Sušenje u fluidiziranom sloju - Utjecaj procesnih parametara na kinetiku sušenja i morfologiju kristala

Jozinović, Katarina

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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:149:566100

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-20**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Katarina Jozinović

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKUKLTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Katarina Jozinović

SUŠENJE U FLUIDIZIRANOM SLOJU – UTJECAJ PROCESNIH PARAMETARA NA KINETIKU SUŠENJA I MORFOLOGIJU KRISTALA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Aleksandra Sander

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Aleksandra Sander
prof. dr. sc. Jasna Prlić Kardum
doc. dr. sc. Igor Dejanović

Zagreb, rujan 2019.

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

Eksperimentalni dio je proveden u laboratorijima PLIVA-e Hrvatska d.o.o., odjel Istraživanje i razvoj, TAPI Pilot.

Zahvala

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Aleksandri Sander na prenesenom znanju, savjetima i pomoći tijekom izrade ovoga rada.

Hvala puno i mentorici dr. sc. Gordani Vrbanec na ustupanju uređaja potrebnih za provedbu eksperimentalnog dijela, na pruženoj stručnoj podršci i savjetima te svim djelatnicima PLIVA-e Hrvatska d.o.o., odjel Istraživanje i razvoj, TAPI Pilot.

Zahvaljujem se i svima onima koji su vjerovali u mene. Bez vaše podrške bi to bilo puno teže.

SAŽETAK

U ovom je radu istražena kinetika sušenja natrijeve soli cirkonija u različitim laboratorijskim sušionicima. Odabrana su dva vakuum sušionika, jedan s pliticama i jedan rotacijski te sušionik s fluidiziranim slojem. Osim vrste sušionika, istražen je i utjecaj početnog sadržaja vlage materijala kao i temperature na kinetiku sušenja i morfološka svojstva osušenih kristala. Kinetika sušenja praćena je gravimetrijski u vakuum sušionicima te psihrometrijski u sušioniku s fluidiziranim slojem. U sušioniku s fluidiziranim slojem također je istraženo može li se bliskom infracrvenom spektroskopijom (NIR, engl. *Near InfraRed*) pratiti kinetika sušenja.

Mjerni podaci aproksimirani su Lewisovim i Pageovim matematičkim modelom te je za svaku vrstu sušionika odabran model koji uz najviši stupanj korelacije opisuje kinetiku sušenja. Parametri oba modela dovedeni su u vezu s uvjetima provedbe procesa sušenja.

Rezultati su pokazali da vrsta sušionika i temperatura utječu na kinetiku sušenja i morfologiju kristala. Veće brzine sušenja ostvarene su pri višim temperaturama. Pri nižim temperaturama sušenje je brže u sušioniku s fluidiziranim slojem, a pri višim temperaturama u vakuum sušionicima. U rotacijskom vakuum sušioniku i u sušioniku s fluidiziranim slojem dolazi do loma kristala. Bliska infracrvena spektroskopija pokazala se kao dobra metoda praćenja kinetike sušenja u fluidiziranom sloju.

Ključne riječi: kinetika sušenja, matematički modeli, bliska infracrvena spektroskopija, sušenje u fluidiziranom sloju, vakuum sušenje

SUMMARY

This paper explores drying kinetics of zirconium sodium salt in different laboratory dryers. Drying was performed in two vacuum dryers, a tray dryer, a rotary dryer and a fluid bed dryer. Additionally, the effect of starting humidity levels and temperature on drying kinetics and morphological properties of dried crystals was explored. Drying kinetics was monitored gravimetrically in vacuum dryers and psychrometrically in fluid bed dryer. The possibility of monitoring drying kinetics with Near InfraRed spectroscopy in fluid bed dryer was also explored.

Measurements were approximated with Lewis and Page mathematical models and the model with the highest correlation coefficient that was selected for each dryer. The parameters of both models were correlated with drying conditions.

The results show that the type of dryer and the temperature affect drying kinetics and morphology of the crystals. At lower temperatures, drying was faster in fluid bed dryer whereas when the temperatures were higher, drying was faster in vacuum dryers. In rotational vacuum dryer and fluid bed dryer the crystals broke. Near InfraRed spectroscopy proved to be a good method for monitoring drying kinetics in a fluidized bed.

Key words: drying kinetics, mathematical models, Near InfraRed spectroscopy, fluid bed drying, vacuum drying

Sadržaj

1. UVOD ... 1
2. TEORIJSKI DIO ... 3
2.1 Sušenje ... 3
2.1.1 Način dovođenja topline materijalu ... 3
2.1.2 Važni pojmovi i definicije vezane za sušenje ... 4
2.2 Kinetika sušenja ... 7
2.3 Matematički modeli ... 10
2.4 Fluidizacija ... 11
2.4.1 Režimi fluidizacije ... 13
2.4.2 Geldartova klasifikacija čestica ... 14
2.5 Sušenje u fluidiziranom sloju ... 16
3. EKSPERIMENTALNI DIO ... 17
3.1 Svrha ... 17
3.2 Određivanje sadržaja vlage ... 17
3.3 Postupak sušenja ... 19
3.4 Bliska infracrvena spektroskopija ... 22
3.5 Određivanje granulometrijskih svojstava kristala ... 23
4. REZULTATI ... 26
4.1 Sušenje u vakuum sušioniku s pliticama ... 26
4.2 Sušenje u rotacijskom vakuum sušioniku ... 29
4.3 Sušenje u fluidiziranom sloju ... 32
4.4 Usporedba provedenih metoda sušenja ... 36
4.5 Spektri bliskog infracrvenog zračenja ... 38
4.6 Granulometrijska svojstva kristala ... 39
5. RASPRAVA ... 44
5.1 Vakuum sušionik s pliticama ... 44
5.2 Rotacijski vakuum sušionik ... 45
5.3 Sušionik s fluidiziranim slojem ... 46
5.4 Usporedba metoda sušenja ... 47
5.5 Spektri bliskog infracrvenog zračenja ... 48
5.6 Granulometrijska svojstva kristala ... 52
6. ZAKLJUČAK ... 53
7. POPIS SIMBOLA ... 54
8. LITERATURA ... 56

1. UVOD

Sušenje je vrlo zastupljen proces u farmaceutskoj industriji. Uobičajeno se proizvodnja lijeka, koji će se distribuirati u čvrstoj formi, odvija u tri slijedna stupnja: sinteza međuprodukata, sinteza lijeka i proizvodnja dozirnih formi. Nakon svakog od tih stupnjeva proizvod se suši, a odabir odgovarajućeg sušionika ovisi o svojstvima materijala kao što su njihova forma, toplinska osjetljivost i kinetika sušenja. S obzirom da su farmaceutski proizvodi visokokvalitetni, ušteda energije vrlo često nije od najvećeg značaja pri odabiru metode sušenja.

Zbog visokih zahtjeva na kvaliteti te cijene proizvoda, sušionici koji se koriste u farmaceutskoj industriji često su sofisticiraniji od sušionika koji se koriste u ostalim industrijskim granama. Inicijalni odabir vrste sušionika zasniva se na vrsti materijala. Tako se za sušenje čvrstih formi najčešće koriste konvekcijski ili kontaktni sušionici, za sušenje pasta sušionici s pliticama ili pokretnim trakama, a za sušenje suspenzija sušionici s raspršivanjem ili sušionici s fluidiziranim slojem. Ukoliko je potrebno ukloniti male količine vlage iz toplinski osjetljivih proizvoda sušenje se provodi liofilizacijom.

Velika većina farmaceutskih proizvoda dobiva se korištenjem smjese organskih otapala, iako se rijetko koriste i pojedinačna otapala kao što su etanol, metanol ili aceton. Kako se radi o otapalima koja osim što su skupa, štetno djeluju na okoliš te se ne smiju ispustiti u atmosferu već se moraju ukloniti iz sušnog medija. Na taj se način otapala regeneriraju, a pročišćeni sušni medij, najčešće dušik, vraća se u proces.

U farmaceutskoj se industriji često koriste relativno mali šaržni sušionici s fluidiziranim slojem. Zahvaljujući dobrom kontaktu između sušnog medija i čvrstih čestica u fluidiziranom sloju postižu se velike brzine sušenja, a intenzivno miješanje osigurava ujednačenu kvalitetu proizvoda. Kontinuirani sušionici s fluidiziranim slojem u kojima je ostvareno idealno miješanje mogu se koristiti za sušenje materijala s visokim početnim sadržajem vlage.

Osim za sušenje mogu se koristiti i za hlađenje i granuliranje, a uz određene modifikacije i za sušenje polidisperznih i relativno ljepljivih materijala. Kada je potrebno osušiti materijal osjetljiv na povišenu temperaturu ili koji je sklon oksidaciji u vlažnom stanju, sušenje se može provoditi u vakuum sušionicima. Različite izvedbe vakuum sušionika također nalaze svoju primjenu u farmaceutskoj industriji.

U ovom je radu istražen utjecaj vrste sušionika i temperature na kinetiku sušenja praškastog materijala, tj. aktivne farmaceutske supstance (API, engl. *Active Pharmaceutical Ingredient*) u vakuum sušionicima i sušioniku s fluidiziranim slojem. Također je istražena mogućnost korištenja bliske infracrvene spektroskopije za praćenje promjene sadržaja vlage tijekom sušenja te je ispitan utjecaj metode sušenja na granulometrijska svojstva kristala.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 Sušenje

Sušenje je toplinski separacijski proces uklanjanja vlage iz vlažnog materijala s ciljem dobivanja suhog čvrstog proizvoda. Tijekom sušenja istovremeno se odvijaju procesi prijenosa topline i tvari te ukoliko sušni medij struji i prijenos količine gibanja. Upravo postojanje koncentracijskog, odnosno temperaturnog gradijenta predstavlja pokretačku silu procesa. Kod konvekcijskog sušenja, suhi zrak zagrijan na određenu temperaturu dovodi se u kontakt s vlažnim materijalom. Zrak predaje toplinu materijalu, materijal se zagrijava, a prisutna vlaga hlapi i prelazi u zrak. Kao rezultat tih procesa na izlazu iz sušionika imamo suhi materijal i vlažni zrak. Sušenje je složeni proces prisutan u raznim industrijskim granama (prehrambena, farmaceutska, kemijska, papirna, tekstilna i dr.). Sušenje se najčešće provodi zbog smanjenja troškova transporta, lakšeg skladištenja, radi očuvanja kvalitete proizvoda kod dužeg skladištenja (npr. konzerviranje hrane radi očuvanja prirodnih svojstava). Tri osnovne skupine materijala koji je potrebno sušiti prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Vrste materijala koji se suši [1]

KRUTINE	PASTE	KAPLJEVINE
prašci krutine različitih veličina i oblika plohe	različitih viskoznosti koje mogu ili ne mogu cirkulirati kroz sušionik	otopine koloidne otopine suspenzije muljevi

2.1.1 Način dovođenja topline materijalu

Materijal koji je potrebno osušiti može sadržavati velike količine vlage. S obzirom da je sušenje toplinski separacijski proces koji zahtjeva dovođenje topline, sva vlaga koju je moguće ukloniti mehaničkim metodama (filtracija, centrifugiranje, taloženje) uklanja se prije izlaganja materijala toplinskom sušenju. Naime, sušenje je energetski zahtjevan proces pa se na taj način štedi energija.

Toplina potrebna za uklanjanje vlage iz materijala može se dovesti na različite načine, a najčešći su: konvekcijom, kondukcijom i zračenjem (mikrovalno i infracrveno).

Konvekcijski se toplina dovodi strujanjem toplog sušnog medija iznad površine vlažnog materijala. Toplina potrebna za isparavanje konvekcijski se prenosi na površinu materijala, a isparena vlaga se odvodi sušnim medijem. Kod konvekcijskih sušionika, sušni medij dovodi toplinu i odvodi isparenu vlagu.

U kondukcijskim sušionicima, toplina se dovodi preko grijane površine koja može biti pokretna ili mirujuća. Isparena se vlaga iz sušionika odvodi zračnom strujom ili vakuumom. Za sušenje materijala koji su osjetljivi na povišenu temperaturu, preporuča se vakuum sušenje.

Kod sušenja zračenjem, dio energije koju emitira izvor zračenja apsorbira se na površini materijala i tako dolazi do zagrijavanja vlažnog materijala i kao posljedica toga imamo isparavanje vlage iz materijala. Vlaga koja isparava odvodi se inertnim plinom. Mikrovalnim sušenjem toplina se generira unutar materijala zbog interakcije vode i elektromagnetskih valova te se materijal zagrijava jednoliko i po cijelom volumenu. [1]

2.1.2 Važni pojmovi i definicije vezane za sušenje

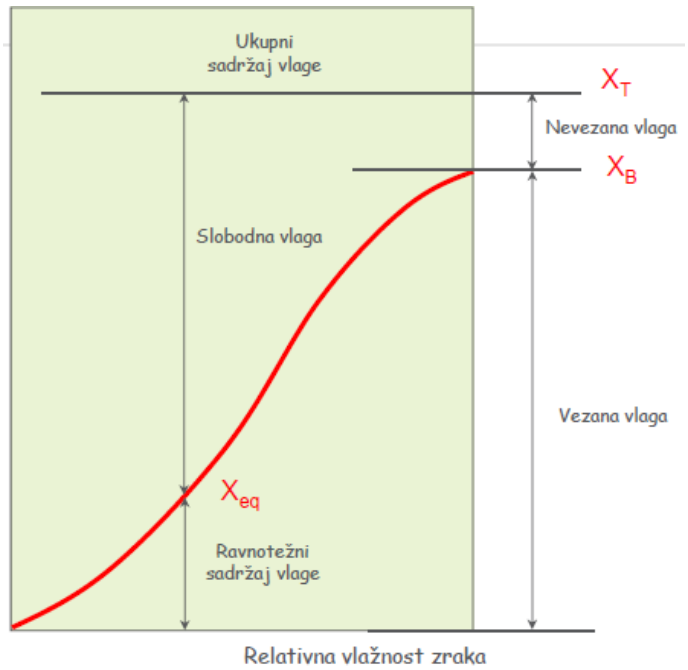
Na proces sušenja utječu procesni uvjeti te svojstva materijala i sušnog medija kao i geometrijske karakteristike sušionika. Važne karakteristike materijala su: oblik čestica, debljina materijala, unutrašnja struktura poroznog materijala, raspodjela veličina čestica, stabilnost materijala i početni sadržaj vlage materijala. Što se tiče sušnog medija, na kinetiku sušenja utječu tlak i temperatura, brzina strujanja i vlažnost. Osim geometrijskih karakteristika sušionika, na kinetiku sušenja utječe i princip rada sušionika, način dovođenja topline te stanje materijala. Materijal kod sušenja može biti u fluidiziranom sloju, na pokretnoj traci ili u mirujućem sloju. [1], [2]

Vlaga koju sadrži materijal (slika 1.) može biti prisutna kao:

- Slobodna vlaga – kapljevina i para koje ispunjavaju pore u uzorku ili slobodni volumen međuprostora između čestica.

- Vezana vlaga – vlaga sadržana u materijalu pri čemu je tlak para manji u odnosu na tlak pare slobodne vlage pri istim temperaturama. Takva se vlaga može zadržati u malim kapilarama, na površinama ili kao otopina u staničnim stjenkama.

U ovisnosti gdje se vlaga nalazi razlikujemo: mehanički vezanu vlagu (polumjer pora manji od 0,1 mm) i kemijski vezanu vlagu (kada je vlaga dio strukture krutine).



Slika 1. Vlaga koju sadrži materijal [1]

Sadržaj vlage materijala predstavlja količinu vlage prisutna u jediničnoj masi suhog materijala, X, kg(vode)/kg(suhog materijala).

Kritični sadržaj vlage je sadržaj vlage materijala kod kojeg brzina sušenja počinje opadati u stalnim vanjskim uvjetima, X_{kr}.

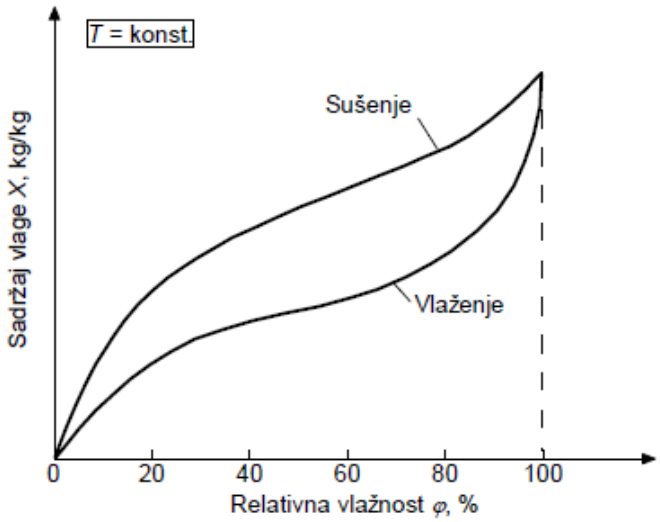
Ravnotežni sadržaj vlage predstavlja sadržaj vlažne krutine u ravnoteži sa smjesom zraka i vlage kod danog p i T, X_{eq}.

Tijek i vrijeme trajanja procesa sušenja ovise o uvjetima sušenja, profilima temperature i vlage koji se razvijaju tijekom sušenja, te najviše o mehanizmu kretanja vlage kroz materijal.

Način prijenosa vlage kroz materijal kontroliran je svojstvima, oblikom i dimenzijama uzorka, te vrsti veze vlage i materijala. Mehanizmi prijenosa vlage kroz unutrašnju strukturu poroznog materijala tijekom sušenja mogu biti različiti zbog različitih veza vlage i materijala.

Za precizan opis procesa sušenja potrebno je poznavati mnogo parametara, zbog čega je sušenje složen proces. Sušenje je u osnovi proces prijenosa tvari izazvan dovođenjem topline, što zahtjeva poznavanje ravnotežne podatke istraživanog sustava. Sušenjem se u većini slučajeva neće ukloniti sva vlaga iz materijala. U definiranim uvjetima tlaka i temperature proces prijenosa tvari odvija se samo do postizanja ravnoteže.

Ravnoteža se prikazuje sorpcijskim izotermama koje definiraju ovisnost ravnotežnog sadržaja vlage materijala o relativnoj vlažnosti sušnog medija. Kao što možemo vidjeti na slici 2. sorpcijske izoterme se razlikuju prilikom sušenja i prilikom vlaženja materijala. Krivulja pokazuje zatvorenu petlju koja se naziva histereza, pri čemu je kod sušenja ravnotežna vlažnost veća nego kod vlaženja. [1], [2], [3]



Slika 2. Sorpcijske izoterme [3]

Tijekom procesa sušenja, kako je već rečeno, istovremeno se odvijaju procesi prijenosa topline (za isparavanje površinske vlage i zagrijavanje materijala) i procesi prijenosa tvari (do površine materijala i isparavanje u okolinu). Proračun stvarnih količina potrebnog zraka za uklanjanje vlage oslobođene isparavanjem temelji se na psihrometrijskim dijagramima, stoga je za razumijevanje procesa sušenja bitno definirati značajne veličine.

Temperatura suhog termometra, T_{ST} je stvarna temperatura smjese zraka i vode, dok je **temperatura mokrog termometra**, T_{MT} temperatura koju bi imao zrak u danim uvjetima T i p kada bi bio zasićen vodenom parom. **Temperatura adijabatskog zasićenja**, T_{AZ} je ravnotežna temperatura koju je zrak postigao u kontaktu s kapljevinom koja isparava/ishlapljuje u adijabatskim uvjetima. Za sustav voda – zrak linije adijabatskog zasićenja i temperature mokrog termometra se poklapaju. **Temperatura rosišta**, T_R je temperatura kod koje nezasićena smjesa zraka i vode postaje zasićena hlađenjem uz Y=const.

Apsolutna vlažnost zraka definira se kao količina vodene pare prisutna u jediničnoj masi suhog zraka, Y, kgkg^{-1}.

$$Y = \frac{m_v}{m_{sz}} \tag{1}$$

Relativna vlažnost zraka definirana je kao omjer parcijalnog tlaka vodene pare u smjesi sa zrakom i ravnotežnog tlaka para pri istoj temperaturi, φ.

$$\varphi = \frac{p_V}{p_V^*} \tag{2}$$

Postotna vlažnost zraka je omjer stvarne apsolutne vlažnosti zraka i apsolutne vlažnosti u stanju zasićenja (ravnotežni), Y %.

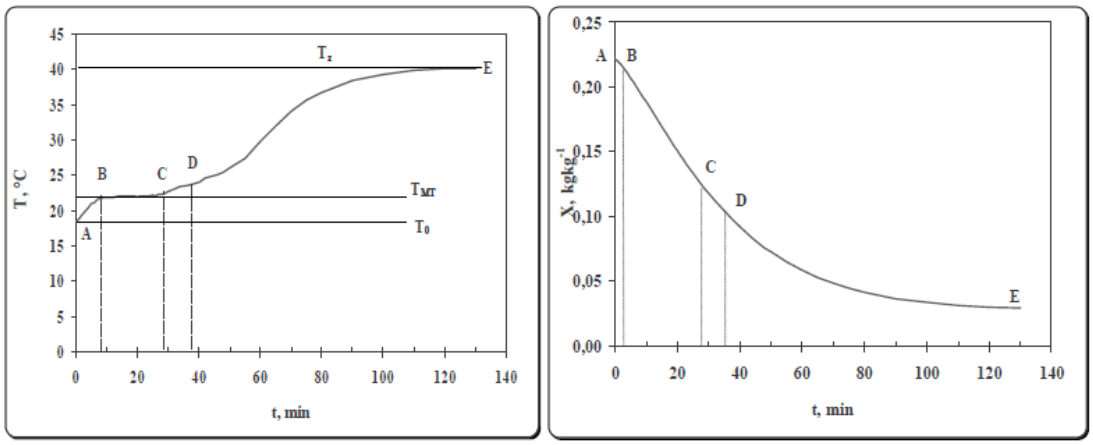
$$Y\ \% = \frac{Y}{Y^*} \tag{3}$$

2.2 Kinetika sušenja

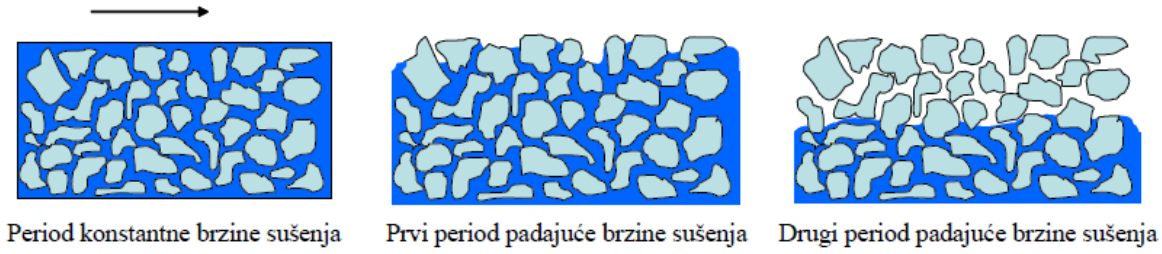
Tijek sušenja definiran je vrstom i svojstvima materijala, vrsti prisutne vlage (slobodna, vezana), odabranim načinom i uvjetima sušenja. Tijekom toplinskog sušenja, kada se toplina dovodi vlažnom materijalu, odvijaju se dva procesa: prijenos energije (topline) iz okoline na vlažan materijal kako bi isparila/ishlapila površinska vlaga i prijenos unutarnje vlage do površine materijala i njeno isparavanje. Brzina kojom će se materijal sušiti ovisi o brzinama kojima se ova dva procesa odvijaju, odnosno o onome koji kontrolira proces sušenja (sporiji proces) iako se oba procesa odvijaju istovremeno. Kinetika sušenja može se pratiti gravimetrijskom ili psihrometrijskom metodom.

