

# Granuliranje agrikulturne tvari prevrtanjem na kosom disku

---

Petrić, Iva

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:776512>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-10-20**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

**Iva Petrić**

**GRANULIRANJE AGRIKULTURNE TVARI  
PREVRTANJEM NA KOSOM DISKU**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Doc. dr. sc. Krunoslav Žižek

Članovi ispitnog povjerenstva: Doc. dr. sc. Krunoslav Žižek  
Izv. prof. dr. sc. Gordana Matijašić  
Doc. dr. sc. Igor Dejanović

Zagreb, rujan 2015.

*Završni rad izrađen je u Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo  
na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.*

## SAŽETAK

U ovome radu sagledano je mokro granuliranje prevrtanjem kao moguća procesna tehnologija za pripravu pogodne formulacije agrikulturne tvari Agrocal<sup>®</sup> za poboljšanje svojstava tla. Testovi šaržnog granuliranja provedeni su prevrtanjem praškaste tvari na kosom disku u laboratorijskom mjerilu. U fizičkoj pretvorbi tvari dodatno je korišten zrak i vezivo, vodena otopina kukuruznog škroba čiji je kolektiv kapljica dodavan gornjim raspršivanjem.

Studij fenomena okrupnjavanja u laboratorijskom mjerilu usmjeren je k pronalaženju uvjeta provedbe procesa i svojstava ulaznih struja materijala koji će sinergističkim djelovanjem na kosom disku upravljati mikro- i mezorazinskim događajima na povoljan i željeni način te time rezultirati kolektivom postojanih okrupnjenih jedinki, Agrocal<sup>®</sup> granula.

Detektirane promjene svojstva kolektiva jedinki, raspodjele veličina čestica s vremenom granuliranja ukazuju na odmak fizičke pretvorbe agrikulturne tvari u procesu granuliranja. Definiranim utjecajima mnogih procesnih varijabli na promatrani odziv procesa (raspodjelu veličina čestica) kvalitativno je sagledana mehanistička slika granuliranja partikulskog sustava Agrocal<sup>®</sup>.

Ključne riječi:

mokro granuliranje prevrtanjem, disk granulator, agrikulturna tvar, raspodjela veličina čestica

# **TUMBLE GRANULATION OF AGRICULTURAL SUBSTANCE USING INCLINED DISC UNIT**

In this thesis, wet tumble granulation is scrutinized as potential process technology for formulation of Agrocal<sup>®</sup> agricultural substance resulting in a form that will be suitable for improving field properties. Batch granulation tests are performed by tumbling of powder material on a lab inclined disc. Additionally, air and binder, water solution of a corn starch whose droplet population is added using top spraying geometry are used in physical conversion of a substance.

Study of the enlargement phenomenon in a lab scale is focused towards detection of process conditions and formulation properties that will, on an inclined disc, synergically drive micro- and meso-scale events in a favourable and desired way and therewith result in a collective of stable enlarged entities, Agrocal<sup>®</sup> granules.

Detected temporal changes of the property of a group of entities, particle size distribution (PSD) point to the progress of physical conversion of agricultural substance within granulation process. By defining the effects of many process variables on the outcome of the process (particle size distribution), the mechanistic perspective of granulation of Agrocal<sup>®</sup> particulate system is qualitatively scrutinized.

Keywords:

wet tumble granulation, disc granulator, agricultural substance, particle size distribution

*Zahvaljujem se doc. dr. sc. Krunoslavu Žižeku na mentorstvu i velikom doprinosu ovom završnom radu danom kroz svoje znanje, iskustvo, savjete i riječi podrške.*

## SADRŽAJ

1.	UVOD.....	1
2.	OPĆI DIO .....	2
2.1.	Aglomeriranje.....	2
2.1.1.	Procesi aglomeriranja.....	3
2.1.2.	Mehanizmi vezivanja pri aglomeriranju .....	4
2.2.	Procesna tehnologija granuliranja .....	6
2.2.1.	Granuliranje prevrtanjem .....	7
2.2.2.	Granuliranje u fluidiziranom sloju .....	9
2.2.3.	Smično granuliranje .....	12
2.3.	Mehanistički opis procesa mokrog granuliranja.....	15
2.4.	Metode određivanja raspodjele veličina čestica .....	19
3.	METODIKA.....	21
3.1.	Ispitivani sustav – ulazne i izlazne procesne struje pri mokrom granuliranju.....	21
3.1.1.	Disperzna faza .....	21
3.1.2.	Kontinuirana faza .....	23
3.2.	Procesna jedinica – disk granulator .....	23
3.3.	Kolektiv okrupnjenih jedinki.....	28
3.4.	Metode ispitivanja .....	31
3.4.1.	Sitena analiza.....	31
3.4.2.	Gravimetrijsko određivanje krivulje sušenja .....	33
3.4.3.	Pretražna elektronska mikroskopija (SEM analiza).....	35
4.	REZULTATI I RASPRAVA.....	37
5.	ZAKLJUČAK.....	65
6.	LITERATURA .....	66
7.	SIMBOLI.....	67

## 1. UVOD

Holcim Agrocal<sup>®</sup> je partikulski sustav koji posjeduje visoku agrikulturnu aktivnost regulacije kiselosti tla kalcizacijom i nadopune ekosustava potrebnim anorganskim nutrijentima. Stoga, Agrocal<sup>®</sup> se primjenjuje u agrikulturnoj suplementaciji s ciljem poboljšanja plodnosti tla i povećanja prinosa kultura. Zbog njezine praškaste forme, rukovanje i distribucija takve tvari jest zamjetno otežano. Fizička pretvorba agrikulturne tvari u kojoj bi čestice Agrocal<sup>®</sup> praškastog sustava bile okrupnjene, očekuje se, učinila bi izgled proizvoda daleko atraktivnijim, a dobivenom kolektivu osigurala bi istu agrikulturnu aktivnost i poboljšana uporabna svojstva.

Nastojanje tvrtke Holcim Hrvatska za proizvodnjom i agrikulturnom primjenom okrupnjene forme Agrocal<sup>®</sup> sustava iziskuje nužnu primjenu određene inženjerske strategije. Ovim istraživanjem nastoji se ispitati mogućnost okrupnjavanja praškaste i tržišno dostupne tvari Agrocal<sup>®</sup> primjenom procesne tehnologije mokrog granuliranja prevrtanjem s raspršivanjem.

Ovom istraživanju prethode mnogi testovi granuliranja agrikulturnih tvari sličnog kemijskog sastava (dolomitni kostur) u fluidiziranom sloju i smičnom granulatoru s različitim vezivima.<sup>1-6</sup> Za takve procesne geometrije laboratorijskog mjerila detektirani su utjecaji različitih makroskopskih varijabli na mehanističku sliku fenomena mokrog granuliranja, a time i na promatrani odziv procesa (svojstvo izlazne struje materijala). Dodatnim istraživanjima, modeliranjem procesa fizičke pretvorbe takvih tvari odnosno primjenom mehanističkog pristupa obogaćeno je kvantitativno razumijevanje fenomena na mikro- i mezorazini procesa.<sup>1-5</sup>

Eksperimentima sadržanim ovim radom nastoji se provesti uspješna fizička pretvorba agrikulturne tvari sličnog kemijskog sastava u posve drugoj procesnoj geometriji laboratorijskog mjerila, u stohastičkom okruženju prevrtanja sloja čvrstoga na kosom disku. Pri okrupnjavanju nastoji se koristiti prihvatljiva (agrikulturno, ekološki i ekonomski) kontinuirana faza koja će osigurati nužna kapljevita premoštenja među česticama praškaste agrikulturne tvari. Vezivo će se nastojati dodavati masi čvrstog pogodnim kolektivom kapljica koji dodatno pogoduje željenoj mehanističkoj slici fenomena granuliranja. Kolektiv kapljica veziva bit će dobiven primjenom dvo-fluidnog raspršivača.

Nizom testova šaržnog granuliranja nastoje se pronaći uvjeti provedbe procesa i sastav prihvatljivog veziva koji će rezultirati kolektivom postojanih, okrupljenih jedinki (granula) za primijenjenu geometriju kosog diska. Dodatnim testovima granuliranja nastoji se sagledati



utjecaj vremena granuliranja na rast granula odnosno na odmak fizičke pretvorbe agrikulturne tvari. Kolektivnu dobivenim najuspješnijim testom granuliranja nastojat će se odrediti krivulja sušenja. Dodatno, veličina i morfologija čestica kolektiva najuspješnijeg testa granuliranja analizirat će se pretražnom elektronskom mikroskopijom.

## **2. OPĆI DIO**

### **2.1. Aglomeriranje**

Područje inženjerstva praškastih sustava obilježeno je kontinuiranom stopom rasta s početkom od sredine 20. stoljeća. Razlog tome leži u velikom uporabnom potencijalu za aglomeriranim materijom zahvaljujući širokom spektru njihovih svojstava, koji i jest iskorišten u pojedinim industrijama poput farmaceutske, prehrambene, keramičkoj, u metalurgiji, industriji gnojiva, industriji detergenata te mnogim drugim.

Aglomeriranje kao osnovna prirodna pojava postoji otkada su partikulske tvari po prvi puta formirane na Zemlji. Mehanizmi vezivanja između čvrstih čestica dovode do stabilnosti mokre i suhe zemlje te također sudjeluju u razvoju stijena. Povijesni razvoj aglomeriranja seže daleko u prošlost s primjenom kao alata za poboljšanje karakteristika prašaka odnosno prvim pokušajima doktora u proizvodnji pilula, kruha te mnogih drugih namirnica. Unatoč svojoj dugoj povijesti, aglomeriranje kao tehnologija je stara svega 150 godina. Svoj početak kao jedinična operacija mehaničkog procesnog inženjerstva započinje sredinom devetnaestog stoljeća kao metoda za rekuperaciju čestica ugljena. Znanstveni pristup ovoj tehnologiji započinje pedesetih godina prošlog stoljeća teorijskim istraživanjima i formalnom definicijom mehanizama vezivanja čestica te prikupljanjem interdisciplinarnih saznanja bez orijentacije prema primjeni. Do danas, interes prema znanosti aglomeriranja, tehnologiji te njezinoj primjeni doživljava kontinuirani porast pri čemu je neizostavna uloga informiranje u institucijama visokog obrazovanja o važnosti ove tehnologije za sveukupno proizvodno tržište.

Aglomeriranje definiramo kao proces okrupnjavanja jedinki poradi djelovanja malodometnih privlačnih sila gdje se u nastalim aglomeratima mogu razabrati izvorne čestice. Navedeno označava da sile postaju aktivne samo ako su čestice koje tvore aglomerate međusobno dovedene dovoljno blizu vanjskim utjecajima. Dakle, aglomeriranje je proces okrupnjavanja i jedinična operacija mehaničkog procesnog inženjerstva kojom mijenjamo stanje disperznosti danog grubo disperznog sustava. Promjena stanja disperznosti uključuje promjenu veličine i raspodjele veličina čestica te morfoloških svojstava, oblika uslijed prirodnih sila ili prisilno. Prirodna aglomeracija obuhvaća čestice do veličine 10  $\mu\text{m}$  dok

intervali iznad pripadaju području prisilne, željene aglomeracije koja se provodi uz vezivno sredstvo ili bez istoga. Granulu definiramo kao izlaznu struju materijala, točnije konačan proizvod ukoliko je proces granuliranja potpomognut dodatkom vezivne formulacije. Kod smičnog granuliranja kao proizvod nastaje granula tzv. model pahuljice dok kod procesa aglomeriranja u fluidiziranom sloju nastaje granula tzv. modela kupine.

Potreba za procesom granuliranja je u rapidnom usponu zbog poboljšanja svojstava partikulativnog sustava, estetske te primjenjive svrhe. Jedni od mnogobrojnih razloga aglomeriranja jesu smanjenje opasnosti od eksplozije prašine, poboljšanje tecivosti prašaka, povećanje nasipne gustoće zbog boljeg skladištenja praškastih sustava, stvaranje nesegregirajuće mješavine ili postizanje povoljnog omjera površine i volumena što se primjenjuje kod nosača katalizatora.

### **2.1.1. Procesi aglomeriranja**

Obzirom na zahtjeve tržišta ili potrošača izlazna struja okrupnjenog materijala moguća je dobiti različitim metodama. Metode aglomeriranja klasificiraju se prema svojstvu koje karakterizira i definira ponašanje izvornih čestica pojedine metode odnosno karakterizira izlaznu struju materijala kao specifičan, konačan produkt provedene metode. Iako se terminologija mijenja od industrije do industrije najčešće se za aglomeriranje uzgibavanjem koristi naziv granuliranje, aglomeriranje toplinom sinteriranjem te tehniku tlačenjem kompaktiranjem. Važno je napomenuti da postoje još i neki procesi okrupnjavanja koji nisu jedinične operacije: kristalizacija i očvršćivanje taljenjem.<sup>7</sup> Mješavinu čvrstih sastojaka koju je potrebno aglomerirati čine temeljna komponenta, punilo, vezivo i pomoćna tvar. Ono što razlikuje aglomeriranje od ostalih procesa okrupnjavanja jest da je u svakom aglomeratu moguće razabrati izvorne čestice.

Kompaktiranje je metoda okrupnjavanja čije je karakteristično svojstvo primjena vanjskih sila odnosno opterećenja mješavine u ograničenom prostoru, kalupu. Za ovu metodu je karakteristično mehaničko spajanje kao mehanizam vezivanja aglomerata te često u industriji proces granuliranja slijedi kompaktiranje. Ovisno o primjeni tlačne sile proces kompaktiranja se dijeli na niskotlačno (ekstruzija kroz sita), srednjotlačno (poznatije kao peletiranje/ ekstruzija kroz perforirane kalupne ploče), visokotlačna ekstruzija (klipno tlačenje) te visokotlačno aglomeriranje poznatije kao tabletiranje ili prešanje valjkom.

Sinteriranje obuhvaća proces površinskog taljenja izvornih čestice te njihovog međusobnog stapanja uslijed čega dolazi do povećanja čestica, odnosno od više čestica

nastaje jedna, veće mase. Navedeno definira karakteristično svojstvo kojim se sinteriranje razlikuje od drugih metoda aglomeriranja.

Aglomeriranje uzgibavanjem je najčešće korištena metoda čije je karakteristično svojstvo induciranje partikulativnog sustava u nepravilno stohastičko kretanje koje inicira sudare čestica uslijed kojih dolazi do aglomeriranja. U većini slučajeva međučestične sile je potrebno dodatno potaknuti dodatkom vezivne formulacije. Iznimku čine kohezivni prašci čiji se aglomerati ponašaju kao individualne čestice uslijed većih međučestičnih privlačenja u odnosu na gravitaciju<sup>1</sup>. Time je miješanje kohezivnih prašaka otežano. Aglomeriranje uzgibavanjem se dijeli na aglomeriranje miješanjem, prevrtanjem, sušenjem otopina i suspenzija te aglomeriranje u fluidiziranom sloju.

### **2.1.2. Mehanizmi vezivanja pri aglomeriranju**

Govoreći o mehanizmima vezivanja aglomerata referentna varijabla jest udio kapljevine koja pri samom aglomeriranju, točnije granuliranju, ima ulogu veziva. Prema znanstveniku Rumpfu mehanizmi vezivanja aglomerata se dijele u pet glavnih grupa koje se obično preklapaju.<sup>7</sup> Čine ih:

- Čvrsta premoštenja koja se najčešće pojavljuju tijekom procesa sinteriranja, kristalizaciji otopljene supstance, a vrijeme sušenja te pri očvršćivanju vezivnih sredstava, na primjer ljepila.
- Nepokretna kapljevita premoštenja nastaju u slučajevima kada kapljevina ima veliku viskoznost te su privlačne sile izražene te iskorištene. Na površini čestice se stvara nepokretni sloj što povećava mogućnost vezivanja čestica.
- Pokretna kapljevita premoštenja ostvaruju vezu međupovršinskim silama i kapilarnim podtlakom.

Upravo su pioniri procesa granuliranja, Newitt i Conway-Jones<sup>8</sup> utvrdili postojanje četiri stanja pokretnih kapljevutih premoštenja koji se razlikuju u kolektivu čestica povezanim mobilnim kapljevinama i to ovisno o udjelu iste. Pendularno stanje nastaje pri maloj količini vezivne kapljevine smještene u točkama dodira između čestica u aglomeratu. Premoštenja su potpuno odvojena te prostor među česticama predstavlja poroznost granule, ali je granula čvrsta zbog jakih veza. Porastom udjela kapljevite faze stvara se među česticama kontinuirana mreža kapljevine pomiješana sa zrakom. Premoštenja se međusobno spajaju te se kapljevina slobodno giba, a kao posljedicu imamo slabljenje privlačnih sila među česticama odnosno opadanje čvrstoće granule. Kada se poveća udio kapljevine toliko da ona potpuno ispunjava

prostor između čestice dolazimo u kapilarno stanje. Ukoliko su čestice dispergirane unutar kapljevine dolazimo u područje koje nazivamo kapljica gdje čvrstoća strukture vrlo mala.

- Logično se nameće činjenica da povećanje udjela kapljevine u pendularnom stanje nema značajnog utjecaja na čvrstoću granule sve dok ne dosegne funikularno stanje. Međutim, povećanjem udjela kapljevine raste otpor pucanju veza jer se čestice mogu više udaljavati, a da e dođe do pucanja kapljevityh premoštenja.
- Prilikom granuliranja važno je imati na umu da udio kapljevine bude toliki da je granula još uvijek u pendularnom stanje, tj. da ne prelazi u funikularno ili kapilarno stanje.
- Međumolekularne i elektrostatske sile se ostvaruju bez materijalnih mostova odnosno omogućeno je povezivanje bez prisutnosti premoštenja. Kod čestica manjih od 1  $\mu\text{m}$  do vezivanja u aglomerat dolazi spontano, a kod većih čestica uz povišeni tlak. Elektrostatski naboj površine čestice posljedica je trenja uslijed međusobnih sudara i trljanja o stjenke procesnog uređaja. Elektrostatske sile ne zahtijevaju međusobni kontakt čestica te omogućuju djelovanje i između udaljenih čestica.
- Mehaničko spajanje se javlja kod nekih vrsta materijala, npr. uzgibavanjem ili tlačenjem vlačnih čestica. Ne pridonosi značajno čvrstoći granula.

Mehanizmi vezivanja prilikom nastajanja okrupnjenih čestica od izuzetne su važnosti za potpuno razumijevanje fenomena granuliranja. Udio kapljevine te protok, odnosno vrijeme njezinog doziranja su međusobno ovisni parametri. Svakako treba voditi računa u udjelu kapljevine te nastojanju da se granule zadrže u pendularnom stanju iz razloga da ne dospijemo u područje, tzv. prevlaženog sustava koji za posljedicu ima vrlo široku raspodjelu veličina čestica što nikako nije poželjno. Sagledavajući procese na mikro, mezo i makro razini dobivamo potpunu sliku sinergističkog djelovanja procesa te objedinjenje mehanističke slike procesa granuliranja.

## 2.2. Procesna tehnologija granuliranja

Granuliranje je kompleksan proces fizičke pretvorbe te rasta primarnih jedinki induciranih nepravilnim stohastičkim kretanjem partikulativne tvari. Ulaznu struju ove procesne tehnologije u većini slučajeva čine praškasta tvar te vezivo dok izlaznu struju čini kolektiv čestica, tzv. dizajnirani sustav jedinki, definiranih svojstava te neokrupnjena tvar. Nerijetko je međučestične sile potrebno dodatno potaknuti dodatkom vezivne tvari prilikom čega se stvaraju kapljevita premoštenja, najčešće pokretna. Tada je riječ o procesnoj tehnologiji mokrog granuliranja. U slučaju vrlo finih čvrstih čestica nije potrebno vezivo već i samo nasumično kretanje je dostatno za rast jedinki poradi njihove izrazite kohezivnosti. U to su slučaju prisutna već spomenuta čvrsta premoštenja. Procesna tehnologija u tom slučaju naziva se suho granuliranje. U okviru ovog istraživanja korištena je isključivo tehnologija mokrog granuliranja.

Procesom granuliranja se utječe te poboljšavaju svojstva partikulativnog sustava: reologija, permeabilnost, topljivost, poroznost, nasipna gustoća, atraktivnost, pogodnost pri rukovanju itd. Uslijed toga što praškasti sustavi čine trećinu svih proizvoda kemijske procesne industrije posljedično slijedi i njezina izrazito široka primjena u metalurgiji, prehrambenoj, farmaceutskoj industriji, industriji detergenata, proizvodnji katalizatora i keramike te agrikulturnoj domeni. Procesna tehnologija granuliranja je vrlo zastupljena u agrikulturnoj domeni, posebice za dobivanje različitih mineralnih gnojiva u obliku granula. Prilikom procesa granuliranja vrlo je bitno podesiti uvjete proizvodnje tako izlazna struja materijala budu granule velike kemijske stabilnosti, postojanosti, sklonosti vlaženju te zadovoljavajuće veličine obzirom na zahtjeve tržišta. Nužno je utjecati i na druga svojstva granula značajna za hranjivost tla i način primjene u poljoprivrednoj proizvodnji. Početak istraživanja ovog kompleksnog procesa fizičke pretvorbe praškaste tvari u formulacije počinje s znanstvenicima Newitt i Conway-Jones<sup>8</sup> te Capes i Danckwerts<sup>9</sup> sredinom prošlog stoljeća. Prva istraživanja provedena su na bubnjastom granulatoru eksperimentima granuliranja pijeska. Newitt i Conway-Jones<sup>8</sup> su proučavanjem jednih od mehanizama vezivanja aglomerata mnogo pripomogli razumijevanju istog na mikro razini. Do danas je publiciran velik broj znanstvenih radova na temu granuliranja, ali još je mnogo neistraženog u ovoj mladoj inženjerskoj disciplini koja kao takova postoji svega tridesetak godina. Empirizam je vrlo zastupljen u studiji procesa granuliranja zbog nemogućnosti motrenja vizualne pretvorbe partikulativnog sustava u granulatoru.<sup>1</sup> Mnoštvo je sinergijskih mehanizama u tom naizgled jednostavnom procesu čime se logično nameće inženjerski pristup kao opcija kvantitativnog razumijevanja fenomena.<sup>1</sup>

Ovisno o načinu postizanja i održavanja stohastičkog kretanja partikulativne tvari postoje: granuliranje prevrtanjem, granuliranje u fluidiziranom sloju te smično granuliranje. Ukoliko je stohastičko uzgibavanje čvrste tvari omogućeno njezinim prevrtanjem na kosom disku, bubnju ili konusu tada govorimo o granuliranju prevrtanjem. Prilikom smičnog granuliranja nasumično te nekontrolirano kretanje partikulativne tvari omogućeno je vrtnjom rotirajućeg radnog elementa, miješala, unutar fiksne posude što zajedno nazivamo miješalicom. Prilikom svake od procesne tehnike granuliranja dodavanjem vezivne formulacije utječe se na postizanje pogodnih uvjeta za razvoj željenih događaja na mikro-, mezo- i makrorazini koji posljedično pogoduju mehanističkoj slici fenomena (slika 2.6.), a time i na konačan produkt željenih svojstava, tzv. dizajnirani sustav jedinki. U ovoj eksperimentalnoj studiji korišteno je aglomeriranje prevrtanjem, točnije disk granulator kao način postizanja željenog stohastičkog kretanja partikulativne tvari.

### 2.2.1. Granuliranje prevrtanjem

Procesna tehnologija kontaktiranja faza prevrtanjem sastoji se od nagnute rotirajuće ploče s obrubom ili cilindra kao elementa kojim se postiže i održava stohastičko kretanje partikulativne tvari. Uređajima za aglomeraciju prevrtanjem pripadaju disk, bubnjasti te konusni granulator. Sredinom prošlog stoljeća započet je razvoj procesne tehnologije granuliranja upravo granuliranjem u bubnjastom granulatoru procesom granuliranja pijeska. Zbog postojanosti nagnute površine čestice su povrgnute slučajnom gibanju, tzv. fenomenu slučajnog hoda. Odlike su to difuzijskog mehanizma, jednog od mehanizma miješanja koji je prisutan u ovoj tehnici granuliranja. Disk granulator ili kosi disk se sastoji od nagnute rotirajuće ploče s obrubom, diska koji je podešen pod određenim kutom,  $\beta$ . Kut nagiba diska je nerijetko u domeni od  $40^\circ$  -  $70^\circ$  dok je promjer samog diska u domeni 30 cm do 10 m što ovisi o potrebama za granuliranim materijalom te proizvodnom kapacitetu istog. Ključni parametar koji se mora sagledavati kod diska granulatora je kritična brzina, kritičan broj okretaja diska. Ona se definira kao brzina pri kojoj se granule drže stacionarnima na rubu diska granulatora pomoću centripetalne sile. Kut diska granulatora određuje i kritičan broj okretaja diska prema izrazu:

$$n_{kr.} = \frac{42,3}{D^{0,5}} \sin \beta^{0,5}, \text{ gdje je } D \text{ promjer diska, a } \beta \text{ nagibni kut diska.}$$

Radni broj okretaja diska obično je u području od 0,50 do 0,75 od kritičnog broja okretaja diska. Uslijed nagnutosti diska koji istovremeno se optimizira i kritična brzina, odnosno broj njegovih okretaja čime se postiže spontano kretanje čestica po elementu. Ukoliko je brzina mala, čestice će kliziti umjesto okretati što je nepoželjno. Optimalna brzina ovisit će i o

svojevremeno praškastog materijala. Sile trenja između granula i diska zadržavati će male čestice dulje nego što će se one prenositi po disku. Male čestice putuju više po disku i onda se kotrljaju ispod većih jedinki. Stoga će se formirane granule naći na negranuliranom materijalu te dolazi do prirodne klasifikacije veličine segregacijom na disku. Stoga disk granulator može ukloniti granule neželjene veličine te postiže prednost u odnosu na bubnjaste granulatore. Segregacija granula na disku ostvaruje balansiranje procesa granuliranja koji se može kontrolirati podešavanjem položaja mlaznice i praškastog materijala. Držanje granula na disku može se podešavati mijenjanjem procesnih uvjeta.

Držanje će rasti s:

1. Smanjenje kuta diska na istom dijelu kritične brzine,
2. Povećanje brzine diska,
3. Povećanje sadržaja vlage: granule su veće adhezivnosti.

Srednje vrijeme zadržavanja granula na disku prosječno iznosi od 1 do 2 minute. Ono također doprinosi pri određivanju svojstava granula proizvoda. Princip rada disk granulatora je takav da se čvrste čestice uvode kontinuirano u centralni dio diska te stvoreni aglomerati, uslijed okretanja diska, spontano prelaze preko okvira ploče. Ukoliko nije poželjno da granulat izlazi izvan okvira diska tada obrub zadržava šaržu aglomerata. Nagibnim kutom diska definiramo postojanost aglomerata u okviru diska. Tijekom ovog eksperimentalnog istraživanja proveden je inicijalni test veznog upravo za kretanje partikulativne tvari po disku. Gledano s aspekta diska kao kružnice podijeljene na IV. kvadranta nakon provedenog empirijskog testa zaključeno je da se najviše čvrste tvari, zadržava u području III. kvadranta. Budući da granuliranje direktno uključuje postupak raspršivanja, tj. dodatka vezivne formulacije logično je zaključiti da element za dodavanje veziva treba biti lociran upravo u područje gdje se najviše partikulativne tvari zadržava.

Bubnjasti granulatori mogu rotirati različitim brzinama kao i disk granulatori te je njihov broj okretaja definiran istim izrazom kao i za disk granulator uz pretpostavku da je  $\sin \beta^{0,5} \approx$  vrijednosti 1. Broj okretaja definira se domenom od 0,30-0,50 od kritičnog broja okretaja diska čime je domena radnog boja okretaja kod disk granulatora vidljivo veća. Bubnjasti granulatori su nagnuti do  $10^\circ$  te se tim nagibom bubnja osigurava prevrtanje materijala i stohastičko gibanje u bubnju. Odnos dužine i promjera bubnja jest 2,50 do 3,50. Bubnjasti granulator se puni tako da partikulativna tvar čini 10-20 % ukupnog volumena bubnja. Disk i bubnjasti granulator sadrže strugače koji mehanički podešavaju tok materijala te sprečavaju njegovo nakupljanje uz stijenke i određuju debljinu sloja aglomerata. Nužno je da strugači budu podešeni uz stjenku diska, odnosno bubnja radi skupljanja partikulske tvari u

eventualnim međuprostorima. Uspoređujući karakteristike oba uređaja za aglomeriranje prevrtanjem uočavamo da je prednost disk granulatora to što u izlaznoj struji osigurava jednoliku veličinu aglomerata, zauzima manje prostora te je lakši nadzor procesa dok bubnjasti granulator ima veći kapacitet te duže vrijeme zadržavanja. Uz navedena dva granulatora koji se primjenjuju pri granuliranju prevrtanjem primjenjuje se i konusni granulator. Sastoji se od skraćenog konusa sa zdjelastim dnom. Domena primjene navedenih uređaja je jednaka, najčešće u poljoprivrednoj i metalurškoj industriji.



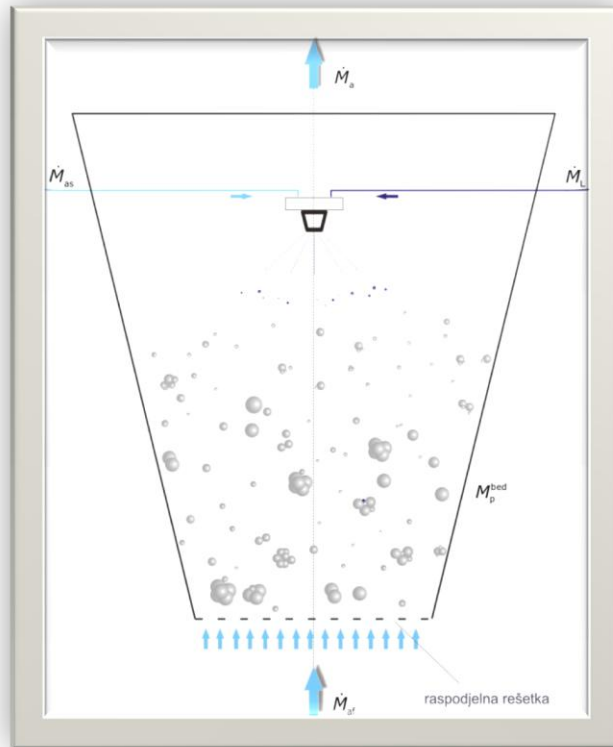
**Slika 2.1.** Fotografija disk granulatora u industrijskom mjerilu.

### **2.2.2. Granuliranje u fluidiziranom sloju**

Povijesni pregled procesne tehnologije kontaktiranja faza fluidizacijom upućuje na davnu 1922. godinu kada se zbila prva industrijska implementacija fluidizacije kao procesa kontaktiranja i to u svrhu otplinjavanja ugljena. Četrdesetih godina prošlog stoljeća fluidizacija pronalazi svoj veliki komercijalni uspjeh, u katalitičkom krekiranju nafte (FCC). Deset godina poslije tehnologija počinje biti primjenjivana u metalurškim procesima za sušenje i kalciniranje. Razvojem kemijske industrije procesna tehnologija granuliranja nalazi širu primjenu, a u zadnje vrijeme se učestalo koristi i u procesima polimerizacije dok je neizostavna u procesnoj tehnologiji granuliranja.



