il volume $\frac{4}{3}\pi r^3$ (superficie $4\pi r^2$) stesso della particella, nell'ipotesi che quest'ultima sia sferica.
Il termine relativo alla superficie Δg_S rappresenta il lavoro reversibile associato alla generazione della nuova interfaccia liquido-vapore, pertanto quest'ultimo corrisponde all'energia superficiale γ_L e il termine è globalmente positivo.
Per quanto riguarda il termine volumico, invece, si può certamente affermare che quest'ultimo sia negativo, infatti, essendo la formazione di una goccia di liquido a partire da un vapore sovrasaturo termodinamicamente favorita, l'energia libera di Gibbs deve diminuire portando il sistema in uno stato più stabile.
È immediato a questo punto osservare che per valori del raggio della particella molto piccoli prevalga il contributo superficiale, e viceversa per particelle più grandi. L'andamento globale del ΔG, mostrato in Fig. 2.2, presenta un massimo che corrisponde ad una coppia di valori denominati critici: ΔG_{cr} e r_{cr}, variazione di energia libera di Gibbs critica e raggio critico, rispettivamente. Si possono individuare due scenari:

- $r < r_{cr}$: la diminuzione dell'energia libera di Gibbs è associata ad una riduzione nelle dimensioni, dunque tali cluster sono instabili e tendono a disaggregarsi, liberando nuovamente le molecole nella fase vapore.

- $r > r_{cr}$: la diminuzione dell'energia libera di Gibbs è associata ad un aumento delle dimensioni.

Conseguentemente, si può finalmente definire in termini esatti un nucleo come la più piccola particella stabile della fase dispersa. Idealmente la si può immaginare come il risultato della collisione e adesione tra un cluster di dimensione critica e una singola molecola. Il numero di molecole che compongono un nucleo dipende strettamente dal sistema in esame, e può variare generalmente in un range di 10-1000, in letteratura si possono trovare dati relativi a diverse sostanze [9].
È possibile determinare un'espressione per il raggio critico a partire dall'equazione di Kelvin:

$$RT \ln \frac{P_{v,sat}}{P^{\infty}_{v,sat}} = \frac{2\gamma_L \widetilde{V_L}}{r} \tag{2.4}$$

quest'ultima esprime la deviazione della tensione di vapore dal valore nominale per un sistema con un'interfaccia liquido-vapore non piana, nel caso semplificato di

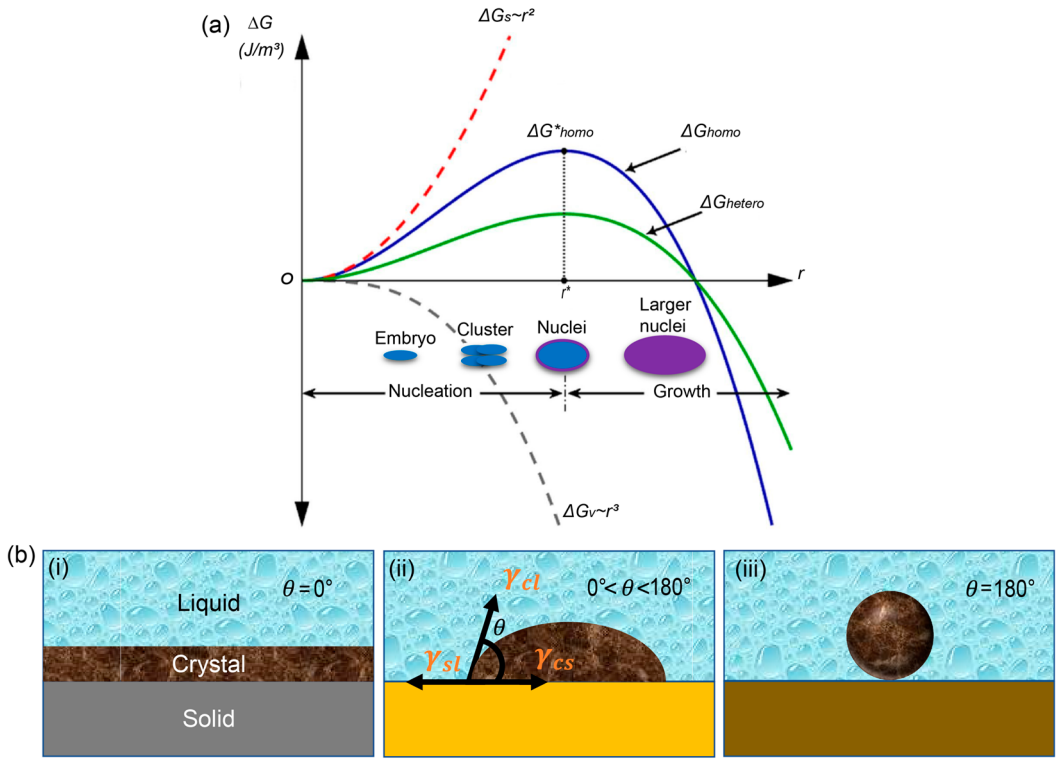


Figura 2.2: (a) Variazione dell'energia libera di Gibbs nel processo di nucleazione primaria omogenea ed eterogenea in funzione del raggio della particella r. (b) Rappresentazione schematica della nucleazione eterogenea su una superficie solida con diversi angoli di contatto: i) $\theta = 0°$; (ii) $0° < \theta < 180°$; (iii) $\theta = 180°$. Figura tratta da Barua [10].

una goccia di liquido sferica. Il termine $\widetilde{V_L}$ indica il volume molare del liquido. In letteratura sono disponibili derivazioni per estendere la validità dell'equazione a superfici di curvatura generica [11, 12]
Fissata una temperatura, la tensione di vapore subirà una deviazione dal valore nominale in misura dipendente dal raggio della goccia, in particolare, più questa è piccola, più l'effetto diventa rilevante. In genere, ad eccezione di liquidi con tensione superficiale elevata come il mercurio, gli effetti dell'equazione di Kelvin diventano significativi per dimensioni inferiori a 10 nm.
Per ciascun valore di pressione si può individuare un raggio critico per il quale le gocce più piccole sono instabili e tornano in fase vapore, mentre quelle più grandi tendono a crescere, come spiegato in precedenza. Poiché il rapporto $\frac{P_{v,sat}}{P^{\infty}_{v,sat}}$ non è

altro che la sovrasaturazione, si può esprimere il raggio critico come:

$$r_{cr} = \frac{2\gamma_L \widetilde{V_L}}{RT \ln S} \tag{2.5}$$

Il massimo della funzione riportata nell'equazione 2.3 può essere ricavato calcolando la derivata in $r{=}r_{cr}$ e ponendola uguale a 0. Così facendo, si ricava:

$$\Delta g_v = -\frac{2\gamma_L}{r_{cr}} \tag{2.6}$$

Sostituendo le espressioni 2.5 e 2.6 in 2.3, si ottiene finalmente l'espressione per la variazione di energia libera di Gibbs critica nel caso di nucleazione omogenea:

$$\Delta G_{cr}^{omo} = \frac{16}{3}\pi \frac{\gamma_L^3 V_L^2}{k_B^2 T^2 \ln S^2} \tag{2.7}$$

A questo punto, per concludere la descrizione del fenomeno, è ragionevole ricavare un modo per esprimere la velocità di nucleazione, intesa come nuclei formati nel sistema per unità di tempo e volume. Adottando l'ipotesi semplificativa che ciascun cluster reagisca solo con un monomero (cioè una singola molecola) e non con altri cluster, si può descrivere ciascuno step di collisione come una reazione chimica del tipo: $\mathrm{An} + \mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{A_{n+1}}$. In analogia con l'equazione di Arrhenius per definire la velocità di una reazione chimica, si definisce la velocità di nucleazione omogenea come:

$$J_n^{omo} = J_0 \exp - \left\{ -\frac{\Delta G_{cr}^{omo}}{k_B T} \right\} \tag{2.8}$$

dove J_0 è un fattore pre-esponenziale costante dipendente dal sistema in esame.
È chiaro dunque che la variazione di energia libera di Gibbs critica rappresenta la barriera energetica da vincere per formare un nucleo, per tale ragione le particelle di dimensione inferiore sono termodinamicamente instabili, mentre una volta raggiunta la dimensione critica, la crescita del cluster è favorita, come si evince da Fig. 2.2(a).

Nel caso di nucleazione primaria eterogenea, l'unica differenza nella derivazione è la presenza di un ulteriore contributo superficiale alla variazione di energia libera, associato all'interfaccia liquido-solido, Fig. 2.2(b). Seguendo lo stesso approccio riportato in precedenza, si arriva a delle espressioni analoghe per la variazione di energia libera critica e per la velocità di nucleazione, l'unica differenza è la presenza di un fattore dipendente dall'angolo di contatto θ tra liquido e solido, anch'esso

ricavabile:

$$J_n^{etero} = J_0^{etero} \exp\left\{-\frac{\Delta G_{cr}^{omo} f(\theta)}{k_B T}\right\} \tag{2.9}$$

$$\Delta G_{cr}^{etero} = \Delta G_{cr}^{omo} f(\theta) \tag{2.10}$$

$$f(\theta) = \frac{(2+\cos\theta)(1+\cos\theta)^2}{4} \tag{2.11}$$

La funzione $f(\theta)$ ha un andamento sigmoide con estremi 0 e 1, pertanto, la barriera energetica per la nucleazione eterogenea è sempre inferiore o al più uguale a quella della nucleazione omogenea.
La velocità di nucleazione è data complessivamente dalla somma dei due contributi, in particolare: per bassi valori di sovrasaturazione, prevale il meccanismo eterogeneo, al contrario per elevati valori di S prevale la nucleazione omogenea.

$$J_n = J_n^{omo} + J_n^{etero} \tag{2.12}$$

Esplicitando l'espressione del ΔG_{cr} all'interno della velocità di nucleazione, si può osservare che le uniche grandezze non costanti per il sistema siano la temperatura e la sovrasaturazione. Come accennato precedentemente, però, la seconda è quella che ha maggior rilevanza e, inoltre, agire sulla temperatura implica indirettamente agire sulla sovrasaturazione, dunque si possono raggruppare tutte le altre variabili esprimendo J_n come una funzione di S e di alcuni coefficienti da determinare per il singolo sistema.
Si ricorda che la derivazione proposta ha validità generale ed è applicabile non solo all'esempio di condensazione riportato, ma anche alla cristallizzazione.

Sebbene la CNT sia uno degli approcci più autorevoli e consolidati, quest'ultima risulta ottima per fornire una spiegazione qualitativa del fenomeno, ma non altrettanto adeguata in termini quantitativi. In letteratura è presente una review che paragona i valori di velocità di nucleazione predetti dalla CNT a risultati sperimentali per diverse tipologie di sistemi, e da ciò si evince che nella maggior parte dei casi c'è una discrepanza di diversi ordini di grandezza [9]. Sono state proposte, infatti, successive rielaborazioni della teoria classica e anche una teoria non classica. Quest'ultima descrive la nucleazione come un meccanismo a due step, basandosi sull'assunzione che un sistema instabile o metastabile raggiunga lo stato stabile finale attraverso uno step intermedio energeticamente più vicino a quello iniziale durante il quale si forma un cluster precursore del nucleo. Lo step intermedio è molto rapido, mentre il secondo, cioè la formazione del nucleo è il cosiddetto rate determining step (RDS). I due meccanismi sono messi a confronto con una rappresentazione schematica in Fig. 2.3.

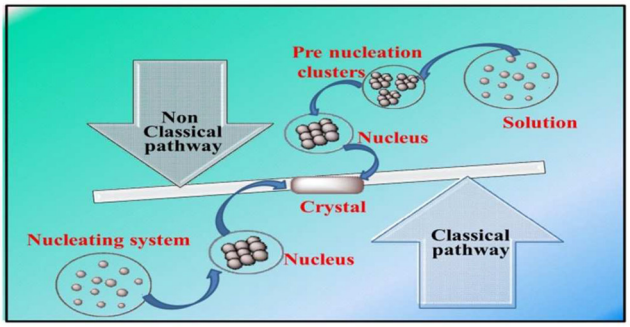


Figura 2.3: Meccanismo di nucleazione classica e non classica. Figura tratta da Karthika [9].

2.1.3 Crescita

La crescita consiste nell'incremento della dimensione dei nuclei in seguito all'inglobamento nella struttura di molecole provenienti dal bulk della soluzione. Essendo una variazione di dimensione continua, la velocità di crescita viene generalmente indicata come la variazione della dimensione delle particelle nel tempo:

$$G(L) = \frac{dL}{dt} \tag{2.13}$$

dove L indica il diametro particellare e t è il tempo. Difficilmente la morfologia di tutte le particelle è omogenea e regolare, ma per semplicità descrittiva si può definire un diametro equivalente per far riferimento alla dimensione, che è la proprietà più importante per tener traccia di ciò che accade alle particelle [13].
Analogamente alla nucleazione, anche per la crescita vi sono approcci più o meno complessi, così come considerazioni generali da contestualizzare nei vari sistemi. In linea di principio, si dovrebbe tener conto di due meccanismi in serie tra loro:

1. Trasferimento di materia: trasporto diffusivo e/o convettivo di molecole dal bulk della soluzione alla superficie della particella;

2. Integrazione superficiale: incorporazione delle molecole nella particella in crescita.

E a loro volta in parallelo con un terzo meccanismo:

- Trasporto di calore.

Nel caso dell'accrescimento di un cristallo di ghiaccio in un processo di solidificazione, il trasporto di calore è un fenomeno importante. Al contrario, in un processo di crescita o dissoluzione (crescita negativa) di particelle in una soluzione diluita, gli

effetti relativi al calore possono essere trascurati, dunque si modellano soltanto i primi due meccanismi in serie.
Per descrivere il fenomeno è utile tenere come riferimento tre valori di concentrazione rilevanti:

- C_{bulk}: concentrazione di soluto nel bulk della soluzione;
- C_{surf}: concentrazione di soluto in corrispondenza della superficie della particella;
- C_{eq}: concentrazione di soluto nella soluzione in condizioni di equilibrio.

La differenza di concentrazione, infatti, rappresenta la forza spingente per questo processo. La derivazione di seguito riportata si basa sull'ipotesi che ciascuna molecola che viene trasportata dal bulk alla superficie della particella venga inglobata nel reticolo del solido:

$$J_{mt} = k_{mt} \left(C_{bulk} - C_{surf} \right) \tag{2.14}$$

$$J_{si} = k_{si} \left(C_{surf} - C_{eq} \right)^{g} \tag{2.15}$$

$$J_{mt} = J_{si} \tag{2.16}$$

J_{mt} rappresenta il flusso molare di molecole che vengono trasportate dal bulk alla superficie, mentre J_{si} è il flusso molare di molecole che vengono incorporate dalla particella. Ciascun flusso è dato dal prodotto tra un coefficiente di trasferimento e una forza spingente, ovvero una differenza di concentrazione; g è un parametro empirico, solitamente compreso tra 1 e 2. Secondo l'ipotesi succitata i due flussi sono uguali, inoltre, C_{bulk} è nota e manipolabile, C_{eq} può essere reperita per il sistema in esame da letteratura, dunque C_{surf} può essere ricavata.
È possibile che i due meccanismi abbiano la stessa velocità, o che uno dei due sia molto più lento e in quel caso viene detto processo controllante:

- $k_{mt} \gg k_{si}$: il trasferimento di materia è molto veloce, la concentrazione alla superficie è praticamente uguale a quella del bulk affinché i due flussi siano uguali;
$$\left(C_{\text{bulk}} - C_{\text{surf}} \right) \approx 0 \tag{2.17}$$
- $k_{si} \gg k_{mt}$: analogamente, l'integrazione superficiale è molto veloce, e la superficie si trova praticamente alla concentrazione di equilibrio;
$$\left(C_{\text{surf}} - C_{\text{eq}} \right)^{g} \approx 0 \tag{2.18}$$
- condizione intermedia: nessuno dei due meccanismi prevale, C_{surf} assume un valore intermedio tra i due estremi.

In ciascun caso si può derivare un'espressione per la velocità di crescita. Si riporta a titolo di esempio il caso di trasferimento di materia controllante. Moltiplicando il flusso di trasferimento di materia per la superficie della particella (ipotizzando che quest'ultima sia sferica), si ottiene la portata molare, che si può altresì esprimere come una variazione del numero di moli nel tempo.

$$\dot{n}_{mt} = J_{mt}\pi L^2 \tag{2.19}$$

$$\frac{dn}{dt} = \dot{n}_{mt} \tag{2.20}$$

Si moltiplicano entrambi i membri per la massa molare di soluto M_M per semplicità di calcolo e si rielabora ciascun membro individualmente:

$$\frac{d\left(M_M n\right)}{dt} = \frac{d(m)}{dt} \tag{2.21}$$

$$\dot{n}_{mt} M_M = k_{mt}\pi L^2 \left(C_{bulk} - C_{surf}\right) M_M \tag{2.22}$$

Si può rimaneggiare l'equazione 2.21 esplicitando la massa come prodotto tra densità e volume della particella, e svolgendo opportuni passaggi si ottiene:

$$\frac{d\left(\frac{\pi}{6}L^3\rho_P\right)}{dt} = \frac{\pi}{2}\rho_P L^2 G \tag{2.23}$$

Eguagliando i secondi membri di 2.22 e 2.23 si può già ottenere una prima espressione della velocità di crescita:

$$G = 2\frac{M_M}{\rho_P} k_{mt} \left(C_{bulk} - Csurf\right) \tag{2.24}$$

Se, tuttavia, si vuole esplicitare la dipendenza della velocità di crescita dalla dimensione delle particelle, si può supporre che il trasporto di materia diffusivo prevalga su quello convettivo, ipotesi ragionevole vista la dimensione ridotta delle particelle colloidali. Questa considerazione permette di semplificare l'espressione del numero di Sherwood S_h (equazione 2.25), che sarà pari a 2 e di sostituire k_{mt} in funzione di quest'ultimo; inoltre, nel caso di trasferimento di materia come meccanismo controllante, C_{surf} è praticamente uguale a C_{eq}, dunque:

$$S_h = \frac{k_{mt}L}{D} \tag{2.25}$$

$$G = 4\frac{M_M D}{\rho_P L}\left(C_{bulk} - C_{eq}\right) \tag{2.26}$$

Dall'equazione 2.26 si evince che la velocità di crescita in condizioni di trasferimento di materia controllante e trasporto puramente diffusivo sia inversamente

proporzionale alla dimensione delle particelle, ovvero più esse sono grandi, minore sarà la loro variazione di dimensione nel tempo. In tali condizioni, il fenomeno di crescita tende dunque a restringere l'ampiezza della distribuzione delle dimensioni (PSD, da Particle Size Distribution) delle particelle.
La derivazione riportata riguarda un caso semplice e vuole essere un esempio di come si possa approcciare la descrizione del fenomeno di crescita in un sistema. È anche attuata, talvolta, una modellazione con velocità di crescita costante e indipendente dalle dimensioni delle particelle, spesso nei casi intermedi tra i due limite. In letteratura si possono reperire le espressioni per la velocità di crescita relative alle altre casistiche menzionate precedentemente [14].
Per concludere la trattazione teorica sulla crescita, si affronta il modello proposto da Kossel e Stranski [15] per descrivere la dinamica dell'integrazione superficiale, Fig. 2.4. In questo modello le molecole vengono spesso rappresentate come dei

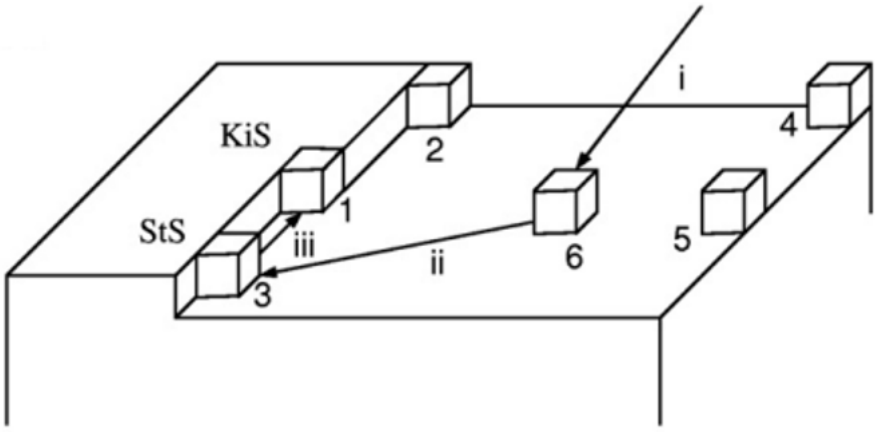


Figura 2.4: Rappresentazione schematica dei siti indicati dal modello TSK per la crescita di un cristallo. KiS sta per: sito di kink. StS sta per: sito di step. Figura tratta da Nehrke [16] con modifiche.

blocchetti. Attraverso una serie di step si ha l'integrazione superficiale: innanzitutto, il trasferimento di materia trasporta la molecola fino alla superficie piana della particella (terrace), sulla quale la molecola si adsorbe ed è libera di diffondere sino ad incontrare un gradino (step). Una volta adsorbita sul gradino, la molecola può ancora diffondere su quest'ultimo traslando avanti e indietro, ma non appena giunta in prossimità di un angolo (kink) ed ivi assorbita, non ha più gradi di libertà e rimane parte del reticolo.
In generale, quando la particella presenta una superficie ricca di rugosità e difetti,

l'integrazione superficiale è molto rapida e il trasferimento di materia è il meccanismo controllante, in tal caso le particelle più piccole crescono più rapidamente poiché diffondono anche più velocemente. Viceversa, quando si hanno delle superfici piuttosto lisce, l'integrazione superficiale è difficoltosa e diventa il meccanismo controllante, con i cristalli più grandi che crescono con velocità più elevata poiché hanno un maggior numero di difetti rispetto a quelli più piccoli.
Nel caso di un processo di dissoluzione, il meccanismo controllante è sempre il trasporto di materia, poiché le molecole devono abbandonare la superficie, dunque non si pone il problema di dover trovare difetti sulla struttura; inoltre, la velocità di dissoluzione è generalmente lineare con la forza spingente, cioè la differenza di concentrazione.
Come per la nucleazione, anche per il fenomeno di crescita sono state proposte ulteriori teorie più complesse o sviluppate su specifici sistemi [14, 16].

2.1.4 Aggregazione e rottura

Per concludere la descrizione dei fenomeni che avvengono durante i processi di precipitazione, ci si sofferma su aggregazione e rottura. Questi ultimi vengono trattati simultaneamente poiché sono due meccanismi antagonisti ma paragonabili, poiché entrambi riguardano un riarrangiamento della struttura e determinano la formazione delle cosiddette particelle secondarie. In particolare, l'aggregazione è la formazione di una particella più grande a partire da due o più particelle più piccole in seguito ad una collisione e adesione, mentre la rottura consiste nella formazione di almeno due particelle da una di dimensioni maggiori soggetta a stress, deformazioni o urti. Nucleazione e crescita, invece, rappresentano due dinamiche molto distinte e contribuiscono alla formazione di particelle primarie.
Come si approfondirà successivamente, per descrivere l'evoluzione delle particelle nei processi di precipitazione, si tiene traccia della variazione della concentrazione numerica di particelle di una data dimensione $n(L)$. Dato un valore di diametro equivalente L, infatti, la concentrazione di particelle di tale dimensione nel sistema varia nel tempo a causa della combinazione dei fenomeni di nucleazione, crescita, aggregazione e rottura. Tutti questi meccanismi possono contribuire alla nascita e/o morte di tali particelle e in generale bisogna elaborare un modello per tenere conto di tutti i contributi, come il bilancio di popolazione, il quale può eventualmente poi essere semplificato sotto opportune condizioni. L'equazione di aggregazione-rottura 2.27, esprime la variazione nel tempo di $n(L)$ a causa dei soli fenomeni di aggregazione e rottura:

$$\frac{dn(L)}{dt} = B^a(L;t) - D^a(L;t) + B^b(L;t) - D^b(L;t) \tag{2.27}$$

I singoli termini vengono di seguito esplicitati:

$$B^a(L;t) = \frac{L^2}{2}\int_0^L \frac{\beta\left((L^3-l^3)^{\frac{1}{3}}\right)}{(L^3-l^3)^{\frac{2}{3}}} n\left((L^3-l^3)^{\frac{1}{3}};t\right) n(l;t)dl \tag{2.28}$$

$$D^a(L;t) = n(l;t)\int_0^\infty \beta(L,l)n(L,l)dl \tag{2.29}$$

$$B^b(L;t) = \int_L^\infty a(l)b(L|l)n(l;t)dl \tag{2.30}$$

$$D^b(L;t) = a(L)n(L;t) \tag{2.31}$$

Dove:

- $B^a(L;t)$ è la velocità di nascita di particelle di dimensione L per aggregazione di particelle più piccole. La presenza del fattore $\frac{1}{2}$ assicura di non considerare due volte lo stesso tipo di evento, cioè ad esempio la collisione tra una particella di dimensione $L-l$ e una particella di dimensione l, e viceversa;
- $D^a(L;t)$ è la velocità di morte di particelle di dimensione L per loro aggregazione con altre particelle;
- $B^b(L;t)$ è la velocità di nascita di particelle di dimensione L per rottura di particelle più grandi;
- $D^b(L;t)$ è la velocità di morte di particelle di dimensione L per loro rottura.

Tutte le equazioni finora riportate nel paragrafo corrente sono tratte da [17]. Per spiegare il significato degli altri termini occorre fare prima una considerazione. La velocità di aggregazione e/o rottura dipende dal numero di collisioni efficaci nel sistema: non è detto, infatti, che dopo un urto due particelle rimangano necessariamente legate, ma ciò dipende dalla loro interazione. In questo senso, si può esprimere la velocità di aggregazione e/o rottura con un'espressione analoga a quella di una reazione chimica bimolecolare, considerando l'interazione tra due particelle, pertanto:

$$r_{ij} = k_{ij}n_i n_j \tag{2.32}$$

dove r_{ij} rappresenta la velocità di aggregazione tra due particelle di dimensione rispettivamente i e j, la quale è data dal prodotto tra le concentrazioni numeriche di ciascuna specie n_i e n_j moltiplicate per k_{ij}, il kernel di aggregazione, come in un processo di secondo ordine. Il kernel esprime la probabilità di collisione tra le due particelle, esso è una funzione che dipende dalle proprietà del sistema e dalle condizioni operative, come temperatura, viscosità, composizione, ma non dalla concentrazione delle particelle. Analogo ragionamento può essere applicato per la rottura. A questo punto, considerando le equazioni da 2.28 a 2.31:

- $\beta((L^3 - l^3)^{\frac{1}{3}}, l)$ è il kernel di aggregazione tra due particelle di dimensione minore di L;
- $\beta(L, l)$ è il kernel di aggregazione tra una particella di dimensione L e una qualsiasi altra particella;
- $a(L)$ è il kernel di rottura di particelle di dimensione L, e analogamente per il generico kernel $a(l)$;
- $b(L|l)$ è la funzione di distribuzione dei frammenti creati dalla rottura. Una trattazione approfondita del problema è disponibile in [18], dove si propone anche una forma generalizzata per tale funzione, che dipende dalle caratteristiche delle particelle e dal meccanismo di rottura.