Gravimetrijskom metodom prati se promjena mase vlažnog materijala tijekom sušenja, dok se psihrometrijskom metodom prati stanje zraka mjerenog dvjema veličinama (npr. temperatura i relativna vlažnost zraka).

Kinetika sušenja opisuje promjenu sadržaja vlage i temperature materijala tijekom sušenja (slika 3.). Na kinetičkim krivuljama sušenja može se uočiti nekoliko perioda sušenja (A-B, B-C, C-D i D-E). Početak zagrijavanja vlažnog materijala karakterizira prvi period (A-B), tj. period stabilizacije. U tom periodu ishlapljuje vrlo mala količina vlage prisutna na površini materijala, a temperatura površine materijala (tanak sloj vlage koji prekriva cijelu izloženu površinu) dostiže temperaturu mokrog termometra zraka. Zatim slijedi period konstantne brzine sušenja (B-C) kojeg karakterizira linearno smanjenje sadržaja vlage materijala. Period traje dokle god je brzina kojom se vlaga dovodi iz unutrašnjosti do površine materijala dovoljno velika da je cijela površina materijala prekrivena tankim slojem vlage (slika 4.). Sva dovedena toplina troši se na isparavanje vlage sa površine materijala, pa se temperatura površine materijala održava na stalnoj vrijednosti temperature mokrog termometra. Točka C odgovara kritičnom sadržaju vlage nakon kojeg slijedi period padajuće brzine sušenja (C-D-E). Kritični sadržaj vlage ovisi o brzini sušenja, debljini materijala i promjeru pora materijala. Što je veća brzina sušenja i promjer pora materijala, a manja debljina materijala to će i kritični sadržaj vlage imati veću vrijednost. Temperatura materijala u ovom periodu raste do radne temperature, a brzina sušenja počinje opadati jer je brzina kojom se vlaga dovodi do iz unutrašnjosti materijala do površine materijala zbog temperaturnog gradijenta, manja od brzine isparavanja. Sušenje traje do postizanja ravnotežnog sadržaja vlage materijala, X_{eq}, u danim uvjetima sušenja.



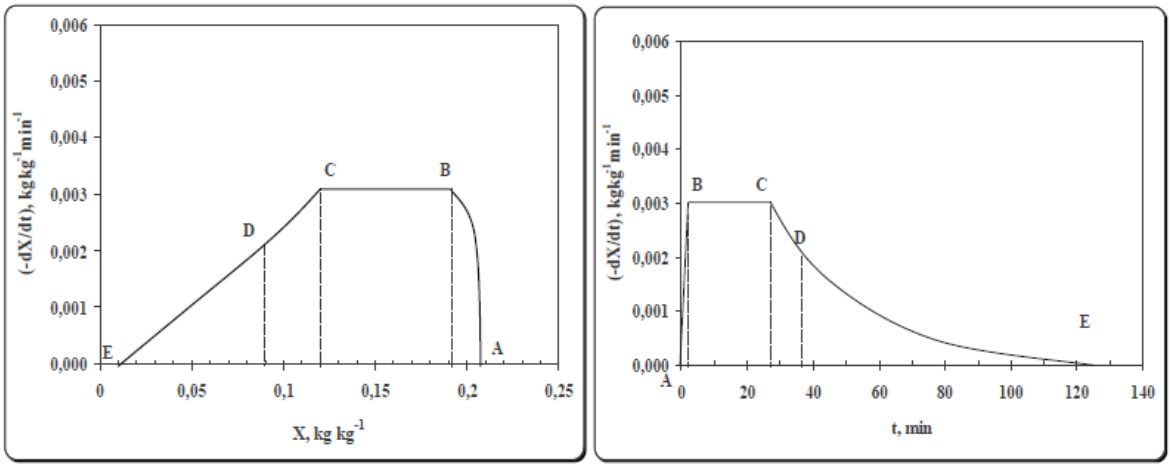
Slika 3. Grafički prikaz ovisnosti temperature i sadržaja vlage materijala o vremenu [1]



Slika 4. Stanje materijala tijekom pojedinih perioda sušenja [1]

Kod nehigroskopnih materijala period padajuće brzine sušenja završava sa potpuno suhim materijalom (sva je prisutna vlaga slobodna). Higroskopni se materijali mogu potpuno osušiti jedino ako zrak ne sadrži vlagu, što u praksi nikad nije slučaj, tako da se kod njih pojavljuje i drugi period padajuće brzine sušenja, koji traje do postizanja ravnoteže.[1], [3], [4], [5], [6]

Kinetika sušenja prikazuje se i krivuljama ovisnosti brzine sušenja o vremenu i sadržaju vlage materijala (slika 5.) na kojima su karakteristični periodi sušenja uočljiviji. Ukoliko je početni sadržaj vlage materijala, X_0 manji od kritičnog sadržaja vlage, X_{kr} tada ne postoji period konstantne brzine sušenja već krivulje brzine sušenja pokazuju maksimum. U tom slučaju postoji period stabilizacije i jedan ili više perioda padajuće brzine sušenja.



Slika 5. Grafički prikaz ovisnosti brzine sušenja o sadržaju vlage i vremenu [1]

Tijekom perioda konstantne brzine sušenja svojstva materijala ne utječu na kinetiku sušenja i proces je pod kontrolom vanjskih uvjeta odnosno brzinu kontrolira otpor na strani zraka.

Kada se na površini materijala pojave prva suha mjesta i započne period padajuće brzine sušenja, brzinu sušenja uglavnom kontrolira otpor na strani materijala pa se kaže da je brzina sušenja pod kontrolom unutrašnjih uvjeta. Pri tome se vlaga kroz unutrašnjost materijala kreće difuzijskim ili kapilarnim tokom. Kojim će se mehanizmom vlaga kretati ovisi o unutrašnjoj strukturi materijala, odnosno veličini pora. Kako su pore različitih promjera, često se vlaga kreće prvo kapilarnim tokom kroz pore promjera većeg od 10^{-7} m, a zatim difuzijom kroz pore manjeg promjera.

2.3 Matematički modeli

Zbog velikog broja parametara koje je potrebno poznavati, modeliranje procesa sušenja vrlo je složen zadatak. Posebno je važno obratiti pažnju na količinu energije koja se troši tijekom procesa, jer je cilj na što ekonomičniji način dobiti što kvalitetniji proizvod. Zbog toga je bitno pravilno izabrati parametre procesa, jer oni mogu pojednostaviti modeliranje procesa i smanjiti proizvodne zahtjeve, a samim time i potrošnju energije potrebnu za proces. Od velike je važnosti i poznavanje geometrijskih karakteristika materijala (veličina čestica, raspodjela veličine čestica, kao i raspodjela veličina pora, oblik čestica), ali posebno je važno poznavanje prijenosnih svojstava materijala. Za proces prijenosa tvari bitni parametri su: koeficijent prijenosa tvari, efektivni difuzijski koeficijent i konstanta sušenja, a važno je i poznavanje promjene njihovih svojstava tijekom sušenja. Također je bitno odabrati određeni tip sušionika, poznavati njegovu geometriju i način zagrijavanja.

Tablica 2. Matematički modeli koji se najčešće koriste za opis kinetike sušenja

$\frac{X(t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \Psi = \frac{8}{\pi^2} * e^{\frac{-\pi^2}{4x} D_{eff} * t}$	II Fickov zakon
$\Psi = A_0 * e^{-k_0 * t}$	Henderson i Pabis
$\Psi = A_0 * e^{-k_0 * t} + A_1 * e^{-k_1 * t}$	Sharaf – Eldeen, Blaisdell, Hamdy
$\Psi = e^{-K * t}$	Lewis
$\Psi = e^{-k * t^n}$	Page
$\Psi = e^{-(k * t)^n}$	Overhults, White, Hamilton, Ross
$t = a * \ln(\Psi) + b * (\ln(\Psi))^2$	Thompson, Peart, Foster
$\Psi = 1 + a * t + b * t^2$	Wang, Sing

U tablici 2. nalazi se prikaz modela koji se najčešće koriste za opis kinetike sušenja. Najčešće korištene jednadžbe su Lewisova i Pageova. Lewisova jednadžba pretpostavlja da je brzina sušenja proporcionalna razlici stvarnog srednjeg sadržaja vlage materijala i ravnotežne vrijednosti sadržaja vlage u danim procesnim uvjetima. Page modificira Lewisovu jednadžbu i uvodi empirijski parametar, n. Uvođenjem tog parametra kao eksponent na vrijeme, postiglo se bolje slaganje računskih i eksperimentalnih vrijednosti. [6]

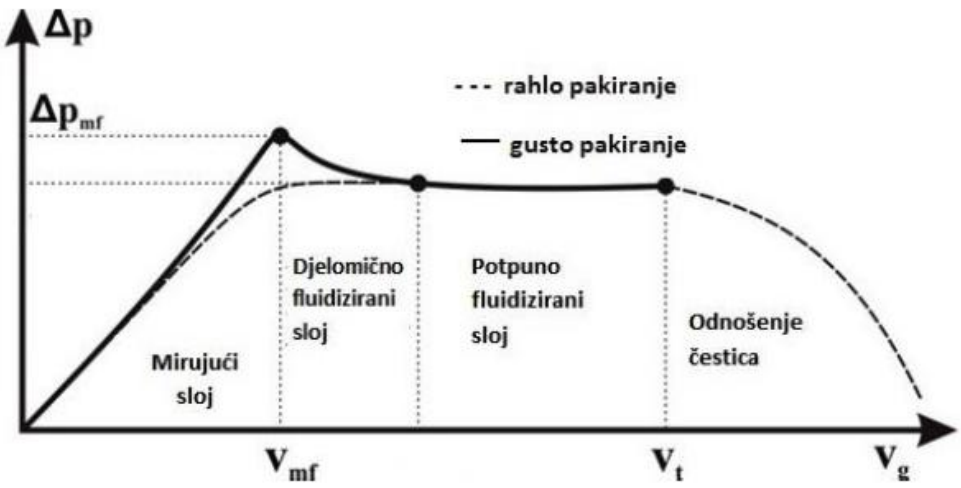
2.4 Fluidizacija

Fluidizacija je operacija kojom se sloj čvrstih čestica prevodi u pseudo – homogeni sustav. [14] Fluidizacija je uglavnom prošireno stanje u kojemu su čvrste čestice podržane silama otpora uzrokovanim prolaskom plinske faze kroz međuprostor čestica pri nekoj kritičnoj brzini. To je nestabilno stanje u kojem je brzina strujanja plina prema gore manja od brzine taloženja krutih čestica, zbog toga se sve krute čestice ne nalaze u stanju suspenzije. Kako se brzina strujanja plina povećava kroz sloj krutih čestica, pad tlaka raste proporcionalno. Pri određenoj brzini sila otpora čestica dovoljna je za suprotstavljanje sili gravitacije. Kada se izjednače sila tlaka i sila teže nastupa fluidizacija. [14]

Kada se postigne ta brzina otpor protoku je maksimalan, a pad tlaka sloja postaje konstantan s povećanjem protoka. Ova ostvarena brzina naziva se minimalna brzina fluidizacije i temeljni je parametar za karakteriziranje fluidizacijskog ponašanja. [7] Fluidizacija je jako važan proces u industrijama jer se ostvaruje dobar međusobni kontakt između čestica čvrste tvari i fluida što rezultira većim brzinama prijenosa tvari i topline. [3]

Fluidizacija se obično provodi u kolonama čije su površine presjeka jednake na svim mjestima pa tako i na raspodjelnoj rešetci. Funkcija raspodjelne rešetke je sprječavanje propadanja zrnatog materijala te zbog različitih oblika i broja otvora omogućava željenu raspodjelu fluida koji se u uređaj dovodi odozdo.

Dijagram pada tlaka fluidizacije (slika 6.) nam govori o tome kako povećanje brzine strujanja fluida utječe na sloj čestica. Pri malim brzinama strujanja, fluid struji kroz mirujući sloj čestica koje leže na razdjelnoj rešetci. Pri ovoj brzini strujanja, fluid samo prostrujava između čestica ne mijenjajući njegovu poroznost. Minimalna brzina pri kojoj dolazi do fluidizacije ovisi o poroznosti sloja.



Slika 6. Dijagram pada tlaka fluidizacije [8]

Pri laminarnom strujanju kroz sloj sitnih čestica (Re < 20) minimalna brzina pri kojoj počinje fluidizacija računa se iz prvog dijela Ergunove jednadžbe:

$$v_{mf} = \frac{1}{150} \frac{(\rho_d - \rho) x_{ST}^2 g}{\eta} \frac{\varepsilon_{mf}^3}{x_{ST}} \tag{4}$$

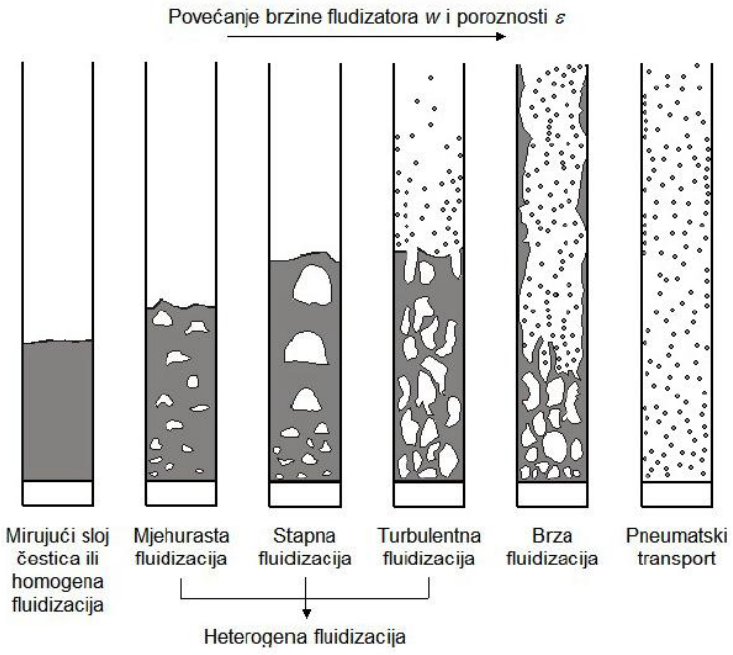
Pri malim brzinama strujanja fluida ovisnost pada tlaka o brzini kroz mirujući sloj je linearna. Povećanjem brzine strujanja fluida, pad tlaka u sloju raste samo do neke granice, a zatim zadržava približno konstantnu vrijednost.

To je kritični trenutak u nastajanju fluidiziranog sloja, kada se sila tlaka izjednačava s težinom čestica u sloju umanjenom za silu uzgona čestica uronjenih u fluid. Čestice se tada počinju gibati, što dovodi do povećanja volumena sloja (ekspanzija sloja), tj. do prijelaza sloja u stanje tzv. minimalne fluidizacije.

Minimalna brzina fluidizacije raste s veličinom i gustoćom čestica, ovisna je i o fizikalnim svojstvima fluida, a također ovisi i o sadržaju vlage čestica što je važno kod sušenja. Daljnjim povećanjem brzine fluidizacije dolazi do sve veće ekspanzije sloja praćene intenzivnim kretanjem čestica. Granica fluidizacije bit će dostignuta kod brzine v_t, a to je tzv. kritična brzina odnošenja čestica kod koje nastupa odnošenje čestica i razaranje fluidiziranog sloja (brzina v_t se stoga naziva i brzina odnošenja čestica). [7], [8], [9]

2.4.1 Režimi fluidizacije

Ovisno o brzini strujanja plina i poroznosti sloja čestica postoje različiti režimi plinske fluidizacije (slika 7.): mirujući sloj čestica, homogena fluidizacija, mjehurasta fluidizacija, stapna fluidizacija, turbulentna fluidizacija, brza fluidizacija i pneumatski transport, odnosno odnošenje čestica iz sloja.



Slika 7. Režimi plinske fluidizacije [3]

Kod mirujućeg sloja čestica brzina strujanja fluida je u rasponu $0 \leq v \leq v_{mf}$. Čestice miruju, a plin struji između čestica ne mijenjajući poroznost sloja. Kod homogene fluidizacije brzina je veća od brzine v_{mf}, fluidizirani sloj glatko ekspandira bez pojave mjehura uz lagano miješanje čestica, a površina sloja je jasno definirana. Daljnjim povećanjem brzine strujanja fluida dolazi do stvaranja mjehuraste fluidizacije. Mjehuri plina koji se formiraju iznad razdjelne ploče neprestano se cijepaju i stapaju kako se dižu prema površni pospješujući intenzitet miješanja čestica što povoljno djeluje na procese izmjene tvari i topline.

Kada mjehuri plina zauzimaju cijeli promjer kolone, površina sloja raste i pada u jednakim vremenskim intervalima uz velike promjene tlaka u sloju koje odgovaraju frekvenciji nastajanja mjehura.

Takav režim naziva se režim stapne fluidizacije, a on se javlja kad je visina kolone dva ili više puta veća od promjera kolone pa manji mjehuri imaju dovoljno vremena da se stope u velike. Turbulentna fluidizacija se javlja kod većih brzina strujanja plina i za nju je karakteristično cijepanje velikih mjehura u sitne. Prijelaz između stapne i turbulentne fluidizacije nije moguće precizno odrediti jer to ovisi o kojoj grupi čestica se radi, no prilikom nastajanja turbulentnog sloja primjetno je smanjenje fluktuacije tlaka u sloju, a smanjuju se i vibracije. Zbog toga se turbulentna fluidizacija znatno više primjenjuje nego mjehurasta.

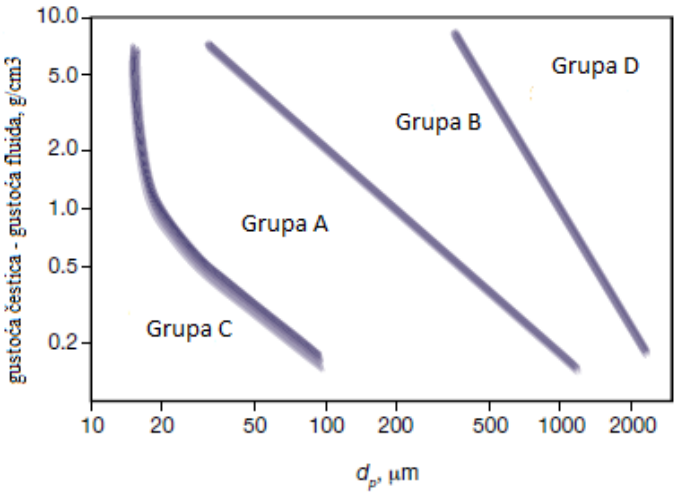
U režimu brze fluidizacije brzina strujanja fluida veća je od transportne brzine v_{tr}. Brzu fluidizaciju karakterizira postojanje samo guste faze s česticama i plinom bez mjehura te vrlo intenzivno miješanje čestica. U ovom režimu dolazi do značajnog odnošenja čestica iz sloja jer je kod čestica grupe A i B (Geldartova klasifikacija čestica, slika 8.) transportna brzina veća od brzine odnošenja čestica, a kod čestica grupe D transportna brzina je veća ili jednaka brzini odnošenja pojedinih čestica. Zbog toga se čestice moraju vraćati u kolonu pa se ovaj režim naziva i „cirkulirajućom fluidizacijom“. Karakteristika pneumatskog transporta je to da je brzina fluidizacije puno veća od brzine odnošenja čestica svih čestica u sloju, dakle sve čestice su odnesene iz kolone, a poroznost sloja ε jednaka je 1. [3]

2.4.2 Geldartova klasifikacija čestica

Prema Geldartovoj klasifikaciji čestica (slika 8.) postoje četiri grupe ovisno o njihovim fluidizacijskim svojstvima kada se fluidiziraju zrakom u okolišnim uvjetima (tlak i temperatura zraka su bliski okolišnim uvjetima). Svrha ove klasifikacije je sistematizacija pojava u fluidiziranom sloju koje ovise o veličini i gustoći čestica te o svojstvima fluida. Geldartova podjela je široko prihvaćena u granama industrije koje se bave praškastim materijalima. Za proces fluidizacije pogodne su grupe A i B, no važno je naglasiti da pri nekim drugačijim uvjetima fluidizacije, npr. tlaku i temperaturi većim nego pri okolišnom stanju, čestice mogu promijeniti skupinu.

Grupa A označena je kao "*aeratable*" čestice. Ovi materijali imaju malu srednju veličinu čestica, d_p od 30 μm do 125 μm i / ili nisku gustoću čestica (<~ 1,5 g/cm^3). Čestice iz ove skupine se lako fluidiziraju, uz glatku fluidizaciju pri niskim brzinama strujanja plina bez stvaranja mjehurića. Pri većoj brzini strujanja plina, na kraju se postiže točka kada se mjehurići počnu formirati te je minimalna brzina mjehurića, v_{mb} uvijek veća od v_{mf}.

