

Granuliranje agrikulturne tvari prevrtanjem na kosom disku: modeliranje procesa pristupom populacijske bilance

Domitrović, Valentina

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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:149:669361>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Valentina Domitrović

**GRANULIRANJE AGRIKULTURNE TVARI
PREVRTANJEM NA KOSOM DISKU:
MODELIRANJE PROCESA PRISTUPOM
POPULACIJSKE BILANCE**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Doc. dr. sc. Krunoslav Žižek

Članovi ispitnog povjerenstva: Doc. dr. sc. Krunoslav Žižek
Prof. dr. sc. Gordana Matijašić
Izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

Zagreb, rujan 2017.

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

SAŽETAK

U ovome je radu sagledano mokro granuliranje prevrtanjem kao moguća procesna tehnologija za pripravu pogodne formulacije agrikulturne tvari Agrocal[®] u svrhu dobivanja sustava dobrih primjenskih svojstava. Testovi šaržnog granuliranja provedeni su prevrtanjem praškaste tvari u procesnoj geometriji kosog diska u laboratorijskom mjerilu. U fizičkoj pretvorbi tvari dodatno je korišten zrak i vezivo, vodena otopina kukuruznog škroba čiji je kolektiv kapljica dodavan raspršivanjem.

Studij fenomena granuliranja u laboratorijskom mjerilu usmjeren je k pronalaženju procesnih uvjeta koji će sinergističkim djelovanjem upravljati mikro- i mezorazinskim događajima na povoljan i ciljani način te time rezultirati kolektivom postojanih okrupnjenih jedinki, Agrocal[®] granula.

Detektirane promjene svojstva kolektiva jedinki, raspodjele veličina čestica, s vremenom granuliranja ukazuju na doseg fizičke pretvorbe agrikulturne tvari u procesu granuliranja.

Proces sadržane pretvorbe tvari modeliran je mehanističkim pristupom, primjenom populacijske bilance. Pristup modeliranja populacijskom bilancom u ovom radu podrazumijeva ispitivanje mogućnosti primjene 1-D populacijske bilance u diskretiziranom obliku te Size-Independent Kernel (SIK) modela koalescencije u simuliranju stvarne promjene raspodjele veličina čestica Agrocal[®] s vremenom.

Primijenjeni pristup ukazuje na zastupljenost sadržanih mehanizama u procesu granuliranja. Metodom optimizacije, očitovanom u minimiziranju ukupne sume kvadrata odstupanja, procijenjen je karakterističan procesni parametar, konstanta brzine koalescencije. Time, kvantificirana je kinetika fizičke pretvorbe Agrocal[®] u stohastičkom okruženju kosog diska.

Ključne riječi:

mokro granuliranje prevrtanjem, kosi disk, agrikulturna tvar, Agrocal[®], raspodjela veličina čestica, modeliranje procesa, populacijska bilanca

TUMBLE GRANULATION OF AGRICULTURAL SUBSTANCE USING INCLINED DISC UNIT: MODELLING OF THE PROCESS USING POPULATION BALANCE APPROACH

In this thesis, wet tumble granulation is scrutinized as a potential process technology for formulation of agricultural substance, Agrocal[®] in order to produce system with good end-use properties. Batch granulation tests were performed by tumbling of powder substance in process geometry of inclined disc in a lab-scale. Air and binder, water solution of corn starch whose droplet population is added by spraying, are additionally used in physical conversion of a substance.

Study of the granulation phenomenon in a lab-scale is focused towards detection of process conditions that will synergically drive micro- and meso-scale events in a favourable and aimed way and therewith result in a collective of stable enlarged entities, Agrocal[®] granules.

Detected changes of the property of a group of entities, particle size distribution (PSD) with respect to granulation time point to the extent of physical conversion of agricultural substance within granulation process.

Process of underlying conversion of a substance is modelled with mechanistic approach using population balance. Such modelling approach in this thesis implies testing the applicability of a 1-D discretized population balance with Size-Independent Kernel (SIK) coalescence model for simulation of real temporal changes of Agrocal[®] PSD.

Used approach indicates the contributions of underlying mechanisms in the granulation process. Optimization method that connotes minimizing the overall sum of squared errors is used for estimation of characteristic process parameter, coalescence rate constant. Thus, kinetic of physical conversion of Agrocal[®] in a stochastic environment of an inclined disc is quantified.

Keywords:

wet tumble granulation, inclined disc, agricultural substance, Agrocal[®], particle size distribution, process modelling, population balance

Zahvaljujem doc. dr. sc. Krunoslavu Žižeku na mentorstvu, savjetima, podršci i pomoći pri izradi ovog rada. Hvala Vam na prenesenom dijelu zavidnog znanja.

Također, hvala asistentu Jošku Barbariću, mag. ing. cheming. na pomoći i savjetima tijekom izrade eksperimentalnog dijela završnog rada.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Proces granuliranja	2
2.1.1. Granuliranje prevrtanjem.....	3
2.1.2. Granuliranje u fluidiziranom sloju	6
2.1.3. Smično granuliranje	8
2.2. Mehanistički opis procesa mokrog granuliranja.....	11
2.3. Modeliranje procesa granuliranja pristupom populacijske bilance	13
3. METODIKA	16
3.1. Ispitivani sustav – ulazni i izlazni procesni tokovi pri mokrom granuliranju	16
3.1.1. Disperzna faza – čvrsta tvar u praškastoj formi	16
3.1.2. Kontinuirana faza – kapljevito vezivo.....	17
3.2. Procesna jedinica – disk granulator	18
3.3. Kolektiv okrupljenih jedinki (granulat).....	22
3.4. Metode ispitivanja	23
3.4.1. Analiza sitima.....	23
3.5. Procedura modeliranja populacijskom bilancom	24
4. REZULTATI.....	25
4.1. Odabir procesnih uvjeta potrebnih za dobivanje kolektiva postojećih Agrocal [®] granula .	25
4.2. Utjecaj vremena granuliranja na promatrano svojstvo kolektiva jedinki, raspodjelu veličina čestica (eksperimentalna).....	30
4.3. Test primjenjivosti 1-D populacijske bilance ² u predviđanju stvarnih promjena raspodjele veličina čestica Agrocal [®] tvari tijekom njezine fizičke pretvorbe.....	36
5. RASPRAVA	40
6. ZAKLJUČAK	45
7. LITERATURA.....	46
8. SIMBOLI	47

1. UVOD

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

Nastojanje tvrtke Holcim Hrvatska za proizvodnjom i agrikulturnom primjenom okrupnjene forme Agrocal[®] sustava iziskuje nužnu primjenu određene inženjerske strategije. Ovim istraživanjem nastoji se dodatno istražiti okrupnjavanje praškaste i tržišno dostupne tvari Agrocal[®] primjenom procesne tehnologije mokrog granuliranja prevrtanjem s raspršivanjem.

Ovom istraživanju prethode testovi granuliranja Agrocal[®] sustava u identičnoj procesnoj geometriji laboratorijskog mjerila.¹ Eksperimentima sadržanim tim radom provedena je uspješna fizička pretvorba agrikulturne tvari u stohastičkom okruženju prevrtanja sloja čvrstoga na kosom disku. Pri okrupnjavanju praškaste tvari korišteno je kapljevito vezivo, prihvatljivo s agrikulturnog, ekološkog i ekonomskog stajališta. Kapljevita mješavina kukuruznog škroba i demineralizirane vode osigurala je nužna kapljevita premoštenja među česticama praškaste agrikulturne tvari. Detektirani su utjecaji različitih makroskopskih varijabli na mehanističku sliku fenomena mokrog granuliranja, a time i na promatrani odziv procesa (svojstvo izlazne struje materijala). Istraživanje u konačnici rezultira pronalaženjem uvjeta provedbe procesa i sastava veziva koji će sinergističkim djelovanjem na kosom disku u laboratorijskom mjerilu upravljati mehanizmima na povoljan način te time rezultirati kolektivom postojanih okrupnjenih jedinki, Agrocal[®] granula.