In letteratura sono disponibili le diverse formule per la descrizione del kernel e della funzione $b(L|t)$ [17, 19]. Si riportano le espressioni relative ai fenomeni che sono stati considerati nelle simulazioni presentate in questo lavoro, tratte da [19].
Un primo meccanismo che viene sovente preso in considerazione è quello di tipo browniano. Quest'ultimo si può applicare a particelle sufficientemente piccole (in genere $L < 200$ nm) da essere governate dal moto browniano, il quale è casuale ed è dovuto all'agitazione termica. Data la natura randomica del moto, dopo un certo tempo questo porta statisticamente le particelle alla collisione.

$$\beta^{Br}(L, l) = \frac{2k_B T}{3\mu} \frac{(L + l)^2}{Ll} \tag{2.33}$$

dove μ è la viscosità dinamica del fluido e le altre grandezze sono già state definite precedentemente [19].
Un altro meccanismo è quello turbolento: poiché le particelle non hanno tutte la stessa dimensione, anche le loro velocità saranno differenti, e ciò può portare ad esempio una particella più lenta ad essere raggiunta da una più veloce ed entrare in collisione con quest'ultima. In pratica, questo meccanismo è governato dal gradiente di velocità, e può essere applicato a condizioni di moto sia laminare sia turbolento [19]. Nel secondo caso, il kernel è espresso in funzione delle variabili che descrivono la turbolenza:

$$\beta^{turb}(L, l) = \frac{4}{3} \left(\frac{3\pi}{10}\right)^{\frac{1}{3}} (\frac{\varepsilon}{\nu})^{\frac{1}{2}} (L + l)^3 \tag{2.34}$$

dove ν è la viscosità cinematica del fluido ed ε è la velocità di dissipazione di energia cinetica turbolenta nel sistema.
Infine, per $b(L|l)$ si è considerata la frammentazione simmetrica (Fig. 2.5), cioè l'ipotesi che la rottura di una particella porti alla formazione di due particelle identiche [19]:

$$b(L|l) = \begin{cases} 2, & \text{if } L = \frac{l}{2^{1/3}} \\ 0, & \text{if } L \neq \frac{l}{2^{1/3}} \end{cases} \tag{2.35}$$

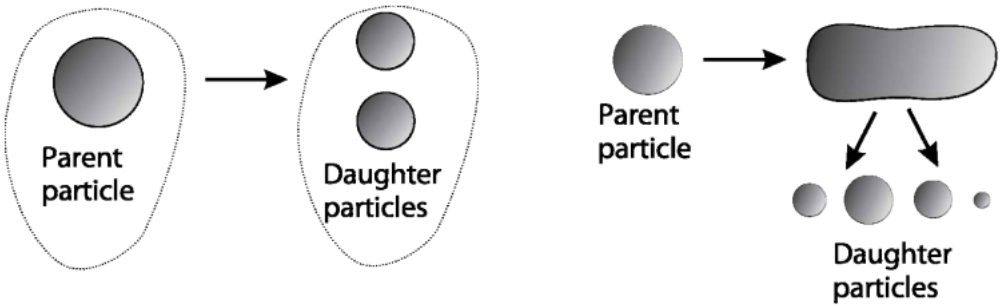


Figura 2.5: Meccanismo di rottura con distribuzione dei frammenti simmetrica e non simmetrica. Figura tratta da Borka [18].

2.2 Bilancio di popolazione

Si è affrontata precedentemente la descrizione dei fenomeni che determinano l'evoluzione delle particelle disperse in un sistema nei processi di precipitazione. Il termine popolazione si riferisce all'insieme di particelle, le quali possono differire in dimensione e morfologia. È infatti estremamente improbabile che tutte le particelle siano uguali, e la loro distribuzione delle dimensioni può essere mono o polidispersa. Come già accennato, generalmente si definisce un diametro equivalente L che viene usato per descrivere la popolazione, poiché la dimensione è la proprietà più importante per tale scopo. Considerando una fotografia del sistema in un determinato istante di tempo, si può costruire una distribuzione delle dimensioni cumulativa o discreta in funzione di L, riportando rispettivamente la frazione di particelle al di sotto di una data dimensione, o la frazione di particelle con dimensione all'interno di un certo intervallo. Si riportano di seguito degli esempi di entrambi i tipi di distribuzione (Fig. 2.6 e Fig. 2.7), nei quali sono anche indicati alcuni valori di diametri notevoli, tipicamente adoperati per descrivere la distribuzione e le cui definizioni sono tutte riportate in [20].

2.2.1 Equazione e derivazione del bilancio di popolazione

Il limite delle distribuzioni sopracitate è che possono descrivere la popolazione di particelle limitatamente ad un istante di tempo o qualora il sistema raggiunga uno

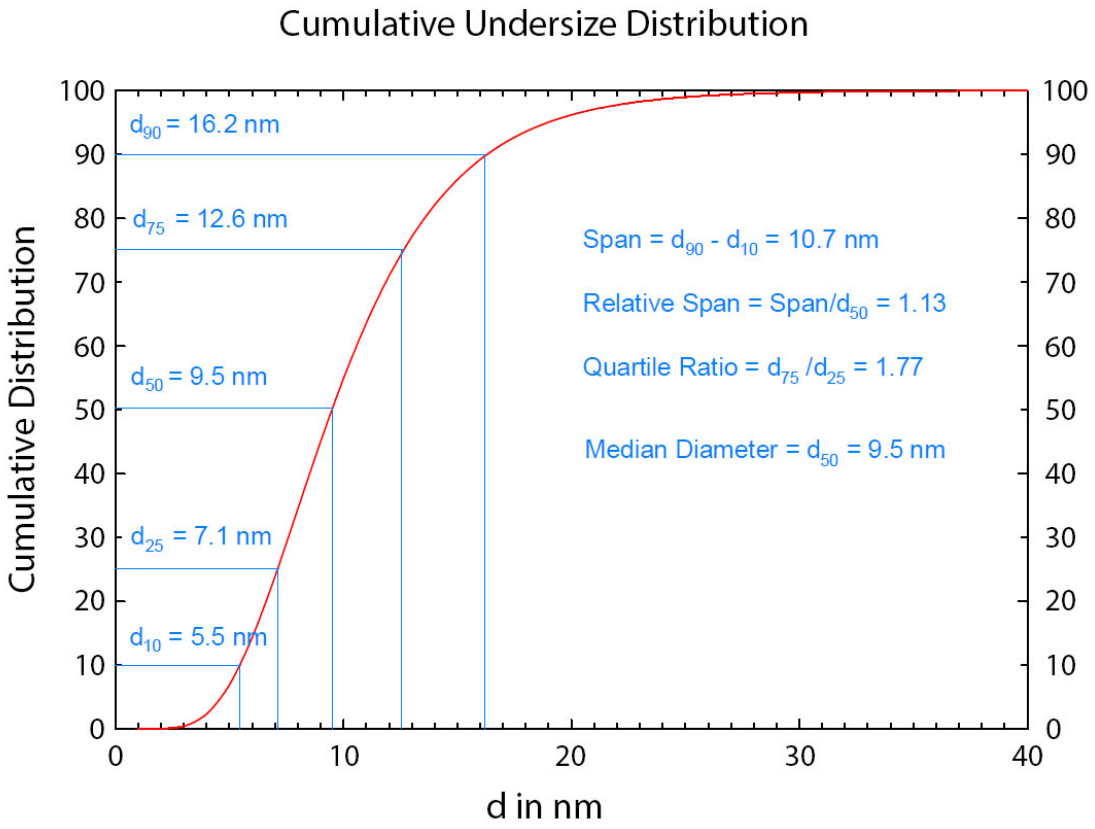


Figura 2.6: Esempio di funzione di distribuzione cumulativa con valori di alcuni diametri percentili e di grandezze da essi derivate. Figura tratta da [20].

stato stazionario. Per cogliere l'evoluzione nel tempo delle particelle, il bilancio di popolazione considera la variazione nel tempo di $n(L)$, cioè della concentrazione numerica di particelle di dimensione L precedentemente definita. L'equazione di aggregazione-rottura 2.27 tiene conto solo di quei due contributi, mentre il bilancio di popolazione considera anche la variazione del numero di particelle a causa di nucleazione e la crescita. Si riportano di seguito l'equazione di bilancio di popolazione 2.36 e la sua derivazione.

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial L}(G \cdot n) = \frac{\dot{V}_{in} n_{in} - \dot{V}_{out} n}{V} + B(L) - D(L) \tag{2.36}$$

Il bilancio di popolazione può essere scritto in funzione di una coordinata interna, ad esempio la dimensione delle particelle come per l'equazione 2.36, ma anche il volume. Nel lavoro di Hulburt e Katz [21] si può trovare una spiegazione dettagliata sulla distinzione fra coordinate esterne (che specificano la posizione delle particelle

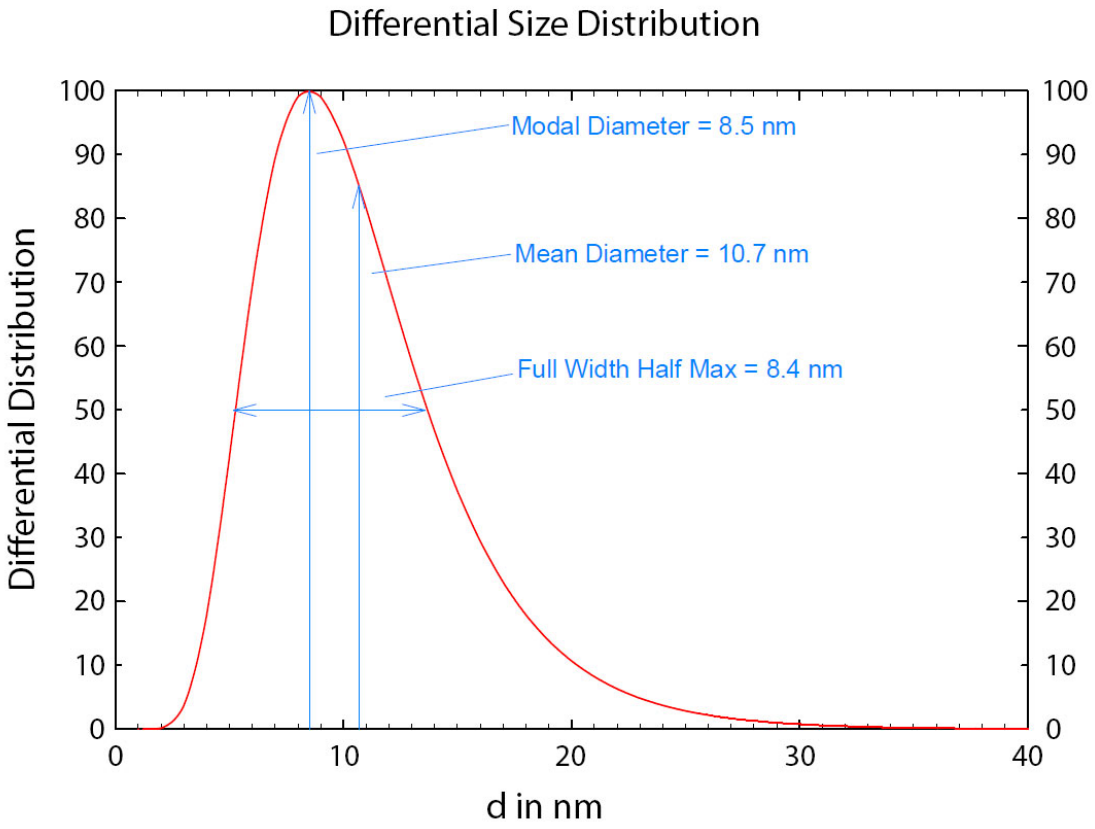


Figura 2.7: Esempio di densità di distribuzione delle particelle. Figura tratta da [20] .

nel sistema) e interne (dimensione, volume, superficie e in generale variabili riferite alle caratteristiche delle particelle).
Per la derivazione dell'equazione 2.36 si consideri un sistema nel quale valgano le ipotesi:

- volume V costante;
- sistema ben miscelato (composizione omogenea);
- il flusso in uscita ha le medesime caratteristiche di quello all'interno del reattore.

Si vuole valutare la distribuzione delle dimensioni delle particelle. Per far ciò si può innanzitutto considerare la concentrazione numerica di particelle con dimensione compresa in un range $[L_1, L_2]$ e in un intervallo di tempo $[t, t + dt]$. La variazione

di quest'ultima è dovuta a diversi contributi, i quali saranno di seguito derivati e spiegati.

$$[1] = [2] - [3] + [4] - [5] + [6] - [7] \tag{2.37}$$

Dove:

- [1] : variazione del numero di particelle con dimensione tra [L_1, L_2] tra il tempo t e il tempo $t + dt$ nel sistema;
- [2] : numero di particelle con dimensione tra [L_1, L_2] che entrano nel sistema con la portata in ingresso in dt;
- [3] : numero di particelle con dimensione tra [L_1, L_2] che escono dal sistema con la portata in uscita in dt;
- [4] : numero di particelle che crescono oltre L_1 in dt;
- [5] : numero di particelle che crescono oltre L_2 in dt;
- [6] : numero di particelle con dimensione tra [L_1, L_2] nate nel sistema tra il tempo t e il tempo $t + dt$;
- [7] : numero di particelle con dimensione tra [L_1, L_2] morte nel sistema tra il tempo t e il tempo $t + dt$.

Il termine a primo membro rappresenta la variazione della concentrazione numerica a causa della combinazione di tutti i fenomeni precedentemente citati. Quest'ultimo si può esprimere come:

$$[1] = V \int_{L_1}^{L_2} n(L, t + dt)dL - V \int_{L_1}^{L_2} n(L, t)dL = V dt \int_{L_1}^{L_2} \frac{\partial n(L, t)}{\partial t} dL \tag{2.38}$$

Per quanto riguarda i termini [2] e [3], questi ultimi fanno riferimento alla variazione del numero di particelle nel reattore a causa delle portate in ingresso e in uscita. Il contributo in ingresso è dato dal prodotto tra il volume di sospensione che entra nel reattore $\dot{V}_{in}dt$ e la concentrazione numerica di particelle nel range di dimensione [L_1, L_2] in tale flusso, e analogamente per il termine in uscita, dunque:

$$[2] = \dot{V}_{in}dt \int_{L_1}^{L_2} n_{in}(L, t)dL \tag{2.39}$$

$$[3] = \dot{V}_{out}dt \int_{L_1}^{L_2} n(L, t)dL \tag{2.40}$$

Il quarto e quinto contributo riguardano il fenomeno di crescita: le particelle la cui dimensione aumenta oltre L_1 rappresentano un contributo positivo, poiché entrano nel range di dimensione [L_1, L_2], invece quelle che crescono oltre L_2 fanno diminuire

il numero di particelle in tale intervallo, pertanto il termine viene sottratto. Si pone il problema di come valutare questi termini. Ricordando la definizione della velocità di crescita 2.13, la variazione di dimensione nell'intervallo di tempo dt si può esprimere come:

$$dL = G(L)dt \tag{2.41}$$

Si consideri innanzitutto il termine [4]. Questo fa riferimento alle particelle che al tempo t si trovano nel range di dimensioni $[L_1 - G(L_1)dt,\ L_1]$ e che al tempo $t + dt$ si trovano invece nel range $[L_1,\ L_1 + G(L_1)dt]$, il cui numero è dato da:

$$[4] = Vdtn\left(L_1 - G(L_1)dt\right)G(L_1) \approx Vdtn(L_1, t)G(L_1) \tag{2.42}$$

L'approssimazione è lecita, essendo la funzione di distribuzione $n(L)$ continua e il termine $G(L_1)dt$ all'interno di essa trascurabile. La stessa derivazione può essere intrapesa per ricavare il termine [5].

$$[5] = Vdtn(L_2, t)G(L_2) \tag{2.43}$$

Infine, occorre ricavare i termini di nascita e morte, [6] e [7]. Essendo le velocità il numero di particelle generate/scomparse per unità di tempo e volume, si può scrivere:

$$[6] = Vdt\int_{L_1}^{L_2} B(L)dL \tag{2.44}$$

$$[7] = Vdt\int_{L_1}^{L_2} D(L)dL \tag{2.45}$$

Esplicitando adesso tutti i termini nell'equazione 2.37 si ottiene:

$$\begin{aligned} Vdt\int_{L_1}^{L_2}\frac{\partial n(L,t)}{\partial t}dL = {} & \dot{V}_{in}dt\int_{L_1}^{L_2} n_{in}(L,t)dL \\ & - \dot{V}_{out}dt\int_{L_1}^{L_2} n(L,t)dL \\ & + Vdtn(L_1,t)G(L_1) \\ & - Vdtn(L_2,t)G(L_2) \\ & + Vdt\int_{L_1}^{L_2} B(L)dL \\ & - Vdt\int_{L_1}^{L_2} D(L)dL \end{aligned} \tag{2.46}$$

L'equazione può essere semplificata dividendo ambo i membri per Vdt, inoltre, si può notare come i termini [4] e [5] riferiti alla crescita siano gli unici che non coinvolgano l'integrale $\int_{L_1}^{L_2}$. Questi possono essere opportunamente rielaborati:

$$Vdt[n(L_1,t)G(L_1) - n(L_2,t)G(L_2)] = -\int_{L_1}^{L_2}\frac{\partial}{\partial L}\left[n(L,t)G(L)\right]dL \tag{2.47}$$

Il vantaggio è che, essendo a questo punto tutti i termini degli integrali tra gli stessi estremi, si può scrivere direttamente l'uguaglianza tra le varie funzioni integrande, eliminando gli integrali stessi, si ritrova così l'equazione 2.36.

2.2.2 Metodi matematici per la risoluzione del bilancio di popolazione

Per realizzare un'efficiente modellazione dei processi di precipitazione occorre considerare diversi aspetti: la fluidodinamica del sistema, risolta mediante la modellazione di fluidodinamica computazionale (CFD, dall'acronimo inglese Computational Fluid Dynamics), la miscelazione nel sistema, l'equilibrio chimico qualora siano presenti reazioni e l'evoluzione temporale della distribuzione delle particelle (PSD), che può essere risolta tramite l'equazione di bilancio di popolazione (PBE). I primi tre verranno approfonditi successivamente, ma si può anticipare che la modellazione del fenomeno si riduce alla risoluzione delle equazioni di trasporto di un certo numero di scalari, che dev'essere un compromesso tra un costo computazionale non troppo elevato e grado di accuratezza soddisfacente.
La risoluzione del bilancio di popolazione è molto complessa, essa richiederebbe infatti di discretizzare il dominio delle dimensioni su un gran numero di piccoli intervalli $[L,\, L + dL]$ e di risolvere l'equazione di bilancio di popolazione 2.36 per ciascuno, il tutto ripetuto per ogni cella della griglia computazionale di calcolo ad ogni iterazione. Ciò è naturalmente poco pratico, poiché anche per un sistema molto semplice occorrerebbero notevoli risorse e un tempo di calcolo molto elevato, pertanto, sono stati elaborati diversi metodi matematici per semplificare il problema, per citarne alcuni:

- DPB (discretized population balance) o CM (class methods);
- Monte Carlo;
- SMM (standard method of moments);
- QMOM (Quadrature Method of Moments).

La letteratura è ricca di review riguardo tali metodi, ad esempio in [22] vengono illustrati e paragonati i diversi approcci per risolvere il bilancio di popolazione in sistemi con aggregazione e rottura; mentre in [23] si ritrova una panoramica riguardo diversi metodi matematici basati sui momenti.
Il metodo matematico adoperato nelle simulazioni svolte in questo lavoro è il QMOM, la cui autorevolezza per processi con aggregazione e rottura viene mostrata in [17], applicando il metodo a 10 diverse casistiche con varie combinazioni di kernel di aggregazione e rottura, funzioni di distribuzione dei frammenti $b(L)$, condizioni

iniziali, paragonando i risultati ottenuti dal QMOM con le soluzioni esatte fornite da [22]. Si riporta una tabella riassuntiva dei principali svantaggi e vantaggi di ciascun metodo (Tab. 2.1).

Tabella 2.1: Riassunto dei principali vantaggi e svantaggi dei diversi metodi matematici per la risoluzione del bilancio di popolazione. Basata su quanto riportato in [17] e [19].

Metodo	**Vantaggi**	**Svantaggi**
DPB (CM)	Calcolo diretto della PSD; Stabile	Numero di classi elevato; Costo computazionale elevato
Monte Carlo	Conservativo	Numero di scalari elevato; Costo computazionale elevato
SMM	Numero di momenti basso	Problema di chiusura; Applicabilità limitata
QMOM	Numero di momenti basso	No calcolo diretto della PSD

Il numero di classi, scalari o momenti fa riferimento al minimo valore richiesto per ottenere un'accuratezza accettabile. A parità di accuratezza del risultato, infatti, è spesso sufficiente un'approssimazione di ordine 2 o 3 per il QMOM (rispettivamente risolvendo le equazioni per i primi 4 e 6 momenti), contro un elevato numero di classi richieste dal DPB, anche nell'ordine di 50-80. L'articolo [24] riporta un paragone diretto tra i due metodi per sistemi multifase in termini di accuratezza, tempo computazionale e semplicità di implementazione in codici CFD. I risultati mostrano che il QMOM sia molto versatile, in quanto dà un'ottima performance per diverse forme della PSD, e che consenta di ridurre notevolmente il numero di scalari e il tempo di calcolo anche fino a 150-200 volte rispetto ad un metodo DPB. Di seguito si fornirà una prima spiegazione del metodo SMM, dal quale prende le mosse il QMOM, per poi trattare quest'ultimo.

2.2.2.1 Metodo standard dei momenti (SMM)

Per comprendere i metodi di risoluzione del PBM basati sui momenti, bisogna innanzitutto definire queste grandezze. Il generico momento di ordine k m_k di un sistema è dato da:

$$m_k(t) = \int_0^\infty L^k n(L,t) dL \tag{2.48}$$

I momenti sono delle grandezze matematiche scalari applicabili alle funzioni di distribuzione che non corrispondono direttamente ad una controparte fisica, ma i loro valori o le grandezze da essi derivate possono essere ricondotti a caratteristiche della popolazione come la concentrazione totale di particelle, o diversi diametri

equivalenti.
Nel metodo standard dei momenti, l'equazione di bilancio di popolazione viene scritta in termini di equazioni di trasporto dei momenti della funzione di distribuzione di concentrazione numerica $n(L,t)$. Nell'articolo di Hulburt e Katz [21] si può trovare una spiegazione molto dettagliata circa questo approccio al problema. Essi introducono innanzitutto il concetto di spazio delle fasi (phase space) sulla stessa riga della meccanica classica. In tale disciplina, lo stato della particella viene definito da una serie di variabili che ne definiscono posizione e quantità di moto (velocità), più in generale può essere inteso come l'insieme di variabili che caratterizzano completamente il sistema. Similmente, viene definito un insieme di variabili per descrivere non soltanto la posizione della particella, ma anche la sua "qualità", intesa come insieme di caratteristiche quali volume, diametro equivalente, morfologia e altro. A ciò segue, infatti, la distinzione tra variabili interne ed esterne precedentemente citata.
Il fondamento della trattazione risiede nell'idea di descrivere lo stato delle particelle modellando il PBM mediante delle equazioni di bilancio in analogia con le equazioni di trasporto di quantità di moto, materia ed energia, accoppiando poi tutte queste equazioni insieme per fornire una descrizione completa del sistema. Affinché ciò sia possibile, è necessario che il sistema di equazioni da risolvere sia chiuso, ovvero che tutte e sole le equazioni che lo compongano siano in grado di descrivere il sistema e possano essere risolte senza l'introduzione ulteriori equazioni.
Il numero di momenti utilizzati, cioè il numero di scalari per i quali si devono risolvere delle equazioni aggiuntive, dipende dall'ordine del metodo, ma l'approccio è il medesimo in ogni caso. Tutte le equazioni di trasporto di una grandezza fisica contengono un termine di accumulo, uno di trasporto convettivo, uno di trasporto diffusivo e uno di generazione (positivo o negativo), dunque per il momento di ordine k si avrà [19]:

$$\frac{\partial m_k(t)}{\partial t} + u_i \frac{\partial m_k(t)}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\Gamma_t \frac{\partial m_k(t)}{\partial x_i}\right) = (0)^k J_n(t) + \int_0^\infty kL^{k-1} G(L) n(L,t) dl + B_k^a(t) - D_k^a(t) + B_k^b(t) - D_k^b(t) \tag{2.49}$$

Al primo membro si ritrovano i termini di accumulo e di trasporto convettivo e diffusivo, mentre al secondo membro vi sono tutti i contributi generativi, in ordine compaiono: il termine di nucleazione $(0)^k J_n(t)$ (secondo la convenzione di dimensione trascurabile per i nuclei), il termine riferito alla crescita; e tutte le velocità di nascita B e morte D legate ad aggregazione e rottura. Tutti questi fenomeni, infatti, modificano la PSD e conseguentemente i momenti di quest'ultima. Spesso la somma di tutti i termini di generazione/consumo viene indicata come h_k, generico termine sorgente la cui espressione esatta dipende dal caso in esame. Il termine Γ_t indica la diffusività turbolenta.

Si ricorda che nelle ipotesi adoperate nella derivazione del bilancio di popolazione si è considerato un sistema perfettamente miscelato, dunque l'omogeneità permette di tralasciare la dipendenza delle grandezze dalla coordinata spaziale. È possibile naturalmente estendere la trattazione considerando anche questo aspetto e scrivendo le equazioni in termini di $n(x, L, t)$ e $m_k(x, t)$, ma per semplicità si prosegue con le ipotesi precedentemente citate.
Di seguito si esplicitano i termini relativi ad aggregazione e rottura [19]:

$$B_k^a(t) = \frac{1}{2}\int_0^\infty n(l,t)\int_0^\infty \beta(u,l)(u^3+l^3)^{\frac{k}{3}} n(u,t)dudl \tag{2.50}$$

$$D_k^a(t) = \int_0^\infty L^k n(L,t)\int_0^\infty \beta(L,l)n(L,t)dldL \tag{2.51}$$

$$B_k^b(t) = \int_0^\infty L^k \int_0^\infty a(l)b(L|l)n(l,t)dldL \tag{2.52}$$

$$D_k^b(t) = \int_0^\infty L^k a(L)n(L,t)dL \tag{2.53}$$

Il cui significato è analogo a quello già indicato per le equazioni da 2.28 a 2.31.
Una dimostrazione dettagliata di come passare dall'equazione di bilancio di popolazione 2.36 all'equazione di trasporto dei momenti 2.49 viene riportata sempre nel lavoro di Hulburt e Katz [21]. Questi ultimi riportano innanzitutto una derivazione generale di tali equazioni e affrontano il problema della chiusura del sistema per le seguenti casistiche:

- Sole nucleazione e crescita in due sistemi monodimensionali: flusso a pistone stazionario all'interno di un condotto e un serbatoio (sia con flussi in entrata e in uscita sia in modalità batch perfettamente miscelato considerando anche l'aspetto transitorio);
- Generalizzazione del primo caso ad un sistema multidimensionale;
- Sola aggregazione negli stessi sistemi sopra menzionati.

Gli autori mostrano separatamente l'effetto di crescita e di aggregazione, nel senso di introduzione di termini non noti a priori e che quindi creano il problema di dover trovare una chiusura, ma come essi stessi affermano, si possono anche considerare i due aspetti in un'unica casistica. In particolare, per la crescita si riesce a chiudere il problema per qualsiasi ordine del metodo solo in casi molto semplici, come una velocità di crescita lineare con la dimensione, o pochi altri scenari introducendo le serie di Laguerre per esprimere la distribuzione in funzione dei momenti, e ciò complica notevolmente la risoluzione. L'approccio è sempre quello di cercare di scrivere tali termini in funzione dei momenti, in modo tale da avere un certo numero di equazioni nello stesso numero di variabili, ma ciò non è sempre possibile. Anche per l'aggregazione si utilizza lo stesso metodo, cercando di scrivere i termini $B_k^a(t)$

e $D_k^a(t)$ in funzione dei momenti, e gli autori riescono a trovare una chiusura per un caso semplice sotto l'assunzione che la probabilità della collisione dipenda solo dal prodotto delle distribuzioni delle due particelle e non dalle loro dimensioni.
È degno di nota sottolineare che scegliendo opportunamente l'ordine del metodo si può ricostruire la PSD a partire dai momenti (come viene illustrato in [25]), tuttavia, in base al sistema considerato ciò può essere complesso e di norma non è neppure necessario. Risulta spesso sufficiente, infatti, risolvere le equazioni per i primi quattro o sei momenti per caratterizzare la popolazione, in modo tale da poter ricavare informazioni come la concentrazione di particelle e le dimensioni medie.

