

L'OPERAZIONE DI PRECIPITAZIONE

Prof. Angelo Chianese

1 Introduzione

La cristallizzazione di sostanze poco solubili si chiama cristallizzazione per precipitazione o semplicemente precipitazione. La sovrassaturazione a cui si opera è molto elevata, perché conseguenza di una reazione chimica che crea una elevata concentrazione in soluzione di un soluto poco solubile. L'immediata creazione di una elevatissima sovrassaturazione implica una nucleazione molto rapida seguita da un accrescimento non elevato e da altri fenomeni quali l'agglomerazione e cambiamenti della proprietà chimico-fisiche dei cristalli prodotti al trascorrere del tempo.

Gli elevatissimi valori di sovrassaturazione relativa, anche di alcune migliaia, a cui viene a trovarsi il prodotto stesso danno luogo a velocità molto elevate del fenomeno di nucleazione, che può assumere carattere di nucleazione omogenea. L'enorme velocità di nucleazione, dell'ordine di $10^{11} \# \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ determina la generazione di un elevatissimo numero di nuclei che subiscono un iniziale forte accrescimento. Tutto ciò conduce ad un consumo velocissimo della sovrassaturazione iniziale, sicché dopo pochi secondi o decine di secondi la sovrassaturazione ha raggiunto dei valori talmente bassi da non essere in grado di accrescere in maniera significativa i cristalli in sospensione, tenuto conto dell'elevatissima superficie che essi presentano.

Un secondo elemento importante per l'esame del fenomeno è il mescolamento tra le soluzioni dei reagenti che danno origine alla reazione chimica. Nel caso di miscelazione perfetta al livello dei micron (micromixing) la reazione avverrà alla concentrazione massima possibile dei reagenti e darà origine alla massima concentrazione del soluto prodotto, cioè alla sua massima sovrassaturazione. Nel caso di miscelazione locale carente, la concentrazione di uno dei reagenti può essere inferiore al valore massimo possibile e conseguentemente anche il soluto prodotto e la sua sovrassaturazione sarà inferiore, anche in maniera molto rilevante. Da quanto esposto risulta evidente l'importanza che l'idrodinamica riveste nel determinare le prestazioni della precipitazione. Infatti, un cattivo mescolamento delle soluzioni reagenti, impedendo la completa miscelazione, comporta da una parte un minor numero di nuclei prodotti, dall'altra una sovrassaturazione residua, legata ad un allungamento dei tempi di miscelazione dei reagenti, che determina una notevole distribuzione dimensionale dei cristalli prodotti ed un acuirsi dei fenomeni non desiderati quali l'agglomerazione. In sintesi, se si realizzano condizioni di micromixing è possibile ottenere un elevatissimo numero di cristalli, dell'ordine di $10^{11} - 10^{16}$ particelle per cm^3 , di dimensione micronica o submicronica, compresi in uno stretto intervallo di dimensioni, se ciò invece non avviene si ha la produzione di un numero meno elevato di cristalli che presentano una notevole disomogeneità dimensionale ed una quantità non trascurabile di aggregati cristallini. Le elevate velocità dei fenomeni di nucleazione ed accrescimento dei nuclei determinano, infine, l'incapacità di controllare l'abito cristallino che spesso si sviluppa in modo molto irregolare. Inoltre, il grande numero di cristalli e la loro ridotta dimensione conduce a fenomeni secondari quale l'Ostwald ripening e l'aggregazione, che influenzano fortemente la distribuzione granulometrica del precipitato finale.

L'importanza del processo di precipitazione è andata aumentando man mano che è cresciuta l'esigenza di disporre di materiali di piccolissime dimensioni, cioè di alcune decine o centinaia di nanometri. Attualmente, tale interesse è elevatissimo sia nell'ambito della produzione di nanopolveri e particelle nanostrutturate. Tra i settori di maggiore interesse industriale vi sono i materiali utilizzati per le registrazioni magnetiche e quelli fotografici, nel primo caso si tratta di ossidi di ferro e cromo e nel secondo caso di alogenuri di argento. Di enorme importanza sono anche i materiali ceramici utilizzati per produrre pigmenti ed i prodotti farmaceutici. Esistono, inoltre, processi di precipitazione, che coinvolgono materiali inorganici ben noti e spesso prodotti in grande quantità quali il carbonato di calcio, il solfato di calcio ed il fosfato di calcio, adoperati in

campo ambientale, quali la desolforazione di gas combustibili con calce o la eliminazione di fosfati solubili presenti in acque reflue sempre per mezzo di calce.

In numerosi casi la precipitazione porta a fenomeni di polimorfismo, cioè a prodotti chimici aventi la stessa composizione, ma forma cristallina e funzionalità differenti. In questo caso viene richiesto una maggiore attenzione alle condizioni operative.

Nei paragrafi che seguiranno verranno descritti, dapprima, gli aspetti fondamentali peculiari del processo di precipitazione, quindi verrà esaminata l'influenza che l'idrodinamica può avere sulla velocità di nucleazione, che in questo contesto assume un'importanza di gran lunga maggiore rispetto all'accrescimento, infine verranno descritte le apparecchiature che consentono l'intensificazione del processo di miscelazione e quindi l'ottimizzazione del processo di precipitazione.

2. Sovrassaturazione e solubilità

La forza spingente della precipitazione è una sovrassaturazione determinata dalla reazione tra due reagenti, entrambi in fase liquida od uno in fase liquida e l'altro in fase gassosa, che vengono mescolati tra loro. Per determinare la sovrassaturazione operativa è necessario conoscere la solubilità del soluto che precipita. Quando il precipitato coesiste con la soluzione in condizioni di equilibrio un parametro che rappresenta adeguatamente il sistema dal punto di vista termodinamico è il prodotto di solubilità K_{sp} . Per un elettrolita $A^+ B^-$ la sovrassaturazione, espresso come rapporto di sovrassaturazione S , si può definire come il rapporto tra il prodotto delle attività $\pi = a_A a_B$ ed il prodotto di solubilità $K_{sp} = a_{Aeq} a_{Beq}$:

$$S = \frac{\pi}{K_{sp}} \quad (1)$$

Una forma approssimata, più usualmente impiegata, del rapporto di sovrassaturazione è $S = c/c_{eq}$, ove c_{eq} è la solubilità del soluto.

Una forma meno usata della sovrassaturazione è il gradiente di concentrazione, cioè $\Delta c = c - c_{eq}$.

Per cristalli inferiori al micron può divenire importante tener conto dell'effetto della dimensione dei cristalli sulla solubilità espressa attraverso l'equazione di Gibbs- Thomson:

$$\frac{\ln c_{eq}(r)}{\ln c_{\infty}} = \frac{2\sigma V_m}{RT r} \quad (2)$$

Ove i valori delle concentrazioni si riferiscono al cristallo di dimensione r e molto elevata e gli altri simboli rappresentano: σ l'energia di superficie, V_m il volume molecolare, R la costante dei gas e T la temperatura assoluta. La legge di Gibbs-Thomson sancisce che vi è una inversa proporzionalità tra la solubilità e il raggio del cristallo. Ciò accade praticamente solo se la energia superficiale tra solido e soluzione è molto elevata. Per l'AgBr i cristalli di 50 nm hanno una solubilità del 15 % maggiore. L'energia superficiale, a sua volta, è inversamente proporzionale alla solubilità (vedi Fig. 1), per cui essa è particolarmente elevata per composti molto poco solubili oggetto del fenomeno di precipitazione. Il notevole effetto che, per tali composti, la variazione di dimensione ha sulla solubilità comporta il cosiddetto fenomeno di Ostwald ripening cioè, a determinate condizioni operative, la solubilizzazione dei cristalli più piccoli (sempre inferiori al micron), l'aumento di sovrassaturazione e conseguentemente l'accrescimento dei cristalli più grandi. Questo fenomeno, in definitiva, porta alla scomparsa dei cristalli più piccoli in favore dell'accrescimento dei cristalli grandi.