Procesna tehnologija kontaktiranja faza fluidizacijom sastoji se u tome da se u granulatorima s fluidiziranim slojem željeno stohastičko kretanje partikulskog sustava, neophodno u induciranju mehanizama rasta, ostvaruje se strujom komprimiranog zraka. Procesna oprema je takva da se sastoji od konusnog procesnog prostora koji je zatvoren. Unutar procesnog prostora nalazi se dvofluidni raspršivač, procesni element s funkcijom raspršivanja vezivne formulacije u sloj čestica koje fluidiziraju. U granulatorima s fluidiziranim slojem moguće je gornje te donje raspršivanje od kojeg je iskustveno pokazano boljim gornje raspršivanje. Rad takove konvektivne miješalice je ostvariv kao kontinuiran te diskontinuiran. Ova procesna tehnologija osigurava dobar prijenos topline i tvari te omogućuje istodobno sušenje i granuliranje materijala te u njemu nastaju sitne, porozne granule. Istodobnost procesa granuliranja te toplinsko separacijskog procesa sušenja ove procesne tehnologije velika je prednost u odnosu na druge postupke granuliranja. Kolektivi jedinki dobiveni granuliranjem s fluidiziranim slojem sadrže porozne granule (iz čvrstog supstrata) ili čvrste slojevite granule (iz tekućeg supstrata). U većini slučajeva prevladava mehanizam čvrstih, slojevitih granula. Poroznost kao nedostatak i funkcija stanja izmiješanosti grubodisperznog sustava u ovoj procesnoj tehnologiji granuliranja poboljšava se procesom oblaganja jer ono rezultira granulama veće čvrstoće. Područje primjene je široko i uključuje industriju gnojiva, agrikulturne kemikalije, farmaceutsku industriju, premaze, procese oblaganja te druge. Slikom 2.3. prikazan je granulator s fluidiziranim slojem u laboratorijskom mjerilu Zavoda za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo.



**Slika 2.2.** Prikaz procesnog prostora u tehnologiji granuliranja u fluidiziranom sloju (gornje raspršivanje).



**Slika 2.3.** Fotografija granulatora s fluidiziranim slojem Uni-Glatt (Glatt GmbH, Binzen, Njemačka).

### 2.2.3. Smično granuliranje

Procesna tehnologija kontaktiranja faza miješanjem sastoji se od miješalice, procesnog prostora s miješalom kao elementom za miješanje, unutar kojih je zastupljena pojava smičnog napreznja kao način postizanja i održavanja stohastičkog kretanja kohezivne partikulativne tvari. Tekuće vezivno sredstvo se raspršuje pomoću mlaznice na praškasti sloj koji se giba. Proces granuliranja podrazumijeva slijedeće korake:

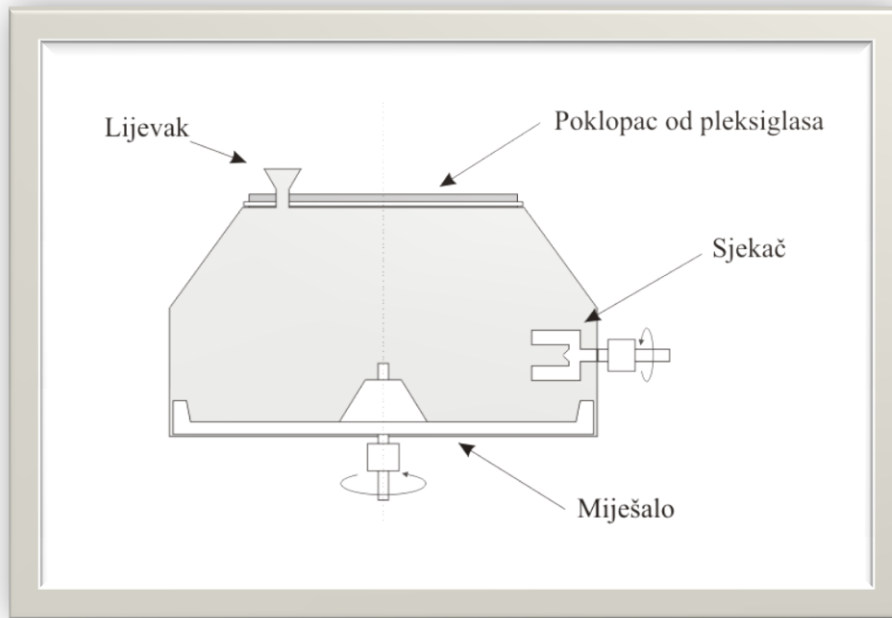
1. Staviti sve sastojke u posudu s miješalom,
2. Miješanje svih suhih sastojaka,
3. Dodatak tekućeg vezivnog sredstva,
4. Uklanjanje nastalih mokrih granula i sušenje,
5. Prosijavanje suhih granula.

Procesni prostor u kojemu se svi navedeni koraci odvijaju, uz odgovarajući radni element, miješalicu klasificirani su te je njihova podjela prilagođena ovisno o zastupljenosti jednog od smičnog napreznja, niskog ili visokog. Smično napreznje je termin iz opće i klasične fizike kojeg definiramo kao napreznje koje nastaje kad vanjske sile djeluju tangencijalno na površinu tijela.

Uslijed postojanja proklizavajućih površina u miješalici ili odgovarajući element pomoću kojeg miješamo unutar procesne tehnologije miješanjem prisutno je smicanje kao mehanizam miješanja kohezivnog praškastog sustava kod visokosmičnih miješalica dok je kod niskosmičnih miješalica prevladavajući mehanizam miješanja konvekcija. Važno je naglasiti da su u svakoj procesnoj tehnologiji aglomeriranja prisutni svaki od mehanizama miješanja- difuzija, konvekcija i smicanje s naglaskom da je jedan od mehanizama u pojedinoj procesnoj tehnologiji prevladavajući. Granulatori uz prisilno miješanje dijele su općenito u dvije grupe ovisno o veličini, gustoći i vlaženju stvorenih granula, miješalice niskog smičnog napreznja i miješalice visokog smičnog napreznja. Miješalice za praškaste uzorke koje kao elemente za miješanje sadrže vrpce, lopatice ili vijak su konvektivne miješalice, tj. niskosmične miješalice. Karakterizira ih šaržno miješanje dok je kod nekih izvedbi moguće i kontinuirano miješanje te brzine miješanja su relativno velike dok je doprinos mikroskopskom miješanju zanemariv. Primjena vrpčaste miješalice pri složenijoj konstrukciji može imati više izlaza što omogućava ispust mješavine na različitim mjestima. Istovremeno, razmak između vrpce i stjenke ostavlja mogućnost lomu materijala koji je nepoželjan. Lopatičaste, horizontalne miješalice su trajnije od vrpce što ima svakako daje prednost te je manja mogućnost da veće čestice zapinju između lopatica i stijenki. Čvrstoća lopatica ujedno omogućuje mogućnost miješanja abrazivnih ili plastičnih materijala.

Miješalice s vijkom, od kojih je najpoznatija Nauta miješalica koristi centralni položaj vijka ukoliko imamo zahtjevu mješavinu te prednost je to što nema mirujućih slojeva uz stjenku kao u slučaju vrpčaste horizontalne miješalice. Smični granulatori su podijeljeni u tri kategorije od kojih Diosna, Fielder te Gral pripadaju kategoriji granulatora s vertikalnom osovinom kod kojih se miješanje odvija uslijed različitih brzina čestica. Drugoj kategoriji pripadaju smični granulatori Lödige s horizontalnom osovinom dok granulatori Eirich pripadaju kategoriji s ekscentričnom osovinom. Kod dizajna Diosna i Fielder granulatora vrsta rotora ima mali utjecaj na svojstva granula, dok je utjecaj kod Lodige granulatora znan. Kompaktan granulacijski sistem Diosna zahtijeva mali instalacijski prostor te nudi potencijal za smanjenje kapitala i troškova. Smanjuje vrijeme čišćenja jer su svi dijelovi povezani i imaju automatski sustav za čišćenje. Ovaj sistem uključuje procese miješanja, granuliranja i sušenja. Osigurava sigurnost procesa i izvrsno održavanje, jednostavan je za rukovanje. Slikama 2.4. i 2.5. prikazan je Diosna smični granulator s pripadajućim rotirajućim radnim elementima. Lödige granulare karakterizira kvalitetno miješanje u kratkom vremenu, kombinirani procesi u jednoj proc. jedinici, maksimalna dostupnost, jednostavan pristup svim unutarnjim dijelovima miksera. U Lodige granulator stave se sve komponente te se homogeniziraju pomoću miješala. Veličina, broj, mjesto, geometrijski oblik i brzina miješanja su usklađeni za kretanje komponentni unutar granulatora. Eirich granulator posebnog je dizajna, obje oštrice rotora i miješalo rotiraju ekscentrično na vertikalnoj osovini. Posuda rotira dajući hibridni efekt sa nekim svojstvima i granulatora sa prevrtanjem. Granule koje nastaju u ovakvom granulatoru su više sferične nego one koje nastaju u drugim vrstama granulatora. Ovakav granulator se koristi u industriji keramike i gline. Produkt takve procesne tehnologije i opreme jesu čvrsti aglomerati raspona veličina od 0,5 do 1,5 mm gdje sjekač, tzv. čoper određuje maksimalnu veličinu granule. Sjekač se rotira iznimnom brzinom od 500 do 3500 okretaja u minuti. Takva procesna tehnologija granuliranja najviše se primjenjuje u farmaceutskoj industriji gdje se uočava njihova robusnost i jednostavnost. Različite varijacije u opremi uzrokuju različito variranje brzine i protoka praškastog materijala. Također, navedeni granulatori se primjenjuju u nastajanju proizvoda poput lijekova, gline i keramike, detergenata, agrikulturnih kemikalija te je iskustveno uz aglomeraciju u fluidiziranom sloju najpoželjnija što, jasno, ovisi o materijalu kojim rukujemo te željenoj, dizajniranoj izlaznoj struji materijala. Poradi izraženijeg konsolidiranja u procesnoj tehnologiji miješanjem troši se manje kapljevite faze nego pri granuliranju prevrtanjem što ukazuje da je prisutna manja potrošnja veziva. Dakle, smično granuliranje ima određene prednosti u odnosu na ostale vrste granuliranja, a to su kratko vrijeme trajanja

procesa, manja primjena veziva, granuliranje visoko kohezivnih materijala. Također, postoje i neki nedostaci kao što su: visoka ulaganja, troškovi održavanja, granule su manje sferične nego one koje nastaju kod granulatora s prevrtanjem, granulatori su vrlo složeni, teško je uvećati proces i održavati svojstva proizvoda.



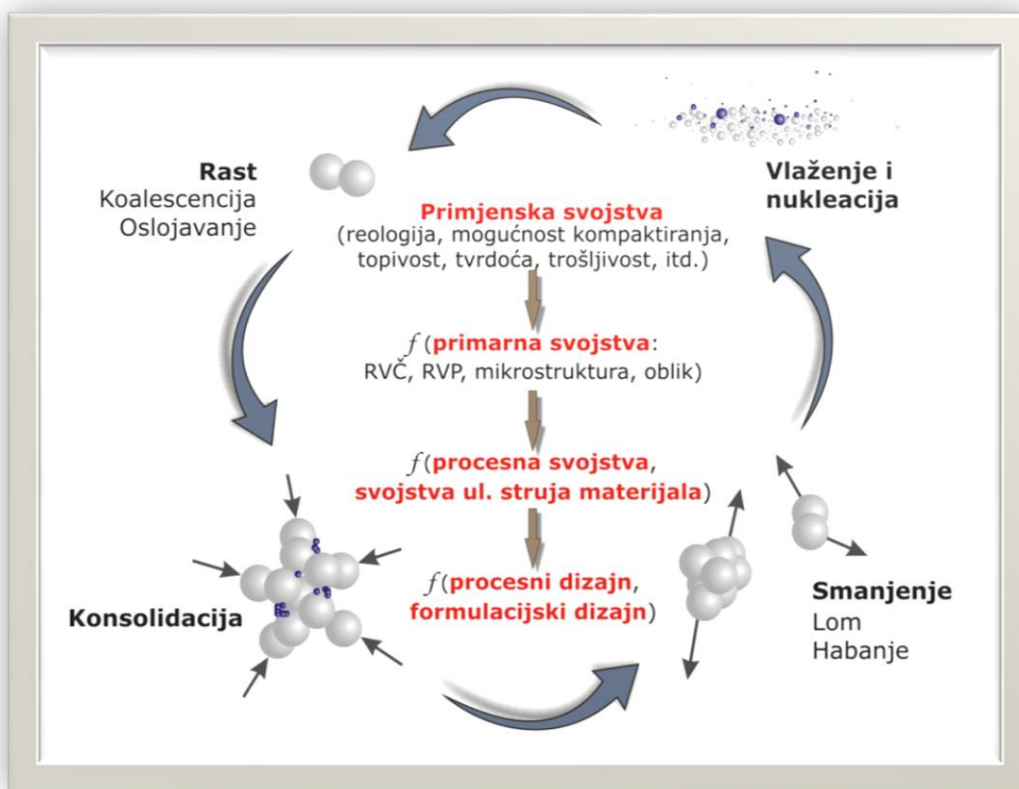
**Slika 2.4.** Shematski prikaz smičnog granulatora.



**Slika 2.5.** Fotografija smičnog granulatora (Farmaceutska tehnologija, PLIVA Hrvatska d.o.o.).

### 2.3. Mehanistički opis procesa mokrog granuliranja

Stohastičko gibanje partikulske tvari, i njezino održavanje jednim od načina nasumičnog miješanja, te njime potaknuti brojni i nasumični sudari jedinki potiču razvoj pojedinog elementarnog procesa, mehanizama granuliranja. Mehanistička slika procesa granuliranja je kompleksna i sastoji se od sedam mehanizama koji se istovremeno odvijaju i nadopunjavaju (slika 2.6.).



**Slika 2.6.** Fizička slika procesa mokrog granuliranja, mehanizmi (potproces) koji upravljaju i usmjeravaju proces mokrog granuliranja.<sup>1,10</sup>

Svaka od tih faza procesa granuliranja utječe na svojstva dobivenih granula, njezinu poroznost, čvrstoću, raspodjelu veličina čestica itd. Istodobnost mehanizama i njihova sinergističko djelovanje, a time i složenost fizičke slike ukupnog procesa posljedica su kontinuiranosti, nasumičnosti te mnogobrojnosti sudara čestica u granulatoru. Time se granuliranje s pravom opisuje kao kompleksnu inženjersku disciplinu te joj se pripisuje veliki značaj, a ujedno pobuđuje i velik istraživački interes inženjera.

Već u samom početku procesa mokrog granuliranja prisutno je vremensko preklapanje mehanizama. Poticanjem čvrstih čestica u stohastičko kretanje uslijed kosine diska, kao što je u našem slučaju, i raspršivanjem vezivne formulacije potaknuto je minimalno dva mehanizma

granuliranja. Nakon što je sloj čvrste čestice i vezivne komponente stohastički pokrenut u granulatoru jedinice se međusobno sudaraju gdje može doći do njihovog loma dok se pojedine čestice istovremeno mogu smanjiti habanjem. Takvim smanjenjem čestica prisutno je naprezanje udaranjem u pojedinu površinu ili međusobni udar čestica, jedan od glavnih mehanizama prijenosa sila koje uzrokuju naprezanje i lom materijala. Prilikom kretanja čestica po procesnom prostoru može doći do klizanja, habanja uslijed trenja ili pak udaranja u čvrstu površinu, stjenku granulatora. Sve navedeno je odlika procesa loma koji je jedan od mehanizama koji se simultano događa u procesnom prostoru granulatora prilikom procesa granuliranja. U isto vrijeme sudar određene jedinice može dovesti do istiskivanja kapljevite faze iz granule odnosno procesa konsolidacije koji uzrokuje gušće pakiranje primarnih čestice te posljedično raste gustoća granule. Ipak, za većinu jedinki u granulatoru će u toj početnoj fazi granuliranja najvjerojatniji biti proces vlaženja te naknadna nukleacija.

Vlaženje jedinki podrazumijeva kapilarnu penetraciju kapljica vezivne formulacije u masu čvrstog. Takva ugradnja veziva u čestične matrice dovodi do nukleacije koja se manifestira nastajanjem jednog od slijedeća dva oblika:

1. Pojedine čestice obložene slojem kapljevitoz veziva (kada je veličina kapljice velika u odnosu na veličinu čestice),
2. Djelomično zasićeni nukleusi (kada je veličina kapljice mala usporedbi s veličinom čestice).

Vlaženje je faza u kojoj se zrak u slobodnom prostoru među česticama zamjenjuje kapljevinoz te koju slijedi proces nukleacije, inicijalnog procesa sjedinjavanja čestica s vezivnom formulacijom i stvaranje primarnih granula ili nukleusa. Do nukleacije može doći i izvan perioda početne faze granuliranja budući da se pri sudarima trofaznih jedinki može istisnuti dodatna količina veziva za naknadno vlaženje čestičnih matrica. Jedinke koje nisu stupile u kontakt s vezivnom formulacijom se u konačnici procesa prepoznaju kao negranulirani materijal koji je dio izlazne struje materijala. Tijek početne faze granuliranja, količina veziva te brzina vlaženja može značajno utjecati na naknadni rast granula, a time i na konačno svojstvo kolektiva granula. Naime, slabo vlaženje, tj. premala količina vezivne formulacije prvenstveno neće osigurati granuliranje svog materijala, a time će dovesti do vrlo široke raspodjele veličina nukleusa koja rezultira nepoželjnim svojstvom granuliranog materijala, širokom raspodjelom dobivenog kolektiva jedinki. Razumijevanje brzine vlaženja pojedinog materijala za sobom nosi potrebna znanja o površinskoj napetosti kapljevine, kontaktnom kutu između čestice i kapljevine, viskoznosti kapljevine te veličini pora u česticama. Stoga, logično je da se danas u mezorazinskim istraživanjima granuliranja mnogo

pažnje pridaje kontroli procesa vlaženja i nukleacije. Partikularni sustav u granulatoru u ovoj fazi uglavnom se sastoji od vlaženih jedinki od kojih će jedan dio dalje rasti dok će se drugi istovremeno smanjivati te treći dio biti u početku konsolidiran pa naknadno aglomeriran ili usitnjen. Jedinke koje su rasle će se u daljnjim sudarima najvjerojatnije usitnjavati, ili konsolidirati pa naknadno smanjivati, ili ponovno rasti. Nakon rađanja primarnih granula nukleacijom, rast granula može biti posljedica različitih mehanizama rasta, koalescencija ili oslojavanja. Uslijed međusobnog sudara dviju jedinki može doći do njihovog spajanja, koalescencijom koje može rezultirati nastajanjem nove, veće jedinke. Ukoliko je sva masa jedinki integrirana u strukturu nove, tada se takav rast jedinki u jednu istovjetnu smatra koalescencijom. Na površinsku strukturu jedinke može se vezati masa vrlo sitnih jedinki poradi privlačnih sila. Naime, u procesni prostor naknadno se dodaje navlaženi praškasti materijal, pri čemu postojeći aglomerati djeluju kao jezgre i nastoje pokupiti novo dodane čestice. Postojeća jedinica u tom slučaju postaje većom mehanizmom oslojavanja pri kojem dolazi do promjene veličine granule i ukupne mase, ali bez promjene ukupnog broja granula. Iz navedenog proizlazi bitna razlika u mehanizmima rasta, za uspješnu koalescenciju nužan je prethodni sudar dok je za oslojavanje prisutnost vrlo malih jedinki izraženih privlačnih sila. Podjela mehanizama rasta granula sagledana je također sa stajališta mikrorazine procesa granuliranja primjenom koncepta rasipanja energije sudara.

Često se pri studiju granuliranja ističe stacionarni i indukcijski način rasta granula. Za deformabilne i brzo konsolidirajuće granule malenih tvrdoća karakteristično je nastajanje velike kontaktne površine tijekom sudara. Lagano istiskivanje veziva u zonu kontakta granula pogodovati će stacionarnom rastu granula. Takvo ponašanje uobičajeno je kod većih jedinki sa uskim raspodjelama veličina te pri primjeni veziva malenih viskoznosti. Sporo konsolidirajuće granule velikih tvrdoća se nedovoljno deformiraju tijekom sudara da bi stvorile veliku kontaktnu površinu. Neznatno izražena konsolidacija također dovodi do spore migracije veziva ka vezi među jedinkama. To u konačnici i dovodi do neznatnog ili nikakvog rasta u početnom periodu indukcije. Taj period poznat je kao period nukleusa te kao period kompaktiranja. Ukoliko su granule dovoljno konsolidirane, vezivna kapljevina će svojim istiskivanjem na površinu granule stvoriti vezu među sudarajućim granulama. Vrijeme indukcije zavisno je od količine veziva u sustavu. Ovakav način rasta uobičajen je u sustavima sa manjim jedinkama i/ili sa primjenom viskoznih veziva.

Tijekom granuliranja jedinica će se u granulatoru smanjivati mehanizmom usitnjavanja. Mehanizmi usitnjavanja uključuju proces fragmentacije, loma, habanja i abrazivnog prijenosa. Fragmentacije uključuje lom primarnih granula do izvornih matičnih



čestica dok je lom usitnjavanje granula na dva ili više dijelova. Habanje, nekad nazivano trenje ili erozija, definiramo kao smanjenje veličine granula gubitkom primarnih čestica s njezine površine dok se abrazivni prijenos odvija tijekom sudara granula pri čemu dolazi do prijenosa granuliranog materijala s jedna na drugu granulu. U svakom od slučaja nastajanje manjih jedinki je uzrokovano apsorpiranjem kinetičke energije sudara među jedinkama ili jedinke s dijelom granulatora gdje kao mehanizam prijenosa sile sudjeluje naprezanje između dvije površine ili međusobni sudar čestica. Način smanjenja čestica u granulatoru ovisi o obliku jedinke, njezinoj veličini, poroznosti i tvrdoći te o temperaturi i smičnim naprezanjima u procesnoj jedinici. Za jedinku koja će se sudaranjem razdvojiti u više dijelova kažemo da se lomi dok se jedinka haba ukoliko sudarom njezine površinske strukture odnosi određena masa sitnih jedinki. Mehanizam habanja će biti vjerojatniji za jedinke manjih sferičnosti te pri sudarima manjih brzina dok će sudari većih brzina teže lomu jedinki. Budući da habanjem nastaju manje, sitnije čestice gotovi svi procesi granuliranja nastoje biti optimizirani tako da je prisutno minimalno habanje granula.

Mnogobrojni nasumični sudari često dovode do istiskivanja plinske i kapljevite faze iz čestica granula što u konačnici dovodi do smanjenja poroznosti i porasta gustoće granula. Poroznost granule je važan parametar budući da određuje čvrstoću granule, jedno od bitnih konačnih svojstava granule. Poroznost granule također definira njezinu deformabilnost te zasićenost vezivnom formulacijom budući da međuprostori te defekti, pukotine, koje možemo gledati s aspekta poroznosti, smanjuju čvrstoću krhkih materijala. Neizostavna uloga deformabilnosti u mehanizmu rasta granula predočena je sa stajališta mikrorazine procesa granuliranja. Time konsolidacija postaje bitnom sastavnicom ukupne sinergije doprinosi pojedinih mehanizama u određivanju konačnog svojstva kolektiva granula.

Razvoj ukupnog procesa granuliranja određen je konkurentnošću i sinergijom pojedinih mehanizama. Danas, posebice pri smičnom granuliranju, znatna pažnja je usmjerena studiju konkurentnosti loma i koalescencije. Zaključak o dominirajućem mehanizmu granuliranja moguće je donijeti na temelju istraživanja utjecaja smičnih brzina na raspodjelu veličina granula. Proučavanje promjena u veličinama granula smatra se danas nedovoljno dobrim kriterijem pri utvrđivanju dominacije određenog mehanizma u ukupnom procesu granuliranja. Potpuni studij konkurentnosti koalescencije i loma uključuje i analizu uvjeta pri kojima dolazi do uspješne koalescencije odnosno loma. Kvantitativno predviđanje navedenih uvjeta nalazi osnovu u mikrorazinskoj analizi procesa.

Uvjeti u pojedinim prostornim segmentima granulatora posljedica su utjecaja svih procesnih parametara pri kojima se vodi proces granuliranja. Izborom procesnih parametara

utječe se na mikrorazinu procesa odnosno na stupanj doprinosa pojedinog mehanizma u ukupnom procesu granuliranja, a time i na konačno svojstvo kolektiva granula. Upravo navedeno jest dio proučavanja ovog empirijskog rada.

#### 2.4. Metode određivanja raspodjele veličina čestica

U procesu dobivanja željene izlazne, dizajnirane struje partikulativnog sustava opisivanje raspodjele veličina čestica ključan je korak same karakterizacije. Poznato je da karakterizacija grubo disperznog sustava zapravo označava pretpostavku kako će se pojedini sustav ponašati tijekom pojedinog procesa. U mnogim operacijama rukovanja i pretvorbe čestica, veličina čestica i raspodjela veličina čestica predstavljaju ključnu ulogu u određivanju skupnog svojstva praškastog sustava. U mnogim industrijskim aplikacijama zahtijeva se opisivanje raspodjele veličina čestica samo jednom veličinom. Taj je pristup moguć ukoliko imamo monodisperzni sustav sferičnih čestica. Realni slučajevi zahtijevaju definiranje više od jedne dimenzije kako bi se u potpunosti opisao polidisperzni sustav nesferičnih čestica. Bitno je znati da je pravilno opisivanje raspodjele veličina čestica nije jednostavno te predstavlja svojevrsan izazov inženjerima. Različite metode mjerenja definiraju različite oznake finoće i tipove raspodjele (brojčana, masena, volumna). Prilikom interpretacije rezultata potrebno je poznavanje metode kojom je dobivena raspodjela veličina čestica. U tablici 2.1. prikazane su metode raspodjele veličine čestica.

**Tablica 2.1.** Metode mjerenja raspodjele veličina čestica.

<b>METODA</b>	<b>INSTRUMENT</b>	<b>OZNAKA FINOĆE</b>	<b>RADNO PODRUČJE, <math>\mu\text{m}</math></b>
<b>PROSIJAVANJE</b>	Sita	otvor očiće sita	37- 4000
<b>PRETRAŽIVANJE SLIKE</b>	optički mikroskop, SEM, TEM	duljina, statistički promjeri	1-500
<b>SEDIMENTACIJSKE METODE</b>	sedimentacijska vaga, centrifuga, sedigraf	Stokesov promjer	0,05- 5,00
<b>PRETRAŽIVANJE U STRUJI FLUIDA</b>	metoda osjetljivog električnog polje (Coulterov princip), laserski difraktometri	volumni promjer, ekvivalentni laserski promjer	1-100 0,5- 3500,0

Zbog sve bržeg razvoja instrumenata te vrlo velikog broja tehnika vrlo je teško podijeliti metode određivanja raspodjele u kategorije. Henk P. Mekus<sup>1</sup> napravio je podjelu metoda te ih grupirao kao tehnike otiska prsta, separacijske metode, metode odziva kolektiva čestica te ostale metode. Svaku od pojedinih grupa karakteriziraju pojedinosti u odnosu na druge.

Tehnikama otiska prsta pripadaju metode osjetljivog električnog polja, optičke metode, mikroskop i analiza slike te signal svake individualne čestice povezan je s njezinom veličino pa predstavlja svojevrsan identifikator. Metode odziva kolektiva čestica se temelji na setu signala koji se pomoću odgovarajućeg modela ponašanja čestica transformira u raspodjelu veličina čestica koja najbolje odgovara opisanom kolektivu. Laserska difrakcija, NMR, ultrazvuk, dinamičko raspršenje svjetla pripadaju u kategoriju tih metoda. Ostalim metodama pripadaju brze i nepouzdanе metode koje se u pravilu koriste kada su nam potrebni brzi, okvirni podatci o raspodjelama veličina čestica te često su to metode koje nisu srodne. Separacijskim metodama pripadaju metode gdje dolazi do odvajanja čestica različitih veličina na temelju odgovarajućeg principa separacije. Kategoriji ovih metoda pripadaju kromatografske metode, zračna klasifikacija, analizatori električne mobilnosti, sedimentacijske metode te prosijavanje koja je bila metoda primjene i određivanja raspodjele veličine kolektiva čestica u ovom radu.

Prosijavanje kao separacijska metoda sastoji se u tome da je veličina čestica definirana promjerom prosijavanja koji odgovara otvoru očice sita, oznaci finoće ove metode. Čestice protresanjem sita prolaze kroz otvore istog ili se zadržavaju na njemu. Ukoliko se čestice zadrže na situ one pripadaju intervalnom području većeg, prethodnog sita i tog na kojem se postupak prosijavanja provodi. One čestice praškastog sustava koje su prošle kroz sito odgovaraju nižem intervalnom području negoli jesu te očice sita. Dakle, uzorak se dijeli na veličinske intervale koji se potom važu čime zaključujemo da je rezultat masena raspodjela veličina čestica. Ograničenja metode jesu u tome što je unaprijed određen i definiran raspon sita te rezultat ovisi o obliku i orijentaciji čestica te spretnosti osobe koja provodi sitenu analizu. Unutar samog prosijavanja postoje tri načina provođenja prosijavanja: suho, mokro i zračno- strujno suho prosijavanje. Suho prosijavanje se upotrebljava za čestice veće od 45  $\mu\text{m}$  te se protresanje može provoditi ručno ili uz pomoć tresilice. Sita kojima se provodi metoda određivanja raspodjele veličina čestica prosijavanjem jesu žičana, perforirana i ultraprecizna sita čija upotreba naravno ovisi o veličini ispitivanog kolektiva čestica. Zračno- strujno prosijavanje u fluidiziranom sloju koristi se za prosijavanje do donje granice od 20  $\mu\text{m}$ . Mokro prosijavanje karakteriziraju najmanje čestice, do 5  $\mu\text{m}$ . Uzorak je suspendiran u nekom mediju čime se neutralizira statički naboj čestica i sprečava se nastajanje aglomerata. Budući da se primjenjuje suspenzija u mediju bitno je sušenje čestica nakon prolaska kroz sito. Jednostavnost primjene, niska cijena, ponovljivost te pouzdanost ukoliko se metoda primjenjuje prema propisanoj proceduri jesu parametri kvalitete metode prosijavanja kojim se ona i uz mnoštvo novih instrumenata i tehnika ne gubi iz upotrebe. U ovom

eksperimentalnom istraživanju primijenjena je ručna metoda suhog prosijavanja agrikulturne tvari nakon primjene procesne tehnologije granuliranja uzgibavanjem na kosom disku. Po završetku eksperimentalnog istraživanja primijenjen je pretražni elektronski mikroskop (SEM jedinica) za ispitivanje morfoloških svojstava izlazne struje materijala.

Ova se metoda određivanja raspodjele veličine čestica temelji se na analizi slike čestice nakon uvećanja. Pretražni elektronski mikroskop (SEM) postiže uvećanje do 100.000 puta. U kombinaciji s analizom slike ova metoda daje promjere projicirane slike čestice (Martinov, Feretov promjer ili promjer projicirane površine). Zbog nepravilnog oblika projicirana površina ovisit će o orijentaciji čestica. Primjenom adhezivnih tvari na mikroskopsko stakalce osigurava se slučajna orijentacija čestica. Rezultat istraživanja je brojčana raspodjela veličina čestica.

Parametri kvalitete ove metode jesu brzi uvid u raspon veličina čestica i njihov oblik neovisno je li uzorak emulzija, suspenzija ili prah. Ograničenja metode jesu održavanje i čišćenje leća, čestice je potrebno prethodno dobro dispergirati, postojanost uzorka uslijed vakuuma pri provedbi SEM analize te je neophodno iskustvo inženjera pri radu s uređajem.

### **3. METODIKA**

#### **3.1. Ispitivani sustav – ulazne i izlazne procesne struje pri mokrom granuliranju**

Ulazne struje materijala u procesnoj tehnologiji mokrog granuliranja na disk granulatoru jesu vezivna formulacija uz zrak koji je primijenjen kao sredstvo za raspršivanje istog u kolektiv kapljica te razmatrani disperzni sustav. U ovom istraživanju, disperzni sustav čine disperzna faza, partikulski sustav koji se nastoji okrupniti i kontinuirana faza, vezivo odnosno dvokomponentna kapljevita mješavina.

Izlazna struja materijala u procesu mokrog granuliranja je kolektiv jedinki u čijoj populaciji su prisutne neokrupnjene jedinice, inicijalni praškasti sustav i svojom većom zastupljenošću granule. Granula je kompleksna matrica čvrste faze, kapljevite faze (veziva) te plinske faze (zadržani zrak u međuprostorima).