In letteratura è presente una review sommaria ma completa in merito agli approcci proposti per risolvere i problemi della chiusura e della ricostruzione della PSD dai momenti [26]. Per quanto riguarda la chiusura, tra le alternative più comuni si ritrovano:

- assumere che la popolazione sia monodispersa, il metodo più semplice e più approssimativo;
- assumere una forma per la PSD, spesso la distribuzione lognormale;
- nel caso di distribuzioni multimodali, dividere la popolazione e applicare uno degli approcci precedenti ad ogni sotto popolazione di particelle considerata.

Appare chiaro, a questo punto, che il metodo standard dei momenti rappresenta sicuramente un primo passo verso una risoluzione semplificata del bilancio di popolazione, ma la sua validità è tutt'altro che generale, poiché, escluse poche e semplici casistiche, trovare una chiusura può essere molto difficoltoso o talvolta anche impossibile.

2.2.2.2 Metodo di quadratura dei momenti (QMOM)

Il QMOM si sviluppa con lo stesso approccio iniziale del SMM, ma supera il problema della chiusura mediante un'approssimazione di quadratura inizialmente proposta da McGraw [27]:

$$m_k = \int_0^\infty n(L)L^k dL \approx \sum_{i=1}^{N_q} w_i L_i^k \tag{2.54}$$

dove N_q è l'ordine dell'approssimazione di quadratura, w_i sono i pesi e L_i sono le ascisse. In [28] si ritrova una trattazione in merito alla formula di quadratura gaussiana, la quale ha un grado di accuratezza di $2N_q$-1, cioè è esatta per un grado di L inferiore o uguale a $2N_q$-1.

Il problema da superare è, a questo punto, capire come valutare i pesi e le ascisse della formula di quadratura, e per far ciò vi sono diverse possibilità: si potrebbe risolvere un sistema di $2N_q$ equazioni del tipo 2.54, ad esempio con il metodo di Newton-Raphson. In alternativa, si possono sfruttare algoritmi come quello di prodotto-differenza (PD) o quello di Wheeler, utilizzando N_q pesi e ascisse e i primi $2N_q$ momenti della PSD. Ciò permette di esprimere il momento di ordine k in funzione dei momenti di ordine inferiore, chiudendo il sistema.
Diverse analisi in letteratura validano il metodo in questione mostrando i vantaggi della sua applicazione. In [19] viene applicato il QMOM a sei diversi casi considerando diverse combinazioni dei kernel di aggregazione $\beta(L)$ e rottura $a(L)$ della funzione di distribuzione dei frammenti $b(L|l)$. I risultati sono stati confrontati con dati sperimentali e si è riscontrata una concordanza soddisfacente, inoltre, il tempo computazionale è risultato costante nei diversi casi è nettamente inferiore a quello richiesto normalmente dal metodo DPB, il quale invece risente delle diverse espressioni del kernel. Nello stesso lavoro, viene riportato come si modifica l'equazione 2.49 in seguito all'approssimazione di quadratura e in assenza di nucleazione e crescita:

$$\begin{aligned}\frac{\partial m_k(t)}{\partial t} + u_i\frac{\partial m_k(t)}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\Gamma_{\text{tot}}\frac{\partial m_k(t)}{\partial x_i}\right) \\ = \frac{1}{2}\sum_i w_i \sum_j w_j (L_i^3 + L_j^3)^{\frac{k}{3}}\beta_{ij} - \sum_i L_i^k w_i \sum_j \beta_{ij} w_j \\ + \sum_i a_i \bar{b}_i^{(k)} w_i - \sum_i L_i^k a_i w_i\end{aligned} \tag{2.55}$$

dove il termine $\bar{b}_i^{(k)}$ è dato da:

$$\bar{b}_i^{(k)} = \int_0^\infty L^k b(L|L_i)dL \tag{2.56}$$

Un'ulteriore validazione del metodo è presente nel già citato [17], dove quest'ultimo viene testato per 10 casistiche di aggregazione e rottura.
In tale articolo viene inoltre sottolineato che con il QMOM non si calcola direttamente la PSD, poiché quest'ultimo risolve semplicemente le equazioni per i momenti, tuttavia, assume che la PSD sia data dalla somma di N_q funzioni Delta, ciascuna delle quali rappresenta una classe di particelle. Conseguentemente, le ascisse possono essere viste come le dimensioni delle particelle e i pesi come le frazioni. Si riporta l'espressione generale della distribuzione in funzione dei momenti e un esempio esplicito nel caso di N_q pari a 3, entrambe tratte da [29].

$$n(L,t) = \sum_{i=1}^{N_q} w_i(t)\delta[L - L_i(t)] \tag{2.57}$$

$$n(L,t) = w_1(t)\delta[L - L_1(t)] + w_2(t)\delta[L - L_2(t)] + w_3(t)\delta[L - L_3(t)] \tag{2.58}$$

Dove δ è il delta di Kronecker.
Come già spiegato, però, non è indispensabile ricostruire la PSD ed eventualmente ciò rappresenta uno step di post-processing, dunque non incrementa il tempo di calcolo.
Per quanto riguarda l'ordine del metodo N_q, quest'ultimo è generalmente scelto tra i valori 2 e 3, cioè risolvendo rispettivamente le equazioni per i primi 4 e 6 momenti. Incrementare l'ordine del metodo migliora certamente l'accuratezza dei risultati, ma non in misura tale da giustificare l'aumento di risorse e tempo di calcolo richiesti. Nelle simulazioni presentate in questo lavoro viene utilizzato il QMOM con ordine 2, si risolvono dunque le equazioni per i momenti di ordine 0, 1, 2, 3.
In conclusione, il QMOM è un metodo molto vantaggioso poiché permette di chiudere il sistema di equazioni per descrivere il sistema utilizzando un numero di scalari notevolmente basso, è versatile e utilizzabile con successo in un gran numero di scenari differenti e richiede un tempo di calcolo molto minore rispetto agli altri metodi. Dal QMOM, inoltre, discendono ulteriori metodi come il DQMOM (Direct Quadrature Method of Moments), CQMOM (Conditional Quadrature Method of Moments), EQMOM (Extended Quadrature Method of Moments), la cui trattazione si può trovare in diverse review [23, 30].

2.2.2.3 Algoritmo prodotto-differenza (PD)

L'algoritmo prodotto-differenza inizialmente proposto da [31] viene spesso utilizzato nel metodo di quadratura dei momenti per individuare i pesi w_i e le ascisse L_i in funzione dei momenti di basso ordine. Quest'ultimo è basato sulla minimizzazione dell'errore commesso dall'approssimazione di quadratura 2.54. Poiché le simulazioni sono state svolte utilizzando il QMOM con ordine N_q pari a 2, si riporta l'esempio di applicazione dell'algoritmo PD in tale caso, tratto da [29].
Il primo step è la costruzione di una matrice quadrata P_{PD}, le cui colonne vengono costruite secondo le seguenti relazioni a partire dai momenti della distribuzione $n(L)$:

$$P_{i,1} = \delta_{i1} \tag{2.59}$$
$$P_{i,2} = (-1)^{i-1} m_{i-1} \tag{2.60}$$
$$P_{i,j} = P_{1,j-1} P_{i+1,j-2} - P_{i,j-2} Pi + 1.j - 1 \tag{2.61}$$

dove δ è il delta di Kronecker e gli indici i e j si trovano nel range:

$$i = 1{,}2 \ldots 2N_q + 1 \tag{2.62}$$
$$j = 3, 4, \ldots, 2N_q + 1 \tag{2.63}$$

Si considera una distribuzione normalizzata (m_0=1), poiché i pesi possono essere poi corretti per l'effettivo valore di m_0 in un passaggio finale. Nel caso in questione,

dunque, la matrice sarà:

$$P_{PD} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & m_1 & m_2 - m_1^2 & m_3 m_1 - m_2^2 \\ 0 & -m_1 & -m_2 & -m_3 + m_2 m_1 & 0 \\ 0 & m_2 & m_3 & 0 & 0 \\ 0 & -m_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{2.64}$$

A partire da quest'ultima si possono ricavare i termini della matrice Jacobiana mediante le seguenti formule:

$$a_i = \alpha_{2i} + \alpha_{2i-1} \tag{2.65}$$

$$b_i = -\sqrt{\alpha_{2i+1} + \alpha 2i - 1} \tag{2.66}$$

$$\alpha_i = \frac{P_{1,i+1}}{P_{i,1} P_{1,i-1}} \tag{2.67}$$

dove a_i e b_i rappresentano rispettivamente i coefficienti della diagonale e delle due codiagonali della matrice Jacobiana, ottenuti dalla matrice P_{PD} attraverso la relazione ricorsiva 2.67. Il vantaggio di passare alla matrice Jacobiana è che trovare gli autovettori e gli autovalori di una matrice tridiagonale simmetrica è un problema ben condizionato.
A questo punto, dalla matrice Jacobiana è possibile ricavare i pesi e le ascisse, in quanto:

- Gli autovalori della matrice Jacobiana sono le ascisse L_i dell'approssimazione di quadratura;
- I pesi w_i dell'approssimazione di quadratura sono dati dai quadrati delle prime componenti degli autovettori, corretti per l'effettivo valore di m_0.

  $$w_j = m_0 v_{j1}^2 \tag{2.68}$$

  dove v_{j1} è, appunto, la prima componente del j-esimo autovettore.

Una volta individuati i pesi e le ascisse, si può applicare il QMOM utilizzando l'approssimazione di quadratura 2.54 e risolvendo così il bilancio di popolazione. Per un esempio di applicazione dell'algoritmo, si può consultare [28], dove viene utilizzato per una distribuzione Gaussiana.
Per approfondire i diversi passaggi dell'algoritmo e la loro derivazione, invece, si può consultare [31].

2.2.2.4 Algoritmo di Wheeler

L'algoritmo di Wheeler [32] è un ulteriore modo per valutare i pesi e le ascisse dell'approssimazione di quadratura. Tra i suoi vantaggi vi sono:

- la possibilità di essere applicato anche a distribuzioni con valor medio nullo, contrariamente al PD;
- la possibilità di essere applicato per il calcolo di approssimazioni di quadratura di ordine superiore al PD;
- una maggiore stabilità rispetto al PD.

L'idea cardine dell'algoritmo è l'utilizzo di momenti cosiddetti modificati, non più basati sulle potenze di L^k, bensì su un insieme di funzioni di base $\pi_a(L)$:

$$\nu_k = \int \pi_k(L) n(L) dL \tag{2.69}$$

$$k = 0, 1, \ldots 2N_q - 1 \tag{2.70}$$

La formula precedente e le successive sono tratte da [28], adattando la notazione per rispettare quella precedentemente adoperata in questo lavoro.
La funzione $\pi_k(L)$ deve rispettare una serie di relazioni che si possono trovare nell'articolo citato. Per quanto riguarda i termini della matrice Jacobiana, questi vengono calcolati a partire da grandezze intermedie σ che possono essere inizializzate come segue:

$$\sigma_{\alpha,\beta} = \int n(L)\pi_\alpha(L)\pi_\beta(L)dL \quad \text{con } \alpha, \beta \geq -1 \tag{2.71}$$

$$\sigma_{-1,\alpha} = 0 \quad \text{con } \alpha = 1,2,\ldots,2N_q - 2 \tag{2.72}$$

$$\sigma_{0,\alpha} = \nu_\alpha \quad \text{con } \alpha = 0,1,\ldots,2N_q - 1 \tag{2.73}$$

$$a_0 = a'_0 + \frac{\nu_1}{\nu_0} \tag{2.74}$$

$$b_0 = 0 \tag{2.75}$$

A questo punto, i coefficienti della matrice Jacobiana possono essere calcolati mediante le relazioni:

$$a_\alpha = a'_\alpha - \frac{\sigma_{\alpha-1,\alpha}}{\sigma_{\alpha-1,\alpha-1}} + \frac{\sigma_{\alpha,\alpha+1}}{\sigma_{\alpha,\alpha}} \tag{2.76}$$

$$b_\alpha = \frac{\sigma_{\alpha,\alpha}}{\sigma_{\alpha-1,\alpha-1}} \tag{2.77}$$

e da questi ultimi si possono individuare i valori dei pesi e delle ascisse della formula di quadratura come illustrato precedentemente.
Nelle simulazioni presentate in questo lavoro viene utilizzato l'algoritmo di Wheeler adattivo, nel senso che l'ordine di quadratura viene opportunamente ridotto da 2 a 1 se necessario, in modo tale da trovare dei valori dei pesi e delle ascisse di quadratura significativi per i valori dei momenti.

2.3 Equilibrio chimico

L'equilibrio chimico è, insieme con CFD, micromiscelazione e PBE, uno degli aspetti più rilevanti nel processo di co-precipitazione di nichel, manganese e cobalto. In generale, la precipitazione può avvenire sia in assenza sia in presenza di reazioni chimiche, ma in questo caso esse hanno un ruolo di notevole importanza, poiché causano un incremento della sovrasaturazione, che è la forza spingente per la nucleazione e la crescita.
Sono stati realizzati diversi studi in merito alla precipitazione di idrossidi di nichel, manganese e cobalto (NMC), con particolare attenzione al meccanismo di crescita e alle reazioni con esso coinvolte. L'ipotesi maggiormente diffusa in letteratura è che i cationi metallici in soluzione reagiscano innanzitutto con l'ammoniaca, per poi essere lentamente rilasciati da quest'ultima e formare particelle di idrossido, secondo il generico schema di reazione:

$$\mathrm{M}^{2+} + n\,\mathrm{NH_3} -> [\mathrm{M(NH_3)}_n]^{2+}$$
$$[\mathrm{M(NH_3)}_n]^{2+} + 2\,\mathrm{OH^-} \longrightarrow \mathrm{M(OH)_2} + n\,\mathrm{NH_3}$$

Un'alternativa proposta da [33] sostiene invece che la crescita avvenga attraverso un meccanismo di dissoluzione-ricristallizzazione, stabilendo un equilibrio tra le particelle di idrossidi NMC presenti nella soluzione e l'ammoniaca.
L'equilibrio chimico agisce in modo tale da mantenere una certa concentrazione di cationi metallici nella soluzione e una certa concentrazione di questi legati all'ammoniaca con la quale formano dei complessi. L'aggiunta di ammoniaca nel sistema è una pratica molto comune a livello industriale, quest'ultima agisce da agente chelante. Interagendo con i metalli, consente di controllare meglio il processo di precipitazione, in sua assenza infatti i metalli potrebbero precipitare troppo velocemente, formando particelle troppo grandi o con caratteristiche morfologiche indesiderate. Questo step intermedio di reazione consente di evitare ciò, anche se poi la precipitazione avviene comunque coinvolgendo soltanto i metalli e lo ione ossidrile, per formare particelle di NMC. In [7] vengono citati degli esempi da letteratura che mostrano che aumentando la concentrazione di ammoniaca nel sistema si ottengono una distribuzione di particelle meno polidispersa e un prodotto finale con una migliore densità.
La modellazione dell'equilibrio chimico è importante per poter risalire alle concentrazioni delle diverse specie chimiche e ai coefficienti di attività, per poter a sua volta conoscere il valore di sovrasaturazione, che ne è funzione:

$$S = \sqrt[3]{\frac{(a_{N_i^{2+}})^{0.8}(a_{M_n^{2+}})^{0.1}(a_{C_o^{2+}})^{0.1}(a_{OH^-})^2}{\left(k_{sp}^{N_i(OH)_2}\right)^{0.8}\left(k_{sp}^{M_n(OH)_2}\right)^{0.1}\left(k_{sp}^{C_o(OH)_2}\right)^{0.1}}} \tag{2.78}$$

La relazione sovrastante è tratta da [34].
I valori dei coefficienti di attività vengono calcolati risolvendo un sistema di equazioni non lineari, mentre i dati relativi alle costanti di reazione e al prodotto di solubilità sono tratti dal succitato lavoro di Van Bommel [33]. Si riporta una tabella riassuntiva delle reazioni considerate nel processo (Tab. 2.2).

Tabella 2.2: Reazioni considerate all'equilibrio. M indica un metallo tra Ni, Mn, Co. Tabella tratta da [34].

Reazioni	**log(K)**		
	Ni	**Mn**	**Co**
$M^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons [M(NH_3)]^{2+}$	2.81	1.00	2.1
$M^{2+} + 2\,NH_3 \rightleftharpoons [M(NH_3)_2]^{2+}$	5.08	1.54	3.67
$M^{2+} + 3\,NH_3 \rightleftharpoons [M(NH_3)_3]^{2+}$	6.85	1.70	4.78
$M^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftharpoons [M(NH_3)_4]^{2+}$	8.12	1.3	5.53
$M^{2+} + 5\,NH_3 \rightleftharpoons [M(NH_3)_5]^{2+}$	8.93	-	5.75
$M^{2+} + 6\,NH_3 \rightleftharpoons [M(NH_3)_6]^{2+}$	9.08	-	5.14
$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4{}^+ + OH^-$	($\log(K_b)$ = -4.8)		
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	($\log(K_w)$ = -14)		

Per la modellazione dell'equilibrio chimico, si risolvono i bilanci di materia per i metalli e l'ammoniaca e si scrive una relazione di elettro-neutralità che dev'essere

rispettata [34]:

$$C^{total}_{Ni^{2+}} = [Ni^{2+}] + \sum_{j=1}^{6} \left[[Ni(NH_3)_j]^{2+} \right] \tag{2.79}$$

$$C^{total}_{Mn^{2+}} = [Mn^{2+}] + \sum_{j=1}^{4} \left[[Mn(NH_3)_j]^{2+} \right] \tag{2.80}$$

$$C^{total}_{Co^{2+}} = [Co^{2+}] + \sum_{j=1}^{6} \left[[Co(NH_3)_j]^{2+} \right] \tag{2.81}$$

$$\begin{aligned} C^{total}_{NH_3} = {} & [NH_3] + [NH_4^+] \\ & + \sum_{j=1}^{6} j \left[[Ni(NH_3)_j]^{2+} \right] \\ & + \sum_{j=1}^{4} j \left[[Mn(NH_3)_j]^{2+} \right] \\ & + \sum_{j=1}^{6} j \left[[Co(NH_3)_j]^{2+} \right] \end{aligned} \tag{2.82}$$

$$\begin{aligned} [OH^-] + 2C^{total}_{SO_4^{2-}} = {} & 2C^{total}_{Ni^{2+}} + 2C^{total}_{Mn^{2+}} \\ & + 2C^{total}_{Co^{2+}} + [NH_4^+] + [H^+] + C^{total}_{Na^+} \end{aligned} \tag{2.83}$$

dove i termini come $[Ni^{2+}]$ sono le concentrazioni di equilibrio e i termini analoghi a $C^{total}_{Ni^{2+}}$ rappresentano la soluzione delle equazioni di trasporto dei campi di concentrazione. In tali equazioni vengono opportunamente sostituiti alcuni termini sfruttando gli equilibri di reazione riportati in (Tab. 2.2), si ottiene così un sistema di cinque equazioni non lineari, si riporta la prima come esempio, ottenuta dalla rielaborazione dell'equazione 2.79 [34]:

$$f_1 = C^{total}_{Ni^{2+}} - 10^{-pNi^{2+}} - \sum_{j=1}^{6} K_j^{Ni^{2+}} 10^{-pNi^{2+}} \left(10^{-pNH_3}\right)^j = 0 \tag{2.84}$$

$$pNi^{2+} = -log_{10}[Ni^{2+}] \tag{2.85}$$

Il sistema può a questo punto essere risolto con opportuni metodi, ad esempio con il metodo di Newton-Raphson, determinando così i valori delle concentrazioni all'equilibrio e conseguentemente i coefficienti di attività attraverso la relazione:

$$a_{M^{2+}}(a_{OH^-})^2 = [M^{2+}][OH^-]^2\gamma_{\pm}^3 \tag{2.86}$$

dove $\gamma_{\pm}$ è il coefficiente di attività molale medio tra il catione metallico e lo ione ossidrile, valutato con il metodo di Bromley [35]. Da questi ultimi si può risalire ad S mediante la relazione 2.78.

2.4 Modello a compartimenti

Il modello a compartimenti è stato utilizzato nelle simulazioni presentate in questo lavoro per la risoluzione bilancio di popolazione, in sinergia con i già citati QMOM e algoritmo di Wheeler.
Generalmente, l'approccio computazionale per lo studio di un fenomeno è innanzitutto quello di discretizzare il dominio di interesse in una griglia di calcolo composta da un certo numero di celle, che può essere a sua volta oggetto di uno studio di ottimizzazione. Successivamente, le equazioni di governo vengono risolte cella per cella mediante opportuni schemi di discretizzazione, in questo modo il problema di risoluzione di equazioni alle derivate parziali (PDE, da Partial Differential Equation) viene semplificato, ad esempio il termine convettivo può essere espresso in un certo modo per ogni singola cella e il tutto si riduce ad una somma, e analogamente per gli altri termini.
L'aspetto svantaggioso di questo approccio è che, per problemi molto complessi come quello in questione, il tempo computazionale può essere molto lungo, poiché per ogni cella devono essere risolte:

- le equazioni per risolvere la fluidodinamica del sistema (CFD), dunque: il campo di moto, ad esempio mediante l'accoppiamento pressione-velocità, la turbolenza, dunque variabili come k ed ε;
- le equazioni di trasporto delle concentrazioni delle diverse specie all'interno del sistema, per poter risolvere l'equilibrio chimico;
- le equazioni per il trasporto delle probabilità dei diversi ambienti per studiare la micromiscelazione (si approfondirà tale problema in seguito);
- le equazioni di trasporto dei momenti per la risoluzione del bilancio di popolazione.

Per tale ragione, le simulazioni in questione, indicate come full CFD-PBE, possono richiedere anche mesi di tempo di calcolo.
Il modello a compartimenti, invece, si basa sulla suddivisione del reattore in più compartimenti, i quali sono semplicemente un insieme di celle che vengono raggruppate e per le quali si considera il valore medio delle diverse grandezze. Non si risolvono dunque le equazioni cella per cella, bensì compartimento per compartimento, tenendo conto dello scambio di proprietà tra questi ultimi.
Il vantaggio di tale approccio è la possibilità di ottenere dei risultati sufficientemente rappresentativi del sistema e paragonabili a quelli ottenuti dalla CFD-PBE a fronte di una notevole riduzione del tempo di calcolo.
I punti critici, invece, i quali sono anche stati oggetto di studio in questa tesi, sono ad esempio:

- il numero di compartimenti: quest'ultimo dev'essere investigato. Si è osservato che incrementare il numero di compartimenti comporta ovviamente un aumento del tempo di calcolo, inoltre, a ciò non segue automaticamente una maggiore accuratezza dei risultati, ma si deve individuare il numero ottimale per il sistema considerato;

- il metodo di compartimentalizzazione: non è importante solo in quanti compartimenti venga diviso il reattore, ma anche in che modo. In questo lavoro sono state prese in considerazione alcune variabili rilevanti per raggruppare le celle con valori simili, e in seguito si spiegherà più nel dettaglio come è avvenuta la divisione;

- il modello non tiene conto della diffusione, poiché tale fenomeno va considerato a livello delle singole celle. Bisogna dunque confrontare i risultati con la CFD-PBE per verificare che essi siano sufficientemente vicini e che non vi sia la perdita di informazioni importanti.

Si noti che quelli sopra non rappresentano degli svantaggi, ma semplicemente dei parametri che vanno studiati e ottimizzati per sfruttare al meglio il modello a compartimenti, e ciò è un problema comune a qualsiasi modello; inoltre questo modello non è ancora pienamente affermato, pertanto, bisogna inizialmente testarlo per mostrare la sua validità.

2.4.1 Metodo di compartimentalizzazione

La suddivisione del reattore in compartimenti è basata sul valore di variabili quali ε e sui campi di probabilità p_i dei diversi ambienti utilizzati per descrivere la micromiscelazione.
Si risolvono innanzitutto la fluidodinamica del sistema (CFD), per determinare i campi di U, P, k, ε e la micromiscelazione, per ottenere i campi delle probabilità p_i. Questi sono risolti, dunque, precedentemente e in modo disaccoppiato dalla PBE, e possono a loro volta essere risolti contemporaneamente o in successione, risolvendo la micromiscelazione a partire dalla fluidodinamica.
Determinare la fluidodinamica e la miscelazione nel sistema è generalmente un problema meno complesso rispetto alla risoluzione del bilancio di popolazione, pertanto si adotta l'approccio tradizionale di risoluzione delle equazioni cella per cella. Per il sistema in esame, infatti, il quale è molto semplice, in poche ore si riescono ad ottenere dei risultati che lo rappresentano fedelmente.
Successivamente, i risultati ottenuti vengono impiegati per dividere il reattore mediante un algoritmo di clustering agglomerativo, i cui parametri di input sono:

- il numero di compartimenti in cui si intende dividere il reattore;

- il criterio di legame usato per la compartimentalizzazione: nel caso in questione è il metodo di Ward. Quest'ultimo determina come le diverse celle vengano raggruppate ad ogni iterazione, e si basa sull'individuazione della compartimentalizzazione che minimizzi la varianza della variabile su cui questa è basata;
- una matrice di connettività tra le celle: è costruita in modo tale che i termini della matrice siano 0 ovunque eccetto che per indici i e j corrispondenti a celle adiacenti, dove i termini sono pari ad 1. Ciò serve a creare compartimenti composti da celle adiacenti.

Per quanto riguarda invece il funzionamento dell'algoritmo, quest'ultimo consta di tre passaggi:

1. Il reattore viene diviso inizialmente in cinque compartimenti, indipendentemente da quale sia il numero finale richiesto, questi sono: i due ingressi relativi ai metalli e all'idrossido di sodio, le due zone rispettivamente vicine ai due ingressi, che vengono definite "plume" e il resto del reattore. Questa prima suddivisione si basa sul valore delle probabilità dei due ambienti dei metalli (p_1) e di NaOH (p_3), infatti, si considera un range pari a [10^{-4}, 0.9999] e tutte le celle con un valore maggiore dell'estremo superiore corrispondono ai due ingressi, dunque vengono considerati come due compartimenti. Non ha senso dividerli ulteriormente e non possono essere raggruppati insieme poiché non sono contigui. Le celle il cui valore delle probabilità ricade nel range sono quelle in prossimità dei due ingressi, e vengono a loro volta raggruppate per formare due compartimenti, anch'essi distinti poiché le celle non sono contigue essendo i due ingressi separati. Infine, le celle che hanno valore di probabilità minore dell'estremo inferiore rappresentano il resto del reattore e vengono considerate inizialmente con un unico compartimento;
2. Il compartimento che rappresentava tutto il resto del reattore nel punto precedente viene ulteriormente suddiviso in base al valore di ε, in modo tale da raggruppare le celle con valori vicini per minimizzare la varianza e tenendo conto della connettività tra le stesse;
3. Le due zone in prossimità dei due ingressi vengono a questo punto ulteriormente divise in compartimenti, basandosi sul valore sia di ε sia delle probabilità. Chiaramente la divisione è fatta in modo da rispettare complessivamente il numero finale di compartimenti richiesto.