3. La chimica delle superfici e la stabilità dei colloidi

Consideriamo delle particelle solide cristalline in soluzione. Se siamo in presenza di specie del solido che si comportano diversamente, sia per la loro dimensione che per la fase cristallina, da un punto di vista termodinamico la fase meno stabile si trasformerà nella fase più stabile. La stabilità di una specie solida si misura sulla base della sua stabilità, nel senso che la specie più solubile è la meno stabile di quella meno solubile. Per esempio l'idrossido di ferro amorfo è più solubile della forma α (goetite) e della forma β (akagonite), e quest'ultima è più solubile della forma ematite. In questo caso la forma meno stabile è quella amorfa e quella più stabile è l'ematite. La stabilità dipende anche dalla temperatura, in ogni caso quando due specie di differente stabilità coesistono in una soluzione quella meno stabile si trasforma in quella più stabile. Si assiste in questo caso a due distinti processi di dissoluzione della specie meno stabile (quella più solubile) ed all'accrescimento di quella più stabile (la meno solubile). Il fenomeno meno veloce dei due determinerà la concentrazione finale della soluzione. Se la velocità di dissoluzione è molto più alta di quella di accrescimento, la fase lenta è la deposizione e la concentrazione della soluzione si porterà vicino alla solubilità più alta, viceversa se la velocità di accrescimento è di gran lunga maggiore di quella della dissoluzione, la fase lenta è la dissoluzione e la concentrazione finale sarà vicina alla solubilità minore (vedi fig. 1).

Ripening o Ostwald Ripening è un processo di trasformazione che porta alla scomparsa di cristalli di dimensioni molto piccole, inferiori al micron, a favore di cristalli di dimensioni più grandi. Il fenomeno alla base di questo processo è il legame che vi è tra la solubilità di un soluto in soluzione e la dimensione del solido cristallino, L , secondo quanto già descritto nel paragrafo 2

In questo caso il cristallo più piccolo è, infatti, quello più instabile in quanto ad esso corrisponde una solubilità maggiore.

Per quantificare ulteriormente tale effetto si tenga presente che la solubilità dei cristalli di $\text{Mg}(\text{OH})_2$ di 40 nm è del 10% superiore a quella relativa a cristalli di centinaia di micron. Il legame tra solubilità e dimensione dei cristalli sancito dall'equazione di Ostwald parte dal fatto che una soluzione satura relativamente a cristalli grandi può essere sottosatura relativamente a cristalli di decine o centinaia di nanometri, che pertanto si disciolgono incrementando la concentrazione della soluzione stessa che si sovrassatura relativamente ai cristalli grandi, che conseguentemente si accrescono. Da ciò deriva uno spostamento della distribuzione granulometrica verso cristalli di maggiore dimensione (vedi fig. 2).

L'auto-ricristallizzazione è un altro fenomeno di cambiamento di una specie solida cristallina in un'altra dovuta alla diversa velocità di accrescimento delle facce cristalline. Se una faccia cristallina è dotata di velocità di accrescimento molto maggiore delle altre, in un sistema chiuso la prima faccia scomparirà mentre le altre permarranno. Così ad esempio particelle di AgBr si trasformeranno dalla loro forma ottaedrica in presenza di 0,5 moli/l di ammoniaca e di 1 mole/l di nitrato di ammonio (vedi fig. 3).

Le sospensioni di precipitati presentano una grande numero di micro e nano particelle che presentano complessivamente una elevatissima superficie. In questo caso sia la chimica delle superfici determina la stabilità dei colloidi, cioè la costanza di una distribuzione granulometrica che consente di conservare le particelle solide in sospensione.

In generale, l'aggregazione tra le particelle, connessa alla stabilità delle sospensioni, è dovuta alla competizione di forze tra particelle attrattive e repulsive.

Le forze attrattive sono di natura fisiche, quelle di Van der Waals, e sono inversamente proporzionale al quadrato della distanza tra le particelle.

Le forze repulsive sono di origine elettromagnetiche e discendono dalla carica superficiale che circonda le particelle, il cosiddetto doppio strato elettrico. Lo strato di cariche elettriche deriva da

ioni che vengono adsorbiti selettivamente sulla superficie delle particelle ovvero dalla dissociazione di gruppi ionici in superficie. Questa parte del doppio strato è quella immobile. Poiché il sistema deve essere elettricamente neutro le cariche elettriche sulla superficie del solido devono essere bilanciate da cariche di segno opposto che si trovano nel liquido adiacente alle particelle. Questa parte del doppio strato tende a penetrare nel cuore del liquido, è disturbato dal moto caotico del liquido, e prende il nome di strato diffusionale.

Il potenziale elettrostatico che si stabilisce in vicinanza della superficie della particelle è riportato in fig. 4. Lo spessore dello strato di ioni adsorbiti è δ .

Il gradiente di potenziale complessivo, E , tra la superficie del solido e la soluzione è chiamato potenziale di Nerst ed è costituito dalla somma del potenziale dello strato immobile, ϕ , e da quello dello strato diffusionale, ζ , cioè: $E = \phi + \zeta$.

Le forze repulsive che hanno luogo per le interazioni elettriche sussistenti nel doppio strato sono proporzionali al potenziale ζ . La grandezza ed il segno del potenziale ζ sono funzioni della forza ionica, cioè dal tipo di ioni e dalla loro concentrazione.

Quando la concentrazione degli ioni aumenta, gli ioni nello strato diffusionale tendono a legarsi con quelli degli strati diffusionali delle particelle adiacenti e la stabilità delle particelle si riduce. Per cui il valore del potenziale ζ può passare per un massimo (usualmente in presenza di ioni monovalenti o bivalenti), può ridursi sino a zero ovvero raggiungere un valore negativo (in presenza di ioni bi e trivalenti) (vedi fig. 5). Se il valore del potenziale è compreso tra ± 30 mV la sospensione di particelle è stabile. Il processo che porta ad una stabilizzazione delle sospensioni per effetto delle forze repulsive è chiamato stabilizzazione elettrostatica. Se il potenziale ζ è all'interno dell'intervallo indicato le forze attrattive prevalgono si ha agglomerazione/coagulazione delle particelle, la sospensione è instabile e gli aggregati particellari sedimentano.

Per stabilizzare le sospensioni possono anche essere utilizzati degli additivi polimerici o macromolecolari che vengono adsorbiti sulla superficie delle particelle. Il caso tipico è quello della gelatina che è stata utilizzata per stabilizzare le soluzioni di alogenuri di argento.

I polimeri o le macromolecole creano nella soluzione una serie di circuiti e catene molecolari che impediscono l'aggregazione delle particelle, per tale motivo la forma di stabilizzazione che ne deriva è detta sterica.

4. L'influenza della miscelazione

La miscelazione e quindi l'idrodinamica della soluzione madre è un fattore di grande importanza per il processo di precipitazione nei riguardi sia della distribuzione granulometrica sia dell'abito cristallino del prodotto.

In un processo reale la miscelazione non è istantanea, specialmente se posta a confronto con le velocità della reazione e con i processi di cristallizzazione. La miscelazione è un processo complesso che passa attraverso diversi stadi. Innanzitutto la miscelazione prende avvio dalla disintegrazione dell'alimentazione fluida in singoli volumi di liquido che si distribuiscono nel recipiente e tale situazione va cambiando nel corso di una fase dinamica del processo con lo spezzamento sempre più spinto dei singoli volumi. Al termine di questa fase vi è il contatto tra film molto sottili dei volumi dei singoli reagenti attraverso i quali avviene il processo di diffusione e la reazione tra i due reagenti prende avvio in maniera ampia. Si comprende come questa fase può condurre a creare delle zone con concentrazioni dei due reagenti molto differenti, che comportano soprassaturazioni e velocità di nucleazione ed accrescimento molto differenti.

