

# Granuliranje pjenom

---

Šumanovac, Martin

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:628160>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-22**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

**Martin Šumanovac**

## **GRANULIRANJE PJENOM**

### **ZAVRŠNI RAD**

Voditelj rada: Doc. dr. sc. Krunoslav Žižek

Članovi ispitnog povjerenstva: Doc. dr. sc. Krunoslav Žižek  
Prof. dr. sc. Gordana Matijašić  
Prof. dr. sc. Juraj Šipušić

Zagreb, rujan 2018.

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

## SAŽETAK

Ovaj rad proizlazi iz teoretskog istraživanja postojećih znanja o procesu granuliranja pjenom. Opisuje se granuliranje pjenom kao rastuća znanstvena disciplina s ciljem razvoja procesa i obećavajućom primjenom u industriji. Sažet pregled znanja započinje s konceptijskim iskorakom kojim se empirizam nužno zamjenjuje s mehanističkim pristupom u svrhu boljeg poimanja fenomena granuliranja na svim razinama procesa.

Opisuje se podjela granuliranja sa stajališta postizanja stohastičkog gibanja praškaste tvari i načina dostave veziva. Granuliranje pjenom koristi novu metodu dostave veziva koja je prikazana kao obećavajuća alternativa konvencionalnih procesa mokrog granuliranja. Prepoznaje se kvaliteta pjene kao parametar koji značajno utječe na odziv procesa granuliranja pjenom.

Opisom mehanizma nukleacije i vlaženja u procesu granuliranja pjenom može se uočiti razlika od ostalih načina dostave veziva. Granuliranje pjenom uspoređeno je s granuliranjem raspršivanjem sa stajališta mehanističkog opisa fenomena. Fenomenološko razmatranje granuliranja pjenom ukazuje na kompleksnost procesa te nužnost primjene detaljnih mehanističkih opisa i razumijevanja fenomena granuliranja na svim razinama procesa. Sagledana je i mogućnost uvećanja novog procesa granuliranja na industrijsku razinu.

Ključne riječi:

mokro granuliranje, metoda dostave veziva, granuliranje pjenom, granuliranje raspršivanjem, mehanistički opis fenomena

## **FOAM GRANULATION**

This thesis arises from theoretical research of present knowledges on foam granulation process. Foam granulation is described as a growing scientific discipline with the intention of process development and promising industrial use. Concise overview of knowledges starts with a concept stride that necessarily replaces empiricism with a mechanistic approach for the goal of better understanding of granulation phenomenon at each scrutiny level.

Granulation classification is described from the perspective of achieving the stochastic movement of powder material and of binder delivery way. Foam granulation uses a novel binder delivery method that is presented as a promising alternative to conventional processes of wet granulation. Foam quality is recognized as a parameter that significantly affects on the outcome of the foam granulation process.

The difference from other binder delivery methods might be seen using the description of nucleation and wetting mechanisms in the process of foam granulation. Foam granulation is compared with spray granulation using the perspective of mechanistic description of the phenomenon. Phenomenological consideration of foam granulation points to the process complexity and the essence for application of detailed mechanistic descriptions and understanding of granulation phenomenon at each scrutiny level. The possibility for scale-up of this novel granulation process to industrial scale is scrutinized as well.

Keywords:

wet granulation, binder delivery method, foam granulation, spray granulation, mechanistic description of phenomenon

*Zahvaljujem se doc. dr. sc. Krunoslavu Žižeku za njegovo mentorstvo koje je ovaj rad učinilo mogućim.*

*Zahvaljujem se roditeljima, sestri i prijateljima koji su me podržavali tokom cijelog vremena studiranja.*

*Posebno zahvaljujem Martini Plavšić čiji optimizam me poticao tijekom studija.*

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Granuliranje - proces, fenomen i znanstvena disciplina .....	2
2.2. Mehanistička slika fenomena granuliranja.....	4
2.3. Podjela granuliranja .....	8
2.3.1. Smično granuliranje ( <i>Shear Granulation</i> ) .....	9
2.3.2. Granuliranje prevrtanjem ( <i>Tumbling Granulation</i> ) .....	9
2.3.3. Granuliranje u fluidiziranom sloju ( <i>Fluid Bed Granulation</i> ).....	11
2.3.4. Načini doziranja veziva u procesu granuliranja.....	13
2.4. Granuliranje pjenom ( <i>Foam Granulation</i> ).....	13
2.4.1. Otkriće granuliranja pjenom .....	14
2.4.2. Proizvodnja pjene.....	15
2.4.3. Karakteristike pjene .....	18
2.4.4. Utjecaj makroskopskih svojstava na odziv procesa granuliranja pjenom.....	20
2.4.5. Usporedba granuliranja pjenom i granuliranja raspršivanjem .....	22
2.4.6. Uvećanje procesa granuliranja pjenom ( <i>Scale-up</i> ) .....	24
3. ZAKLJUČAK .....	27
4. LITERATURA.....	28
5. SIMBOLI .....	29

## 1. UVOD

Granuliranje je neizostavan proces u industrijama koje koriste praškaste tvari. Težnja industrije i akademske zajednice je u potpunom razumijevanju fenomena granuliranja i svih razina funkcioniranja ovog procesa. Razumijevanje postavlja temelj za dobivanje točnih teorijskih objašnjenja svih fenomena i razina granuliranja. Zamjena empirijskih saznanja s točnim teorijskim objašnjenjima dovodi do bržeg i kvalitetnijeg razvoja samog procesa u industriji i akademskoj zajednici, tako i jeftinijih, ujednačenih i kvalitetnih proizvoda.

Poznata su tri načina postizanja stohastičkog gibanja koji su znanstveno utemeljeni. Stohastičko gibanje može se postići prevrtanjem, miješalom i u fluidiziranom sloju što pokazuje veliku mogućnost ovog procesa koji je tek prije tridesetak godina postao znanstvena disciplina. Empirizam, zbog nemogućnosti praćenja procesa, onemogućuje širenje prve razine podjele na dodatne postupke i razmatranje njihovih prednosti te njihovu primjenu u području industrije. Prilagodbom načina unosa veziva daje drugu razinu podjele koja omogućuje širu primjenu u industriji. Suho, mokro ili granuliranje taljenjem su načini koji pokazuju veliku mogućnost za razvoj i poboljšanje ove razine procesa.

Novo otkriće, granuliranje pjenom, pokazuje mogućnost razvitka procesa granuliranja. Pri ovom procesu za unos veziva koristi se pjena. Ovaj proces ima veliku korist u farmaceutskoj industriji zbog smanjene količine vode koja se primjenjuje tijekom procesa bez utjecaja na krajnji proizvod. Korist zamjene kapljice s pjenom i eliminacija raspršivača iz sustava je vidljiva, ali sama geometrijska kompleksnost pjene i komplicirani opis ponašanja pjene pokazuje moguće poboljšanje u razumijevanju ovog sustava radi bolje kontrole unutar procesa. Osim korištenja pjene u granulatoru, sama proizvodnja pjene u manjim količinama i kontrolirane kvalitete postavlja bitne zadatke i doprinosi razumijevanju procesa za akademsku zajednicu koji će biti korisni za buduća istraživanja na ovome području.



## **2. OPĆI DIO**

### **2.1. Granuliranje - proces, fenomen i znanstvena disciplina**

Istraživanja fenomena granuliranja započinju prije pedeset godina. Newitt i Conway-Jones te Capes i Danckwerts smatraju se pionirima granuliranja. Prva istraživanja napravljena su granuliranjem pijeska u bubnjastim granulatorima. Granuliranje je proces fizičke pretvorbe praškaste tvari u formulacije željenih svojstava (reologija, tvrdoća, topljivost i dr.). Ulazni procesni tok čini praškasta tvar i vezivo, a izlazni procesni tok jedinice točno definiranih svojstava sastavljen od granula i neokrupnjene tvari.

Opisom fenomena granuliranja dobivamo uvid u kompleksnost procesa granuliranja. Izrazito je zahtjevno stvoriti partikulski sustav s točno određenim svojstvima. Stvaranje partikulskog sustava određenih svojstava zahtjeva vrijeme, dugogodišnje iskustvo i širok aspekt znanja. Iako je granuliranje prihvaćena znanstvena disciplina oko trideset godina, studiji procesa granuliranja i dalje koriste empirijske metode. Razlog je kompleksna fizikalna perspektiva granulacijskog fenomena i nemogućnost vizualnog praćenja transformacije praškaste tvari unutar granulacijske jedinice. Želimo li zadržati kompetitivnost na tržištu, teži se postupnoj eliminaciji empirijskih metoda i primjeni višerazinskog pristupa u istraživanjima procesa granuliranja. Analiziranje granuliranja korištenjem višerazinskog pristupa podrazumijeva znanje o svakoj razini granulacijskog procesa.<sup>1</sup> Danas postoji visoki stupanj razumijevanja utjecaja različitih makroskopskih varijabli na mehanističku sliku fenomena granuliranja i odziva procesa.

Praškastih sustavi čine trećinu svih proizvoda kemijske procesne industrije. Granuliranje se najčešće koristi u farmaceutskoj industriji gdje su makroskopska svojstva granula izrazito bitna za krajnji proizvod. Osim farmaceutske industrije metode povećanja veličine čestica tj. granuliranja se koristi u svakoj industriji koja rukuje s praškastim tvarima kao što su: metalurgija, poljoprivredna industrija, industrija hrane i ostalo (Tablica 2.1.). Granuliranje nerijetko prethodi procesu tabletiranja u svrhu osiguravanja željene funkcionalnosti mješavine za tabletiranje.

Granuliranje je složen proces pretvorbe i okrupnjavanja primarnih čestica poticano nepravilnim stohastičkim kretanjem partikulativne tvari. U prisutnosti vrlo finih čestica nije potrebno dodati vezivnu tvar zbog nasumičnog kretanja čestica i njihove kohezivnosti koja je dovoljna za rast čestica.