##### **3.1.1. Disperzna faza**

U ovom istraživanju kao disperzna faza korištena je pomoćna tvar, partikulski sustav Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus (Ca+Mg) (Holcim (Hrvatska) d.o.o., Koromačno, Republika Hrvatska), kojom se u poljoprivrednoj industriji osigurava povećanje plodnosti kiselih tala zbog svojeg kemijskog sastava i karakterističnih svojstava (tablica 3.1.). Upravo ovakav

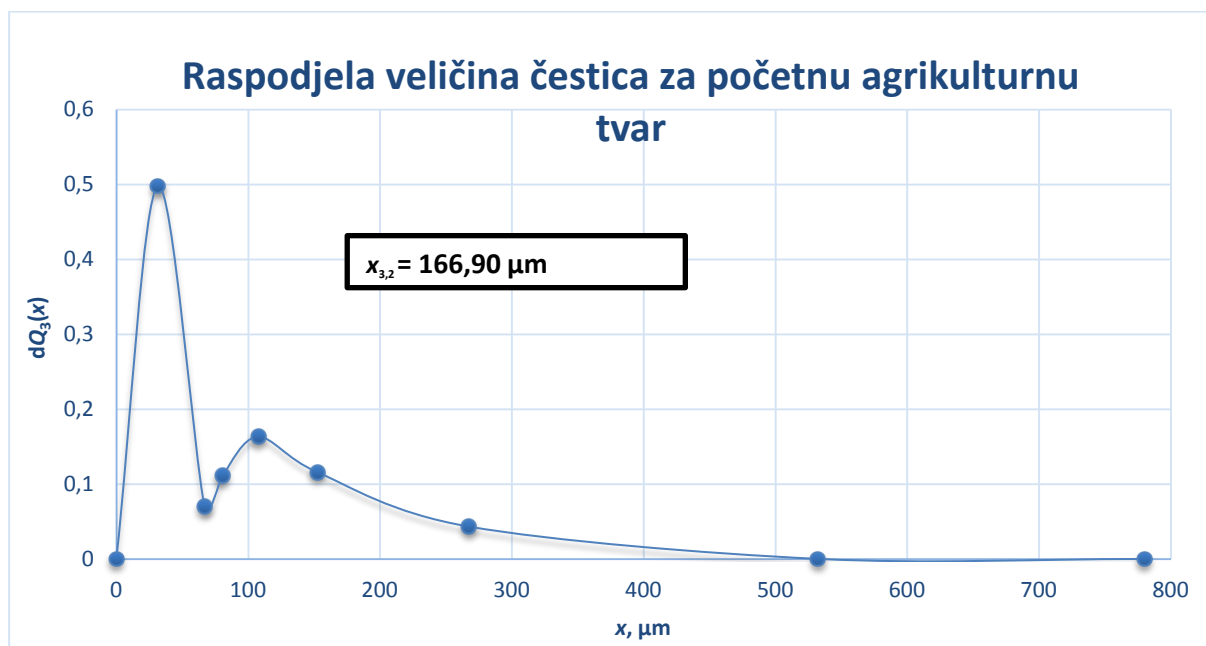
jednokomponentni praškasti sustav nastoji se okrupniti procesom mokrog granuliranja na disk granulatoru primjenom gornjeg raspršenja vezivne formulacije kukuruznog škroba.

Zaprimljeni partikulski sustav je nekohezivan prašak. Time, ovu pomoćnu tvar moguće je dovesti u stanje stohastičke uzmiješnosti prevrtanjem na kosom disku što je temeljni uvjet održivosti mehanizama rasta u ukupnom procesu granuliranja.

**Tablica 3.1.** Kemijski sastav i karakteristike partikulativnog sustava Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus (Holcim Hrvatska d.o.o., Koromačno, Republika Hrvatska).

KEMIJSKI SASTAV		FIZIKALNE KARAKTERISTIKE
CaO	min 30,10%	pH 7,5 – 9,0
MgO	min 21,46%	vlaga 0,5%

Karakterizacija Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus kao ulazne struje materijala u ovom istraživanju podrazumijeva određivanje njezinog stanja disperznosti odnosno mjerenje raspodjele veličina čestica metodom suhog prosijavanja pri standardnim uvjetima. Raspodjela veličina čestica praškaste tvari iskazana je diferencijalnom funkcijom raspodjele,  $dQ_3(x)$  i karakterističnim promjerom populacije jedinki, Sauterovim srednjim promjerom,  $x_{3,2}$  (slika 3.1.). Na istovjetan način detektirane su i iskazane i ostale raspodjele veličina čestica u ovom radu. Na kraju, proučavana je morfologija izlazne struje materijala, dobivenog kolektiva čestica elektronskom pretražnom mikroskopijom.



**Slika 3.1.** Grafički prikaz inicijalne raspodjele veličina čestica Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus dobivene metodom suhog prosijavanja.

### 3.1.2. Kontinuirana faza

U pripremi veziva korištena je demineralizirana voda i kukuruzni škrob. Veziva su pripravljena kao dvokomponentne kapljevite mješavine različitih udjela zastupljenosti kukuruznog škroba (% mas.):

- i. 10% kukuruzni škrob i 90% demi voda,
- ii. 15% kukuruzni škrob i 85% demi voda,
- iii. 17% kukuruzni škrob i 83% demi voda,
- iv. 20% kukuruzni škrob i 80% demi voda.

**Tablica 3.2.** Pripremljene vezivne formulacije kukuruznog škroba.

VEZIVO	MASENI UDIO ŠKROBA (%)	MASENI UDIO DEMI VODE (%)	MASA ŠKROBA (100g)	MASA DEMI VODA (100 g)	EKSPERIMENT PROVEDEN S TOM VEZIVNOM FORMUACIJOM
VEZIVO 1	10	90	10	90	1.,
VEZIVO 2	15	85	15	85	2.-5.; 7.-12.,
VEZIVO 3	17	83	17	83	15.-17.; 19.-28.
VEZIVO 4	20	80	20	80	6., 13., 18.,

### 3.2. Procesna jedinica – disk granulator

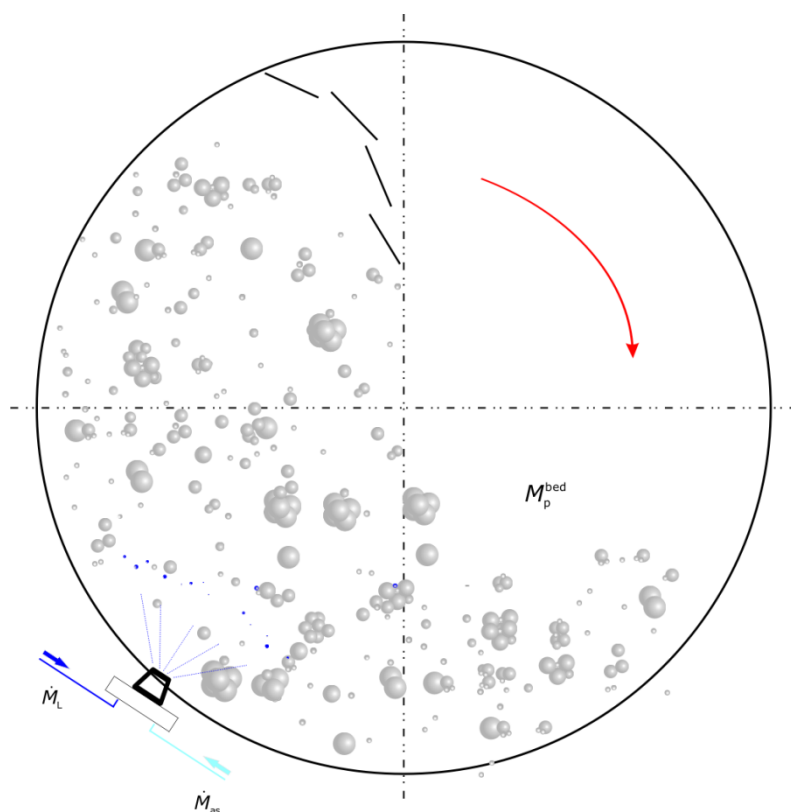
Procesna tehnologija mokrog granuliranja provedena je na procesnoj jedinici laboratorijskog mjerila, disk granulatoru smještenom u laboratoriju opremljenim ventilacijskim sustavom (slika 3.3.). Sam procesni prostor je čelične cilindrične konstrukcije s podešivim nagibom diska granulatora čime je optimiziran i broj okretaja diska. Disk granulator je putem elektromotora povezan na glavnu upravljačko kućište putem kojeg se optimizira brzina vrtnje diska dok se sam položaj, nagib diska podešava fizički s njegove stražnje strane. U procesnom prostoru se nalazi praškasti sustav koji se nastoji okrupniti te strugači koji su ugrađeni na konstrukciju diska. Uloga strugača jest usmjeravanje i održavanje stohastičkog kretanja partikulskog sustava. U šaržnim testovima granuliranja ovog istraživanja, kolektiv kapljica veziva se dodaje odozgo dvofluidnim raspršivačem koji je smješten iznad procesnog prostora. Dvo-fluidni raspršivač je konstruiran od dvije čelične cijevi od kojih kroz jednu struji vezivo dok kroz drugu struji komprimirani zrak. Spojen je s cijevi na peristaltičku pumpu pomoću koje se dozira vezivo dok druga cijev ide u kompresor kojim se kontrolira tlak zraka za raspršivanje. Uslijed ugađanja ventila na samoj sapnici regulira se širina mlaza veziva koji se smanjenjem broj okretaja ventila od početnog položaja proširuje. Princip rada dvo-fluidnog raspršivača je takav da komprimirani zrak raspršuje

vezivo u kolektiv kapljica. Namještanjem odgovarajućeg tlaka utječe se na veličinu kapljica na način da se povećanjem tlaka one smanjuju. Dovod zraka i veziva osiguran je putem sigurnosnih ventila i cjevčica koje su spojene na njih. Cijev za zrak je direktno spojena na kompresor od kojeg se dovod zraka osigurava okretanjem sigurnosnog ventila koji ujedno i diktira tlak u njemu. Doziranje zraka za kolektiv kapljica na dvo-fluidnom raspršivaču omogućen je pomoću sigurnosnog ventila na metalnom stalku koji je povezan s cijevi za dovod komprimiranog zraka putem kompresora. Dovod veziva je osiguran gumenim cjevčica putem peristaltičke pumpe. Princip rada peristaltičke pumpe jest stvaranje podtlaka uslijed savijanja gumenih cjevčica, koji pokreće vezivo. Brzina doziranja veziva regulira se ventilom čija oznaka doziranja odgovara određenom protoku veziva po minuti.

Prije provedbe svakog eksperimentalnog istraživanja odvažano je po 200 g partikulskog sustava Holcim Agrocil<sup>®</sup> terra plus (Ca+Mg) za svako empirijsko istraživanje. Vaganje je provedeno na digitalnoj vagi uz korištenje rukavica i zaštitne maske kao zaštite budući da partikulski sustav ima sklonost prašenju. Nakon odvagane praškaste komponente pripravljena je vezivna formulacija različitih masnih udjela kukuruznog škroba u vodi ovisno o stadiju istraživanja. Budući da je kukuruzni škrob slabo topljiv u vodi potrebno je neko vrijeme da dođe do adsorpcije vode u granule škroba. Otapanje kukuruznog škroba u vezivnoj formulaciji gdje kukuruzni škrob čini maseni udio formulacije od 20% bilo je potrebno primijeniti miješalicu poradi bržeg i lakšeg otapanja i prodiranja vode te sprječavanja taloženja škroba. Kada su pripremljene komponente potrebne za provedbu procesa mokrog granuliranja i složena aparatura provedba procesa je bila omogućena.

Prije svakom provedenom eksperimentu uključen je ventilacijski sustav zbog, već prethodno navedene, sklonosti partikulskog sustava prašenju. Početna masa partikulskog sustava stavljena je u unutrašnjost diska te je vezivna formulacija putem peristaltičke pumpe i cjevčica dovedena do predjela dvo-fluidne sapnice gdje regulatorom zraka i pokrenutim protokom veziva dolazi do raspršivanja vezivne formulacije. Prethodno smo pokrenuli disk granulator da se partikulski sustav potakne u stohastičko kretanje. U trenutku puštanja veziva upaljena je štoperica radi praćenja vremena doziranja veziva. Promatrano je ponašanje partikulskog sustava nakon 30, 60 i 90 sekundi. Praćenjem vizualnog kretanja i ponašanja sustava te dobivenog dizajniranog kolektiva granuliranih čestica zaključeno je o pogodnosti protoka i formulaciji veziva, vremenu doziranja istog, nagibu i broju okretaja diska te položaju raspršivača veziva za provedeni eksperiment. Sve navedeno jesu procesni parametri koji su bili predmet istraživanja i optimizacije u ovom empirijskom istraživanju. Temeljem motrenog ponašanja partikulskog sustava uslijed ugođenih makroskopskih varijabli doneseni

su zaključci koji su korišteni u daljnjim eksperimentima u svrhu dobivanja optimalnih procesnih uvjeta za dan praškasti sustav.



**Slika 3.2.** Shematski prikaz procesnog prostora pri granuliranju prevrtanjem.

Završetkom svakom testa granuliranja dobiven kolektiv okrupnjenog odnesen je na toplinsku obradu, toplinski separacijski proces sušenja u trajanju od dva sata. Nakon sušenja dobiveni kolektiv granuliranih čestica podvrgnut je prosijavanju, metodi određivanja raspodjele veličina čestica.

Testovi šaržnog granuliranja provedeni su slijedom narednih faza:

- i. Odvagana početna masa partikulativnog sustava stavljena je u procesni prostor te potaknuta u stohastičko kretanje.
- ii. Doziranje veziva. Vezivo je dozirano odozdo primjenom peristaltičke pumpe pogodnim minimalnim protokom kako bi se izbjeglo eventualno prevlaživanje partikulskog sustava. Doziranje je provedeno u jednom koraku bez zaustavljanja vezivne formulacije.
- iii. Naknadno sušenje partikulskog sustava. Sušenje se provodi u vakuum sušioniku u trajanju od dva sata.

Eksperimenti šaržnog granuliranja na disk granulatoru provedeni su pri procesnim uvjetima prikazanim u tablici 3.3. i 3.4.



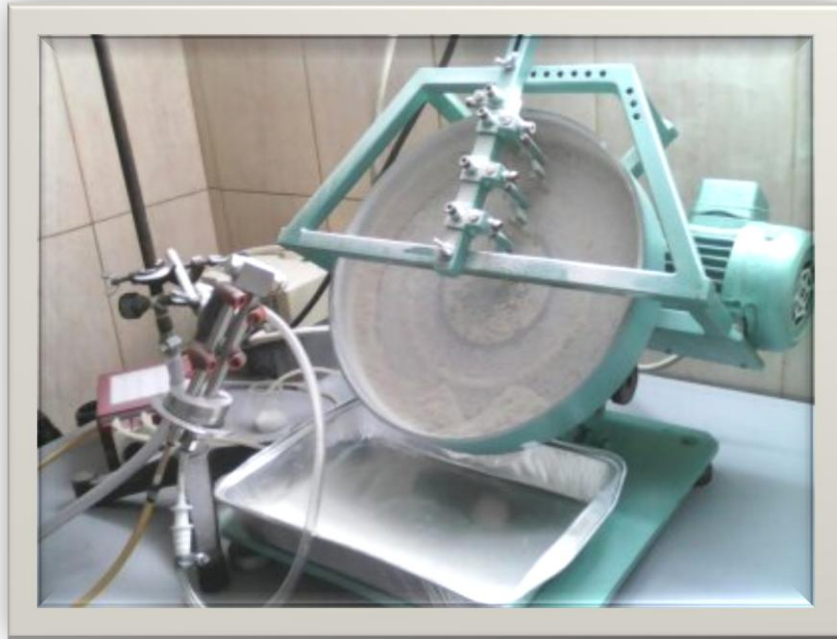
**Tablica 3.3.** Procesni uvjeti mokrog granuliranja prevrtanjem.

MAKROSKOPSKO SVOJSTVO	VRIJEDNOST	JEDINICA
Masa praškaste tvari (Holcim Agrocal® terra plus (Ca+Mg))	0,1; 0,2	(kg)
Maseni protok veziva	7,44; 8,02; 14,00; 35,06	(g min <sup>-1</sup> )
Kut nagiba diska	40; 45; 50; 55; 60	(°)
Optimalan broj okretaja diska	43; 45; 48; 50	(min <sup>-1</sup> )
Širina mlaza (regulirana i iskazana pozicijom gornjeg elementa raspršivača)	0,5; 1,0; 1,5; 2,0	(okretaja od 0.-og položaja/najužeg mlaza)
Vrijeme doziranja veziva, <i>t</i>	15; 30; 45; 60; 75	(s)

**Tablica 3.4.** Provedeni testovi granuliranja.

TEST ŠARŽNOG GRANULIRANJA	MASA PARTIKUL. SUSTAVA HOLCIM, g	VEZIVNA FORMUL. (% K.Š., % D.V.)	PROTOK VEZIVA (g min <sup>-1</sup> )	ŠIRINA MLAZA VEZIVA	VRIJEME DOZIRANJA VEZIVA, s	OPTIMALAN BROJ OKRETAJA DISKA, o min <sup>-1</sup>	KUT NAGIBA DISKA, °	POSEBITOST EKSPERIMENTA
<b>GH1</b>	200	10; 90	8,02	2 o od 0	180	48	50	Povećanje mas. udjela kukuruznog škroba
<b>GH2</b>	200	15; 85	8,02	2 o od 0	180	48	50	Smanjenje vremena doziranja veziva
<b>GH3</b>	200	15; 85	8,02	2 o od 0	60	48	50	Smanjenje vremena doziranja veziva
<b>GH4</b>	200	15; 85	14,00	2 o od 0	60	48	50	Povećanje protoka veziva
<b>GH5</b>	200	15; 85	14,00	2 o od 0	30	48	50	Smanjenje vremena doziranja veziva
<b>GH6</b>	200	20; 80	14,00	2 o od 0	30	48	50	Povećanje mas. udjela kukuruznog škroba
<b>GH7</b>	200	15; 85	14,00	2 o od 0	30	48	50	Smanjenje mas. udjela kuk. škroba
<b>GH8</b>	200	15; 85	14,00	2 o od 0	30	48	50	Utjecaj položaja raspršivanja

<b>GH9</b>	200	15; 85	14,00	2 o od 0	30	48	50	Utjecaj položaja raspršivanja
<b>GH10</b>	200	15; 85	14,00	2 o od 0	30	48	50	Utjecaj položaja raspršivanja
<b>GH11</b>	200	15; 85	35,06	2 o od 0	30	48	50	Povećanje protoka veziva
<b>GH12</b>	200	15; 85	35,06	2 o od 0	30	48	50	Povećanje protoka veziva
<b>GH13</b>	200	20; 80	14,00	2 o od 0	30	48	50	Povećanje udjela kuk. škroba i smanjenje protoka
<b>GH14</b>	200	15; 85	14,00	2 o od 0	30	48	50	Melasa kao vezivo
<b>GH15</b>	200	17; 83	7,44	2 o od 0	30	48	50	Minimalan protok veziva
<b>GH16</b>	200	17; 83	7,44	2 o od 0	60	48	50	Povećanje vremena doziranja veziva
<b>GH17</b>	200	17; 83	7,44	2 o od 0	80	48	50	Povećanje vremena doziranja veziva
<b>GH18</b>	200	20; 80	7,44	2 o od 0	60	48	50	Povećanje udjela kuk. škroba, smanjenje t
<b>GH19</b>	200	17; 83	7,44	2 o od 0	60	48	50	Smanjenje mas. udjela kuk. škroba
<b>GH20</b>	200	17; 83	7,44	2 o od 0	60	48	50	Loša pozicija raspršivanja
<b>GH21</b>	200	17; 83	7,44	2 o od 0	60	43	40	Promjena kuta nagiba diska
<b>GH22</b>	200	17; 83	7,44	2 o od 0	60	50	60	Promjena kuta nagiba diska
<b>GH23</b>	200	17; 83	7,44	2 o od 0	60	43	40	Promjena kuta nagiba diska
<b>GH24</b>	200	17; 83	7,44	2 o od 0	60	45	45	Promjena kuta nagiba diska
<b>GH25</b>	200	17; 83	7,44	2 o od 0	60	48	55	Promjena kuta nagiba diska
<b>GH26</b>	200	17; 83	7,44	1 o od 0	60	50	60	Utjecaj širine mlaza
<b>GH27</b>	200	17; 83	7,44	0,5 o od 0	60	50	60	Utjecaj širine mlaza
<b>GH28</b>	200	17; 83	7,44	1,5 o od 0	60	50	60	Utjecaj širine mlaza



**Slika 3.3.** Fotografija disk granulatora u laboratorijskom mjerilu (Zavod za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo).

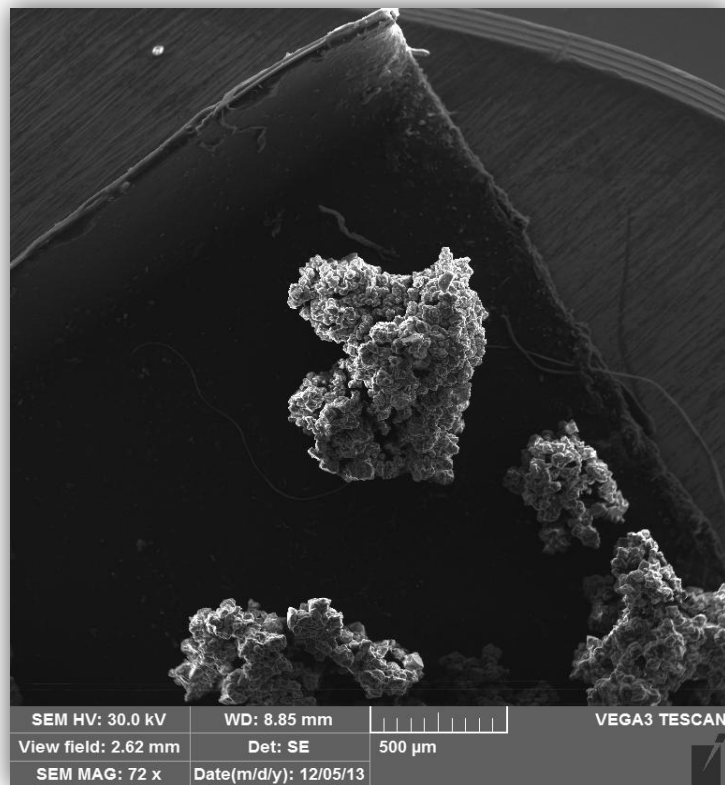
### **3.3. Kolektiv okrupnjenih jedinki**

U okviru sadržanih istraživanja promatrano svojstvo izlazne struje materijala je isključivo raspodjela veličina čestica u dobivenim kolektivima okrupnjenih jedinki (granulata). Stoga, karakterizacija kolektiva okrupnjenih jedinki kao izlazne struje materijala u ovom istraživanju podrazumijeva određivanje njezinog stanja disperznosti nakon procesa mokrog granuliranja odnosno mjerenje pripadajuće raspodjele veličina čestica metodom suhog prosijavanja te metodom pretražne elektronske mikroskopije (dostupno u poglavlju 3.4.3.). Masena raspodjela veličina čestica kolektiva jedinki iskazana je diferencijalnom funkcijom raspodjele,  $dQ_3(x)$  te karakterističnim promjerom populacije jedinki, Sauterovim srednjim promjerom,  $x_{3,2}$  (slike dostupne u poglavlju *rezultati*).

Masena raspodjela veličina čestica određena je suhim prosijavanjem izlazne struje materijala na dvanaest žičanih/ perforiranih sita različitih promjera očica. Suho prosijavanja provedeno je ručni. Dakle, numerički skup podataka iskazan je kroz 12 točka ( $x$ ,  $dQ_3(x)$ ) u domeni veličina jedinki 63-2360  $\mu\text{m}$ . Kolektivu dobivenim najuspješnijim testom granuliranja određena je krivulja sušenja. Dodatno, veličina i morfologija čestica kolektiva najuspješnijeg testa granuliranja analizirana je pretražnom elektronskom mikroskopijom.

Karakterizacija dobivene izlazne struje materijala provedena je metodama:

- i. Za analizu veličine i morfologije čestica kolektiva dobivenog najuspješnijim testom granuliranja korišten je pretražni elektronski mikroskop, SEM jedinica, TESCAN VEGA 3 SBH Easy Probe.



**Slika 3.4.** SEM mikrografija kolektiva jedinki GH27; uvećanje 72 x.

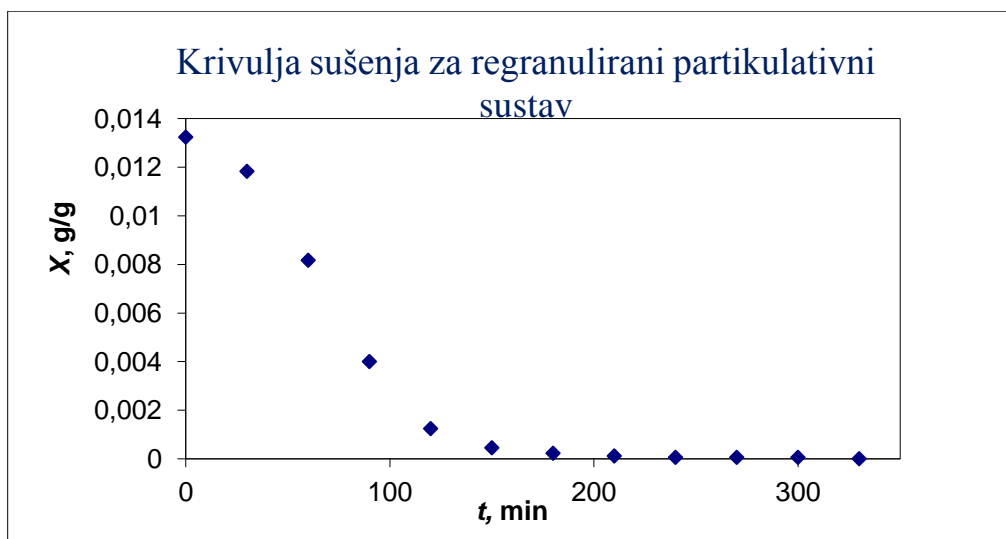
Pretražna elektronska mikroskopija je tehnika prikazivanja, određivanja raspodjele veličine čestica temeljena na analizi slike fokusiranjem snopa elektrona na površinu promatranog sustava. Omogućava promatranje suhih uzoraka pri velikim povećanjima i razlučivost detalja koji se ne može postići s konvencionalnim optičkim mikroskopom, s relativno jednostavnom pripremom uzoraka. Primjenu nalazi u određivanje morfologije čestica, veličini pora te se može primjenjivati i za određivanje sastava elemenata. U ovom eksperimentalnom istraživanju primijenjena je za analizu veličine i morfologije izlazne struje materijala, kolektiva čestica.

- ii. Za određivanje krivulje sušenja kolektiva dobivenog najuspješnijim testom granuliranja korišten je analizator vlage



**Slika 3.5.** Analizator vlage MLS-C  
( KERN&SOHN GmbH, Balingen, Republika Njemačka).

Dodatno, u sklopu istraživanja provedeno je regranuliranje sakupljenog kolektiva granula svih provedenih eksperimenata u kojemu su granule veličinskog intervala manjeg od 355  $\mu\text{m}$ . Naime, sve izlazne struje materijala provedenih eksperimenata u sklopu ovog rada su sakupljeni te je metodom suhog prosijavanja odvojen kolektiv granula definiranog veličinskog intervala. Regranuliranje je provedeno pri onim procesnim uvjetima koji su se empirijskim istraživanjima pokazali kao optimalni obzirom na dani partikulski sustav. Granuliranje je provedeno kako je dostatno u poglavlju 3.2. Nakon granuliranja dobivena izlazna struja materijala podvrgnuta je toplinskom separacijskom procesu sušenja u analizatoru vlagu. Proces sušenja proveden je s ciljem određivanja krivulje sušenja za dobiveni kolektiv čestica.



Slika 3.6. Krivulja sušenja za regranulirani partikulski sustav.

### 3.4. Metode ispitivanja

U ovome radu korištena je metoda suhog prosijavanja te pretražna elektronska mikroskopija za određivanje raspodjela veličina čestica u razmatranim kolektivima jedinki. Prije procesa suhog prosijavanja kolektiv čestica podvrgnut je separacijsko procesu sušenja uslijed nemogućnosti istovremenog granuliranja i sušenja.

#### 3.4.1. Sitena analiza

Promatrano svojstvo izlazne struje materijala ovog istraživanja je raspodjela veličina čestica dobivenog kolektiva jedinki. Motrenje promjene promatranog svojstva dobivenog kolektiva jedinki ukazuje na dinamiku partikulskog sustava u procesu fizičke pretvorbe tvari. Raspodjela veličina čestica svakog eksperimentalnog uzorka prikazan je grafički diferencijalnom funkcijom raspodjele te usporedbom promjene procesnih varijabli i najboljim odzivom kolektiva čestica zaključujemo koji su procesni uvjeti najpogodniji za granuliranje dane agrikulturnu tvari. Prosijavanje je provedeno pomoću žičanih i perforiranih sita ručno metodom suhog prosijavanja s rasponom sita otvora očice od 63- 2360  $\mu\text{m}$  (tablica 3.5). Otvor očice sita je definirana oznaka finoće ove metode koja joj je ujedno i ograničenje ove metode.

**Tablica 3.5. Razmatrani veličinski intervali  $i$ .**

$x$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{\text{sr.},i}$ ( $\mu\text{m}$ )	Interval, $i$
2360,0	2030,0	12
1700,0	1550,0	11
1400,0	1290,0	10
1180,0	1015,0	9
850,0	780,0	8
710,0	532,5	7
355,0	267,5	6
180,0	152,5	5
125,0	107,5	4
90,0	80,5	3
71,0	67,0	2
63,0	31,5	1
0,0	-	-

Prije samog početka provedbe eksperimentalnog istraživanja procesne tehnologije mokrog granuliranja proveden je inicijalni test tzv. sitna analiza u kojoj su primijenjena sita raspona veličine 850- 63  $\mu\text{m}$  u svrhu definiranja raspodjele veličine čestica partikulskog sustava prije granuliranja, tj. početne agrikulturne tvari kako bismo znali koje je očekivano područje veličina čestica nakon granuliranja, tj. je li proces granuliranja bilo uspješan. Kao što je prethodno navedeno cilj ovog eksperimentalnog istraživanje jest pronalazak optimalnih procesnih uvjeta za granuliranje partikulskog sustava Holcim Agrocal® terra plus gdje je kao pokazatelj uspješnosti provedbe procesa raspodjela veličina čestica granuliranog kolektiva. Za svaki, od 28, provedenih eksperimenata tabelirane su vrijednost za  $x$  srednji,  $dQ_3$ , promjer očice sita te masa ostatka na situ određene veličine očice sita. Vrijednosti  $x$  srednji definiraju aritmetičku sredinu veličinskog intervala promjera očice sita koja je uvriježena u izračunu u inženjerskoj disciplini granuliranja.

Masa ostatka na situ vagana je nakon prosijavanja svakog veličinskog intervala. Čestice koje su ostale na situ definirane su kao masa ostatka na situ dok su čestice manje od očice sita propale kroz isto sito te će biti prisutne u manjem veličinskom intervalu. Temeljem navedenih podataka za svaki eksperiment je prikazana raspodjela veličina čestica kao grafički prikaz ovisnosti funkcije gustoće raspodjele u ovisnosti o srednjoj veličini čestica.

Procesni uvjeti koji su proučavani svakim slijedećim eksperimentom su udio te protok veziva, širina mlaza veziva, vrijeme doziranja veziva, nagib diska te optimalan broj okretaja koji je njihime optimiziran u domeni od 50-75% u odnosu na kritičan broj okretaja.

### **3.4.2. Gravimetrijsko određivanje krivulje sušenja**

Neizbježnost procesa sušenja u bilo kojem segmentu kemijske industrije te njezina prisutnost u većini drugih industrijskih grana pokazuje koliko je sam proces nezaobilazan, primjenjiv i potreban. Uklanjanje vlage iz vlažnog materijala u svrhu dobivanja suhog proizvoda je primarna svrha ovog toplinskog separacijskog procesa koji je kao stavka neophodna prije metode određivanja raspodjele veličine čestica suhim prosijavanjem.