In un regime turbolento le specie presenti in soluzioni vengono trasportate nell'apparecchiatura in gruppi di numerose molecole, sotto forma di entità a forma di spirale, chiamate in inglese "eddy" (vedi fig. 2). Il moto turbolento è tridimensionale e causa, attraverso la formazione di vortici, un fluttuazioni delle velocità locali con un massimo, vicino all'origine del moto, ad esempio l'agitatore sino ad un minimo, ove prevalgono le forze viscosive (vedi fig. 3). Queste entità interagiscono con il

fluido circostante e generano entità più piccole, che producono a loro volta dall'interazione con il fluido circostante entità di dimensioni ancora minore e così via. L'organo che da origine al moto del fluido, ad es. l'agitatore fornisce l'energia cinetica alle entità di dimensioni maggiori che trasmettono, successivamente, tale energia alle entità di dimensioni minori che esse stesse generano. L'energia cinetica è spesa nelle deformazioni viscosi di volumetti del liquido ed è trasformata in energia interna del fluido (vedi fig. 4). La microscala di Kolmogoroff descrive la dimensione dell'entità più piccola nel fluido ed è la lunghezza caratteristica per la dissipazione viscosa dell'energia cinetica (vedi fig. 5).

Sintetizzando, la miscelazione in un volume agitato avviene attraverso tre fasi:

- 1) Un liquido è disperso in un altro e si ottiene una composizione media costante, ma alla scala micro vi è una segregazione tra i due liquidi.
- 2) La segregazione dei liquidi si riduce progressivamente nel volume considerato, sicché l'area di contatto tra i due liquidi aumenta notevolmente.
- 3) Si verifica la miscelazione a livello molecolare sicché la segregazione tra le due fasi in pratica scompare. La miscela raggiunge condizioni di omogeneità a livello molecolare.

Il primo stadio di miscelazione viene chiamato macromixing, avviene alla scala dell'apparecchiatura ed ha una dinamica che ha una durata dell'ordine dei secondi (vedi fig. 6). Il macromixing è governato dalle proprietà fisiche del fluido, dal tipo di apparecchiatura e dall'energia totale spesa per la miscelazione. Gli altri due stadi sopra descritti si riferiscono al micromixing, che come sopra detto, si riferisce alla deformazione dei volumetti fluidi elementari e comporta la diffusione dei reagenti sino al contatto e la conseguente reazione. La velocità del micromixing dipende dalla turbolenza locale, cioè dall'energia dissipata localmente, mentre non dipende dall'apparecchiatura, né dall'organo che ha generata la movimentazione del fluido. A questo proposito si tenga conto che l'energia dissipata localmente può variare di oltre due ordini di grandezza in un recipiente (vedi fig. 3). I processi di mescolamento ad una scala compresa tra quella dell'apparecchiatura e quella locale, ad esempio a quella della zona di alimentazione sono indicati come mesomixing.

Lo stadio del macromixing ha un tempo caratteristico pari a:

$$\tau_c = \frac{V_c}{Q_c} \quad (3)$$

Mentre il tempo del micromixing è calcolato in modo approssimato dalla relazione proposta da Baldiga e Bourne (1986) :

$$\tau_\omega \cong 12 \left(\frac{V}{\varepsilon} \right)^{0.5} \quad (4)$$

Ove ν_f è la viscosità cinematica in $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ed ε è la potenza dispersa per unità di massa in $\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}$.

La scala del "micromixing" è quella assegnata da Kolmogoroff alla dimensione della turbolenza a livello molecolare (eddy):

$$\lambda_k = \left(\frac{\nu_f^3}{\varepsilon} \right)^{1/4} \quad (5)$$

La microscala di Kolmogorov va da alcuni micron ad alcune decine di micron.

Il micromixing ha luogo attraverso due possibili meccanismi: la distribuzione laminare delle regioni segregate e l'erosione delle regioni segregate per turbolenza (vedi fig. 7). La reazione ha luogo

all'interfaccia tra le regioni segregate e nelle regioni dove vi è la miscelazione, da cui l'importanza della micromiscelazione.

In molti processi di precipitazione, le velocità di reazione e di nucleazione sono molto veloci, ne consegue che deve essere anche molto veloce la velocità della micro miscelazione se non si vuole che la miscelazione rappresenti lo stadio lento del processo complessivo con la conseguenza di avere concentrazioni differenti nei diversi punti dell'apparecchiatura. In particolare, i processi di miscelazione e di reazione, devono essere molto più veloci del processo di nucleazione se si vuole che essi non influenzino quest'ultimo processo e l'intera operazione di precipitazione, cioè

$$t_m + t_r \ll t_{ind} \quad (6)$$

Ove t_m , t_r , e t_{ind} rappresentano i tempi di mescolamento, reazione ed il tempo di induzione richiesto dalla nucleazione. Poiché solitamente $t_r \ll t_{ind}$ è necessario verificare che

$$t_m \ll t_{ind} \quad (7)$$

E' interessante mettere a confronto il tempo di mescolamento fornito dall'eq. 4 con il tempo medio di ricircolazione di un fluido in un recipiente agitato da una turbina Rushton.

Quest'ultimo, indicato con il simbolo t_c , è dato da :

$$t_c \cong \frac{V}{v_l} = \frac{V}{BRd_t^3} \quad (8)$$

Ove è V il volume del recipiente, R e d_t sono la velocità di rotazione ed il diametro della turbina. B è una costante che dipende dalla geometria dell'apparecchiatura ma non differisce troppo da 1.

In figura 8 sono confrontati i due tempi in questione per tipiche configurazioni di un'apparecchiatura di laboratorio e di un recipiente agitato industriale. Ovviamente il tempo di micro miscelazione non dipende dalla scala dell'apparecchiatura, che invece condiziona fortemente il tempo di circolazione del fluido. Come si vede quest'ultimi variano da alcune decine di secondi a frazioni di secondo passando dalla scala industriale a quella di laboratorio, mentre il tempo di micro mescolamento è dell'ordine dei centesimi o millesimi di secondo.

In molti processi di precipitazione, specialmente in quelli finalizzati alla produzione di nanopolveri, si opera a rapporti di sovrassaturazione molto elevate, $S \cong 1000 \div 10000$, che comportano tempi di induzione dell'ordine del millisecondo, sicché il tempo di miscelazione da realizzare deve essere anch'esso di millisecondi. Ciò non è possibile attraverso un reattore agitato, sicché se si vogliono ottenere condizioni di micromixing bisogna ricorrere ad apparecchiature particolari quali reattori a getti collidenti ed a dischi rotanti.

Infine, la miscelazione può avere una grande importanza sui fenomeni di agglomerazione e sulla forma dei cristalli. Relativamente al primo punto, si osservi che la precipitazione può avvenire in presenza o in assenza di agglomerazione: nel primo caso si ottengono monocristalli, mentre nel secondo caso si possono avere aggregati policristallini di dimensioni di uno o due ordini di grandezza maggiore. Inoltre, si possono verificare delle morfologie del tutto differenti in presenza o meno di agitazione. Così, ad esempio, nella precipitazione del carbonato di calcio a 30°C, con blanda agitazione si sono osservate tre morfologie diverse, aragonite, vaterite e calcite (vedi fig. 9), mentre sotto agitazione molto spinta si è verificata solo la prima forma, l'aragonite.

5. Agglomerazione e coagulazione delle particelle

Aggregazione e agglomerazione sono due fenomeni che stanno in relazione ai fenomeni di flocculazione e coagulazione. Il primo è un processo che lega debolmente le particelle tra loro attraverso dei legami fisici il secondo avviene quando le particelle piccole sono tenute insieme da ponti cristallini o forze chimico-fisiche. I due fenomeni hanno luogo solitamente in presenza di sovrassaturazione elevata e sono efficaci per particelle di dimensioni inferiori a 50 μm (vedi figura). L'agglomerazione è un processo che avviene tra le particelle solide in una soluzione colloidale ed è spesso preceduta dall'aggregazione. L'aggregazione è molto simile al processo di flocculazione, con la differenza che la flocculazione avviene in una sospensione sottosatura mentre la coagulazione avviene in una soluzione satura o leggermente sovrassatura. La velocità di agglomerazione è proporzionale al numero di particelle per unità di volume in sospensione e cresce con la varianza della popolazione cristallina. Quando la velocità di agglomerazione è molto elevata essa è più influente della velocità di accrescimento e porta a forti modificazioni della distribuzione granulometrica. Il processo di aggregazione è studiato sulla base dell'approccio di Smoluchowski che considero l'agglomerazione come un meccanismo biparticellare: secondo tale autore la velocità di aggregazione tra due particelle di dimensioni L_i ed L_j è data da

$$\Gamma_{ij} = K(L_i, L_j) \cdot N_i \cdot N_j \quad (7)$$

in cui Γ_{ij} è la velocità di formazione degli aggregati, in $\# \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, N_i ed N_j , sono le densità delle particelle di dimensioni L_i e L_j rispettivamente, in $\# \cdot \text{m}^{-3}$, $K(L_i, L_j)$, dimensionalmente pari a $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ è una costante detta essenziale (kernel) della cinetica di aggregazione.