Ovim radom nastoje se provesti dodatni testovi granuliranja Agrocal[®] sustava u svrhu boljeg i potpunijeg razumijevanja fenomena. Nastoji se sagledati utjecaj vremena granuliranja na rast granula odnosno na odmak fizičke pretvorbe agrikulturne tvari. Također, dodatan studij fenomena podrazumijeva i modeliranje procesa granuliranja agrikulturne tvari primjenom populacijske bilance. Navedeni pristup podrazumijeva testiranje mogućnosti primjene 1-D populacijske bilance u diskretiziranom obliku² te Size-Independent Kernel (SIK) modela koalescencije³ u simuliranju cjelokupne fizičke pretvorbe tvari odnosno u

predviđanju stvarnih promjena raspodjela veličina čestica agrikulturne tvari tijekom procesa granuliranja. Primjena takvog mehanističkog pristupa može ukazati na doprinose pojedinih mehanizama u ukupnom fenomenu mokrog granuliranja i rezultirati definiranjem kinetike fizičke pretvorbe Agrocal[®] u granuliranu formu.

2. OPĆI DIO

2.1. Proces granuliranja

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

Procesom granuliranja utječe se te poboljšavaju svojstva čvrstog sustava: tecivost, permeabilnost, topljivost, poroznost, nasipna gustoća, atraktivnost, pogodnost pri rukovanju itd. Budući da praškasti sustavi čine trećinu svih proizvoda kemijske procesne industrije posljedično slijedi i njezina izrazito široka primjena u metalurgiji, prehrambenoj, farmaceutskoj industriji, industriji detergenata, proizvodnji katalizatora i keramike te agrikulturnoj domeni. Procesna tehnologija granuliranja je vrlo zastupljena u agrikulturnoj domeni, posebice za dobivanje različitih mineralnih gnojiva u obliku granula. Pri procesu granuliranja važno je podesiti uvjete proizvodnje tako da izlazni procesni tok sadrži granule velike kemijske stabilnosti, postojanosti, sklonosti vlaženju te zadovoljavajuće veličine obzirom na zahtjeve tržišta. Nužno je utjecati i na druga svojstva granula značajna za hranjivost tla i način primjene u poljoprivrednoj proizvodnji.

Pioniri istraživanja granuliranja su znanstvenici Newitt i Conway-Jones⁴ te Capes i Danckwerts.⁵ Prva istraživanja provedena su na bubnjastom granulatoru eksperimentima granuliranja pijeska. Newitt i Conway-Jones⁴ su proučavanjem jednih od mehanizama vezivanja aglomerata mnogo pripomogli razumijevanju istog na mikro razini. Do danas je publiciran velik broj znanstvenih radova na temu granuliranja, ali još je mnogo neistraženog u

ovoj relativno novoj inženjskoj disciplini koja kao takva postoji svega tridesetak godina. Empirizam je vrlo zastupljen u studiji procesa granuliranja zbog nemogućnosti motrenja vizualne pretvorbe partikulativnog sustava u granulatoru.⁶ Mnoštvo je sinergijskih mehanizama u tom naizgled jednostavnom procesu čime se logično nameće inženjerski pristup kao jedina opcija kvantitativnog razumijevanja fenomena.⁶

Ovisno o načinu postizanja i održavanja stohastičkog kretanja čvrste tvari postoje: granuliranje prevrtanjem, granuliranje u fluidiziranom sloju te smično granuliranje. Ukoliko je stohastičko uzgibavanje čvrste tvari omogućeno njezinim prevrtanjem na kosom disku, bubnju ili konusu govorimo o granuliranju prevrtanjem. Pri smičnom granuliranju nasumično te nekontrolirano kretanje partikulativne tvari omogućeno je vrtnjom rotirajućeg radnog elementa, miješala, unutar fiksne posude. Kod svakog granuliranja u fluidiziranom sloju koristi se fluidizacija čvrste tvari pri ostvarivanju željenog stohastičkog kretanja. U ovom istraživanju sagledava se granuliranje prevrtanjem, odnosno koristi se disk granulator u laboratorijskom mjerilu kao procesna geometrija za postizanje nužnog stohastičkog okruženja.

2.1.1. Granuliranje prevrtanjem

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

Radni broj okretaja diska obično je u području od 0,50 do 0,75 od kritičnog broja okretaja diska. Uslijed nagnutosti diska kojim istovremeno se regulira i kritična brzina,

odnosno broj njegovih okretaja čime se postiže spontano kretanje čestica po elementu. Ukoliko je brzina mala, čestice će kliziti umjesto okretati što je nepoželjno. Optimalna brzina ovisit će i o svojstvima praškastog materijala. Sile trenja između granula i diska zadržavati će male čestice dulje nego što će se one prenositi po disku. Male čestice putuju više po disku i onda se kotrljaju ispod većih jedinki. Stoga, nastale granule naći će se na negranuliranoj tvari te dolazi do prirodne klasifikacije veličine segregacijom na disku. Stoga, disk granulator može ukloniti granule neželjene veličine te ima određenu prednost u odnosu na bubnjaste granulatore. Segregacija granula na disku ostvaruje balansiranje procesa granuliranja koji se može kontrolirati podešavanjem položaja mlaznice i praškastog materijala. Držanje granula na disku može se podešavati mijenjanjem procesnih uvjeta.

Držanje granula će rasti s:

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

Srednje vrijeme zadržavanja granula na disku prosječno iznosi od 1 do 2 minute. Ono također doprinosi određivanju svojstava granuliranih proizvoda. Princip rada disk granulatora je takav da se čvrste čestice uvode kontinuirano u centralni dio diska te stvoreni aglomerati, uslijed okretanja diska, spontano prelaze preko okvira ploče. Ukoliko nije poželjno da granulat izlazi izvan okvira diska tada obrub zadržava šaržu aglomerata. Nagibnim kutom diska definiramo postojanost aglomerata u okviru diska. Razmatrajući disk kao kružnicu podijeljenu na četiri kvadranta, u preliminarnim istraživanjima¹ zaključeno je da se najviše čvrste tvari, zadržava u području III. kvadranta. Budući granuliranje direktno uključuje postupak raspršivanja veziva, tj. dodatka vezivne formulacije u obliku kapljica veziva logično je zaključiti da procesni element za dodavanje veziva treba biti lociran upravo u području gdje se najviše čvrste tvari zadržava.

Bubnjasti granulatori mogu rotirati različitim brzinama kao i disk granulatori te je njihov broj okretaja definiran istim izrazom kao i za disk granulator. Broj okretaja definira se domenom od 0,3-0,5 od kritičnog broja okretaja diska čime je domena radnog broja okretaja kod disk granulatora vidljivo veća. Bubnjasti granulatori nagnuti su do 10° te se tim nagibom bubnja osigurava prevrtanje materijala i stohastičko gibanje u bubnju. Odnos dužine i promjera bubnja jest 2,5 do 3,5. Bubnjasti granulator puni se tako da praškasta tvar čini 10-20% ukupnog volumena bubnja. Disk i bubnjasti granulator sadrže strugače koji mehanički usmjeravaju tok materijala te sprečavaju njegovo nakupljanje uz stijenke i određuju debljinu

sloja aglomerata. Nužno je da strugači budu podešeni uz stjenku diska, odnosno bubnja radi eventualnog sakupljanja tvari u međuprostorima. Uspoređujući karakteristike oba uređaja za aglomeriranje prevrtanjem uočeno je da disk granulator ima prednost to što u izlaznom procesnom toku osigurava jednoliku veličinu granula, zauzima manje prostora te je lakši nadzor procesa dok bubnjasti granulator ima veći kapacitet te duže vrijeme zadržavanja. Uz navedena dva granulatora koji se primjenjuju pri granuliranju prevrtanjem primjenjuje se i konusni granulator. Sastoji se od skraćenog konusa sa zdjelastim dnom. Domena primjene navedenih uređaja je jednaka, najčešće u poljoprivrednoj i metalurškoj industriji.



Slika 2.1. Fotografija disk granulatora u industrijskom mjerilu.

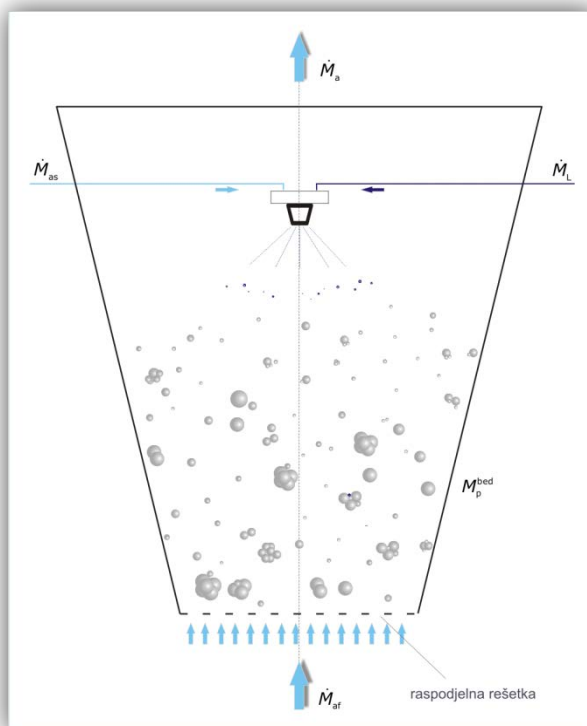
Tablica 2.1. Prednosti i nedostaci granuliranja prevrtanjem na kosom disku.