Grupa B se naziva „čestice poput pješčanih“, a drugi naziv je mjehuraste čestice. Većina čestica ove skupine obuhvaća veličine čestica, d_p od 150 µm do 1000 µm i gustoću od 1,4 do 4 g/cm^3. Kod ovih čestica, kada je minimalna brzina fluidizacije premašena, višak plina se pojavljuje u obliku mjehurića. Mjehurići u sloju čestica skupine B mogu narasti do velike veličine. Tipično korišteni materijali grupe B su staklene kuglice i krupni pijesak.



Slika 8. Geldartova klasifikacija čestica [11]

Materijali skupine C su "kohezivni" ili vrlo fini prašci. Njihove veličine čestica su obično manje od 30 µm, a jako ih je teško fluidizirati jer su sile između čestica relativno velike u usporedbi s onima koje nastaju djelovanjem plina. U slojevima malog promjera, čestice grupe C lako dovode do stvaranja kanala prilikom prolaska plina kroz čestice. Primjeri materijala skupine C su brašno, škrob te mineral talk.

Grupa čestica D naziva se "*spoutable*", a materijali su ili vrlo veliki ili vrlo gusti. Čestice ove grupe je jako teško fluidizirati jer nastaje sloj u kojemu plin koji struji ne prolazi ravnomjerno kroz čestice, nego prvo ide kroz središte „kolača“. Za razliku od čestica B grupe, kako se brzina povećava, može se stvoriti mlaz u sloju i materijal se tada može ispuhati mlazom u pokret. Ako je raspodjela plina neravnomjerna, može doći do bušenja i ozbiljno stvaranje kanala unutar slojeva čestica. Pržena zrna kave, olovni metak i neke metalne rude su primjeri materijala grupe D. [10], [11]

2.5 Sušenje u fluidiziranom sloju

U farmaceutskoj industriji za razliku od drugih industrija kvaliteta krajnjeg produkta je jako važna. Upravo zbog toga sušionici koji se koriste u farmaceutskoj industriji su jedni od najskupljih i najsloženijih uređaja za sušenje. Postoje različite izvedbe sušionika s fluidiziranim slojem, ovisno o tvari koja se suši i o tome rade li u šaržnom ili kontinuiranom načinu, te o nizu drugih procesnih parametara (tlak, temperatura, način strujanja čestica i plina, vrsta plina koji struji itd). Novije izvedbe (sušionici s vibrirajućim elementima, mehaničkim miješanjem, itd.) omogućuju i sušenje muljeva, suspenzija i pasta.

Kod manjih proizvodnih kapaciteta (obično oko 50 do 100 kg/h) te za toplinski osjetljive materijale koriste se šaržni sušionici s fluidiziranim slojem. Prednost im je u jednostavnoj kontroli uvjeta sušenja (brzina i temperatura zraka, visina sloja), a proizvod ima ujednačenu kakvoću. Nedostaci su viša cijena rada, a kvaliteta proizvoda se ipak može malo razlikovati po šaržama. Proizvod unutar kontinuiranih sušionika kontinuirano prolazi kroz komoru za sušenje pa se oni primjenjuju kod velikih proizvodnih kapaciteta. Kakvoća proizvoda u ovim sušionicima nije posve ujednačena zbog miješanja vlažnih i već djelomično osušenih čestica te njihova različita vremena zadržavanja u procesu.

Kada govorimo o sušionicima s fluidiziranim slojem oni se mogu koristiti kao zasebni sušionici, ali se često primjenjuju kao uređaji za dosušivanje. Za proces sušenja u fluidiziranom sloju vrlo je bitno odrediti granične brzine strujanja zraka. Tijekom cijelog procesa sušenja sve čestice moraju biti u fluidiziranom stanju. Brzina strujanja plina mora biti dovoljno velika da fluidiziraju najveće mokre čestice materijala, a da istovremeno ne dođe do odnošenja malih suhih čestica materijala. Velika površina dodira čestica i plina omogućava intenzivnu izmjenu topline i vlage. U ovisnosti od promjene sadržaja vlage materijala, termičkog režima rada sušionika i kretanja plina kroz sušionik povećava se i brzina sušenja materijala. Vrijeme sušenja materijala je oko 15 do 40 sekundi. Ovom brzom vremenu sušenja u ovim sušionicima doprinosi visoka dozvoljena temperatura koju ima plin na ulazu u sušionik, koji ujedno predstavlja nositelja toplinske energije i primatelja isparene vlage. Kad se toplina u nekom procesu s fluidiziranim slojem dovodi putem vrućeg zraka vrlo brzo, gotovo odmah iznad razdjelne ploče dolazi do izjednačavanja temperature zraka i sloja pri čemu je, zbog vrlo intenzivnog miješanja čestica, raspodjela temperature unutar sloja praktički izotermna. [3], [12]

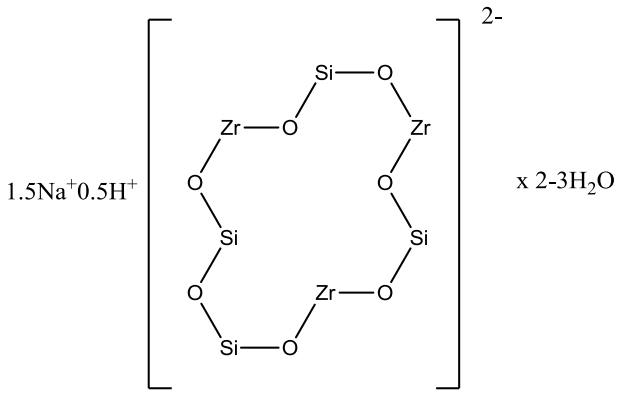
3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 Svrha

Cilj ovog završnog rada je istražiti utjecaj procesnih parametara na kinetiku sušenja praškastog materijala u različitim sušionicima. Istražen je utjecaj temperature sušenja u vakuum sušioniku s pliticama, rotacijskom vakuum sušioniku i sušioniku s fluidiziranim slojem. Eksperimentalni podaci su aproksimirani pomoću Pageovog i Lewisovog matematičkog modela.

3.2 Određivanje sadržaja vlage

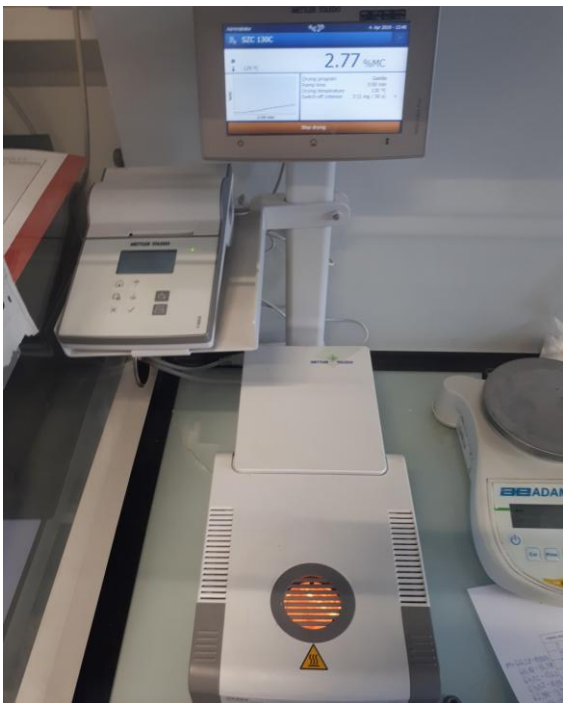
Praškasti materijal potreban za sušenje, natrijeva sol cirkonija (slike 9. i 10.) je suspendirana u 10 litara vode, s početnom vrijednosti pH od 10,8. Reakcija se odvijala 2 sata uz postupno dodavanje 0,15 M otopine HCl kako bi se podesila vrijednost optimalnog pH otopine 6 – 6,5. Nakon što je reakcija gotova dobiveni kristali su separirani vakuum filtracijom iz otopine.



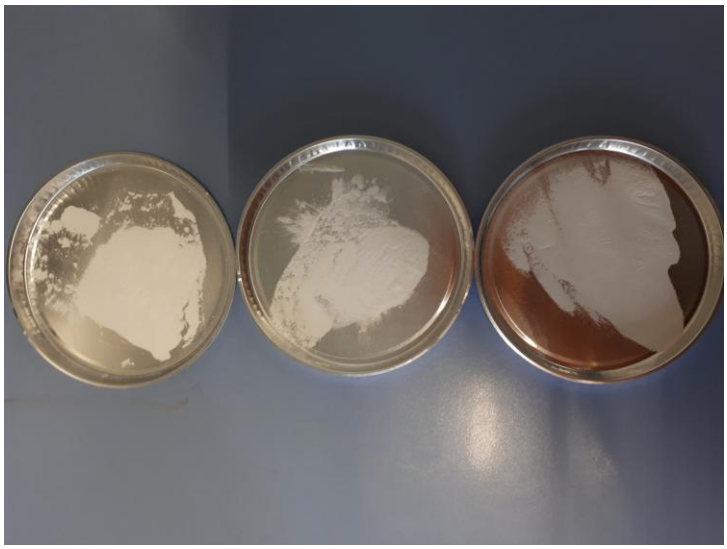
Slika 9. Prikaz aktivnog mjesta natrijevog cirkonijevog ciklosilikata u makrostrukturi

Slika 10. Prikaz vezanja kalijevog, natrijevog i kalcijevog iona u ciklosilikatnoj šupljini

Početna vlaga uzorka određena je termogravimetrijskom metodom koristeći halogeni vlagomjer, *Mettler Toledo HX204 Moisture analyzer*. Približno 0,5 g uzorka grijano je na 130 °C, pri čemu se toplina uzorku dovodi infracrvenim zračenjem te je temperatura održavana do konstantne mase. Za kriterij završenog sušenja uzeto je da do promjene mase ne dolazi zadnjih 50 sekundi. Period vaganja unutar uređaja iznosio je svakih 10 sekundi, slika 11.



Slika 11. Mettler Toledo HX204 Moisture Analyzer



Slika 12. Uzorci za analizu: a) vlažni uzorak i b) suhi uzorak

3.3 Postupak sušenja

Prilikom sušenja praškastog materijala u vakuum sušioniku s pliticama, slika 13. toplina potrebna za sušenje dobiva se zagrijavanjem unutrašnjih površina sušionika te kružeći unutar sušionika nastrujava iznad materijala, predaje toplinu materijalu, a na sebe preuzima isparenu vlagu. Sušenje u ovom sušioniku se odvijalo pri temperaturama od 30 °C i 60 °C i tlaku od 100 mbar. Približno 0,5 g praškastog uzorka, svakih 5 – 10 minuta je uzimano kako bi se odredio sadržaj vlage materijala. Praškasti materijal se suši do postizanja konstantne mase ili određene vrijednosti sadržaja vlage materijala < 3 %, odnosno dok nije u potpunosti uklonjena nevezana vlaga (potpuno suh materijal).

Slika 13. Vakuum sušionik s pliticama

Slika 14. Rotacijski vakuum sušionik

Sušenje praškastog materijala u rotacijskom vakuum sušioniku, slika 14. odvija se uz vakuum uvjete (p=45 mbar) i rotaciju tikvice (100 o/min) uronjenu u vruću kupelj, u kojoj se

nalazi materijal. Prije početka sušenja određen je početni sadržaj vlage te se sušenje odvija do potpunog uklanjanja nevezane vlage iz materijala. Toplina potrebna za sušenje dobiva se iz vruće kupelji koja zagrijava tikvicu u kojoj se nalazi materijal te zbog sniženog tlaka unutar sustava dolazi do poboljšanog sušenja u odnosu na konvekcijski sušionik. Mjerenja su vođena na temperaturama kupelji od 30 °C i 60 °C. Svakih 5 minuta je uzimano približno 0,5 g uzorka kako bi se mogao odrediti sadržaj vlage materijala. Sušenje se prekida kada sadržaj vlage materijala bude manji od 3 %.

Sušenje praškastog materijala u sušioniku s fluidiziranim slojem, slika 15. odvija se upuhivanjem toplog dušika u dno sušionika. Dušik relativne vlažnosti 1,9 %, struji unutar sušionika s protokom od 1,63 m^3/h. Prilikom upuhivanja, uz polagani rad miješalice (30 o/min) materijal se polagano suši, kada se dostigne minimalna brzina fluidizacije čestice se polagano dižu. Ostvaruje se veća površina izmjene topline i materijal se brže suši. Sušenje se odvija dok se ne ukloni nevezana vlaga iz materijala.

Slika 15. Sušionik s fluidiziranim slojem

Prilikom sušenja u sušioniku s fluidiziranim slojem mjerila se ulazna i izlazna temperatura u sušionika te relativna vlažnost dušika na ulazu u sušionik i izlazu iz sušionika.

Temperatura i relativna vlažnost su mjerene vlagomjerom te se iz njih odredila kinetika sušenja. Sušenje u sušioniku s fluidiziranim slojem mjereno je pri temperaturama ulaznog dušika u sušionik od 30 °C, 45 °C i 60 °C. Protok dušika pri ovim temperaturama je bio iste vrijednosti, kao i brzina okretaja miješala. Temperatura i relativna vlažnost su očitavane svake 2 minute, do postizanja potpuno fluidiziranog sloja, gdje je bilo potrebno očitavanje svakih 0,5 minuta. Završetkom sušenja se smatra izjednačavanje vrijednosti relativne vlažnosti dušika na ulazu u sušionik i relativne vlažnosti uzorka na izlazu iz sušionika.

3.4 Bliska infracrvena spektroskopija

Bliska infracrvena spektroskopija (NIR, engl. *Near InfraRed*) zasniva se na molekularnom višem tonu (engl. *overtone*) i kombiniranim vibracijama. Takvi prijelazi zabranjeni su selekcijskim pravilima kvantne mehanike. Kao rezultat toga, molekulska apsorpcija u bliskom infracrvenom području prilično je mala. Prednost bliskog infracrvenog zračenja je u tome što može prodirati u uzorak dalje od srednjeg infracrvenog zračenja (MIR, engl. *Mid InfraRed*).

Bliska infracrvena spektroskopija nije osobito osjetljiva tehnika, ali može biti korisna u ispitivanju skupog materijala s malo ili nimalo pripreme uzorka. Molekularni viši ton i kombinirane vrpce viđene u bliskom infracrvenom području obično su široki, što dovodi do složenih spektara. Zbog ovoga ponekad je teško dodijeliti određene značajke nekim kemijskim komponentama. Multivarijantne tehnike kalibracije (kalibracija više varijabli) (npr. analiza glavnih komponenata, najmanje djelomičnih kvadrata ili umjetne neuronske mreže) često se koriste za određivanje željenih kemijskih podataka. Pažljiv razvoj skupa kalibracijskih uzoraka i primjena multivarijantnih tehnika kalibracije od suštinskog je značaja za metode infracrvenih analitičkih metoda.

NIR spektroskopija obuhvaća područje od 12500 cm^{-1} do 4000 cm^{-1}, gdje se pojavljuju vrpce viših tonova (harmonika) i kombinacijske vrpce. Zbog slabe apsorpcije vode i stakla, moguće je snimanje spektara vodenih otopina uzoraka u staklenim tikvicama ili reaktorima. Ova tehnika se može primijeniti za određivanje sastava i fizičkih svojstava farmaceutskih pastila tijekom procesa proizvodnje te klasifikaciju uzoraka prema količini djelatne tvari. [13]

Praškastim uzorcima su snimljeni spektri bliskog infracrvenog zračenja na spektrometru proizvođača *Bruker,* (slika 16.) u integracijskoj sferi u području od 12000 do 4000 cm^{-1}, rezolucijom od 4 cm^{-1}. Svaki uzorak snimljen je 64 puta te je rezultirajući spektar uprosječen. Kako bi se eliminirala nehomogenost uzorka, snimanje uzoraka ponovljeno je tri puta uz protresanje uzorka između snimanja. Referentna vlaga uzorka je određena termogravimetrijskom metodom koja je detaljno opisana ranije.

Slika 16. Uređaj za snimanje spektra, Bruker

3.5 Određivanje granulometrijskih svojstava kristala

Raspodjela veličina čestica određena je metodom laserske difrakcije na uređaju *Mastersizer 2000, Malvern Instruments,* koja se zasniva na činjenici da je kut difrakcije obrnuto proporcionalan veličini čestice (slika 17.). Određivanje veličine čestica temelji se na Mieovoj teoriji koja rješava jednadžbe međudjelovanja čestica i svjetla veoma precizno. Za razliku od starijih instrumenata koji su procjenjivali površinu projekcije čestica, ovaj uređaj određuje volumen čestica u širokom rasponu veličina (0,02 – 2000 μm), tako da se volumna raspodjela dobiva direktno. Kada vodena suspenzija prođe kroz lasersku zraku dolazi do difrakcije sa svih prisutnih čestica. Kao rezultat analize dobivaju se srednja veličina čestica (ekvivalentni volumni promjer, D[4,3] i Sauterov promjer, D[3,2]), raspodjela veličina čestica i njihova specifična površina.

Slika 17. Instrument za određivanje raspodjele veličina čestica, Mastersizer 2000, Malvern Instruments

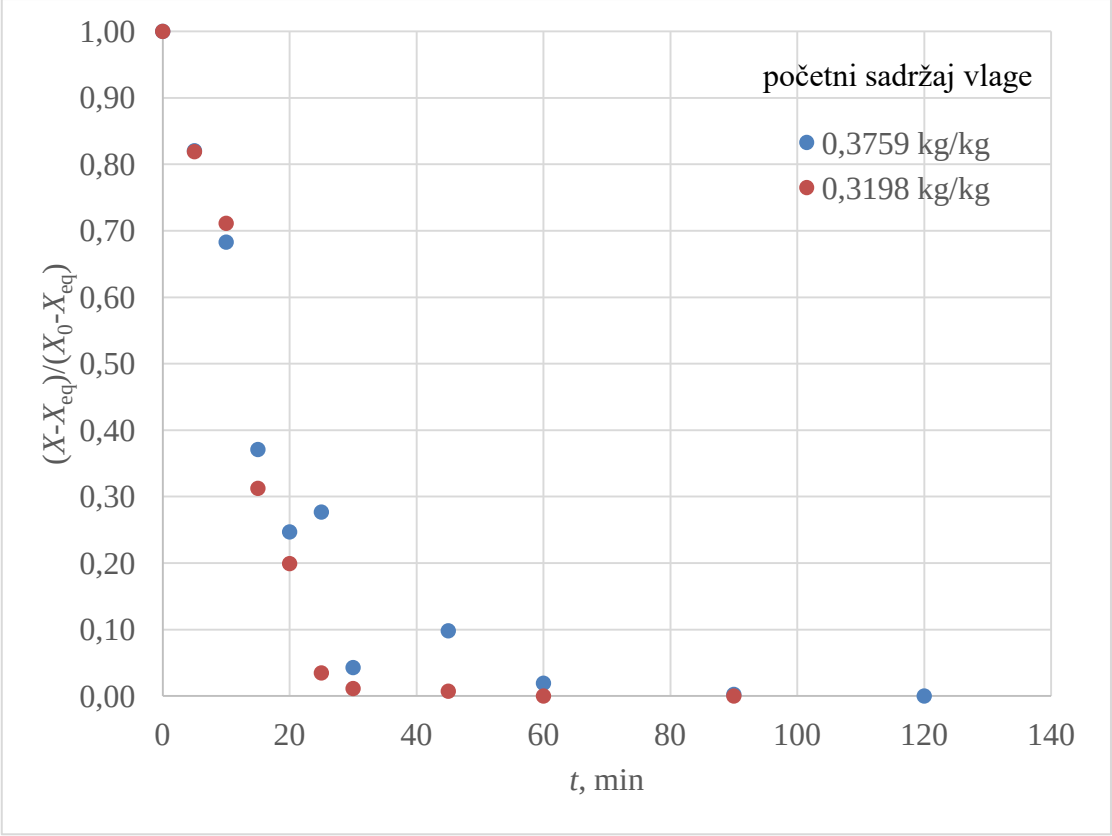
Uvid u morfologiju ispitivanih uzoraka omogućuje skenirajući elektronski mikroskop (Jeol JSM – 5800, slika 18.). Uređaj stvara slike skeniranjem uzorka pomoću fokusiranog snopa elektrona. Elektroni reagiraju sa atomima u uzorku, stvarajući signal koji se može detektirati i koji daje podatke o površinskoj topografiji uzorka i sastavu ukoliko je mikroskop opremljen jedinicom za elementarnu analizu (EDS).