Si possono distinguere due differenti meccanismi di aggregazione. Il meccanismo pericinetico è causato da moti Browniani di particelle monodisperse submicroniche soggette a collisioni controllate dal moto diffusionale in una soluzione ferma. Il secondo meccanismo, quello ortocinetico, viene indotto dalle collisioni tra le particelle generate dal moto del fluido in movimento. Secondo Smoluchowski il rapporto $N_0/N(t)$ è una funzione lineare del tempo nel caso del meccanismo pericinetico mentre per il meccanismo ortocinetico è il logaritmo di questo rapporto che è funzione lineare del tempo (vedi tab. 1). Le equazioni di Smoluchowski sono state confermate sperimentalmente in esperienze di laboratorio. Per tener conto degli effetti dell'aggregazione sulla distribuzione granulometrica bisogna inserire, nel bilancio di popolazione, dei termini che rappresentano la nascita di nuove particelle per aggregazione e la scomparsa per la formazione di aggregati. Il bilancio di popolazione in questo caso contiene dei termini $B_{\text{aggr}}(L_i)$ e $D_{\text{aggr}}(L_i)$, che indicano rispettivamente la comparsa e la scomparsa di particelle di dimensione L_i , in termini di $\# \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, che hanno la seguente espressione

$$B_{\text{aggr}} = \frac{1}{2} \int_0^{L_i} K(L_k, L_{i-k}) n_k \cdot n_{i-k} dL_k \quad (8)$$

con $L_k + L_{i-k} = L_i$

$$D_{\text{aggr}} = n_i \int_0^{L_{\text{max}}} K(L_i, L_k) n_k dL_k \quad (9)$$

in cui $L_k < L_{\text{max}} - L_i$.

I coefficienti di aggregazione (kernel) possono essere previsti attraverso le espressioni riportate in tab. 2.

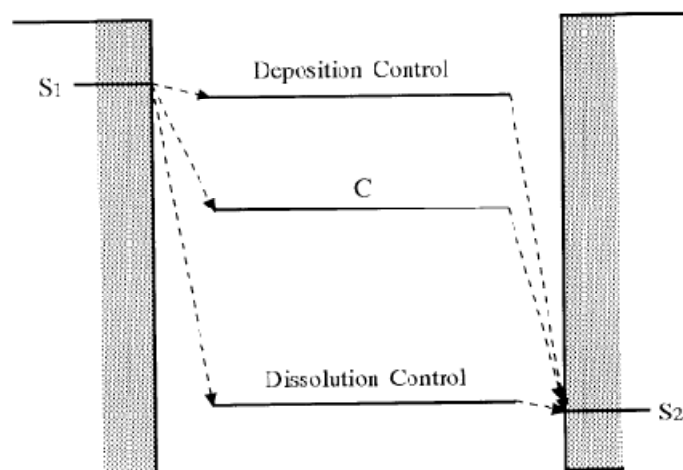


Figura 1: Livello della concentrazione di una soluzione in un processo di trasformazione

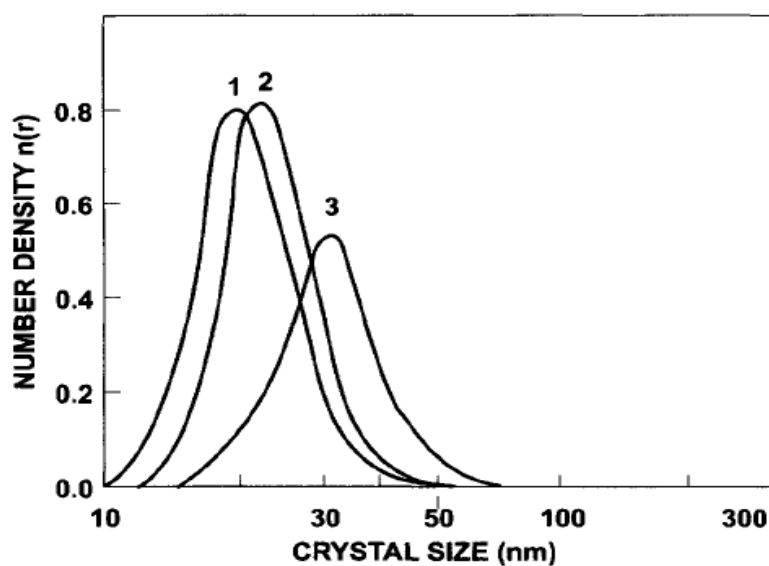


Figura 2: Trasformazione di cristalli di SrSO_4
1 CSD iniziale, 2 dopo 60 giorni, 3 dopo 45 minuti di contatto con acqua

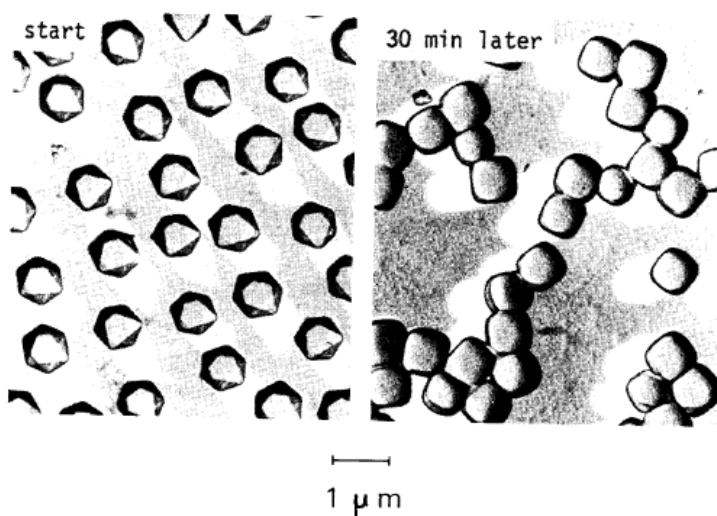


Figura 3: Auto- ricristallizzazione di cristalli ottaedrici di AgBr a 50°C
in presenza di ammoniaca e nitrato ammonico