PREDNOSTI	NEDOSTATCI
Visok stupanj učestalosti nasumičnih sudara među jedinkama	Nemogućnost istovremenog granuliranja i sušenja pa je potreban dodatni sušionik
Procesna jedinica ne zauzima puno prostora	Nemogućnost uzgibavanja finih, kohezivnih prašaka
Lagan nadzor procesa	Relativno nizak stupanj izmiješanosti pojedinih faza
Niski operativni troškovi	Otvoreni sustav i gubitak materijala uslijed kretanja diska

2.1.2. Granuliranje u fluidiziranom sloju

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

Procesna tehnologija kontaktiranja faza fluidizacijom sastoji se u tome da se u granulatorima s fluidiziranim slojem željeno stohastičko kretanje čvrste tvari, neophodno u induciranju mehanizama rasta, ostvaruje se strujom komprimiranog zraka. Procesna oprema sastoji se od konusnog procesnog prostora koji je zatvoren. Unutar procesnog prostora nalazi se dvofluidni raspršivač, procesni element s ulogom raspršivanja kapljevitog veziva na sloj čestica koje fluidiziraju. U granulatorima s fluidiziranim slojem moguće je gornje te donje raspršivanje. Dosadašnja istraživanja mokrog granuliranja upućuju da gornje raspršivanje (slika 2.2.) pogoduje boljem granuliranju. Rad takve konvektivne miješalice ostvariv je kao kontinuiran te šaržni. Ova procesna tehnologija osigurava dobar prijenos topline i tvari te omogućuje istodobno sušenje i granuliranje materijala te u njemu nastaju sitne, porozne granule. Istodobnost procesa granuliranja te toplinskog separacijskog procesa sušenja ove procesne tehnologije velika je prednost u odnosu na druge postupke granuliranja. Kolektivni jedinki dobiveni granuliranjem s fluidiziranim slojem sadrže porozne granule (iz čvrstog supstrata) ili čvrste slojevite granule (iz tekućeg supstrata). U većini slučajeva prevladava mehanizam čvrstih, slojevitih granula. Poroznost kao nedostatak i funkcija stanja izmiješanosti grubodisperznog sustava u ovoj procesnoj tehnologiji granuliranja poboljšava se procesom oblaganja jer ono rezultira granulama veće čvrstoće. Područje primjene je široko i uključuje industriju gnojiva, agrikulturne kemikalije, farmaceutsku industriju, premaze, procese oblaganja te druge. Slikom 2.3. prikazan je granulator s fluidiziranim slojem u laboratorijskom mjerilu na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo.



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



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

2.1.3. Smično granuliranje

Procesna tehnologija kontaktiranja faza miješanjem sastoji se od miješalice, procesnog prostora s miješalom kao elementom za miješanje, unutar kojih prevladava smično naprezanja kao način postizanja i održavanja stohastičkog kretanja čvrste tvari. Kapljevito vezivo raspršuje se pomoću mlaznice na praškasti sloj koji se stohastički giba. Proces granuliranja podrazumijeva sljedeće korake:

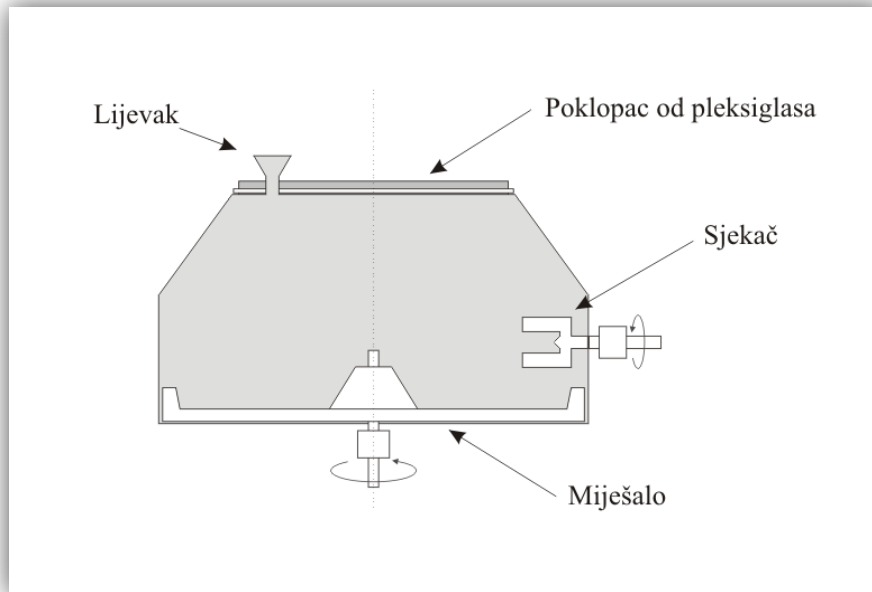
1. Staviti sve sastojke u posudu s miješalom,
2. Miješanje svih suhih sastojaka,
3. Dodatak kapljevito veziva,
4. Izdvajanje nastalih mokrih granula i sušenje,
5. Prosijavanje suhih granula.

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

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

lopatica i stijenki. Čvrstoća lopatica ujedno omogućuje mogućnost miješanja abrazivnih ili plastičnih materijala. Miješalice s vijkom, od kojih je najpoznatija Nauta miješalica, koristi centralni položaj vijka ukoliko imamo zahtjevnu mješavinu te prednost je to što nema mirujućih slojeva uz stjenku kao u slučaju vrpčaste horizontalne miješalice. Smični granulatori podijeljeni su u tri kategorije od kojih Diosna, Fielder te Gral pripadaju kategoriji granulatora s vertikalnom osovinom kod kojih se miješanje odvija uslijed različitih brzina čestica. Drugoj kategoriji pripadaju smični granulatori Lödige s horizontalnom osovinom dok granulatori Eirich pripadaju kategoriji s ekscentričnom osovinom. Kod dizajna Diosna i Fielder granulatora vrsta rotora ima mali utjecaj na svojstva granula, dok je utjecaj kod Lödige granulatora znatan. Kompaktan granulacijski sustav Diosna zahtijeva mali instalacijski prostor te nudi potencijal za smanjenje kapitala i troškova. Smanjuje vrijeme čišćenja jer su svi dijelovi povezani i imaju automatski sustav za čišćenje. Ovaj sustav uključuje procese miješanja, granuliranja i sušenja. Osigurava sigurnost procesa i izvrsno održavanje, jednostavan je za rukovanje. Slikama 2.4. i 2.5. prikazan je Diosna smični granulator s pripadajućim rotirajućim radnim elementima. Lödige granulatore karakterizira kvalitetno miješanje u kratkom vremenu, kombinirani procesi u jednoj procesnoj jedinici, maksimalna dostupnost, jednostavan pristup svim unutarnjim dijelovima miksera. U Lödige granulator stave se sve komponente te se homogeniziraju pomoću miješala. Veličina, broj, mjesto, geometrijski oblik i brzina miješanja su usklađeni za kretanje komponentni unutar granulatora. Eirich granulator posebnog je dizajna, obje oštrice rotora i miješalo rotiraju ekscentrično na vertikalnoj osovini. Posuda rotira dajući hibridni efekt s nekim svojstvima i granulatora s prevrtanjem. Granule nastale u ovakvom granulatoru su više sferične nego one koje nastaju u drugim vrstama granulatora. Ovakav granulator koristi se u industriji keramike i gline. Proizvod takve procesne tehnologije i opreme jesu čvrsti aglomerati raspona veličina od 0,5 do 1,5 mm gdje sjekač određuje maksimalnu veličinu granula. Sjekač se rotira iznimnom brzinom od 500 do 3500 okretaja u minuti. Takva procesna tehnologija granuliranja najviše se primjenjuje u farmaceutskoj industriji zbog izrazite jednostavnosti i robusnosti. Različite varijacije u opremi uzrokuju različito variranje brzine i protoka praškastog materijala. Također, navedeni granulatori primjenjuju se u dobivanju lijekova, gline i keramike, detergenata, agrikulturnih kemikalija. Dosadašnja iskustva ukazuju da je uz granuliranje u fluidiziranom sloju najpoželjnija što, jasno, ovisi o čvrstoj tvari kojom rukujemo te željenoj, dizajniranom izlaznom procesnom toku. Poradi izraženijeg konsolidiranja u procesnoj tehnologiji miješanjem troši se manje kapljevite faze nego pri

granuliranju prevrtanjem što ukazuje da je prisutna manja potrošnja veziva. Dakle, smično granuliranje ima određene prednosti u odnosu na ostale vrste granuliranja, a to su kratko vrijeme trajanja procesa, manja primjena veziva, mogućnost granuliranja izrazito kohezivnih sustava. Također, postoje i određeni nedostaci: visoka ulaganja, troškovi održavanja, granule su manje sferične nego one koje nastaju kod granulatora s prevrtanjem, granulatori su vrlo složeni, teško je uvećati proces i održavati svojstva proizvoda.