2.4.2 Equazioni risolte dal modello a compartimenti

Il modello a compartimenti risolve il bilancio di popolazione a partire dai dati relativi alla fluidodinamica e alla micromiscelazione del sistema applicando il QMOM con

l'algoritmo di Wheeler adattivo, definiti nel paragrafo 2.2. In tali condizioni si devono risolvere $2N_q$ equazioni di trasporto dei momenti della distribuzione di particelle. La micromiscelazione viene descritta mediante un modello ad ambienti secondo il quale i tre reagenti in ingresso corrispondono a tre ambienti distinti e il quarto ambiente è quello di precipitazione e/o reazione, in cui sono presenti tutti i reagenti. Ciascun ambiente è descritto da una probabilità (frazione volumica), e poiché si assume che la precipitazione avvenga solo nel quarto ambiente, le equazioni di trasporto dei momenti vengono riferite direttamente ai momenti pesati rispetto alla frazione volumica di tale ambiente p_4:

$$< m_k^{(4)} > = p_4 m_k^{(4)} \tag{2.87}$$

$$\frac{\partial < m_k^{(4)} >}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \frac{\partial < m_k^{(4)} >}{\partial \mathbf{x}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \cdot \left(\Gamma_{tot} \frac{\partial < m_k^{(4)} >}{\partial \mathbf{x}} \right) + p_4 h_k^{(4)} \tag{2.88}$$

$$k = 0, 1, \ldots, 2N_q - 1 \tag{2.89}$$

$$h_k^{(4)} = JL_c^k + kGm_{k-1}^{(4)} + \bar{B}_k^a - \bar{D}_k^a + \bar{B}_k^b - \bar{D}_k^b \tag{2.90}$$

dove il termine $h_k^{(4)}$ è dato dalla somma di tutti i contributi di generazione, positivi e negativi, cioè da tutti i fenomeni che contribuiscono alla nascita, morte o crescita di particelle, modificando la loro distribuzione, ovvero: la nucleazione, la crescita, l'aggregazione e la rottura.
Per quanto riguarda la nucleazione, secondo la teoria classica (CNT), la velocità di tale fenomeno è data dalla somma di due contributi, quello omogeneo e quello eterogeneo, inoltre, la variabile con effetto più significativo è la sovrasaturazione. Alla luce di tali considerazioni, già precedentemente commentate, si può esprimere la velocità di nucleazione complessiva come:

$$J_n = k_1 \exp\left(-\frac{B_1}{ln(S)^2}\right) + k_2 \exp\left(-\frac{B_2}{ln(S)^2}\right) \tag{2.91}$$

dove k_1, k_2, B_1 e B_2 sono coefficienti che dipendono dal singolo sistema.
Per la velocità di crescita, invece, si considera un'espressione lineare con la supersaturazione e indipendente dalla dimensione delle particelle:

$$G = k_G(S - 1) \tag{2.92}$$

dove k_G è un coefficiente da determinare per il sistema, così come quelli riferiti alla nucleazione.
Per quanto riguarda aggregazione e rottura, nell'equazione di trasporto dei momenti compaiono i termini generativi e distruttivi ad esse associati, i quali sono definiti

dalle equazioni:

$$(\bar{B_k^a} - \bar{D_k^a}) = \sum_{i=1}^{N_q}\sum_{j=1}^{N_q} w_i^{(4)} w_j^{(4)} \beta_{ij} P_{ij} \left[\frac{1}{2}(L_i^3 + L_j^3)^{\frac{k}{3}} - L_i^3\right] \tag{2.93}$$

$$(\bar{B_k^b} - \bar{D_k^b}) = \sum_{i=1}^{N_q} w_i^{(4)} a_i [b_i^{(k)} - L_i^k] \tag{2.94}$$

In linea con quanto riportato nel sottoparagrafo 2.1.4, w_i e L_i sono rispettivamente i pesi e le ascisse dell'approssimazione di quadratura, β_{ij} è il kernel di aggregazione tra le particelle di dimensione i e j e a_i è il kernel di rottura riferito alla particella di dimensione i.
Per l'aggregazione si considerano i meccanismi browniano e turbolento, dunque il kernel di aggregazione β_{ij} è dato dall'espressione:

$$\beta_{ij} = \beta_{ij}^{Br} + \beta_{ij}^{turb} = \frac{2k_B T}{3\mu}\frac{(L_i + L_j)^2}{L_i L_j} + C_T \pi \sqrt{\frac{8}{15}}(\frac{\varepsilon}{\nu})^{0.5}(L_i + L_j)^3 \tag{2.95}$$

dove C_T è un coefficiente correttivo del modello.
Nei termini riferiti all'aggregazione compare anche il termine P_{ij}, che rappresenta l'efficienza del fenomeno. Quest'ultima viene definita come il rapporto tra due tempi caratteristici:

$$P_{ij} = \exp\left(-\frac{t_c}{t_i}\right) \tag{2.96}$$

$$t_c = \frac{D_b}{f(\delta)G} \tag{2.97}$$

$$D_b = \frac{\sqrt{\rho}(\varepsilon\nu)^{\frac{1}{4}}}{\sqrt{A_p}} \frac{L_i L_j}{\sqrt{L_i^2 + L_j^2 - L_i L_J}} \tag{2.98}$$

$$f_\delta = \frac{4(1 + \delta - \sqrt{\delta^2 - 1})}{\frac{1}{3} + \delta - \sqrt{\delta^2 - 1} - (\delta - \sqrt{\delta^2 - 1})^2 \left(2\delta + \frac{\sqrt{\delta^2 - 1}}{3}\right)} \tag{2.99}$$

$$t_i = \sqrt{\frac{\nu}{\varepsilon}} \tag{2.100}$$

dove t_c è il tempo necessario per creare un ponte stabile tra le due particelle (che, altrimenti, dopo l'urto si separerebbero nuovamente). Esso è funzione del della dimensione di tale ponte D_b, a sua volta funzione di variabili già definite, della densità del fluido ρ, di un parametro del modello A_p e di una funzione f_δ dipendente dal rapporto δ tra le dimensioni delle due particelle. Il tempo t_i invece è quello di interazione tra le due particelle in collisione. È interessante notare come aumentando la turbolenza nel sistema, ad esempio incrementando ε, aumenti la

probabilità di collisione tra due particelle secondo l'equazione del kernel turbolento 2.34, ma allo stesso tempo diminuisca il tempo di interazione tra le stesse secondo l'equazione 2.100, di conseguenza l'efficienza di aggregazione P_{ij} diminuisce.
Come meccanismo di rottura si considera la frammentazione simmetrica e il kernel di rottura a_i della particella di dimensione i è dato dalla formula:

$$a_i = C_{br} \frac{\left(\frac{L_i}{\eta}\right)^{\gamma_{br}}}{\tau_\eta} \tag{2.101}$$

$$\eta = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon}\right)^{0.25} \tag{2.102}$$

$$\tau_\eta = \left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{0.5} \tag{2.103}$$

dove C_{br} e γ_{br} sono parametri del modello, mentre η e τ_η rappresentano rispettivamente la dimensione e il tempo caratteristici della microscala di Kolmogorov.

Le equazioni di trasporto dei momenti devono essere accoppiate alla risoluzione delle equazioni di trasporto delle concentrazioni delle diverse specie. Queste ultime vengono pesate rispetto alla frazione volumica dell'ambiente di precipitazione, analogamente a quanto viene fatto per i momenti:

$$s_\alpha^{(4)} = p_4 c_{T,\alpha}^{(4)} \tag{2.104}$$

$$\frac{\partial s_\alpha^{(4)}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \frac{\partial s_\alpha^{(4)}}{\partial \mathbf{x}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}} \cdot \left(D_{eff} \frac{\partial s_\alpha^{(4)}}{\partial \mathbf{x}} \right) + \sum_{i=1}^{3} r_i c_{T,\alpha}^{(i)} - p_4 Q_\alpha^{(4)} \tag{2.105}$$

dove $c_{T,\alpha}^{(i)}$ indica la concentrazione totale della specie α nell'ambiente i, D_{eff} è la diffusività di materia effettiva, data dalla somma dei contributi molecolare e turbolento. Il termine generativo è dato dalla somma di due contributi: $\sum_{i=1}^{3} r_i c_{T,\alpha}^{i}$ rappresenta il flusso della specie α dall'ambiente i verso quello di reazione a causa della micromiscelazione, mentre $Q_\alpha^{(4)}$ tiene conto del consumo di reagente α nell'ambiente di reazione:

$$Q_\alpha^{(4)} = k_v \frac{\rho_P}{M_{M,P}} h_3^{(4)} \tag{2.106}$$

dove ρ_P e $M_{M,P}$ sono rispettivamente la densità e la massa molare delle particelle, mentre k_v è il fattore di forma. Le equazioni 2.88 e 2.105 vengono risolte dall'approccio tradizionale CFD-PBE. Nel modello a compartimenti, invece, esse vengono discretizzate come segue:

$$\frac{dm_{k,i}}{dt} = \sum_j F_{j,i} m_{k,j} - \sum_j F_{i,j} m_{k,i} + h_{k,i} \tag{2.107}$$

$$\frac{dC_{\alpha,i}}{dt} = \sum_j F_{j,i} C_{\alpha,j} - \sum_j F_{i,j} C_{\alpha,i} - Q_{\alpha,i} \tag{2.108}$$

dove $F_{j,i}$ è il flusso che entra dal compartimento j al compartimento i, mediato sul volume del compartimento i stesso, e analogamente per $F_{i,j}$. La variabile $m_{k,j}$ è il momento di ordine k nel compartimento i (analogamente per quello j) e $h_{k,i}$ è il termine sorgente definito analogamente a quanto indicato precedentemente. $C_{\alpha,i}$ è la concentrazione della specie α nel compartimenti i (analogamente per quello j) e $Q_{\alpha,i}$ è il termine generativo per la concentrazione della specie α nel compartimento i. Si noti che nell'equazione 2.108 si considera soltanto quest'ultimo come termine sorgente e non compare invece il termine $\sum_{i=1}^{3} r_i c_{T,\alpha}^{i}$, poiché il modello a compartimenti non risolve il trasporto diffusivo, come si è accennato precedentemente.
Per concludere, dunque, si ribadisce che il modello a compartimenti è un ottimo strumento per ottenere una prima idea dei risultati in un tempo notevolmente inferiore rispetto alla CFD-PBE. Sebbene non possa sostituire quest'ultima, può essere impiegato ad esempio per investigare moltissimi scenari e poi proseguire con delle simulazioni CFD-PBE solo per quelli più significativi per il sistema in esame, cosa che invece sarebbe poco praticabile direttamente con l'approccio tradizionale a causa delle lunghe tempistiche.

3. CFD e micromiscelazione

Nei processi di precipitazione vi sono diversi aspetti che devono essere tenuti in considerazione: fluidodinamica, miscelazione, equilibrio chimico (qualora siano presenti reazioni) e precipitazione stessa, descritta in termini di PBM.
Di seguito si approfondiscono i primi due aspetti e si riportano i risultati ottenuti dalle simulazioni di questi fenomeni, i quali rappresentano la base di partenza per la risoluzione del PBM con il modello a compartimenti. Occorre specificare che la CFD viene risolta precedentemente e in modo disaccoppiato dalla PBE poiché si considera l'ipotesi di particelle passive, cioè sufficientemente piccole da essere trascinate dal fluido e avere un'inerzia propria trascurabile.
La risoluzione del processo avviene nel seguente modo: si risolvono dapprima la CFD e la micromiscelazione, successivamente si inizia a simulare il processo di co-precipitazione risolvendo l'equilibrio chimico per ricavare la sovrasaturazione e valutare l'evoluzione della PSD. Per far ciò, si risolve il bilancio di popolazione 2.37 tramite il QMOM con l'algoritmo di Wheeler adattivo, valutando le velocità di nucleazione, crescita, aggregazione e rottura e risolvendo le equazioni di trasporto dei momenti per risalire a proprietà rilevanti per caratterizzare la distribuzione, come la concentrazione totale o la dimensione media. I vari passaggi vengono ripetuti iterativamente sino a raggiungere un numero massimo di iterate o una volta soddisfatta una soglia di tolleranza di errore.

3.1 Geometria del sistema

Il sistema in esame è un reattore miscelato in modalità continua, comunemente indicato come CSTR (dall'acronimo Continuous Stirred Tank Reactor). Nella parte superiore del reattore sono presenti tre ingressi, per alimentare separatamente diverse portate, e un'uscita, per garantire la stazionarietà del sistema. Le portate in ingresso sono:

- 1.53 $\frac{L}{h}$ di solfati metallici di nichel, manganese e cobalto;
- 1.22 $\frac{L}{h}$ di idrossido di sodio;

- 0.36 $\frac{L}{h}$ di ammoniaca.

Si riporta la rappresentazione del reattore mettendo in evidenza tali ingressi:

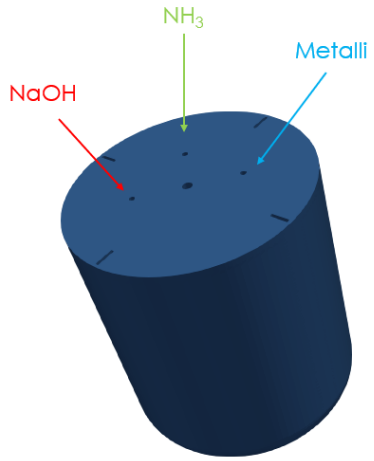


Figura 3.1: Geometria del sistema: reattore e relativi ingressi. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con il software OpenFOAM8.

Sono inoltre presenti quattro deflettori in posizioni diametralmente opposte tra loro (Fig. 3.2). Questi ultimi garantiscono una miscelazione più uniforme, evitando la presenza di zone stagnanti e favorendo un trasporto più efficiente delle proprietà.

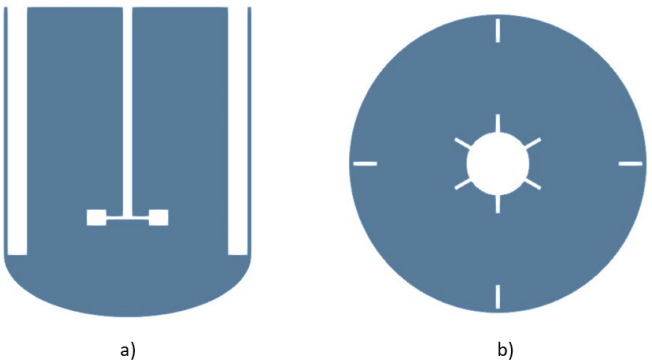


Figura 3.2: Geometria del sistema: deflettori e girante. a) sezione longitudinale; b) sezione radiale. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con il software OpenFOAM8.

Il reattore ha un volume di circa 3 litri e un diametro di circa 15 cm.
La griglia di calcolo utilizzata per discretizzare il volume di controllo è composta da circa un milione di celle e risulta piuttosto regolare. Quest'ultima è rimasta

invariata per tutte le simulazioni condotte durante tutto il loro tempo di calcolo. La sezione radiale viene discretizzata mediante una griglia di tipo O, scelta molto frequente nel campo delle simulazioni CFD.

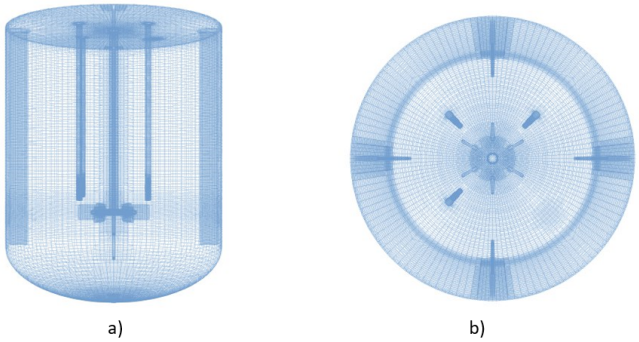


Figura 3.3: Griglia di calcolo: a) rappresentazione frontale; b) sezione radiale. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con il software OpenFOAM8.

Come spiegato precedentemente, il reattore non fa riferimento ad una realtà specifica, tuttavia tale configurazione è rappresentativa di molti sistemi industriali, i quali operano generalmente in condizioni simili.

3.2 Simulazioni della fluidodinamica del sistema (CFD)

Nelle simulazioni CFD si risolve la fluidodinamica del sistema, ciò permette di descrivere il campo di moto e la turbolenza, che influiscono sia sul grado di miscelazione all'interno del sistema sia sulla distribuzione finale delle particelle: variando la velocità dell'agitatore, infatti, si possono modificare i gradienti di velocità così come il trasporto delle particelle nel sistema, e conseguentemente le dinamiche di aggregazione e rottura delle particelle soggette a determinati stress e/o collisioni. Ciò ha effetto anche sul trasporto dei reagenti all'interno del sistema, in termini sia convettivi sia diffusivi, dunque sulla miscelazione e sulla sovrasaturazione, che a loro volta determinano lo sviluppo dei fenomeni di nucleazione, crescita, aggregazione e rottura.
In particolare, vengono risolte le equazioni per il campo di moto u, per la pressione P e per le grandezze relative alla turbolenza, k ed ε.

3.2.1 Approccio RANS (Reynolds-Averaged Navier-Stokes) per le equazioni di trasporto

Un flusso laminare è caratterizzato da un moto dei filetti di fluido estremamente ordinato. Sistemi del genere raggiungono molto rapidamente la stazionarietà dopo un breve transitorio, che è praticamente trascurabile.
In condizioni di turbolenza, invece, il moto del fluido risulta caotico e allo stesso tempo imprevedibile: ripetendo più volte uno stesso esperimento, non si otterrà mai lo stesso identico risultato, cioè un filetto di fluido non si muoverà mai nello stesso identico modo.
Ciò perché un flusso turbolento risulta estremamente sensibile alle condizioni iniziali e al contorno, che non si possono conoscere con esattezza.
Il numero di Reynolds quantifica queste riflessioni, esprimendo il rapporto tra l'importanza dei fenomeni convettivi rispetto a quelli diffusivi (detti anche viscosi):

$$Re = \frac{\rho U D_{sez}}{\mu} \tag{3.1}$$

dove D_{sez} è il diametro della sezione in cui scorre il fluido, che può essere quello effettivo per sezioni circolari, oppure il diametro idraulico.
L'equazione 3.1 è la formulazione generica del numero di Reynolds, che può essere rielaborata per rappresentare diversi sistemi, ma l'idea alla base è la medesima: a basse velocità, prevalgono i fenomeni diffusivi, i quali tendono a smorzare ogni tipo di disturbo, al contrario, a velocità elevate prevalgono i termini di convezione, che amplificano i disturbi. Il termine disturbo fa riferimento a tutte le perturbazioni che possono creare dei gradienti di velocità, ad esempio asperità a livello microscopico delle pareti dei condotti, vibrazioni, variazioni di densità locali, instabilità di strumenti come pompe, e tanti altri.
Descrivere la fluidodinamica di sistemi turbolenti è un problema complesso e l'approccio RANS è uno dei più comuni. Quest'ultimo è basato sulla decomposizione di Reynolds: ciascuna proprietà del fluido viene espressa come la somma di due contributi, uno riferito al valor medio nel tempo e un termine relativo alle fluttuazioni, cioè alle deviazioni da tale valore a causa dei succitati disturbi, ad esempio per la velocità u si trova:

$$u = \bar{u} + u' \tag{3.2}$$

$$\bar{u} = \frac{1}{T}\int_0^T u dt \tag{3.3}$$

$$\bar{u'} = \frac{1}{T}\int_0^T u' dt = 0 \tag{3.4}$$

dove $\bar{u}$ indica la velocità media riferita al periodo di tempo T, che deve essere sufficientemente lungo cosicché la media delle fluttuazioni u' sia nulla, in quanto

esse sono randomiche: talvolta positive, talvolta negative.
Dall'acronimo RANS si evince che questo approccio coinvolge non soltanto la media di Reynolds, ma anche le equazioni di Navier-Stokes. Queste ultime descrivono la fluidodinamica di un fluido incomprimibile e newtoniano e vengono rielaborate applicando la decomposizione e la media di Reynolds, semplificando diversi termini grazie alle proprietà delle componenti medie e fluttuanti.
Per approfondire la derivazione si rimanda a [36, 37]. Si riportano di seguito l'equazione di continuità 3.5 e il bilancio di quantità di moto 3.6 ottenuti, in notazione indiciale:

$$\frac{\partial \bar{u_i}}{\partial t} = 0 \tag{3.5}$$

$$\frac{\partial \bar{u_i}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j}(\bar{u_i}\bar{u_j}) = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial \bar{P}}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_j}(\overline{u_j' u_i'}) + \nu_{tot}\frac{\partial^2 \bar{u_i}}{\partial x_j \partial x_j} + g_i \tag{3.6}$$

$$\nu_{tot} = \nu + \nu_T \tag{3.7}$$

La viscosità del fluido (analogamente alla diffusività di materia e alla conducibilità termica, per il trasporto rispettivamente di materia e di calore) è data dalla somma di due contributi: uno è ν, la proprietà intrinseca che il fluido ha in condizioni laminari, che non dipende dal gradiente di velocità, l'altro è un termine dovuto alla turbolenza ν_T.
Si compie un'analogia con la teoria cinetica dei gas: la turbolenza è descritta mediante il moto caotico di vortici, il cui comportamento viene paragonato alle molecole che compongono il gas. I vortici più grandi vengono generati, ad esempio, in prossimità dell'agitatore dove la turbolenza è molto sviluppata e trasferiscono via via energia cinetica ai vortici più piccoli, che a loro volta dissipano l'energia cinetica turbolenta in energia interna. La scala di dimensione dei vortici più piccoli viene detta microscala di Kolmogorov, tale teoria è approfondita in [38].
Il termine $\overline{u_j' u_i'}$ moltiplicato per la densità è il tensore degli stress turbolenti di Reynolds, che tiene conto del trasporto di quantità di moto da parte dei vortici turbolenti, mediante le fluttuazioni di velocità. Quest'ultimo è anche legato all'energia cinetica turbolenta k mediante la sua traccia τ_{ii}^{turb}:

$$\tau^{turb} = \rho\overline{u_i u_j} \tag{3.8}$$

$$k = \frac{1}{2}\frac{\tau_{ii}^{turb}}{\rho} \tag{3.9}$$

In generale, nelle simulazioni l'equazione di continuità 3.5 viene usata per verificare la conservazione della massa tra le iterazioni, mentre il bilancio di quantità di moto, che corrisponde a tre equazioni essendo la velocità u una grandezza vettoriale, viene impiegato per calcolare le tre componenti, ad esempio u_x, u_y, u_z per un sistema in coordinate cartesiane.

Per chiudere il problema è necessario innanzitutto introdurre un'equazione per la pressione, pratica comune indicata come accoppiamento pressione-velocità, utilizzata anche nelle simulazioni svolte in questo lavoro. Un esempio molto diffuso è l'equazione di Poisson:

$$\frac{\partial u_j}{\partial x_i}\frac{\partial u_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial^2 P}{\partial x_j \partial x_j} \tag{3.10}$$

L'ultimo passaggio per chiudere il problema consiste nel trovare il modo di esprimere ν_T, cioè la viscosità turbolenta del fluido, che non è nota a priori e dipende dalla turbolenza stessa. Vi sono diversi modelli proposti per la chiusura, classificati in base al numero di equazioni differenziali aggiuntive:

- modelli a zero equazioni: introducono soltanto equazioni algebriche e non differenziali. La viscosità turbolenta è calcolata sulla base di grandezze caratteristiche del sistema;
- modelli a un'equazione: si aggiunge una sola equazione differenziale, ad esempio una per k e poi equazioni algebriche per calcolare v_T, come:

  $$\nu_T = C_v u l \tag{3.11}$$

  dove u e l sono rispettivamente una velocità e una grandezza caratteristiche, mentre C_v è una costante;
- modelli a due equazioni: si aggiungono due equazioni di trasporto, ad esempio una per k e una per ε.

In [39] è disponibile una panoramica dei diversi modelli. Si riporta una tabella riassuntiva e comparativa di questi ultimi, Tab. 3.1.

Tabella 3.1: Riassunto dei principali vantaggi e svantaggi dei diversi modelli di tipo RANS per risolvere la turbolenza. Informazioni tratte da [39, 40].

Modello	**Vantaggi**	**Svantaggi**
Zero equazioni	Semplicità; Costo computazionale basso; Accurati per casi semplici	Applicabilità limitata
Un'equazione	Costo computazionale basso; Accuratezza maggiore	Applicabilità limitata
Due equazioni	Accuratezza elevata; Ampia applicabilità	Complessità; Costo computazionale più elevato

Generalmente i modelli a due equazioni sono i più completi e accurati, e più semplici rispetto ad altri approcci, dunque anche i più utilizzati. Nelle simulazioni condotte

si è utilizzato il modello k-ε standard.
I modelli basati sull'approccio di tipo RANS non sono gli unici che possono essere utilizzati per modellare la turbolenza. Si riportano sinteticamente in Tab. 3.2 alcuni vantaggi e svantaggi di questi ultimi e di altri modelli, come:

- DNS (Direct Numerical Simulation): non viene applicato alcun modello per la turbolenza. Si risolvono numericamente le equazioni di Navier-Stokes, discretizzandole sia nello spazio sia nel tempo, risolvendo tutte le scale della turbolenza, dalla più grandi sino a quella di Kolmogorov.
- LES (Large-Eddy Simulations): si applica un filtro spaziale alle equazioni di Navier-Stokes, discretizzate nello spazio e nel tempo, risolvendo solo le scale più grandi della turbolenza. Si utilizza poi un modello di tipo SGS (Subgrid-Scale Model) per modellare i vortici più piccoli, che non vengono risolti direttamente.

Tabella 3.2: Riassunto dei principali vantaggi e svantaggi dei diversi modelli per risolvere la turbolenza. Informazioni tratte da [39, 40].

Modello	**Vantaggi**	**Svantaggi**
DNS	Accuratezza molto elevata; Utile per ricerca e convalida; Risolve i vortici più piccoli	Costo computazionale elevato; Applicabilità limitata
LES	Accuratezza elevata; Applicabili a flussi complessi	Costo computazionale elevato; Sensibili al modello SGS
RANS	Costo computazionale basso; Applicabili a molti scenari	Sensibili al modello di chiusura; Inadeguati per flussi complessi o transitori

3.2.2 Modello k-epsilon standard

Il modello k-ε standard è tra i più utilizzati nelle simulazioni CFD. Quest'ultimo è innanzitutto un modello a due equazioni, poiché vengono introdotte un'equazione di trasporto per k, l'energia cinetica turbolenta, ed una per ε, la velocità di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta, ed è il più semplice tra i modelli di questa categoria. Si riportano le due equazioni in notazione indiciale:

$$\frac{\partial k}{\partial t} + u_j \frac{\partial k}{\partial x_j} = v_T \left[\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right] - \varepsilon + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[(\nu + \frac{\nu_T}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] \tag{3.12}$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + u_j \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} = C_{\varepsilon 1} v_T \frac{\varepsilon}{k} \left[\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right] - C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\nu + \frac{\nu_T}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] \tag{3.13}$$

dove σ_k, σ_ε, $C_{\varepsilon 1}$ e $C_{\varepsilon 2}$ sono delle costanti che vengono determinate sperimentalmente. L'equazione per k può essere ricavata in modo rigoroso, come mostrato in [41], mentre quella per ε viene generalmente dedotta in analogia con la prima. Come ogni altra equazione di trasporto, si ritrovano il termine di accumulo, il termine di trasporto convettivo associato al moto d'insieme del fluido, un termine di trasporto diffusivo, dove in questo caso la viscosità è data dalla somma del contributo laminare e turbolento. Vi sono poi i termini sorgente: per k si ha un contributo negativo dato da -ε, poiché quest'ultima per definizione è proprio la velocità di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta, fenomeno che si verifica con maggiore importanza a livello dei vortici più piccoli. Il contributo positivo $v_T \left[\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right) \frac{\partial u_i}{\partial x_j}\right]$invece fa riferimento alle scale più grandi della turbolenza, infatti è funzione di ν_T. Per ε si possono applicare le medesime considerazioni.
Si noti che sono presenti delle costanti correttive, poiché ad esempio la capacità di trasportare proprietà come k ed ε da parte del fluido è approssimata con v_T, che in realtà riguarda il trasporto di quantità di moto.
Una volta risolte le due equazioni, è possibile ricavare ν_T a partire dalle proprietà turbolente, ad esempio rielaborando l'equazione 3.11:

$$\nu_t = C_v u l = C_v k^{\frac{1}{2}} \frac{k^{\frac{3}{2}}}{\varepsilon} = C_v \frac{k^2}{\varepsilon} \tag{3.14}$$

Ricapitolando, per modellare la fluidodinamica di un sistema si devono risolvere le equazioni di bilancio di massa e di quantità di moto, che per un fluido newtoniano ed incomprimibile sono l'equazione di continuità e le equazioni di Navier-Stokes. Per chiudere tale problema si introduce un'equazione per la pressione, secondo l'approccio di accoppiamento pressione-velocità, e l'equazione di continuità è usata come verifica della conservazione della massa. Tutto ciò è universalmente vero indipendentemente dal regime fluidodinamico del sistema.
Nel caso di sistemi turbolenti, si applicano la decomposizione e la media di Reynolds alle equazioni menzionate, tale approccio prende il nome di RANS. Anche questo problema non è chiuso, poiché non si conosce la viscosità turbolenta del fluido, vi sono diverse possibilità proposte per la chiusura, e il modello k-ε standard è un'alternativa molto diffusa. Quest'ultimo introduce un'equazione di trasporto per ciascuna delle due variabili k ed ε, dalle cui soluzioni si può ricavare ν_T.
Per approfondire ulteriormente la trattazione di tale modello si può consultare [42]. L'articolo è molto dettagliato, vengono indicati dei valori delle costanti introdotte dal modello utili per diverse applicazioni, così come esempi di funzioni per modellare il comportamento del fluido vicino alla parete. Si affronta, inoltre, l'estensione del modello a casi di basso numero di Reynolds o di anisotropie, e vengono illustrate diverse applicazioni per le quali il modello risulta efficiente.