Proces sušenja karakterizira niz parametara koji definiraju zapravo brzinu i način sušenja kojem je podvrgnut određeni materijal. Veličina proizvoda, poroznost materijala, vrijeme sušenja, kapacitet proizvodnje, brzina sušenja, temperatura, tlak te način dovođenja topline samom procesu sušenja su parametri koji karakteriziraju taj naizgled jednostavan proces. Načini sušenja materijala u pojedinim sušionicima se razlikuju prema načinu dovođenja topline u sušionik. Bitno je naglasiti da ovisno o načinu dovođenja topline procesu sušenja mijenja se i kinetika sušenja, tj. izgled krivulje sušenja za odgovarajući sušionik.

Analizator vlage jest konvencionalni sušionik kod kojeg se toplina dovodi strujanjem toplog zraka te se tako predaje izloženoj površini. Naime, isparena vlaga se odvodi putem medija za sušenje. Kada je u sušioniku postignuta radna temperatura, uzorak na aluminijskom nosaču postavlja se na vagu i započinje mjerenje. Najprije se očitava masa mokrog materijala u vremenu nula sekundi nakon čega uređaj u definiranim vremenskim intervalima očitava masu vlažnog materijala. Osjetljivost uređaja je 1 mg na 120 s što označava ukoliko ne dođe do promjene masu u navedenom vremenskom intervalu smatra se da je sušenje završilo. Prednosti uređaja jesu precizno vaganje do osjetljivosti od 0,001g, ponovljivost, linearnost, vaganje u rasponu do 60 g i druge.

Prilikom određivanja krivulje sušenja za pojedini kolektiv čestica bitno je poznavanje sadržaja vlage materijala, količine vlage prisutne u jediničnoj masi suhog materijala te vremena potrebnog za proces sušenja. Pri tome je vrlo bitno imati na umu da se kod praškastih krutina vlaga nalazi u međučestičnim prostorima te je vrijeme sušenja neophodno prilagoditi udjelu istog da ne bi došlo do oštećenja ili promjene svojstava materijala. Eksperimentalno određene krivulje sušenja jesu sorpcijske izoterme koje jasno predočavaju pad vlage materijala te periode koji su zastupljeni prilikom sušenja. Budući da se prati promjena udjela vlage temeljem izgubljene mase materijala logično se nameće da se



eksperimentalno određivanje kinetičke krivulje sušenja provedeno gravimetrijskom metodom. Na kinetiku sušenja utječu oblik čestice, debljina materijala, temperatura zraka, relativna vlažnost, smjer i brzina strujanja zraka te način dovođenja topline. Direktno vezano za raspodjelu veličina čestica te njihov oblik vidljiv je i njihov utjecaj na samu kinetiku sušenja. Ukoliko imamo monodisperzni sustav sferičnih čestica, brzina sušenja će biti veća uzimajući u obzir jednaku udaljenost kapilara, pora u kojima se nalazi vlaga. Ukoliko imamo nesferičnu česticu period isparavanja vlage će biti veći obzirom da je potrebno dulje vrijeme isparavanja kapljevine. Utjecaj debljine i mase materijala možemo gledati s istog aspekta kao i oblik čestice, što je deblji materijal vrijeme sušenja je dulje, tj. brzina sušenja materijala je manja. Temperatura zraka znano utječe na brzinu sušenja jer topliji zrak podrazumijeva veću pokretačku silu procesa. Dakle, što je temperatura veća, topliji zrak sposobniji je primiti više vlage na sebe što inducira brže isparavanje, a samim time se smanjuje brzina sušenja materijala. Manji udio vlage uključuje kraće vrijeme isparavanja negoli one koje ima više. Provođenjem procesa sušenja i praćenjem promjene mase sušenog materijala podatci o vremenu sušenja te masi vlažnog materijala dovoljni su za određivanje kinetike sušenja materijala. U tom slučaju sadržaj vlage se dobiva kao količnik razlike mase vlažnog i suhog materijala s masom suhog materijala po završetku sušenja prema izrazu:

$$X(t) = \frac{m_{vm}(t) - m_{sm}}{m_{sm}}$$

gdje je  $X(t)$ , udio vlage izražen jedinicom g/g,  $m_{vm}$  masa vlažnog materijala po početku procesa sušenja dok je  $m_{sm}$  masa suhog materijala po završetku procesa sušenja. Izračunavši te podatke dobivamo grafički prikaz ovisnosti sadržaja vlage materijala o vremenu.

Prilikom sušenja prisutna su tri perioda koja govore o udjelima vlage te ponašanju materijala prilikom sušenja čiji su prijelazi jasno vidljivi na sorpcijskoj izotermi: period stabilizacije, period konstantne brzine sušenja te period padajuće brzine sušenja. Period stabilizacije je kratki period zagrijavanja materijala u kojem je vrlo malen gubitak vlage te temperatura materijala raste ili pada do temperature mokrog termometra,  $T_{MT}$ , temperature koju bi imao zrak bi zadanim uvjetima tlaka i temperature kada bi bio zasićena vodenom parom. Period konstantne brzine sušenja podrazumijeva da je cijela površina materijala jednoliko pokrivena vlagom te na brzinu sušenja utječu svojstva zraka. Taj se period zadržava do početka isparavanja prvog sloja vlage materijala, točnije do pojave kritičnog sadržaja vlage koji uključuje pad brzine sušenja materijala u stalnim uvjetima. Prilikom padajuće brzine sušenja površina materijala postaje prvo djelomično, a potom popuno suha do ravnotežnog

sadržaja vlage gdje je materijal u ravnoteži sa smjesom zraka i vlage. Proces sušenja završava kada temperatura materijala odgovara radnoj temperaturi. Razlog zbog kojeg brzina sušenja opada jest da brzina kojom se vlaga dovodi do površine materijala je manja od brzine kojom ona isparava s istog te stoga, brzina sušenja počinje opadati s vremenom (slika 3.6.).

### **3.4.3. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM analiza)**

Pretražna elektronska mikroskopija je tehnika prikazivanja, određivanja raspodjele veličine čestica temeljena na analizi slike fokusiranjem snopa elektrona na površinu promatranog sustava. Ova tehnika nam omogućava promatranje suhih uzoraka pri velikim povećanjima i razlučivost detalja koji se ne može postići s konvencionalnim optičkim mikroskopom, s relativno jednostavnom pripremom uzoraka. Primjenu nalazi u određivanju morfologije čestica, veličini pora te se može primjenjivati i za određivanje sastava elemenata. U kombinaciji s analizom slike ova metoda daje promjere projicirane slike čestice (Martinov, Feretov promjer ili promjer projicirane površine). Zbog nepravilnog oblika projicirana površina ovisit će o orijentaciji čestica. Primjenom adhezivnih tvari na mikroskopsko stakalce osigurava se slučajna orijentacija čestica. Rezultat istraživanja je brojčana raspodjela veličina čestica. Tehničke karakteristike uređaja TESCAN Vega III Easyprobe je sadržavanje volframove niti, ubrzavajući napon raspona 5-30 kV te raspon uvećanja proučavanog sustava 100-100 000 puta. Primjenjivi su svi suhi uzorci svih s veličinskim rasponom od ispod 1 cm do maksimalno 10 cm. Parametri kvalitete ove metode jesu brzi uvid u raspon veličina čestica i njihov oblik neovisno je li uzorak emulzija, suspenzija ili prah. Ograničenja metode jesu održavanje i čišćenje leća, čestice je potrebno prethodno dobro dispergirati, postojanost uzorka uslijed vakuuma pri SEM te je neophodno iskustvo inženjera pri radu s uređajem.



**Slika 3.7.** Fotografija pretražnog elektronskog mikroskopa VEGA 3 SBH Easy Probe (TESCAN, Brno, Republika Češka).

#### 4. REZULTATI I RASPRAVA

Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus je sivi, nekohezivan partikulski sustav. Kemijski gledano, ovaj sustav je aktivan kao prirodni izvor kalcija i magnezija za dugotrajnu i učinkovitu kalcizaciju i povećanje plodnosti kiselih i jako kiselih tala. Ekološki je potpuno prihvatljiv za konvencionalnu i organsku poljoprivredu. Razlozi velike primjene ovog partikulskog sustava i potreba za procesom tehnologijom mokrog granuliranja ovog sustava krije se u karakteristikama sustava: pospješuje rahlost tla, omogućuje apsorpciju mikroelemenata, smanjuje kiselost tla te ima sposobnost zadržavanja vode u tlu što povećava udio uroda na njemu.

Prašasta forma Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus nepogodnih je reoloških svojstava za direktnu primjenu na tla. Uslijed toga, provodi se proces mokrog granuliranja čime se nastoji dobiti kolektiv pogodnijeg stanja disperznosti za njegovu primjenu u poljoprivredi i vrtlarstvu. Danas, najpoželjnije veličinsko područje u domeni agrikulturnih tvari odnosno agrikulturnoj industriji je 250-850  $\mu\text{m}$  budući jedinke takvih veličina brže dezintegriraju, imaju dobru pogodnost pri rukovanju i posljedično bolja uporabna svojstva.<sup>11</sup>

U ovom istraživanju, jedinke praškastog sustava Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus nastoje se okrupniti primjenom procesne tehnologije mokrog granuliranja na disk granulatoru. Dodatne ulazne struje materijala u ovoj procesnoj tehnologiji su vezivo odnosno dvokomponentna kapljevita mješavina te zrak koji ima ulogu sredstva za raspršivanje veziva. U pripremi veziva korištene su tvari koje su ekonomski, agrikulturno i ekološki prihvatljive: demineralizirana voda i kukuruzni škrob. U sklopu istraživanja proveden je i jedan pokazni eksperiment s melasom kao vezivnom formulacijom. Dobiveni kolektiv čestica pokazao je da ta vezivna formulacija također pogodna za dano okrupnjavanje u ovakvoj procesnoj jedinici. No, melasa zbog svoga sastava nakon određenog vremena stajanja postaje stanište razgradnje novog ekosustava uslijed čega je kao takva nepovoljna za korištenje. Temeljem navedenog kao vezivo korištena je vodena otopina kukuruznog škroba. Svrha ovog istraživanja je dobiti kolektiv postojećih okrupnjenih jedinica agrikulturne tvari čija će raspodjela veličina čestica biti pomaknuta u područje većih veličina, odnosno drugu formulaciju istraživane partikulativne tvari koja će biti pogodnijih uporabnih svojstava. Kao konačan, dizajnirani proizvod očekuje se formulacija agrikulturne tvari koja će biti znatno poboljšana i pogodnija za primjenu budući je prisutan isključivo fenomen fizičke pretvorbe tvari.

Zaprimljen partikulski sustav je nekohezivan prašak što je od velike važnosti budući pripadnost grupaciji nekohezivnih prašaka rezultira njegovom velikom pogodnošću za

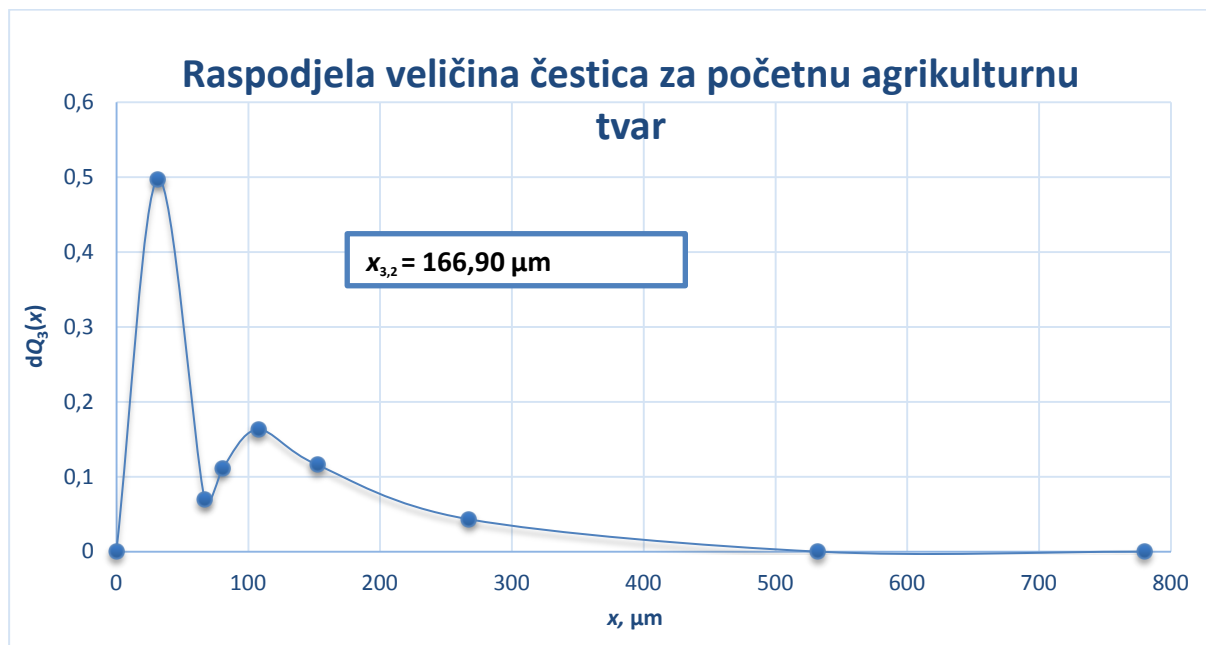
stohastičko uzgibavanje u disk granulatoru koje je nužno za postizanje i održanje visokog stupnja učestalosti nasumičnih sudara među jedinkama, a time i za poticanje poželjnog mehanizma rasta koalescencijom u procesima mokrog granuliranja (slika 2.6.). Time, primjena ove procesne tehnologije u okrupnjavanju Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus praškastog sustava je opravdana. U suprotnom (slučaju njegove izrazite kohezivnosti) razmatrani partikulski sustav bi se trebao okrupnjavati primjenom druge procesne tehnologije granuliranja (smičnog granuliranja) koja bi osigurala neophodno stohastičko kretanje partikulativne tvari.

Studije okrupnjavanja raznih partikulskih sustava mokrim granuliranjem s raspršivanjem ukazuju na značaj utjecaj mnogih makroskopskih varijabli na mehanističku sliku fenomena.<sup>1,4-6</sup> Također, poznato je iz ranijih istraživanja da lokacija procesnog elementa za raspršivanje veziva, dvo-fluidnog raspršivača značajno utječe na doprinose sadržanih mehanizama (slika 2.6.) u ukupnoj fizičkoj pretvorbi tvari. Osim toga, promjena procesnih uvjeta, protok veziva, njegovo vrijeme doziranja, širina mlaza, nagib kuta disk granulatora koji diktira i optimalan broj okretaja diska ujedno pogoduju pojedinim mehanizmima koji daju različite mehanističke slike fenomena. U ovoj studiji, nastoje se optimizirati procesni uvjeti u poticanju željene mehanističke slike fenomena, a time i u ciljanom okrupnjavanju praškaste tvari u skladu sa zahtjevima tržišne primjene.

Cjelokupno istraživanje usmjereno je k pronalaženju optimalnih uvjeta provedbe procesa, sastava veziva i svih procesnih uvjeta koji će svojim sinergističkim djelovanjem upravljati kompleksnim događajima na mikrorazini procesa na željeni način te time potaknuti željeni razvoj pojedinih mehanizama u procesu granuliranja (slika 2.6.). Takav slijed događaja na pojedinim razinama (mikro- i mezorazini) fenomena dovodi do željenog odziva na makrorazini procesa odnosno do uspješnog granuliranja te prisutnosti kolektiva postojanih (pri rukovanju), dvokomponentnih (prisutnost disperzne i kontinuirane faze) okrupnjenih jedinki, granula. Uspješnim granuliranjem se smatra svako granuliranje kod kojeg: ne nastaju preokrupnjene matrice čvrstog ("kvrgaste" forme aglomerata), nema ljepljenja za stjenku procesnog prostora te ne dolazi do nastajanja prevlaženog sustava jedinki ("overwetting phenomenon").

Neposredno prije provedbe preliminarnih istraživanja provedena je sitena analiza inicijalnog praškastog sustava s ciljem saznanja o kolektivu čestica koje inicijalni praškasti sustav sadrži (slika 4.1.). Korištena su sita različitih dimenzija otvora. Temeljem saznanja o kolektivu čestica inicijalnog praškastog sustava poznato je intervalno područje u kojemu je praškasti sustav kao nepogodna formulacija za primjenu postojana. Odnosno, kojemu

intervalnom području procesnom tehnologijom mokrog granuliranja težimo u svrhu dobivanja što boljih primjenskih i konačnih svojstava okrupnjavanog sustava.

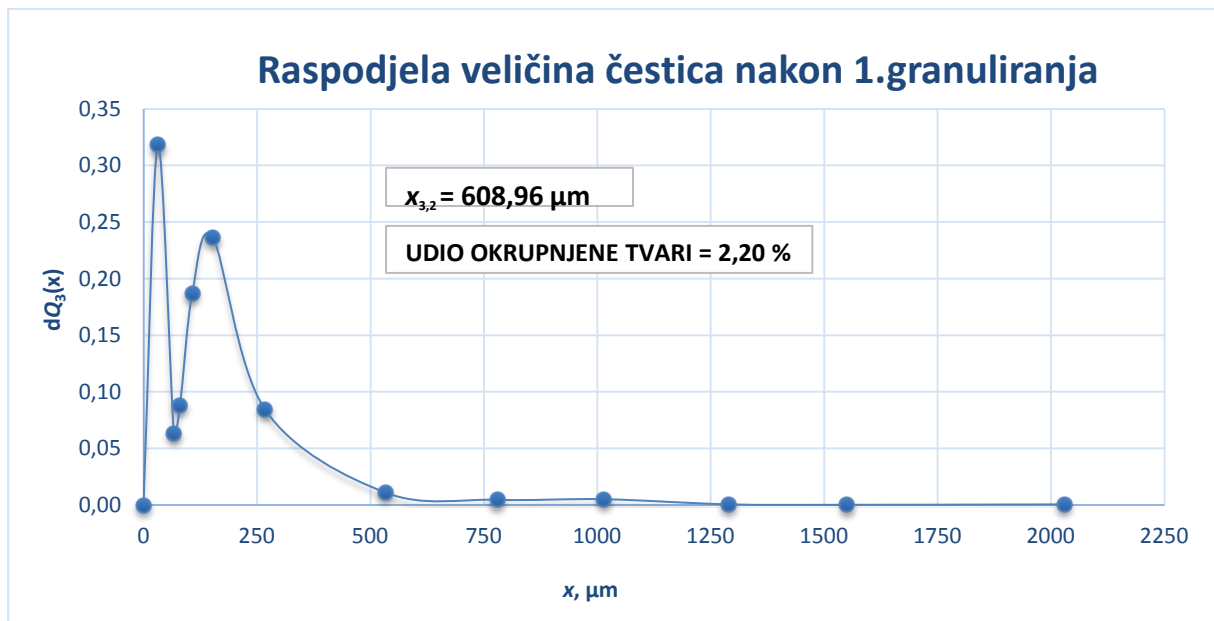


**Slika 4.1.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za početnu agrikulturnu tvar Holcim Agrocal® terra plus.

Iz grafičkog prikaza vidljivo je da je česticama najzastupljenije intervalno područje od 0-63  $\mu\text{m}$  (49,76%) iako je zastupljenost kolektiva čestica sve do 180  $\mu\text{m}$ . Temeljem navedenog zaključen je smjer ovog eksperimentalnog istraživanja. Naime, primjenom procesne tehnologije granuliranja i optimizacijom makroskopskih varijabli dobiveni dizajnirani kolektiv čestica željeno bi trebao pripadati intervalnom području 250-850  $\mu\text{m}$  kako bi procesna tehnologija mokrog granuliranja bila uspješna, a konačan proizvod boljih primjenskih svojstava. Stanje disperznosti dobivenog partikuskog sustava izražen je vrijednošću Sauterovog srednjeg promjera na temelju čega je uočen najbolji kolektiv čestica izlazne struje materijala odnosno najbolji, optimalni uvjeti za zadani partikulski sustav.

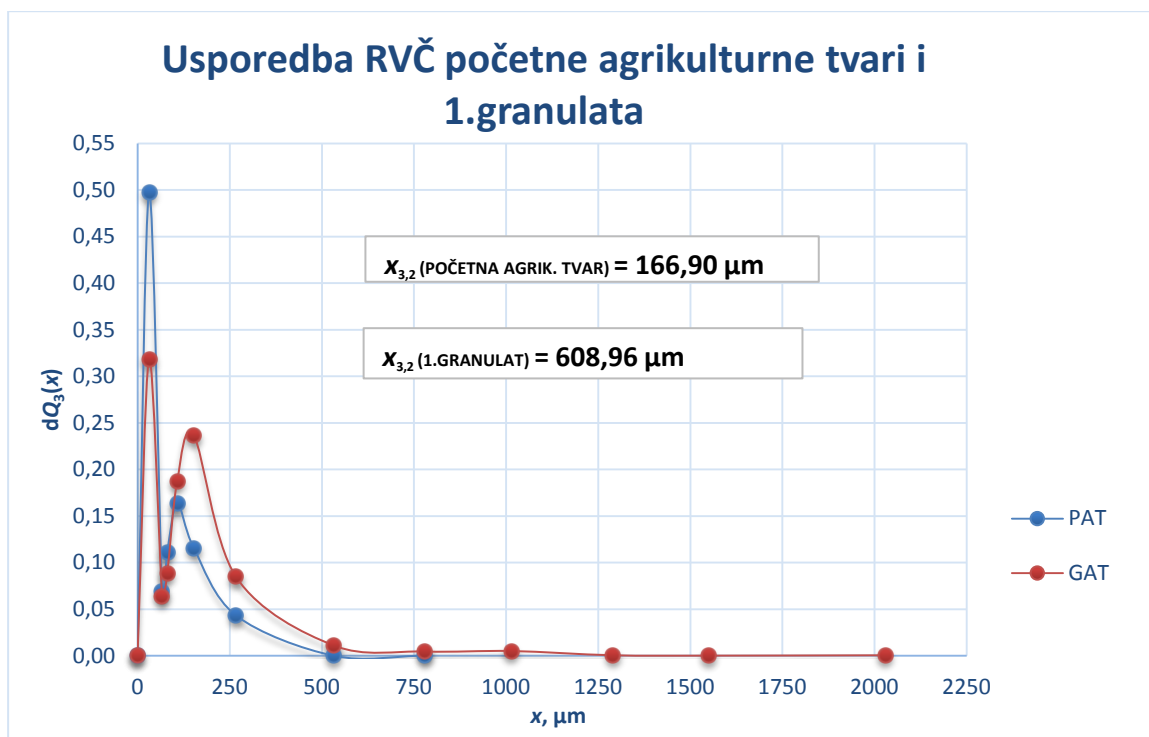
Nakon inicijalnog testa i provedene sitene analize početnog partikuskog sustava uslijedio je preliminarni test granuliranja. Preliminarni test šaržnog granuliranja podrazumijevao je stohastičko uzgibavanje 200 g praškaste tvari pri definiranim početnim procesnim uvjetima uz primjenu gornjeg raspršivanja veziva sastava kukuruzni škrob (10% mas.) i demineralizirana voda (90% mas.). Temeljem preliminarnog testa granuliranja doneseno je mišljenje koji od primijenjenih procesnih uvjeta valja promijeniti u svrhu dobivanja pogodnije izlazne struje materijala, kolektiva granula željene raspodjele i konačnih svojstava. Za sve testove granuliranja sadržanih ovim radom, u sagledavanju ostvarene fizičke

pretvorbe tvari motren je pomak u raspodjeli veličina čestica te u vrijednosti Sauterova srednjeg promjera ( $x_{3,2}$ ).



**Slika 4.2.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 1. granuliranje agrikulturne tvar Holcim Agrocal® terra plus.

Iz grafičkog prikaza raspodjele veličina čestica za prvi provedeni eksperiment procesne tehnologije mokrog granuliranja vidljiva je bimodalnost krivulje na kojoj je najveća zastupljenost kolektiva čestica u intervalnom području od 63- 0  $\mu\text{m}$  (83%) čime se ne uočava značajan pomak u odnosu na raspodjelu veličina čestica inicijalnog praškastog sustava što je jasno vidljivo na slici 4.3.

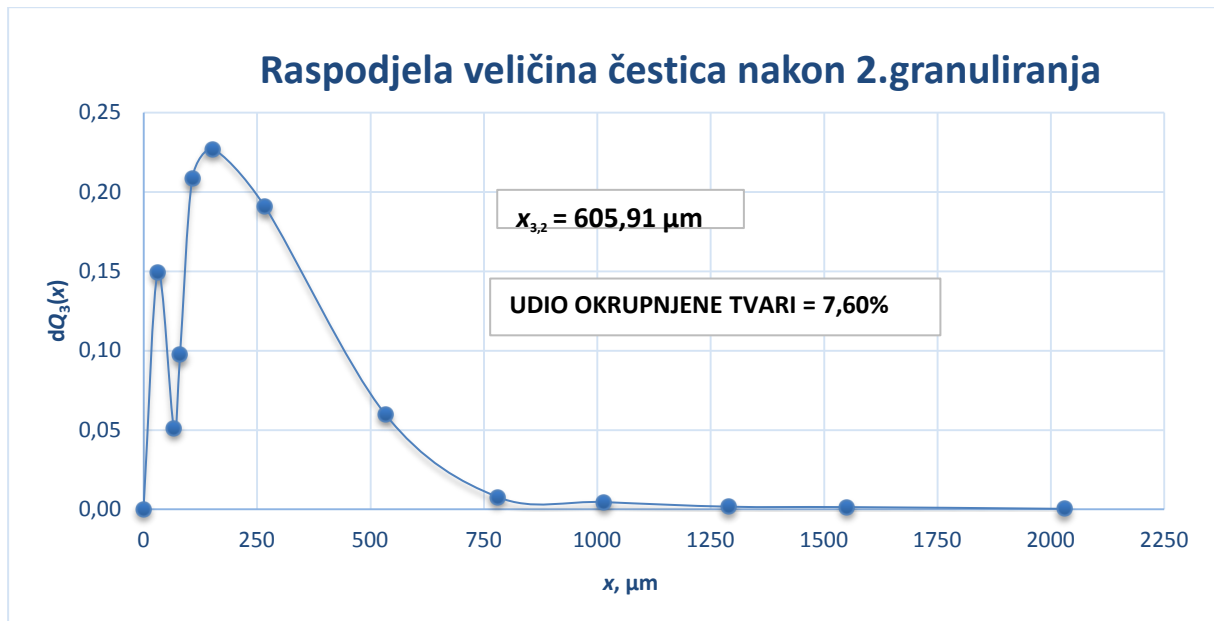


**Slika 4.3.** Usporedba grafičkih prikaza dobivenog kolektiva čestica izlazne struje materijala s početnim praškastim sustavom.

Grafički prikaz na slici 4.3. ukazuje na malen pomak raspodjele veličina čestica k većim intervalima jer je najveća zastupljenost ostala u istom veličinskom intervalu. Drugi pik bimodalne krivulje prikazuje raspon veličina čestica od 180-125  $\mu\text{m}$  čime vidimo da je došlo do okrupnjavanja inicijalnog praškastog sustava, ali nikako zadovoljavajuće. Naime, temeljem navedenog zaključeno je da je potrebno bolje podesiti procesne uvjete. Primijenjena vezivna formulacija nije pogodovala okrupnjavanju što je povezano i s vremenom doziranja istoga. Sinergističko djelovanje procesnih uvjeta i svojstava ulaznih struja materijala nisu rezultirali primjetnim okrupnjavanjem. Uslijed nedostatka veziva granule se ne stvaraju željenom brzinom odnosno proces važenja i nukleacije, koji uvjetuju rast granula su otežani bez obzira na postojanost nasumičnih sudara među jedinkama Nije postignuto željeno okrupnjavanje budući nužna kapljevita premoštenja nisu osigurana prisutnošću potrebne vezivne formulacije.

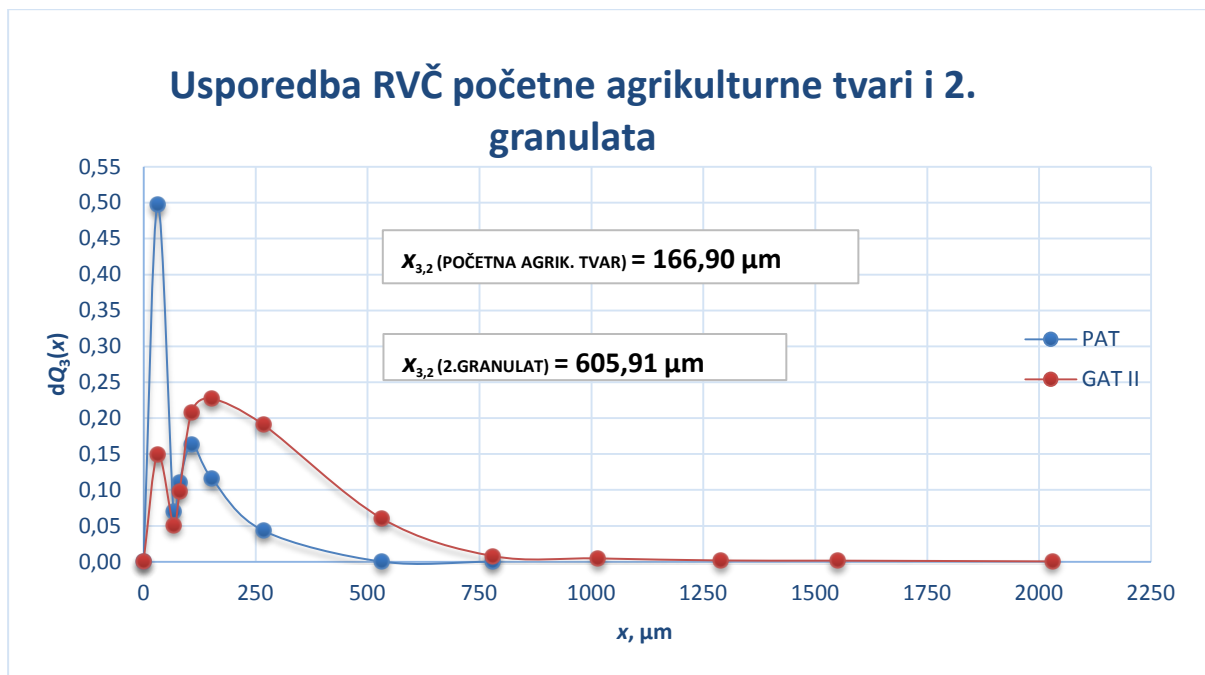
U daljnjim provedenim eksperimentima zaključeno je da vezivna formulacija kukuruzni škrob (15% mas.) i demineralizirana voda (85% mas.) pogodnija stvaranju nužnih kapljevutih premoštenja prilikom okrupnjavanja. Smanjeno je i vrijeme doziranja veziva uslijed povećanja masenih udjela vezivne formulacije kako ne bi došlo do stanja prevlaženosti koje je nepoželjno.