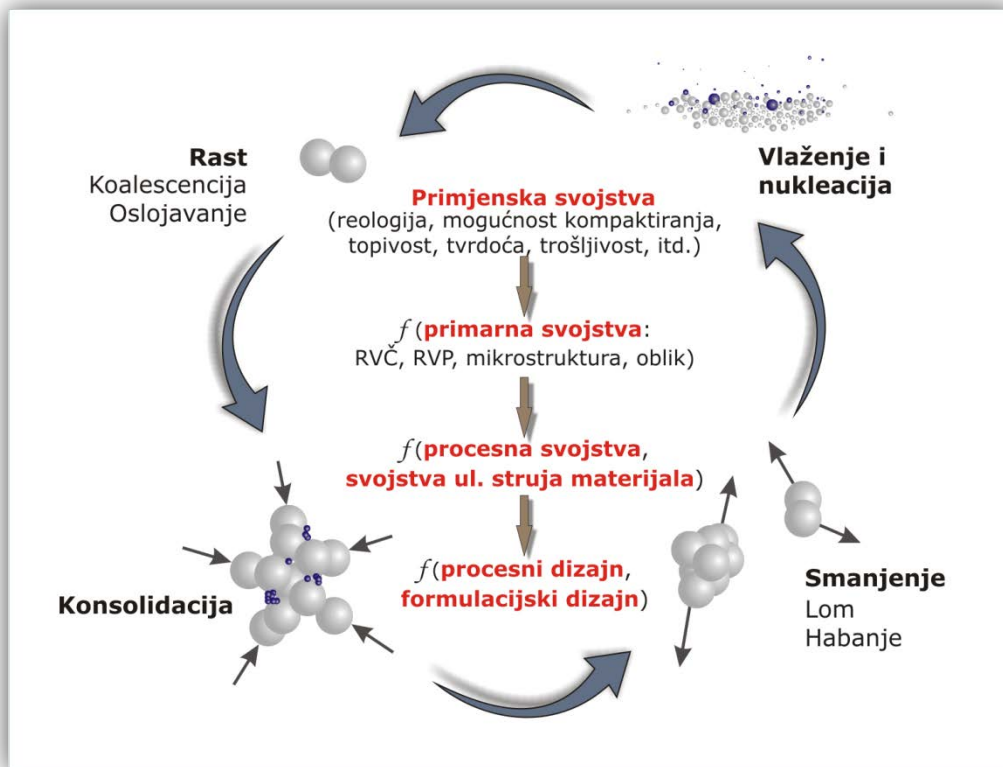


Slika 2.4. Shematski prikaz smičnog granulatora.



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

2.2. Mehanistički opis procesa mokrog granuliranja



Slika 2.6. Fizička slika procesa mokrog granuliranja, mehanizmi (potprocesi) koji upravljaju i usmjeravaju proces mokrog granuliranja.^{6,7}

Stohastičko gibanje čvrste tvari i njezino održavanje jednim od načina nasumičnog miješanja te njime potaknuti brojni i nasumični sudari jedinki potiču razvoj pojedinog elementarnog procesa, mehanizma granuliranja. Mehanistička slika procesa granuliranja je kompleksna i sastoji se od sedam mehanizama koji se istovremeno odvijaju i nadopunjavaju (slika 2.6.).^{6,7}

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

Već u samom početku procesa mokrog granuliranja prisutno je vremensko preklapanje mehanizama. Poticanjem čvrstih čestica u stohastičko kretanje uslijed kosine diska i raspršivanjem vezivne formulacije potaknuto je minimalno dva mehanizma granuliranja. U toj početnoj fazi granuliranja za većinu jedinki u granulatoru će prevladavati vlaženje te naknadna nukleacija. Vlaženje jedinki je zapravo kapilarna penetraciju kapljica vezivne

komponente u masu čvrstoga. Nukleacija predstavlja inicijalni proces sjedinjavanja čestica s vezivnom formulacijom i stvaranje primarnih granula ili nukleusa. Do nukleacije može doći i izvan perioda početne faze granuliranja budući da se pri sudarima trofaznih jedinica može istisnuti dodatna količina veziva za naknadno vlaženje čestičnih matrica. Jedinke koje nisu stupile u kontakt s vezivnom formulacijom se u konačnici procesa prepoznaju kao negranulirani materijal koji je dio izlazne struje materijala. Ukoliko je prisutno slabo vlaženje dolazi do vrlo široke raspodjele veličina nukleusa što u većini slučajeva rezultira širokom raspodjelom veličina čestica (RVC), nepoželjnim svojstvom granuliranog proizvoda. U isto vrijeme sudar određene jedinice može dovesti do istiskivanja kapljevite faze iz granule odnosno procesa konsolidacije koji uzrokuje gušće pakiranje primarnih čestice te posljedično raste gustoća granule.

Mehanizmom koalescencije ili oslojavanja dolazi do rasta jedinice u granulatoru. Dvije manje jedinice sudarom mogu izazvati nastajanje jedne nove, veće jedinice. Ukoliko je sva masa jedinica integrirana u strukturu nove, tada se takav rast dviju jedinica u jednu istovjetnu smatra koalescencijom. Zbog privlačnih sila na površinsku strukturu jedinice može se vezati masa vrlo sitnih jedinica. Postojeća jedinica tada raste mehanizmom oslojavanja. Razlika u mehanizmima rasta je u tome što je za uspješnu koalescenciju nužan prethodni sudar, a za oslojavanje prisutnost vrlo malih jedinica a time i izraženih privlačnih sila.

Oblik jedinice, njezina veličina, poroznost i tvrdoća te temperatura i uvjeti u procesnoj jedinici uvjetuju na koji način će doći do smanjenja u granulatoru. Ukoliko se jedinica sudarom razdvoji u veće dijelove kažemo da se lomi. Habanje se javlja ukoliko se jedinica sudarom iz njezine površinske strukture odnosno sa rubnih dijelova odnosi određena masa sitnih jedinica. Mehanizam habanja će biti vjerojatniji za jedinice manjih sferičnosti. Sudari malih brzina udara teže k smanjenju habanjem, a one velikih brzina lomu jedinica. S obzirom da habanje rezultira nastajanjem izrazito sitnih jedinica, gotovo svi procesi granuliranja se nastoje voditi u uvjetima održivosti minimalnog habanja.

Uvjeti u pojedinim prostornim segmentima granulatora posljedica su utjecaja svih procesnih parametara pri kojima se vodi proces granuliranja. Izborom procesnih uvjeta utječe se na mikrorazinu procesa odnosno na stupanj doprinosa pojedinog mehanizma u ukupnom procesu granuliranja, a time i na konačno svojstvo kolektiva granula.

2.3. Modeliranje procesa granuliranja pristupom populacijske bilance

Opis pretvorbe tvari u procesnom prostoru zahtijeva primjenu kemijsko inženjerske metodologije, bilanci tvari i energije. U partikulskim procesima, u kojima dolazi do promjena u populaciji jedinki, neophodna je primjena populacijske bilance. U modeliranju procesa granuliranja postoje, izuzev populacijske bilance, i drugi pristupi poput: metoda diskretnih elemenata (DEM metoda), hibridni modeli DEM s populacijskom bilancom te hibridni modeli populacijske bilance s integriranim metodama volumena fluida (VoF metode). U ovom istraživanju primijenjen je mehanistički pristup populacijskom bilancom.