3.2.3 Risultati delle simulazioni CFD

Sono state effettuate delle simulazioni della fluidodinamica del sistema con l'approccio RANS utilizzando come modello per la turbolenza il k-ε standard, entrambi precedentemente descritti.
Il software utilizzato per le simulazioni in questione è OpenFOAM.
Sono stati simulati 100 secondi, tale tempo è stato sufficiente affinché la simulazione arrivasse a convergenza descrivendo correttamente i profili stazionari delle varie proprietà e i residui si stabilizzassero.
Si ritiene rilevante riportare i risultati in termini di profili di velocità e delle grandezze turbolente del sistema mediante dei contour plot, cioè delle mappe che visualizzano diversi colori all'interno del reattore in funzione del valore assunto dalla variabile considerata.
Le simulazioni sono state effettuate con una velocità della girante pari a 200 RPM.
Si riportano e discutono innanzitutto i profili di velocità ottenuti dalle simulazioni.

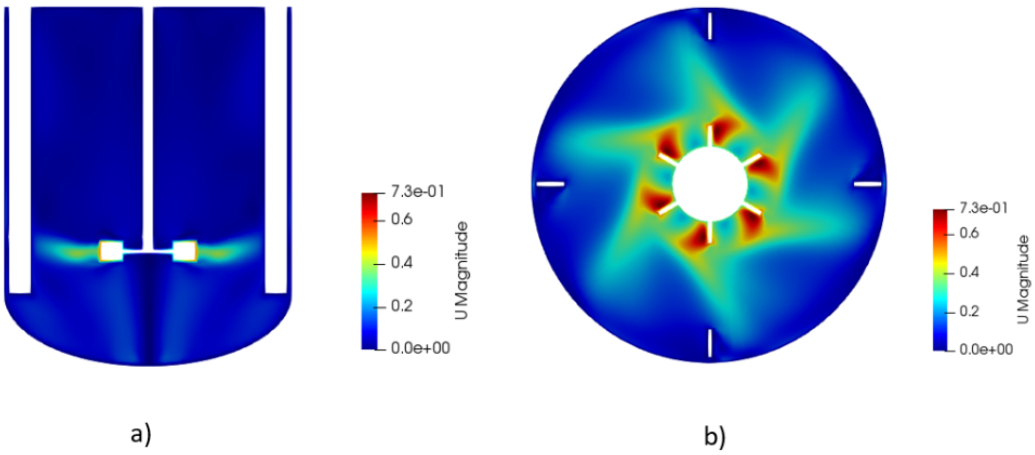


Figura 3.4: Contour plot della velocità u all'interno del reattore: a) Sezione longitudinale. b) Sezione radiale. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con OpenFOAM8.

Per visualizzare il profilo di velocità si riportano le sezioni longitudinale (Fig. 3.4a) e radiale, in corrispondenza dell'altezza della girante, (Fig. 3.4b) del reattore. Si può apprezzare che la turbolenza è maggiormente sviluppata in prossimità della girante. Ciò ha senso fisico ed è in accordo con la teoria della turbolenza sviluppata da Reynolds, secondo la quale i vortici più grandi si generano in corrispondenza della girante stessa.
Per quanto concerne k ed ε, si riportano soltanto i profili relativi a quest'ultima, in

quanto le considerazioni sono le medesime e sono anche affini a quelle esposte per la velocità. I contour plot di k sono comunque disponibili in appendice A.

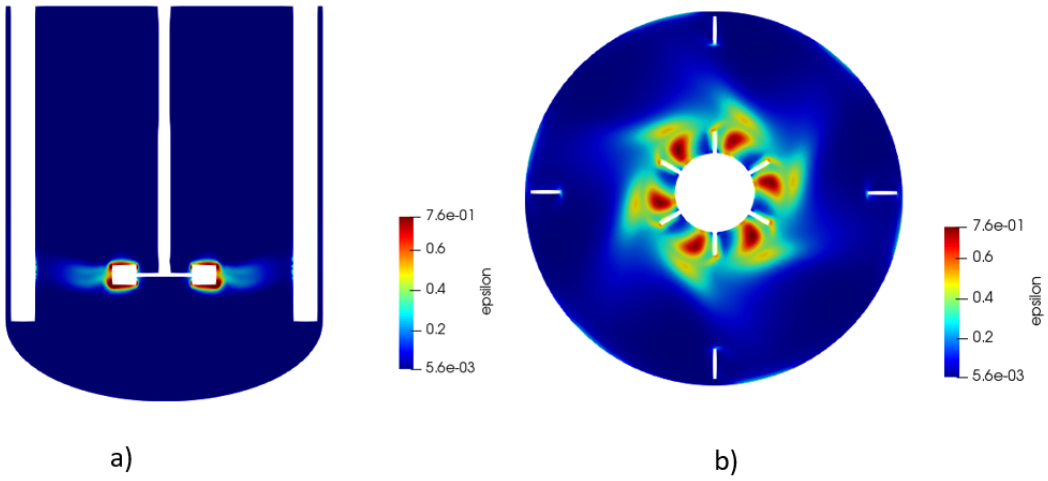


Figura 3.5: Contour plot della velocità di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta ε all'interno del reattore per le simulazioni con velocità della girante a 200 RPM: a) Sezione longitudinale. b) Sezione radiale. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con OpenFOAM8.

Come si evince dalla Fig. 3.5, il profilo di ε è affine a quello della velocità, e rivela che la turbolenza sia più significativa in corrispondenza della girante, dove si raggiungono le velocità maggiori.

3.2.4 CFD nel modello a compartimenti

I risultati delle simulazioni CFD descritte nel sottoparagrafo precedente sono utilizzati per suddividere il reattore in compartimenti, insieme ai risultati relativi alla micromiscelazione, di cui si parlerà in seguito. Ad ogni compartimento viene assegnato un valor medio di ε e delle probabilità, dunque è lecito chiedersi se ciò consenta di rappresentare correttamente la fluidodinamica del sistema per le simulazioni del modello a compartimenti. A tal scopo si possono valutare i contour plot di ε per i vari numeri di compartimenti in cui è stato diviso il reattore.
Si ricorda, inoltre, che per la convalida del modello a compartimenti sono state utilizzate delle simulazioni CFD-PBE come metro di paragone, dunque si possono paragonare i contour plot ottenuti da queste ultime con quelli delle simulazioni condotte con il modello.
Si è scelto di riportare tre casi rappresentativi del modello a compartimenti,

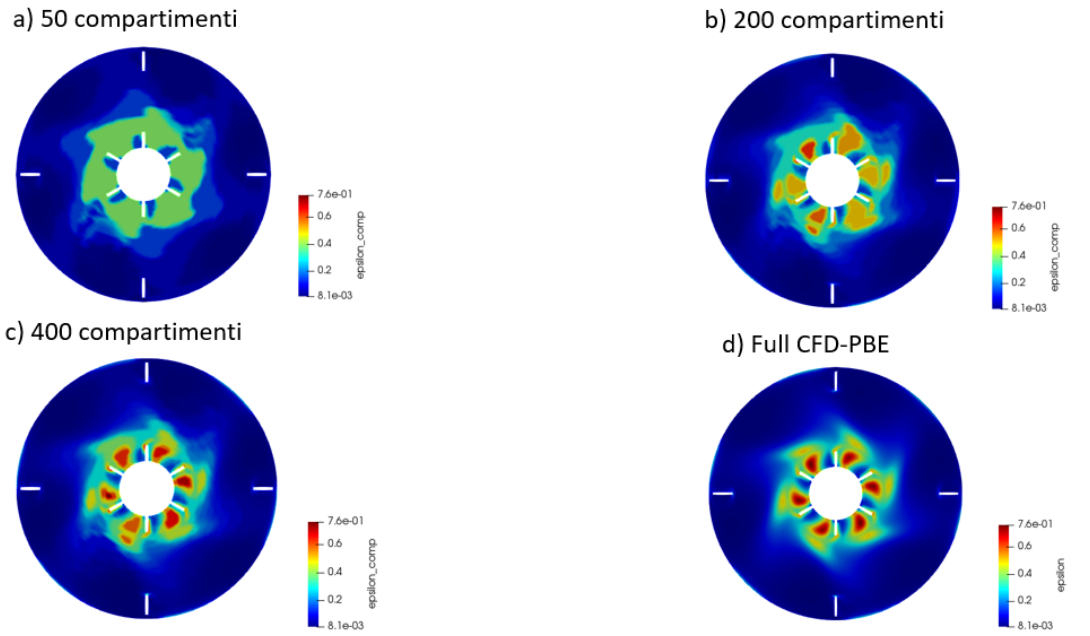


Figura 3.6: Contour plot della velocità di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta ε all'interno del reattore per le simulazioni con velocità della girante a 200 RPM: a) 50 compartimenti. b) 200 compartimenti. c) 400 compartimenti. d) CFD-PBE. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con OpenFOAM8.

sebbene siano state effettuate molte più prove, poiché in generale si è osservato che la rappresentazione di ε nel modello a compartimenti è coerente con la CFD-PBE, come si può osservare da Fig. 3.6.
Le simulazioni sono state condotte sia con solo nucleazione e crescita sia includendo l'aggregazione e la rottura. Le due tipologie hanno portato a risultati differenti in termini di distribuzione finale delle particelle, e ciò è sensato poiché in presenza di aggregazione e rottura queste ultime interagiscono diversamente.
Per quanto riguarda la fluidodinamica, invece, i risultati sono i medesimi, infatti il campo di moto sviluppato all'interno del sistema con una certa velocità della girante è lo stesso indipendentemente dai fenomeni cui le particelle vanno incontro. Per tale ragione, infatti, le simulazioni effettuate con il modello a compartimenti per risolvere la precipitazione sono condotte a partire dagli stessi dati di CFD sia in presenza sia in assenza di aggregazione e rottura. Si ricorda che ciò è dovuto all'ipotesi di particelle passive, cioè sufficientemente piccole da essere trascinate dal fluido, e in concentrazione sufficientemente bassa da non influenzarne il moto.

3.3 Miscelazione

La miscelazione ha un ruolo di fondamentale importanza nei processi di precipitazione ed agisce su diverse scale: si distinguono macromiscelazione, mesomiscelazione e micromiscelazione. Una rappresentazione grafica delle scale alle quali agiscono i diversi gradi di miscelazione si trova in Fig. 3.7.

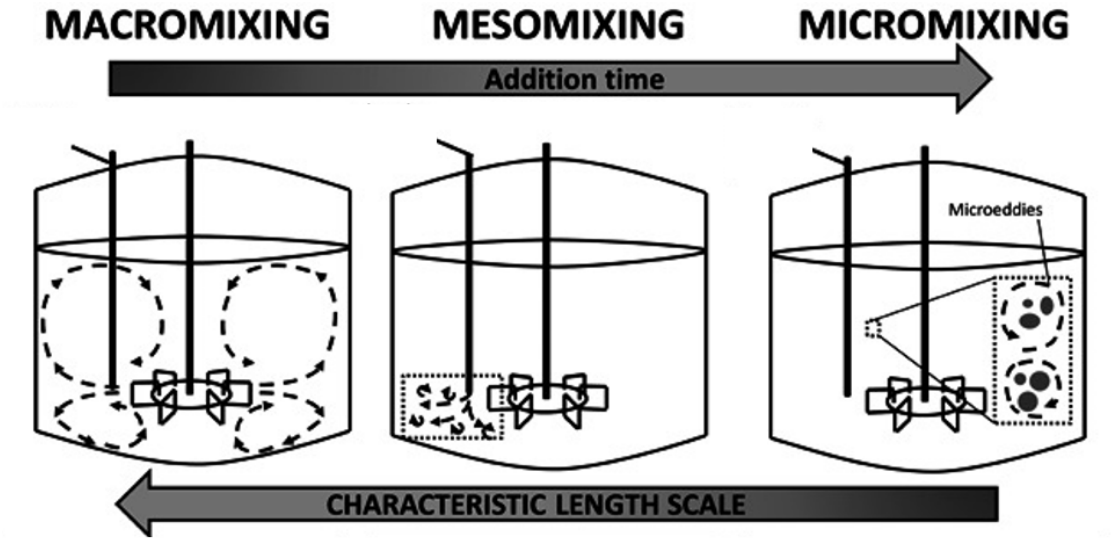


Figura 3.7: Macromiscelazione, mesomiscelazione e micromiscelazione. Figura tratta da [43] con modifiche.

Tra i tre livelli, il più importante è la micromiscelazione, ovvero la diffusione dei reagenti a livello molecolare. Una buona miscelazione a livello macroscopico, infatti, non garantisce che lo stesso accada a livello della microscala, poiché potrebbero crearsi dei cosiddetti "blob" (ovvero entità di fluido) di reagenti, ad esempio un blob di reagente A e uno di reagente B, che interagiscono solo a livello di interfaccia, rimanendo però segregati tra loro. Ciò a cui si auspica è invece stabilire un intimo contatto tra i reagenti, dunque avere un blob di A e B perfettamente miscelati e raggiungendo opportuni valori di sovrasaturazione affinché possa avvenire la precipitazione. In [44] viene approfondito il tema della micromiscelazione nei reattori chimici in condizioni di turbolenza per fluidi incomprimibili in sistemi monofase, configurazione in linea con il sistema studiato in questo lavoro. Nell'articolo vengono definiti i concetti di micromiscelazione, ambiente di miscelazione e velocità di miscelazione, così come l'interpretazione fluidodinamica di questi ultimi, ovvero come effettivamente i "blob" di fluido vengano trasportati, deformati, e miscelati. Vengono trattati i due approcci principali al problema: quello euleriano e quello lagrangiano e si illustrano degli esempi di applicazioni in cui la micromiscelazione

ha un ruolo preponderante, tra i quali anche la precipitazione.

3.3.1 Modello multi-ambiente per la micromiscelazione

Per descrivere la micromiscelazione si utilizza un modello multi-ambiente, che è stato precedentemente menzionato nei paragrafi 2.3 e 2.4.
Si ricorda che al reattore vengono alimentate tre soluzioni: una di solfati metallici, una di ammoniaca e una di idrossido di sodio. Ciascuna di queste sostanze rappresenta un ambiente, che viene descritto in termini di una probabilità (frazione volumica) p_i. Vi è anche un quarto ambiente che è detto di precipitazione o reazione, cioè l'ambiente in cui tutti e tre i reagenti sono presenti. In particolare, nelle simulazioni eseguite in questo lavoro:

- i metalli corrispondono all'ambiente 1, descritto da p_1;
- l'ammoniaca corrisponde all'ambiente 2, descritto da p_2;
- l'idrossido di sodio corrisponde all'ambiente 3, descritto da p_3;
- l'ambiente di precipitazione è l'ambiente 4, descritto da p_4.

Questa è una tra le tante alternative possibili, si potrebbero considerare anche degli ulteriori ambienti per la coesistenza delle coppie di reagenti, o per i diversi complessi formati durante le reazioni, ma in questo lavoro si è scelta tale configurazione.
Il modello si basa su un'ipotesi forte: si considera la concentrazione di ciascun ambiente costante, mentre la frazione volumica p diminuisce per effetto della miscelazione. Ad esempio, la concentrazione dell'ammoniaca nell'ambiente 2 è costante e pari a quella di ingresso, ma man mano che la miscelazione procede all'interno del reattore e l'ammoniaca viene in contatto con i reagenti, p_2 diminuisce, e analogamente per le altre probabilità, in favore di p_4. Essendo dunque i diversi ambienti correlati, è sufficiente risolvere delle equazioni di trasporto solo per i primi tre ambienti, mentre la probabilità p_4 può essere dedotta come complemento di questi ultimi.

$$p_4 = \sum_{i=1}^{3} p_i \tag{3.15}$$

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} + u\frac{\partial p_i}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(D_T \frac{\partial p_i}{\partial x_j}\right) - r_i \tag{3.16}$$

Si ricorda che p_i è uno scalare, e il pedice fa semplicemente riferimento ad uno dei tre ambienti.
L'equazione di trasporto delle probabilità 3.16 presenta i soliti termini comuni a

tutte le equazioni di trasporto: accumulo, trasporto convettivo, trasporto diffusivo, che è funzione della diffusività turbolenta D_T e il termine sorgente r_i. Quest'ultimo tiene conto del flusso del reagente i verso l'ambiente di precipitazione, è una sorta di velocità con cui il reagente i scompare da tale ambiente, dunque è un contributo negativo, che viene descritto mediante le seguenti relazioni:

$$r_i = \gamma p_i (1 - p_i) \tag{3.17}$$

$$\gamma = C_f \frac{C_\Phi}{2} \frac{\varepsilon}{k} \tag{3.18}$$

$$C_\Phi = \sum_{n=1}^{6} a_n (log_{10} Re_l)^n \tag{3.19}$$

$$Re_l = \frac{k}{\sqrt{\varepsilon \nu}} \tag{3.20}$$

dove γ determina la velocità di micromiscelazione, ed è a sua volta funzione di due coefficienti C_f e C_Φ. Il primo è numero da determinare per il sistema, mentre il secondo è calcolato con la relazione 3.19, funzione del numero di Reynolds di turbolenza locale Re_l. Le formule riportate in questo sottoparagrafo sono tratte da [34], mentre un approfondimento del modello si può trovare in [45].

3.3.2 Risultati delle simulazioni della micromiscelazione

In questa sezione si riportano i risultati delle simulazioni della micromiscelazione eseguite con OpenFOAM8, come per la CFD sono stati simulati 100 secondi.
Si mostrano innanzitutto i contour plot delle probabilità per gli ambienti relativi ai metalli e all'idrossido di sodio.

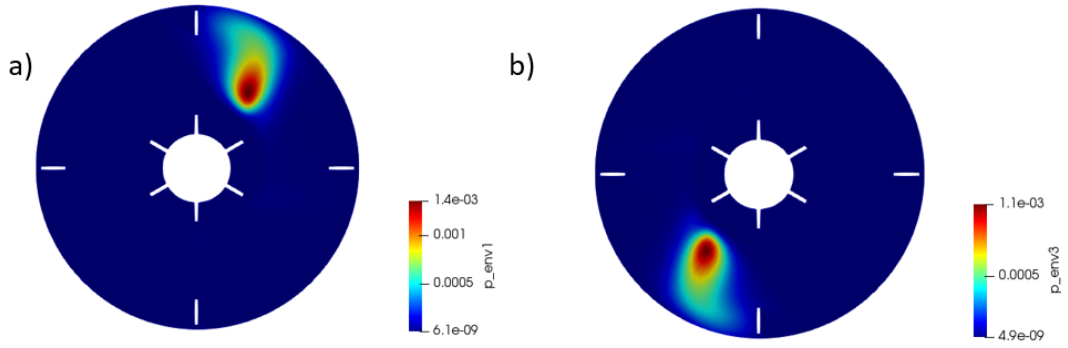


Figura 3.8: Contour plot delle probabilità degli ambienti: a) p_1 (metalli). b) p_3 (idrossido di sodio). Sezione radiale in corrispondenza della girante. Immagine tratta dalle simulazioni realizzate con il software OpenFOAM8.

Si può osservare che i due profili sono analoghi, sia in termini di andamento sia in termini di ordini di grandezza. Le probabilità sono estremamente basse, da poter essere praticamente considerate nulle in tutta la sezione eccetto che nella zona corrispondente al condotto di ingresso immediatamente sovrastante. Naturalmente all'interno del tubo di alimentazione dei metalli, ad esempio, p_1 ha un valore uniformemente unitario, poiché non sono presenti gli altri reagenti. Ciò si può osservare ancora meglio nella Fig. 3.9.
Naturalmente, per la probabilità p_2 relativa all'ammoniaca si osservano dei risultati analoghi.

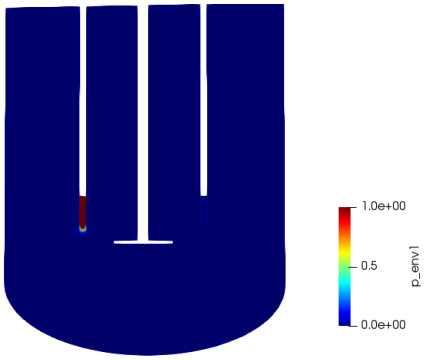


Figura 3.9: Contour plot della probabilità p_1. Sezione longitudinale. Immagine tratta dalle simulazioni realizzate con il software OpenFOAM8.

È interessante anche visualizzare una rappresentazione in 3D della seguente variabile:

$$p_{Metal,NaOH} = p_1 + p_3 \tag{3.21}$$

Richiamando il metodo di compartimentalizzazione descritto in 2.4.1, si nota che le probabilità vengono impiegate per compiere la suddivisione del reattore in compartimenti. Per tenere conto sia di p_1 sia di p_3, la variabile che viene effettivamente utilizzata nella compartimentalizzazione è proprio $p_{Metal,NaOH}$. Le due zone, denominate come "plume", in prossimità degli ingressi dei metalli, dell'idrossido di sodio e della girante, sono le stesse che sono state citate nel sottoparagrafo in questione, ed esse vengono ulteriormente divise in compartimenti sulla base dei valori di $p_{Metal,NaOH}$ e di ε.
Infine, dalle probabilità ottenute mediante le simulazioni della micromiscelazione, come step di post-processing si è calcolata la varianza come segue:

$$\bar{\xi'}^2 = p_1 \frac{C^{(1)}_{SO_4^{2-}}}{C^{(in)}_{SO_4^{2-}}} + p_4 \frac{C^{(4)}_{SO_4^{2-}}}{C^{(in)}_{SO_4^{2-}}} - \left(p_1 \frac{C^{(1)}_{SO_4^{2-}}}{C^{(in)}_{SO_4^{2-}}} + p_4 \frac{C^{(4)}_{SO_4^{2-}}}{C^{(in)}_{SO_4^{2-}}} \right)^2 = p_1 + p_4 \frac{C^{(4)}_{SO_4^{2-}}}{C^{(in)}_{SO_4^{2-}}} - \left(p_1 + p_4 \frac{C^{(4)}_{SO_4^{2-}}}{C^{(in)}_{SO_4^{2-}}} \right)^2 \tag{3.22}$$

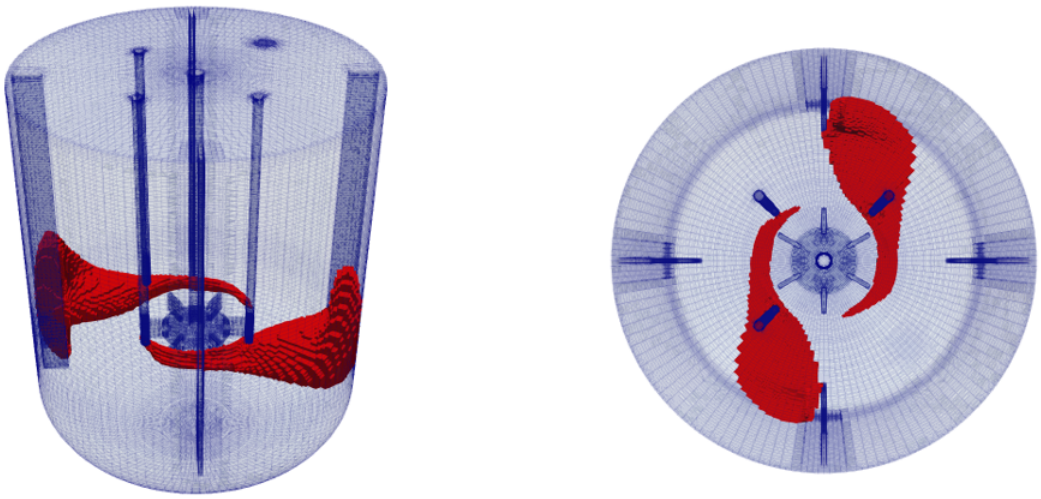


Figura 3.10: Contour plot della somma dei campi di probabilità p_1 e p_3. a) Visione frontale. b) Pianta. Immagine tratta dalle simulazioni realizzate con il software OpenFOAM8.

dove $C^{(in)}_{SO_4^{2-}}$ è la concentrazione di ione solfato in ingresso, che coincide con l'ambiente 1, mentre $C^{(4)}_{SO_4^{2-}}$ è riferita all'ambiente di reazione.
Lo ione solfato è uno scalare non reattivo e può essere usato come tracciante per studiare il grado di miscelazione del sistema mediante la frazione di miscelamento ξ. La varianza $\bar{\xi'}^2$ esprime le variazioni di quest'ultima dal valor medio, dunque se il sistema è ben miscelato, essa dovrà essere bassa.
È importante scegliere la concentrazione di una specie non reattiva per tale scopo, poiché con la frazione di miscelamento e con la varianza si vuole valutare semplicemente l'effetto della miscelazione e l'eventuale segregazione del sistema, dunque scegliere gli ioni ossidrili OH^-, ad esempio, potrebbe portare a dei risultati sfalsati in quanto questi ultimi non sono soltanto trasportati all'interno del sistema, ma vengono anche consumati dalle reazioni, dunque la loro concentrazione nel reattore è determinata da più contributi.
Ulteriori informazioni in merito all'approccio utilizzato per determinare la varianza sono disponibili in [46].
Si riportano i contour plot in Fig. 3.11.
I profili vengono riportati in scala logaritmica per apprezzare meglio l'andamento. Si osserva che la varianza è estremamente bassa, praticamente approssimabile come nulla in quasi tutto il reattore, eccetto che appena in corrispondenza dei tre ingressi

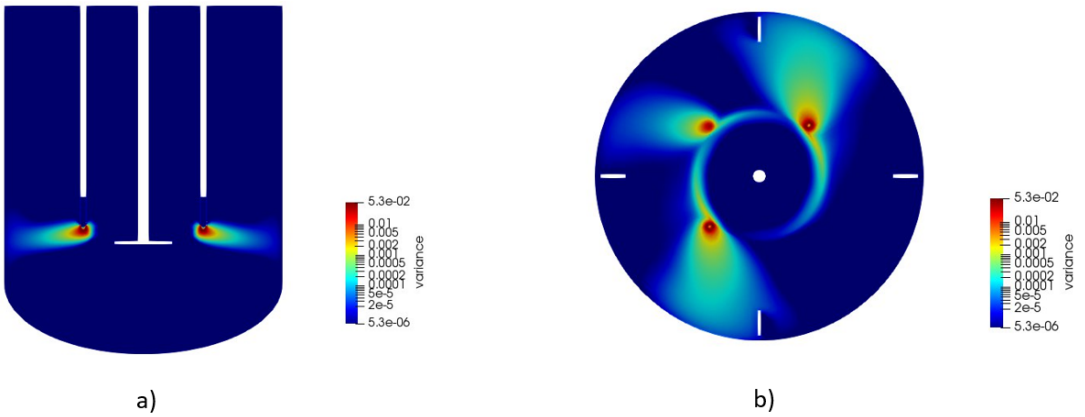


Figura 3.11: Contour plot della varianza $\bar{\xi'}^2$: a) sezione longitudinale. b) sezione radiale. Immagine tratta dalle simulazioni realizzate con il software OpenFOAM8.

dei reagenti. All'interno del reattore la composizione è omogenea e pari a quella in uscita, le soluzioni di alimentazione invece hanno concentrazioni molto diverse. Questo fa sì che non appena i reagenti vengono iniettati, in prossimità dei loro ingressi la composizione devii da quella media nel resto del reattore, perché c'è un eccesso di reagenti non ancora miscelati con il resto. Questo effetto, però, viene smorzato molto rapidamente grazie alla miscelazione: allontanandosi dal punto di ingresso, i reagenti vengono subito miscelati con il contenuto del reattore e la varianza sfuma verso valori nulli. Come si può notare dalla Fig. 3.11, infatti, i tubi di alimentazione iniettano i reagenti appena sopra la girante, per favorire la loro rapida miscelazione con la soluzione all'interno del reattore.
I risultati dalle simulazioni CFD e della micromiscelazione sono stati utilizzati dapprima per eseguire la compartimentalizzazione del reattore come indicato nel sottoparagrafo 2.4.1, dunque in seguito per le simulazioni per la risoluzione della PBE con il modello a compartimenti, i cui risultati vengono riportati nel prossimo capitolo.