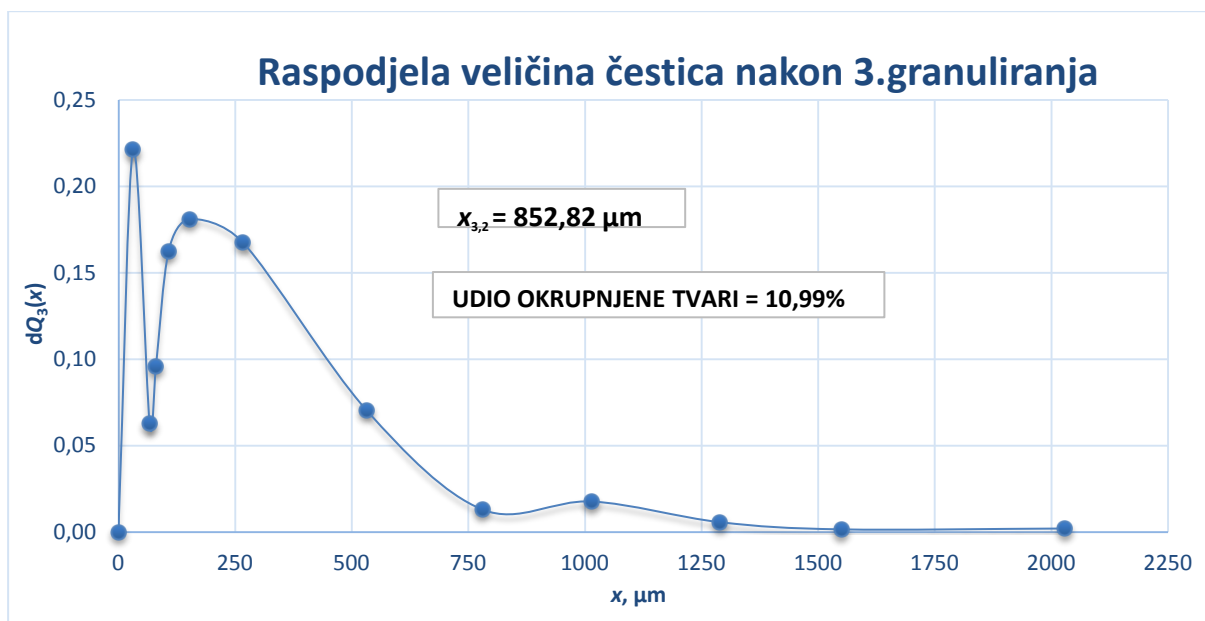
**Slika 4.4.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 2. granuliranje agrikulturne tvari Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus.

Iz grafičkog prikaza raspodjele veličina čestica za drugi provedeni eksperiment granuliranja primjećujemo da je najveći udio čestica u veličinskom intervalu od 180-125  $\mu\text{m}$  (22, 70%) čime je zaključen pomak u odnosu na prethodni eksperiment i početnu agrikulturnu tvar. Obzirom na promjenu vezivne formulacije očekivani pomak je dobiven. Predugim doziranjem veziva dobiven je prevlašeni sustav što upućuje na nedostatak istovremenog sušenja kojime bi predugo doziranje veziva bilo otklonjeno. Dani je sustav bio prevlažan budući je unesena velika količina veziva koja se naknadno nije uspjela u tako kratkom vremenu dobro raspodijeliti u masi čvrstoga. Temeljem navedenih saznanja ovim eksperimentom, te svakim slijedećim s novinom zaključeno je i primijenjeno razmišljanje na svaki slijedeći. Tim slijedom optimizacija procesnih uvjeta je omogućena i postignuta.



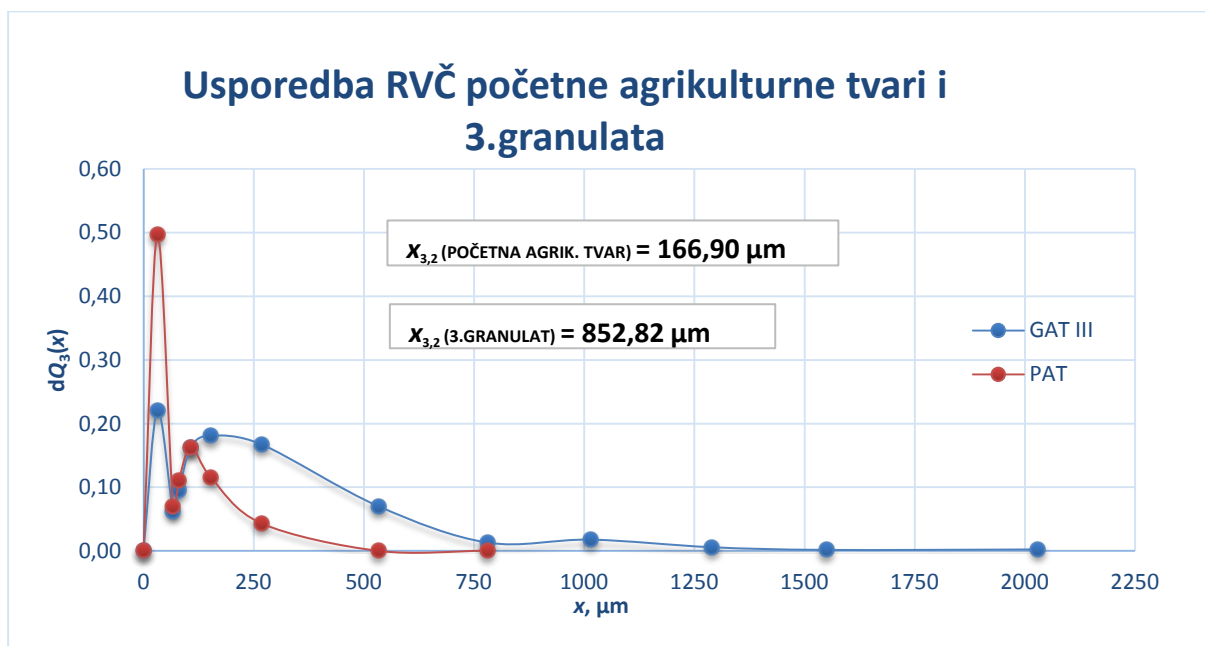
**Slika 4.5.** Grafički prikaz usporedbe raspodjela veličina čestica dobivenog kolektiva i početne praškaste tvari.

Grafički prikaz ukazuje na znatan pomak raspodjele veličina čestica prema većim intervalima jer se najveći udio čestica nalazi u rasponu veličina od 180- 125  $\mu\text{m}$ , a ne kao do sada u rasponu od 63-0  $\mu\text{m}$ . Drugi pik bimodalne krivulje prikazuje maksimum što je svakako pozitivan pomak eksperimenta jer prvi pik, raspon od 63-0  $\mu\text{m}$  nije više prevladavajući. Usporedbom se drugi eksperiment pokazao dobrim budući da je dobiven kolektiv boljeg stanja disperznosti u, velika vrijednost Sauterova srednjeg promjera, u odnosu na inicijalni praškasti sustav. Uslijed postignutog stanja prevlaženosti smanjeno je vrijeme doziranja u daljnjim empirijskim istraživanjima.



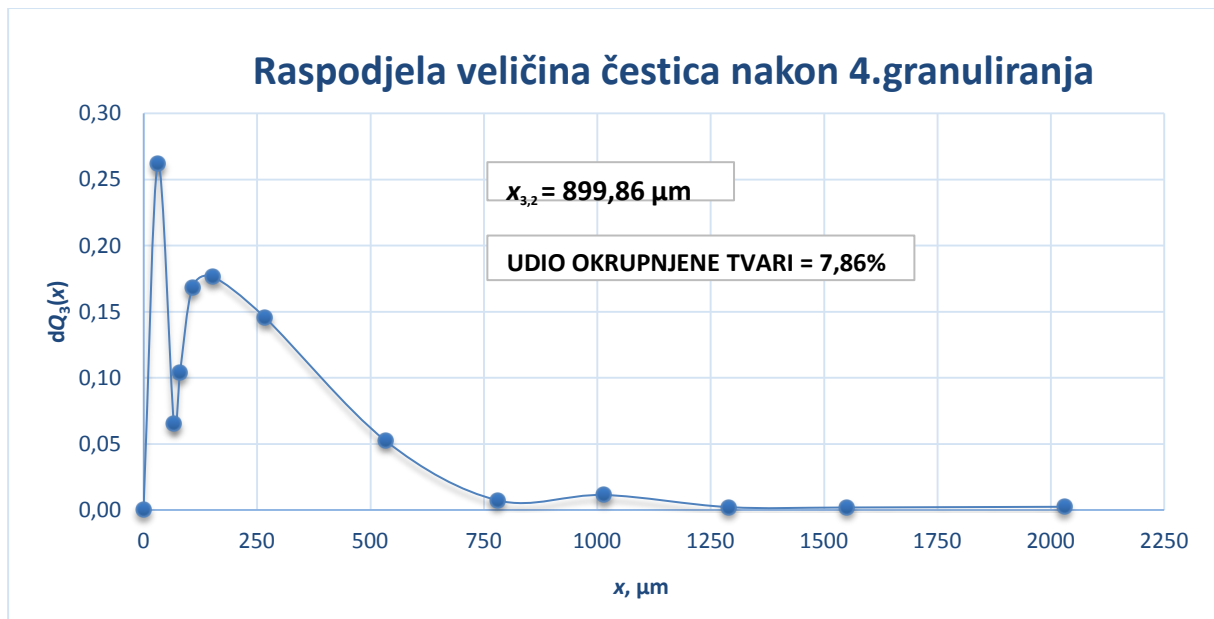
**Slika 4.6.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 3. granuliranje agrikulturne tvari Holcim Agrocal® terra plus.

Iz grafičkog prikaza raspodjele veličina čestica za treći provedeni eksperiment granuliranja primjećujemo da je najveći udio čestica u veličinskom intervalu od 63- 0 μm (22, 10%) čime uočavamo sličnost s prvim provedenom eksperimentom. Budući da je raspodjela veličina čestica prikazana kao bimodalna krivulja vidljivo je da drugi pik krivulje odgovara drugom veličinskom intervalu, 180-125 μm u kojem se čestice nalaze u najvećem broju (18, 09 %).



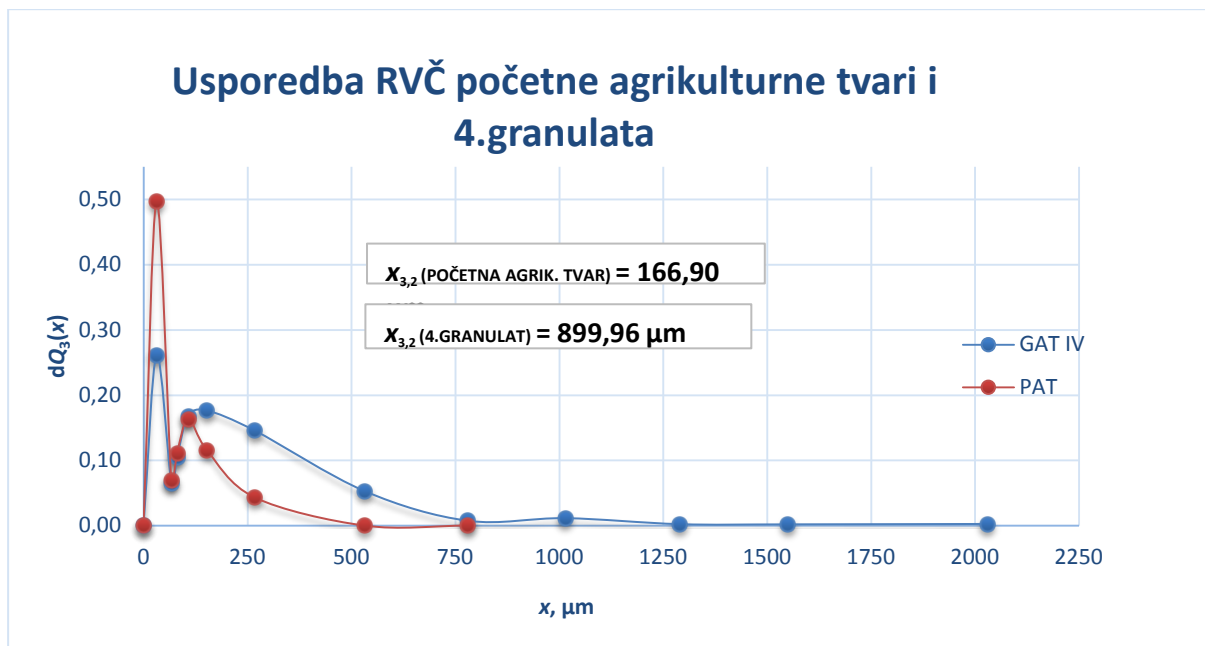
**Slika 4.7.** Usporedba grafičkih prikaza dobivenog kolektiva čestica izlazne struje materijala s početnim partikulskim sustavom.

Usporedivši dobivenu raspodjelu veličina čestica trećeg eksperimenta s preliminarnim testom uočavano da je u obje krivulje najzastupljeniji interval od 63-0  $\mu\text{m}$ . Nadalje, obje su krivulje bimodalne te tu dolazi do napretka u odnosu na preliminarni test. Naime, dolazi do pomaka praškaste agrikulturne tvari prema većem rasponu veličina čestica, 180-125  $\mu\text{m}$  gdje se vidi pomak u odnosu na preliminarni test gdje drugi pik odgovara rasponu veličina čestica od 125- 90  $\mu\text{m}$ . Dokaz navedenom je prikazan kroz vrijednost Sauterovog srednjeg promjera. Uslijed postojanja kritične brzine, optimalnog broja okretaj diska diktiran nagibom kuta diska, nužno je podesiti pogodan protok vezivne formulacije kako bi uslijed stohastičkog kretanja i uzrokovanih sudara bilo prisutno vezivo za potrebna kapljevita premoštenja potrebna za rast granula. Temeljem navedenog daljnjim eksperimentima dolazi do povećana protoka s 8,02 g vezivne formulacije kukuruznog škroba po minuti na 14 g  $\text{min}^{-1}$ . Ostvareno je primjetno okrupnjavanje, ali se u kolektivu razabire i inicijalni prašak.



**Slika 4.8.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 4. granuliranje agrikulturne tvari Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus.

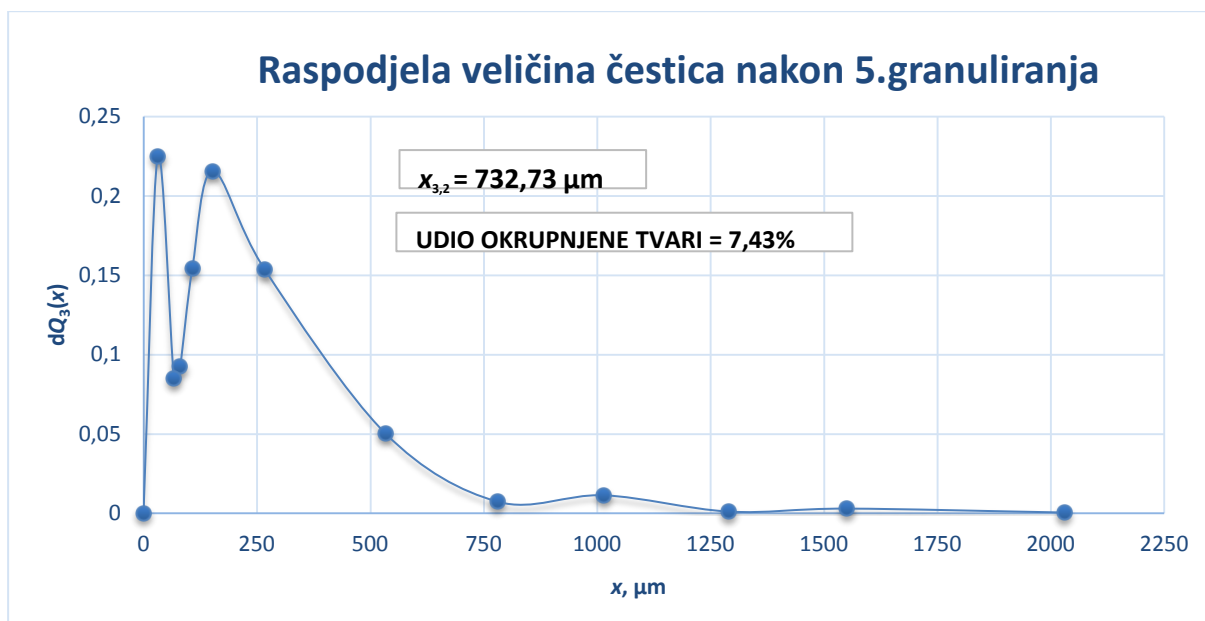
Iz grafičkog prikaza raspodjele veličina čestica za četvrti provedeni eksperiment granuliranja primjećujemo da je najveći udio čestica u veličinskom intervalu od 63-0  $\mu\text{m}$  (26,17%) čime uočavamo sličnost s raspodjelama prvog i trećeg eksperimenta. Budući da je raspodjela veličina čestica prikazana kao bimodalna krivulja vidljivo je da drugi pik krivulje odgovara drugom veličinskom intervalu, 180-125  $\mu\text{m}$  u kojem je najveća zastupljenost čestice nalaze u najvećem broju (17,65 %)



**Slika 4.9.** Usporedba grafičkih prikaza dobivenog kolektiva čestica izlazne struje materijala s početnim partikulskim sustavom.

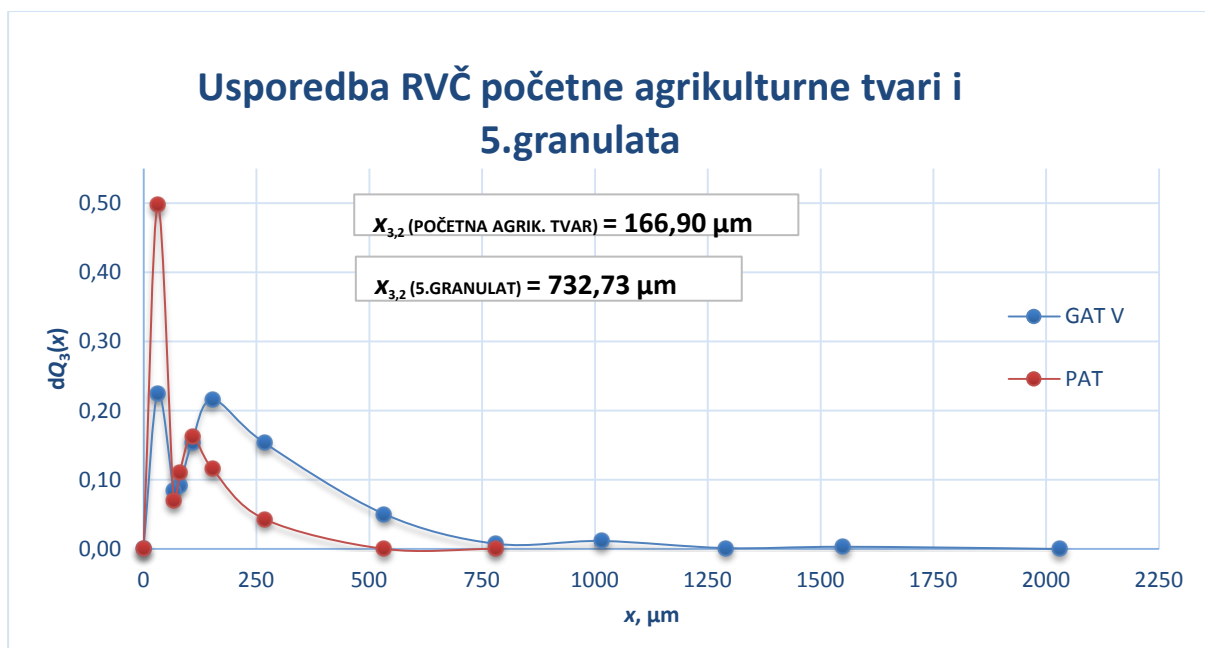
Grafički prikaz ukazuje na znatan pomak raspodjele veličina čestica prema većim intervalima obzirom na preliminarni test iako je prikaz bimodalne krivulje ostao u istim intervalima, ali ne i s jednakim udjelom čestica u pojedinim veličinskim intervalima što svakako ukazuje na napredak. Najveći udio čestica nalazi se u rasponu veličina od 63- 0 μm dok drugi pik bimodalne krivulje prikazuje maksimum koji odgovara veličinskom raspon od 180-125 μm.

Dobiveni kolektiv sadržava manje okrupnjene tvari negoli u prethodnom eksperimentu s istim procesnim uvjetima iz čega se daje zaključiti da je povećanje protoka nepovoljno utjecao na raspodjelu veličinu čestica obzirom na željeni produkt, usku raspodjelu veličina čestica. Povećanje protoka te udjela vezivne formulacije dovodi do smanjenja vremena doziranja istog da bi se izbjegao prevlaženi sustav.



**Slika 4.10.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 5. granuliranje agrikulturne tvari Holcim Agrocal® terra plus.

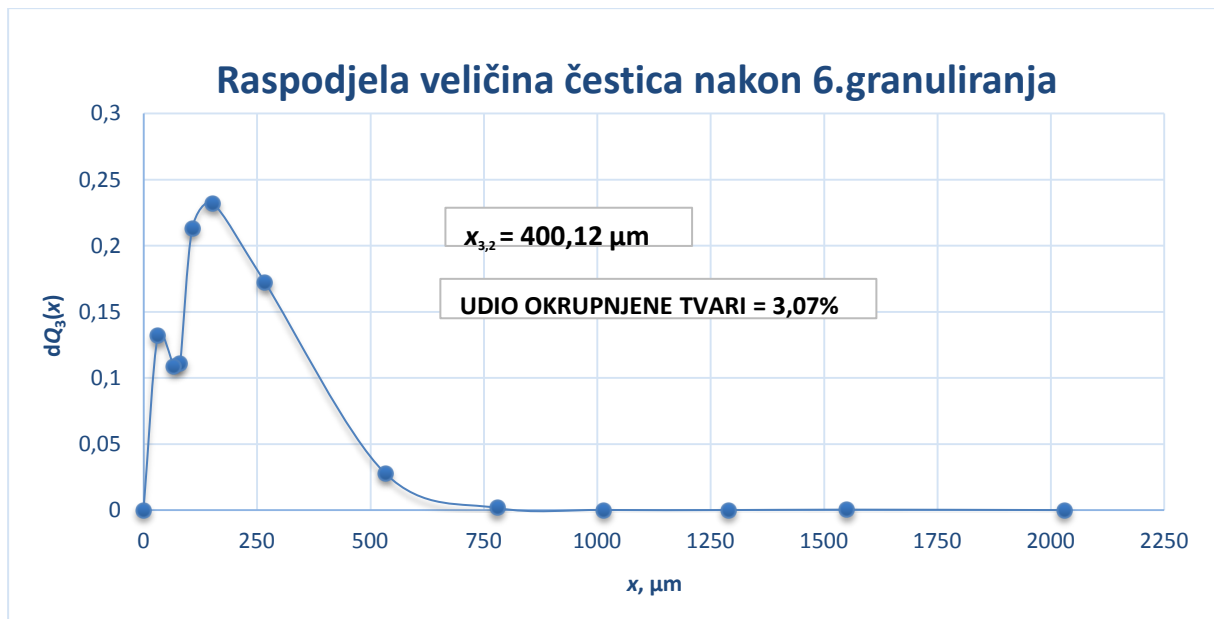
Iz grafičkog prikaza uočeno je da krivulja raspodjele veličina čestica ima dva pika što je čini bimodalnom. Prvi pik krivulje pripada veličinskom intervalu čestica od 63-0 μm s 22,51% dok drugi pik odgovara veličinskom intervalu čestica od 180-125 μm te čini 21,57%. Budući da su udjeli, postotci čestica koje se nalaze u tim intervalima bliski iz toga slijedi da su i pikovi približno jednake visine.



**Slika 4.11.** Usporedba grafičkih prikaza dobivenog kolektiva čestica izlazne struje materijala s početnim partikulskim sustavom.

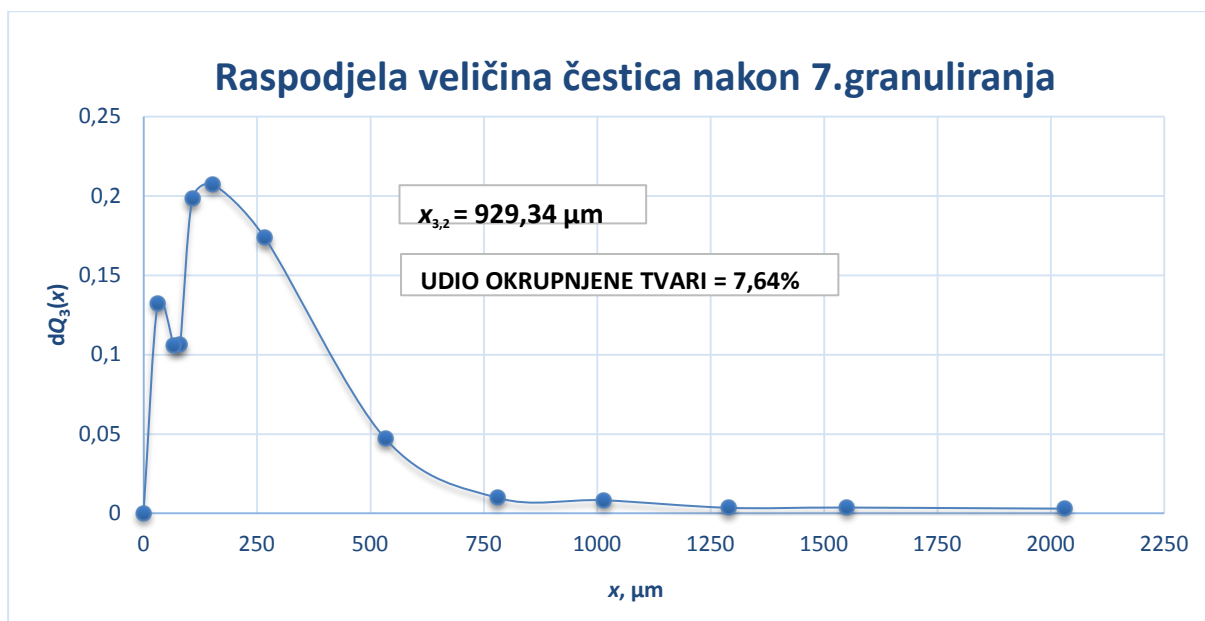
Uspoređujući krivulju četvrtog eksperimenta s preliminarnim testom primjećujemo novost, pomak u postotku čestica koje pripadaju intervalu 180-125 $\mu\text{m}$  te postotak pripadnosti tih čestica sličan je postotku čestica koje se nalaze u intervalu 63-0  $\mu\text{m}$ . Prikaz krivulje nije zadovoljavajući budući da nam je krajnji cilj čestice manje od 355  $\mu\text{m}$  prevesti u intervalna područja veličina većih od navedenog.

Temeljem prethodnih eksperimenata zaključeno je da bi pogodovao još veći maseni udio škroba u vezivnoj formulaciji. Taj zaključak je proveden u 6. eksperimentu ovog istraživanje te se pokazalo kao nepogodno vezivo čemu razlog može biti i sama struktura škroba i njegova malena sposobnost otapanju u vodi.



**Slika 4.12.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 6. granuliranje agrikulturne tvari Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus.

Iz grafičkog prikaza raspodjele veličina čestica uočavamo znatan pomak čestica prema većim veličinama jer maksimum bimodalne krivulje pripada veličinskom intervalu čestica od 180- 125  $\mu\text{m}$  kao većinskom udjelu od 23, 20% u odnosu na dosadašnji veličinski interval čestica raspona veličina 63- 0  $\mu\text{m}$  koji sada čini svega 13,18%. Svakako je uočen napredak i pomak obzirom na raspodjelu veličina čestica za početnu agrikulturnu tvar.

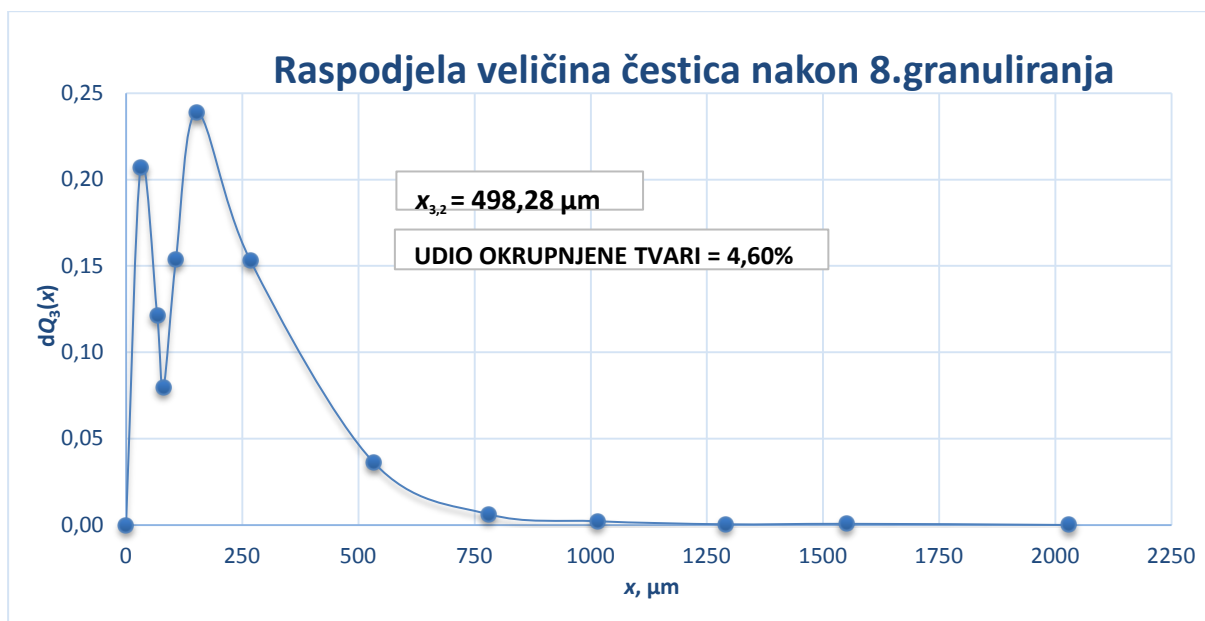


**Slika 4.13.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 7. granuliranje agrikulturne tvari Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus.

Iz grafičkog prikaza raspodjele veličina čestica primjetan je znatan pomak čestica prema većim veličinama jer maksimum bimodalne krivulje pripada veličinskom intervalu čestica od 180-125  $\mu\text{m}$  kao većinskom udjelu od 20, 74% u odnosu na dosadašnji veličinski interval čestica raspona veličina 63-0  $\mu\text{m}$  koji sada čini svega 13,25%. Svakako je uočen napredak i pomak obzirom na raspodjelu veličina čestica za početnu agrikulturnu tvar.

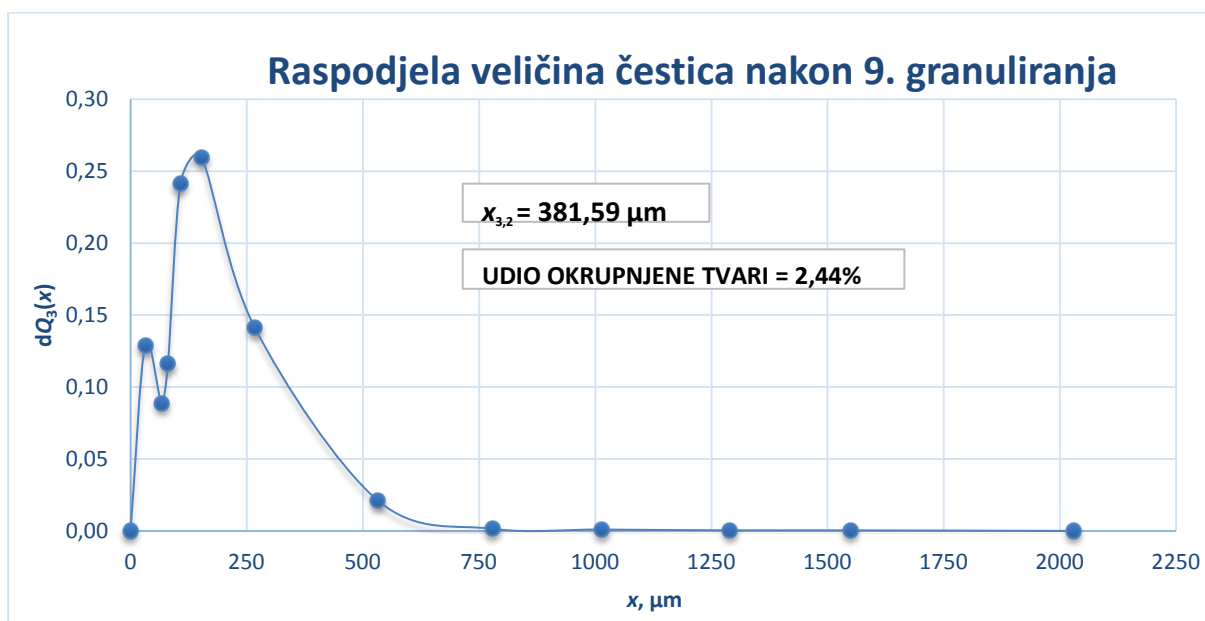
U okviru testova granuliranja uz vrijeme doziranja veziva, sastav vezivne formulacije, širina mlaza, promjer sapnice su pokazali kao vrlo bitna makroskopska svojstva koja utječu na fenomenološku sliku procesa. Iako, se izrazito kontrolirajućim i krucijalnim makroskopskim svojstvom pri mokrom granuliranju pokazala lokacija gornjeg raspršivanja. U daljnjim eksperimentima je proučavan utjecaj pozicije raspršivanja na izlaznu struju materijala, kolektiv čestica.