Modeliranje procesa granuliranja može se razmatrati s mezorazine i mikrorazine procesa. S obzirom da su u strukturu populacijske bilance ugrađeni doprinosi svih mehanizama granuliranja (vlaženje i nukleacija, rast, konsolidacija i smanjenje) koji djeluju na mezorazini procesa granuliranja i na taj način kreiraju konačan odziv procesa, populacijsku bilancu smatramo matematičkim zapisom mezorazine procesa granuliranja. U osnovi primjene populacijskih bilanci stoji tvrdnja da je broj jedinki (čestica) određenog svojstva veličina koja se može izraziti bilancom. U slučaju mokrog granuliranja populacijska bilanca koristi se za modeliranje procesa fizičke pretvorbe tvari, odnosno za predviđanje broja čestica određenog svojstva (veličine) tijekom procesa granuliranja.

Opći oblik populacijske bilance postavili su Randolph i Larson 1971. godine:⁸

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\nabla \cdot \bar{v}_c n - \sum_{i=1}^m \nabla \cdot \bar{v}_i n + B - D \quad (2.1.)$$

Više-dimenzijska, mikroskopska populacijska bilanca (jednadžba 2.1.) je najopćenitiji iskaz dinamičke promjene gustoće populacije određenog promatranog svojstva. Svaka jedinka populacije određena je svojim vanjskim i unutarnjim koordinatama. Vanjske koordinate jedinke (x, y, z) definiraju njen smještaj u procesnom prostoru dok unutarnje koordinate omogućuju njezinu kvantitativnu karakterizaciju (veličina, sastav, poroznost itd.). Uvid u promjenu više unutarnjih koordinata (promatranih svojstava jedinke) koje posjeduju određenu raspodjelu u populaciji, iziskuje obvezatnu primjenu više-dimenzijskog oblika populacijske bilance.

Doprinosi promjeni populacije (njenog parametra raspodjele, n) raspodijeljeni su i prikazani dvama članovima divergencije (konvektivnim članovima) te dvama diskretnim članovima. Prvi član divergencije, $-\nabla \cdot \bar{v}_c n$ naziva se članom vanjskih koordinata i opisuje promjenu u populaciji (parametra raspodjele, n) s prostornim koordinatama procesnog volumena (x, y, z). Doprinos člana vanjskih koordinata u ukupnoj promjeni u populaciji je

zanemariv u uvjetima dobrog miješanja sustava. Drugi član divergencije, član unutarnjih koordinata, $\sum_{i=1}^m \frac{\partial}{\partial \xi_i} \bar{v}_i n$ iskaz je promjene u populaciji koja nastaje kao posljedica promjene promatranog svojstva. Doprinos izmjene tvari procesnog prostora s okolinom (kontinuiranosti procesa) u promjeni populacije sadržan je upravo u ovom konvektivnom članu populacijske bilance. U ovaj član također je ugrađen doprinos svakog diferencijalnog mehanizma promjene populacije. Diskretni članovi, funkcija nastajanja i funkcija nestajanja (B i D) predstavljaju promjenu u populaciji uslijed prisutnosti diskretnih, iznenadnih mehanizama promjene.

Gotovo sve matematičke studije mezorazine procesa granuliranja polaze od jednostavnije populacijske bilance eliminacijom pojedinih članova jednadžbe 2.1. Primjenjivost populacijske bilance u simulaciji realnog ponašanja sustava stoga uvelike zavisi o stvarnoj opravdanosti pojedinih pretpostavki u njenom pojednostavljenju. Pretpostavka dominiranja pojedinog mehanizma unatoč kompleksnom vremenskom preklapanju mehanizama u većini istraživanja, zasigurno doprinosi nepotpunom razumijevanju mezorazine procesa granuliranja.

Granula je čestična matrica sastavljena od triju faza: čvrste, kapljevite i plinske. Stoga će potpuna, kvantitativna karakterizacija takovog kompleksnog disperznog sustava iziskivati nužno ujedinjenje triju unutarnjih koordinata sustava (v_S, v_L, v_G) u populacijsku bilancu. U slučajevima kada je rast jedinki primarno ostvaren koalescencijom, unutarnje koordinate sustava u 3-D populacijskoj bilanci dane su svojstvom granule koje je očuvano tijekom procesa volumenom pojedinih faza granule.

Pojedina istraživanja ukazuju da volumen plinske faze u granulama nakon kratkog perioda postaje zanemariv. Granula time biva dovoljno određena ukupnim volumenom v , $v = v_S + v_L$, a pojednostavljenje 3-D populacijske bilance u 2-D oblik postaje opravdanim. Tada za slučaj šaržnog granulatora u kojem je dobrim miješanjem minimizirana segregacija praškastog sustava, a jedini mehanizam promjene unutarnjih koordinata, v i v_L , u granulatu je koalescencija, populacijska bilanca poprima oblik:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(t, v, v_L)}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^v \int_0^{\min(v_L, v-u)} \beta(v-u, v_L - \gamma_L, u, \gamma_L) \cdot n(t, v-u, v_L - \gamma_L) \cdot n(t, u, \gamma_L) d\gamma_L du \\ & - n(t, v, v_L) \int_0^\infty \int_0^u \beta(v, v_L, u, \gamma_L) \cdot n(t, u, \gamma_L) d\gamma_L du \end{aligned} \quad (2.2.)$$

Za daljnje pojednostavljenje u 1-D oblik nužno je pretpostaviti da u svakom pojedinom veličinskom intervalu sve granule imaju jednak sadržaj vezivne komponente odnosno da u njima postoji vrlo uska raspodjela veličina veziva (ujednačenost sadržaja veziva). Diskretni

doprinosi koalescencije u 1-D populacijskoj bilanci iskazani su integralno- parcijalnom diferencijalnom jednađbom sa dvije kontinuirane veličine (veličina jedinke v i vrijeme t):

$$\frac{\partial n(t, v)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(v-u, u) \cdot n(t, u) \cdot n(t, v-u) du - n(t, v) \int_0^\infty \beta(v, u) \cdot n(t, u) du \quad (2.3.)$$

Parametar brzine koalescencije $\beta(u, v, t)$, kojeg se često naziva i jezgrom koalescencije, predstavlja normaliziranu učestalost sudara među granulama, ukupnih volumena u i v , koje vode do uspješne koalescencije. Općenito gledajući, brzina koalescencije određena je dvama doprinosima:

$$\beta(u, v, t) = \beta_0(t) \beta(u, v) \quad (2.4.)$$

Doprinos svih procesnih svojstava te svojstava ulaznih struja materijala u određivanju brzine koalescencije sadržan je u konstanti brzine koalescencije, $\beta_0(t)$. Drugi član, $\beta(u, v)$ predstavlja utjecaj veličine sudarajućih jedinki na ukupnu kinetiku koalescencije. Različiti empirijski i teoretski izrazi su predloženi i upotrebljavani za aproksimaciju brzine koalescencije. U ovom radu korišten je teoretski Size-Independent Kernel (SIK) model koalescencije:³

$$\beta = \beta_0 \quad (2.5.)$$

Rješenje populacijske bilance nije trivijalno. Veliki iskorak u rješavanju 1-D populacijske bilance ostvaren je primjenom Hounslowove metode diskretizacije.² Ona donosi niz diskretiziranih populacijskih bilanci za predviđanje promjene broja jedinki u pojedinim veličinskim intervalima i (N_i) tijekom procesa fizičke pretvorbe tvari:

$$\frac{dN_i}{dt} = N_{i-1} \sum_{j=1}^{i-1} (2^{j-i+1} \beta_{i-1,j} N_j) + \frac{1}{2} \beta_{i-1,i-1} N_{i-1}^2 - N_i \sum_{j=1}^{i-1} (2^{j-i} \beta_{i,j} N_j) - N_i \sum_{j=i}^{i_{\max}} \beta_{i,j} N_j \quad (2.6.)$$

Dakle, pristup rješavanju integralno-parcijalne diferencijalne jednađbe s dvije kontinuirane veličine svodi se na podjelu raspodjele veličina čestica (kontinuirane domene veličine čestica) u promatranoj tvari na niz diskretnih veličinskih intervala i u kojima je tada stalni parametar srednji promjer veličinskog intervala. Za svaki se interval $i=1...n$ postavlja odgovarajuća bilanca prema jednađbi (2.6.) što vodi do sustava od n običnih diferencijalnih jednađbi pri čemu je n broj intervala kojim je prezentirana raspodjela veličina čestica promatrane tvari. Drugim riječima, promatra se vremenski slijed promjena broja čestica pojedinog veličinskog intervala (promatranog svojstva) u ukupnoj populaciji.