**Tablica 2.1.** Razlozi korištenja i primjena granuliranja u industriji.<sup>2</sup>

RAZLOZI	PRIMJENA
- proizvodnja korisnih oblika	- metalurgija praha
- definirana kvantiteta za dispergiranje i mjerenje	- poljoprivreda
- eliminacija opasnosti prašaka i gubitaka	- dozirni oblici lijeka
- poboljšanje izgleda proizvoda	- briketiranje otpada hrane
- poboljšanje tečnosti	- gnojiva
- povećanje gustoće za lakše skladištenje	- keramike
- kontrola disperznosti i topljivosti	- detergensi
- kontrola poroznosti i odnosa površina/volumen	- katalizatorski potpornici
- poboljšanja permeabilnosti sustava	- obrada rude
- stvaranja ne razdvojivih mješavina praškastih sastojaka	

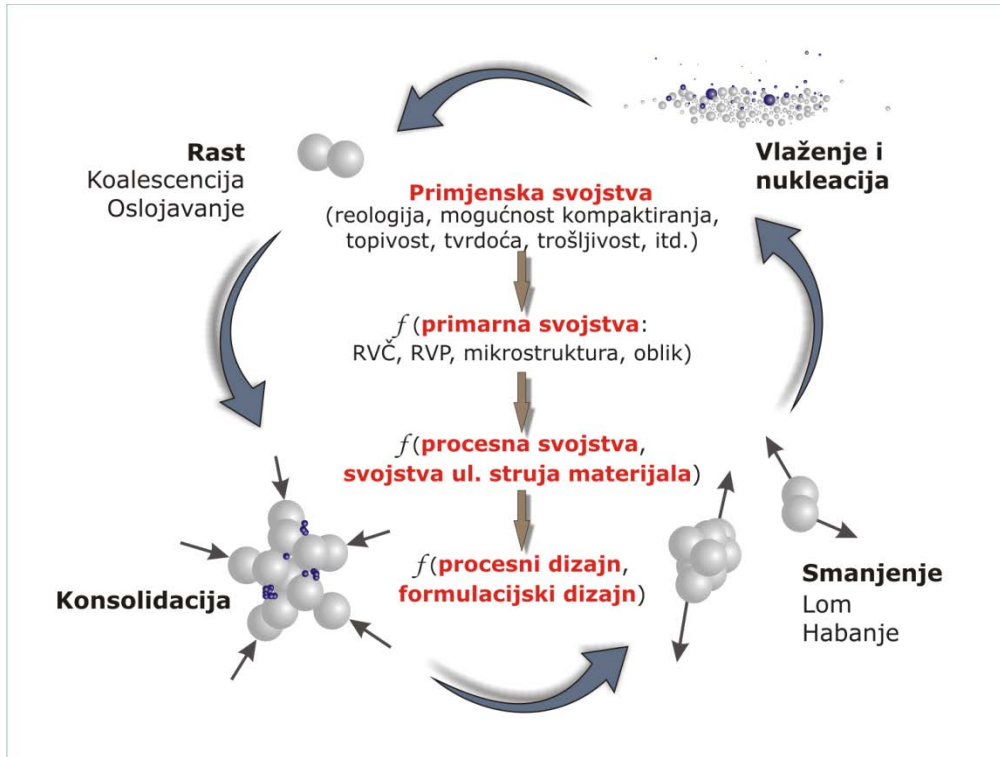
U slučaju nedostatne otpornosti čestica u daljnjim sudarima koje dovode do degradacije često je potrebno dodatno poticati sile između čestica dodatkom kapljevite vezivne tvari pri čemu dolazi do stvaranja premoštenja.<sup>3</sup>

Nastala nakupina čestica zove se granula i sastoji se od primarnih čestica postavljenih kao trodimenzionalna porozna struktura. Bitna svojstva granula su: veličina, poroznost, čvrstoća, viskoznost, otapanje i jednakost sastava.<sup>3</sup>

## 2.2. Mehanistička slika fenomena granuliranja

Granuliranje je kontrolirano s tri osnovna mehanizma: vlaženje i nukleacija originalnih čestica pomoću vezivne tekućine, rast i konsolidacija koje formira granule i lom i habanje samih granula (Slika 2.1.). Vlaženje i nukleacija je proces kombinacije primarnih čestica s kapljevinom radi formiranja novih granula ili nukleusa. Rast i konsolidacija je dio mehanizma granuliranja kojim se postiže povezivanje i povećanje nastalih granula u veće granule. Ova dva mehanizma određuju svojstva produkta tj. granule. Veličina krajnje granule u procesu granuliranja ovisi o konkurenciji mehanizama rasta, loma i konsolidacije.<sup>3</sup>

Opisom navedenih mehanizama dobivamo uvid u sveukupni proces okrupnjivanja primarnih čestica. Okrupnjivanje primarnih čestica započinje s vlaženjem i nukleacijom. Vlaženje se definira kao proces kojim se zrak unutar praznina između čestica zamjeni s tekućinom. Razmjerom i brzinom vlaženja utječemo na krajnju kvalitetu proizvoda u procesu granuliranja.<sup>3</sup> Slabo vlaženje dovodi do smanjene koalescencije pri čemu manji broj većih nukleusa, negranulirani prah i prevlažne mase dovode do široke raspodjele veličina nukleusa.<sup>4</sup> Početak granuliranja tj. vlaženje je važan dio mehanizma zbog utjecaja raspodjele veličine nukleusa na krajnju raspodjelu veličine granula.

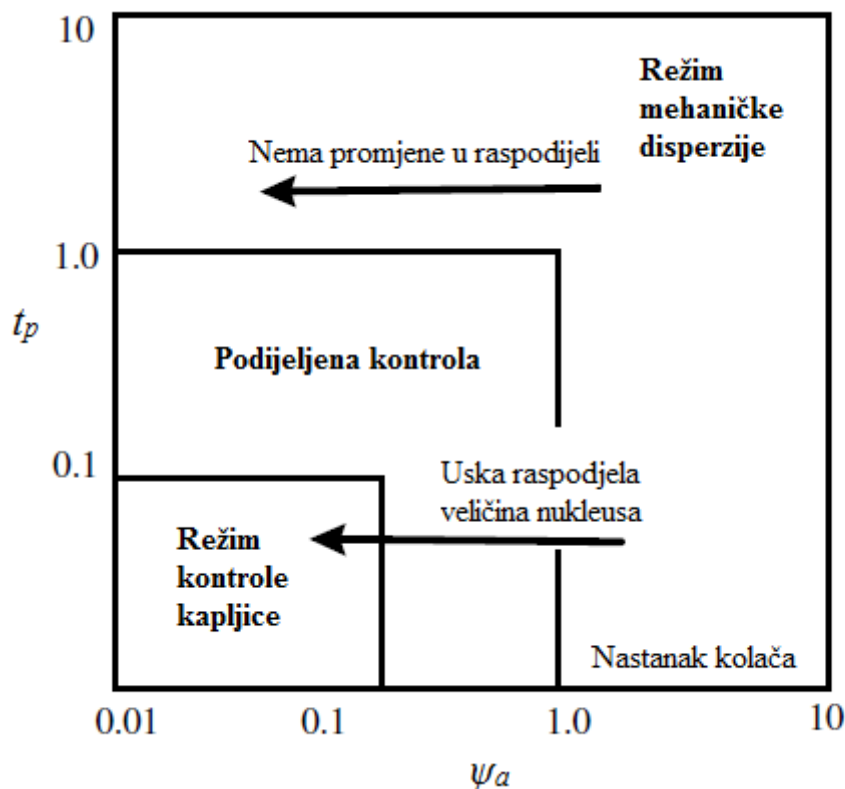


Slika 2.1. Prikaz mehanizama granuliranja – mehanistička slika fenomena.

Zbog navedenih razloga početno vlaženje je izrazito bitno za jednolike nukleuse koji formiraju jednolik produkt s uskom raspodjelom veličine. Fenomen vlaženja utječe i na raspodjelu pojedinih sastojaka unutar granule, proces sušenja i disperzije granula u tekućoj fazi.

Vlaženje utječe na nukleaciju i omogućava nastanak nukleusa od primarnih čestica koji nisu imali dovoljno energije za stvaranje krutih premoštenja. Nukleacija tokom vlaženja ovisi o relativnoj veličini kapljica i primarnih čestica. Tijekom nukleacije kapljica može biti veća ili manja od primarnih čestica. Velika kapljica naspram malih primarnih čestica omogućuje nukleaciju unosom malih primarnih čestica unutar kapljice i nastaju nukleusi sa zasićenim porama. Mala kapljica naspram velikih primarnih čestica omogućuje raspodjelu kapljice na površinu primarnih čestica koje se sudarom koalesciraju i proizvode nukleuse sa zrakom unutar pora (Slika 2.2.). Osim navedenog vlaženje je kontrolirano napetošću površine tekućine, kutom interakcije s materijalom od kojeg je građena četica, veličinom kapljice i raspodjelom tekućine. Dodamo li jednu kap određene veličine u granulator nastati će samo jedan nukleus koji će biti proporcionalan veličini kapljice.<sup>3,4</sup>

Slučajevi gdje su kapljice veće od čestica definiraju tri režima nukleacije: režim koji kontrolira kapljica, režim koji kontrolira miješalica i podijeljena kontrola između navedenih režima (Slika 2.2.).<sup>2,3,4</sup>



Slika 2.2. Karta režima nukleacije.<sup>2,3,4</sup>

Nakon vlaženja i nukleacije opisat će se mehanizam konsolidacije i rasta granula. Konsolidaciju granula definiramo rastom gustoće granula sudarom s drugim granulama i opremom, što smanjuje njihovu poroznost i veličinu pora. Pri navedenom procesu istiskuje se zarobljeni zrak unutar pora granula kao i tekuće vezivo na površini granula.<sup>4</sup> Snaga granula određena je poroznošću. Porozne granule su slabije, lako se drobe i brzo se rasprše u otopini. Granule manje poroznosti imaju veću snagu i sporije se raspršuju u otopini. Poroznost granule utječe na deformabilnost granule i zasićenje pora granule tekućinom.<sup>3</sup>

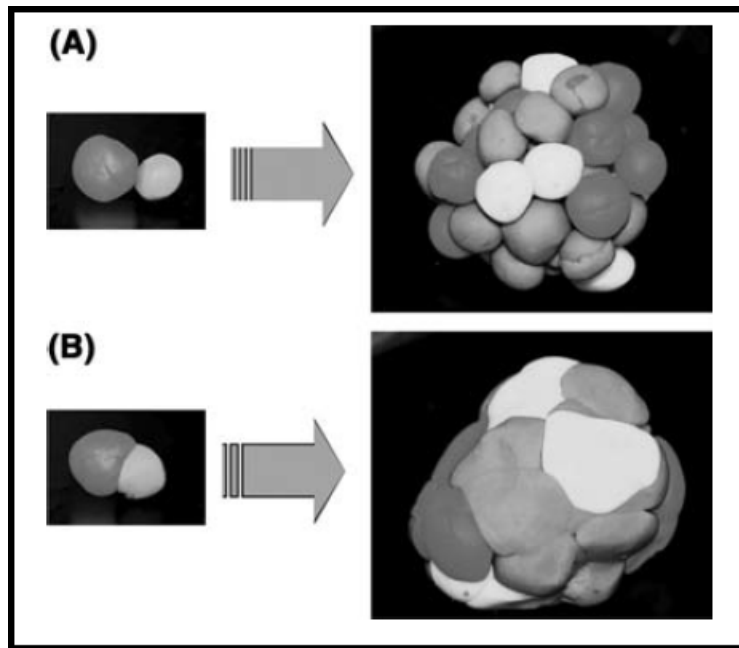
Tijekom sudara granule se mogu širiti i sabijati što je kontrolirano s tri mehanizma. Mehanizmom unutarčestičnog trenja i viskoznom raspršenjem granula unutar tekućine, postiže se otpornost prema sabijanju i širenju granula tijekom sudara. Kapilarni mehanizam približava čestice jednu drugoj i time pomaže sabijanju, te sprječava širenje granula.<sup>2</sup>