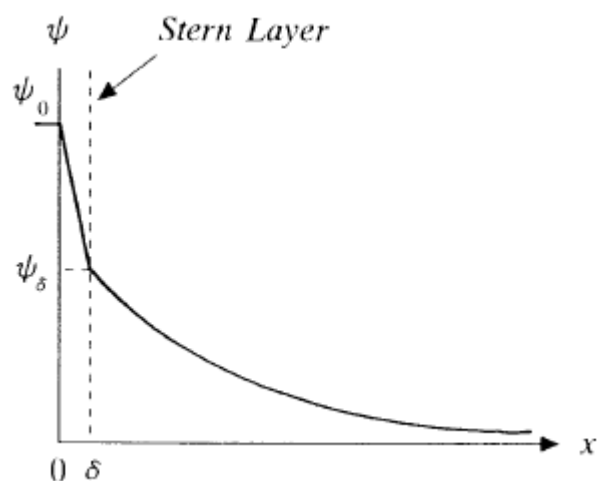


Figura 4: Il potenziale nello doppio strato elettrostatico

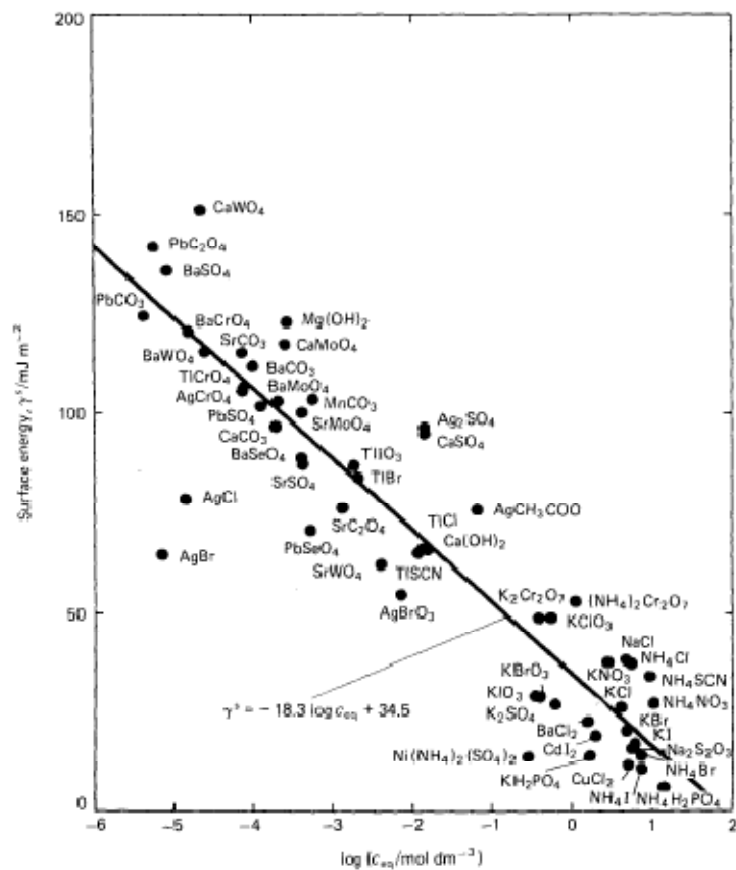


Figura 5 correlazione tra l'energia superficiale cristallografica e la solubilità