3. METODIKA

3.1. Ispitivani sustav – ulazni i izlazni procesni tokovi pri mokrom granuliranju

Ulazni procesni tokovi u tehnologiji mokrog granuliranja na disk granulatoru su kapljevito vezivo, zrak kao sredstvo za raspršivanje veziva u kolektiv kapljica te razmatrani disperzni sustav. U ovom istraživanju, disperzni sustav čine disperzna faza, sustav čvrstoga koji se nastoji okrupniti i kontinuirana faza, vezivo odnosno dvokomponentna kapljevita mješavina.

Izlazni tok u procesu mokrog granuliranja je kolektiv jedinki u čijoj populaciji su prisutne neokrupnjene jedinice, inicijalan praškasti sustav i svojom većom zastupljenošću granule.

3.1.1. Disperzna faza – čvrsta tvar u praškastoj formi

U ovom istraživanju kao disperzna faza korištena je agrikulturna tvar, praškasti sustav Holcim Agrocal[®] terra plus (Ca+Mg) (Holcim (Hrvatska) d.o.o., Koromačno, Republika Hrvatska), kojom se u poljoprivrednoj industriji osigurava povećanje plodnosti kiselih tala zbog svojeg kemijskog sastava i karakterističnih svojstava (tablica 3.1.). Upravo ovakav sustav čvrstoga nastoji se okrupniti procesom mokrog granuliranja prevrtanjem na disk granulatoru primjenom gornjeg raspršivanja vezivne formulacije kukuruznog škroba.

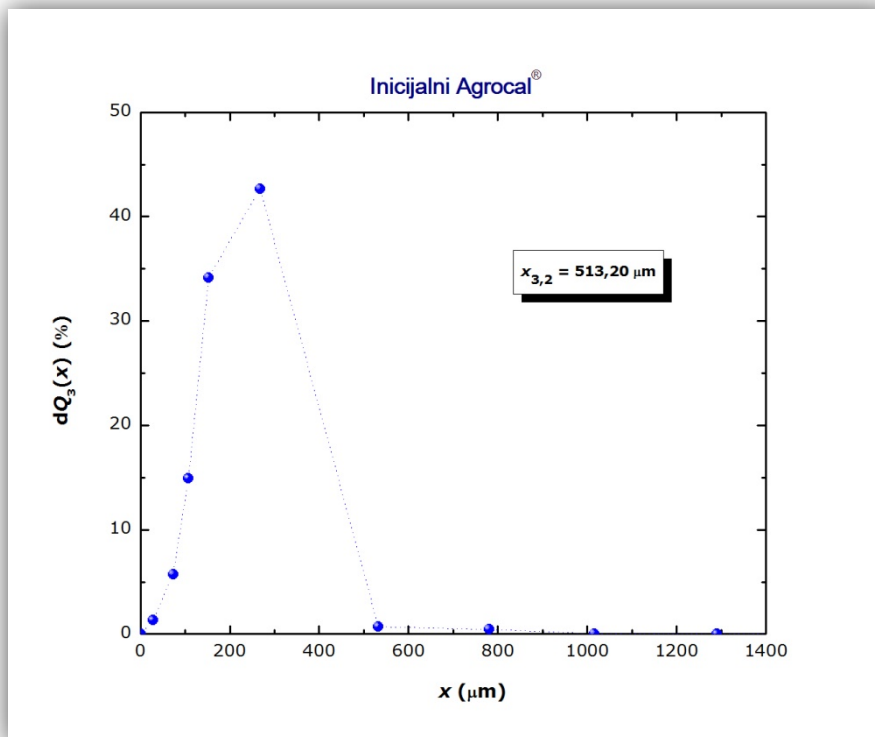
Zaprimljeni sustav čvrstoga je nekohezivan prašak. Time, ovu agrikulturnu tvar moguće je dovesti u stanje stohastičke uzmiješanosti prevrtanjem na kosom disku što je temeljni uvjet održivosti mehanizama rasta u ukupnom procesu granuliranja.

Tablica 3.1. Kemijski sastav i karakteristike praškastog sustava Holcim Agrocal[®] terra plus (Holcim Hrvatska d.o.o., Koromačno, Republika Hrvatska).

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

Karakterizacija Holcim Agrocal[®] terra plus praškaste tvari kao ulaznog procesnog toka u ovom istraživanju podrazumijeva određivanje pripadajućeg stanja disperznosti odnosno mjerenje raspodjele veličina čestica analizom sitima u suhim uvjetima. Raspodjela veličina čestica praškaste tvari iskazana je diferencijalnom funkcijom raspodjele, $dQ_3(x)$ i karakterističnim promjerom populacije jedinki, Sauterovim srednjim promjerom, $x_{3,2}$ (slika

3.1.). Na istovjetan način detektirane su i iskazane i ostale raspodjele veličina čestica u ovom radu, onih dobivenih za kolektive okrupnjenih jedinki.



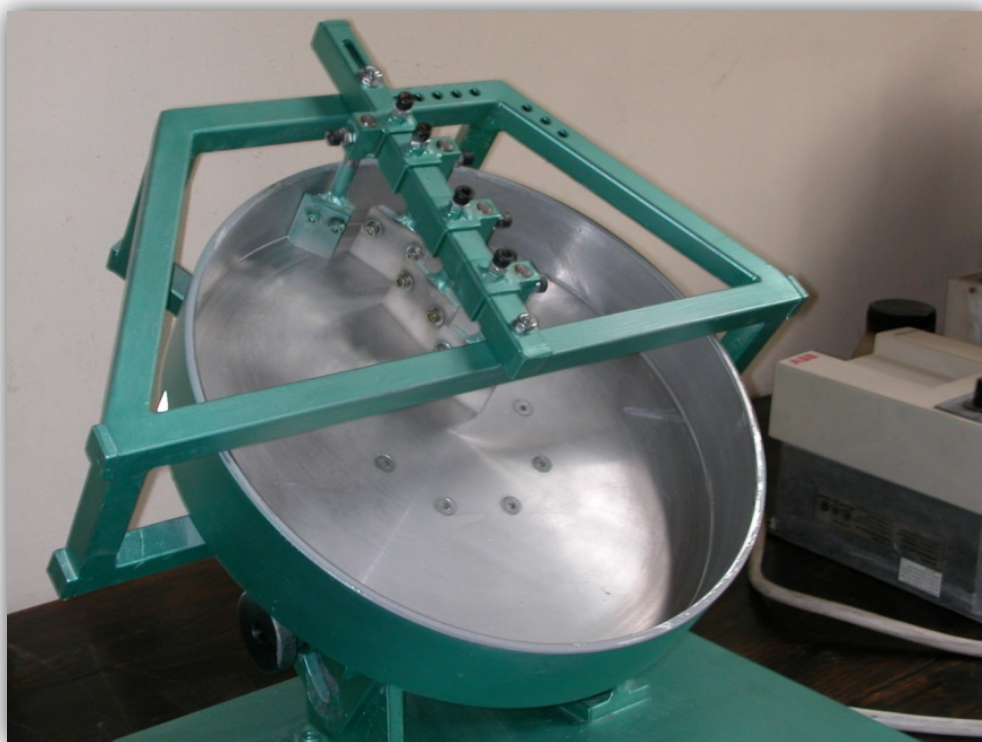
Slika 3.1. Grafički prikaz inicijalne raspodjele veličina čestica Agrocal® praškaste tvari dobivene analizom sitima.

3.1.2. Kontinuirana faza – kapljevito vezivo

U osiguravanju nužnih kapljeviti premoštenja među čvrstim česticama Agrocal® korištena je kontinuirana faza odnosno vezivna formulacija kukuruznog škroba i demineralizirane vode. Vezivo je pripremljeno kao dvokomponentna kapljevita mješavina kukuruznog škroba i demineralizirane vode, masenog udjela škroba 17%, što je ranijim istraživanjima¹ utvrđeno kao vezivna formulacija koja najviše pogoduje uspješnom granuliranju prevrtanjem za dani sustav čvrstoga.