Tijekom konsolidacije granula unutarčestično trenje i viskozni otpor se povećavaju zbog većeg broja unutarčestičnih kontakata i manjih razmaka između čestica. Osim povećanja unutarčestičnog trenja i viskoznog otpora povećava se i kapilarna sila dok se ne postigne zasićenost granule. Zasićena granula ima minimalnu poroznost koja izjednačuje sile sabijanja i širenja.<sup>2</sup>

Rast granula možemo opisati kao spajanje postojećih granula i uslojavanje praha na prethodno formirane nukleuse ili granule. Kako granule rastu spajanjem, istodobno se sabijaju mehanizmom konsolidacije.<sup>4</sup>

Deformacija granule ili izostanak deformacije uvjetuje dva tipa rasta granule. Kod malih ili nepostojećih deformacija, prilikom sudara, rast granula je kontroliran od strane tekućeg sloja na površini i površinske deformabilnosti. Navedeno ponašanje se smatra nisko deformabilno. Tekući sloj na površini rasipa energiju koja nastaje prilikom sudara čestica.<sup>4</sup>

Prilikom sudara može doći do velike deformacije granula pa se rast granula i konsolidacija odvijaju istovremeno. Takvo ponašanje smatramo visoko deformabilno i ono stvara granule koje su zbijene jedna s drugom, naspram nisko deformabilnog sistema kod kojeg su granule zalijepljene jedna za drugu. Iz navedenog razloga visoko deformabilno ponašanje nam daje gušće granule (Slika 2.3.).<sup>4</sup>

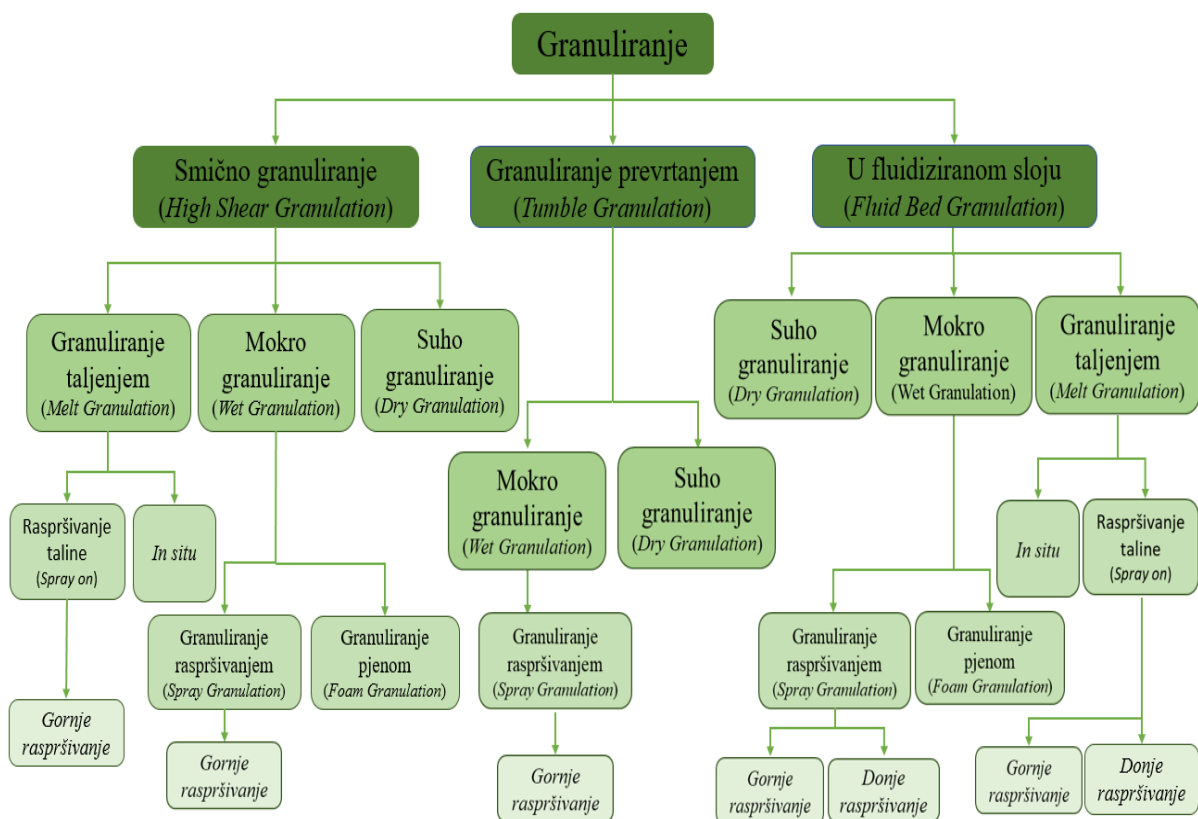


**Slika 2.3.** Struktura granula A) niske deformabilnosti i B) visoke deformabilnosti.<sup>4</sup>

Tijekom granuliranja međusobni sudari granula i sudari s opremom uzrokuju lom granula i habanje granula. Lom granula ili fragmentaciju možemo opisati kao raspadanje granule na dva ili više manjih dijelova. Habanje ili eroziju opisujemo smanjenjem veličine granula uslijed gubitka primarnih čestica s njezine površine. Kompatibilnost veziva s primarnim česticama i plastično-elastična svojstva veziva utječu na svojstvo otpora loma granula i tvrdoću granula. Također, tvrdoća i čvrstoća se povećavaju sa smanjenjem praznina unutar granula, što dovodi do manjeg loma i habanja granula. Postoji više empirijskih i teorijskih opisa ovih mehanizama. Iz navedenog možemo zaključiti da je lom i habanje granula kontrolirano promjenom svojstva granula i procesnih parametara granulatora.<sup>3</sup>

### 2.3. Podjela granuliranja

Stohastičko gibanje čestica je posljedica intenzivnog miješanja praškastog materijala u točno određenoj procesnoj geometriji. Korištenjem procesnih jedinica, u kojima se prah miješa postizemo stohastičko gibanje. U procesnoj jedinici prah se može miješati prevrtanjem, smično i u fluidnom sloju. Prema navedenim načinima miješanja granuliranje može biti granuliranje prevrtanjem, smično granuliranje i granuliranje u fluidnom sloju (Slika 2.4.). Svaki od ovih načina granuliranja koristi posebno dizajnirane graulatore za postizanje stohastičkog gibanja čestica. Granulatori u obliku diska i bubnja se koriste kod granuliranja prevrtanjem, miješalica kod smičnog granuliranja, dok kod granulatora s fluidiziranim slojem fluidnost čestica uvjetuje stohastičko gibanje.<sup>1</sup> Postoji podjela koja je više vezana uz općenite kemijske procese, ali vrijedi i za procese granuliranja, pa možemo podijeliti granuliranje na šaržno i kontinuirano.<sup>5</sup>



**Slika 2.4.** Shematski prikaz podjele granuliranja prema načinu postizanja i održavanja stohastičkog gibanja, vrsti veziva i načinu doziranja veziva.

### 2.3.1. Smično granuliranje (*Shear Granulation*)

Proces u kojem koristimo miješalo za postizanje stohastičkog gibanja čestica nazivamo smično granuliranje. Granulatori s miješalicom, ovisno o snazi smicanja koja djeluje na praškasti sloj dijele se na tri kategorije: nisko smični, srednje smični i visoko smični granulatori.<sup>4</sup> Granulatori s miješalicom su dizajnirani u svrhu dobivanja poželjnog svojstva granule. Također imaju široku uporabu u farmaceutskoj industriji i koriste se u proizvodnji gline, keramike, detergenata i poljoprivrednih kemikalija. Prednosti i nedostaci granulatora s miješalicom navedeni su u tablici (2.2.). Granulatori s miješalicom mogu obraditi širok raspon materijala. Razlog ove mogućnosti je u miješalu i razbijalu koji razlome grude materijala i mehanički rasprše tekuće vezivo. Kompleksi tok, širok raspon smične brzine i istodobni utjecaj sva tri potprocesa granuliranja onemogućuju potpunu kontrolu nad krajnjim svojstvima proizvoda. Zbog navedenog granulatori s miješalicom tvore male, gušće i manje sferične granule naspram granulatora koji koristi prevrtanje.<sup>2</sup>

**Tablica 2.2.** Prednosti i nedostaci granulatora s miješalicom.<sup>2</sup>

Prednosti	Nedostaci
-bolja obrada kohezivnih prašaka i bolje raspršenje viskoznih veziva	-visok početni kapital, cijena održavanja i rada procesa
-proizvodnja produkta koji je izdržljiviji naspram ostalih produkata drugih granulatora	-granule su manje sferične naspram one u granulatoru prevrtanjem
-proizvodnja samo malih (manjih od 1 mm) gustih granula	-najkompleksniji granulatori, nepogodni za uvećavanje sistema i održavanje stalnih svojstava proizvoda

### 2.3.2. Granuliranje prevrtanjem (*Tumbling Granulation*)

Granuliranje prevrtanjem koristi ravnotežu između gravitacije i centrifugalne sile radi postizanja stohastičkog gibanja čestica. Ova vrsta granuliranja može se odvijati u tri različite vrste granulatora koji postižu stohastičko gibanje. Granulator s diskom sastoji se od rotirajućeg diska postavljenim pod kutom od 45° do 55° i rotiran određenom kritičnom brzinom.<sup>2</sup> Prednost ovog granulatora je jednolika veličina granula i zauzima manje prostora. Granulator s bubnjem, sastavljen od otvorenog nagnutog cilindra koji se rotira manjom kritičnom brzinom u odnosu na kritičnu brzinu granulatora s diskom. Ovaj granulator može obraditi veće količine materijala i ima dulje vrijeme zadržavanja. Konusan granulator sastavljen je od skraćenog konusa sa zdjelastim dnom.



Granuliranje prevrtanjem najčešće se primjenjuje u metalurškoj i poljoprivrednoj industriji, specifično u obradi rude i proizvodnji gnojiva. Uočeno je kao i kod smičnog granuliranja da i ova vrsta granuliranja ima svoje prednosti i nedostatke ( Tablica 2.3.).

**Tablica 2.3.** Prednosti i nedostatci granuliranja prevrtanjem.<sup>2</sup>

Prednosti	Nedostatci
-nastaju granule visoke gustoće	-mogu se proizvesti samo veće granule (raspon veličine je 2 do 20 mm)
-mogućnost provedbe procesa premazivanja velikih čestica	-teško je proizvesti porozne granule
-kontinuirani proces	-granulatori zauzimaju puno prostora
-velika količina unosa materijala	



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



**Slika 2.6.** Fotografija disk granulatora u laboratorijskom mjerilu  
(Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo, Zagreb, Republika Hrvatska).