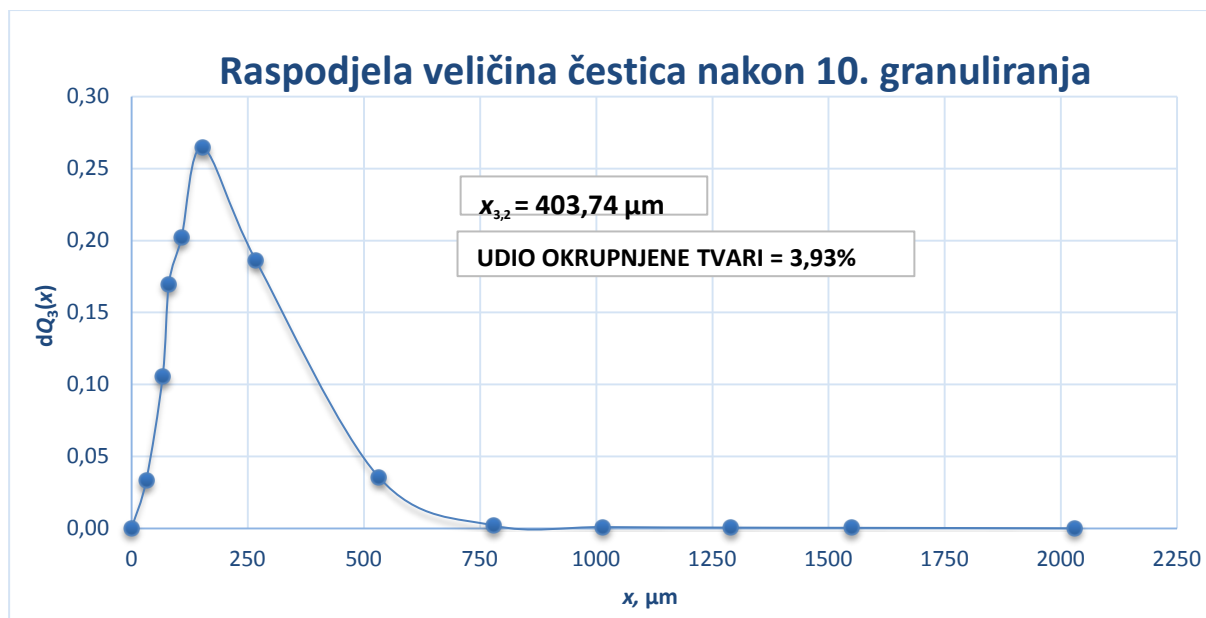
**Slika 4.14.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 8. granuliranje agrikulturne tvari Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus.

Iz grafičkog prikaza uočavamo da krivulja raspodjele veličina čestica ima dva pika što je čini bimodalnom. Prvi pik krivulje pripada veličinskom intervalu čestica od 63-0  $\mu\text{m}$  s 20,72% dok drugi pik odgovara veličinskom intervalu čestica od 180-125  $\mu\text{m}$  te čini 23,86%. Budući da su udjeli, postotci čestica koje se nalaze u tim intervalima bliski iz toga slijedi da su i pikovi približno jednake visine. Oblik i izgled krivulje približno je jednak onomu koji je dobiven u petom eksperimentu, što je i vrlo poželjno budući da je to ponovljeni peti eksperiment.



**Slika 4.15.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 9. granuliranje agrikulturne tvari Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus.

Iz grafičkog prikaza vidljivo je da drugi pik sve više raste tj. da sve više čestica pripada intervalnom rasponu čestica od 180-125  $\mu\text{m}$ , 25, 94%.

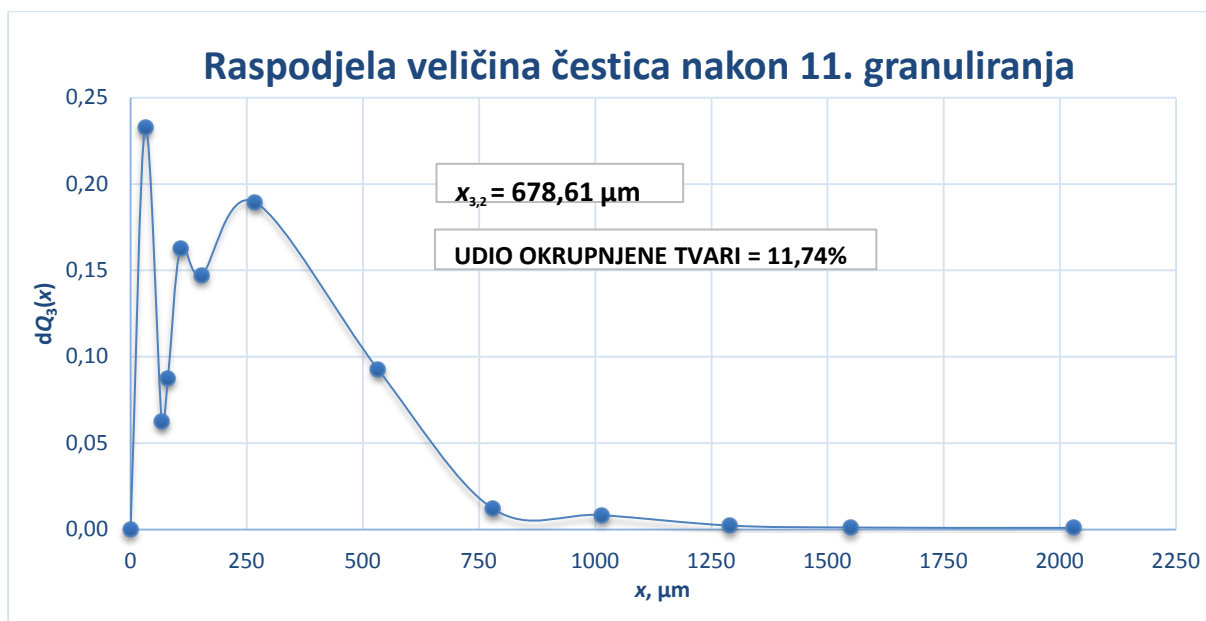


**Slika 4.16.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 10. granuliranje agrikulturne tvari Holcim Agrocral<sup>®</sup> terra plus.

Grafički prikaz raspodjele veličina čestica desetog granulata pokazuje novost u odnosu na dosadašnje grafičke prikaze. Naime, raspodjela veličina čestica prikazana je monomodalnom krivuljom te maksimum krivulje odgovara veličinskom intervalu od 180-125  $\mu\text{m}$  te čini 26, 44% ukupne raspodjele veličina čestica.

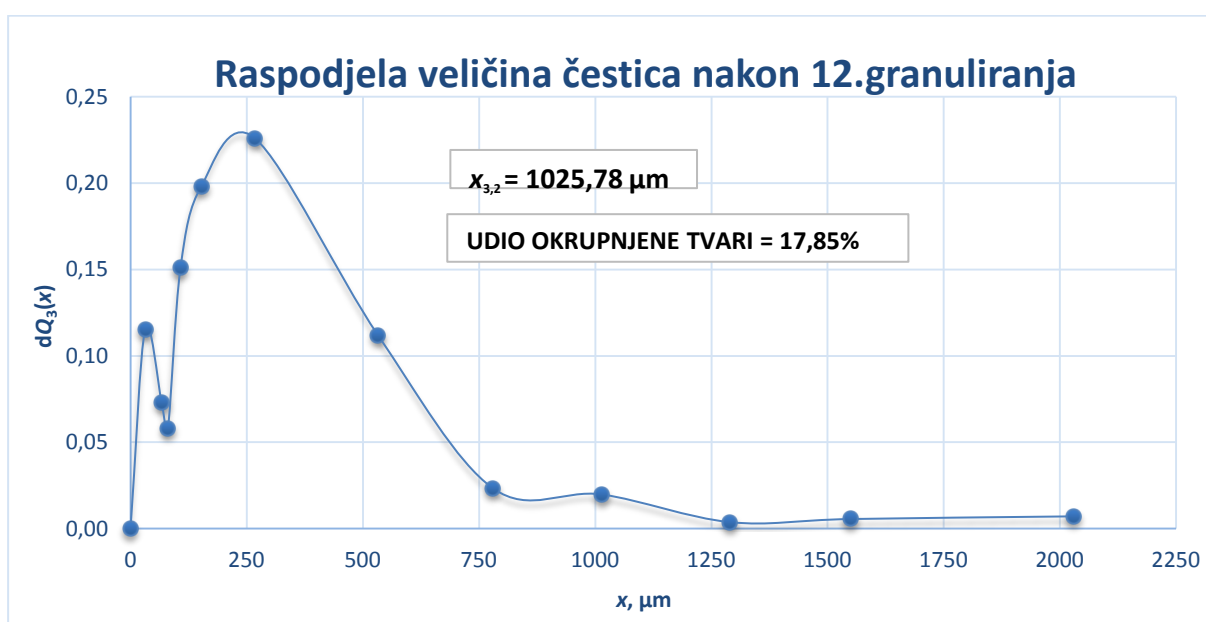
Temeljem provedenih eksperimenata i dobivenih kolektiva čestica kao najbolja lokacija raspršivanja vezivne formulacije pokazala se, matematički gledano, III kvadrant diska. Potvrdilo je to i test proveden rotacijom na suho u svrhu zaključivanja gdje se partikulski sustav najviše zadržava. Uslijed toga, vezivo mora biti dozirano iz tog smjera, s te lokacije jer je se tu nalazi najviše inicijalnog praška kojemu je potrebna kapilarna penetracija za stvaranja uvjeta pogodnim za sinergiju mehanizama i sam rast granula.

Uz lokaciju raspršivanja veziva bitan je te je u daljnjim eksperimentima proučavan utjecaj protoka veziva na svojstvo izlazne struje materijala, na raspodjelu veličina čestica. Eksperimenti su dodatno provedeni pri protocima  $8,02 \text{ g min}^{-1}$ ,  $14,00 \text{ g min}^{-1}$ ,  $35,06 \text{ g min}^{-1}$  te minimalnim od  $7,44 \text{ g min}^{-1}$  koji se tijekom eksperimentalnih istraživanja pokazao kao najbolji.



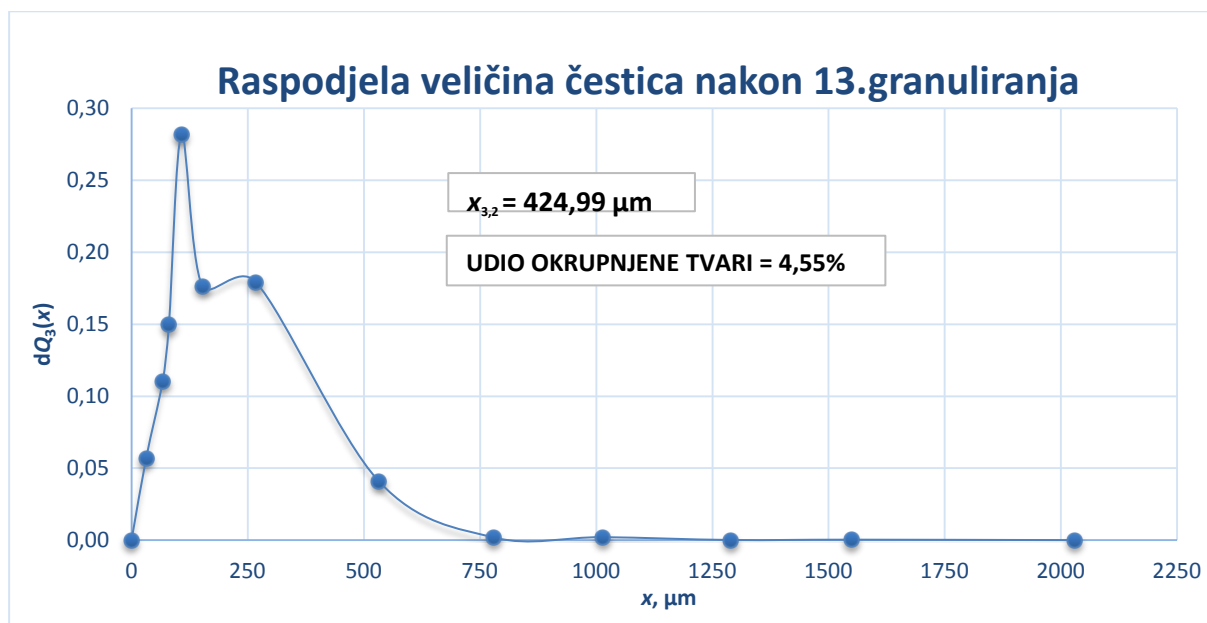
**Slika 4.17.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 11. granuliranje agrikulturne tvari Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus.

Iz grafičkog prikaza vidljivo je da intervalni raspon čestica pomaknut prema većim česticama. I dalje je najzatupljeniji interval 63-0 μm s 23,26%. Drugi pik pripada rasponu veličina 125-90 μm postotkom od 16,28% dok treći pik pripada intervalnom rasponu čestica 355-180 μm s 14,72%. Osjeti se pomak, ali nije zadovoljavajuć jer je cilj doći u područje čestica većih od 355 μm jer njih smatramo ngranuliranim što smo utvrdili inicijalnim testom.



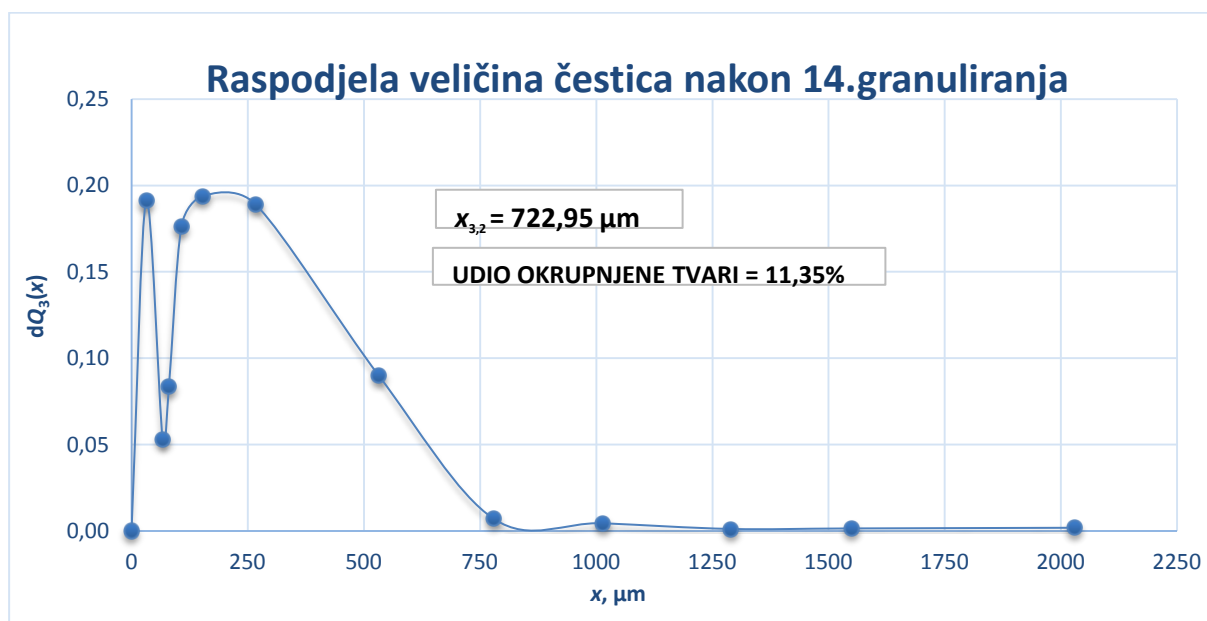
**Slika 4.18.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 12. granuliranje agrikulturne tvari Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus.

Iz grafičkog prikaza se odmah daje primijetiti da postoji znatan iskorak u odnosu na prethodne eksperimente. Bimodalnoj krivlji maksimum seže u području veličina čestica od 355-180  $\mu\text{m}$  s 22, 59%. Taj iskorak je zadovoljavajući jer vidimo napredak i sve smo bliže željenom produktu, česticama većim od 355  $\mu\text{m}$ .



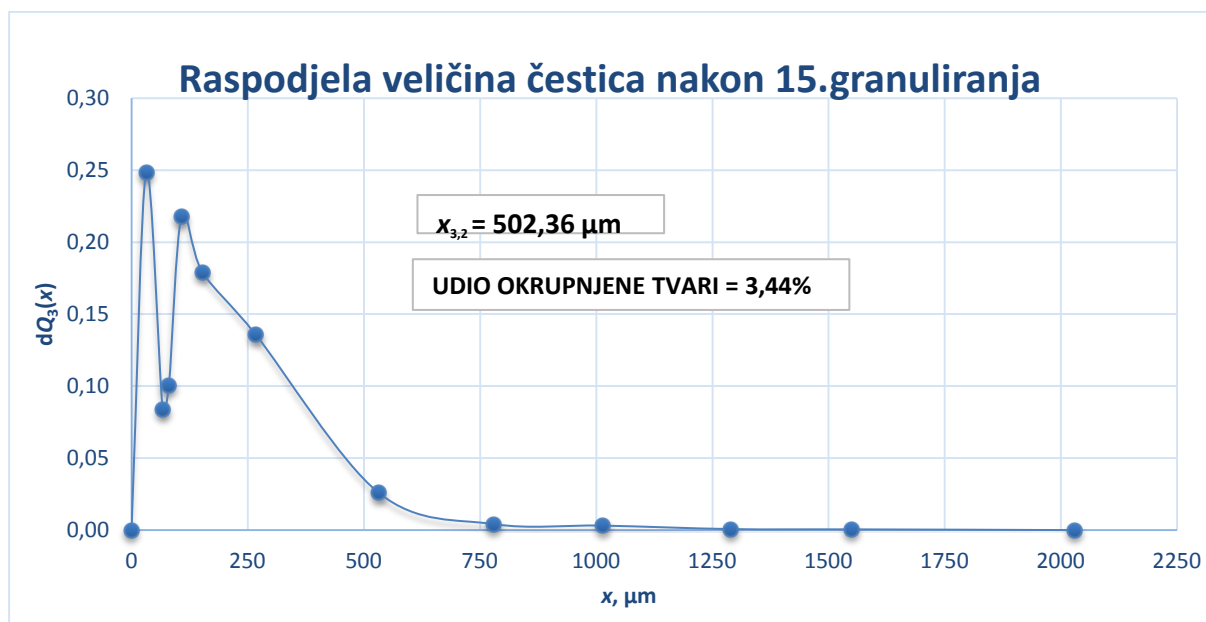
**Slika 4.19.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 13. granuliranje agrikulturne tvari Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus.

Iz grafičkog prikaza vidljivo je da maksimum krivulje pada u točku  $x$  srednji 107, 5  $\mu\text{m}$  što pripada veličinskom intervalu 125-90  $\mu\text{m}$ .



**Slika 4.20.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 14. granuliranje agrikulturne tvari Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus.

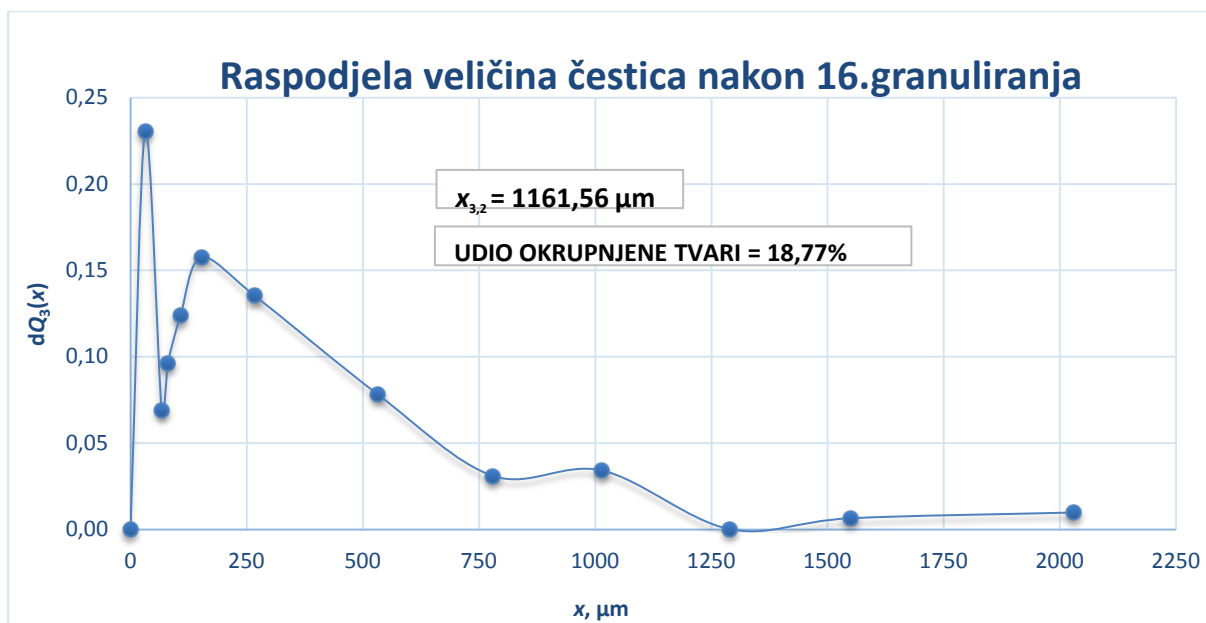
Iz grafičkog prikaza vidljivo je da je krivulja bimodalna te da su oba pika podjednake vrijednosti što će reći da je jednak udio čestica u veličinskom intervalu 63-0  $\mu\text{m}$  te veličinskom intervalu 180-125  $\mu\text{m}$ .



**Slika 4.21.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 15. granuliranje agrikulturne tvari Holcim Agrococal<sup>®</sup> terra plus.

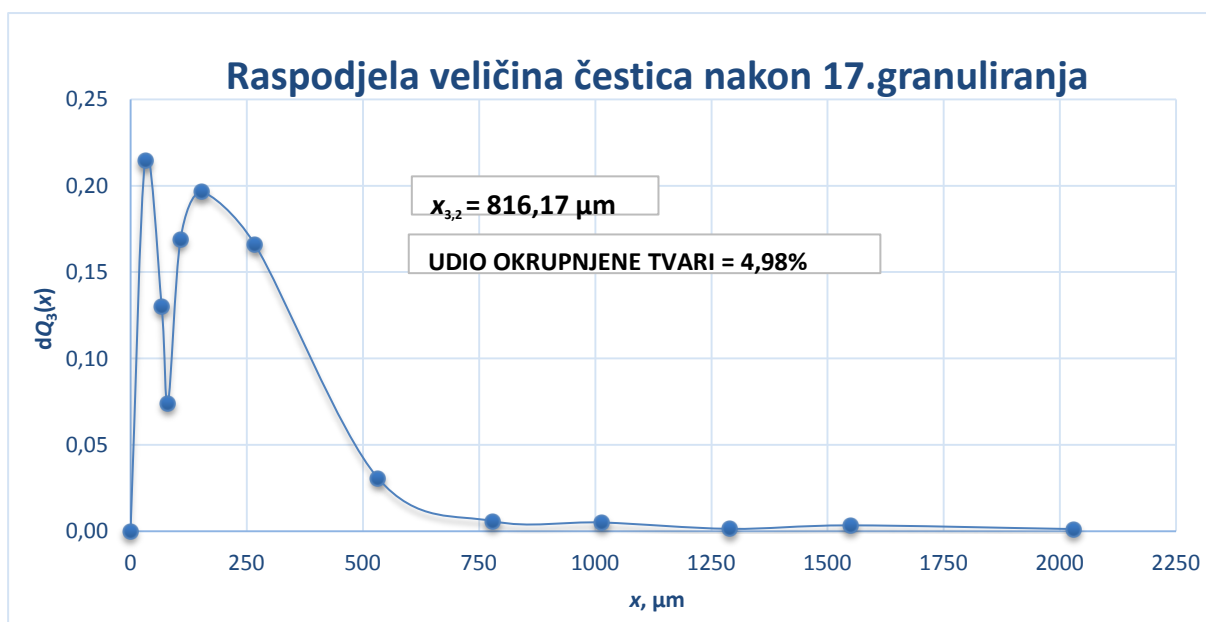
Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 15. granulat dosta nalikuje na prethodni eksperiment jer bimodalna krivulja ima dva relativno podjednaka pika što zapravo označava da su granulirane čestice podjednako zastupljene u dva veličinska intervala, 63-0  $\mu\text{m}$  s 24, 86% te 125-90  $\mu\text{m}$  s 21, 77%.

Porast vremena granuliranja odnosno vremena stohastičke uzmiješanosti tvari rezultira znatno većim brojem nasumičnih sudara jedinki u procesnom prostoru. Takovo stohastičko okruženje dovodi do većeg broja uspješnih događaja koalescencije. Posljedično, doprinos koalescencije kao mehanizma rasta u ukupnom procesu granuliranja je znatno izraženiji. Time je i zastupljenost većih jedinki u populacijama primjetno viša. Također, pri većim vremenima doziranja veziva termodinamika inicijalnih mehanizama granuliranja, vlaženja i nukleacije, je daleko povoljnija za daljnji mehanistički razvoj procesa okrupnjavanja. U daljnjim eksperimentima je ispitan utjecaj vremena na mehanističku sliku fenomena.



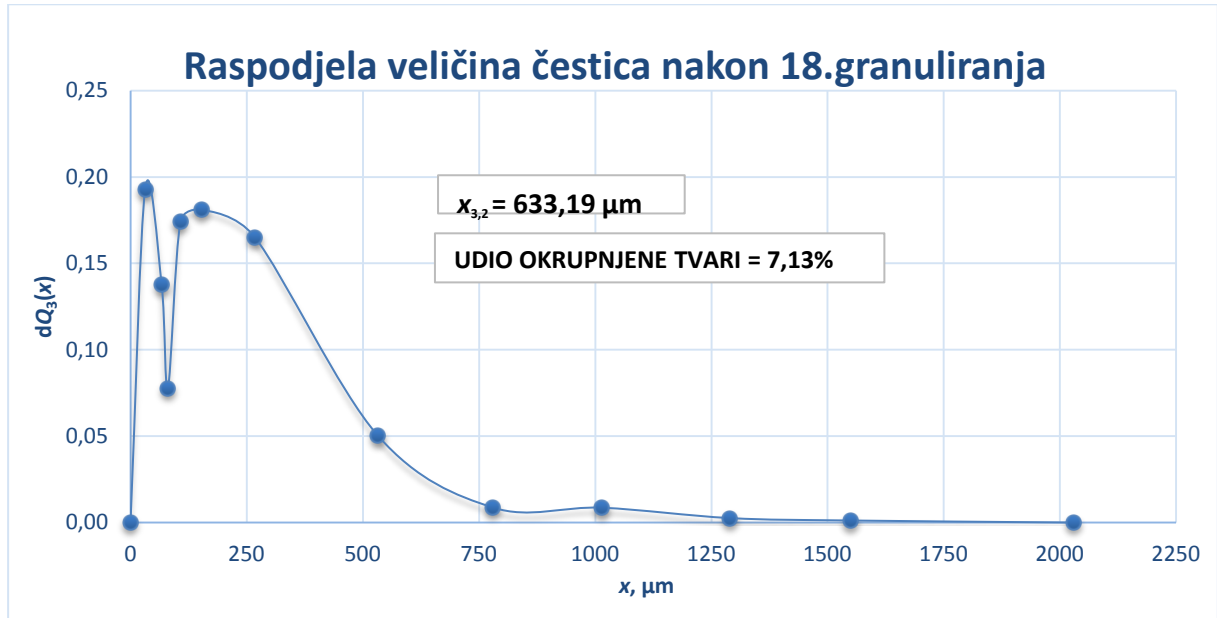
**Slika 4.22.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 16. granuliranje agrikulturne tvari Holcim Agrocal® terra plus.

Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 16. granulat dosta nalikuje na 15. i 11. granulat jer bimodalna krivulja ima pika što označava da su granulirane čestice zastupljene u dva veličinska intervala, 63-0 μm s 23, 04% te 180-125 μm s 15, 76%.



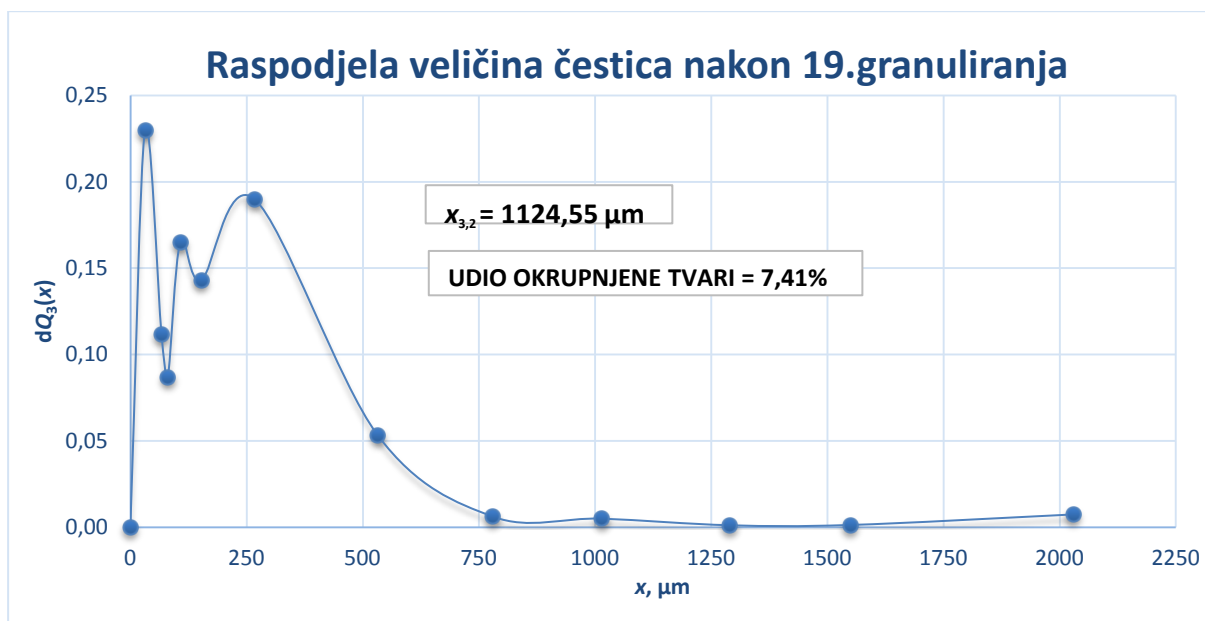
**Slika 4.23.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 17. granuliranje agrikulturne tvari Holcim Agrocal® terra plus.

Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 17. granulat je bimodalna krivulja koja ima dva pika što označava da su granulirane čestice zastupljene u dva veličinska intervala, 63-0  $\mu\text{m}$  s 21, 46% te 180-125  $\mu\text{m}$  s 19, 63% čime se ovaj eksperiment ne razlikuje znatno od prethodnog.