3.2. Procesna jedinica – disk granulator

Svi eksperimenti (testovi) mokrog granuliranja prevrtanjem provedeni su na procesnoj jedinici laboratorijskog mjerila, disk granulatoru (slika 3.2.) smještenom u laboratoriju opremljenim ventilacijskim sustavom. Sam procesni prostor je čelične cilindrične konstrukcije s podešivim nagibom diska granulatora čime je optimiziran i broj okretaja diska. Disk granulator je elektromotorom povezan na glavno upravljačko kućište kojim se regulira brzina vrtnje diska dok se sam položaj, nagib diska podešava fizički s njegove stražnje strane. U procesni prostor uvodi se praškasti sustav koji se nastoji okrupniti. Stohastičko gibanje tvari postiže se prevrtanjem mase čvrstoga unutar disk granulatora. Unutar procesnog prostora nalaze se i strugači koji su ugrađeni na konstrukciju diska. Strugači usmjeravaju i održavaju stohastičko kretanje partikulativnog sustava, kao i sprječavanje lijepljenja praškaste tvari za stijenku granulatora.



Slika 3.2. Fotografija disk granulatora u laboratorijskom mjerilu (Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo, Zagreb, Republika Hrvatska).

Vezivo se u procesni prostor uvodi dvofluidnim raspršivačem (slika 3.3.) koji je, matematički gledano, smješten iznad trećeg kvadranta diska.¹ Dvofluidni raspršivač sastoji se od dvije čelične cijevi, kroz jednu cijev struji vezivo dok kroz drugu struji komprimirani zrak. Njime se vezivna formulacija raspršuje u kolektiv kapljica pomoću komprimiranog zraka. S

jednom cijevi spojen je na peristaltičku pumpu pomoću koje se dozira vezivo dok se druga cijev spaja na kompresor kojim se kontrolira tlak zraka za raspršivanje. Dovod zraka i veziva osiguran je putem sigurnosnih ventila i cjevčica koje su spojene na dvofluidni raspršivač. Dovod veziva osiguran je gumenim cjevčicama putem peristaltičke pumpe. Princip rada peristaltičke pumpe jest stvaranje podtlaka, koji pokreće vezivo, uslijed savijanja gumenih cjevčica. Brzina doziranja veziva održava se minimalnim i regulira se ventilom čija oznaka doziranja odgovara određenom protoku veziva po minuti. Cijev kojom se dovodi komprimirani zrak u dvofluidni raspršivač direktno je spojena na kompresor, a dovod zraka osigurava se okretanjem sigurnosnog ventila kojim se ujedno i podešava tlak u kompresoru. Tako komprimirani zrak dozira se u dvofluidnom raspršivač pomoću sigurnosnog ventila na metalnom stalku koji je povezan s cijevi za dovod komprimiranog zraka putem kompresora. Ovisno o tlaku komprimiranog zraka mijenja se veličina kapljica veziva. Što je tlak komprimiranog zraka veći, vezivna formulacija raspršuje se u kolektiv manjih kapljica. Podešavanjem ventila na samoj sapnici regulira se širina mlaza veziva koji se smanjenjem broj okretaja ventila od početnog položaja proširuje.



Slika 3.3. Fotografija procesnog elementa za raspršivanje veziva, dvofluidnog raspršivača (Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo, Zagreb, Republika Hrvatska).

Svaki provedeni test šaržnog granuliranja sastojao se od slijeda procesnih koraka:

- i. Odvagana početna masa praškaste tvari stavljena je u procesni prostor te potaknuta u stohastičko kretanje,
- ii. Doziranje veziva peristaltičkom pumpom pogodnim (minimalnim) protokom,
- iii. Naknadno sušenje kolektiva jedinki.

Prije provedbe svakog eksperimenta odvagano je po 200 g ili 300 g praškaste tvari. Vaganje je provedeno na digitalnoj vagi uz korištenje rukavica i zaštitne maske budući sadržani sustav tvari ima sklonost prašenju. Prije svakog provedenog eksperimenta uključen je ventilacijski sustav zbog, već prethodno navedene, sklonosti partikulativnog sustava prašenju. Odvagana početna masa praškaste saharoze stavljena je u disk granulator te je potaknuta u stohastičko kretanje mase čvrstog prevrtanje na kosom disku. Dozirana je vezivna formulacija peristaltičkom pumpom pogodnog protoka, a ostali uvjeti provedbe procesa vezani uz vezivo podešeni su na određene vrijednosti, ovisno o eksperimentu.

Granuliranje stohastički prevrtanog sloja čvrstoga započinje dodavanjem raspršene forme veziva. U trenutku puštanja veziva upaljena je štoperica radi praćenja vremena doziranja veziva. Promatrano je ponašanje praškastog sustava nakon 15, 30, 45, 60, 75 i 90 sekundi. Temeljem motrenog ponašanja sustava čvrstog uslijed ugođenih makroskopskih varijabli doneseni su zaključci koji su primjenjivani na daljnjim eksperimentima u svrhu dobivanja optimalnih procesnih uvjeta za dan praškasti sustav. Izlazni procesni tok, okrupnjeni sustav jedinki, naknadno je sušen na zraku.

Eksperimenti šaržnog granuliranja na disk granulatoru provedeni su pri procesnim uvjetima prikazanim u tablici 3.2. Tablicom 3.3. povezuju se procesni uvjeti granuliranja s dodijeljenim nazivima dobivenih kolektiva jedinki.

Tablica 3.2. Procesni uvjeti mokrog granuliranja prevrtanjem na kosom disku.

MAKROSKOPSKO SVOJSTVO	VRIJEDNOST	JEDINICA
Broj okretaja diska	39; 43; 46; 50	(min ⁻¹)
Kut nagiba diska	40; 50; 60	(°)
Lokacija dvofluidnog raspršivača	III. kvadrant ¹	(-)
Masa praškaste tvari	200; 300	(g)
Maseni protok veziva	7,44; 13,00; 20,00	(g min ⁻¹)
Širina mlaza	1,0; 1,5; 2,0	okretaja od 0.-og položaja/najužeg mlaza)
Tlak zraka za raspršivanje veziva	5; 6; 7	(oznaka na kompresoru)
Vrijeme granuliranja, <i>t</i>	30; 60; 90; 120; 180 15; 30; 45; 60; 75; 90 (<i>PBM</i>)	(s)

Tablica 3.3. Poveznica procesnih uvjeta granuliranja i naziva kolektiva granula.

TEST ŠARŽNOG GRANULIRANJA	MASA PRAŠKASTE TVARI (g)	PROTOK VEZIVA (g min ⁻¹)	VRIJEME DOZIRANJA VEZIVA (s)	BROJ OKRETAJA DISKA (min ⁻¹)	KUT NAGIBA DISKA (°)
GH1	200	7,44	30	50	60
GH2	200	7,44	60	43	40
GH3 (osnova za <i>PBM</i>)	200	7,44	90	43	40
GH4	200	13,00	90	43	40
GH5	200	20,00	90	43	40
GH6	200	7,44	120	43	40
GH7	300	7,44	120	43	40
GH8	300	7,44	180	43	40

3.3. Kolektiv okrupnjenih jedinki (granulat)

U ovom istraživanju, promatrano svojstvo izlaznog procesnog toka je isključivo raspodjela veličina čestica u dobivenim kolektivima okrupnjenih jedinki. Stoga, karakterizacija kolektiva okrupnjenih jedinki kao izlaznog procesnog toka u ovom istraživanju podrazumijeva određivanje njezinog stanja disperznosti nakon procesa mokrog granuliranja odnosno mjerenje pripadajuće raspodjele veličina čestica analizom sitima u suhim uvjetima (dostupno u poglavlju 3.4.1.). Masena raspodjela veličina čestica kolektiva jedinki iskazana je diferencijalnom funkcijom raspodjele, $dQ_3(x)$ i karakterističnim promjerom populacije jedinki, Sauterovim srednjim promjerom, $x_{3,2}$ (grafički prikazi dostupni u poglavlju *Rezultati*).

Određena masena raspodjela veličina čestica konvertirana je u odgovarajuću brojčanu kroz 15 veličinskih intervala uz pretpostavku maksimalne sferičnosti svih jedinki u populaciji za domenu veličina u kojima su jedinke brojčano zastupljene. Dakle, numerički skup podataka iskazan kroz 15 točaka ($x, dQ_3(x)$) u domeni veličina jedinki 0-4750 μm aproksimiran je skupom podataka kroz 15 točaka ($x, dQ_0(x)$) u istoj domeni veličina jedinki (tablica 3.4.).