Slika 18. Pretražni elektronski mikroskop Jeol JSM – 5800

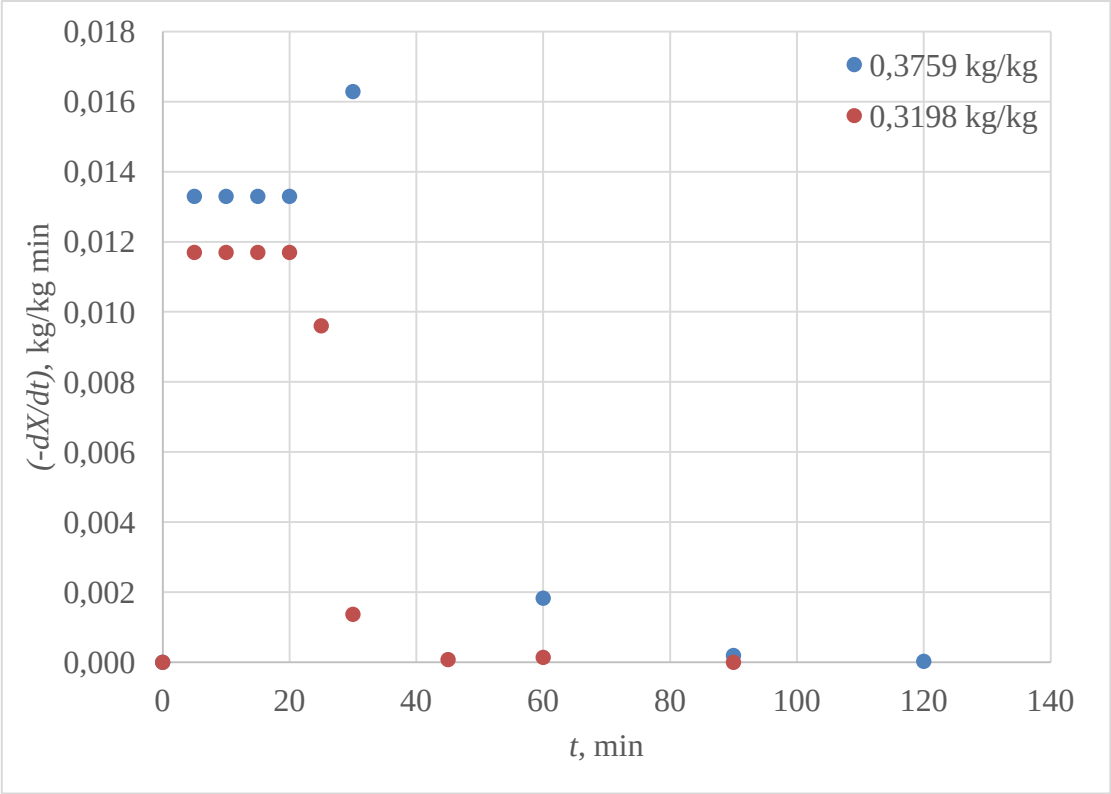
Za konvencionalno snimanje pomoću SEM-a, uzorci moraju biti električki vodljivi i uzemljeni kako bi se spriječilo akumuliranje elektrostatičkog naboja na površini prilikom skeniranja snopom elektrona. Stoga, nevodljivi uzorci se prije skeniranja moraju napariti vrlo tankim slojem nekog električki vodljivog materijala. U tu svrhu najčešće se koristi zlato, osmij, platina i iridij.

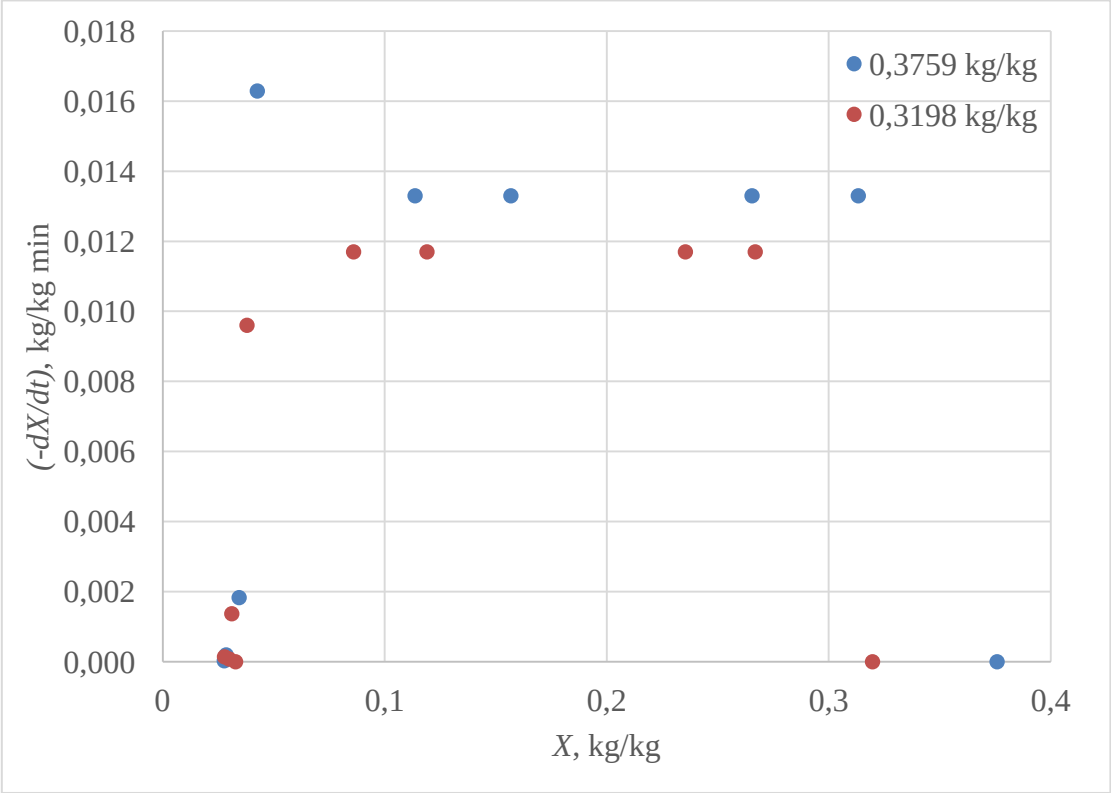
4. REZULTATI

4.1 Sušenje u vakuum sušioniku s pliticama

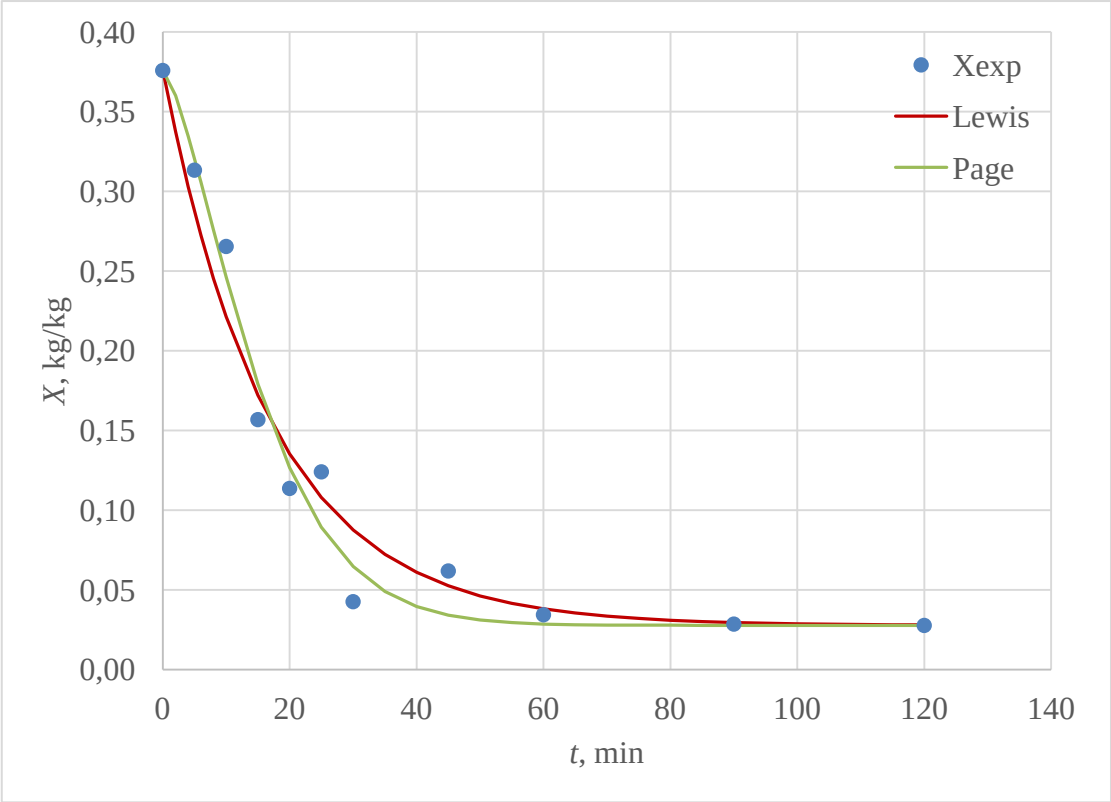


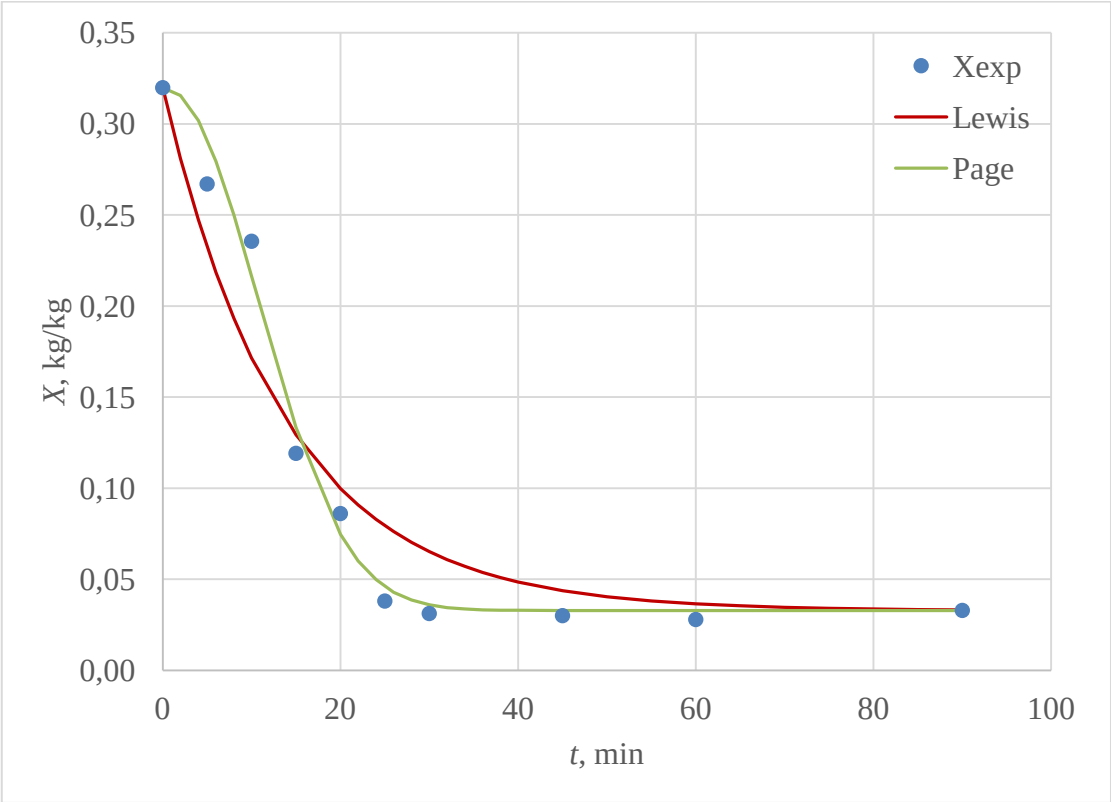
Slika 19. Utjecaj početnog sadržaja vlage materijala na kinetiku sušenja u vakuum sušioniku s pliticama (T=60 °C)





Slika 20. Utjecaj početnog sadržaja vlage materijala na brzinu sušenja: a)(-dX/dt)=f(t); b)(-dX/dt)=f(X)



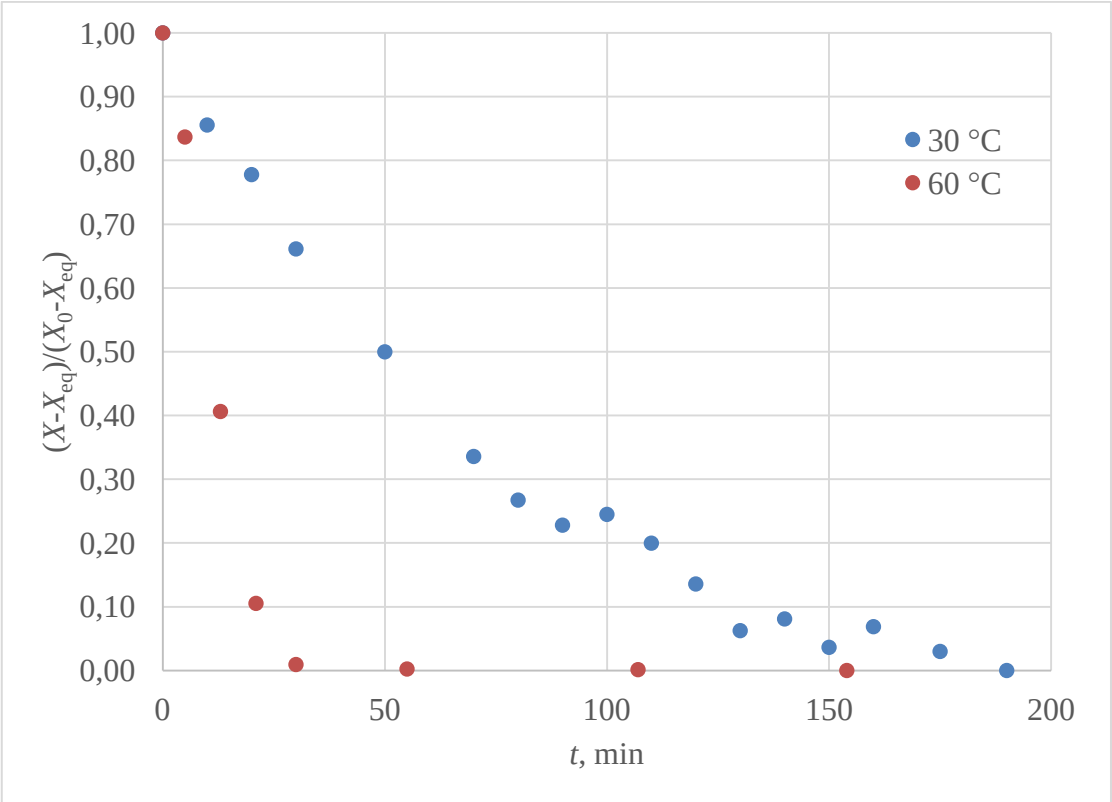


Slika 21. Aproksimacija eksperimentalnih podataka Lewisovim i Pageovim modelom

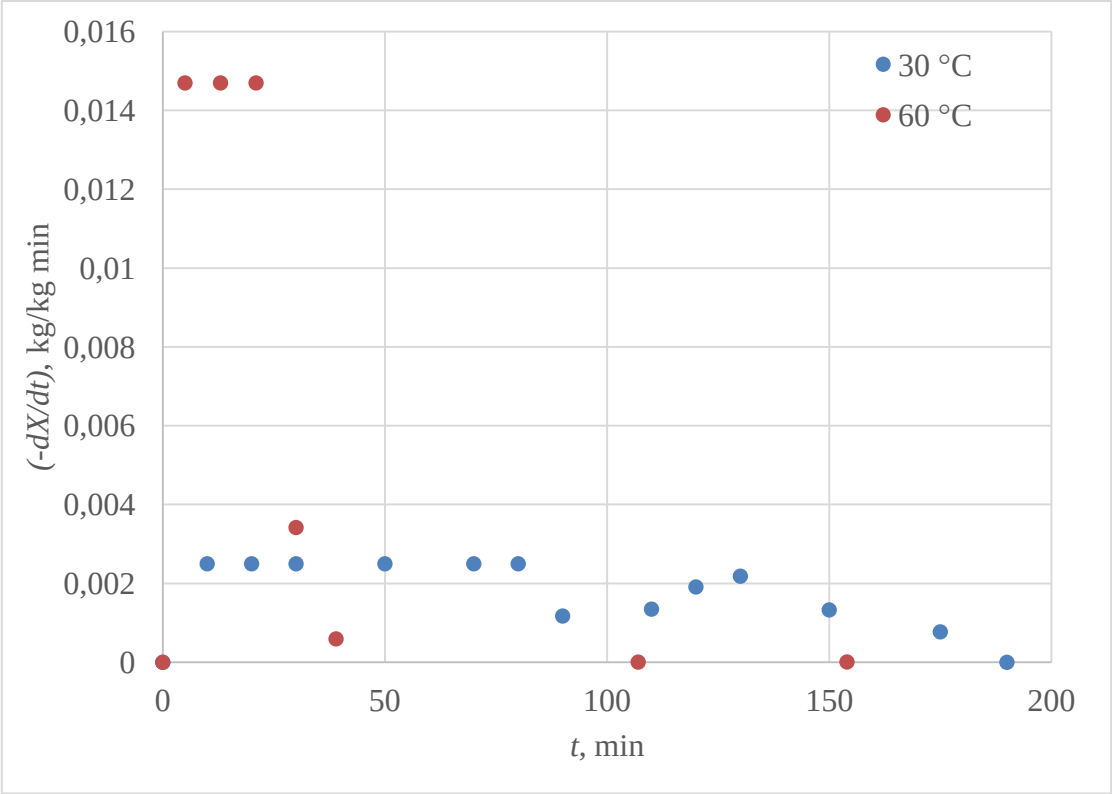
Tablica 3. Procijenjene vrijednosti parametara Lewisovog i Pageovog modela

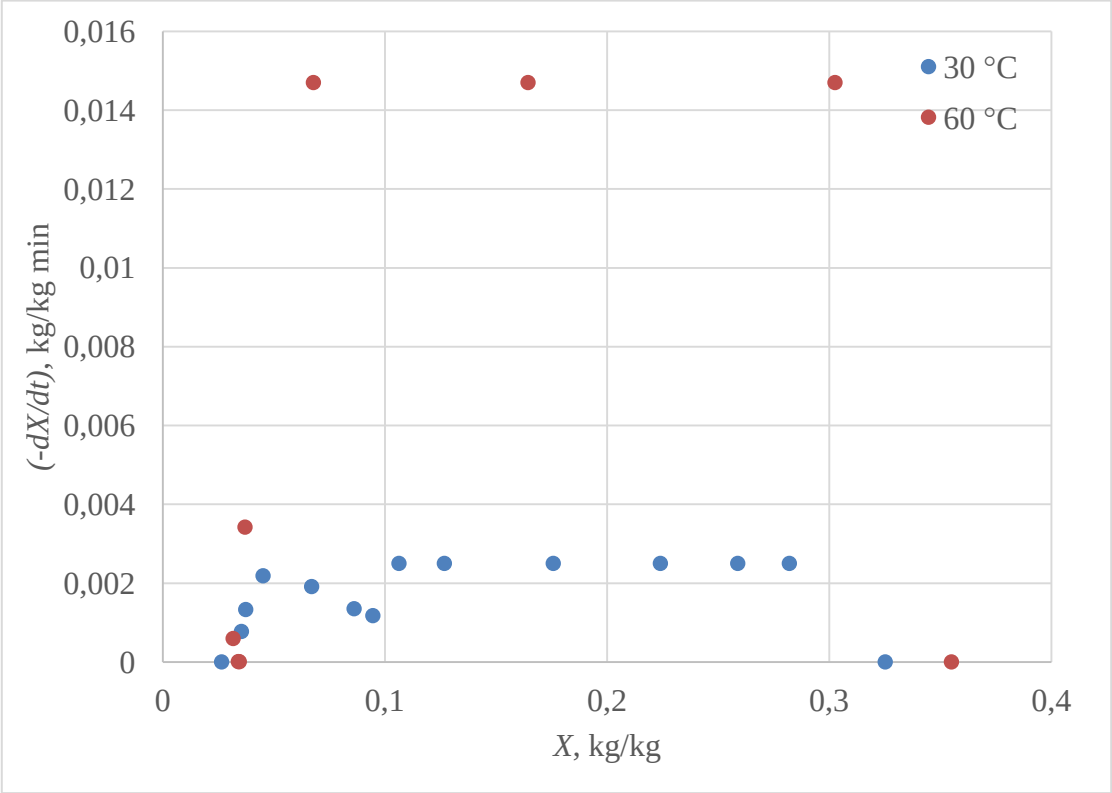
X_0, kg/kg	Lewisov model		Pageov model		
	K	R^2	k	n	R^2
0,3198	0,0727	0,9239	0,0035	2,109	0,9878
0,3759	0,0587	0,9630	0,0173	1,431	0,9774