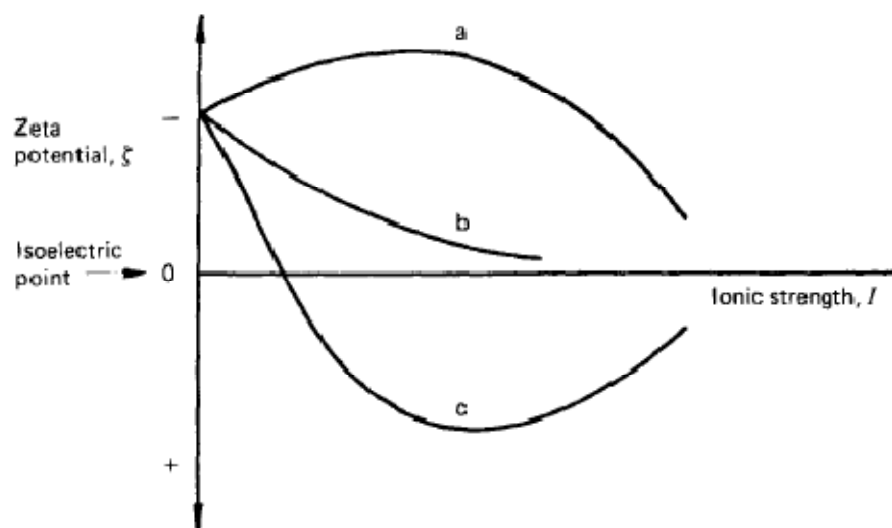


Figura 6 Andamenti del potenziale Z

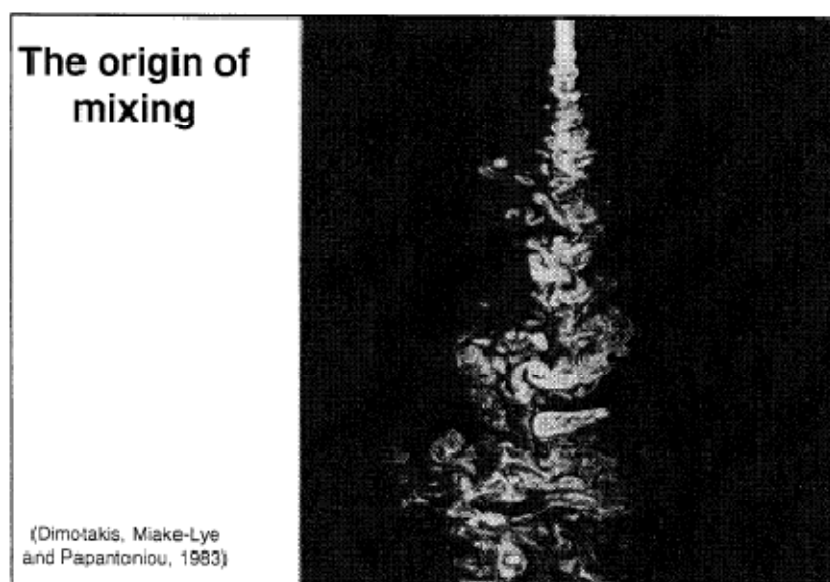


Figura 7 La formazione di entità turbolente del liquido

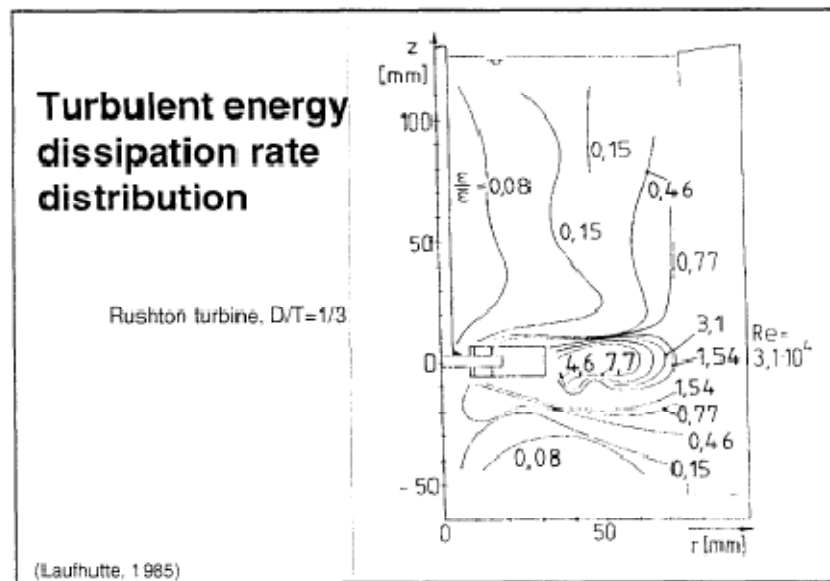


Figura 8 Distribuzione dell'energia specifica in un recipiente agitato

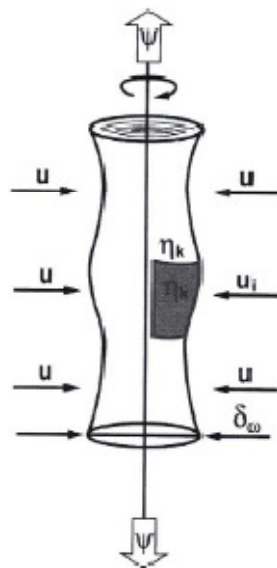


Figura 9 La deformazione viscosa di volumi elementari del fluido

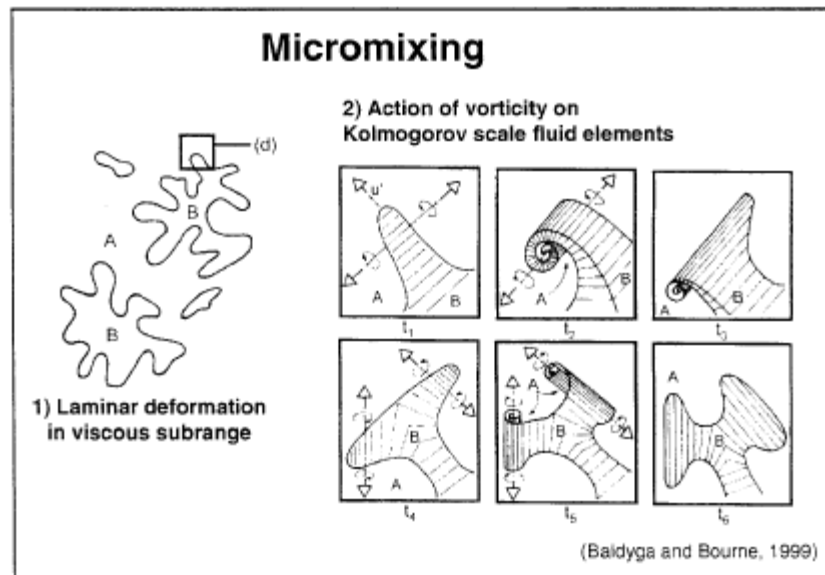


Figura 10 L'azione dei vortici alla microscala di Kolomogorov

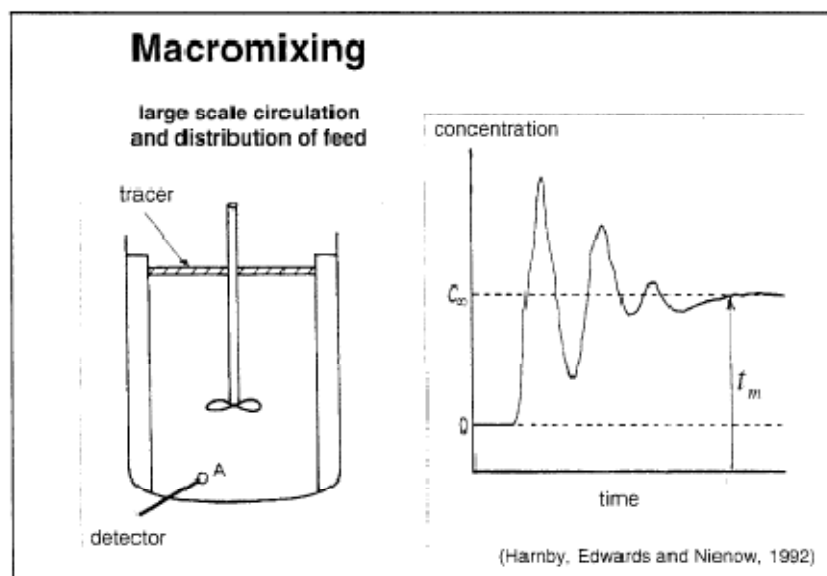


Figura 11 Dinamica di un processo di macromiscelazione in un recipiente agitato

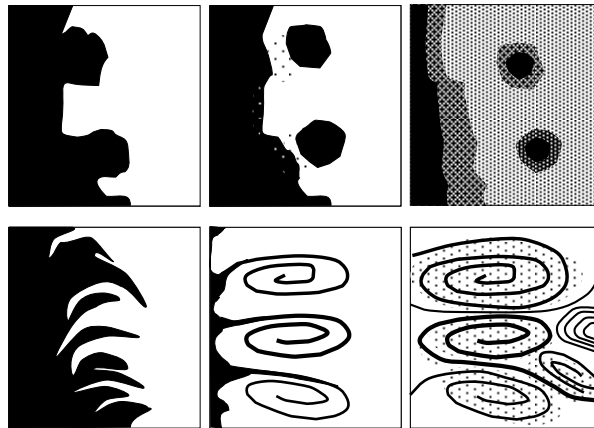


Figura 12 Modelli di mescolamento del fluido (sopra “segregazione”, sotto “erosione”)

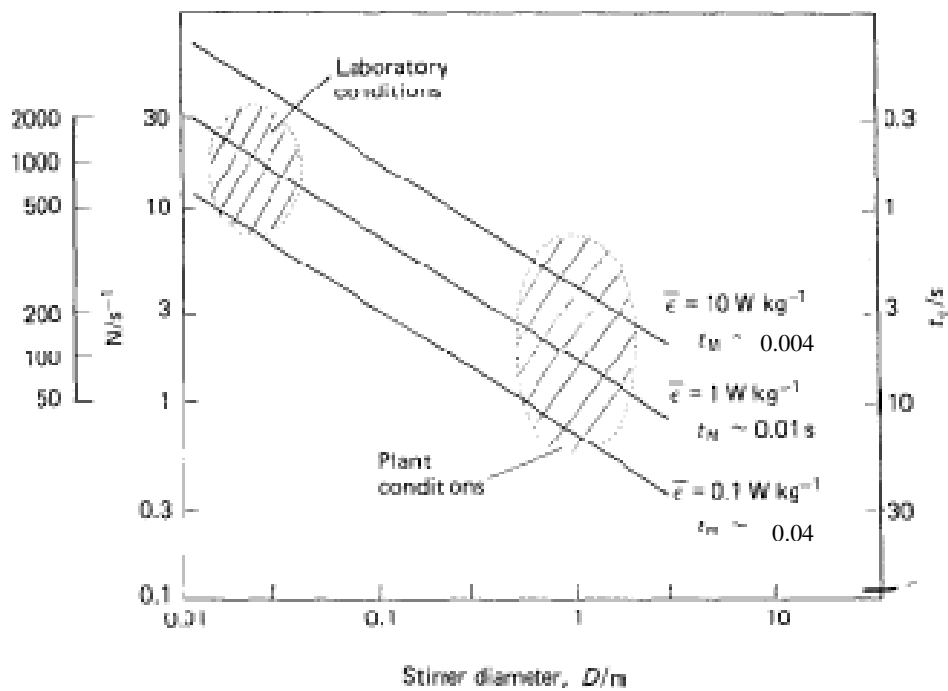
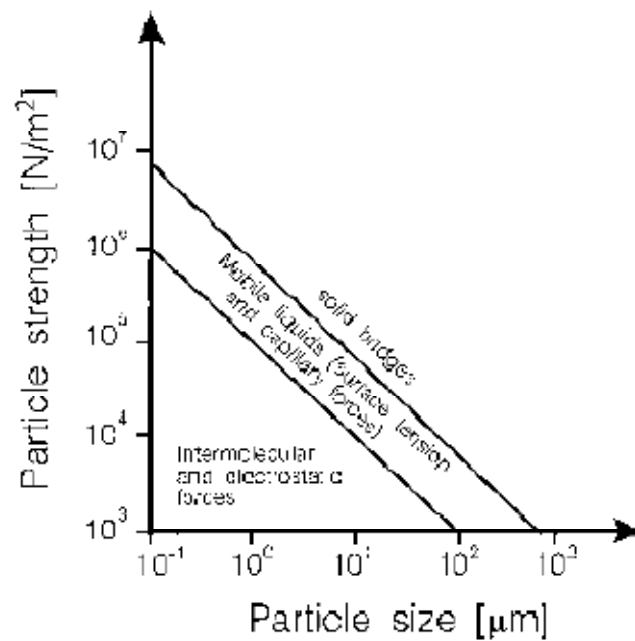


Figura 13 Confronto tra tempi di ricircolazione del fluido e tempi di miscelazione