4. Simulazioni della PBE con il modello a compartimenti

In questo capitolo si riportano i risultati delle simulazioni eseguite con il modello a compartimenti su Python.
Queste ultime risolvono l'equazione di bilancio di popolazione mediante il metodo di quadratura dei momenti con ordine due e l'algoritmo di Wheeler adattivo. Le equazioni non vengono discretizzate e risolte per ogni singola cella, bensì per i singoli compartimenti.
Nel sottoparagrafo 2.4.2 sono state riportate le equazioni risolte mediante il modello a compartimenti, ovvero le equazioni di trasporto dei primi quattro momenti della densità di distribuzione delle particelle $n(L)$ e le equazioni di trasporto delle concentrazioni delle sei specie presenti nel sistema: i tre cationi metallici di nichel, manganese e cobalto, l'ammoniaca, lo ione solfato e il sodio proveniente da NaOH.
Come è già stato menzionato nelle sezioni precedenti, generalmente non è necessario ricostruire la curva della PSD, per caratterizzare la popolazione di particelle è infatti sufficiente conoscere determinate proprietà della distribuzione, calcolabili a partire dai momenti.
Si ricorda innanzitutto che:

$$n(L)dL = \begin{array}{c}\text{Concentrazione numerica di particelle} \\ \text{con dimensione nell'intervallo}[L, L+dL]\end{array} \tag{4.1}$$

dunque è anche immediata la correlazione tra il momento di ordine 0 e la concentrazione totale di particelle N_{tot}, cioè il numero totale di particelle per unità di volume del sistema:

$$m_0 = \int_0^\infty L^0 n(L)dL = \int_0^\infty n(L)dL = N_{tot} \tag{4.2}$$

Un altro momento di interesse è quello di ordine 3, quest'ultimo infatti può essere correlato alla frazione volumica di particelle. Si considerino le seguenti relazioni:

$$m_3 k_v = N_{tot}\bar{V} \tag{4.3}$$

$$k_v = \frac{\pi}{6} \tag{4.4}$$

dove k_v è il fattore di forma, e $\bar{V}$ è il volume medio di una particella. Poiché quest'ultimo è dato dal rapporto tra il volume complessivo della fase dispersa (cioè dal volume di tutte le particelle) e il volume totale, esso corrisponde alla frazione volumica di particelle nel sistema. Il momento m_3 dunque coincide con quest'ultima a meno di un coefficiente che è il fattore di forma k_v.
Oltre al numero di particelle ottenute, si è ovviamente interessati anche alla loro dimensione. Si è già accennato alla possibilità di definire diversi diametri medi ed equivalenti, per questo lavoro si è fatto riferimento al diametro medio di Sauter, definito come segue:

$$SMD = \frac{m_3}{m_2} \tag{4.5}$$

dove SMD sta per Sauter Mean Diameter, acronimo che si ritroverà nei grafici relativi ai risultati.

Tutti i risultati sono confrontati con quelli ottenuti dalle simulazioni CFD-PBE e verranno presentati con un livello di difficoltà crescente: innanzitutto si riporta uno studio sul metodo di compartimentalizzazione del reattore, seguito da delle considerazioni sull'influenza della micromiscelazione sui risultati ottenuti dal modello a compartimenti. Per quanto riguarda il vero e proprio paragone con la CFD-PBE, si presenta in primis un confronto tra delle simulazioni realizzate con il modello a compartimenti con solo nucleazione e crescita e le simulazioni CFD-PBE in assenza della micromiscelazione. Successivamente, si riportano i risultati delle simulazioni eseguite con il modello a compartimenti tenendo conto di tutti i fenomeni, comprese aggregazione e rottura. Questi ultimi vengono confrontati con la CFD-PBE prima in assenza e poi in presenza della micromiscelazione. Infine, si è analizzato un caso analogo, con tutti i fenomeni ma con dei valori di concentrazione dei reagenti decimati rispetto a quello iniziale, quest'ultimo viene confrontato direttamente con le simulazioni CFD-PBE che includono la micromiscelazione, poiché rappresenta il caso più realistico.

4.1 Dettagli numerici

Si è già discusso ampiamente delle equazioni che vengono risolte dal modello a compartimenti, di seguito si riportano invece i dettagli numerici più rilevanti e comuni alle diverse simulazioni. Per praticità ed evitare ripetizioni, quando si discuterà delle diverse prove successivamente si metteranno in evidenza solo eventuali differenze rispetto a questo quadro generale.
In tutte le prove sono stati simulati 20000 secondi.
Si riportano di seguito le informazioni relative alle portate in ingresso in Tab. 4.1.

Tabella 4.1: Portate in ingresso al reattore.

	Portata $[L/h]$
Solfati metallici	1.53
NH_3	1.22
$NaOH$	0.36

Per quanto riguarda il fluido all'interno del reattore, essendo una soluzione acquosa, si sono approssimate le proprietà con quelle dell'acqua. Si riportano queste ultime e le concentrazioni delle diverse specie nella soluzione in Tab. 4.2.

Tabella 4.2: Proprietà del fluido nel reattore.

	Valore	**Unità di misura**
Viscosità	0.001	$\mathrm{Pa\,s}$
Densità	998.2	$\mathrm{kg\,m^{-3}}$
Temperatura	298.15	K
$[Ni^{2+}]$	1.6	$\mathrm{mol\,m^{-3}}$
$[Mn^{2+}]$	0.2	$\mathrm{mol\,m^{-3}}$
$[Co^{2+}]$	0.2	$\mathrm{mol\,m^{-3}}$
$[NH_3]$	0.2	$\mathrm{mol\,m^{-3}}$
$[NaOH]$	5	$\mathrm{mol\,m^{-3}}$

Le simulazioni discusse in questo capitolo risolvono il bilancio di popolazione per descrivere l'evoluzione delle particelle. L'equazione è risolta utilizzando il metodo di quadratura dei momenti (QMOM) con ordine 2 e l'algoritmo di Wheeler adattivo, utilizzato per calcolare i pesi e le ascisse. Nel caso in cui i valori di questi ultimi non fossero accettabili, l'algoritmo riduce l'ordine del metodo da 2 ad 1.
Sono state effettuate delle simulazioni con i soli fenomeni di nucleazione e crescita, le cui velocità sono espresse mediante le formule illustrate nel sottoparagrafo 2.4.2, di seguito riprese:

$$J_n = k_1 \exp\left(-\frac{B_1}{ln(S)^2}\right) + k_2 \exp\left(-\frac{B_2}{ln(S)^2}\right) \tag{4.6}$$

$$G = k_G(S-1)^n \tag{4.7}$$

La nucleazione è di tipo sia omogeneo sia eterogeneo, dunque la velocità è data dalla somma dei due contributi. La velocità di crescita è lineare.
I valori dei diversi coefficienti vengono esplicitati in Tab. 4.3.
In altre simulazioni sono stati considerati anche i fenomeni di aggregazione e rottura. Si richiamando le espressioni relative a β_{ij}, il kernel di aggregazione

Tabella 4.3: Coefficienti delle velocità di nucleazione e di crescita.

Coefficiente	Valore
k_1	1.48E26
k_2	7.40E14
B_1	301.45
B_2	30.34
k_G	2.51E-10
n	1.0

tra due particelle i e j, e a_i, il kernel di rottura di una particella, già citate nel paragrafo 2.4.2. Insieme a queste ultime si riporta anche la formula per il calcolo della dimensione del ponte D_b formatosi tra due particelle nel caso di un urto efficace.

$$\beta_{ij} = \frac{2k_B T}{3\mu}\frac{(L_i + L_j)^2}{L_i L_j} + C_T \pi \sqrt{\frac{8}{15}}\left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)^{0.5}(L_i + L_j)^3 \tag{4.8}$$

$$D_b = \frac{\sqrt{\rho}(\varepsilon\nu)^{\frac{1}{4}}}{\sqrt{A_p}}\frac{L_i L_j}{\sqrt{L_i^2 + L_j^2 - L_i L_J}} \tag{4.9}$$

$$a_i = C_{br}\frac{\left(\frac{L_i}{\eta}\right)^{\gamma_{br}}}{\tau_\eta} \tag{4.10}$$

I valori dei diversi coefficienti sono riportati in Tab. 4.4.

Tabella 4.4: Coefficienti relativi ad aggregazione e rottura.

Coefficiente	Valore
C_T	1.44
C_{br}	1E-6
A_p	8.32E4
γ_{br}	1

Per la rottura si è considerata una distribuzione dei frammenti di tipo simmetrico. Per quanto riguarda invece le particelle, si considera una dimensione dei nuclei costante, come riportato in Tab. 4.5 insieme ad altre proprietà.

4.2 Compartimentalizzazione del reattore

A partire dai dati ottenuti dalle simulazioni CFD e della micromiscelazione discusse nel capitolo precedente, il reattore è stato diviso in compartimenti.

Tabella 4.5: Proprietà delle particelle.

Proprietà	Valore	Unità di misura
L_{nuclei}	5e-9	nm
ρ_P	3953	$\mathrm{kg\,m^{-3}}$

Il numero di compartimenti è uno dei punti critici del modello indicati nel paragrafo 2.4, si è investigata l'influenza di questo parametro sui risultati, variandolo in un range con un valore minimo di 10 sino a 400. Nelle prime simulazioni effettuate, sono state eseguite tante prove per avere una prima idea del comportamento del modello al variare del numero dei compartimenti, successivamente si è ridotto il numero di prove per sfruttare al meglio le risorse computazionali.
Nel sottoparagrafo 2.4.1 si è spiegato come avviene la compartimentalizzazione del reattore, si richiama brevemente il concetto: il reattore è diviso in cinque compartimenti, ovvero i due ingressi dei solfati metallici e dell'idrossido di sodio, i due "plume" in prossimità di questi ultimi e il resto del reattore. Quest'ultimo viene ulteriormente suddiviso in compartimenti in base al valore di ε, in modo tale da rispettare la connettività tra le celle e da minimizzare la varianza di ε, analogamente per i due plume tenendo conto non soltanto dei valori di ε, ma anche di quelli della variabile $p_{Metal,NaOH}$. La divisione avviene in modo tale da rispettare sempre il numero complessivo di compartimenti richiesto.
Sono state effettuate delle prove facendo variare sia il numero di compartimenti in cui vengono divisi i plume sia quelli in cui viene diviso il resto del reattore, che si può anche indicare come "zona esterna", per distinguerlo dai due ingressi e dai due plume.
In altre prove, invece, il numero di compartimenti della zona esterna è stato fissato ad numero costante di 20, lasciando variare solo il numero di compartimenti in cui vengono divisi i due plume.
In entrambi i casi sono stati considerati tutti i fenomeni di nucleazione, crescita, aggregazione e rottura, così come le medesime condizioni operative e gli stessi campi di ε e delle probabilità iniziali. Si riporta di seguito il confronto in termini del diametro medio di Sauter (Fig. 4.1).
Si è scelto il diametro medio di Sauter per il confronto poiché esso è la variabile per cui si sono riscontrate le differenze più rilevanti, infatti i risultati in termini dei momenti m_0 e m_3 sono abbastanza simili tra loro.
I risultati ottenuti dalle simulazioni effettuate con le due compartimentalizzazioni, a parità di altre condizioni e di valori dei campi iniziali, presentano delle differenze. Si può dedurre, dunque, che il modo in cui viene diviso il reattore abbia effettivamente un'influenza sulla capacità di predizione dei risultati da parte del modello, pertanto occorre effettuare una scelta.

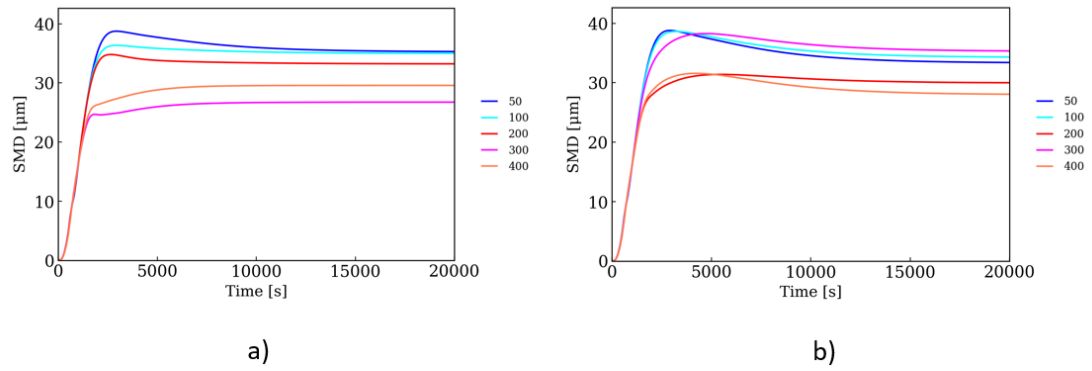


Figura 4.1: Diametro medio di Sauter (SMD) in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione e crescita, aggregazione e rottura. a) Numero di compartimenti della zona esterna variabile. b) Numero di compartimenti della zona esterna pari a 20. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python.

A tal proposito, si è condotto uno studio delle distribuzioni di ε all'interno del reattore nei due casi per valutare il confronto con la CFD-PBE (Fig. 4.2). Il numero totale di compartimenti considerati per tale confronto è 400 per entrambi i casi.

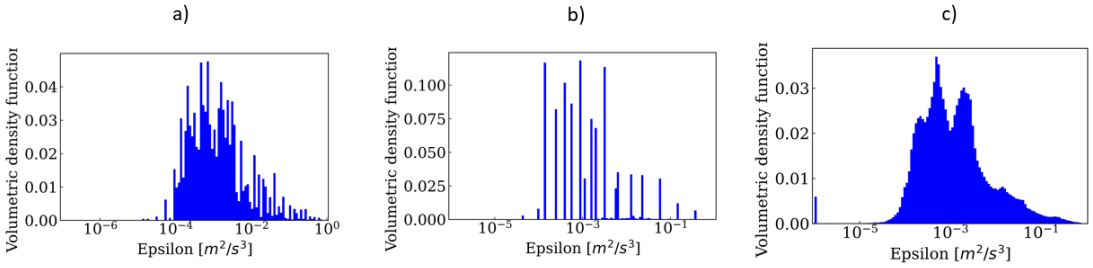


Figura 4.2: Distribuzioni di ε nel volume del reattore. a) Simulazioni con numero di compartimenti della zona esterna variabile. b) Simulazioni con numero di compartimenti della zona esterna fissato a 20. c) Simulazioni CFD-PBE. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python.

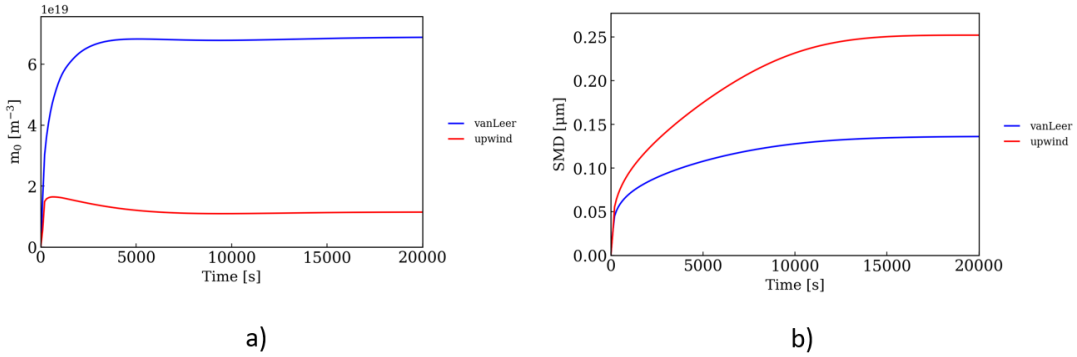
Sebbene dal confronto in termini delle proprietà granulometriche non emergano differenze sostanziali causate dal tipo di compartimentalizzazione, uno studio più approfondito delle distribuzioni rivela che, a parità di numero di compartimenti e di altre condizioni, variando il numero di compartimenti esterni si riesce a descrivere meglio la distribuzione di ε all'interno del reattore. In tal caso, infatti, la forma della distribuzione è molto più affine e coerente con la CFD-PBE, mentre la divisione con i compartimenti esterni fissati a 20 risulta più grossolana. Per tale ragione, la

scelta è ricaduta sulla prima compartimentalizzazione, che è stata adoperata per tutte le simulazioni che verranno menzionate successivamente a questo paragrafo.

4.3 Effetto della micromiscelazione sul modello a compartimenti

La micromiscelazione ha un ruolo fondamentale nei processi di co-precipitazione, per ragioni già discusse e illustrate. Quest'ultima non viene risolta dal modello a compartimenti, poiché esso non tiene conto della diffusione, e la micromiscelazione è un fenomeno che avviene alla scala molecolare.
Per tenere conto di tale fenomeno, dunque, i risultati delle simulazioni vengono adoperati per la suddivisione del reattore (esattamente come la CFD), e in particolare la già citata variabile $p_{Metal,NaOH}$, che contiene le informazioni relative al campo della probabilità dei metalli e dell'idrossido di sodio.
Sono state effettuate due prove per le simulazioni della micromiscelazione, una utilizzando dapprima lo schema del primo ordine Gauss upwind come unico schema di discretizzazione per il termine di divergenza nell'equazione di trasporto delle probabilità. Successivamente tale schema è stato utilizzato per inizializzare la simulazione e dopo un certo numero di time steps è stato sostituito da uno schema del secondo ordine, Van Leer, più robusto e accurato.
Si sono utilizzati i risultati di entrambe le simulazioni per dividere il reattore ed effettuare le simulazioni con il modello a compartimenti, e in seguito sono stati paragonati i risultati ottenuti da queste ultime. I due tipi di simulazioni sono stati condotti a parità di condizioni eccetto che per gli schemi di calcolo menzionati.

Ad eccezione del momento di ordine 3 m_3, per il quale le curve sono sovrapposte e dunque non vengono riportate, le diverse variabili ottenute dalla due tipologie di simulazioni presentano una discrepanza non trascurabile, come si evince da Fig. 4.3 Ciò è un'ulteriore conferma che la micromiscelazione, e in particolare i campi di probabilità di partenza utilizzati per dividere il reattore, abbiano un'elevata influenza sui risultati della PBE forniti dal modello a compartimenti.
Per le simulazioni che verranno presentate nei paragrafi successivi, si è scelto di utilizzare i campi di probabilità ottenuti utilizzando lo schema del primo ordine succeduto da quello del secondo ordine, poiché in generale più accurato.
Sono inoltre state effettuate anche delle prove per risolvere la micromiscelazione con il modello a compartimenti, tuttavia, ciò non è attualmente praticabile in quanto i risultati ottenuti non sono soddisfacenti. Come si è spiegato precedentemente, il modello risolve le equazioni per i singoli compartimenti dunque non è adeguato a simulare un fenomeno molecolare.



a) b)

Figura 4.3: Confronto tra le simulazioni effettuate con i diversi schemi di calcolo per la divergenza detti campi di probabilità: Gauss upwind e Gauss upwind + Van Leer. a) m_0 in uscita dal reattore in funzione del tempo. b) SMD in uscita dal reattore in funzione del tempo. Simulazioni realizzate con 100 compartimenti e nucleazione, crescita, aggregazione e rottura. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python.

4.4 Simulazioni con nucleazione e crescita

Sono state effettuate delle simulazioni con i soli fenomeni di nucleazione e crescita delle particelle. Di seguito si riportano e commentano i grafici delle proprietà di interesse per la distribuzione, iniziando dal momento di ordine 0 in Fig. 4.4.
Come spiegato precedentemente, m_0 rappresenta la concentrazione totale di particelle nel sistema, intesa come numero di particelle per unità di volume: trattandosi di un reattore miscelato, la composizione in uscita è uguale a quella all'interno.
Si osserva un iniziale incremento di m_0, che poi si stabilizza, ciò perché probabilmente inizialmente ha luogo la nucleazione, dunque la concentrazione di particelle all'interno del reattore aumenta. In conseguenza di ciò, la sovrasaturazione nel reattore diminuisce progressivamente, permettendo soltanto la crescita delle particelle, la cui concentrazione rimane circa costante.
Tutte le curve presentano il medesimo andamento, coerente con la CFD-PBE, dunque il comportamento delle particelle viene descritto correttamente. In termini di valori, tuttavia, è evidente che il numero di compartimenti abbia un effetto significativo sui risultati, bisognerebbe infatti ottimizzare tale parametro, ma ciò non è l'obiettivo principale di questo lavoro, che è invece verificare che il modello a compartimenti possa essere applicato per modellare i processi di co-precipitazione.
Nel grafico successivo (Fig. 4.5) si può apprezzare invece l'andamento del momento di ordine 3. Si osserva che le curve sono ben sovrapposte tra loro e soprattutto con la CFD-PBE, dunque il modello riesce a predire correttamente questa grandezza

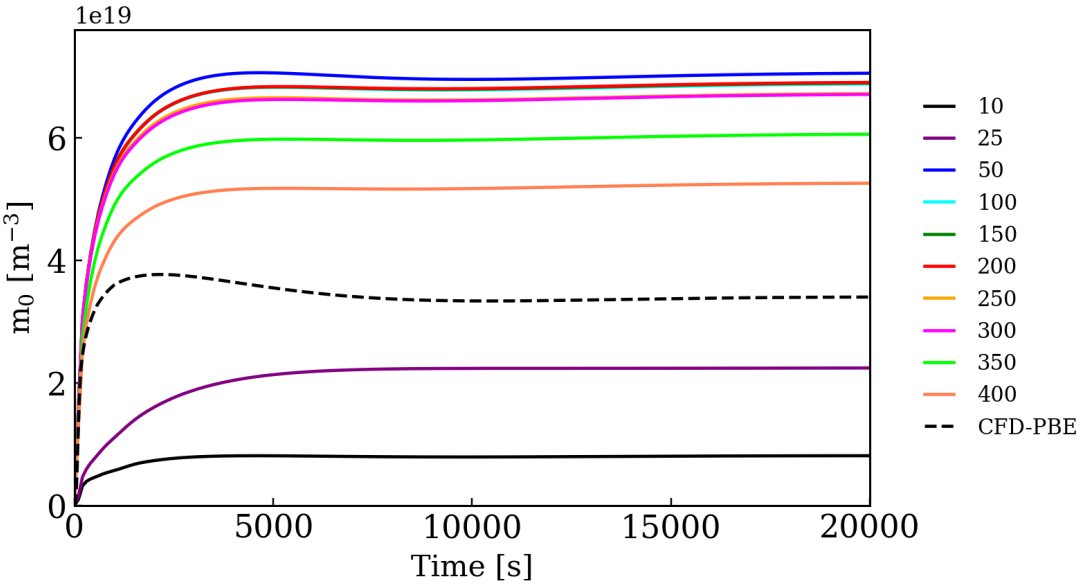


Figura 4.4: m_0 in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione e crescita. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python.

indipendentemente dal numero di compartimenti utilizzati.

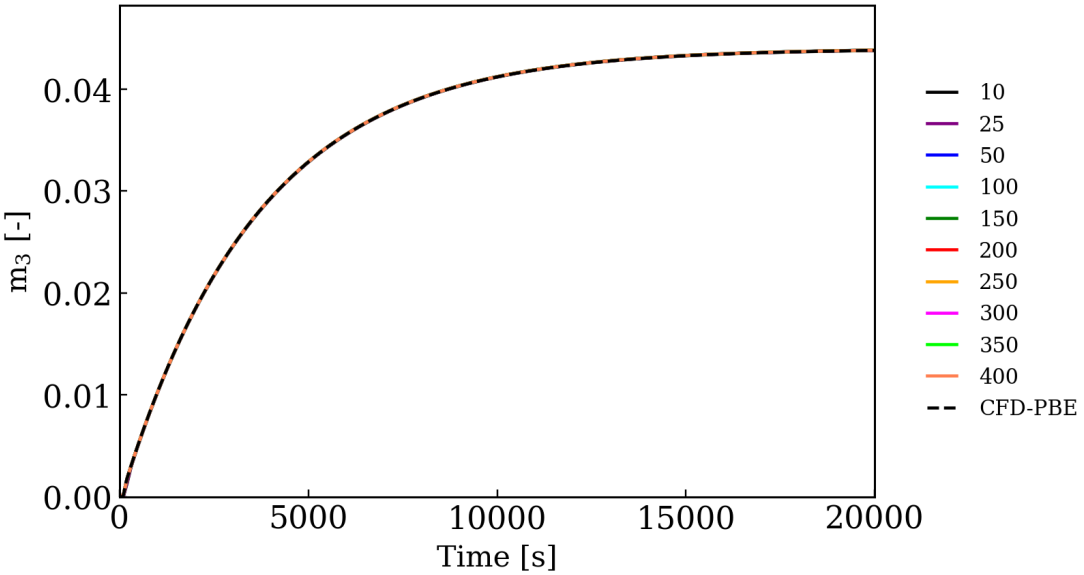


Figura 4.5: m_3 in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione e crescita. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python.

Per caratterizzare la popolazione si è interessati non solo al numero di particelle, o comunque alla loro frazione (entrambi già rappresentati da m_0 e m_3), ma anche alla loro dimensione.
Si riporta dunque il grafico del diametro medio di Sauter (SMD) all'uscita del reattore.

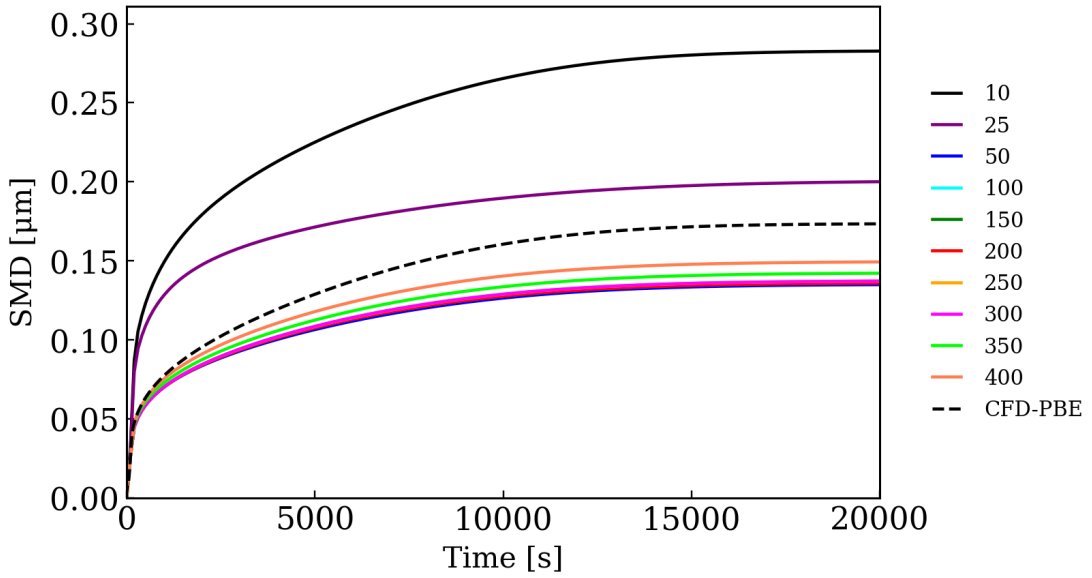


Figura 4.6: Diametro medio di Sauter (SMD) in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione e crescita. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python.