4.2 Sušenje u rotacijskom vakuum sušioniku

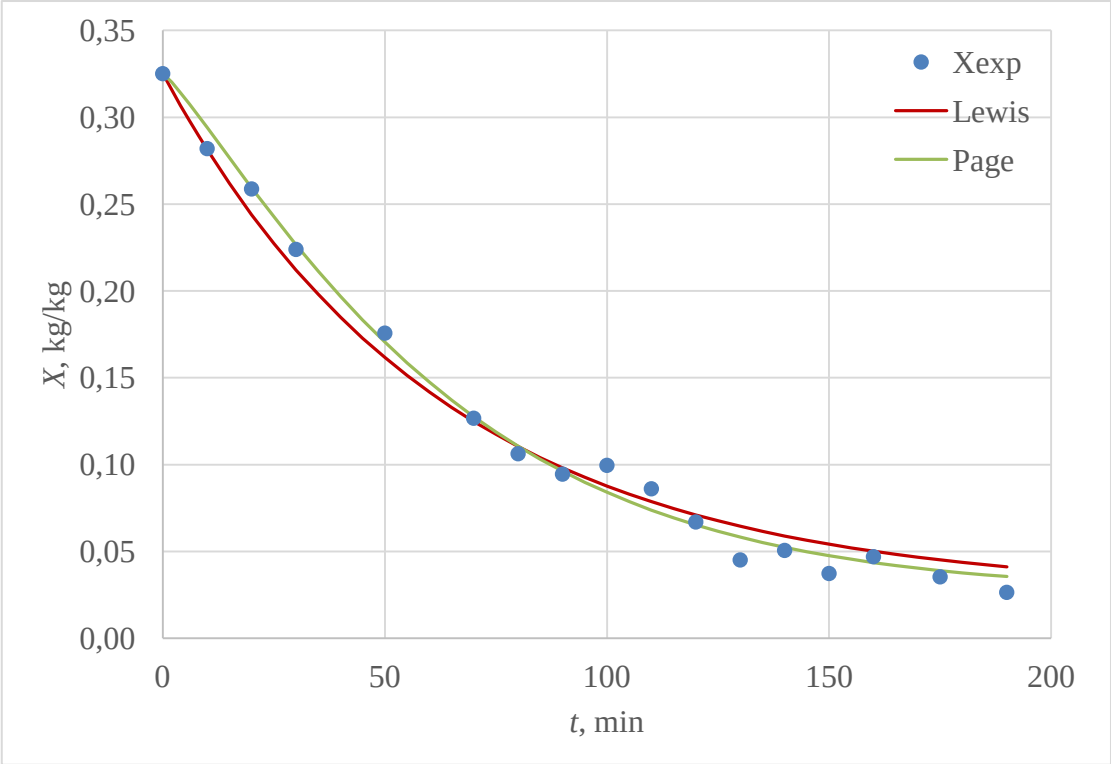


Slika 22. Utjecaj temperature na kinetiku sušenja u rotacijskom vakuum sušioniku

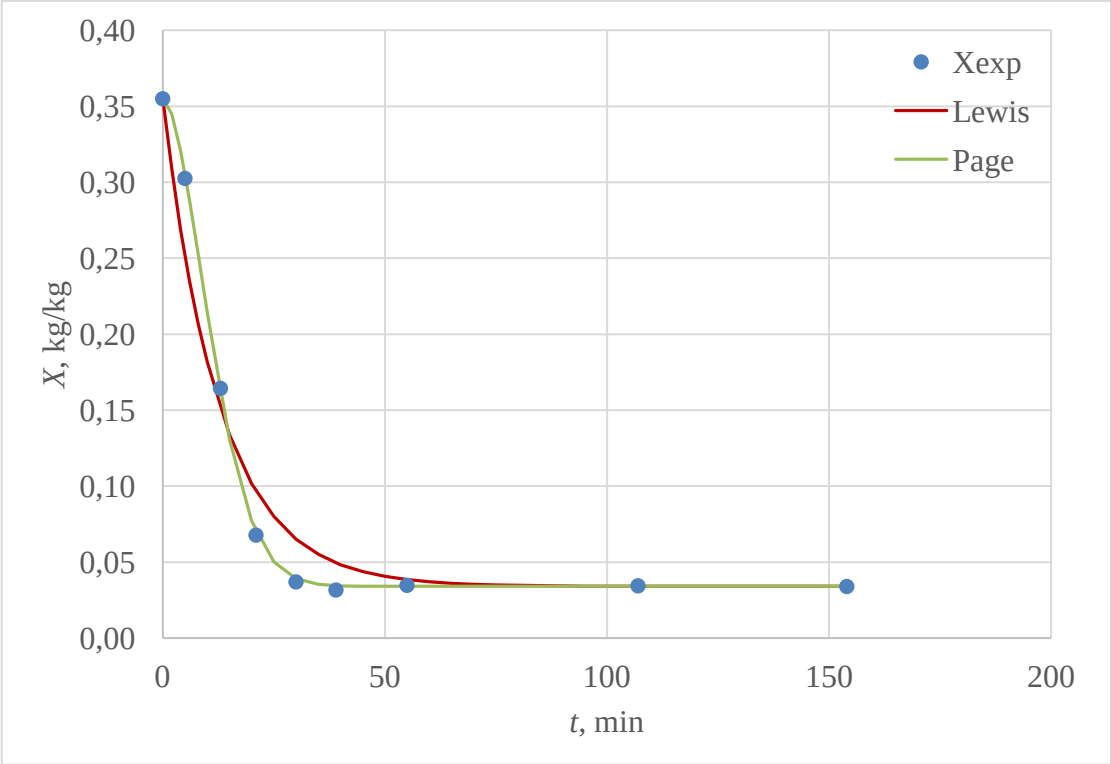




Slika 23. Utjecaj temperature na brzinu sušenja:
a) (-dX/dt)=f(t); b) (-dX/dt)=f(X)



Slika 24. Aproksimacija eksperimentalnih podataka Lewisovim i Pageovim modelom (T=30 °C)

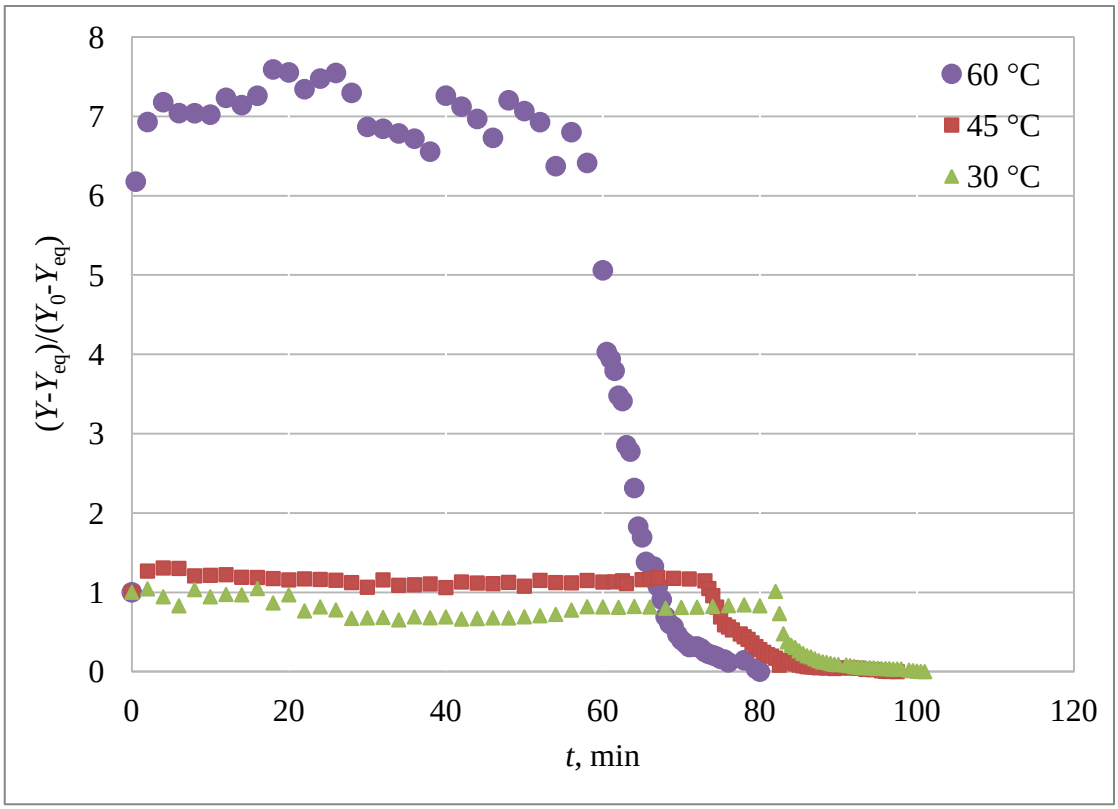


Slika 25. Aproksimacija eksperimentalnih podataka Lewisovim i Pageovim modelom (T=60 °C)

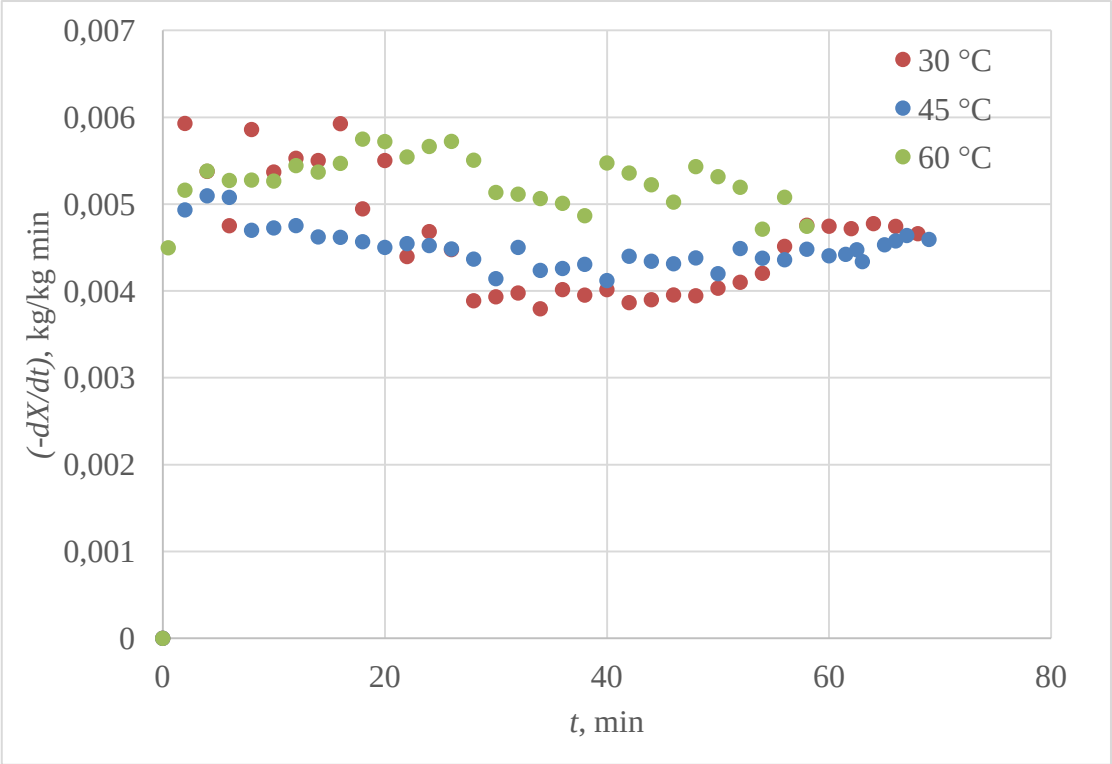
Tablica 4. Procijenjene vrijednosti parametara Lewisovog i Pageovog modela

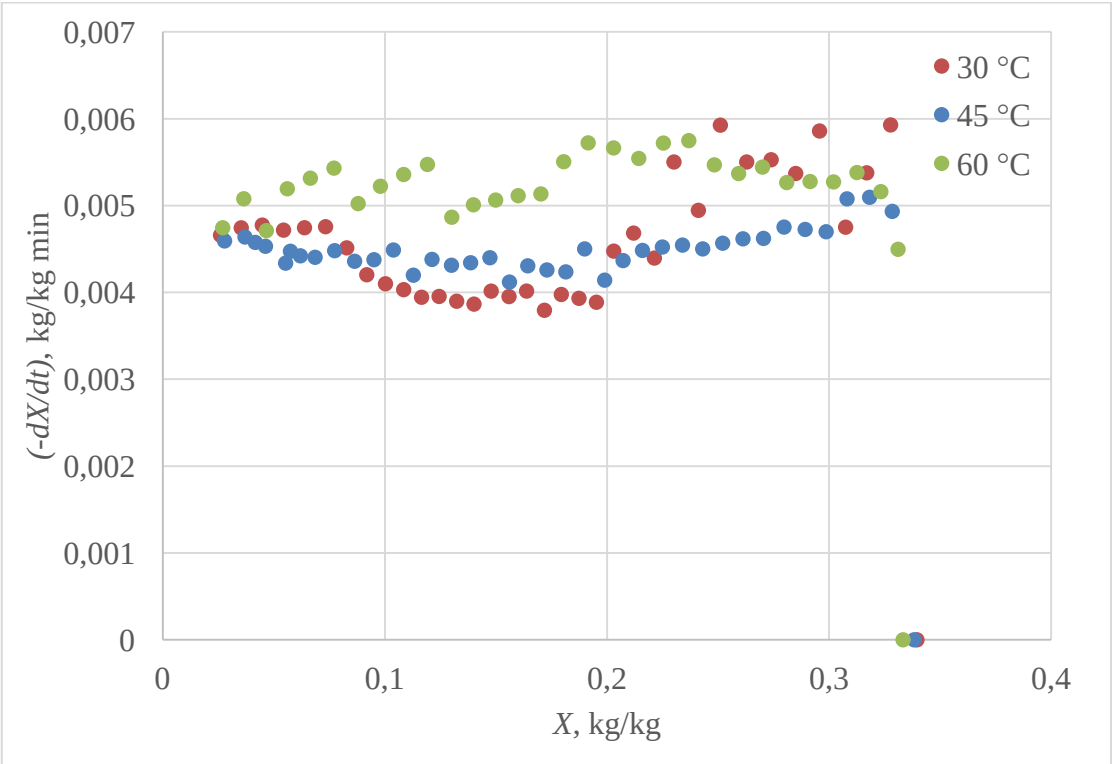
T, °C	X_0, kg/kg	Lewisov model		Pageov model		
		K	R^2	k	n	R^2
30	0,3252	0,0159	0,9872	0,0074	1,175	0,9933
60	0,3550	0,0778	0,9635	0,0093	1,793	0,9997

4.3 Sušenje u fluidiziranom sloju

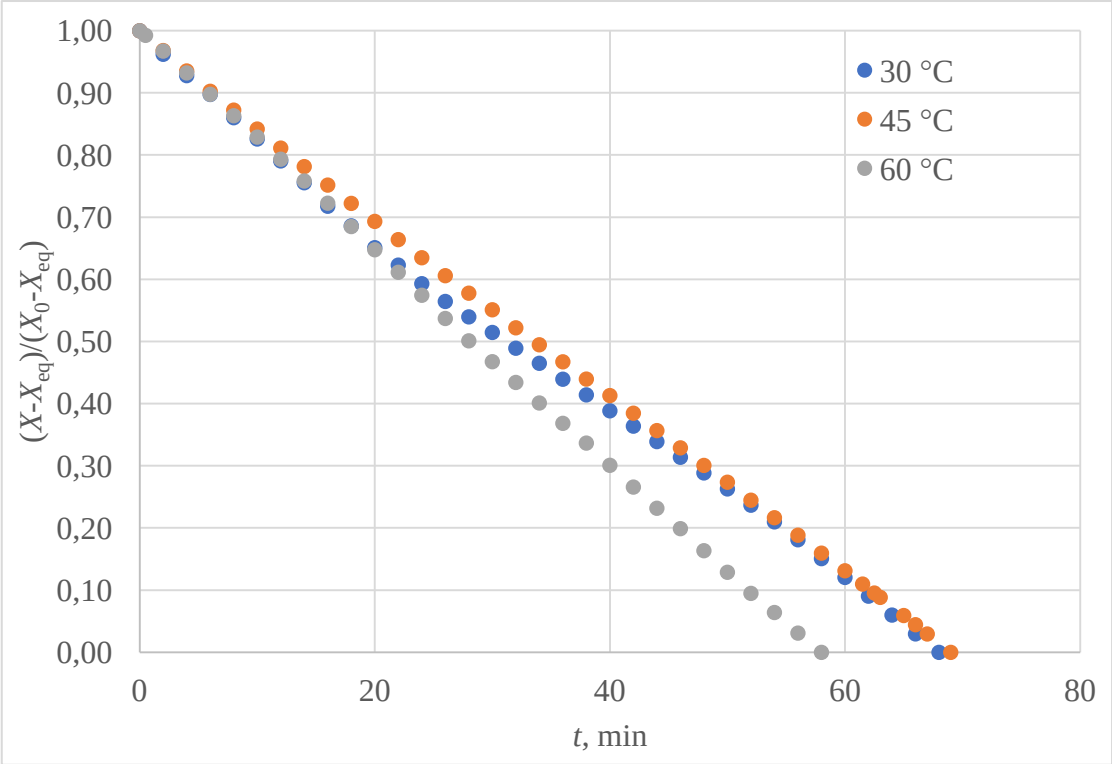


Slika 26. Utjecaj temperature na promjenu apsolutne vlažnosti zraka na izlazu iz sušionika

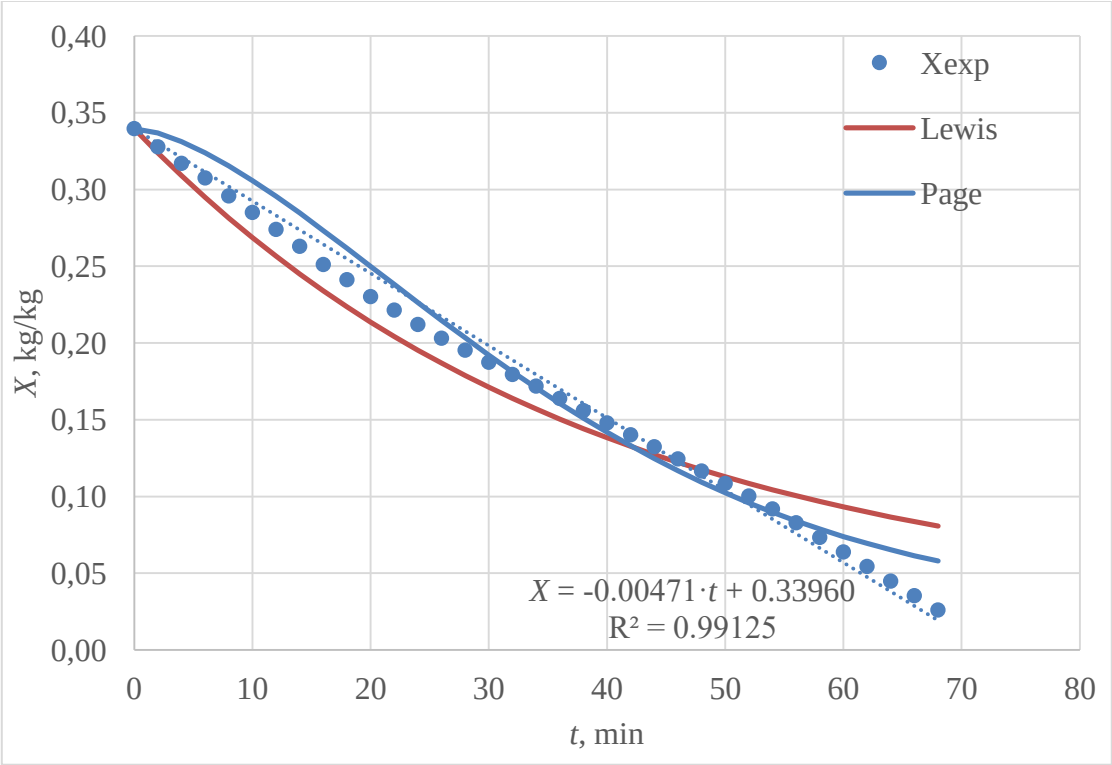




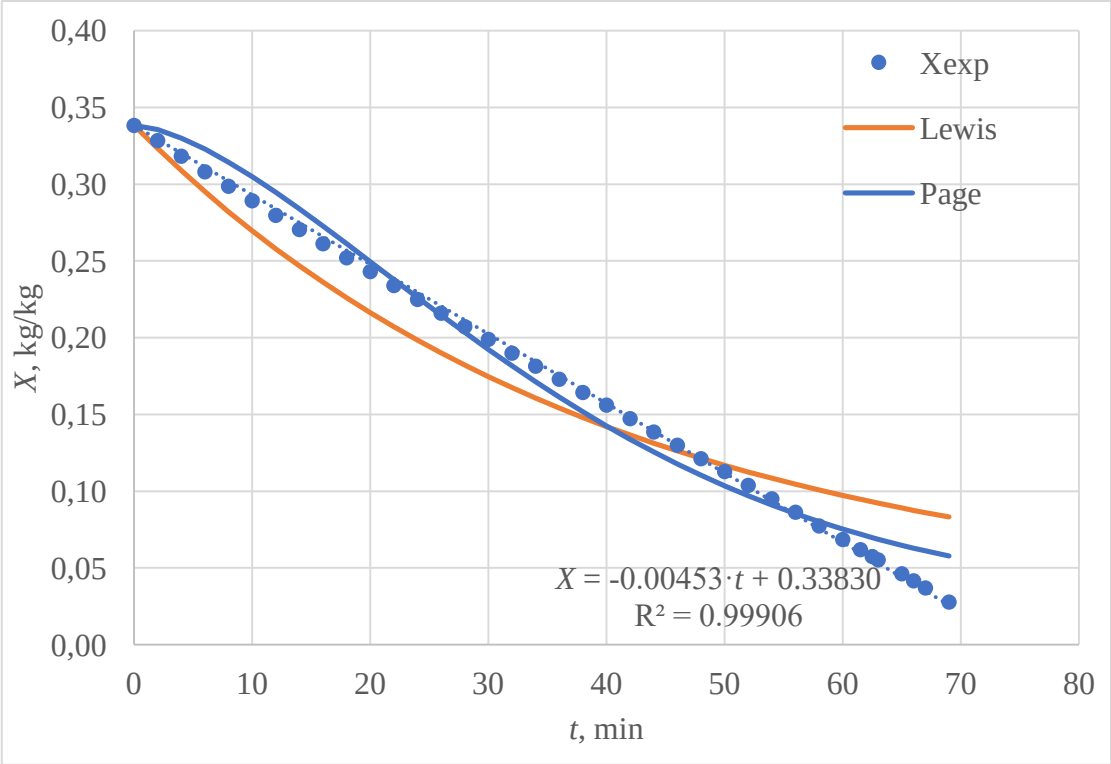
Slika 27. Utjecaj temperature na brzinu sušenja: a) (-dX/dt)=f(t); b) (-dX/dt)=f(X)



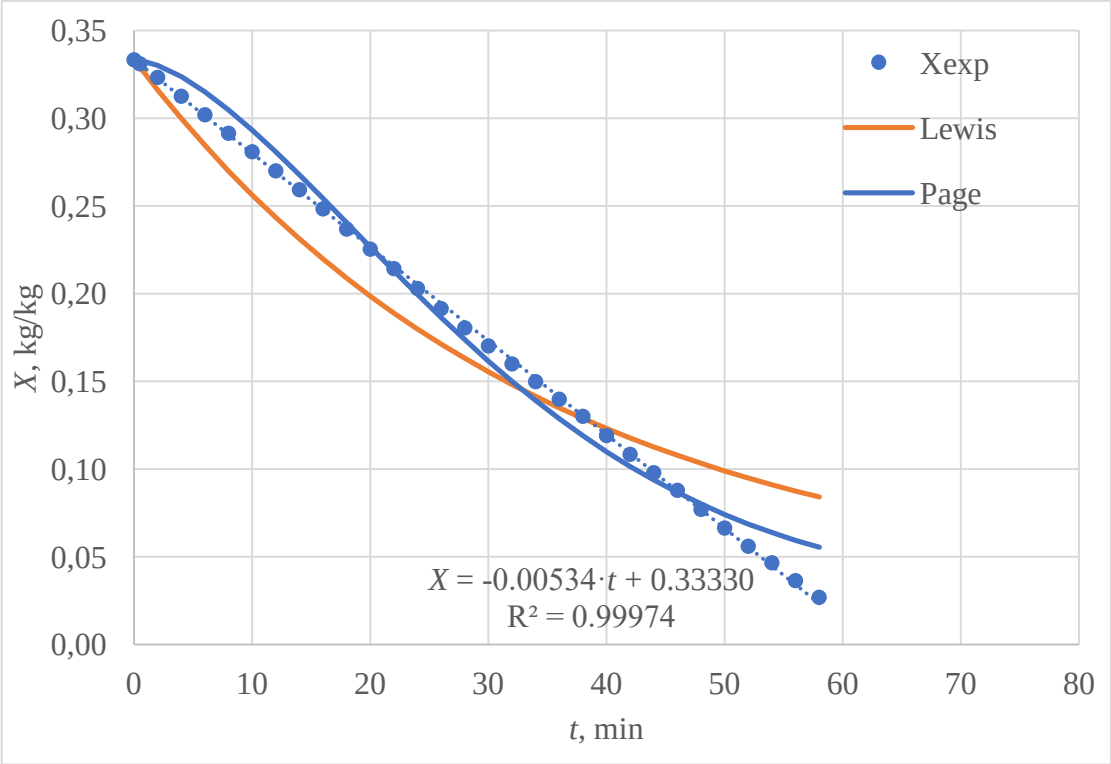
Slika 28. Utjecaj temperature na kinetiku sušenja u sušioniku s fluidiziranim slojem