### **2.3.3. Granuliranje u fluidiziranom sloju (*Fluid Bed Granulation*)**

Fluidizacija je postupak u kojoj praškaste krutine, pri kontaktu s plinom, prevodimo u fluidno stanje. Određene brzine plina daju česticama slobodu kretanja unutar faze. Krute čestice unutar ovakvog sustava se gibaju izrazito turbulentno, slično gibanje uočava se prilikom vrenja. Ovakvo gibanje se može povećati ubrzavanjem plina. Dodatkom veziva prilikom fluidizacije dobiva se osnova za granuliranje u fluidiziranom sloju. Ovakva vrstu granuliranja se definira kao proces u kojem unošenjem veziva u fluidizirani sloj proizvodi granule, gdje fluidizirani sloj potiče stohastičko gibanje čestica. Granuliranje u fluidiziranom sloju se upotrebljava u proizvodnji gnojiva, industrijskih kemikalija, poljoprivrednih kemikalija i farmaceutskoj industriji. Granulator s fluidiziranim slojem sastoji se od raspodjelne rešetke na kojem se nalazi fluidizirani sloj, raspršivača i vrećastih filtera ili ciklona. Raspodjelna rešetka je nosač čvrste tvari te tokom komprimiranog zraka, po potrebi prethodno zagrijanog, omogućuje željenu hidrodinamiku sustava. Raspršivač, smješten iznad, ispod ili unutar fluidiziranog sloja raspršuje kapljevito vezivo. Vrećasti filteri ili cikloni uklanjaju prah iz izlaznog plina. Osim zraka, za fluidizaciju moguće je koristiti i druge plinove ili mješavine plinova. Primjer su sustavi u kojima postoji vjerojatnost eksplozije i

gdje se zrak može zamijeniti čistim dušikom.<sup>2</sup> Prednosti i nedostaci ove metode granuliranja su prikazani u tablici (2.4.).

**Tablica 2.4.** Prednosti i nedostaci granuliranja u fluidiziranom sloju.<sup>2</sup>

Prednosti	Nedostaci
-iznimno visoke kontaktne površine fluid-čvrsto po jedinici volumena procesnog prostora	-defluidizacija zbog pretjeranog i nekontroliranog rasta ukoliko procesni uvjeti nisu dobro kontrolirani
-istodobno granuliranje i sušenje, uklanja potrebu za dodatnim sušionikom	-veliki operativni troškovi zbog uspostave i održavanja fluidiziranog stanja
-visok stupanj izmiješanosti pojedinih faza	-prisutnost izrazitog habanja među jedinkama
-lakoća dobivanja malih poroznih granula (manje od 1 mm) iz čvrstog supstrata	-nemogućnost uzgibavanja finih, kohezivnih prašaka
-mogu se dobiti čvrste, slojevite granule sa uskom raspodjelom veličine čestica	
-jako dobar prijenos tvari i topline	
-visok stupanj učestalosti nasumičnih sudara među jedinicama	



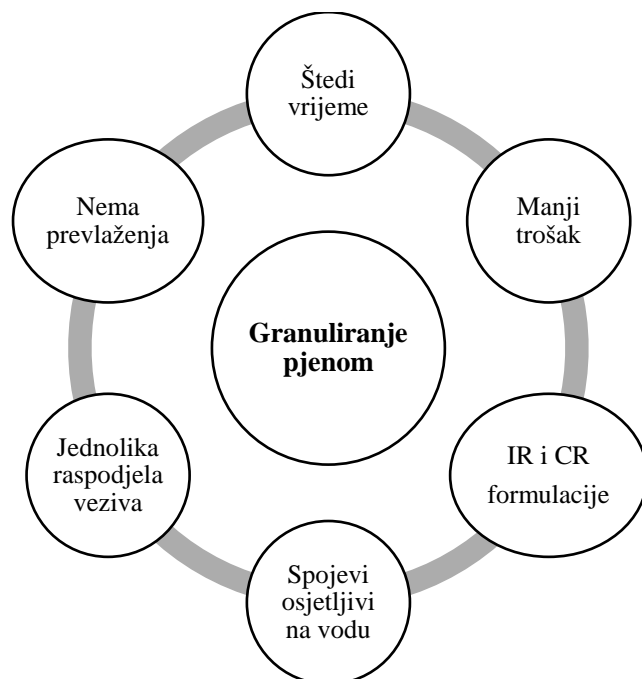
**Slika 2.7.** Fotografija granulatora s fluidiziranim slojem Uni-Glatt (Glatt GmbH, Binzen, SR Njemačka).

### 2.3.4. Načini doziranja veziva u procesu granuliranja

Granuliranje prevrtanjem, smično granuliranje i granuliranje u fluidnom sloju su klasificirani ovisno o svojstvima veziva. Dije se na mokro, suho i granuliranje taljenjem (Slika 2.4.). Mokro granuliranje koristi tekuće vezivo raspršeno u obliku pjene ili kapljica na praškasti sloj koji se stohastičko giba u miješalici. Otapalo koje je sadržavalo vezivo uklanja se hlapljenjem. Suho granuliranje povezuje čestice suhim premoštenjima koji nastaju uslijed djelovanja elektrostatskih ili Van der Waals sila. Granuliranje taljenjem postižemo taljenjem krutog veziva pri niskim temperaturama koji tvori tekuća premoštenja pri stohastičkom gibanju čestica.<sup>1</sup>

### 2.4. Granuliranje pjenom (*Foam Granulation*)

Tradicionalni mokri granulacijski procesi koriste raspršivač za dodavanje tekućeg veziva. Tekuće vezivo raspršuje se na intenzivno miješanom fluidizirani sloju u svrhu vezivanja primarnih čestica i formiranja kolektiva granula. Otkrivena je relativno nova metoda dodavanja tekućeg veziva u procesu mokrog granuliranja. Navedena metoda koristi tekuće vezivo u obliku pjene.<sup>1</sup> Prednosti granuliranja pjenom prikazani su na slici 2.8.



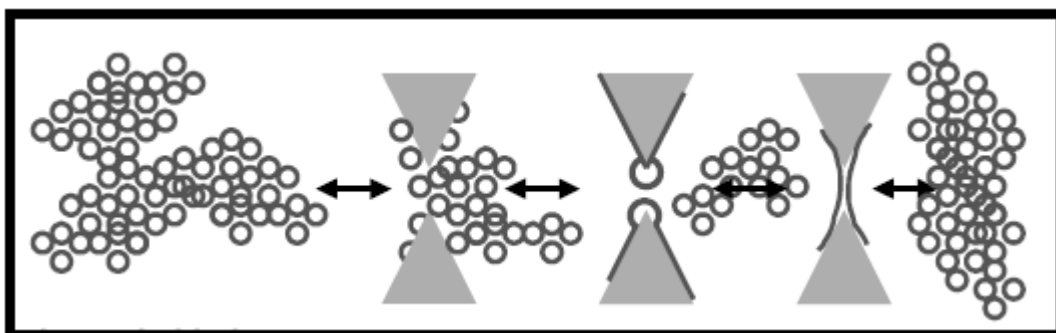
**Slika 2.8.** Prednosti granuliranja pjenom.

### 2.4.1. Otkriće granuliranja pjenom

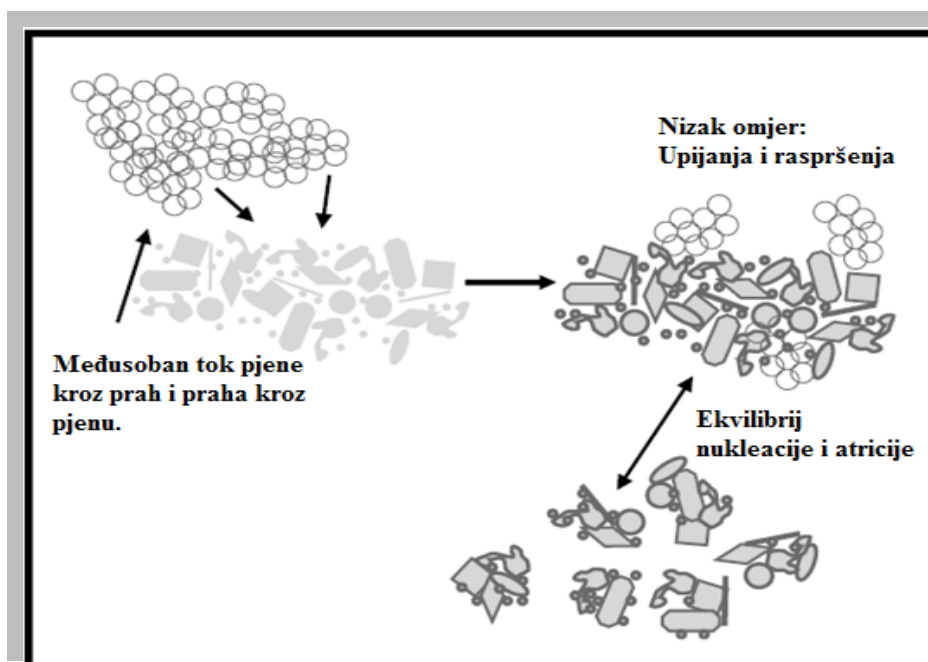
Istraživanja procesa granuliranja pjenom otkrivaju veliki potencijal u unaprijeđenju postupka raspršenja veziva koje utječe na nukleaciju i sveukupno ponašanje granula u fluidnom sloju. Zbog boljeg raspršenja veziva mogu se proizvoditi granule s boljim svojstvima. Izbacivanjem raspršivača iz procesa granuliranja pjenom izbjegavaju se problemi vezani uz izbor raspršivača i njegovu blokadu tekućim vezivom. Samim time se smanjuje kompleksnost sustava i sprječava se mogući gubitak zbog potrebnog ponavljanja postupka uslijed blokade veziva.<sup>6</sup>

Mehanizam granuliranja pjenom se može opisati iz teorija unaprijeđenih procesa povrata nafte gdje su korištene pjenaste tekućine. Slika 2.9. prikazuje dinamički trodimenzionalni proces granuliranja pjenom. Dvostruke strelice se koriste da prikažu odvijanje mehanizma u oba smjera. Nadalje, slika prikazuje tok pjene kroz porozni medij, u ovom slučaju prah i tok praha kroz pjenu. Važan dio ovog procesa je tok pjene kroz porozni mediji procesom „loma i sastavljanja“. U ovom procesu mjehuri pjene mogu puknuti i stvaraju premoštenja između praškastih čestica koji služe kao regeneracijske točke pjene za slobodan plin ili pjenom koja ju dotiče.<sup>6</sup>

Svojstvo pjene odnosa „raspršenja i upijanja“ utječe na granulacijski mehanizam. Ovo svojstvo je korišteno u tekstilnoj industriji u obradi tekstila. Manja količina vode tokom obrade rezultira bržim i manje energetski intenzivnim sušenjem. Najveća prednost je što pjena može zamijeniti vodu koja bi se koristila sa zrakom. Nadalje, mjehur koji dotakne suhu površnu pukne i ovlaži sve što u tom trenu dodiruje. U kontaktu s mokrom površinom, osobino sa sustavom sličnim mjehuru, mjehur će klizati sve dok ne dođe do suhog dijela površine i onda će se urušiti. Zbog ovoga dana je mogućnost penetracije pjene u gusti materijal. Kombinacijom navedenih svojstava se može opisati mehanizam granuliranja pjenom. Pjena u ovo mehanizmu preferira širenje po površini naspram upijanja u nju, čestice postanu presvučene pjenom i prah do određene granice upija tekućinu koja se nalazila u pjeni (Slika 2.10.).<sup>6</sup>