Anche in questo caso tutte le curve presentano il medesimo andamento della CFD-PBE: il diametro medio di Sauter tende ad aumentare per effetto della crescita sino a stabilizzarsi ad un valore finale. In termini di valori, i risultati predetti dal modello a compartimenti presentano una certa differenza dalla CFD-PBE, in misura più o meno influenzata dal numero di compartimenti.
Si può notare inoltre che in generale le simulazioni con 10 e 25 compartimenti si discostano non soltanto dalla CFD-PBE, ma anche dalle altre simulazioni con il modello a compartimenti. Questo punto verrà ripreso in seguito, poiché per le simulazioni successive si è scelto di ridurre il numero di prove effettuate, cioè le simulazioni al variare del numero totale di compartimenti.

Nel capitolo precedente 3 si è accennato al calcolo della varianza nel sistema, il quale si basava sul trasporto dello ione solfato come tracciante non reattivo. L'obiettivo delle simulazioni è ovviamente ottenere le proprietà della distribuzione di particelle e verificare che siano coerenti con la CFD-PBE, e non valutare i profili

di concentrazione, tuttavia, è di fondamentale importanza che questi siano corretti per poter ritenere valida la risoluzione dell'equilibrio chimico e tutto ciò che ne consegue, tra cui le proprietà delle particelle.
A tal proposito, si è valutato anche il profilo di concentrazione dello ione solfato predetto dalle simulazioni con il modello a compartimenti confrontandolo sempre con la CFD-PBE, e lo si riporta di seguito.

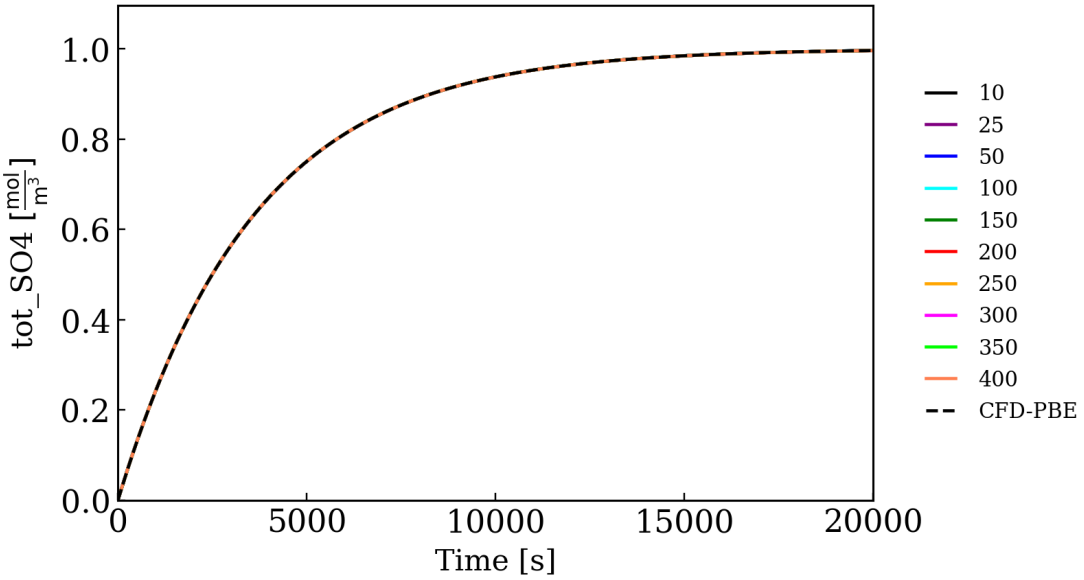


Figura 4.7: Concentrazione dello ione solfato $[SO_4^{2-}]$ in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione e crescita. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python.

Si osserva una perfetta sovrapposizione tra le diverse curve, indice del fatto che il trasporto dei reagenti sia risolto correttamente dal modello.
Poiché si è riscontrata la medesima situazione anche per le altre specie e in tutte le altre prove, non si riporteranno ulteriori grafici relativi ai profili di concentrazione, in quanto sarebbe ridondante, ma si sottolinea che in tutti i casi e per tutte le specie le varie curve si sovrappongono.

È interessante visualizzare il confronto anche mediante dei contour plot che mettano in evidenza i valori delle variabili all'interno del reattore. Un'altra grandezza rilevante è, ad esempio, la sovrasaturazione S in Fig. 4.8.
I contour plot sono stati realizzati in modo tale da far riferimento alla stessa scala. Si osserva che il modello a compartimenti, anche al variare del numero di questi ultimi, descrive apprezzabilmente il profilo di sovrasaturazione. L'andamento è analogo, i valori non sono perfettamente coincidenti ma sono comunque coerenti ed

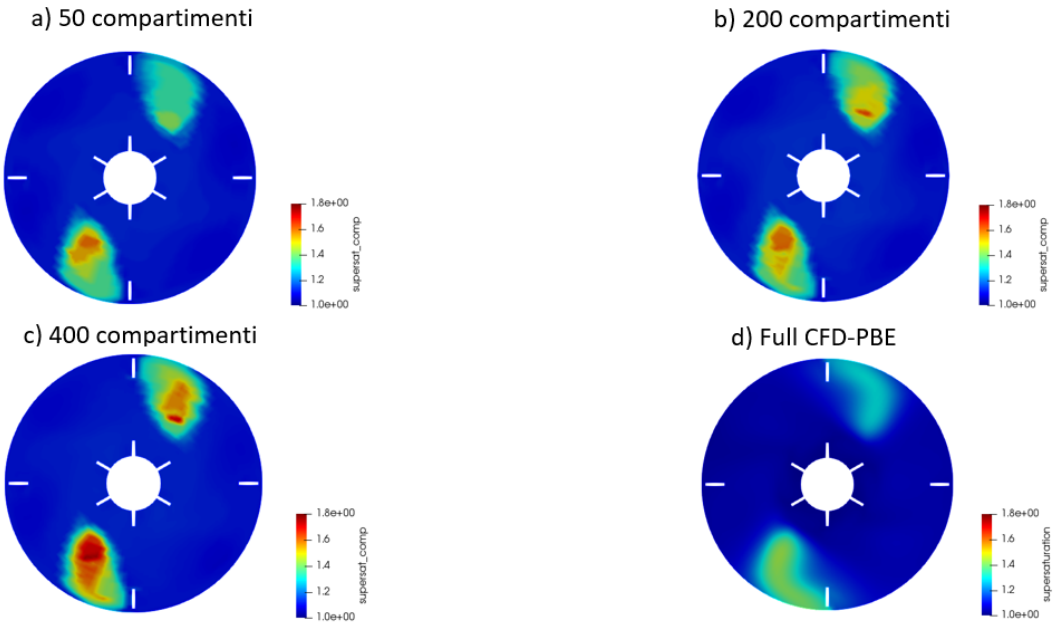


Figura 4.8: Contour plot della sovrasaturazione nel reattore per le simulazioni con nucleazione e crescita. a) 50 compartimenti. b) 200 compartimenti. c) 400 compartimenti. d) CFD-PBE. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python.

entro i giusti ordini di grandezza. Si nota inoltre che la sovrasaturazione è piuttosto bassa all'interno del reattore eccetto che in corrispondenza degli ingressi dei due reagenti, i solfati metallici e l'idrossido di sodio, andamento sensato e coerente con quello della varianza.

4.5 Simulazioni con nucleazione, crescita, aggregazione e rottura

Le simulazioni descritte nel paragrafo precedente sono state effettuate anche includendo la modellazione dei fenomeni di aggregazione e rottura.
È interessante mettere in evidenza le differenze tra i due casi oltre che, ovviamente, commentare il confronto con la CFD-PBE, obiettivo principale di questo lavoro. A tal proposito, si riporta dapprima il confronto con le simulazioni CFD-PBE risolte senza modellare la micromiscelazione e successivamente includendo anche quest'ultima.

4.5.1 Confronto con le simulazioni CFD-PBE senza micromiscelazione

Per coerenza espositiva con le sezioni precedenti, si riporta innanzitutto il grafico relativo ad m_0 in Fig. 4.9.

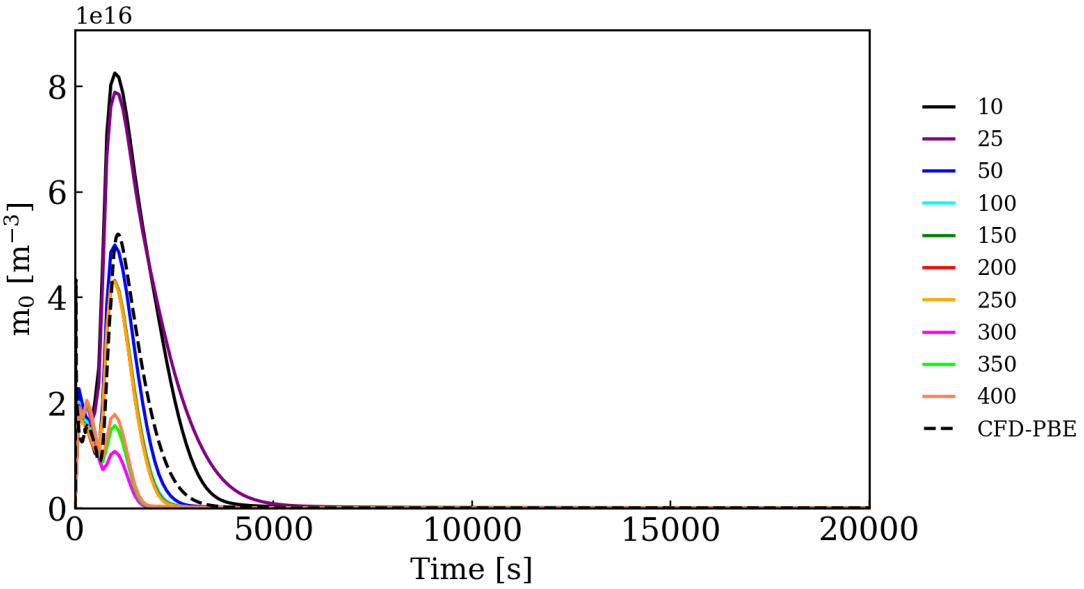


Figura 4.9: m_0 in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione e crescita, aggregazione e rottura. Confronto con la CFD-PBE senza micromiscelazione. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python.

In termini di andamento tutte le curve sono coerenti con la CFD-PBE, dunque il comportamento delle particelle all'interno del reattore viene predetto correttamente. Si può osservare che l'andamento della curva sia diverso dal caso di sola nucleazione e crescita. Nel caso precedente, infatti, si ha un graduale aumento e poi un asintoto. Nel caso in questione, invece, prima di assestarsi al valore finale, m_0 presenta diversi picchi. Si può supporre che inizialmente m_0 aumenti per effetto della nucleazione, come nel caso precedente. Man mano che le particelle crescono, però, esse cominciano ad interagire mediante l'aggregazione, di conseguenza la concentrazione totale diminuisce poiché se gli urti sono efficaci da due o più particelle se ne forma una più grande. Allo stesso tempo, però, tali particelle possono andare incontro a rottura per effetto del moto caotico (meccanismo browniano) e dei gradienti di velocità (meccanismo turbolento), dunque il numero di particelle aumenta nuovamente, sino a quando si instaura un equilibrio tra tutti i fenomeni ed m_0 si assesta ad un valore finale, che è quello da prendere in considerazione per il confronto tra il modello e la CFD-PBE, in quanto si è interessati alla stazionarietà del processo. Si

precisa chiaramente che tale valore non è nullo, e si riporta un ingrandimento in corrispondenza dell'asse orizzontale in Fig. 4.10.

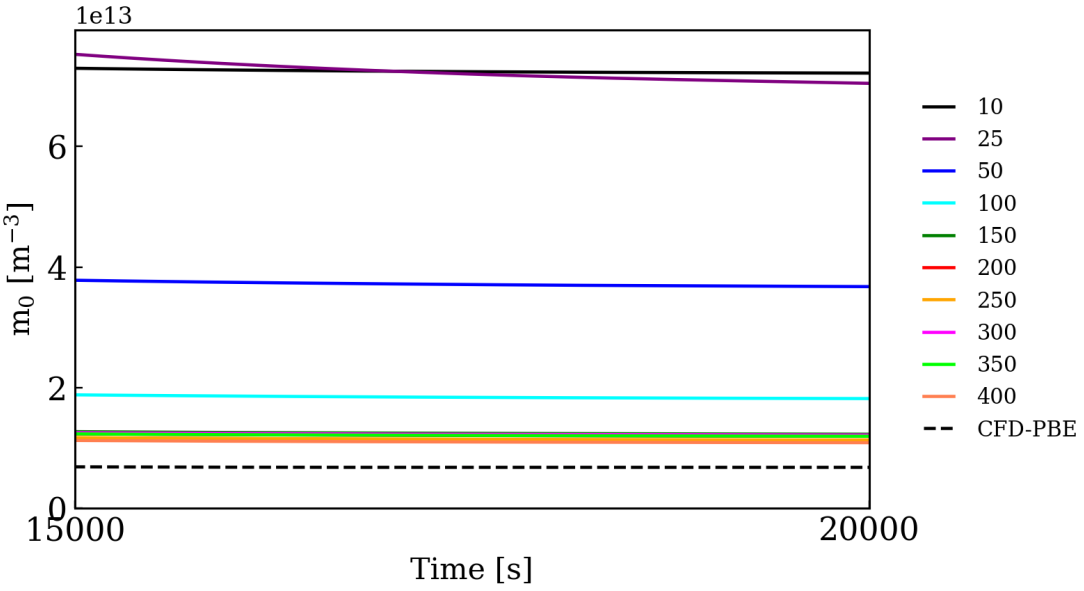


Figura 4.10: Zoom del grafico di m_0 in uscita dal reattore in funzione del tempo in corrispondenza dell'asse orizzontale per le simulazioni con nucleazione e crescita, aggregazione e rottura. Confronto con la CFD-PBE senza micromiscelazione. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python.

Per quanto riguarda il momento di ordine 3, in presenza di aggregazione e rottura si osserva una sovrapposizione delle curve non perfettamente coincidente (Fig. 4.11). L'andamento è predetto correttamente e i valori rientrano in un range accettabile. Sono state effettuate diverse prove per investigare e spiegare questo comportamento, ma non si è riusciti ad individuarne la causa esatta, tuttavia, ciò sembra non avere un effetto negativo sui risultati.
Si riporta anche in questo caso il grafico relativo al diametro medio di Sauter in Fig. 4.12. Si evince nuovamente che l'andamento predetto dal modello sia sempre in accordo con la CFD-PBE, risultato molto soddisfacente, mentre i valori si discostano in misura più o meno pronunciata da quest'ultima e sembrano piuttosto influenzati dal numero di compartimenti.
Nel caso di sole nucleazione e crescita si è riscontrato che le simulazioni con 10 e 25 compartimenti sono quelle che si discostano maggiormente dai valori predetti dal modello, aumentando il numero di compartimenti le simulazioni convergono a valori più simili tra loro.
La stessa situazione si ritrova anche per le simulazioni con aggregazione e rottura, di conseguenza, per le successive prove, si è deciso di non considerare più tali valori

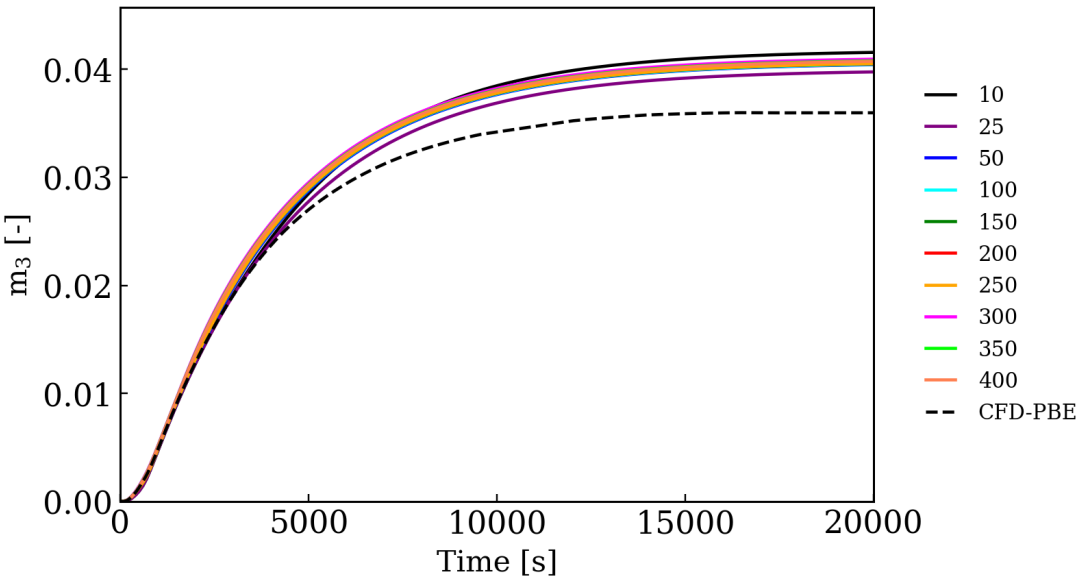


Figura 4.11: m_3 in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione e crescita, aggregazione e rottura. Confronto con la CFD-PBE senza micromiscelazione. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python.

come numero di compartimenti.
Uno dei punti di forza del modello a compartimenti è la rapidità con cui può fornire i risultati, decisamente maggiore rispetto alla CFD-PBE, pertanto, in tale ottica si è pensato di ottimizzare ulteriormente lo sfruttamento delle risorse computazionali riducendo opportunamente il numero di prove. Un'altra considerazione effettuata, ad esempio, è che i valori intermedi del numero di compartimenti, come 150, 250, non portano a risultati significativamente diversi dai valori delle centinaia, pertanto, anche questi valori sono stati tralasciati nelle successive prove. Infine, dai risultati riportati finora si evince che non ci sia una correlazione chiara tra il numero di compartimenti ed una convergenza ai risultati della CFD-PBE, ad esempio, non necessariamente aumentando il numero di compartimenti ci si avvicina a quest'ultima. È chiaro che questo aspetto dovrà essere ulteriormente investigato, ma l'obiettivo principale di questa tesi non è l'ottimizzazione della scelta di tale parametro, bensì verificare se il modello a compartimenti possa essere utilizzato per descrivere correttamente la co-precipitazione. Tenendo conto di tutte queste considerazioni, si è ritenuto opportuno investigare altre condizioni operative riducendo il numero di prove.

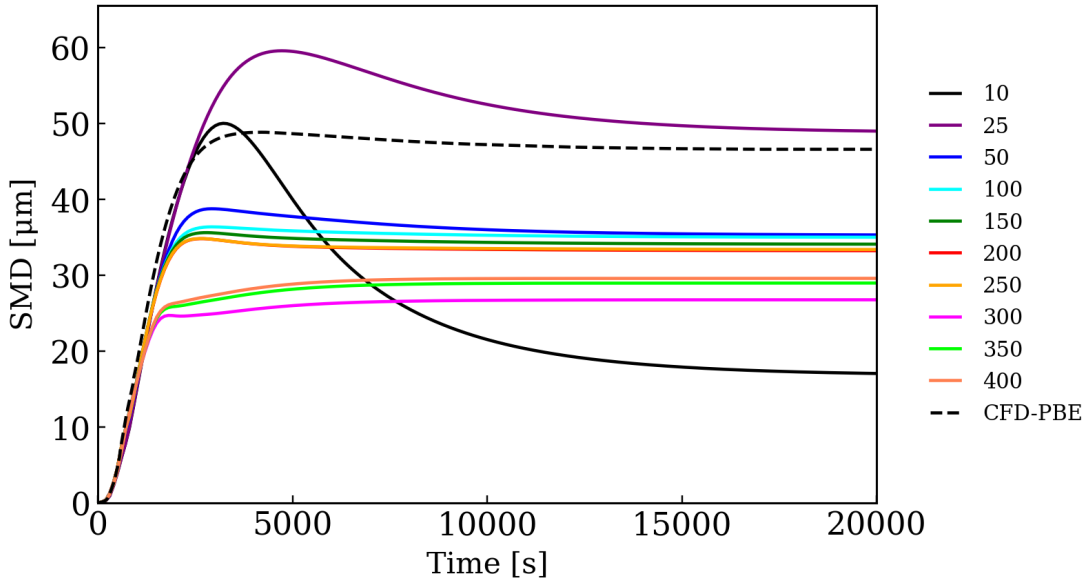


Figura 4.12: Diametro medio di Sauter (SMD) in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione e crescita, aggregazione e rottura. Confronto con la CFD-PBE senza micromiscelazione. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python.

4.5.2 Confronto con le simulazioni CFD-PBE con micromiscelazione

È interessante presentare anche il confronto tra le simulazioni con il modello a compartimenti riportate nella sezione precedente e la CFD-PBE in presenza della micromiscelazione, per valutare se in tali condizioni i risultati del modello si avvicinino maggiormente alla CFD-PBE o viceversa.
In Fig. 4.13 si riporta il grafico relativo ad m_0.
Si osserva nuovamente coerenza nell'andamento di tale variabile, mentre per quanto riguarda i valori, il quadro è peggiore rispetto al caso precedente, poiché il valore finale di m_0 si discosta abbastanza da quello predetto dalla CFD-PBE per tutte le simulazioni con il modello a compartimenti.
Per quanto riguarda il momento m_3, si ritrova un confronto analogo al caso precedente, dunque ci si limita a riportarlo in Fig. 4.14.
Infine, si valuta il confronto per il diametro medio di Sauter in Fig. 4.15. Come per il momento m_0, anche per il SMD si riscontra un peggioramento nel confronto con la CFD-PBE in presenza della micromiscelazione, infatti nonostante gli andamenti siano ancora una volta coerenti, i valori si discostano ancora di più per tutte le simulazioni realizzate con il modello.

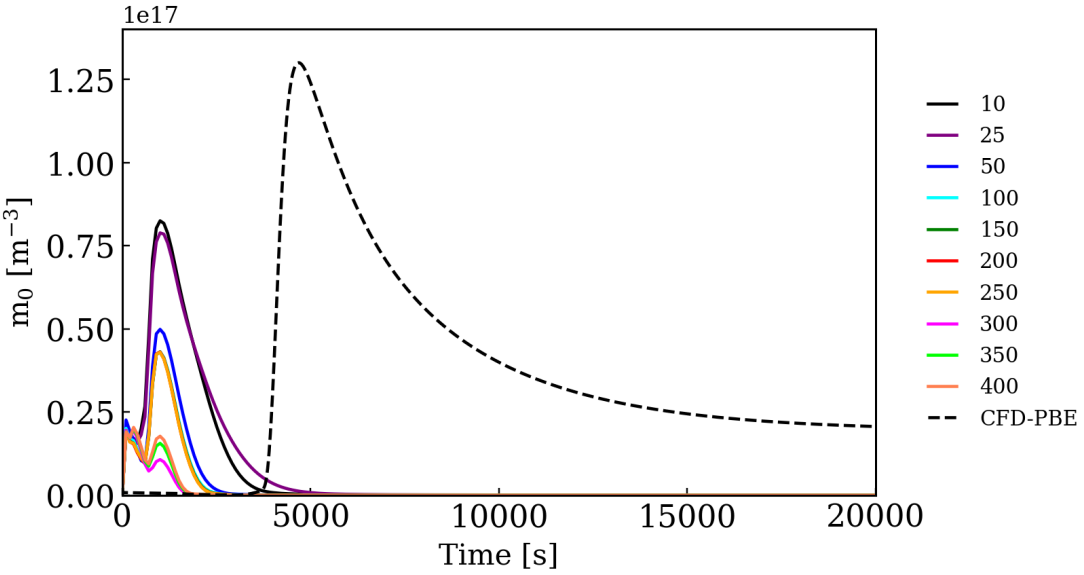


Figura 4.13: m_0 in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione e crescita, aggregazione e rottura. Confronto con la CFD-PBE con micromiscelazione. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python.

Ci si aspettava tale comportamento, infatti, come è già stato spiegato, il modello a compartimenti non risolve la micromiscelazione poiché quest'ultima è un fenomeno che interessa la scala molecolare, dunque i fenomeni diffusivi. È chiaro quindi che, includendo la modellazione di quest'ultima nelle simulazioni CFD-PBE, aumenti la discrepanza tra i risultati.

4.5.3 Simulazioni con nucleazione, crescita, aggregazione e rottura e concentrazioni decimate

Le medesime simulazioni con nucleazione, crescita, aggregazione e rottura sono state ripetute con dei valori di concentrazione decimati rispetto a quelli riportati in Tab. 4.2, per studiare l'effetto delle condizioni operative sui risultati e investigare ulteriormente la capacità di predizione del modello a compartimenti in diverse situazioni.
Per tale scopo, si è preferito ancora una volta simulare tutti i fenomeni, comprese aggregazione e rottura, poiché tale situazione è più rappresentativa della realtà. La co-precipitazione è infatti un processo molto complesso, dove i diversi meccanismi competono con dinamiche difficili da descrivere e riprodurre.
Anche in questo caso si riporta in primis il grafico relativo ad m_0 in Fig. 4.16. Il numero di simulazioni in questo caso è inferiore, tale scelta è già stata giustificata.

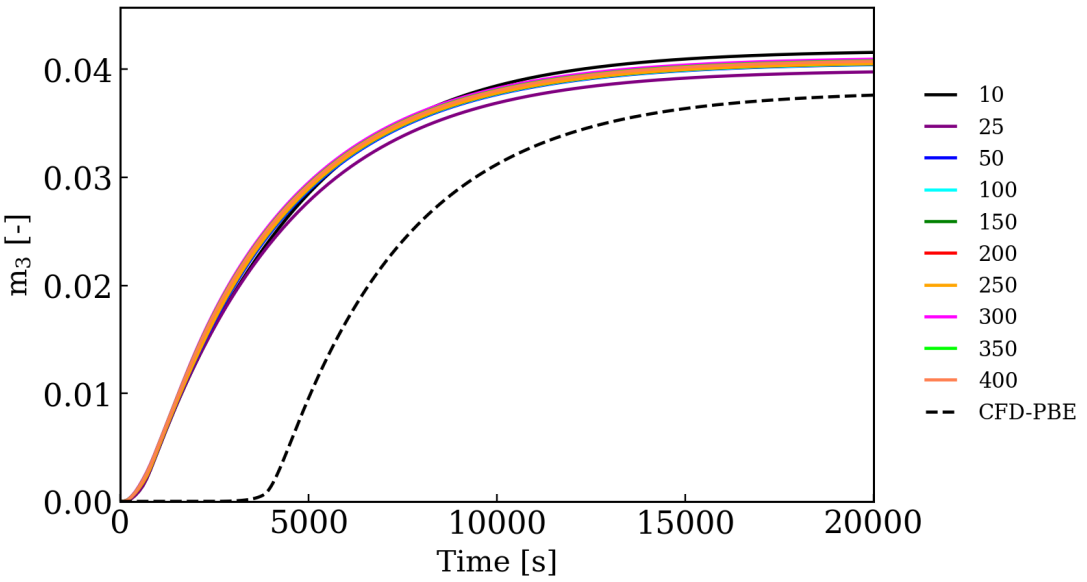


Figura 4.14: m_3 in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione e crescita, aggregazione e rottura. Confronto con la CFD-PBE con micromiscelazione. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python.