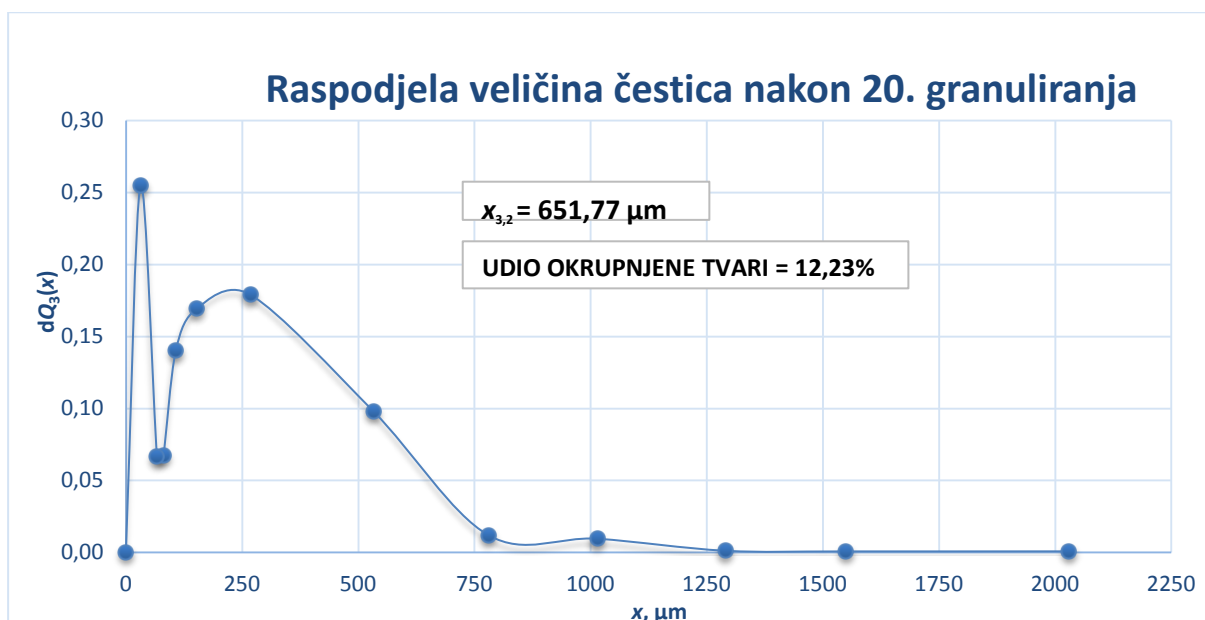
**Slika 4.24.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 18. granuliranje agrikulturne tvari Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus.

Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 18. granulat je bimodalna krivulja koja ima dva pika što označava da su granulirane čestice zastupljene u dva veličinska intervala, 63-0  $\mu\text{m}$  s 19, 29 % te 180- 125  $\mu\text{m}$  s 18, 10% čime se ovaj eksperiment ne razlikuje znatno od prethodnih.



**Slika 4.25.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 19. granuliranje agrikulturne tvari Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus.

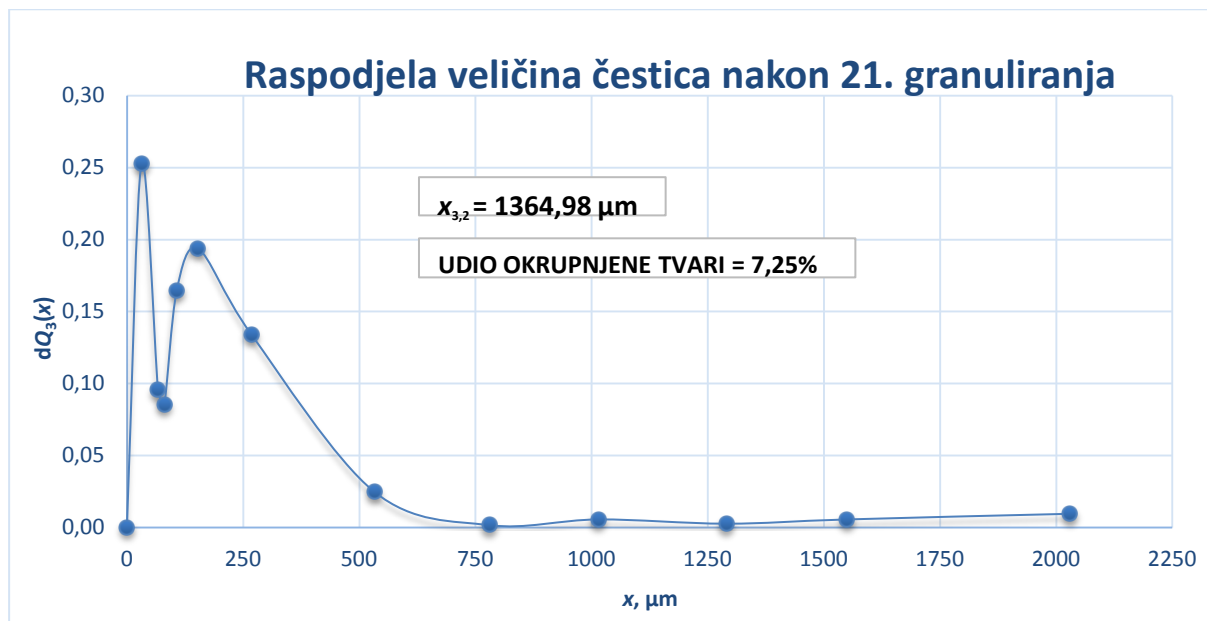
Iz grafičkog prikaza za 19. granulat je vidljivo da krivulja poprima oblik iz kojeg vidimo znatan pomak u donosu na prethodne eksperimente. Krivulja je bimodalna, tj. čestice su najzastupljenije u dva veličinska intervala, 63-0 μm te 355-180 μm što čini razliku i osježenje odnosu na prethodne eksperimente.



**Slika 4.26.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 20. granuliranje agrikulturne tvari Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus.

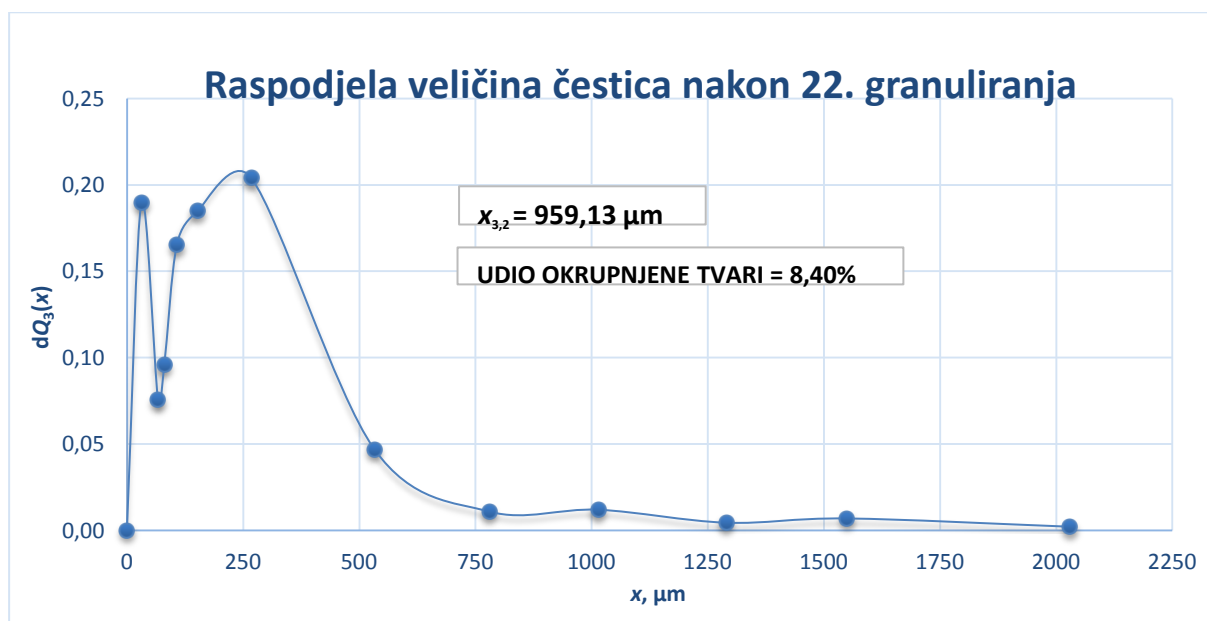


Iz grafičkog prikaza krivulje za 20. granulat vidljivo je da krivulja poprima oblik u kojemu nemamo jasno definiran drugi pik bimodalne krivulje. Točnije, čestice su najzastupljenije u tri veličinska intervala, 63-0  $\mu\text{m}$ , 355-180  $\mu\text{m}$  te 180-125  $\mu\text{m}$  što čini razliku obzirom na prethodne ekperimente jer drugi pik više naginje veličinskom intervalu 355-180  $\mu\text{m}$ .



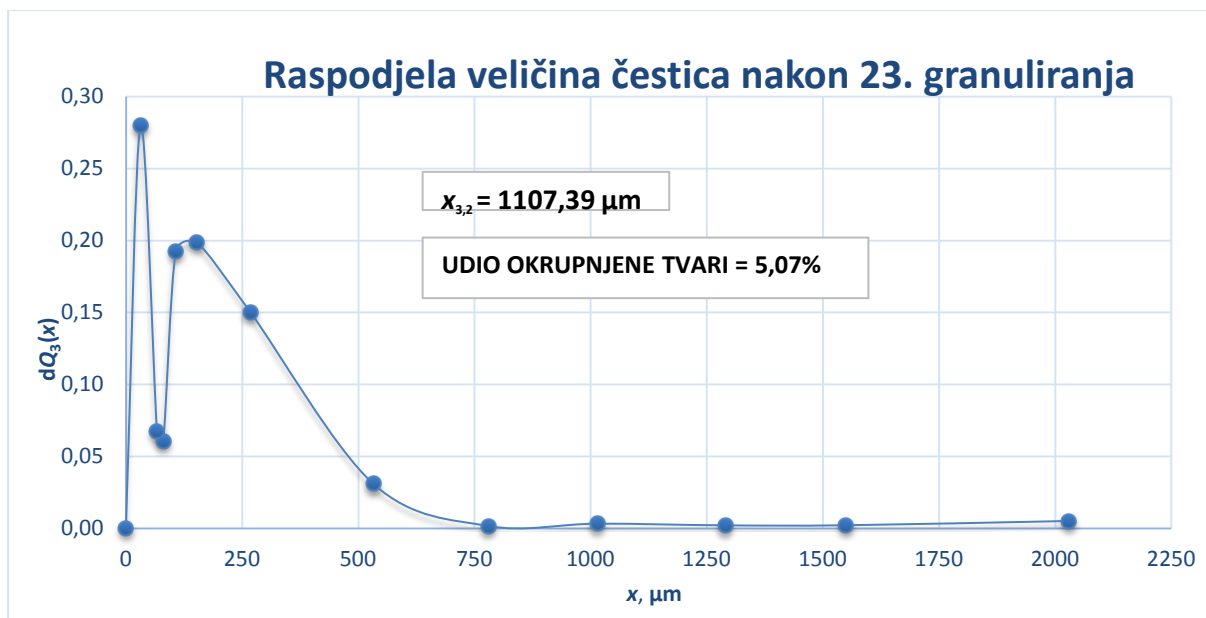
**Slika 4.27.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 21. granuliranje agrikulturne tvari Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus.

Iz grafičkog prikaza raspodjele veličina čestica za 21. granulat vidljivo je da krivulja, tj čestice većinski pripadaju dvaju intervalnim rasponima, 63-0  $\mu\text{m}$  te 180- 125  $\mu\text{m}$ .



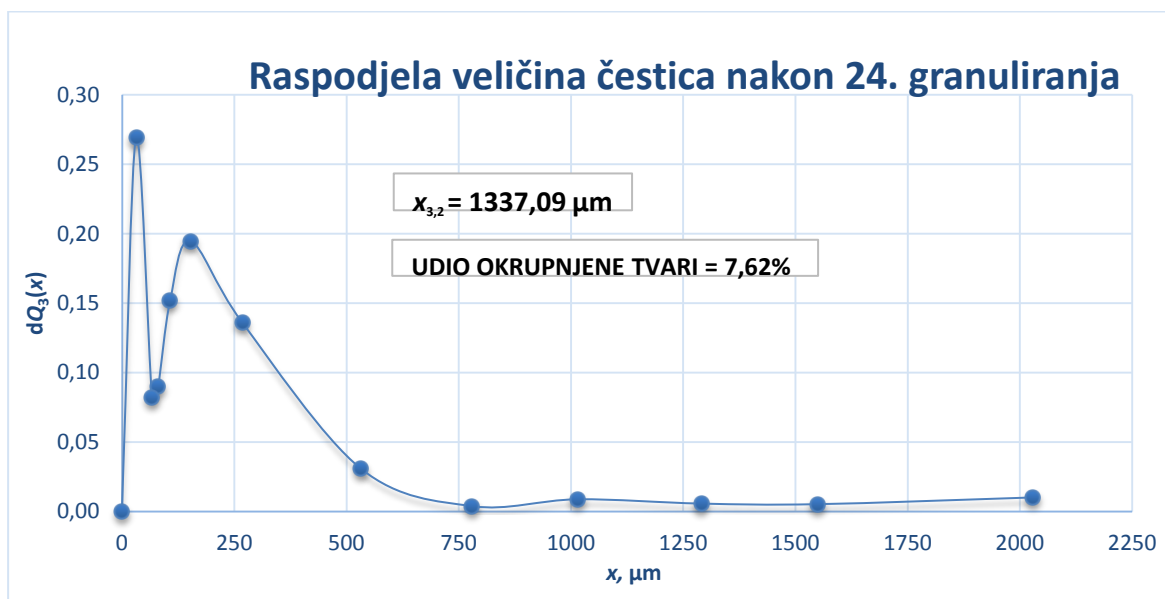
**Slika 4.28.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 22. granuliranje agrikulturne tvari Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus.

Iz grafičkog prikaza raspodjele veličina čestica za 22. granulat uočen je znatan i iznenađujući pomak u eksperimentalnom istraživanju. Naime, maksimum bimodalne krivulje čini intervalno područje od 355-180  $\mu\text{m}$ , a ne kao do sada da se čestice većinski zastupljene u intervalnom području 63-0  $\mu\text{m}$ .



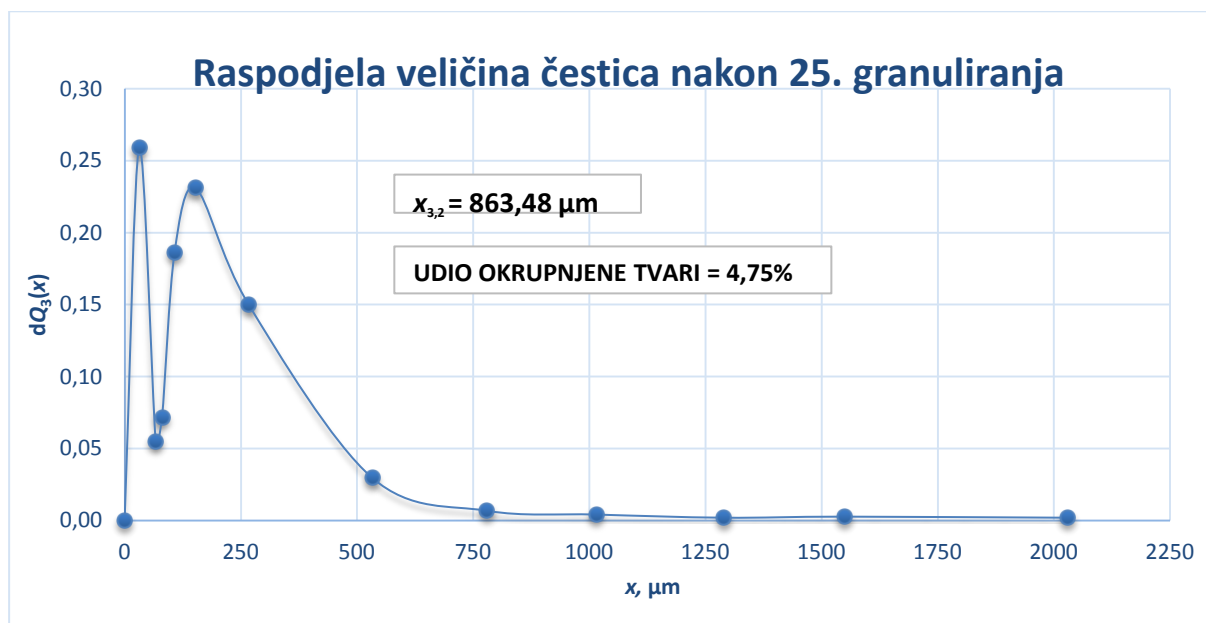
**Slika 4.29.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 23. granuliranje agrikulturne tvari Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus.

Iz grafičkog prikaza raspodjele veličina čestica za 23. granulat uočena je već do sada viđena raspodjela veličina čestica. Većina čestica je u veličinskom intervalu 63-0  $\mu\text{m}$ . Intervalno područje koje slijedi jest 180-125  $\mu\text{m}$  te 125-90  $\mu\text{m}$ . Raspodjela veličina čestica, tj. izgled krivulje podsjeća na 16. te 11. eksperiment.



**Slika 4.30.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 24. granuliranje agrikulturne tvari Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus.

Iz grafičkog prikaza raspodjele veličina čestica za 24. granulat uočavamo već do sada viđenu raspodjelu veličina čestica, nalikuju na onu iz 21, 4 eksperimenta. Većina čestica je u veličinskom intervalu 63-0  $\mu\text{m}$  dok drugi pik odgovara intervalnom području od 180-125  $\mu\text{m}$ .

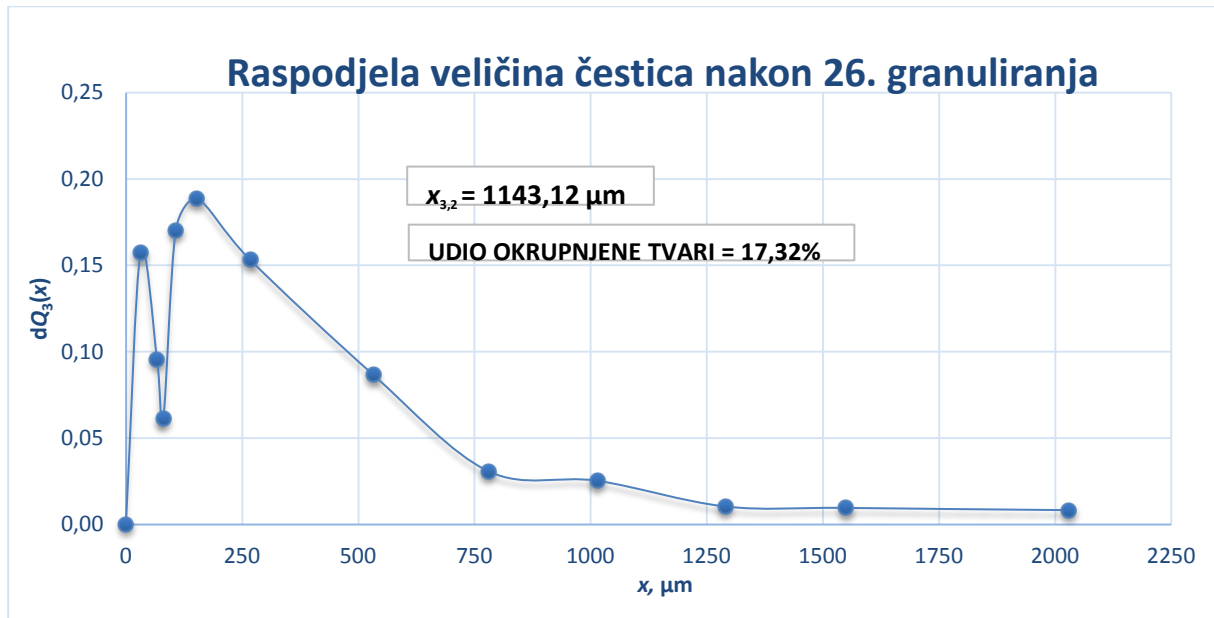


**Slika 4.31.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 25. granuliranje agrikulturne tvari Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus.

Iz grafičkog prikaza raspodjele veličina čestica za 25. granulat primijećena je već do sada viđenu raspodjelu veličina čestica, nalikuju na onu iz 21, 4 eksperimenta. Većina čestica je u veličinskom intervalu 63-0  $\mu\text{m}$  dok drugi pik odgovara intervalnom području od 180-125  $\mu\text{m}$ .

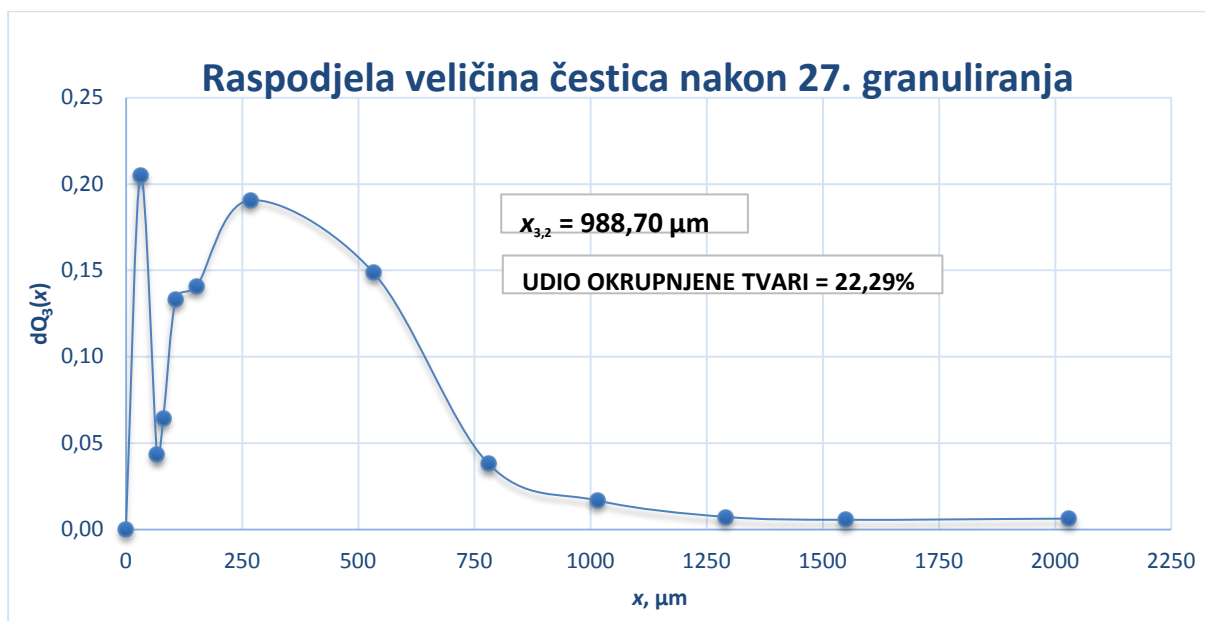
U sklopu ovih ekperimentalnih istraživanja proučavan je također i utjecaj širine mlaza raspršivanja vezivne formulacije. Naime, širinom mlaza utječe se na uspješnost raspodjele veziva u masi čvrstog, a time i na termodinamiku vlaženja u procesu granuliranja (slika 2.6.). Širenjem mlaza (povećanjem širine mlaza), ostvarivo regulacijom gornjeg elementa dvofluidnog raspršivača, povećava se površina zone raspršivanja. Njezinim rastom uz ista procesna svojstva protoka veziva i promjera otvora sapnice bitno se umanjuje fluks raspršivanja veziva. Manje vrijednosti bezdimenzijskog fluksa raspršivanja rezultiraju boljom raspodjelom veziva u masi partikulativne tvari te posljedično i uspješnim vlaženjem te naknadnom nukleacijom. Takav slijed događaja na mezorazini procesa (uspješno vlaženje-nukleacija-rast) dovodi do uspješne fizičke pretvorbe tvari. Upravo zato se u okviru ovog

istraživanja pogodnim pokazao širi mlaz 1,0. Testovi granuliranja s mlazom veće širine nisu rezultirali pogodnom mehanističkom slikom fenomena. Stoga, izostaje uspješno granuliranje. Za zaključiti je da proces okrupnjavanja valja voditi uvjetima održivosti široke zone raspršivanja veziva.



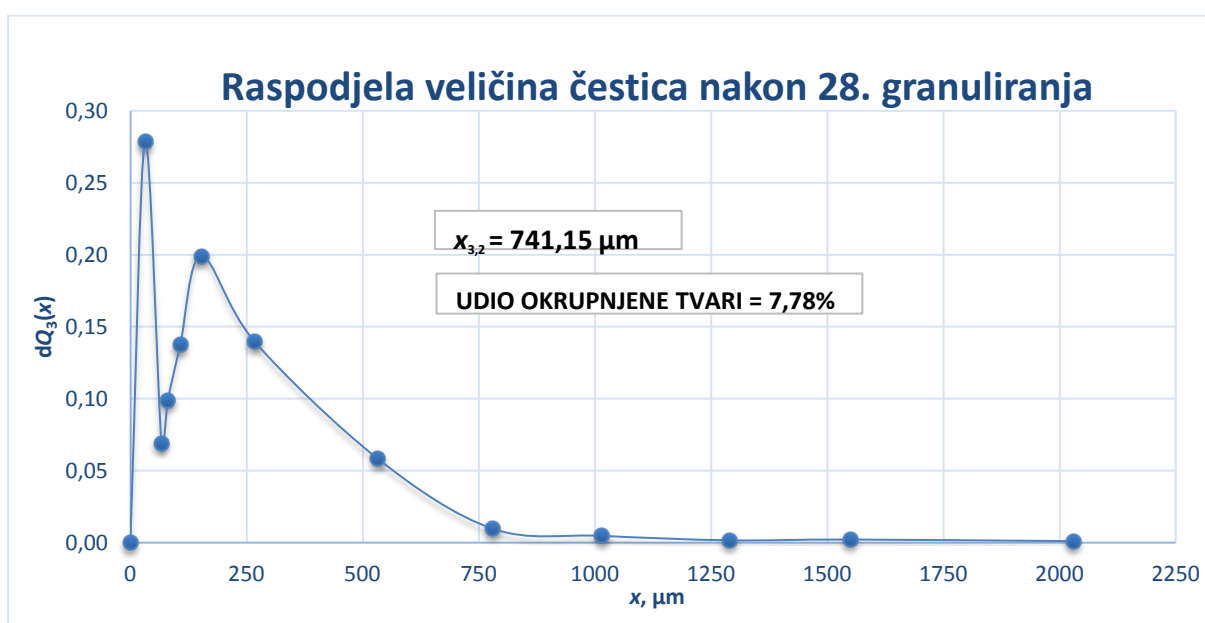
**Slika 4.32.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 26. granuliranje agrikulturne tvari Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus.

Iz grafičkog prikaza raspodjele veličina čestica za 26. granulatu vidljivo je da je krivulja bimodalna te da je drugi pik onaj interval u kojemu se nalazi većinski dio čestica, 18, 88%. Interval je to u kojemu se nalaze čestice veličine 180-125  $\mu\text{m}$ . Prvi pik krivulje predstavlja veličinski interval u kojemu se nalaze čestice od 63-0  $\mu\text{m}$ .



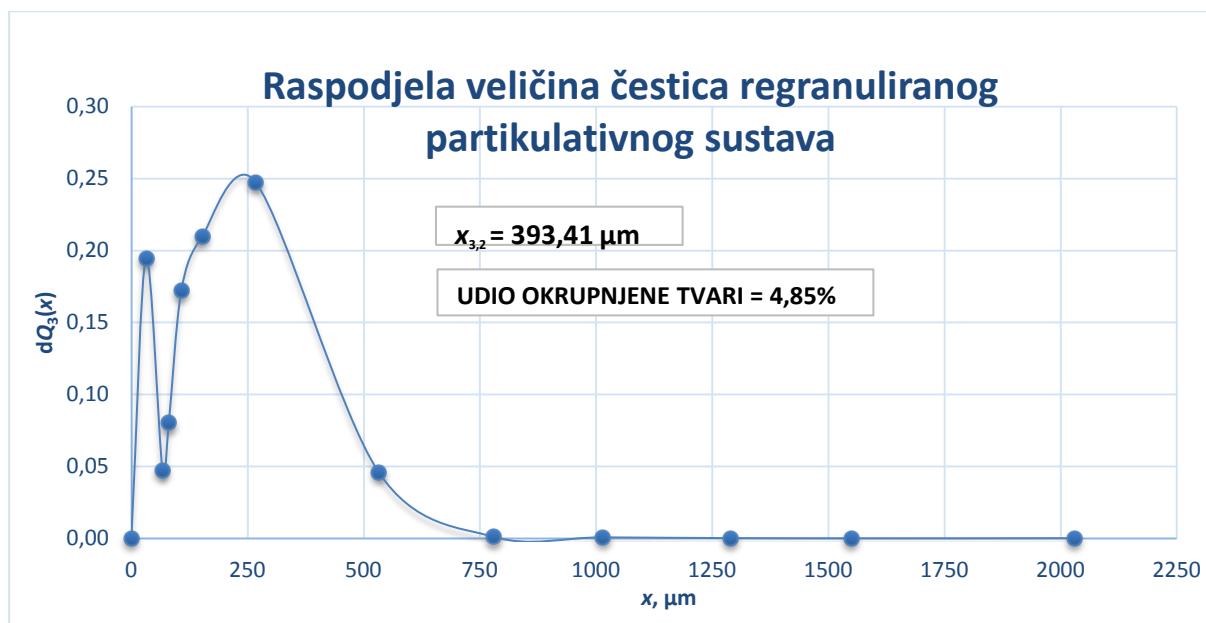
**Slika 4.33.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 27. granuliranje agrikulturne tvari Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus.

Iz grafičkog prikaza raspodjele veličina čestica za 27. granulat vidljivo je da je krivulja bimodalna te da su udjeli čestica skoro u pojedinim veličinskim intervalima približni. Točnije, prvi pik krivulje predstavlja veličinski interval u kojemu se nalaze čestice od 63-0  $\mu\text{m}$  dok drugi pik predstavlja interval u kojem se nalaze čestice 355-180  $\mu\text{m}$ . Razlika u zastupljenosti čestica u tim intervalima ne razlikuje se niti u 1%.



**Slika 4.34.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za 28. granuliranje agrikulturne tvari Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus.

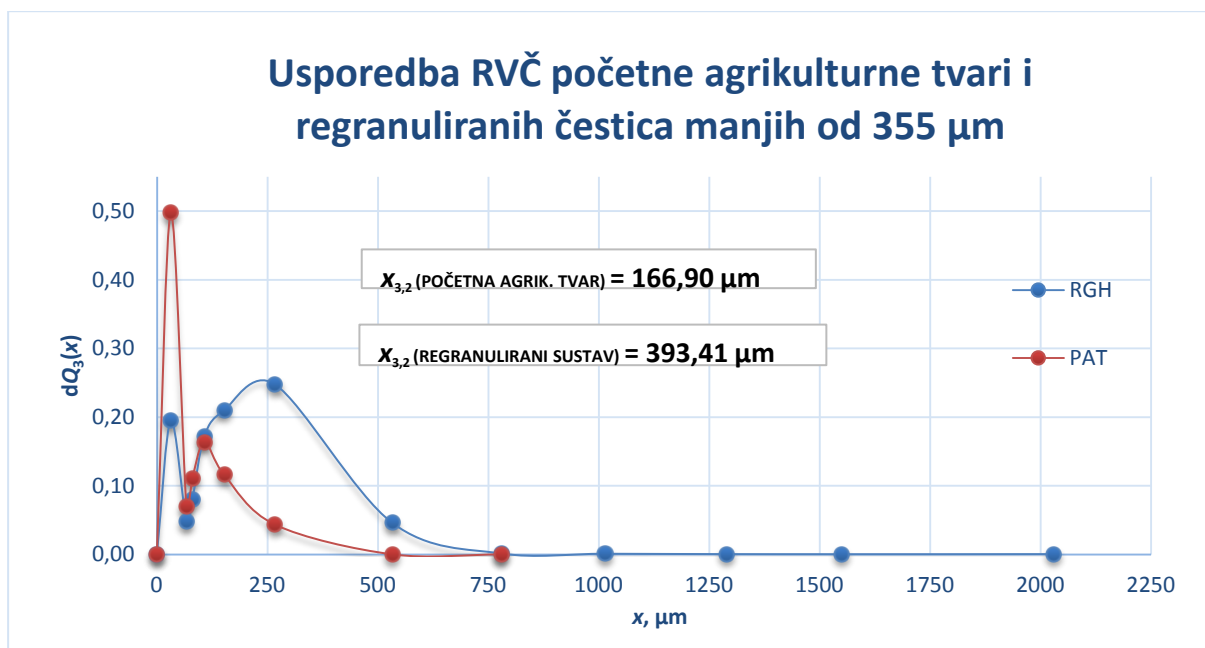
Iz grafičkog prikaza raspodjele veličina čestica za 28. granulat vidljivo je da je krivulja bimodalna te da je prvi pik krivulje, koji predstavlja veličinski interval u kojemu se nalaze čestice od 63-0  $\mu\text{m}$ , zastupljeniji dok drugi pik predstavlja drugi po redu zastupljen veličinski interval u kojem se nalaze čestice 180-125  $\mu\text{m}$ .