Slika 2.9. Prikaz mehanizma granuliranja pjenom - nastajanje mostova i regeneracija pjene.<sup>6</sup>



Slika 2.10. Prikaz mehanizma nukleacije pri procesu granuliranja pjenom.<sup>6</sup>

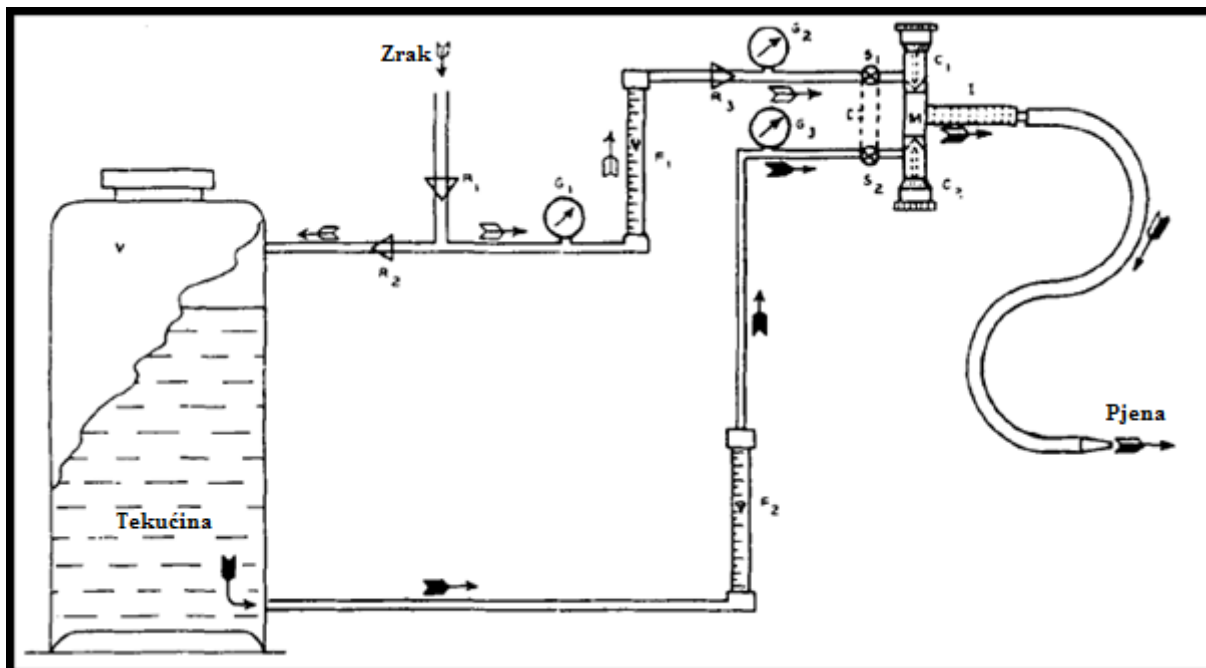
#### 2.4.2. Proizvodnja pjene

Povećani rizik od požara zapaljivih tekućina povezanih s razvojem moderne industrije, potaknuo je interes u proizvodnji protupožarnih pjena. Istraživanja na području proizvodnje protupožarnih pjena su bila hendikepirana zbog nemogućnosti izvođenja eksperimenta na laboratorijskoj razini. Nepostojanje aparatura za kontinuiranu proizvodnju malih količina pjene su uzrok nemogućnosti izvođenja eksperimenta. Takva aparatura bi bila korisna u istraživanjima gašenja požara u tankovima nafte injektiranjem pjene kroz dno tanka. Eksperimenti u realnoj veličini bi bili preskupi i ne bi se mogli kontrolirati. Radi rješavanja navedenih problema razvijen je generator pjene za laboratorijsku primjenu.<sup>7</sup>

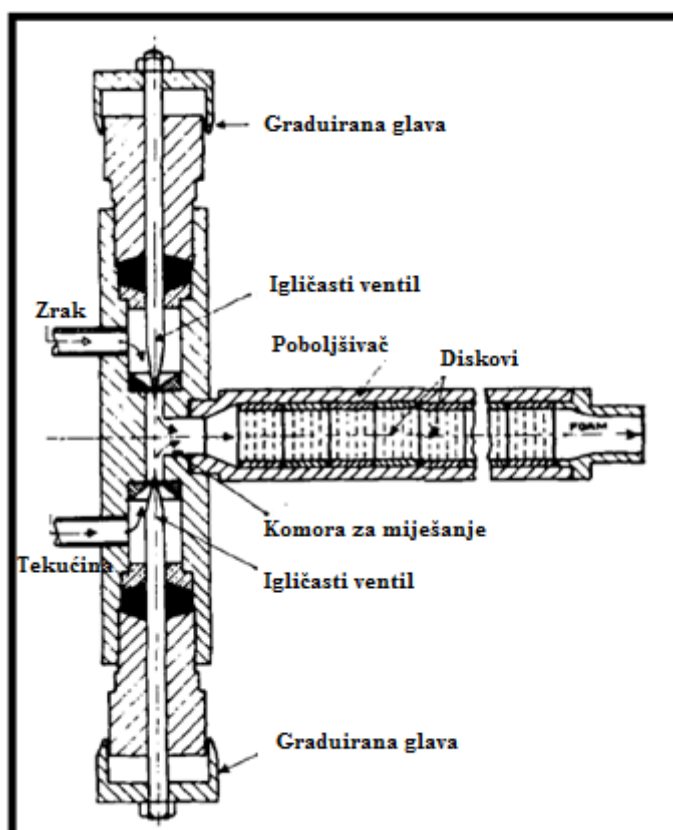
Generator pjene koji se upotrebljava u laboratorijskim eksperimentima proizvodi male količine mehaničke pjene. Mehanička pjena velike površine nastaje mehaničkim metodama miješanja materijala i razlikuje se od ostalih pjena po načinu nastajanje disperzne faze. Ostale pjene generiraju disperznu fazu kemijskom interakcijom materijala pjene.<sup>7</sup>

Oprema koja generira pjenu visoke smične snage i velike količine najčešće se koristi u protupožarne svrhe. Prvi pokušaj je konstrukcija malog generatora pjene s rašljastim cijevima. Preniski ekspanzijski faktor i mala smična snaga su pokazali da ovaj generator je nepovoljan za proizvodnju mehaničke pjene. U drugom pokušaju mjerena količina zraka i otopine za pjenjenje se nalazi u uređaju koji funkcionira na principu držanja plina. Zrak i otopina za pjenjenje izlaze u električnu pumpu sa zupčanicima koja ih miješa. Pokušaj s ovom aparaturom proizvodi nejednoliku pjenu, osobito prilikom proizvodnje visoko ekspanzivne pjene i ispušta veliku količinu nemiješanog zraka. Prilikom korištenja ove aparature uočeno je da tip proizvedene pjene ovisi o uvjetima pri izlazu iz pumpe. Sljedeći korak u razvoju je izbor sistema s prethodno miješanom otopinom za pjenjenje. Otopina je držana u hermetičko zatvorenoj posudi u koju se s vrha upuhuje komprimirani zrak. Cijev za zrak je postavljena na vrhu, a za vodu na dnu posude. Cijevi vode kroz kontrolne ventile u pumpu sa zupčanicima. Uočeno je da pumpa sa zupčanicima nije potrebna i da unos tekućine i zraka u suprotne odjeljke T-cijevi proizvodi pjenu koja izlazi kroz treću cijev u sredini cijevi.<sup>7</sup>

Opis rada ove aparature dat će bolji uvid u proizvodnju mehaničke pjene na laboratorijskom nivou (Slika 2.11.). Komprimirani zrak prolazi do reducirajućeg ventila  $R_1$  koji kontrolira tlak u cijevi i zrakom opskrbljuje dvije cijevi koje se razdvajaju. Jedna od cijevi sa zrakom dovodi do reducirajućeg ventila  $R_2$  na cijevi koja se dalje nastavlja na hermetički zatvorenu posudu  $V$ . Hermetički zatvorena posuda  $V$  sadrži prethodno miješanu otopinu za pjenjenje. Druga cijev sadrži mjerilo za tlak i nastavlja na rotametar  $F_1$  kroz koji dalje zrak teče pored reducirajućeg ventila  $R_3$ , ventila za zatvaranje  $S_1$  i igličastog kontrolnog ventila  $C_1$  do komore za miješanje  $M$ . Otopina za pjenjenje je istiskana iz posude  $V$  kroz cijev u rotametar  $F_2$  i nastavlja kroz ventil za zatvaranje  $S_2$  i igličasti kontrolni ventil  $C_2$  do komore za miješanje  $M$  (Slika 2.7.). Otopina i zrak pod jednakim tlakom ulaze u komoru za miješanje kroz mlaznice na suprotnim stranama komore. Korištenjem reducirajućih ventila  $R_2$  i  $R_3$  kontrolira se ulazni tlak otopine i zraka. Pjena izlazi iz komore i prolazi kroz poboljšivač  $I$  koji sadrži diskove s gazama i raspršuje pjenu pomoću cijevi s određenim nastavkom (Slika 2.12.).<sup>7</sup>



Slika 2.11. Aparatura za proizvodnju mehaničke pjene za laboratorijsku primjenu.<sup>7</sup>



Slika 2.12. Komora za miješanje zraka i tekućine, T-cijev.<sup>7</sup>



### 2.4.3. Karakteristike pjene

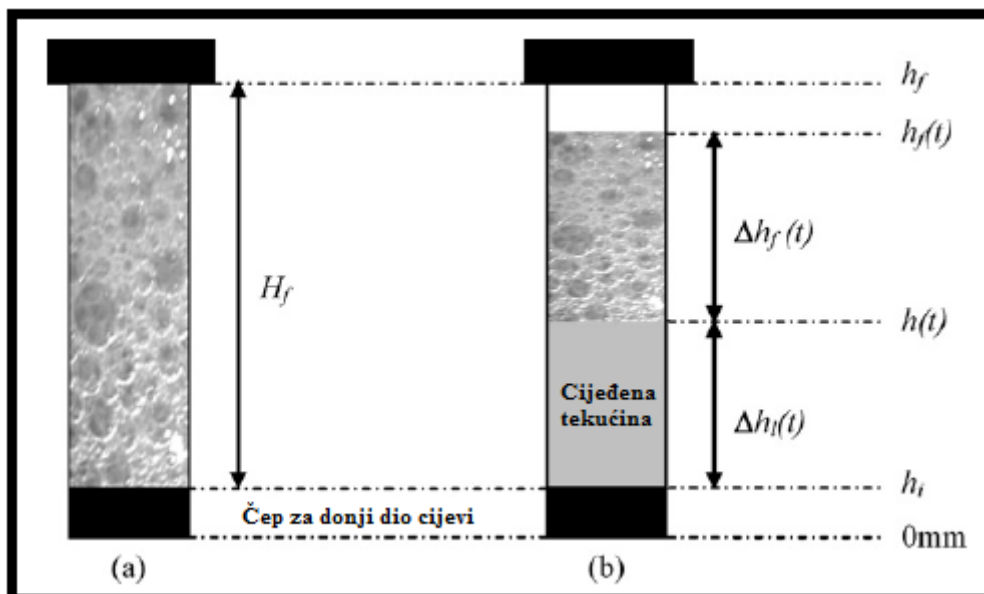
Pjena plina i tekućine je višefazna smjesa koja pokazuje određena fizikalna svojstva i ima koristi u industriji. Velika specifična površina, niska brzina međufaznog klizanja, veliki raspon širenja i konačni stresni doprinos pokazuju široku korist osobito u kemijskoj industriji. Pjena sadržava zanimljive strukture koje se mijenjaju tijekom vremena prilikom deformacije ili gubitka tekućine. Možemo opisati pjenu kao neuređenu mješavinu mjehura različitih veličina koje mogu biti monodisperzne. Ovisno o udjelu tekućine pjena može biti suha i vlažna.<sup>8</sup>