Si osserva che la concentrazione totale di particelle (m_0) predetta dal modello concorda molto bene con la CFD-PBE, dunque ciò dimostra che sebbene il modello necessiti ancora di ulteriori miglioramenti, esso rappresenta un ottimo punto di partenza per questa applicazione. Un'altra considerazione interessante è che m_0 si stabilizza ad un valore superiore di circa tre ordini di grandezza rispetto alle simulazioni con alte concentrazioni, ad indicare che in questo caso si ottenga un numero finale di particelle più elevato.
Per quanto riguarda m_3, le curve al variare del numero di compartimenti risultano perfettamente sovrapposte, contrariamente al caso precedente, e si assestano ad un valore inferiore di circa un ordine di grandezza (Fig. 4.17). Anche in questo caso vi è una certa distanza con la CFD-PBE in termini di valori, ma in misura analoga e non peggiore rispetto alle simulazioni con le concentrazioni più alte.
Si osserva nuovamente che il punto più debole del modello sembra essere la predizione del valore di dimensione media delle particelle: la distanza tra i valori predetti dal modello e quelli ottenuti dalla CFD-PBE è analoga al caso precedente. Le simulazioni con alte concentrazioni, a parità di numero di compartimenti, si stabilizzavano ad un valore del SMD più alto rispetto a quello osservato nel grafico in Fig. 4.17.
Ciò si può spiegare ipotizzando che, partendo da valori di concentrazione più bassi, la sovrasaturazione nel sistema venga consumata più rapidamente: iniziano

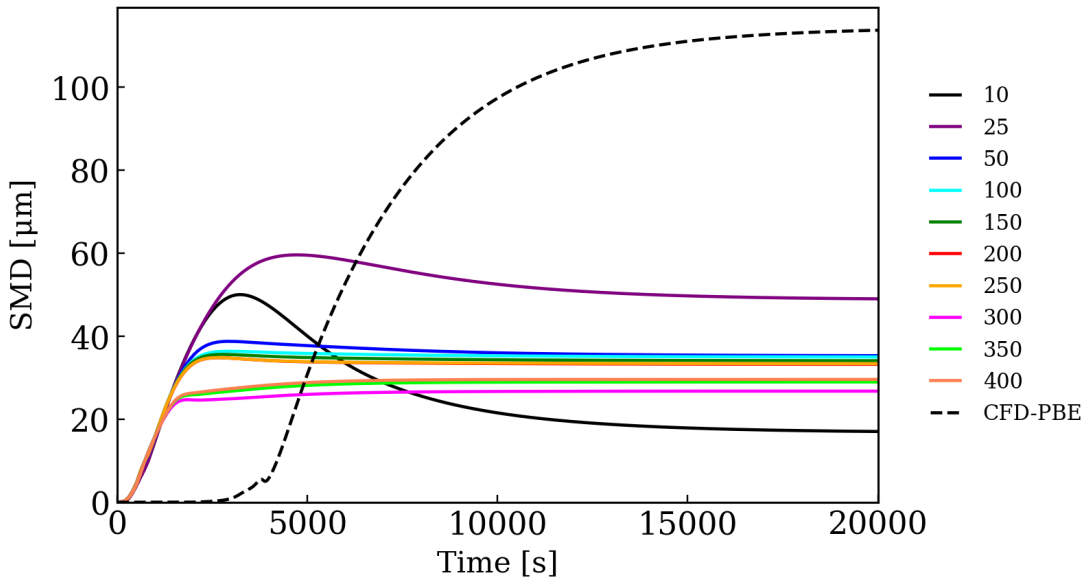


Figura 4.15: Diametro medio di Sauter (SMD) in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione e crescita, aggregazione e rottura. Confronto con la CFD-PBE con micromiscelazione. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python.

a nucleare molte particelle, tale processo riduce il valore di S, pertanto avviene meno crescita.
Complessivamente dunque, se il medesimo processo di co-precipitazione avviene con concentrazioni dei reagenti minori, prevale l'effetto della nucleazione, si ottengono più particelle, più piccole.

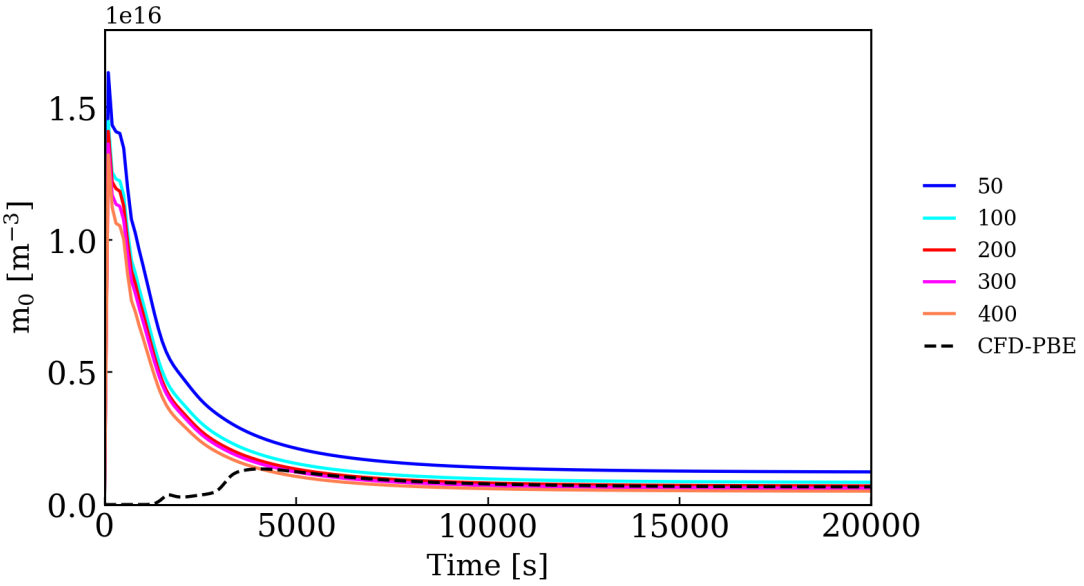


Figura 4.16: m_0 in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione, crescita, aggregazione e rottura e concentrazioni decimate rispetto al caso iniziale. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python.

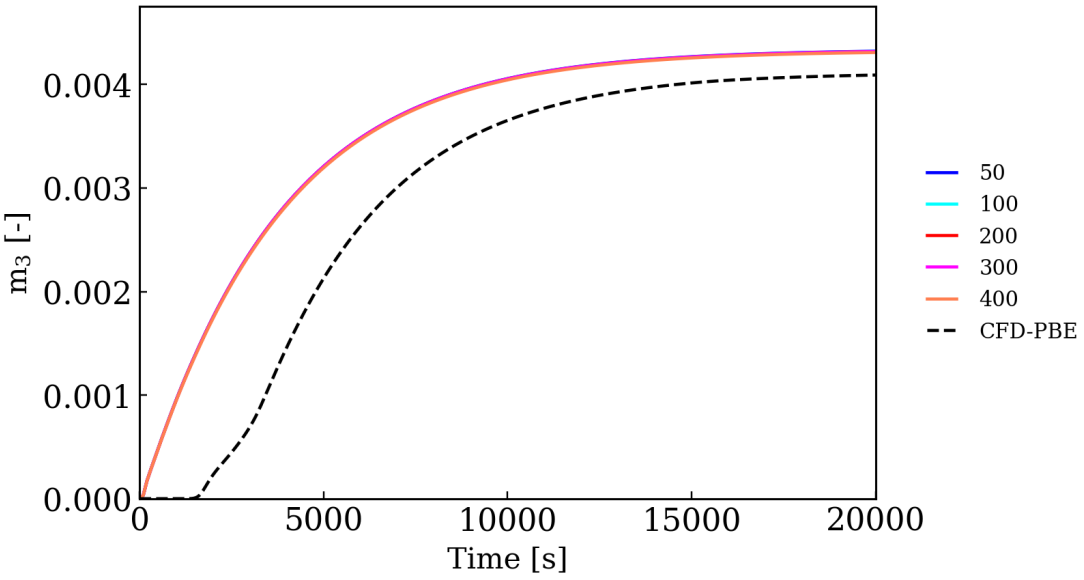


Figura 4.17: m_3 in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione, crescita, aggregazione e rottura e concentrazioni decimate rispetto al caso iniziale. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python.

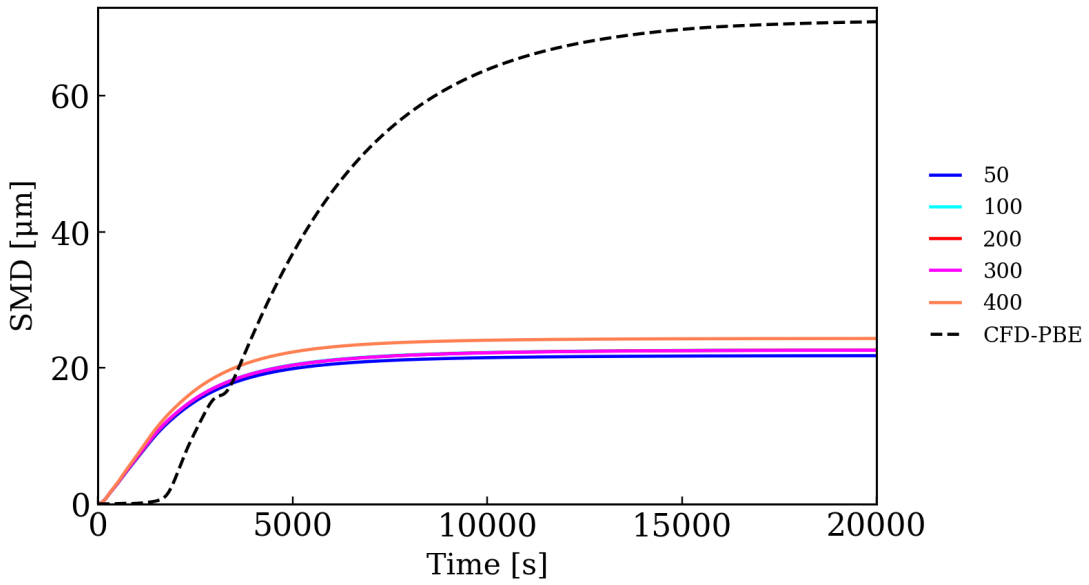


Figura 4.18: Diametro medio di Sauter (SMD) in uscita dal reattore in funzione del tempo per le simulazioni con nucleazione e crescita, aggregazione e rottura. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con Python.

5. Conclusioni

L'obiettivo principale di questa tesi è contribuire alla validazione dell'uso del modello a compartimenti nelle simulazioni dei processi di co-precipitazione di nichel, manganese e cobalto. Il contesto studiato riproduce le condizioni comuni nella pratica industriale: in primis la presenza di solfati metallici e di idrossido di sodio come reagenti e di ammoniaca come agente chelante, all'interno di un reattore agitato. Vengono inoltre considerati tutti i fenomeni di nucleazione, crescita, aggregazione e rottura. Il fine ultimo è infatti l'applicazione del modello a livello industriale. A tal scopo, si sono investigate diverse condizioni operative e si è studiato l'effetto della variazione di alcuni parametri del modello sui risultati.

Lo studio della co-precipitazione non può prescindere dal tenere in conto la fluidodinamica del sistema, la miscelazione e in particolare la micromiscelazione. Per tale ragione, come primo passo si sono studiati tali aspetti mediante delle simulazioni, i cui risultati hanno rappresentato il punto di partenza per l'utilizzo del modello a compartimenti. Da questo studio è emerso che i risultati ottenuti dal modello risultano fortemente influenzati dai dati impiegati per dividere il reattore, ad esempio dai campi di probabilità. Conseguentemente, è importante continuare l'attività di ricerca in quest'ambito per comprendere ulteriormente la dipendenza del modello dai dati iniziali, in modo da compiere le scelte più opportune a monte per fornire al modello dei dati di partenza che siano il più possibile accurati.

Per quanto concerne invece la modellazione del processo di co-precipitazione, ciò che si richiede al modello è la risoluzione dell'equilibrio chimico del sistema contestualmente ad una corretta descrizione dei fenomeni di nucleazione, crescita, aggregazione e rottura.
I risultati ottenuti dal modello sono stati paragonati a delle simulazioni denominate CFD-PBE, le quali risolvono le equazioni per ogni cella del sistema, a differenza del modello che le risolve per i vari compartimenti.
In generale, si sono riscontrati diversi punti di forza nell'utilizzo del modello a compartimenti:

- tempo computazionale notevolmente ridotto rispetto alle simulazioni CFD-PBE: queste ultime possono richiedere anche mesi di calcolo, mentre tutte le simulazioni condotte con il modello a compartimenti si sono dimostrate molto più rapide. Sono stati simulati 20000 secondi in ogni simulazione. Per un numero basso di compartimenti, come 10 o 25, sono sufficienti circa 10 ore di simulazione, mentre per 400 compartimenti si ottengono risultati in circa 5 giorni;
- il modello è robusto ed applicabile a diverse condizioni operative. Tutte le simulazioni effettuate in questo lavoro sono state portate a termine senza errori o interruzioni. Essendo l'obiettivo l'applicazione del modello in ambito industriale, ciò è importante;
- il modello riesce a predire correttamente il comportamento delle particelle: l'andamento dei grafici rappresentanti le diverse proprietà e dei contour plot è coerente con quello ritrovato dalla CFD-PBE.

Il maggior punto di criticità riscontrato invece è la discrepanza tra i valori ottenuti dal modello e quelli di riferimento della CFD-PBE. Vi sono diverse possibili fonti di tale errore, che è opportuno continuare ad investigare:

- il modello a compartimenti non risolve i fenomeni diffusivi e la micromiscelazione. Si è già spiegato che l'ideologia stessa su cui si fonda il modello, cioè il raggruppamento di celle in compartimenti, lo renda poco adeguato per la risoluzione di questi fenomeni, tuttavia, si può continuare a cercare un modo di includerli;
- il modello è molto sensibile ai campi di partenza impiegati per la suddivisione del reattore, sicuramente anche tale aspetto merita di essere approfondito;
- i risultati forniti dal modello dipendono anche da parametri come il numero di compartimenti e il metodo (e algoritmo) impiegati per la compartimentalizzazione. È opportuno approfondire l'ottimizzazione nella scelta di tali parametri.

In conclusione, alla luce dei risultati riportati e delle considerazioni effettuate, si può affermare che il modello a compartimenti sia un ottimo strumento per lo studio dei fenomeni di co-precipitazione, in quanto lo riesce ad utilizzare facilmente in diverse condizioni operative ed esso predice correttamente il comportamento delle particelle. Ciò in cui il modello invece non è ancora del tutto soddisfacente è la predizione dei valori delle proprietà della distribuzione di particelle, come la concentrazione totale finale o il diametro medio. L'approccio adottato in questo lavoro si può dunque definire corretto ed utile, ma è necessario portarlo avanti per migliorare ulteriormente i risultati ottenuti affinché il modello possa diventare di uso comune nelle applicazioni industriali.

A. Appendice

A.1 Simulazioni CFD e micromixing

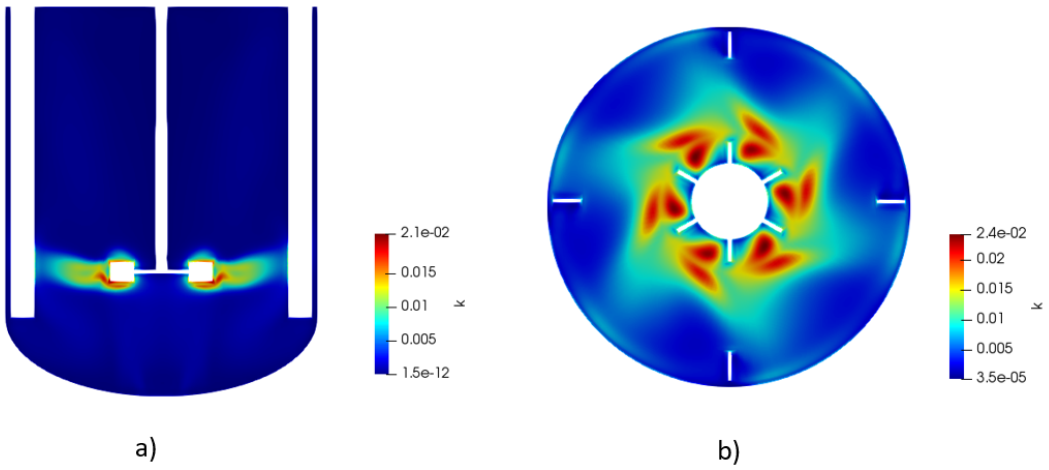


Figura A.1: Contour plot della velocità di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta k all'interno del reattore per le simulazioni con velocità della girante a 200 RPM: a) Sezione longitudinale. b) Sezione radiale. Figura tratta dalle simulazioni realizzate con OpenFOAM8.

Bibliografia

[1] Gautam Mishra, Rohit Jha, Arunabh Meshram e Kamalesh K. Singh. «A review on recycling of lithium-ion batteries to recover critical metals». In: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10.6 (2022), p. 108534 (cit. a p. 2).

[2] Mohammad Abdelbaky, Lilian Schwich, Eleonora Crenna, Jef R. Peeters, Roland Hischier, Bernd Friedrich e Wim Dewulf. «Comparing the environmental performance of industrial recycling routes for lithium nickel-cobalt-manganese oxide 111 vehicle batteries». In: *Procedia CIRP* 98 (2021), pp. 97–102 (cit. a p. 2).

[3] Chunyan Li, Guofu Dai, Runyu Liu, Chen Wang, Sheng Wang, Yue Ju, Haishen Jiang, Shaojun Jiao e Chenlong Duan. «Separation and recovery of nickel cobalt manganese lithium from waste ternary lithium-ion batteries». In: *Separation and Purification Technology* 306 (2023), p. 122559 (cit. a p. 2).

[4] Fenglian Fu e Qi Wang. «Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review». In: *Journal of Environmental Management* 92.3 (2011), pp. 407–418 (cit. a p. 2).

[5] Madhukiran R. Dhondale, Amritha G. Nambiar, Maan Singh, Abhishek R. Mali, Ashish K. Agrawal, Nalini R. Shastri, Pradeep Kumar e Dinesh Kumar. «Current Trends in API Co-Processing: Spherical Crystallization and Co-Precipitation Techniques». In: *Journal of Pharmaceutical Sciences* 112.8 (2023), pp. 2010–2028 (cit. a p. 2).

[6] Lu Jiang, Hua Xia, Wenjing Wang, Yu Zhang e Zhu Li. «Applications of microbially induced calcium carbonate precipitation in civil engineering practice: A state-of-the-art review». In: *Construction and Building Materials* 404 (2023), p. 133227 (cit. a p. 2).

[7] Hongxu Dong e Gary Koenig. «A Review on Synthesis and Engineering of Crystal Precursors Produced Via Coprecipitation for Multicomponent Lithium-Ion Battery Cathode Materials». In: *CrystEngComm* 22 (2019) (cit. alle pp. 3, 36).

[8] A. Ouda, Y. Bajón Fernández e E. McAdam. «Modifying supersaturation rate with membrane area to volume ratio: Scaling reduction and improved crystal growth control in membrane distillation crystallisation». In: *Journal of Membrane Science* 683 (2023), p. 121838 (cit. a p. 10).

[9] S. Karthika, T. K. Radhakrishnan e P. Kalaichelvi. «A Review of Classical and Nonclassical Nucleation Theories». In: *Crystal Growth & Design* 16.11 (2016), pp. 6663–6681 (cit. alle pp. 11, 14, 15).

[10] Pranta Barua e Inchan Hwang. «Bulk Perovskite Crystal Properties Determined by Heterogeneous Nucleation and Growth Special Issue materials Bulk Perovskite Crystal Properties Determined by Heterogeneous Nucleation and Growth». In: *Materials* 16 (2023), p. 2110 (cit. a p. 12).

[11] David V. Svintradze. «Generalization of the Kelvin equation for arbitrarily curved surfaces». In: *Physics Letters A* 384.20 (2020), p. 126412 (cit. a p. 12).

[12] David V. Svintradze. «Generalization of Young-Laplace, Kelvin, and Gibbs-Thomson equations for arbitrarily curved surfaces». In: *Biophysical Journal* 122.5 (2023), pp. 892–904 (cit. a p. 12).

[13] A Schmidt-Ott e J Wüstenberg. «Equivalent diameters of non-spherical particles». In: *Journal of Aerosol Science* 26 (1995), S923–S924 (cit. a p. 15).

[14] Nguyen T. K. Thanh, N. Maclean e S. Mahiddine. «Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution». In: *Chemical Reviews* 114.15 (2014), pp. 7610–7630 (cit. alle pp. 18, 19).

[15] Daria Kondrashova e Rustem Valiullin. «Freezing and Melting Transitions under Mesoscalic Confinement: Application of the Kossel–Stranski Crystal-Growth Model». In: *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015), pp. 4312–4323 (cit. a p. 18).

[16] G. Nehrke, G.J. Reichart, P. Van Cappellen, C. Meile e J. Bijma. «Dependence of calcite growth rate and Sr partitioning on solution stoichiometry: Non-Kossel crystal growth». In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71.9 (2007), pp. 2240–2249 (cit. alle pp. 18, 19).

[17] Daniele L. Marchisio, R.Dennis Vigil e Rodney O. Fox. «Quadrature method of moments for aggregation–breakage processes». In: *Journal of Colloid and Interface Science* 258.2 (2003), pp. 322–334 (cit. alle pp. 20, 21, 27, 28, 32).

[18] Z. Borka e H.A. Jakobsen. «On the Modeling and Simulation of Higher Order Breakage for Vertical Bubbly Flows Using the Least Squares Method: Applications for Bubble Column and Pipe Flows». In: *Procedia Engineering* 42 (2012), pp. 1270–1281 (cit. alle pp. 21, 22).

[19] Daniele L. Marchisio, R. Dennis Vigil e Rodney O. Fox. «Implementation of the quadrature method of moments in CFD codes for aggregation–breakage problems». In: *Chemical Engineering Science* 58.15 (2003), pp. 3337–3351 (cit. alle pp. 21, 28–30, 32).

[20] Brookhaven Instruments. *What is a Continuous Particle Size Distribution?* Accessed on 23 Settembre 2023. 2023. URL: `https://www.brookhaveninstruments.com/what-is-a-continuous-particle-size-distribution/` (cit. alle pp. 22–24).

[21] H.M. Hulburt e S. Katz. «Some problems in particle technology: A statistical mechanical formulation». In: *Chemical Engineering Science* 19.8 (1964), pp. 555–574 (cit. alle pp. 23, 29, 30).

[22] Marco Vanni. «Approximate Population Balance Equations for Aggregation–Breakage Processes». In: *Journal of Colloid and Interface Science* 221.2 (2000), pp. 143–160 (cit. alle pp. 27, 28).

[23] Robert Dürr e Andreas Bück. «Approximate Moment Methods for Population Balance Equations in Particulate and Bioengineering Processes». In: *Processes* 8.4 (2020) (cit. alle pp. 27, 33).

[24] Daniele Marchisio, Antonello Barresi, Giancarlo Baldi, RO Fox et al. «Comparison between the Classes Method and the Quadrature Method of Moments for multiphase systems». In: *Proceedings 8th International Conference on Multiphase Flows in Industrial Plants*. ANIMP Servizi srl. 2002, pp. 283–300. URL: `https://iris.polito.it/handle/11583/1408266` (cit. a p. 28).

[25] Kieran Hutton, Niall Mitchell e Patrick J. Frawley. «Particle size distribution reconstruction: The moment surface method». In: *Powder Technology* 222 (2012), pp. 8–14 (cit. a p. 31).

[26] R.B. Diemer e J.H. Olson. «A moment methodology for coagulation and breakage problems: Part 2—moment models and distribution reconstruction». In: *Chemical Engineering Science* 57.12 (2002). Population balance modelling of particulate systems, pp. 2211–2228 (cit. a p. 31).

[27] Robert McGraw. «Description of Aerosol Dynamics by the Quadrature Method of Moments». In: *Aerosol Science and Technology* 27.2 (1997), pp. 255–265 (cit. a p. 31).

[28] Daniele L. Marchisio e Rodney O. Fox. *Computational Models for Polydisperse Particulate and Multiphase Systems*. Cambridge Series in Chemical Engineering. Cambridge University Press, 2013 (cit. alle pp. 31, 34, 35).

[29] Daniele L. Marchisio, Jesse T. Pikturna, Rodney O. Fox, R. Dennis Vigil e Antonello A. Barresi. «Quadrature method of moments for population-balance equations». In: *AIChE Journal* 49.5 (2003), pp. 1266–1276 (cit. alle pp. 32, 33).

[30] Mohsen Shiea, Antonio Buffo, Marco Vanni e Daniele Marchisio. «Numerical Methods for the Solution of Population Balance Equations Coupled with Computational Fluid Dynamics». In: *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* 11.1 (2020), pp. 339–366 (cit. a p. 33).

[31] Roy G. Gordon. «Error Bounds in Equilibrium Statistical Mechanics». In: *Journal of Mathematical Physics* 9.5 (2003), pp. 655–663 (cit. alle pp. 33, 34).

[32] John C. Wheeler. «Modified moments and Gaussian quadratures». In: *Rocky Mountain Journal of Mathematics* 4 (1974), pp. 287–296 (cit. a p. 34).

[33] Andrew van Bommel e J. R. Dahn. «Analysis of the Growth Mechanism of Coprecipitated Spherical and Dense Nickel, Manganese, and Cobalt-Containing Hydroxides in the Presence of Aqueous Ammonia». In: *Chemistry of Materials* 21.8 (2009), pp. 1500–1503 (cit. alle pp. 36, 37).

[34] Mohsen Shiea, Andrea Querio, Antonio Buffo, Gianluca Boccardo e Daniele Marchisio. «CFD-PBE modelling of continuous Ni-Mn-Co hydroxide coprecipitation for Li-ion batteries». In: *Chemical Engineering Research and Design* 177 (2022), pp. 461–472 (cit. alle pp. 37, 38, 60).

[35] Leroy A. Bromley. «Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions». In: *AIChE Journal* 19.2 (1973), pp. 313–320 (cit. a p. 38).

[36] Osborne Reynolds. «IV. On the dynamical theory of incompressible viscous fluids and the determination of the criterion». In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. (A.)* 186 (1895), pp. 123–164 (cit. a p. 51).

[37] Giancarlo Alfonsi. «Reynolds-Averaged Navier-Stokes Equations for Turbulence Modeling». In: *Applied Mechanics Reviews - APPL MECH REV* 62 (2009) (cit. a p. 51).

[38] Andrei Nikolaevich Kolmogorov, V. Levin, Julian Charles Roland Hunt, Owen Martin Phillips e David Williams. «The local structure of turbulence in incompressible viscous fluid for very large Reynolds numbers». In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences* 434.1890 (1991), pp. 9–13 (cit. a p. 51).

[39] F. Opoku, M.N. Uddin e M. Atkinson. «A review of computational methods for studying oscillating water columns – the Navier-Stokes based equation approach». In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 174 (2023), p. 113124 (cit. alle pp. 52, 53).

[40] Ye Zhou. «Turbulence theories and statistical closure approaches». In: *Physics Reports* 935 (2021), pp. 1–117 (cit. alle pp. 52, 53).

[41] Tomás Chacón Rebollo e Daniel Franco Coronil. «Derivation of the k–epsilon model for locally homogeneous turbulence by homogenization techniques». In: *Comptes Rendus Mathematique* 337.6 (2003), pp. 431–436 (cit. a p. 54).

[42] B.E. Launder e D.B. Spalding. «The numerical computation of turbulent flows». In: *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 3.2 (1974), pp. 269–289 (cit. a p. 54).

[43] Georgina Espuny Garcia del Real, Jim Davies e Daniel G Bracewell. «Scale-down characterization of post-centrifuge flocculation processes for high-throughput process development». In: *Biotechnology and bioengineering* 111.12 (2014), pp. 2486–2498 (cit. a p. 58).

[44] J. Bałdyga e R. Pohorecki. «Turbulent micromixing in chemical reactors — a review». In: *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal* 58.2 (1995), pp. 183–195 (cit. a p. 58).

[45] Rodney O. Fox. «On the relationship between Lagrangian micromixing models and computational fluid dynamics1This contribution is dedicated to the remembrance of Professor Jaques Villermaux.1». In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 37.6 (1998), pp. 521–535 (cit. a p. 60).

[46] Daniele L. Marchisio, Antonello A. Barresi e Rodney O. Fox. «Simulation of turbulent precipitation in a semi-batch Taylor-Couette reactor using CFD». In: *Aiche Journal* 47 (2001), pp. 664–676 (cit. a p. 62).