Slika 29. Aproksimacija eksperimentalnih podataka Lewisovim i Pageovim modelom (T=30 °C)



Slika 30. Aproksimacija eksperimentalnih podataka Lewisovim i Pageovim modelom (T=45 °C)

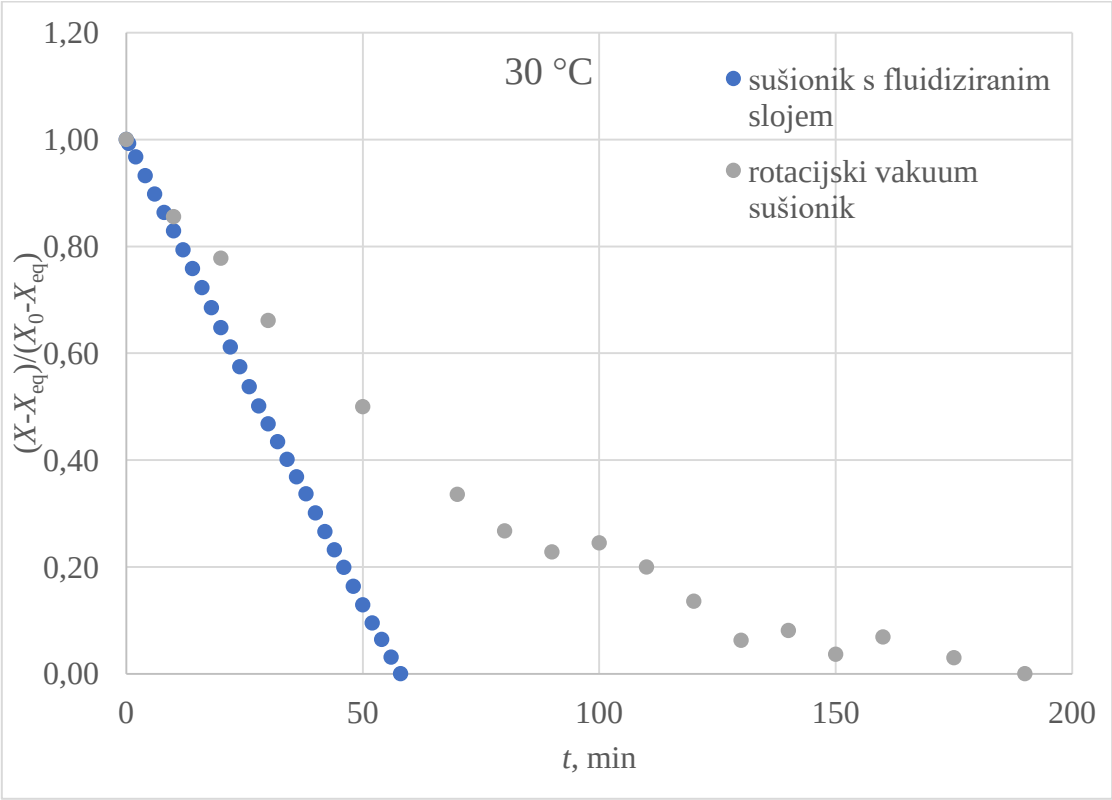


Slika 31. Aproksimacija eksperimentalnih podataka Lewisovim i Pageovim modelom (T=60 °C)

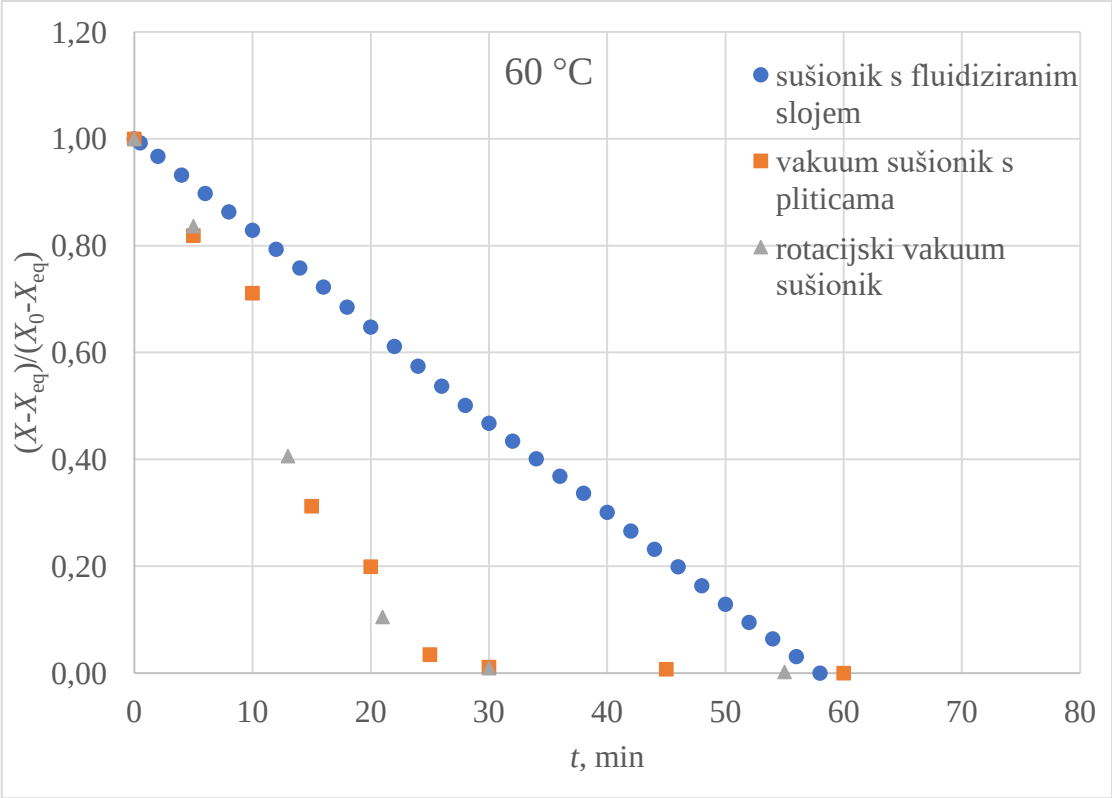
Tablica 5. Procijenjene vrijednosti parametara Lewisovog i Pageovog modela

T, °C	X_0, kg/kg	Lewisov model		Pageov model		
		K	R^2	k	n	R^2
30	0,3396	0,0257	0,9474	0,0027	1,606	0,9747
45	0,3383	0,0250	0,9265	0,0031	1,564	0,9825
60	0,3333	0,0289	0,9296	0,0035	1,609	0,9872

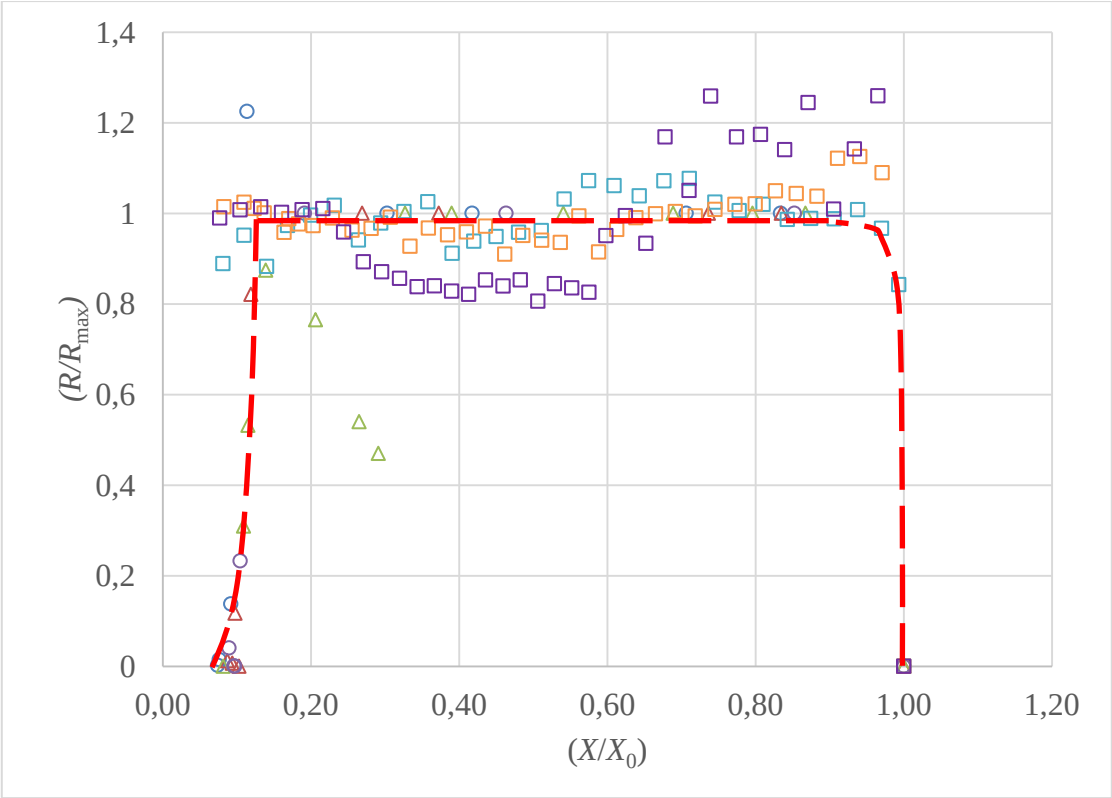
4.4 Usporedba provedenih metoda sušenja



Slika 32. Usporedba kinetike sušenja u vakuum sušioniku i sušioniku s fluidiziranim slojem pri 30 °C

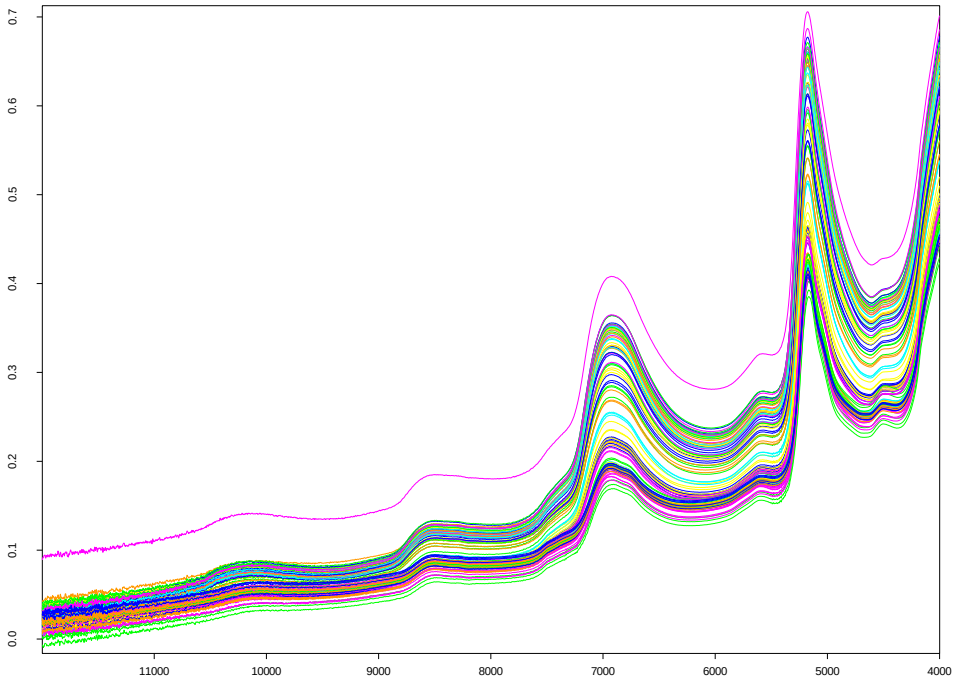


Slika 33. Usporedba kinetike sušenja u svim primijenjenim sušionicima pri 60 °C

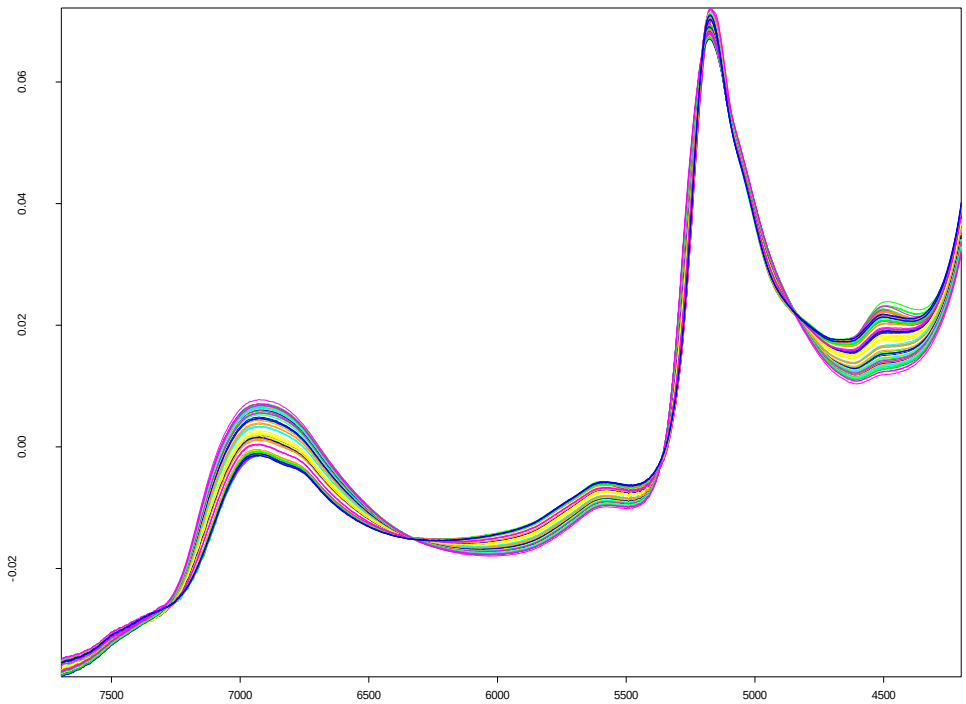


Slika 34. Karakteristična krivulja sušenja: ○ – vakuum sušionik s pliticama; △ – rotacijski vakuum sušionik; □ – sušionik s fluidiziranim slojem

4.5 Spektri bliskog infracrvenog zračenja

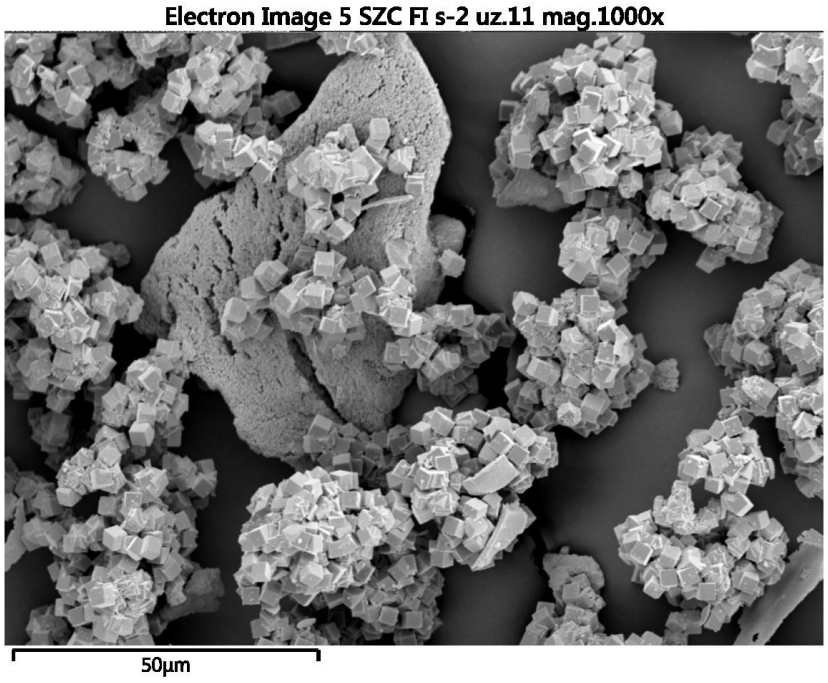


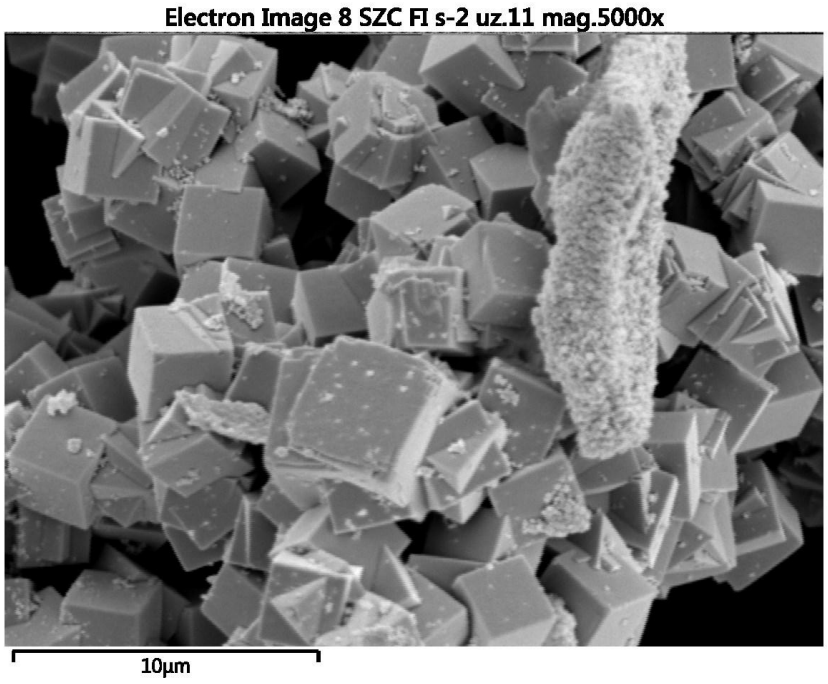
Slika 35. Neprocesirani spektri



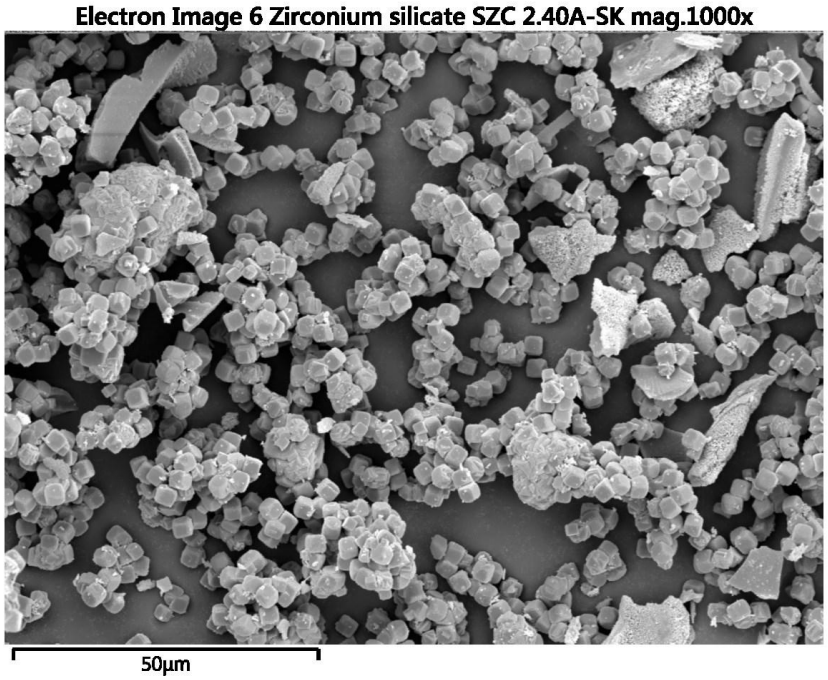
Slika 36. Spektri procesirani normalizacijom pomoću standardnog vektora