Kvaliteta pjene ovisi o odnosu tekućine i plina unutar pjene a definirana je kao udio plina u pjenu (jednadžba 2.1). Veći udio plina u pjenu daje stabilnu pjenu s velikim brojem malih mjehurića i visokom kvalitetom pjene. Mali udio plina u pjenu daje mokru pjenu niske kvalitete koja je slična tekućini s grubim mjehurima koji se brzo urušavaju. Proces granuliranja pjenom najčešće koristi pjenu kvalitete oko 90 %.<sup>9</sup>

$$FQ = \frac{V_g}{V_g + V_l} \times 100\% \quad (2.1.)$$

Iako su pjene jednostavnog sastava teško ih je okarakterizirati zbog njihove metastabilnosti. Danas postoje samo empirijski modeli koji karakteriziraju pjenu.

Dva dinamička procesa odvijaju se unutar pjene, cijedenje pjene i raspodjela plina u mjehure. Cijedenje pjene je jedna od važnih svojstava pjene koje se definira tokom tekućine iz pjene.<sup>8</sup> Određivanjem profila preobrazbe pjene kao funkciju visine unutar cijevi mogu se postaviti parametri koji pomažu u određivanju svojstva cijedenja pjene (Slika 2.13.).



Slika 2.13. Parametri mjerenja promjene udjela pjene i tekućine u staklenoj posudi cilindričnog oblika na početku mjerenja (a) i nakon određenog vremena (b).<sup>9</sup>

Parametri  $h_i$  do  $h_l$  predstavljaju tekuću frontu, a  $h_l$  do  $h_f$  predstavljaju frontu pjene. Pri vremenu  $t = 0$  visina pjene ( $H_f$ ) se može prikazati kao:

$$H_f = h_f - h_i \quad (2.2.)$$

Tekući dio pjene ( $H_l$ ) možemo dobiti potpunim raspadom pjene:

$$H_l = h_l - h_i \quad (2.3.)$$

Možemo izračunati kvalitetu pjene pomoću odnosa visina pjene i tekućine u cijevi

$$FQ = \left( 1 - \frac{H_l}{H_f} \right) \times 100\% \quad (2.4.)$$

i prikazati visinu cijedene tekućine kao funkciju vremena:

$$\Delta h_l(t) = h(t) - h_i \quad (2.5.)$$

Iz navedenog slijedi da je brzina cijedenja pjene proporcionalna povećanju količine cijedene tekućine na dnu. Eksperimentalni podatci preuzeti iz rada Tan i Hapgood<sup>9</sup> pokazuju da pjena visoke kvalitete ima guste strukture mjehura koji se opiru koalescenciji, doprinose većoj stabilnosti pjene i manje se cijede. Također, pjena niske kvalitete ima mali broj većih mjehura koji tvore nestabilnu pjenu. Nestabilnija pjena s većom količinom tekućine doprinosi većem cijedenju pjene.<sup>9</sup>

Zadnje svojstvo pjene, također bitno za granuliranje pjenom je disperzija ili raspršenje pjene. Raspršenje pjene se definira homogenim udjelom pjene u cjelovitom sustavu. Pjena se raspršuje ovisno o režimu strujanja praškastog sloja. Uslijed „bumping“ režima strujanja partikulskog sustava, pjena je ostala u originalnom obliku dok se kretala s praškastim slojem. Nakon određenog perioda rotacije praška pjena se izduljila i deformirala. Pojavu izduljenja i deformacije uzrokuje relativno gibanje čestica i visoko deformabilna priroda pjene. Izduljenje omogućuje raspodjelu pjene na veliku površinu čestica, efikasnu dostavu veziva i dobru pokrivenost čestica. Tokom procesa izduljenja pjena se cijedi u praškasti sloj i stvara tekuća premoštenja sa praškastim česticama koji dalje formiraju nukleuse. Također, u gornjem sloju

čestice ulaze u pjenu i formiraju nukleuse. „*Bumping*“ režim strujanja partikulskog sustava omogućuje lokalizirano cijedenje pjene i nasumične sudare čestica s pjenom na površini praškastog sloja što uvjetuje pojavi vlaženja i nukleacije. Kombinirani efekti cijedenja pjene i nasumičnih sudara čestica s pjenom formiraju tanak, ravan i visoko zasićeni sloj na površini praškastog sloja. Tokom „*bumping*“ režima strujanja čvrste tvari pjena se dispergira sporo zbog manje intenzivnog miješanja. „*Roping*“ režim je intenzivne prirode. Pjena se dispergira vrlo brzo pod utjecajem intenzivnog miješanja. Intenzivno miješanje uzrokuje micanje pjene prema središtu posude što dovodi do zaključka da se nukleacija i vlaženje, uz mehaničko miješanje odvijaju ispod praškaste površine. „*Roping*“ režim raspršuje tekućinu unutar pjene u puno veći volumen praha i tvori nukleuse manje zasićene tekućinom.<sup>9</sup>

Poveže li se svojstvo disperzije pjene s kvalitetom pjene, vidi se da pjene niske kvalitete uzrokuju širi utjecaj vlaženja i nukleacije. Pjena niske kvalitete u usporedbi s pjenom visoke kvalitete daje veći udio nukleusa. Pjena visoke kvalitete nije u mogućnosti formirati visoko zasićene, snažne nukleuse zbog manje zasićenosti vezivom koja uzrokuje premoštenja između čestica. Pjena niže kvalitete je nepoželjna u uvjetima manjeg intenziteta miješanja. Manji intenzitet miješanja pjene niže kvalitete uzrokuje nastajanje grudica.<sup>9</sup>

#### **2.4.4. Utjecaj makroskopskih svojstava na odziv procesa granuliranja pjenom**

Utjecaj na makroskopska svojstva se može opisati transformacijskom kartom (slika 2.10.) koja prikazuje interakcije parametara procesa i materijala u odnosu na brzinu miješala i utjecaj na raspodjelu veličine čestica.<sup>8</sup>

Povećanje omjera tekućina/krutina s većom brzinom miješala uvjetuje povećanju veličine granula. Utjecaj omjera tekućina/krutina na veličinu granula postaje izraženiji s većom brzinom miješala (slika 2.14). Razlog izraženijeg utjecaja su nastale granule čije površine izražavaju veću adhezivnost i koje postaju tvrđe i snažnije. Daljnje zgrušnjavanje dovodi do nekontroliranog rasta granula, povećavajući veličinu granula koja je povoljna za proces tabletiranja.<sup>8</sup>

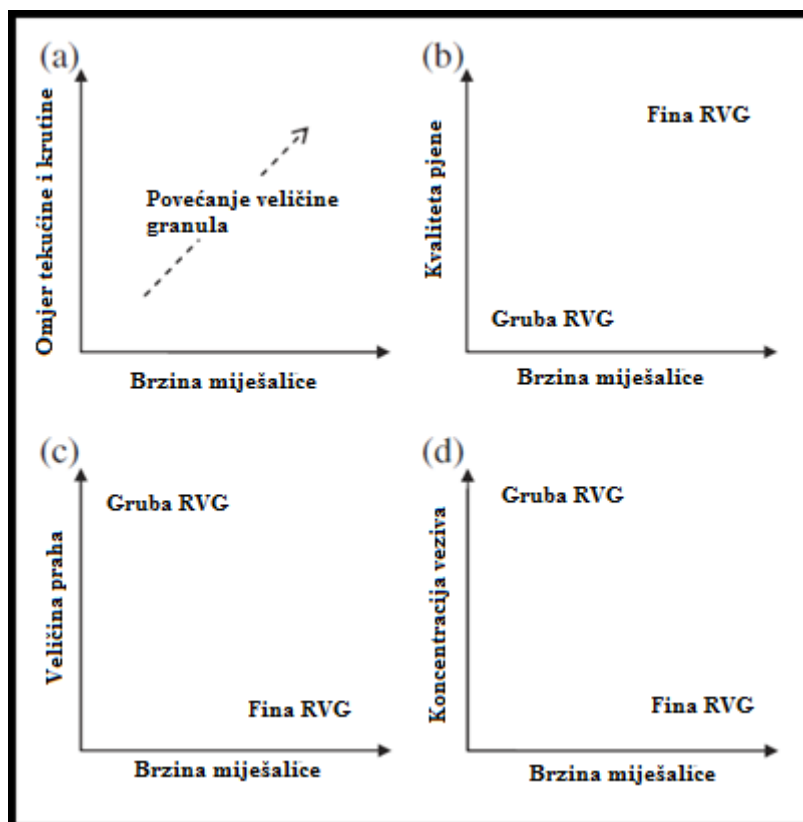
Visoka brzina miješala je najčešće poželjna postavka tokom granuliranja. Ponekad velika brzina ne daje idealne uvjete toka praha za optimalno granuliranje. Iako se laboratorijski dobije „*roping*“ režim praha u industriji, „*bumping*“ režim praha je najčešće prisutan zbog veličine mikser granulatora. Laboratorijska istraživanja pokazuju da povećanjem brzine miješala se smanjuje količina veziva potrebna za prijelaz između granulacijskih faza. Visoka brzina miješala poboljšava raspršenje veziva, povećava frekvenciju sudara ovlaženih čestica i brzinu prijelaza između granulacijskih faza. U fazi

prevlaženja visokom brzinom miješala nastaju veće granule koje dalje formiraju nepoželjne grude aglomerata. Izrazito velikim brzinama miješala se mogu dobiti sitne čestice zbog mehaničkog loma granula.<sup>8</sup>