**Slika 4.35.** Grafički prikaz raspodjele veličina čestica za regranulirani partikulski sustav Holcim Agrocal<sup>®</sup> terra plus.

Iz grafičkog prikaza raspodjele veličina čestica za regranulirani sustav vidljivo je da je krivulja bimodalna od čega je drugi pik grafičkog prikaza viši odnosno zastupljeniji je granuliranim česticama. Temeljem toga već je vidljivo da smo se pomaknuli u područja većih veličina od kojih je najzastupljeniji 180-355  $\mu\text{m}$ .

Iz grafičkog prikaza usporedbe raspodjele veličina čestica za početnu agrikulturnu tvar i regranulirani partikulski sustav čestica  $< 355\mu\text{m}$  vidljiv je značajan pomak k česticama većih promjera. Najzastupljenije su čestice u intervalnom području veličina 180-355  $\mu\text{m}$ .



**Slika 4.36.** Usporedba grafičkih prikaza raspodjela veličina čestica dobivenog regranulacijom s početnim partikulskim sustavom.

Temeljem provedenih eksperimentalnih istraživanja proučavan je utjecaj raznih makroskopskih svojstava na odziv kolektiva čestica od kojih su se kao optimalni pokazali minimalan protok, vezivna formulacija načnjena od 17% maseni udio kukuruznog škroba te 83% mas. damineralizirane vode. Nadalje, proučavan je ujecaj vremena doziranja veziva od kojih se vremenski period od jedne minute pokazao kao najbolji. Ujedno, optimalan broj okretaja uvjetovan nagibom kuta je također proučavan te je utvrđeno da je najpogodniji kut nagiba diska od  $60^\circ$ . Uslijed manjih kuteva se partikulativni sustav zadržava unutar diska, čestice su položnije te je putanja kretanja čestica koja tječe i na nasumične sudare, drugačija. Što je nagib kuta veći do je kretanje čestica nakon granulacije usmjereno prema rubu diska što i jest slučaj u industrijskim disk granulatorima. Također je proučavan i utjecaj širine mlaza raspršivanja vezivne formulacije. Naime, širinom mlaza utječe se na uspješnost raspodjele veziva u masi čvrstog, a time i na termodinamiku vlaženja u procesu granuliranja (slika 2.6.). Širenjem mlaza (povećanjem širine mlaza), ostvarivo regulacijom gornjeg elementa dvo-fluidnog raspršivača, povećava se površina zone raspršivanja. U okviru ovog istraživanja pogodnim se pokazao širi mlaz 1,0. Za zaključiti je da proces okrupnjavanja valja voditi uvjetima održivosti široke zone raspršivanja veziva. Sveukupno, mnoštvo je procesnih uvjeta, makroskopskih svojstava koje je potrebno optimizirati kako bismo dobili pogodan, željen kolektiv čestica. Temeljem svega jasno je zašto se procesnoj tehnologiji granuliranja pripisuje naziv kompleksne discipline.

## 5. ZAKLJUČAK

Ovim radom sagledana je mogućnost okrupnjavanja praškaste tvari Agrocal<sup>®</sup> primjenom procesne tehnologije mokrog granuliranja prevrtanjem. Stohastičkim okruženjem, ostvarenim prevrtanjem sloja čvrstoga na kosom disku, te raspršivanjem vodene otopine kukuruznog škroba ostvarena je željena fizička pretvorba tvari. Pretvorbom tvari u kolektiv okrupnjenih jedinki pripravljena je pogodnija formulacija agrikulturne tvari Agrocal<sup>®</sup> za poboljšanje svojstava tala.

Istraživanje rezultira pronalaženjem uvjeta provedbe procesa i sastava veziva koji će sinergističkim djelovanjem na kosom disku u laboratorijskom mjerilu upravljati mehanizmima na povoljan način te time rezultirati kolektivom postojećih okrupnjenih jedinki, Agrocal<sup>®</sup> granula.

Utvrđene promjene svojstva kolektiva jedinki (raspodjele veličina čestica) s vremenom granuliranja i ostalim makroskopskim varijablama ukazuju na odmak fizičke pretvorbe agrikulturne tvari i obogaćuju kvalitativno razumijevanje fenomena mokrog granuliranja prevrtanjem za do sada neistraživan sustav.



## 6. LITERATURA

1. K. Žižek, 2010. Komparativna istraživanja granulacijskog procesa, Doktorska disertacija, Zagreb, Hrvatska.
2. K. Žižek, M. Hraste, Z. Gomzi, High shear granulation of dolomite – I: Effect of shear regime on process kinetics, Chem. Eng. Res. Des. 91 (2013) 70-86
3. K. Žižek, M. Hraste, Z. Gomzi, High shear granulation of dolomite – II: Effect of amount of binder liquid on process kinetics, Chem. Eng. Res. Des. 92 (2014) 1091-1106
4. M. Borić, 2014. Formulacija agrikulture tvari primjenom granuliranja u fluidiziranom sloju s gornjim raspršivanjem, Diplomski rad, Zagreb, Hrvatska.
5. A. Odak, 2014. Formulacija agrikulture tvari primjenom granuliranja u fluidiziranom sloju s donjim raspršivanjem, Diplomski rad, Zagreb, Hrvatska.
6. K. Žižek, M. Hraste, Z. Gomzi, High-shear vs. fluid-bed granulation process of dolomite: process modeling, Chem. Biochem. Eng. Q. 25 (1) (2011) 1-8
7. Hraste M., Mehaničko procesno inženjerstvo, HINUS, Zagreb (2003), 13-18; 157-167
8. D.M. Newitt, J.M. Conway-Jones, A contribution to the theory and practice of granulation, Trans. I. Chem. Eng. 36 (1958) 422-441
9. C.E. Capes, P.V. Danckwerts, Granule formation by the agglomeration of damp powders: Part I. The mechanism of granule growth, Trans. I. Chem. Eng. 43 (1965) 116-124
10. S.M. Iveson, J.D. Litster, K. Hapgood, B.J. Ennis, Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation process: a review, Powder Technol. 117 (2001) 3-39
11. A.K. Viets, R.S. Tann, J.C. Mueninghaff, Pesticide Formulations and Application Systems, Philadelphia, PA. ASTM, 2001

## 7. SIMBOLI

$D$	- promjer disk granulatora (m)
$dQ_3(x)$	- maseni udio jedinki u promatranom veličinskom intervalu (-), diferencijalna funkcija raspodjele
$n_{kr.}$	- kritični broj okretaja diska granulatora ( $s^{-1}$ )
$t$	- vrijeme doziranja veziva/vrijeme sušenja (s)
$X$	- sadržaj vlage materijala ( $kg\ kg_{SM}^{-1}$ )
$x$	- veličina čestice iskazana promjerom (m)
$x_{3,2}$	- karakterističan promjer populacije jedinki, Sauterov srednji promjer (m)
$x_{sr,i}$	- srednji promjer veličinskog intervala $i$ (m)
$\beta$	- nagibni kut diska ( $^\circ$ )
$i$	- promatrani veličinski interval ( $i = 1...12$ )
$r$	- oznaka količine čestica ( $r = 0$ broj, $r = 3$ masa ili volumen)

**PRILOG**

**Tablica.** Tablični prikaz raspodjela veličina čestica za kolektive okrupnjenih jedinki.

<b>GH0</b>				
$x$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{\text{sr},i}$ ( $\mu\text{m}$ )	interval, $i$	$m$ ostatka na situ (g)	$dQ_3(x)$
850,00	780,00	8	0,00	0,00
710,00	532,50	7	0,00	0,00
355,00	267,50	6	0,00	0,04
180,00	152,50	5	4,17	0,12
125,00	107,50	4	11,18	0,16
90,00	80,50	3	15,74	0,11
71,00	67,00	2	10,73	0,07
63,00	31,50	1	6,70	0,50
0,00	-	-	-	-
<b>GH1</b>				
$x$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{\text{sr},i}$ ( $\mu\text{m}$ )	interval, $i$	$m$ ostatka na situ (g)	$dQ_3(x)$
2360,00	2030,00	12	0,01	0,00
1700,00	1550,00	11	0,04	0,00
1400,00	1290,00	10	0,01	0,00
1180,00	1015,00	9	0,04	0,01
850,00	780,00	8	0,39	0,00
710,00	532,50	7	0,35	0,01
355,00	267,50	6	0,85	0,08
180,00	152,50	5	6,49	0,24
125,00	107,50	4	18,13	0,19
90,00	80,50	3	14,37	0,09
71,00	67,00	2	6,77	0,06
63,00	31,50	1	4,86	0,32
0,00	-	-	-	-
<b>GH2</b>				
$x$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{\text{sr},i}$ ( $\mu\text{m}$ )	interval, $i$	$m$ ostatka na situ (g)	$dQ_3(x)$
2360,00	2030,00	12	0,01	0,00
1700,00	1550,00	11	0,03	0,00
1400,00	1290,00	10	0,11	0,00
1180,00	1015,00	9	0,13	0,00
850,00	780,00	8	0,36	0,01
710,00	532,50	7	0,62	0,06
355,00	267,50	6	4,75	0,19
180,00	152,50	5	15,08	0,23
125,00	107,50	4	17,95	0,21
90,00	80,50	3	16,48	0,10
71,00	67,00	2	7,70	0,05
63,00	31,50	1	4,04	0,15
0,00	-	-	-	-
<b>GH3</b>				
$x$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{\text{sr},i}$ ( $\mu\text{m}$ )	interval, $i$	$m$ ostatka na situ (g)	$dQ_3(x)$
2360,00	2030,00	12	0,00	0,00
1700,00	1550,00	11	0,23	0,00
1400,00	1290,00	10	0,17	0,01
1180,00	1015,00	9	0,65	0,02

**PRILOG**

850,00	780,00	8	2,03	0,01
710,00	532,50	7	1,50	0,07
355,00	267,50	6	8,10	0,17
180,00	152,50	5	19,29	0,18
125,00	107,50	4	20,86	0,16
90,00	80,50	3	18,71	0,10
71,00	67,00	2	11,05	0,06
63,00	31,50	1	7,21	0,22
0,00	-	-	-	-

**GH4**

$x$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{sr,ni}$ ( $\mu\text{m}$ )	interval, $i$	$m$ ostatka na situ (g)	$dQ_3(x)$
2360,00	2030,00	12	0,00	0,00
1700,00	1550,00	11	0,28	0,00
1400,00	1290,00	10	0,21	0,00
1180,00	1015,00	9	0,24	0,01
850,00	780,00	8	1,21	0,01
710,00	532,50	7	0,79	0,05
355,00	267,50	6	5,58	0,15
180,00	152,50	5	15,41	0,18
125,00	107,50	4	18,66	0,17
90,00	80,50	3	17,78	0,10
71,00	67,00	2	11,00	0,07
63,00	31,50	1	6,91	0,26
0,00	-	-	-	-

**GH5**

$x$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{sr,ni}$ ( $\mu\text{m}$ )	interval, $i$	$m$ ostatka na situ (g)	$dQ_3(x)$
2360,00	2030,00	12	0,06	0,00
1700,00	1550,00	11	0,06	0,00
1400,00	1290,00	10	0,38	0,00
1180,00	1015,00	9	0,14	0,01
850,00	780,00	8	1,46	0,01
710,00	532,50	7	0,95	0,05
355,00	267,50	6	6,51	0,15
180,00	152,50	5	19,76	0,22
125,00	107,50	4	27,77	0,15
90,00	80,50	3	19,85	0,09
71,00	67,00	2	11,88	0,08
63,00	31,50	1	10,92	0,23
0,00	-	-	-	-

**GH6**

$x$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{sr,ni}$ ( $\mu\text{m}$ )	interval, $i$	$m$ ostatka na situ (g)	$dQ_3(x)$
2360,00	2030,00	12	0,00	0,00
1700,00	1550,00	11	0,02	0,00
1400,00	1290,00	10	0,06	0,00
1180,00	1015,00	9	0,02	0,00
850,00	780,00	8	0,03	0,00
710,00	532,50	7	0,22	0,03
355,00	267,50	6	3,63	0,17

**PRILOG**

180,00	152,50	5	22,35	0,23
125,00	107,50	4	30,07	0,21
90,00	80,50	3	27,63	0,11
71,00	67,00	2	14,39	0,11
63,00	31,50	1	14,10	0,13
0,00	-	-	-	-
<b>GH7</b>				
$x$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{\text{sr},i}$ ( $\mu\text{m}$ )	interval, $i$	$m$ ostatka na situ (g)	$dQ_3(x)$
2360,00	2030,00	12	0,14	0,00
1700,00	1550,00	11	0,33	0,00
1400,00	1290,00	10	0,42	0,00
1180,00	1015,00	9	0,40	0,01
850,00	780,00	8	0,95	0,01
710,00	532,50	7	1,13	0,05
355,00	267,50	6	5,46	0,17
180,00	152,50	5	20,07	0,21
125,00	107,50	4	23,98	0,20
90,00	80,50	3	22,91	0,11
71,00	67,00	2	12,29	0,11
63,00	31,50	1	12,22	0,13
0,00	-	-	-	-
<b>GH8</b>				
$x$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{\text{sr},i}$ ( $\mu\text{m}$ )	interval, $i$	$m$ ostatka na situ (g)	$dQ_3(x)$
2360,00	2030,00	12	0,00	0,00
1700,00	1550,00	11	0,01	0,00
1400,00	1290,00	10	0,05	0,00
1180,00	1015,00	9	0,03	0,00
850,00	780,00	8	0,16	0,01
710,00	532,50	7	0,46	0,04
355,00	267,50	6	2,68	0,15
180,00	152,50	5	11,28	0,24
125,00	107,50	4	17,57	0,15
90,00	80,50	3	11,33	0,08
71,00	67,00	2	5,87	0,12
63,00	31,50	1	8,94	0,21
0,00	-	-	-	-
<b>GH9</b>				
$x$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{\text{sr},i}$ ( $\mu\text{m}$ )	interval, $i$	$m$ ostatka na situ (g)	$dQ_3(x)$
2360,00	2030,00	12	0,00	0,00
1700,00	1550,00	11	0,00	0,00
1400,00	1290,00	10	0,06	0,00
1180,00	1015,00	9	0,06	0,00
850,00	780,00	8	0,14	0,00
710,00	532,50	7	0,21	0,02
355,00	267,50	6	3,03	0,14
180,00	152,50	5	20,29	0,26
125,00	107,50	4	37,28	0,24
90,00	80,50	3	34,67	0,12
71,00	67,00	2	16,67	0,09
63,00	31,50	1	12,76	0,13
0,00	-	-	-	-

**PRILOG**

<b>GH10</b>				
$x$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{\text{sr},i}$ ( $\mu\text{m}$ )	interval, $i$	$m$ ostatka na situ (g)	$dQ_3(x)$
2360,00	2030,00	12	0,01	0,00
1700,00	1550,00	11	0,01	0,00
1400,00	1290,00	10	0,05	0,00
1180,00	1015,00	9	0,07	0,00
850,00	780,00	8	0,12	0,00
710,00	532,50	7	0,26	0,04
355,00	267,50	6	4,79	0,19
180,00	152,50	5	25,13	0,26
125,00	107,50	4	35,69	0,20
90,00	80,50	3	27,24	0,17
71,00	67,00	2	22,91	0,11
63,00	31,50	1	14,24	0,03
0,00	-	-	-	-
<b>GH11</b>				
$x$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{\text{sr},i}$ ( $\mu\text{m}$ )	interval, $i$	$m$ ostatka na situ (g)	$dQ_3(x)$
2360,00	2030,00	12	0,01	0,00
1700,00	1550,00	11	0,11	0,00
1400,00	1290,00	10	0,15	0,00
1180,00	1015,00	9	0,30	0,01
850,00	780,00	8	1,10	0,01
710,00	532,50	7	1,59	0,09
355,00	267,50	6	12,25	0,19
180,00	152,50	5	25,03	0,15
125,00	107,50	4	19,45	0,16
90,00	80,50	3	21,51	0,09
71,00	67,00	2	11,57	0,06
63,00	31,50	1	8,29	0,23
0,00	-	-	-	-
<b>GH12</b>				
$x$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{\text{sr},i}$ ( $\mu\text{m}$ )	interval, $i$	$m$ ostatka na situ (g)	$dQ_3(x)$
2360,00	2030,00	12	0,89	0,01
1700,00	1550,00	11	0,91	0,01
1400,00	1290,00	10	0,71	0,00
1180,00	1015,00	9	0,48	0,02
850,00	780,00	8	2,53	0,02
710,00	532,50	7	2,99	0,11
355,00	267,50	6	14,34	0,23
180,00	152,50	5	28,93	0,20
125,00	107,50	4	25,37	0,15
90,00	80,50	3	19,31	0,06
71,00	67,00	2	7,42	0,07
63,00	31,50	1	9,35	0,12
0,00	-	-	-	-
<b>GH13</b>				
$x$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{\text{sr},i}$ ( $\mu\text{m}$ )	interval, $i$	$m$ ostatka na situ (g)	$dQ_3(x)$
2360,00	2030,00	12	0,00	0,00

**PRILOG**

1700,00	1550,00	11	0,01	0,00
1400,00	1290,00	10	0,05	0,00
1180,00	1015,00	9	0,02	0,00
850,00	780,00	8	0,28	0,00
710,00	532,50	7	0,25	0,04
355,00	267,50	6	5,37	0,18
180,00	152,50	5	23,55	0,18
125,00	107,50	4	23,16	0,28
90,00	80,50	3	36,99	0,15
71,00	67,00	2	19,66	0,11
63,00	31,50	1	14,49	0,06
0,00	-	-	-	-
<b>GH14</b>				
$x$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{\text{sr},i}$ ( $\mu\text{m}$ )	interval, $i$	$m$ ostatka na situ (g)	$dQ_3(x)$
2360,00	2030,00	12	0,81	0,00
1700,00	1550,00	11	0,19	0,00
1400,00	1290,00	10	0,15	0,00
1180,00	1015,00	9	0,12	0,00
850,00	780,00	8	0,46	0,01
710,00	532,50	7	0,72	0,09
355,00	267,50	6	9,28	0,19
180,00	152,50	5	19,52	0,19
125,00	107,50	4	20,02	0,18
90,00	80,50	3	18,21	0,08
71,00	67,00	2	8,64	0,05
63,00	31,50	1	5,47	0,19
0,00	-	-	-	-
<b>GH15</b>				
$x$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{\text{sr},i}$ ( $\mu\text{m}$ )	interval, $i$	$m$ ostatka na situ (g)	$dQ_3(x)$
2360,00	2030,00	12	0,00	0,00
1700,00	1550,00	11	0,01	0,00
1400,00	1290,00	10	0,07	0,00
1180,00	1015,00	9	0,10	0,00
850,00	780,00	8	0,43	0,00
710,00	532,50	7	0,57	0,03
355,00	267,50	6	3,53	0,14
180,00	152,50	5	18,58	0,18
125,00	107,50	4	24,53	0,22
90,00	80,50	3	29,80	0,10
71,00	67,00	2	13,78	0,08
63,00	31,50	1	11,45	0,25
0,00	-	-	-	-
<b>GH16</b>				
$x$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{\text{sr},i}$ ( $\mu\text{m}$ )	interval, $i$	$m$ ostatka na situ (g)	$dQ_3(x)$
2360,00	2030,00	12	2,97	0,01
1700,00	1550,00	11	1,05	0,01
1400,00	1290,00	10	0,69	0,00
1180,00	1015,00	9	0,02	0,03
850,00	780,00	8	3,63	0,03

**PRILOG**

710,00	532,50	7	3,30	0,08
355,00	267,50	6	8,31	0,14
180,00	152,50	5	14,39	0,16
125,00	107,50	4	16,76	0,12
90,00	80,50	3	13,16	0,10
71,00	67,00	2	10,23	0,07
63,00	31,50	1	7,35	0,23
0,00	-	-	-	-
<b>GH17</b>				
<b><math>x</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>x_{\text{sr},i}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>interval, <math>i</math></b>	<b><math>m</math> ostatka na situ (g)</b>	<b><math>dQ_3(x)</math></b>
2360,00	2030,00	12	0,23	0,00
1700,00	1550,00	11	0,15	0,00
1400,00	1290,00	10	0,41	0,00
1180,00	1015,00	9	0,17	0,01
850,00	780,00	8	0,61	0,01
710,00	532,50	7	0,70	0,03
355,00	267,50	6	3,68	0,17
180,00	152,50	5	19,84	0,20
125,00	107,50	4	23,46	0,17
90,00	80,50	3	20,18	0,07
71,00	67,00	2	8,85	0,13
63,00	31,50	1	15,55	0,21
0,00	-	-	-	-
<b>GH18</b>				
<b><math>x</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>x_{\text{sr},i}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>interval, <math>i</math></b>	<b><math>m</math> ostatka na situ (g)</b>	<b><math>dQ_3(x)</math></b>
2360,00	2030,00	12	0,00	0,00
1700,00	1550,00	11	0,00	0,00
1400,00	1290,00	10	0,10	0,00
1180,00	1015,00	9	0,22	0,01
850,00	780,00	8	0,73	0,01
710,00	532,50	7	0,74	0,05
355,00	267,50	6	4,27	0,17
180,00	152,50	5	14,03	0,18
125,00	107,50	4	15,38	0,17
90,00	80,50	3	14,80	0,08
71,00	67,00	2	6,59	0,14
63,00	31,50	1	11,69	0,19
0,00	-	-	-	-
<b>GH19</b>				
<b><math>x</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>x_{\text{sr},i}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>interval, <math>i</math></b>	<b><math>m</math> ostatka na situ (g)</b>	<b><math>dQ_3(x)</math></b>
2360,00	2030,00	12	0,00	0,01
1700,00	1550,00	11	0,90	0,00
1400,00	1290,00	10	0,16	0,00
1180,00	1015,00	9	0,14	0,00
850,00	780,00	8	0,61	0,01
710,00	532,50	7	0,76	0,05
355,00	267,50	6	6,54	0,19
180,00	152,50	5	23,33	0,14
125,00	107,50	4	17,57	0,17
90,00	80,50	3	20,28	0,09
71,00	67,00	2	10,65	0,11



**PRILOG**

63,00	31,50	1	13,72	0,23
0,00	-	-	-	-
<b>GH20</b>				
<b><math>x</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>x_{\text{sr},i}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>interval, <math>i</math></b>	<b><math>m</math> ostataka na situ (g)</b>	<b><math>dQ_3(x)</math></b>
2360,00	2030,00	12	0,00	0,00
1700,00	1550,00	11	0,10	0,00
1400,00	1290,00	10	0,09	0,00
1180,00	1015,00	9	0,15	0,01
850,00	780,00	8	1,22	0,01
710,00	532,50	7	1,55	0,10
355,00	267,50	6	12,60	0,18
180,00	152,50	5	23,00	0,17
125,00	107,50	4	21,74	0,14
90,00	80,50	3	18,00	0,07
71,00	67,00	2	8,67	0,07
63,00	31,50	1	8,56	0,26
0,00	-	-	-	-
<b>GH21</b>				
<b><math>x</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>x_{\text{sr},i}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>interval, <math>i</math></b>	<b><math>m</math> ostataka na situ (g)</b>	<b><math>dQ_3(x)</math></b>
2360,00	2030,00	12	3,10	0,01
1700,00	1550,00	11	1,33	0,01
1400,00	1290,00	10	0,78	0,00
1180,00	1015,00	9	0,37	0,01
850,00	780,00	8	0,78	0,00
710,00	532,50	7	0,23	0,02
355,00	267,50	6	3,44	0,13
180,00	152,50	5	18,59	0,19
125,00	107,50	4	26,83	0,16
90,00	80,50	3	22,83	0,09
71,00	67,00	2	11,84	0,10
63,00	31,50	1	13,24	0,25
0,00	-	-	-	-
<b>GH22</b>				
<b><math>x</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>x_{\text{sr},i}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>interval, <math>i</math></b>	<b><math>m</math> ostataka na situ (g)</b>	<b><math>dQ_3(x)</math></b>
2360,00	2030,00	12	0,00	0,00
1700,00	1550,00	11	0,13	0,01
1400,00	1290,00	10	0,40	0,00
1180,00	1015,00	9	0,26	0,01
850,00	780,00	8	0,69	0,01
710,00	532,50	7	0,63	0,05
355,00	267,50	6	2,70	0,20
180,00	152,50	5	11,69	0,18
125,00	107,50	4	10,59	0,17
90,00	80,50	3	9,47	0,10
71,00	67,00	2	5,50	0,08
63,00	31,50	1	4,33	0,19
0,00	-	-	-	-
<b>GH23</b>				
<b><math>x</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>x_{\text{sr},i}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>interval, <math>i</math></b>	<b><math>m</math> ostataka</b>	<b><math>dQ_3(x)</math></b>

**PRILOG**

			<b>na situ (g)</b>	
2360,00	2030,00	12	0,85	0,01
1700,00	1550,00	11	0,79	0,00
1400,00	1290,00	10	0,33	0,00
1180,00	1015,00	9	0,32	0,00
850,00	780,00	8	0,50	0,00
710,00	532,50	7	0,25	0,03
355,00	267,50	6	4,78	0,15
180,00	152,50	5	23,20	0,20
125,00	107,50	4	30,66	0,19
90,00	80,50	3	29,71	0,06
71,00	67,00	2	9,33	0,07
63,00	31,50	1	10,37	0,28
0,00	-	-	-	-
<b>GH24</b>				
<b><math>x</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>x_{sr,ni}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>interval, <math>i</math></b>	<b><math>m</math> ostataka na situ (g)</b>	<b><math>dQ_3(x)</math></b>
2360,00	2030,00	12	1,45	0,01
1700,00	1550,00	11	1,19	0,01
1400,00	1290,00	10	0,62	0,01
1180,00	1015,00	9	0,67	0,01
850,00	780,00	8	1,04	0,00
710,00	532,50	7	0,45	0,03
355,00	267,50	6	3,67	0,14
180,00	152,50	5	16,27	0,19
125,00	107,50	4	23,23	0,15
90,00	80,50	3	18,15	0,09
71,00	67,00	2	10,71	0,08
63,00	31,50	1	9,78	0,27
0,00	-	-	-	-
<b>GH25</b>				
<b><math>x</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>x_{sr,ni}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>interval, <math>i</math></b>	<b><math>m</math> ostataka na situ (g)</b>	<b><math>dQ_3(x)</math></b>
2360,00	2030,00	12	0,00	0,00
1700,00	1550,00	11	0,21	0,00
1400,00	1290,00	10	0,30	0,00
1180,00	1015,00	9	0,22	0,00
850,00	780,00	8	0,46	0,01
710,00	532,50	7	0,75	0,03
355,00	267,50	6	3,28	0,15
180,00	152,50	5	16,47	0,23
125,00	107,50	4	25,40	0,19
90,00	80,50	3	20,48	0,07
71,00	67,00	2	7,88	0,05
63,00	31,50	1	6,03	0,26
0,00	-	-	-	-
<b>GH26</b>				
<b><math>x</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b><math>x_{sr,ni}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>interval, <math>i</math></b>	<b><math>m</math> ostataka na situ (g)</b>	<b><math>dQ_3(x)</math></b>
2360,00	2030,00	12	0,11	0,01
1700,00	1550,00	11	0,49	0,01
1400,00	1290,00	10	0,57	0,01

**PRILOG**

1180,00	1015,00	9	0,62	0,03
850,00	780,00	8	1,50	0,03
710,00	532,50	7	1,83	0,09
355,00	267,50	6	5,13	0,15
180,00	152,50	5	9,07	0,19
125,00	107,50	4	11,17	0,17
90,00	80,50	3	10,09	0,06
71,00	67,00	2	3,63	0,10
63,00	31,50	1	5,67	0,16
0,00	-	-	-	-
<b>GH27</b>				
$x$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{\text{sr},i}$ ( $\mu\text{m}$ )	interval, $i$	$m$ ostatka na situ (g)	$dQ_3(x)$
2360,00	2030,00	12	0,00	0,01
1700,00	1550,00	11	0,26	0,01
1400,00	1290,00	10	0,23	0,01
1180,00	1015,00	9	0,30	0,02
850,00	780,00	8	0,69	0,04
710,00	532,50	7	1,57	0,15
355,00	267,50	6	6,12	0,19
180,00	152,50	5	7,84	0,14
125,00	107,50	4	5,79	0,13
90,00	80,50	3	5,48	0,06
71,00	67,00	2	2,64	0,04
63,00	31,50	1	1,78	0,21
0,00	-	-	-	-
<b>GH28</b>				
$x$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{\text{sr},i}$ ( $\mu\text{m}$ )	interval, $i$	$m$ ostatka na situ (g)	$dQ_3(x)$
2360,00	2030,00	12	0,00	0,00
1700,00	1550,00	11	0,11	0,00
1400,00	1290,00	10	0,24	0,00
1180,00	1015,00	9	0,18	0,00
850,00	780,00	8	0,52	0,01
710,00	532,50	7	1,06	0,06
355,00	267,50	6	6,35	0,14
180,00	152,50	5	15,20	0,20
125,00	107,50	4	21,65	0,14
90,00	80,50	3	14,96	0,10
71,00	67,00	2	10,74	0,07
63,00	31,50	1	7,49	0,28
0,00	-	-	-	-
<b>RGH</b>				
$x$ ( $\mu\text{m}$ )	$x_{\text{sr},i}$ ( $\mu\text{m}$ )	interval, $i$	$m$ ostatka na situ (g)	$dQ_3(x)$
2360,00	2030,00	12	0,00	0,00
1700,00	1550,00	11	0,02	0,00
1400,00	1290,00	10	0,02	0,00
1180,00	1015,00	9	0,04	0,00
850,00	780,00	8	0,12	0,00
710,00	532,50	7	0,17	0,05
355,00	267,50	6	6,85	0,25
180,00	152,50	5	36,88	0,21
125,00	107,50	4	31,27	0,17

## PRILOG

90,00	80,50	3	25,63	0,08
71,00	67,00	2	11,95	0,05
63,00	31,50	1	7,05	0,19
0,00	-	-	-	-

**Tablica.** Tablični prikaz krivulje sušenja za regranulirani partikulski sustav Holcim Agrocal® terra plus.

<i>t/s</i>	<i>m<sub>vm</sub>/g</i>	<i>X, g/g</i>
0	17,988	0,013237
30	17,963	0,011829
60	17,898	0,008168
90	17,824	0,003999
120	17,775	0,001239
150	17,761	0,000451
180	17,757	0,000225
210	17,755	0,000113
240	17,754	5,63E-05
270	17,754	5,63E-05
300	17,754	5,63E-05
330	17,753	0

## **Curriculum Vitae**

Ime i prezime	Iva Petrić
Rođen	12. studenoga 1991. u Slavonskom Brodu, Republika Hrvatska
Narodnost	Hrvatica
Obrazovanje	2006.-2010. XVI. Gimnazija, Grad Zagreb 2006.-2010. Sveučilišni preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
Jezici	Engleski, Francuski
Osobne vještine	Marljivost, ambicioznost, odgovornost, samostalnost i predanost u samostalnom radu, suradnja i doprinos prilikom rada u timu, prilagodba načinu rada s obzirom na uvjete rada i socijalnu okolinu, komunikativnost i socijalne vještine, aktivno slušanje