Forze di legame tra le particelle in funzione della loro dimensione

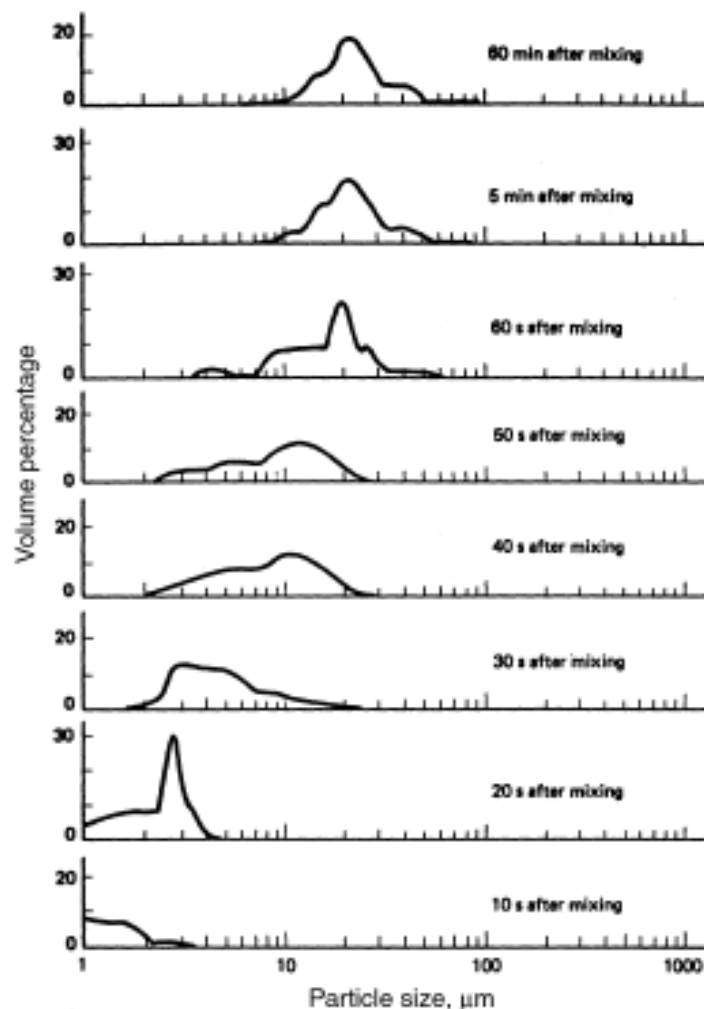


Figure 8.2. *Volume percentage particle size distribution of SrMoO_4 particles precipitated batchwise as a function of the time after mixing the reacting solutions. (After Söhnel, Mullin and Jones, 1988)*

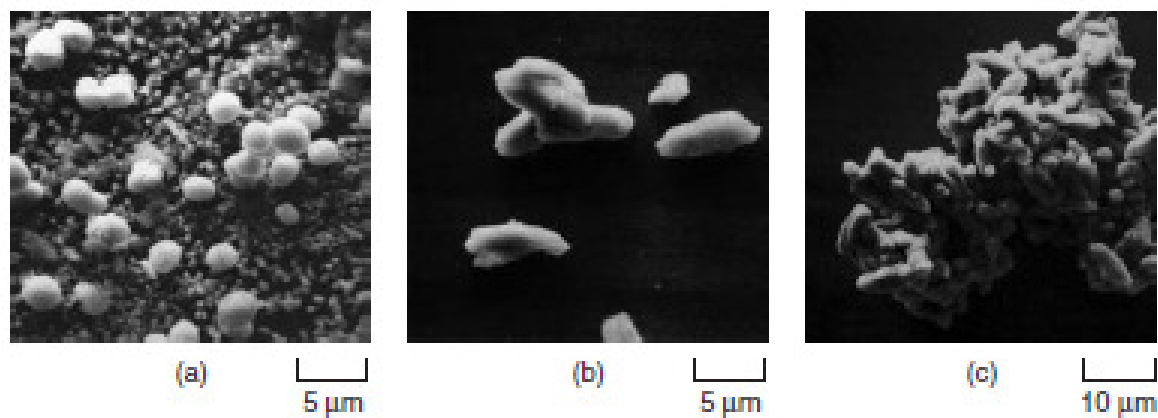
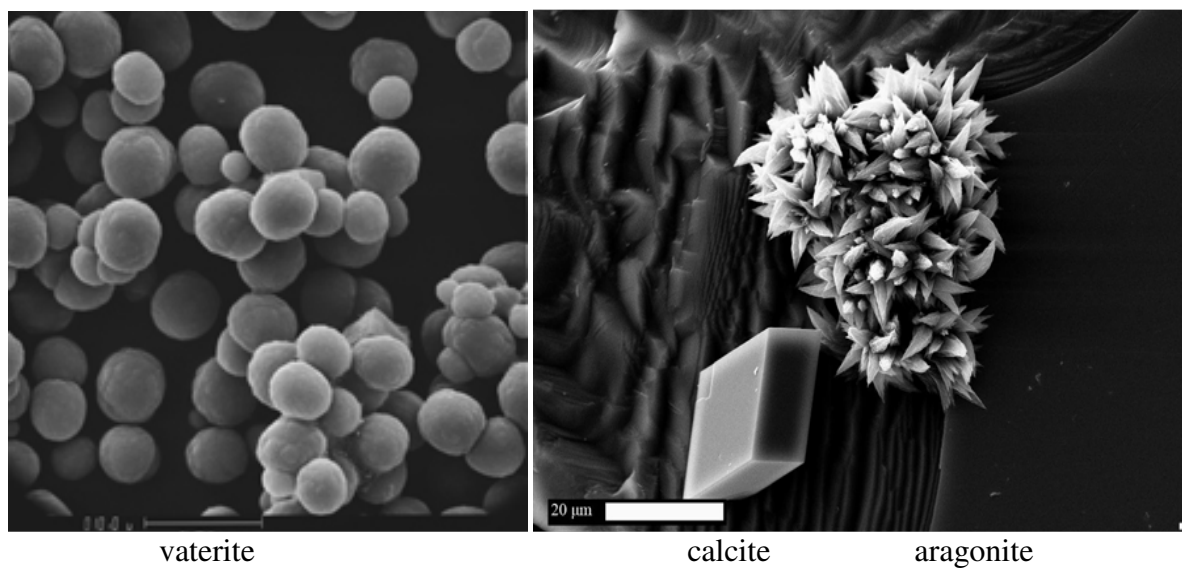


Figure 8.3. *Particles of precipitated SrMoO_4 observed by SEM (a) towards the end of the induction period, (b) after 1 min. and (c) after 30 min. (After Sohnel, Mullin and Jones, 1988)*



vaterite

calcite

aragonite

Figura 14 Polimorfismo del carbonato di calcio.

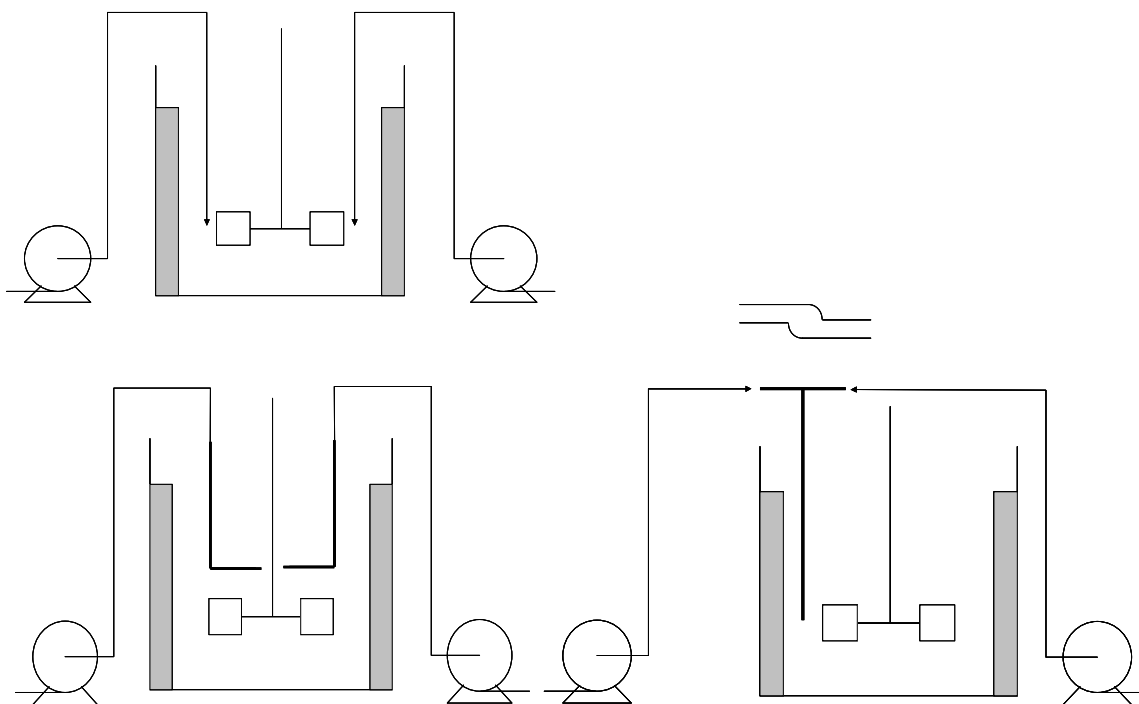


Fig. 3: Apparecchiature per la precipitazione.