Utjecajem kvalitete pjene na granule vidi se trend nastajanja većih granula sa smanjenjem kvalitete pjene. Pri niskim brzinama miješala i niskoj kvaliteti pjene mehanizam cijedenja pjene kontrolira vlaženje i nukleaciju. Suprotno, kod pjene visoke kvalitete, gdje mehanička disperzija kontrolira sustav i pogoduje nastanku manjih granule s užom raspodjelom veličine granula (Slika 2.14.).<sup>8</sup>

Povećanje veličina primarnih čestica uvjetuje daljnji nastanak većih čestica zbog lokaliziranog vlaženja i nukleacije kontroliranim mehanizmom cijedenja pjene (Slika 2.14.). Kod praškastih slojeva koji sadrže male primarne čestice cijedenje je usporeno i sustav je kontroliran mehanizmom mehaničke disperzije koja daje manje čestice.<sup>8</sup>

Koncentracija veziva utječe na veličinu granula. Veća koncentracija veziva daje veće granule. Vezivo visoke koncentracije se teže rasprši i dostupnije je pri malim brzinama miješala što dovodi do većih granula. Također, vezivo male koncentracije uzrokuje nastanak malih čestica zbog manje prisutnosti veziva i lakšeg raspršenja.<sup>8</sup>



Slika 2.14. Raspodjela veličina granula, transformacijske karte za granuliranje pjenom.<sup>8</sup>

#### **2.4.5. Usporedba granuliranja pjenom i granuliranja raspršivanjem**

Veliki napredak postignut je u kontroli i razumijevanju mehanizama procesa mokrog granuliranja. Najčešće je razvoj bio fokusiran na proces granuliranja raspršivanjem. Poznato je što se događa prilikom dodira kapljice koja sadržava vezivo s praškastim slojem, odvija se nukleacija i kasnije rast malih ili većih granula. Navedene potprocese dobivaju se u granuliranju raspršivanjem, ali se može uspostaviti i granuliranjem pjenom.<sup>10</sup>

Usporedbom različitih parametara granuliranja pjenom i granuliranja raspršivanjem u smičnom granulatoru, dobiti će se dojam različitosti ili sličnosti djelovanja ova dva procesa na granule. Sagledani su parametri raspodjele veličina čestica i utroška energije kao funkciju brzine miješala, kvalitete pjene i omjera tekućina/krutina za oba procesa. Također i raspodjelu vlage nakon dodatka tekućeg veziva u granulama nastalim granuliranjem pjenom i granuliranjem raspršivanjem.<sup>10</sup>

Granuliranje raspršivanjem i granuliranje pjenom uz tekuće vezivo uvjetuju formiranje granula. Granuliranje raspršivanjem proizvodi male kapljice veziva, a pjena male mjehuriće plina unutar tekućine veziva. Oba procesa se razlikuju po načinu doziranja veziva, ali se koriste za poboljšanje raspodjele veziva.<sup>10</sup>

Tijekom faze nukleacije i vlaženja, kapljice raspršivača penetriraju praškastu masu radi formiranja nukleusa pod uvjetom brze penetracije. Navedeni režim kontrole kapljice je idealan za granuliranje raspršivanjem. Također, pjena se može cijediti u praškasti sloj i dati nukleuse. Ovaj mehanizam nije povoljan za granuliranje pjenom zbog manje efikasnosti raspršenja pjene niske kvalitete pri malim brzinama miješala.<sup>10</sup>

Utrošak energije se povećava s povećanjem udjela tekućeg veziva koje povećava zasićenost praškaste mase i uvjetuje formiranju nukleusa granula. Povećanje utroška energije prilikom dodatka tekućeg veziva metodom raspršivanja je uvjetovano zasićenjem praškaste mase i količinom formiranih nukleusa. Navedeno povećanje označava rano vlaženje penetracijom i nukleaciju. Kod granuliranja pjenom, kasnije povećanje utroška energije označava zanemarivo djelovanje nukleacije nastale penetracijskim vlaženjem. Povećanje utroška energije se pojavljuje kasnije s rastom kvalitete pjene što jednako označava zanemarivo djelovanje nukleacije penetracijskim vlaženjem.<sup>10</sup>

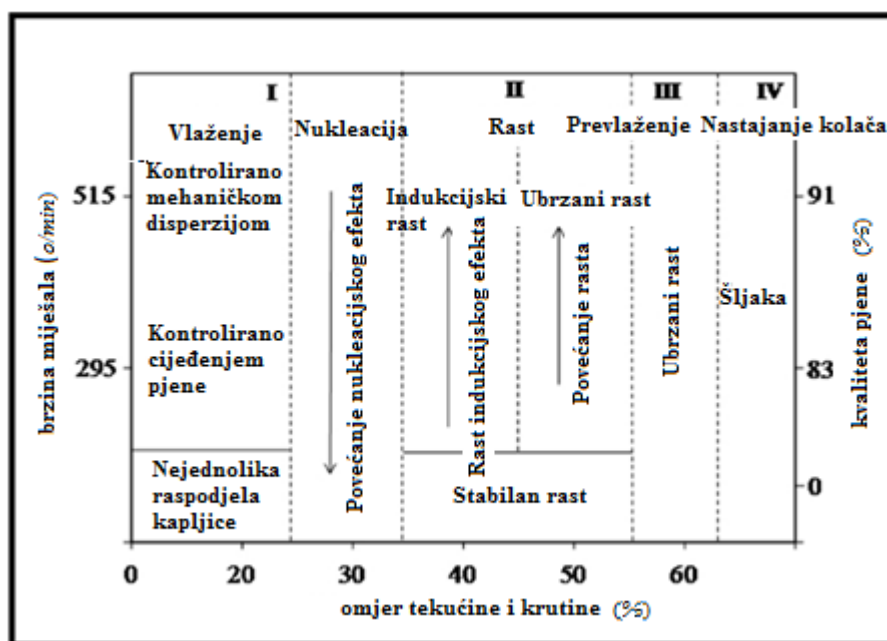
Režim kontrole kapljicom je idealan za granuliranje raspršivanjem radi dobivanja uske raspodjele veličine čestica. Zbog boljih poželjnih svojstava granula prilikom granuliranja van režima kontrole kapljice može se koristiti granuliranje pjenom. Jednako tako granuliranje pjenom daje užu raspodjelu veličine čestica s manje grudica zbog brze disperzije veziva i

efikasnog pokrivanja čestica. Postizanje režima mehaničke disperzije u postrojenjima je lakše nego postizanje režima kontrole kapljica zbog korištenja visoke brzine miješala.<sup>10</sup>

Rast granula kod granuliranja pjenom je poboljššan i dobivaju se veće granule nego kod granuliranja raspršivanjem. Tekuće vezivo unutar praškastog sloja pogoduje ubrzanom rastu granula. Granuliranje pjenom pokazuje prvo induksijski rast i zatim ubrzanim rast granula. Granuliranje raspršivanjem pokazuje stabilan rast granula.<sup>10</sup>

Raspodjela vlage za granuliranje pjenom i granuliranje raspršivanjem je poboljšana na kraju sakupljanja vlage. Poboljšanje je uzrokovano zbog miješanja. Raspodjela veličine mokrih i suhih granula pokazuje smanjenje količine velikih granula i povećanje količine malih, pri kraju sakupljanja vlage.<sup>10</sup>

Korištenjem mape režima prikazuje se ponašanje granuliranja za uspoređene procese (slika 2.15.). Granuliranje pjenom koristi režim mehaničke disperzije, dok granuliranje raspršivanjem koristi nukleaciju penetracijom kapljice izvan režima kontrole kapljice. Za nukleaciju u granuliranju raspršivanjem početna raspodjela veličine čestica pokazuje veći udio većih granula zbog nejednake nukleacije penetracijom kapljice. Mehanička disperzija za granuliranje pjenom proizvodi jednoliku raspodjelu veličine čestica za nivo veziva manji od limita prevlaženja. Suprotno je prikazano u režimu rasta granula pri usporedbi ova dva procesa. Granule povezane raspršivačem prikazuju stabilni rast granula, dok granule povezane pjenom induksijski rast nastavljen s brzim rastom granula. Kod granuliranja pjenom smanjenjem kvalitete pjene se reducira induksijski efekt rasta i pogoduje brzom rastu granula.<sup>10</sup>



Slika 2.15. Karta režima za sustave granuliranja - pjena vs. raspršivač.<sup>10</sup>

#### 2.4.6. Uvećanje procesa granuliranja pjenom (*Scale-up*)

Tehnička svrha uvećanja procesa (*scale-up*) jest održati identična svojstva proizvoda pri uvećanju mjerila procesa. Svako uvećanje procesa granuliranja provodi se s ciljem pravilnog odabira onih makroskopskih svojstava (procesni uvjeti i geometrija procesnog prostora iskazana simpleksima te dizajnom procesnih elemenata) koji će u granulatoru većih dimenzija (pilot i/ili komercijalnom) rezultirati željenim svojstvima kolektiva granula, istovjetnim onima već dobivenim u manjim (laboratorijskim) granulatorima.

Uspješno uvećanje procesa granuliranja i kontrola svojstva kolektiva granula u većem mjerilu iziskuje detaljan mehanistički opis i razumijevanje fenomena granuliranja na svim razinama procesa (jedinka, kolektiv granula, procesni prostor). Višerazinski pristup procesu jest konceptijski korak koji znatno unaprjeđuje skup pravila uvećanja procesa, a procedure uvećanja čini bitno korisnijim.

Istaknut skup pravila uvećanja jest primjenjiv za uvećanje šaržnog i/ili kontinuiranog procesa granuliranja, ali ne pogoduje željenom održanju svih karakteristika kolektiva granula. Međusobno konfliktna pravila uvećanja navode korisnike na vođenje procesa okrupnjavanja (u većim granulatorima) raznim strategijama.

Prilikom uvećanja procesa treba pratiti određene parametre koje će djelovati na kvalitetu granule. Podjelom u pet kategorija mogu se lakše uvidjeti parametri koji se prate radi bolje krajnje optimizacije uvećanog procesa (Tablica 2.5.). Postoje tri metode za kontrolu procesa na jednoj razini i prebacivanje na drugu razinu: metoda praćenja jednog reprezentativnog parametra koji diktira jedno ili više svojstvo granula, modeliranje procesa eksperimentalnim dizajnom koji, kada je model ustanovljen, može procijeniti kvalitetu granula sa promijenjenim procesnim uvjetima i modeliranje populacijske bilance granula koji prati intervale u raspodjeli veličina čestica.<sup>11</sup> Navedene metode su empirijske i vrijede samo za pojedini sustav koji se uvećava i ne može se koristiti na ostale sustave granuliranja.