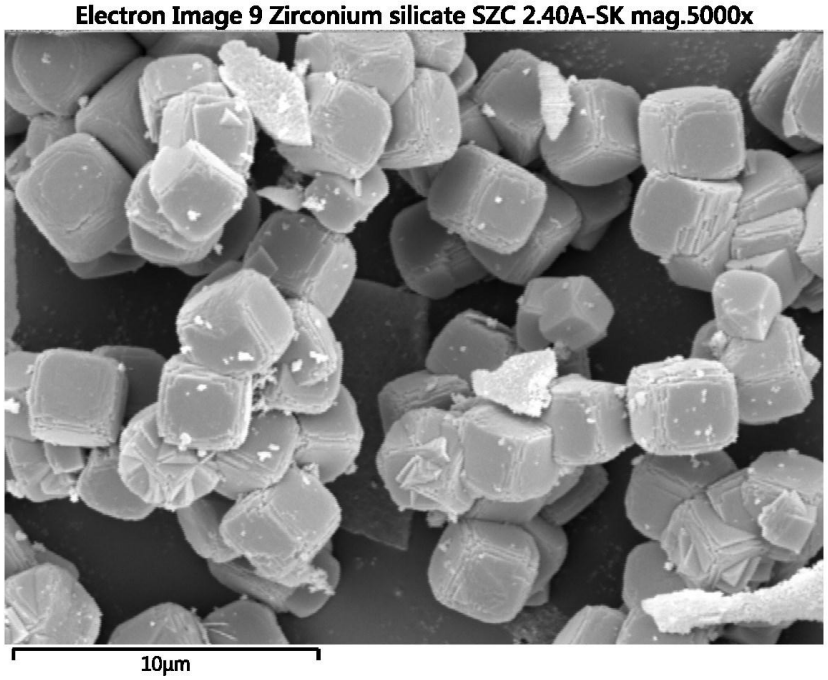
4.6 Granulometrijska svojstva kristala



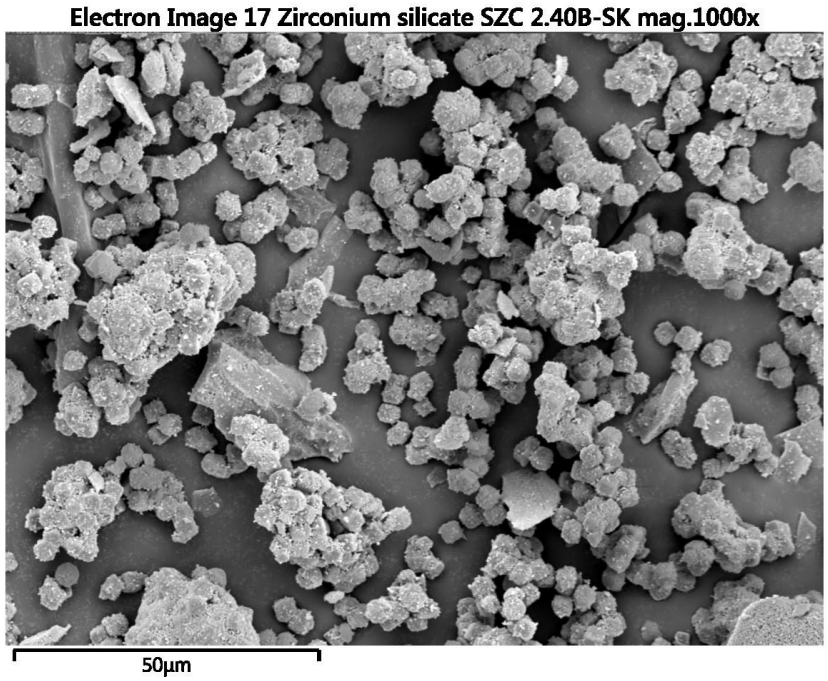


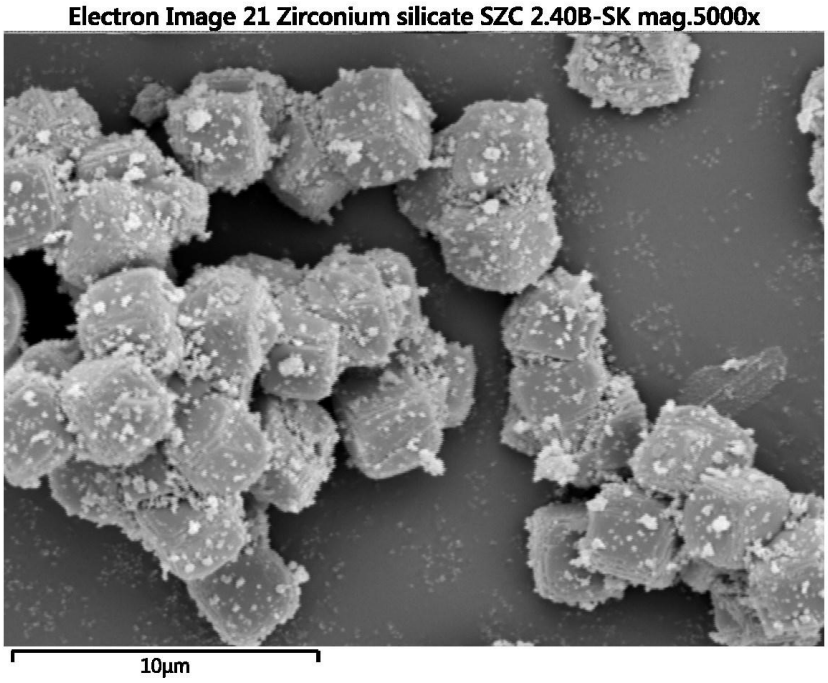
Slika 37. SEM mikrografije polaznih kristala uvećane 1000 i 5000 puta



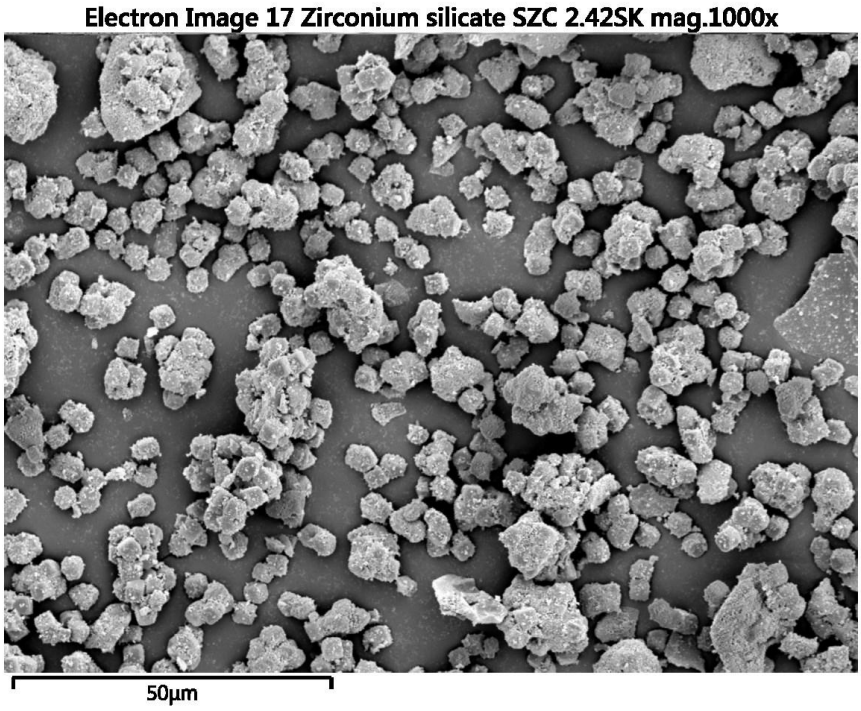


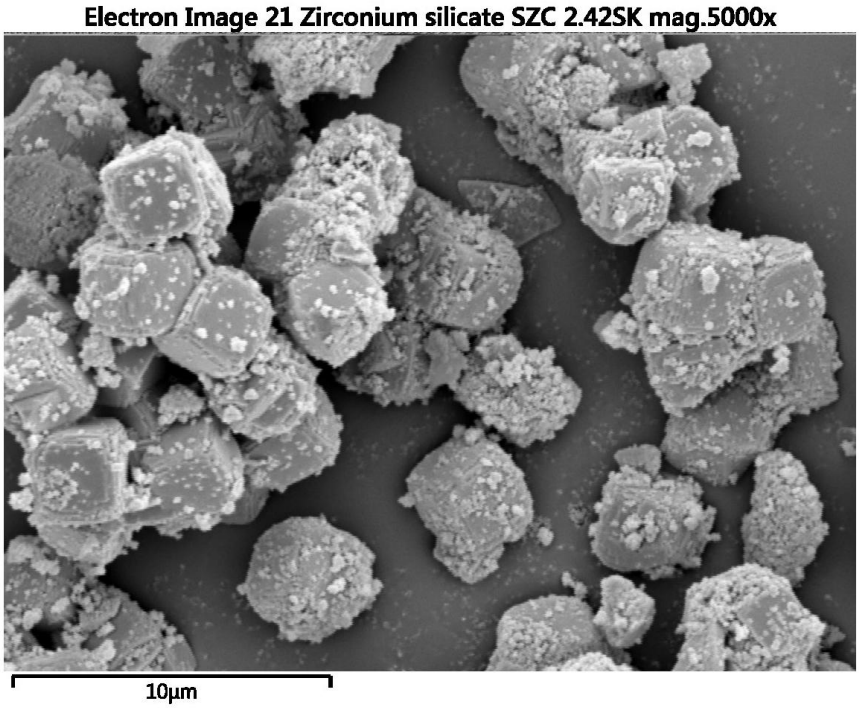
Slika 38. SEM mikrografije kristala nakon sušenja u vakuum sušnici s pliticama uvećane 1000 i 5000 puta



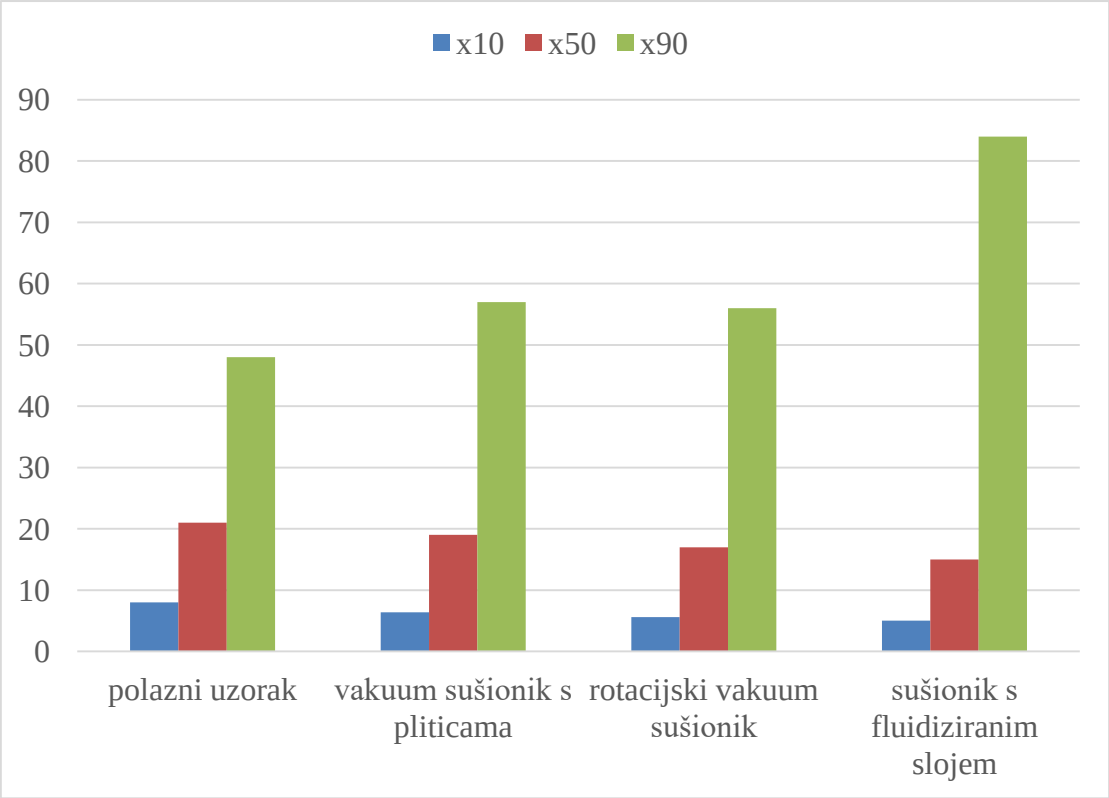


Slika 39. SEM mikrografije kristala nakon sušenja u rotacijskoj vakuum sušnici uvećane 1000 i 5000 puta





Slika 40. SEM mikrografije kristala nakon sušenja u sušioniku s fluidiziranim slojem uvećane 1000 i 5000 puta



Slika 41. Utjecaj metode sušenja na karakteristične veličine kristala

Tablica 6. Utjecaj metode sušenja na širinu raspodjele veličina kristala

Uzorak		*Širina raspodjele*
Prije sušenja		6,0
Nakon sušenja	Vakuum sušionik s pliticama	8,9
	Rotacijski vakuum sušionik	10,0
	Sušionik s fluidiziranim slojem	16,8

Širina raspodjele izračunata je korištenjem sljedećeg izraza:

$$S = \frac{x_{90}}{x_{10}} \tag{5}$$

5. RASPRAVA

U ovom radu istražen je utjecaj temperature na brzinu sušenja natrijeve soli cirkonija u tri različita sušionika, vakuum sušionicima (s pliticama i rotacijski) i sušioniku s fluidiziranim slojem. Tijekom sušenja praćena je kinetika procesa, a mjerni su podaci aproksimirani odabranim matematičkim modelima.

5.1 Vakuum sušionik s pliticama

U vakuum sušioniku s pliticama istražen je utjecaj početnog sadržaja vlage na kinetiku sušenja. Na slici 19. prikazana je promjena bezdimenzijskog sadržaja vlage materijala s vremenom. S porastom početnog sadržaja vlage uzorka vrijeme sušenja je dulje, što je i očekivano obzirom da uzorak s većim početnim sadržajem vlage sadrži više vlage koju je potrebno ukloniti.

Na slici 20. prikazane su krivulje brzine sušenja, odnosno ovisnost brzine sušenja o vremenu i sadržaju vlage materijala. Ovdje možemo vidjeti kako je veća brzina sušenja ostvarena kada je početni sadržaj vlage materijala bio veći. Rezultati odstupaju od očekivanog. Naime pri jednakim uvjetima sušenja (temperatura i relativna vlažnost sušnog medija, brzina strujanja i jednaka masa suhog materijala, te jednaka površina materijala izložena suhom mediju) maksimalna brzina sušenja trebala bi biti jednaka neovisna o početnom sadržaju vlage, ali bi vrijeme trajanja perioda konstantne brzine sušenja bilo dulje.

Pri većoj brzini sušenja kritični sadržaj vlage materijala iznosio je 0,1137 kg/kg, a pri manjoj brzini 0,0380 kg/kg. Ovi podaci nam također upućuju na eksperimentalnu pogrešku. Vjerojatno je do pogreške došlo zbog neadekvatne metode prikupljanja mjernih podataka. U definiranim vremenskim intervalima uziman je dio uzorka te mu se određivao sadržaj vlage. Istovremeno je cijeli uzorak vađen iz sušionika i vagan. Na taj način došlo je do promijene stanja u sušioniku kao i do promijene mase suhog materijala.

Pri većem početnom sadržaju vlage materijala masa suhog uzorka smanjila se s 10,90 g na 7,39 g, odnosno za 32,17 %, a pri manjem početnom sadržaju vlage materijala sa 10,95 g na 7,69 g, donosno za 29,69 %.

Eksperimentalni podaci promijene sadržaja vlage s vremenom aproksimirani su Lewisovim i Pageovim matematičkim modelima. Na slici 21. i tablici 3. prikazani su dobiveni rezultati iz kojih se može zaključiti da Pageov model bolje opisuje mjerne podatke. Zbog neujednačenih uvjeta sušenja nije moguće izvesti zaključke vezane za parametre Lewisovog i Pageovog modela.

5.2 Rotacijski vakuum sušionik

U rotacijskom vakuum sušionik sušenje je provedeno pri 30 °C i 60 °C. Slike 22. i 23. prikazuju utjecaj temperature na kinetiku sušenja. Početna masa vlažnog materijala bila je 15 g (60 °C), odnosno 14,95 g (30 °C). Zbog razlike u početnom sadržaju vlage materijala prikazana je ovisnost bezdimenzijskog sadržaja vlage materijala o vremenu.

Pri višoj temperaturi brzina sušenja je veća i sušenje traje kraće. Razlog tome je veća pokretačka sila za proces prijenosa tvari i topline. Pri 30 °C periodi konstantne i padajuće brzine sušenja znatno su dulji. Kritični sadržaj vlage iznosio je 0,1063 kg/kg i 0,0678 kg/kg pri 30 °C, odnosno 60 °C. Veći kritični sadržaj vlage materijala pri nižoj temperaturi sušenja može se objasniti manjim brzinama sušenja, odnosno nižom vrijednosti difuzijskog koeficijenta pri nižoj temperaturi.

Uvjeti konstantne brzine sušenje zadovoljeni su ukoliko je površina materijala u potpunosti prekrivena tankim slojem vlage. Tijekom sušenja vlaga isparava s površine materijala, a istovremeno se odvija prijenos vlage iz unutrašnjosti sloja čestica prema vanjskoj površini. Dokle god je brzina prijenosa vlage iz unutrašnjeg sloja prema vanjskoj površini dovoljno velika da se osigura neprekinuti sloj vlage na površini biti će zadovoljeni uvjeti za konstantnu brzinu sušenja.

Dakle, pri većoj temperaturi veća je brzina prijenosa tvari i s površine materijala i kroz sloj čestica te će zbog toga period padajuće brzine sušenja započeti pri manjem kritičnom sadržaju vlage. Međutim i tijekom ovih mjerenja sušenje je prekidano kako bi se uzimali uzorci za određivanje sadržaja vlage materijala tako da se ni ovom metodom sušenja nisu uspjeli prikupiti adekvatni mjerni podaci.

Slike 24. i 25. te tablica 4. prikazuju rezultate vezane za primjenjivost odabranih matematičkih modela ta opis kinetike sušenja. Pri višoj temperaturi veće su vrijednosti konstante sušenja, K i parametra Pageovog modela, k, što je bilo i očekivano. Parametar n inače nije pod utjecajem temperature, tako da se različite vrijednosti mogu objasniti neujednačenim uvjetima sušenja.

Kao i u prethodnoj metodi sušenja, masa materijala bila je znatno manja na kraju sušenja zbog uzimanja uzoraka koji se određivao sadržaj vlage materijala. Tako je pri 30 °C, kada je sušenje trajalo 190 minuta na kraju u tikvici preostalo samo 4,76 g uzorka koji je sadržavao 2,58 % vlage. Početna masa materijala koji je sadržavao 24,54 % vlage bila je 14,95 g.

Dakle obje metode sušenja nisu prikladne za praćenje kinetike sušenja zbog nemogućnosti mjerenja mase vlažnog materijala i određivanje sadržaja vlage materijala bez uzorkovanja i bez prekida rada sušionika.

5.3 Sušionik s fluidiziranim slojem

U sušioniku s fluidiziranim slojem istražen je utjecaj temperature na kinetiku sušenja. Jedna od prednosti ove metode je u tome što je moguće psihrometrijski pratiti kinetiku sušenja, mjerenjem temperature i relativne vlažnosti suhog medija (dušika) na ulazu i izlazu iz sušionika. Na temelju mjernih podataka iz psihrometrijskog dijagrama očitana je apsolutna vlažnost dušika, a dobiveni podaci prikazani su na slici 26. Može se uočiti da s porastom temperature raste i brzina sušenja.

Kako je apsolutna vlažnost dušika na izlazu stalna tijekom perioda konstantne brzine sušenja, može se zaključiti da je kinetika sušenja uglavnom kontrolirana vanjskim uvjetima. Vrijeme trajanja perioda konstantne brzine sušenja skraćuje se s porastom temperature. Postojanje samo perioda konstantne brzine sušenja može se objasniti time da se u fluidiziranom sloju čestice pojedinačno suše. Uzorak je kristaliničan i neporozan te je vlaga prisutna samo na površini kristala.

Na temelju podataka o apsolutnoj vlažnosti, gustoći i protoku dušika izračunat je sadržaj vlage materijala, a kinetičke su krivulje sušenja prikazane na slikama 27. i 28.

Krivulje bezdimenzijskog sadržaja vlage materijala pri različitim temperaturama dijelom se preklapaju, a najveća razlika se uočava pri 60 °C. Razlog tome je neujednačen sastav i početni sadržaj vlage dušika koji se koristio za sušenje. Naime, dušik nije bio u potpunosti suh i sadržavao je različita ostatna otapala.

Uspoređujući krivulje bezdimenzijske apsolutne vlažnosti i bezdimenzijskog sadržaja vlage materijala može se uočiti kako je sušenje materijala trajalo znatno kraće. Nakon što je materijal postigao ravnotežni sadržaj vlage, dušik se nastavljao sušiti, odnosno iz dušika se nastavila uklanjati vlaga do postizanja ravnoteže u danim uvjetima sušenja.

Krivulje sušenja pokazuju samo postanje perioda konstantne brzine sušenja što je razlog većeg odstupanja eksperimentalnih i računskih podataka, što se može jasno vidjeti na slikama 29. do 31. Obzirom da je na početku pripravljen uzorak koji je podijeljen na tri dijela, početni sadržaj vlage materijala bio je približno jednak u svim eksperimentima.

Pageov model bolje opisuje kinetiku sušenja. Porastom temperature raste vrijednost parametra k, dok na parametar n temperatura nema utjecaj.

5.4 Usporedba metoda sušenja

Usporedba kinetičkih krivulja sušenja prikazana je na slikama 32. i 33. Pri 30 °C u rotacijskom vakuum sušioniku sušenje je trajalo znatno dulje nego u sušioniku s fluidiziranim slojem. Iako se u rotacijskom vakuum sušioniku uzorak stalno miješa, čestice se nalaze u sloju pa je vlazi potrebno da difundira do vanjske površine kako bi bila uklonjena.

Zbog unutrašnjeg prijenosa vlage na krivulji sušenja uočavaju se i period konstantne brzine i period padajuće brzine sušenja. Iako je vrelište vode pri 45 mbar, 30,9 °C sušenje je bilo znatno brže u sušioniku s fluidiziranim slojem, što znači kako je otpor na strani materijala znatno veći od vanjskog otpora. Pri 60 °C sušenje u fluidiziranom sloju je najsporije.

U vakuum sušioniku s pliticama sušenje se provodilo pri tlaku od 100 mbar. Kod tog tlaka voda vrije na 45,6 °C. Kako je temperatura u oba vakuum sušionika veća od temperature vode može se pretpostaviti da do isparavanja vlage dolazi unutar mirujućeg, odnosno rotirajućeg sloja čestica tako da nastala para (dvofazni tok: para + kapljevina) povećava brzinu kretanja vlage kroz sloj čestica.

S druge strane u sušioniku s fluidiziranim slojem voda hlapi jer se sušenje odvija pri temperaturi nižoj od vrelišta vode. Osim toga u sušioniku s fluidiziranim slojem bila je znatno veća masa vlažnog materijala nego u dva vakuum sušionika.