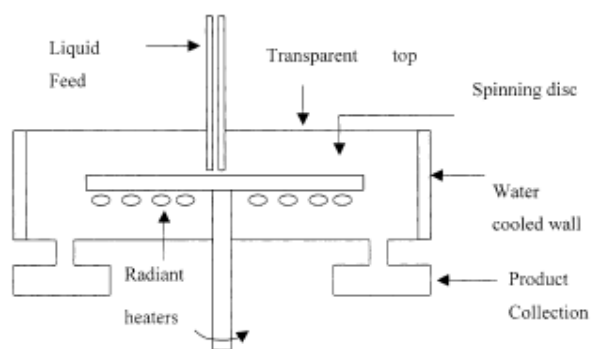


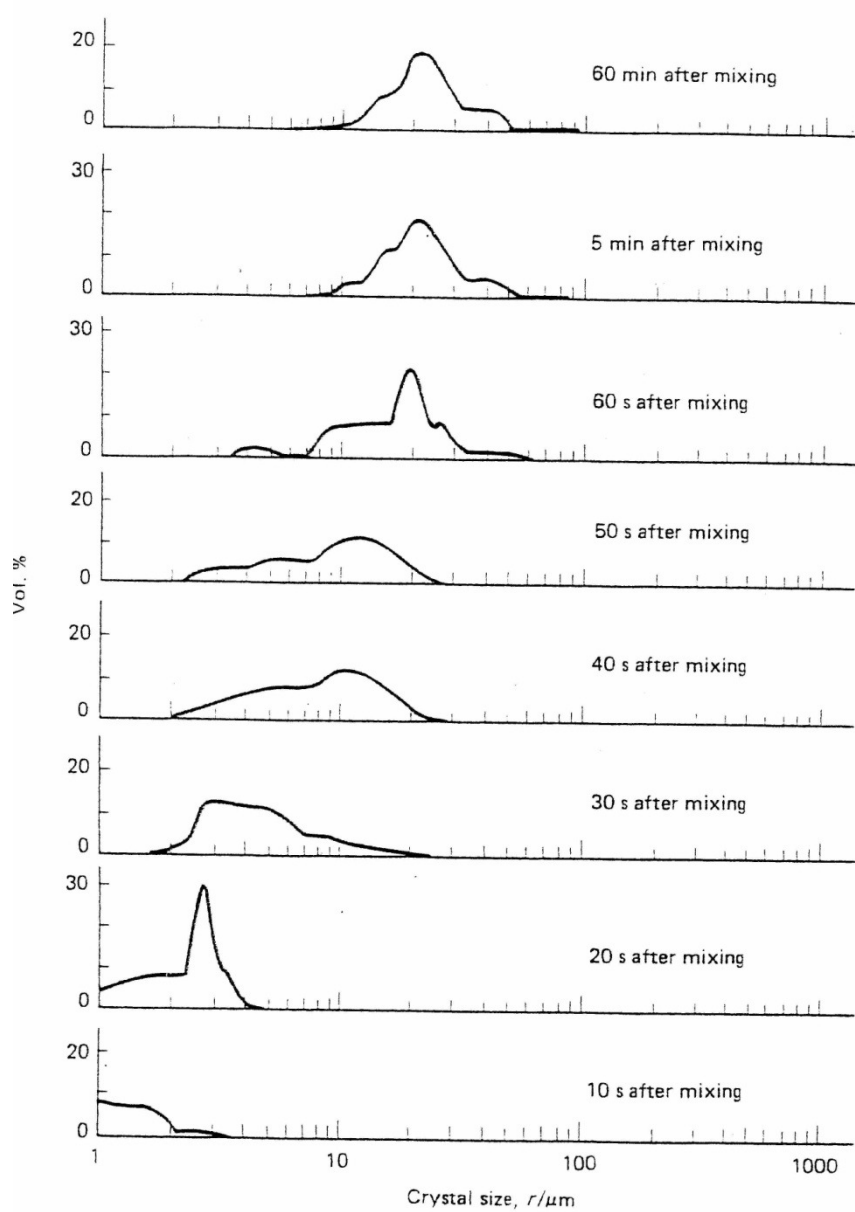
Fig. 4: Spinning Disk (da Cafiero et al., 2002).

Tab. 1: Agglomerazione pericinetica e ortocinetica.

Perikinetic agglomeration	
$\frac{dN(t)}{dt} = -4\pi D_{AB} L N^2$ or $\frac{d(1/N)}{dt}$	
$= 4\pi D_{AB} L$	
$\frac{dZ}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{N_0}{N(t)} \right) = 4\pi D_{AB} L N_0$	
$Z \equiv \frac{N_0}{N(t)} = 1 + 4\pi D_{AB} L N_0 t$	
$N(t) = \frac{N_0}{1 + 4\pi D_{AB} L N_0 t}$	
Orthokinetic agglomeration	
$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{2}{3} A_{agg} \dot{\gamma} L^3(t) N^2(t)$	
or with volumetric holdup $\varphi_T = \alpha L^3(t) N(t) \neq f(t)$:	
$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{2}{3\alpha} A_{agg} \dot{\gamma} \varphi_T N(t)$	
$Z \equiv \frac{N_0}{N(t)} = \exp\left(\frac{2A_{agg} \dot{\gamma} \varphi_T t}{3\alpha}\right)$	
$N(t) = \frac{N_0}{\exp(2A_{agg} \dot{\gamma} \varphi_T t / 3\alpha)} = \frac{\varphi_T}{\alpha L^3(t)}$	

Tab. 2: Kernel di agglomerazione.

Literature	$K(V_{Pu}, V_{Pv})$ with $V_{Pu}^{1/3} = L_u$; $V_{Pv}^{1/3} = L_v$
Brownian motion (von Smoluchowski, 1917)	$\frac{2kT}{3\eta_L} (L_u + L_v) \left(\frac{1}{L_u} + \frac{1}{L_v} \right)$
Laminar shear, $\dot{\gamma} = \frac{dw_L}{dy}$ (von Smoluchowski, 1917)	$\frac{4}{3} \dot{\gamma} (L_u + L_v)^3$
Turbulent diffusion (Low, 1975)	$k_1 \dot{\gamma}_S (L_u + L_v)^3$
Turbulent inertia (Drake, 1972)	$0.2 \frac{\rho_c(\bar{\epsilon})^{3/4}}{\rho_L \nu_L^{5/4}} E_i (L_u + L_v)^2 (L_u^2 - L_v^2)$
Gravitational settling, $L < 50 \mu\text{m}$ (Drake, 1972)	$K \frac{\rho_L g}{\eta_L} E_i (L_u + L_v)^2 (L_u^2 - L_v^2)$
Gravitational settling, $L > 50 \mu\text{m}$ (Berry, 1967)	$C_{agg} E_i (L_u + L_v)^2 L_u - L_v $
Gravitational settling (Thompson, 1968)	$C_{agg} \frac{E_i (L_u^3 - L_v^3)^2}{L_u^3 + L_v^3}$



Volume percentage size distribution of SrMoO_4 , precipitated batchwise by mixing solutions of SrCl_2 and Na_2MoO_4 , as a function of the time after mixing the solutions (after Söhnel, Mullin and Jones, 1988)

Fig. 5: Ostwald ripening.