Bezdimenzijske značajke koriste se pri uvećanju procesa. Poznate značajke iz literature Reynolds, Froude pokazuju svoju korist pri uvećanju različitih geometrija radi postizanja jednolikog krajnjeg proizvoda ili postizanja jednakih uvjeta proizvodnje pri industrijskim veličinama. Također, za granuliranje postoji bezdimenzijski fluks raspršivanja koji se može opisati kao omjer brzine kojom kapljice prekrivaju ovlaženo područje i toka praha kroz zonu raspršivanja. Fluks raspršivanja prikazuje se jednadžbom:

$$\psi_a = \frac{3\dot{V}}{2\dot{A}d_d} \quad (2.6.)$$

Postoje dva uvjeta fluksa raspršivanja i oni diktiraju veličinu nukleusa granula: nizak i visok fluks raspršenja. Otisci kapljica se ne preklapaju pri niskom, a preklapaju pri visokom fluksu raspršivanja. Zbog proporcionalnog odnosa početne veličine primarnih čestica i veličine kapljice nukleusi pri niskim vrijednostima fluksa spreja su proporcionalni kapljici, a pri visokim vrijednostima gube proporcionalnost sa kapljicom i generalno su veći. Povežemo li fluks raspršenja s raspodjelom veličine čestica dobivamo pri niskim vrijednostima usku raspodjelu veličine čestica. Porastom fluks raspršenja raspodjela se širi zbog nastanka aglomerata, a pri najvećoj vrijednosti fluks raspršenja zona raspršivača postaje kontinuirani kolač i nema sličnosti raspodjele veličine nukleusa sa raspodjelom veličine kapljica. Bezdimenzijski fluks raspršenja karakterizira operative parametre pomoću nukleacije u jednoj bezdimenzijskoj grupi. Nastajanje granula u granulatorima je dobro predviđeno ovim parametrom.<sup>2</sup>

Za uvećanje procesnih uvjeta pri granuliranju pjenom ima malo literature koja se bavi ili detaljno opisuje ovaj novi postupak dodavanja veziva. Keary i Sheskey<sup>6</sup> opisuju kontrolirani prijenos procesa granuliranja pjenom na veće mjerilo i dokazuju mogući optimalan prijenos. Većina radova je specifična za industriju za koju je potrebno uvećanje. Može se iz prethodnih saznanja o granuliranju pjenom i usporedbom s granuliranjem raspršivanjem uvidjeti prednost pri uvećanju procesa (Poglavlje 2.4.5.). Spomenuta kontrola kapljice pri većim procesnim uvjetima je teže ostvariva zbog velike brzine miješala ili toka plina koji je potreban radi povoljnog raspršenja. Granuliranje pjenom je u tom slučaju bolji izbor zbog mehaničke disperzije koja je najčešće prisutna pri većim postrojenjima. Sam raspršivač predstavlja problem prilikom uvećanja zbog navedenih problema (Poglavlje 2.4.1.). Korištenjem pjene izbjegavamo dodatnu kompleksnost uslijed izbora raspršivača, a izbjegavamo i prilagodbu procesne geometrije za položaj raspršivača. Također, navedeni bezdimenzijski fluks spreja koristi se za svrhe uvećanja procesa granuliranja pjenom. Zbog same prirode pjene tj. njenog klizenja i načina vlaženja površine mogla bi se vrijednost brzine prekrivanja ovlaženog područja kapljice zamijeniti s brzinom klizanja i cijedenja pjene. Predložena je pretpostavka koja bi se mogla dalje istražiti.

Pri uvećanju procesa granuliranja pjenom potrebno je koristiti se konceptom geometrijske i dinamičke sličnosti – istovjetni obrasci strujanja sadržane čvrste tvari, dostupnih pravila uvećanja uvriježenih za pojedine tipove granulatora<sup>2</sup> te svakako konceptom održanja istovjetnih gustoća toka dostave veziva na masu čvrstoga.



**Tablica 2.5.** Parametri koji utječu na kvalitetu granula u procesima mokrog granuliranja.<sup>11</sup>

Parametri Materijala	Uvjeti granuliranja	Uvjeti sušenja	Svojstva granula	Svojstva tableta
-Raspodjela veličina čestica praška	U smičnom granulatoru:	U smičnom granulatoru:	-Raspodjela veličine čestica	-Uvjeti tabletiranja
-Količina vlaženja krutine tekućinom	-Nivo sudara/miješanja	-Raspon miješanja	-„Bulk“ gustoća i poroznost	-Vanjski dodatci granulama
-Topljivost krutine i stupanj bubrenja u tekućem vezivu	-Vrijeme procesa	-Način sušenja	-Udio vlage	
-Koncentracija i viskoznost veziva	-Nivo punjenja	-Unos energije	-Jednakost raspodjele sastojka unutar granule kroz cijelu raspodjelu veličine čestica	
	-Brzina raspršivanja tekućine	U fluidiziranom sloju:	-Raspodjela veziva	
	-Kvantiteta otapala	-Temperatura ulaznog plina i njena vlažnost	-Snaga/slabost granule	
	-Temperatura	-Tok plina		
	U fluidiziranom sloju:	-Vrijeme procesa		
	-Veličina kapljice			
	-Površina i brzina raspršivanja			
	-Kvaliteta otapala			
	-Fluidnost površine/ tok zraka			
	-Temperatura ulaznog plina i njena vlažnost			
	- Temperatura i vlažnost u sloju			
	-Vrijeme procesa			

### 3. ZAKLJUČAK

Granuliranje je proces fizičke pretvorbe praškastih tvari u formulacije (konačni proizvod ili intermedijer) željenih primjenskih svojstava. Granule kao okrupnjene matrice čvrstoga nastaju u izrazito dinamičnom i stohastičkom okruženju. Silne interakcije čvrsto-čvrsto te čvrsto-kapljevito u nasumičnom miješanju disperznog sustava rezultiraju kompleksnom mehanističkom slikom fenomena na svim razinama procesa. Stoga, kontrola procesa mokrog granuliranja odnosno dizajn proizvoda mokrim granuliranjem smatra se kompleksnom, intrigantnom te atraktivnom zadaćom inženjera praškastih sustava.

Dostupna literatura ukazuje na željeni odmak od empirizma i primjenu nužnih fenomenoloških poveznica razina granuliranja. Takvim razumijevanjem fenomena granuliranja na svim razinama procesa, gdje se dizajn i inženjerstvo proizvoda oslanja na znanosti moguće je konkurirati zahtjevnim tržištima te postići poslovni uspjeh.

Literatura kojom stječemo znanja o granuliranju vezuje se uglavnom uz konvencionalne procese mokrog granuliranja raspršivanjem i u manjoj mjeri uz fenomene granuliranja taljenjem. Granuliranje u kojem se vezivo dostavlja na sloj čvrstoga u obliku pjene prepoznaje se kao relativno nova tehnologija koja se ne smatra tek obećavajućom alternativom za granuliranje raspršivanjem. Granuliranje pjenom nudi određene prednosti u odnosu na konvencionalne procese mokrog granuliranja raspršivanjem sa stajališta bolje kontrole procesa te kvalitete proizvoda odnosno svojstava izlaznog procesnog toka.

Preliminarna istraživanja mehanističke slike fenomena granuliranja pjenom ukazuju na potencijal superiorne raspodjele veziva u masi čvrstoga te izvrsne preduvjete za uspješno vlaženje i nukleaciju. Razvoj događaja na mikrorazini procesa (adhezija veziva i čvrstih čestica, penetracija veziva u pore čvrstoga, stvaranje nukleusa čvrstoga) je daleko povoljniji i posljedično rezultira boljim odzivom procesa na makrorazini (uska raspodjela veličina granula, nema prevlaženosti sustava, izostaju preokrupnjene matrice čvrstoga, jednolika raspodjela sadržaja svih komponenata u granulama).

Danas, dostupno je tek nekoliko istraživačkih radova u području granuliranja pjenom. Procesna tehnologija granuliranja pjenom kao alat u dizajnu partikulskih sustava zaslužuje veliku pažnju i teoretski osvrt u akademskoj zajednici.

#### 4. LITERATURA

1. K. Žižek, 2010. Komparativna istraživanja granulacijskog procesa, Doktorska disertacija, Zagreb, Republika Hrvatska
2. J. Litster, B. Ennis, L. Liu, The Science and Engineering of Granulation Processes, Springer-Science + Business Media, B.V. (2004)
3. M. Rhodes, Introduction to particle technology – Second edition, John Wiley and Sons Ltd. (2008)
4. J. Swarbrick, Handbook of Pharmaceutical granulation technology, Taylor and Francis Group, L.L.C. (2005)
5. C. Veravaet, J.P. Remon, Continuous granulation in the pharmaceutical industry, Chem. Eng. Sci. 60 (2005) 3949-3957
6. C.M. Keary, P.J. Sheskey, Preliminary report of the discovery of a new pharmaceutical granulation process using foamed aqueous binders, Drug Dev. Ind. Pharm. 30 (8) (2004) 831-845
7. J.F. Fry, R.J. French, A mechanical foam-generator for use in laboratories, J. Appl. Chem. 1 (1951) 425-429
8. M.X.L. Tan, K.P. Hapgood, Foam granulation: Effects of formulation and process condition on granule size distributions, Powder Technol. 218 (2012) 149-156
9. M.X.L. Tan, K.P. Hapgood, Foam granulation: Binder dispersion and nucleation in mixer-granulators, Chem. Eng. Res. Des. 89 (2011) 526-536
10. M.X.L. Tan, K.P. Hapgood, Mapping of regimes for the key processes in wet granulation: foam vs. spray, AIChE J. 59 (7) (2013) 2328-2337
11. A. Hassanpour, C.C. Kwan, Effect of granulation scale-up on the strength of granules, Powder Technol. 189 (2009) 304-312

## 5. SIMBOLI

$\dot{A}$	- površinski tok ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
$d_d$	- duljina zone raspršivanja (m)
$FQ$	- kvaliteta pjene (-)
$h_f$	- najniža visina cijevi (m)
$H_f$	- visina pjene (m)
$h_i$	- najviša visina cijevi (m)
$H_i$	- visina cijedene pjene (m)
$h_1$	- visina iscijedene tekućine (m)
$\Delta h_f(t)$	- visina ostale pjene nakon vremena $t$ (m)
$\Delta h_1(t)$	- visina cijedene pjene nakon vremena $t$ (m)
$t_p$	- vrijeme prodora kapljice u praškasti sloj (s)
$\dot{V}$	- volumni tok ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ )
$\psi_a$	- fluks raspršivanja (-)

## ŽIVOTOPIS

Ime i prezime:

Martin Šumanovac

[REDACTED]  
[REDACTED]

[REDACTED]  
[REDACTED]

Obrazovanje:

2007.-2011. Prirodoslovna škola Vladimira Preloga, smjer kemijski tehničar, grad Zagreb

2012.-2018. Sveučilišni preddiplomski studij Primijenjena kemija Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

2003.-2009. Osnovna glazbena škola Elly Bašić, Violina, grad Zagreb

Jezici:

engleski, njemački

Osobne vještine:

izuzetno strpljenje, predanost radu, sposobnost timskog i samostalnog rada, iznadprosječno kvalitetan i brz rad nakon prilagodbe radim uvjetima

Osobna zanimanja:

sviranje gitare i ukulele, pjevanje zborna i samostalno, sakupljanje minerala i predmeta od povijesne važnosti, numizmatika, futurizam i igranje kompetitivnih i kooperativnih društvenih igara