Što je veća masa vlažnog materijala, uz približno jednak početni sadržaj vlage materijala, sušni medij mora na sebe primiti veću količinu vode. Time se sušni medij zasićuje vlagom i smanjuje se pokretačka sila za proces prijenosa tvari. Istovremeno zbog isparavanja dolazi do hlađenja medija čime se direktno utječe i na pokretačku silu procesa prijenosa topline.

Na slici 34. prikazana je karakteristična krivulja sušenja za dani materijal. Naime, ukoliko se mjerni podaci prikažu kao ovisnost bezdimenzijske brzine (R/R_{max}) o bezdimenzijskom sadržaju vlage materijala, neovisno o metodi sušenja svi bi se podaci morali nalaziti na jednoj krivulji. Rasipanje podataka posljedica je već spomenute neadekvatne metode prikupljanja podataka u vakuum sušionicima te neujednačenog sastava dušika (sušnog medija) u sušioniku s fluidiziranim slojem.

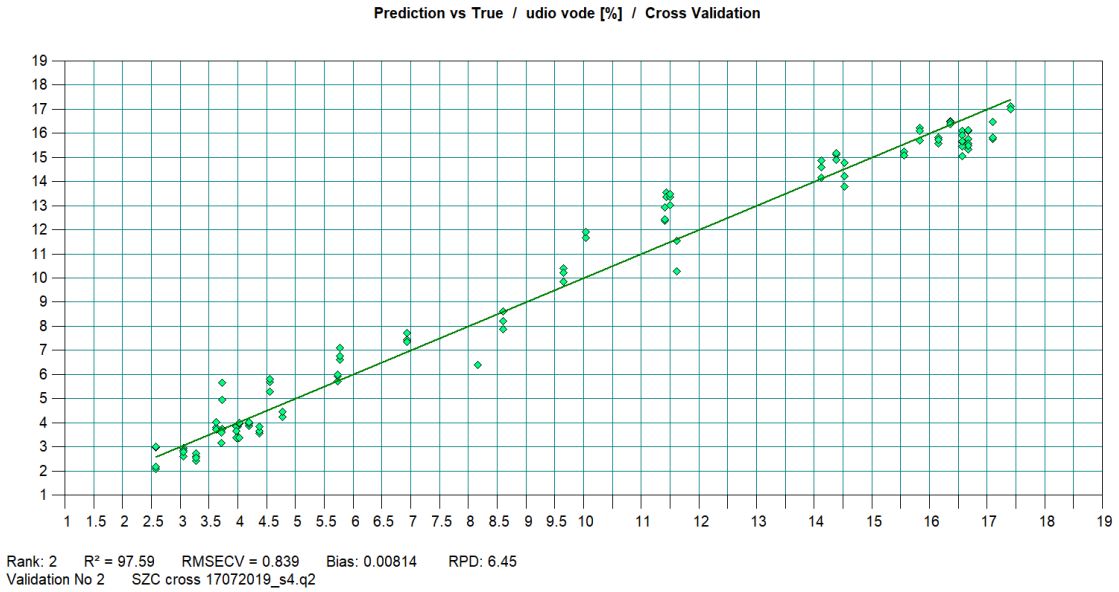
5.5 Spektri bliskog infracrvenog zračenja

Sirovi spektri podvrgnuti su kemometrijskoj obradi pri čemu se normalizacija pomoću standardnog vektora (SNV, engl. *Standard Normalization Vector*) pokazala kao najefikasnija metoda obrade spektara. Za izradu predikcijske metode korišteno je spektralno područje od 7695 do 4198 cm^{-1}. Kako molekula u čvrstom stanju sadrži vodu vezanu u kristalnu rešetku i apsorbirana voda u području oko 5000 cm^{-1} pripada vezanoj vlazi u kristalnoj rešetci te se ne mijenja, dok područje prvog višeg tona ukazuje na značajnu promjenu spektara u ovisnosti o apsorbiranoj vlazi prisutnoj u uzorku. Sama molekula ne posjeduje NIR spektar. Obje glave vrpce uzete su u obzir pri izradi prediktivnog modela, kako bi izrada modela imala čvrsto uporište u području oko 5000 cm^{-1}.

Kvaliteta snimljenih spektara procijenjena je korištenjem analize glavne komponente (PCA, engl. *Principal Component Analysis*) koristeći software OPUS 7.5 i Unscrambler X 10.4. Spektri čiji je faktor odstupanja iznosio više od 5 % izbačeni su.

Za izradu modela korištena je unakrsna validacija po 2 segmenta. Možemo zaključiti da je model prihvatljiv za istraživačke svrhe, obzirom da je područje niske vlage uzorka vrlo

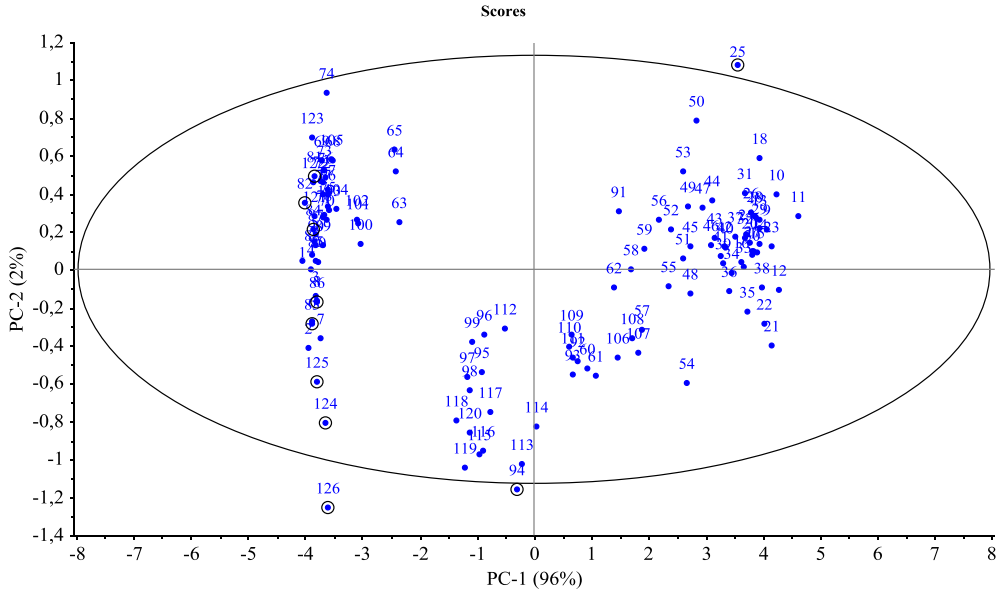
dobro opisano. Model najviše odstupa u području vlažnosti od 5 – 10 % što se može pripisati nehomogenosti uzorka u tom području vlažnosti, a kako je vidljivo i iz krivulje sušenja, to područje doživljava brze vremenske promjene.



Slika 42. Odstupanje eksperimentalno dobivenih vrijednosti od vrijednosti predviđenih modelom

Analiza glavnih komponenata jest klasifikacijska (grupacijska) metoda kojom se u konačnici smanjuje dimenzionalnost sustava pomakom koordinacijskih osi. Na grafu rezultata ovisnosti NIR spektara u prve dvije glavne komponente (slika 43.), pri čemu je svaki spektar opisan položajem (PC-1, PC-2), vidljivo je da postoji raspršenje unutar cijelog prostornog sustava što odgovara ulaznim spektrima uzoraka različitih vlaga te grupacije unutar tih raspršenja koje odgovaraju spektrima uzoraka slične, odnosno iste vlažnosti. Točke koje se nalaze izvan elipsoide predstavljaju spektre koji nisu opisani potpuno s prve dvije glavne komponente. Takve spektre nazivamo engl. *outlier*-ima. Uzrok njihovog ne pripadanja grupi možemo naći u eksperimentalnoj pogrešci snimanog spektara ili pogrešci tijekom određivanja sadržaja vlage materijala. Također je moguće da je riječ o uzorcima koji ne pripadaju grupi jer su primjerice rubni uzorci s vrlo visokim ili niskim udjelom vlage, različite veličine čestica ili posljedica nekih drugih fizikalnih svojstava.

Temeljem gore navedenih saznanja i činjenice da su NIR spektri snimani u tripletima, spektri koji su van elipsoide, uključujući i činjenicu da je njihov neobjašnjeni ostatak veći od dozvoljenog limita, proglašeni su eksperimentalnim pogreškama.

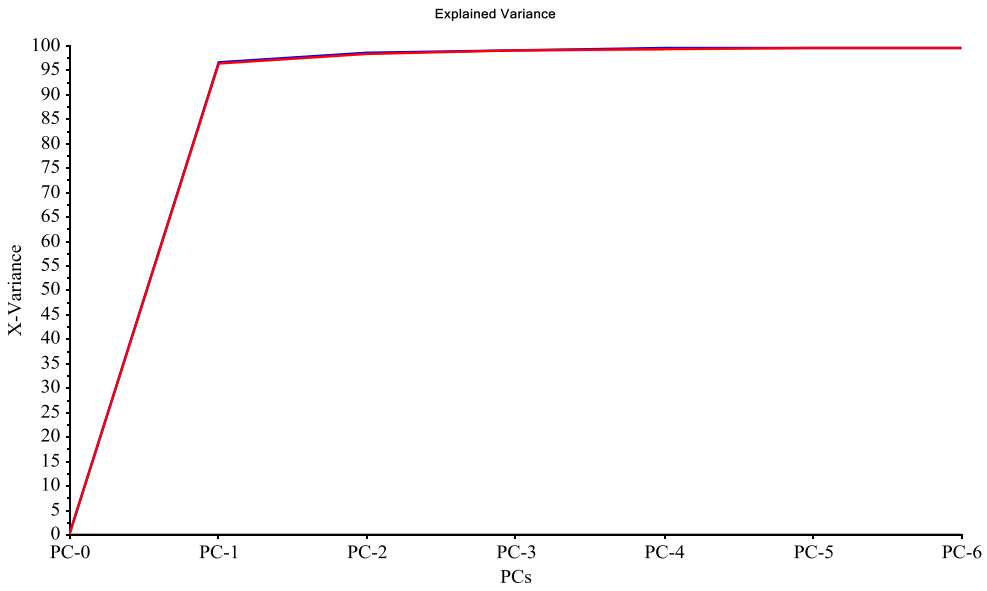


Slika 43. Prikaz rezultata snimljenih NIR spektara u ovisnosti prve dvije glavne komponente

Da su dvije glavne komponente dovoljne za opisivanje razlika među snimljenim spektrima, te da model nije potrebno graditi uporabom više komponenata ukazuje nam prikaz ovisnosti varijance o broju glavnih komponenata (slika 44.), pri čemu je vidljivo da je najveća varijabilnost u snimljenim spektrima uzoraka opisana prvom glavnom komponentom te druga i treća komponenta iznose 2 i 1 % objašnjene varijabilnosti u snimljenim spektrima.

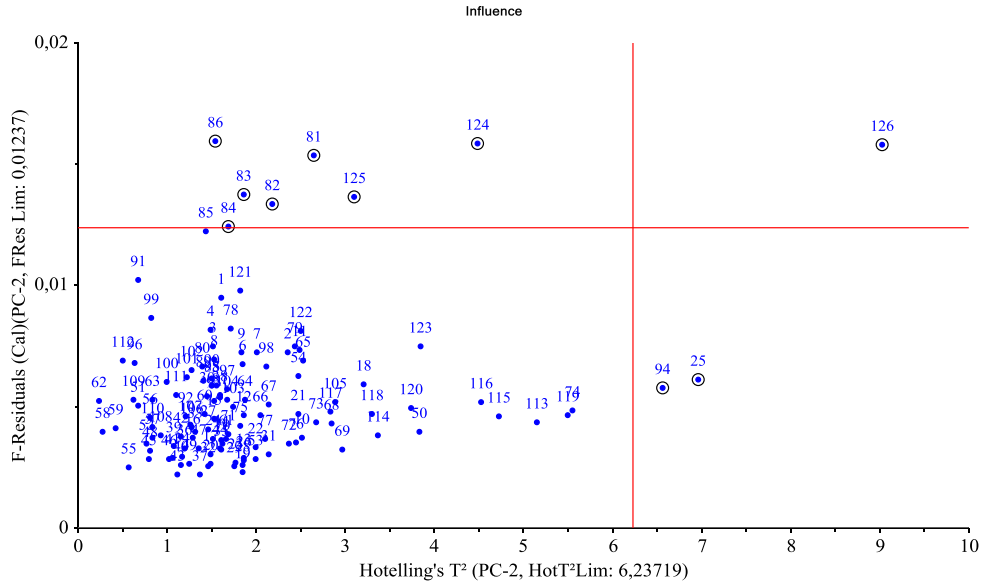
Upotrijebi li se veći broj komponenata za izradu kemometrijskog modela, rezultat će biti precizniji model. U takvim slučajevima radi se o prekomjernom podešavanju (engl. *over fitting*) kemometrijskog modela što rezultira nerobusnim modelom za primjenu. Stoga su u ovom slučaju izabrane prve dvije komponente za izradu kemometrijskog modela, tj. prediktivne metode uporabom djelomične regresije (PLSR, engl. *Partial Least Square Regression*).

Usporedi li se distribucija ostatka pojedinog spektra (slika 45.) nakon izuzeća prve dvije glavne komponente, primjećuju se dodatni potencijalni spektri uzoraka sa snimljenom pogreškom. Spektri iznad linije F-ostataka (engl. *F-residuals*) u prvom i trećem kvadrantu odgovaraju spektrima koji se nalaze izvan elipsoide prikazane ovisnosti o prve dvije glavne komponente (slika 43.).



Slika 44. Prikaz ovisnosti objašnjene varijance modela o broju glavnih komponenti

Također, postoje i spektri koji su dobro opisani prvim dvjema glavnim komponentama, ali sadrže visoke ostatke neobjašnjenosti. Ti spektri uzeti su u obzir u izradi modela, te je njihov utjecaj dodatno promatran prilikom izrade modela.



Slika 45. Utjecaj ostatka pojedinog spektra neobjašnjenog modelom u ovisnosti o distribuciji snimljenih spektara

5.6 Granulometrijska svojstva kristala

Na slikama 37. – 40. prikazane su SEM mikrografije polaznih kristala te kristala nakon sušenja u odabranim sušionicima. Može se uočiti da natrijeva sol cirkonija kristalizira u kubičnoj strukturi te da je sklona stvaranju aglomerata. Polazni kristali su oštrih bridova, a nakupine kristala sastoje se velikog broja pojedinačnih kristalića veličine oko 2,5 do 3,0 μm.

Sušenjem mirujućeg sloja kristala u vakuum sušioniku s pliticama ne dolazi do značajne promjene morfologije kristala. Međutim u rotacijskom vakuum sušioniku i sušioniku s fluidiziranim slojem dolazi do loma kristala zbog miješanja, bilo rotacijom bilo u struji dušika. Osim toga kristali više nisu oštrih bridova već su zaobljeni. Niti u jednom sušioniku miješanjem nije došlo do značajnijeg razbijanja aglomerata iako se na mikrografijama mogu uočiti i pojedinačni kristali.

Na slici 41. prikazan je utjecaj metode sušenja na karakteristične veličine kristala, a u tablici 6. širina raspodjele veličina čestica. Može se zaključiti da sušenje u maloj mjeri ipak utječe na raspodjelu veličina kristala. Pomak veličina x_{10} i x_{50} prema finijim frakcijama ukazuje na usitnjavanje kristala, što je jasno za sušionike s miješanjem. Do loma kristala osušenih u vakuum sušioniku s pliticama vjerojatno je došlo tijekom prebacivanja kristala na plitice. S druge strane pomak veličine x_{90} prema grubljim frakcijama ukazuje na okrupnjavanje kristala.

U vakuum sušioniku s pliticama u kojem su kristali u mirujućem sloju moguće je da je tijekom sušenja došlo do formiranja veze između kristala koji su bili u direktnom kontaktu. U rotacijskom vakuum sušioniku kristali se zbog rotacije miješaju, no uvijek postoji kontakt između susjednih kristala. U središnjoj masi kristala moguće je da je također došlo do formiranja veze između postojećih aglomerata.

Najveći porast veličine x_{90} uočen je kod kristala osušenih u sušioniku s fluidiziranim slojem. Naime, tijekom sušenja dok je sadržaj vlage kristala velik, oni se nalaze u mirujućem sloju. Do fluidizacije sitnih čestica dolazi tek nakon nekih pola sata, tako da su kristali dovoljno vremena u kontaktu da se stvori veza što onda rezultira pomakom raspodjele veličina prema grubljim frakcijama. Širina raspodjele veličina kristala povećava se u sljedećem nizu: polazni uzorak < vakuum sušionik s pliticama < rotacijski vakuum sušionik < sušionik s fluidiziranim slojem.

6. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je istražiti utjecaj vrste sušionika i temperature sušenja na kinetiku sušenja farmaceutskog proizvoda odnosno natrijeve soli cirkonija. Sušenje je provedeno u vakuum sušioniku s pliticama, rotacijskom vakuum sušioniku te sušioniku s fluidiziranim slojem.

Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti kako brzina sušenja raste s porastom temperature, a na brzinu sušenja utječe i način zagrijavanja te početni sadržaj vlage materijala.

Pri niskim temperaturama sušenja, najveća brzina sušenja ostvaruje se sušenjem u fluidiziranom sloju zbog bolje izmjene topline i tvari između materijala i sušnog medija. Prednost odabira sušionika s fluidiziranim slojem je mogućnost prikupljanja mjernih podataka bez prekida procesa sušenja, što je bio slučaj s vakuum sušionicima.

Pageov i Lewisov model mogu se koristiti za aproksimaciju eksperimentalnih podataka. Procijenjene vrijednosti parametara Pageovog i Lewisovog modela rastu s porastom temperature.

Spektrometrijska metoda određivanja sadržaja vlage materijala tijekom sušenja pokazala se kao prihvatljiva metoda, dobro je istražena ali slabo korištena u industriji. Ova metoda zahtjeva eksperimentalno određivanje kemometrijskog modela. Nedostatak metode je što ovisi o homogenosti uzorka. Spektrometrijske metode, osim nuklearne magnetske rezonancije (NMR, engl. *Nuclear Magnetic Resonance*), su sekundarne metode. U praktičnom smislu zahtijevaju pridruživanje vrijednosti određenim nekom drugom primarnom metodom (GC, kulumetrijsko određivanje vlage i dr.) snimljenim spektrima. U ovom radu udio vlage određivan je pomoću gubitka mase uzorka.

7. POPIS SIMBOLA

Simboli:

A – površina, m^2

d – promjer, m

dX/dt – brzina sušenja, $kg_v\ kg_{sm}^{-1}$

D_{eff} – efektivni difuzijski koeficijent, $m^2\ s^{-1}$

k, K – parametar Page i Lewis modela, –

k – konstanta sušenja, –

m – masa, kg

n – parametar Page modela, –

p – tlak, Pa

p_v – parcijalni tlak vodene pare u smjesi sa zrakom, Pa

p^*_v – ravnotežni tlak para, Pa

R – bezdimenzijska brzina, –

S – širina raspodjele, –

t – vrijeme, s

T – temperatura, °C

T_{ST} – temperatura suhog termometra, °C

T_{MT} – temperatura mokrog termometra, °C

v – brzina strujanja zraka, $m\ s^{-1}$

V – volumen, m^{-3}

x – veličina čestice, –

X – sadržaj vlage materijala, $kg_v\ kg_{sm}^{-1}$

Y – apsolutna vlažnost zraka, $kg\ kg^{-1}$

Grčka slova:

ε – poroznost, –

η – dinamička viskoznost, Pa s

ρ – gustoća, $kg\ m^{-3}$

φ – relativna vlažnost raka, –

ψ – normirani sadržaj vlage, –

Indeksi:

0 – početno

az – adijabatsko zasićenje

eff – efektivni

eq – ravnotežno

kr – kritično

mf – pri uvjetima minimalne fluidizacije

min – minimalno

r – rosište

sm – suhi materijal

vm – vlažni materijal

8. LITERATURA

1. Sander, A., Toplinski separacijski procesi (interna skripta); Jedinične operacije u ekoinženjerstvu; I.dio, Zagreb 2011.
2. Sander, A., Sušenje, Nastavni materijali, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2018.
3. Mudrinić, S., Eksperimentalno određivanje sušenja zrnatih materijala u fluidiziranom sloju, Doktorski rad, Zagreb 2012.
4. URL:https://www.google.hr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=13&ved=2ahUKEwjPuoH0k8biAhVki8MKHREtDLQ4ChAWMAJ6BAgBEAI&url=http%3A%2F%2Fwww.uobabylon.edu.iq%2FuobColeges%2Fad_downloads%2F4_13474_558.pdf&usg=AOvVaw07QzQN8oluAVSkNoSihoY3 (pristup 31.svibnja 2019.)
5. Van't Land, C. M., Drying in the process industry, Inc., New Yersey 2011.
6. Mujumdar, A. S., Handbook of industrial drying, Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.
7. Okoronkwo, C. A., Nwufo, O. C., Nwaigwe, K. N., Ogueke, N. V., Anyanwu, E. E., Experimental evaluation of a fluized bed dryer performance, The International Journal od Engineering and Science (IJES), 2013., 45 – 53
8. Kunii, D., Levenspiel, O., Fluidization engineering, 2nd ed. Boston: Butterworth – Heinemann, 1991.
9. Wilhelm, R. H., Kwank, M., Fluidization of solid particles, Chem. Eng. Prog. 44., 1948., 201
10. Dechsiri, C., Particles transport in fluidized beds, University of Groningen, 2004.
11. Cocco, R., Karri, S. B. R., Knowlton, T., Introduction to fluidization, American institute of chemical engineering, 2014.
12. Đurić, N. S., Tehnologije sušenja u farmaceutskoj industriji, Fakultet tehničkih nauka Novi Sad
13. Jednačak, T., Razvoj metodologije vibracijske spektroskopije *in-line* za praćenje kemijskih reakcija i kristalizacije biološki aktivnih molekula, Doktorski rad, Zagreb 2013.
14. Matijašić, G., Suspendiranje – miješanje s – l, Nastavni materijali, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2017.