Tablica 3.4. Razmatrani veličinski intervali i .

x (μm)	$x_{\text{sr.},i}$ (μm)	Interval, i
4750	-	-
4000	4375,0	15
3150	3575,0	14
2360	2755,0	13
2000	2180,0	12
1700	1850,0	11
1400	1550,0	10
1180	1290,0	9
850	1015,0	8
710	780,0	7
355	532,5	6
180	267,5	5
125	152,5	4
90	107,5	3
56	73,0	2
0	28,0	1

3.4. Metode ispitivanja

Za određivanje raspodjela veličina čestica u razmatranim kolektivima jedinki korištena je analiza sitima u suhim uvjetima.

3.4.1. Analiza sitima

Prosijavanje je provedeno pomoću žičanih i perforiranih sita ručno metodom suhog prosijavanja s rasponom sita otvora očice od 63-2360 μm . Masa ostatka na situ vagana je nakon prosijavanja svakog veličinskog intervala. Čestice koje su ostale na situ definirane su kao masa ostatka na situ dok su čestice manje od očice sita propale kroz isto sito te će biti prisutne u veličinskom intervalu u području manjih veličina. Temeljem navedenih podataka za svaki eksperiment prikazana je raspodjela veličina čestica kao grafički prikaz ovisnosti diferencijalne funkcije raspodjele u ovisnosti o srednjem promjeru promatranog veličinskog razreda.

3.5. Procedura modeliranja populacijskom bilancom

Modeliranje procesa pretvorbe tvari u ovome radu podrazumijeva ispitivanje mogućnosti primjene 1-D populacijske bilance u diskretiziranom obliku² te Size-Independent Kernel (SIK) modela koalescencije³ u simuliranju realnih promjena svojstva agrikulturne tvari Agrocal[®] tijekom procesa granuliranja, raspodjele veličina čestica.

U tu svrhu, za promatrani sustav čestica Agrocal[®] različitih veličina u domeni 0-4750 μm (brojčano gledajući) raspisan je 1-D Hounslowov model u diskretiziranom obliku (izraz 2.6.). U njegovu strukturu ugrađen je doprinos SIK modela koalescencije (izraz 2.5.). Budući je u ovoj studiji raspodjela veličina čestica praškastog Agrocal[®] u njihovim kolektivima razmatrana kroz petnaest veličinskih intervala, matematički zapis vremenske promjene broja jedinki određenog svojstva (određene veličine) u populaciji ($i = 1 \dots 15$) sastoji se od petnaest običnih diferencijalnih jednadžbi (ODJ). Definirani sustavi jednadžbi za SIK model koalescencije, prikazani u poglavlju *Prilozi*, numerički su riješeni primjenom Runge-Kutta IV metode (dostupna programskim paketom *Matlab*).

Simulirane raspodjele veličina čestica, dobivene Runge-Kutta IV metodom, prvotno su iskazane brojčanim udjelima jedinki u pojedinim veličinskim intervalima, $(d\hat{Q}_0(x))$. Korištena je varijabilna veličina koraka, a kao početni uvjet u iteracijskom algoritmu primijenjena je inicijalna raspodjela veličina čestica praškaste tvari Agrocal[®].

Usporedni studij brojčanih zapisa eksperimentalnih i simuliranih raspodjela omogućen je definiranjem normalizirane vrijednosti umnoška kubiranog srednjeg promjera promatranog veličinskog intervala i i brojčanog udjela jedinki u istom veličinskom intervalu i ,

$\frac{x_{sr,i}^3 (dQ_0(x))_i}{\sum_{i=1}^{15} x_{sr,i}^3 (dQ_0(x))_i}$. Odstupanje simuliranih od eksperimentalnih (realnih)

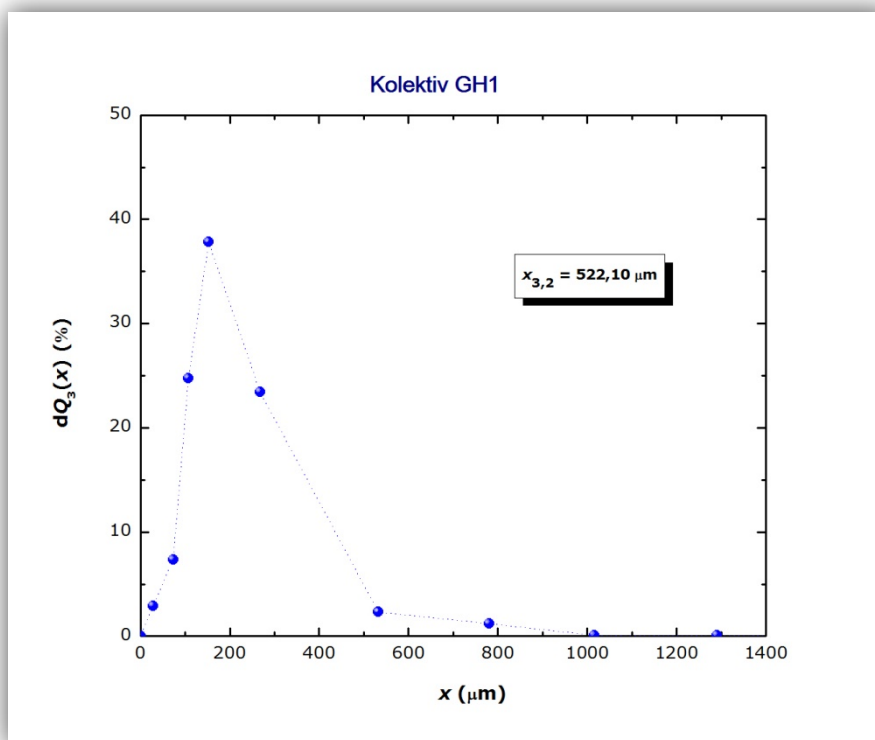
definirano je za čitavu vremensku domenu (0-30 s) i iskazano ukupnom sumom kvadrata odstupanja, SSE :

$$SSE = \sum_t \sum_{i=1}^{15} \left(\frac{x_{sr,i}^3 (dQ_0(x))_i}{\sum_{i=1}^{15} x_{sr,i}^3 (dQ_0(x))_i} - \frac{x_{sr,i}^3 (d\hat{Q}_0(x))_i}{\sum_{i=1}^{15} x_{sr,i}^3 (d\hat{Q}_0(x))_i} \right)^2 \quad (3.1.)$$

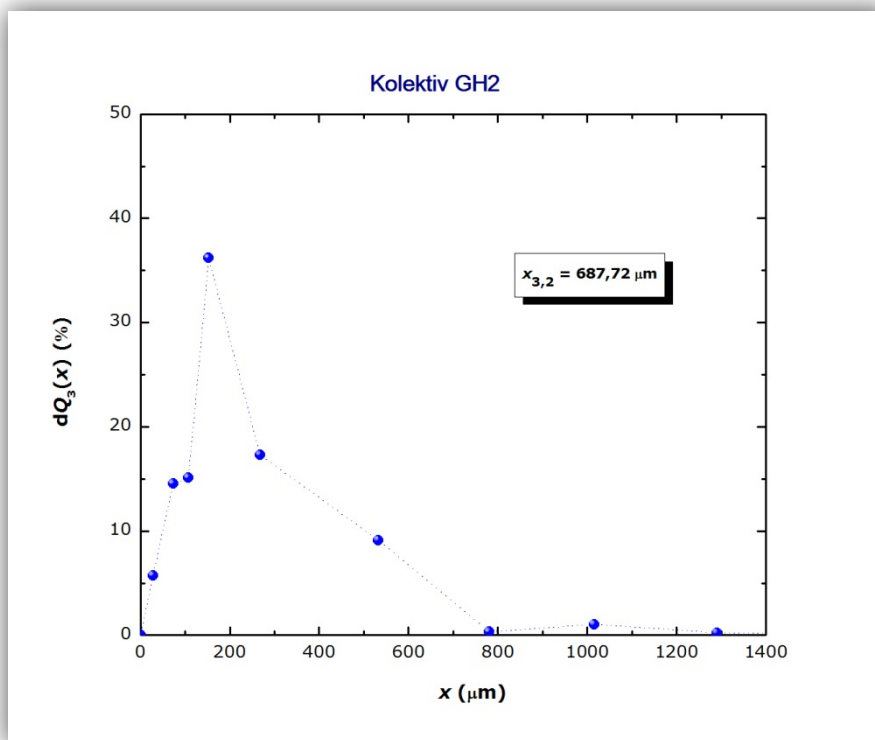
Metoda optimizacije, očitovana u minimiziranju ukupne sume kvadrata odstupanja (funkcije cilja), korištena je u procjeni procesnog parametra, konstante brzine koalescencije β_0 .

4. REZULTATI

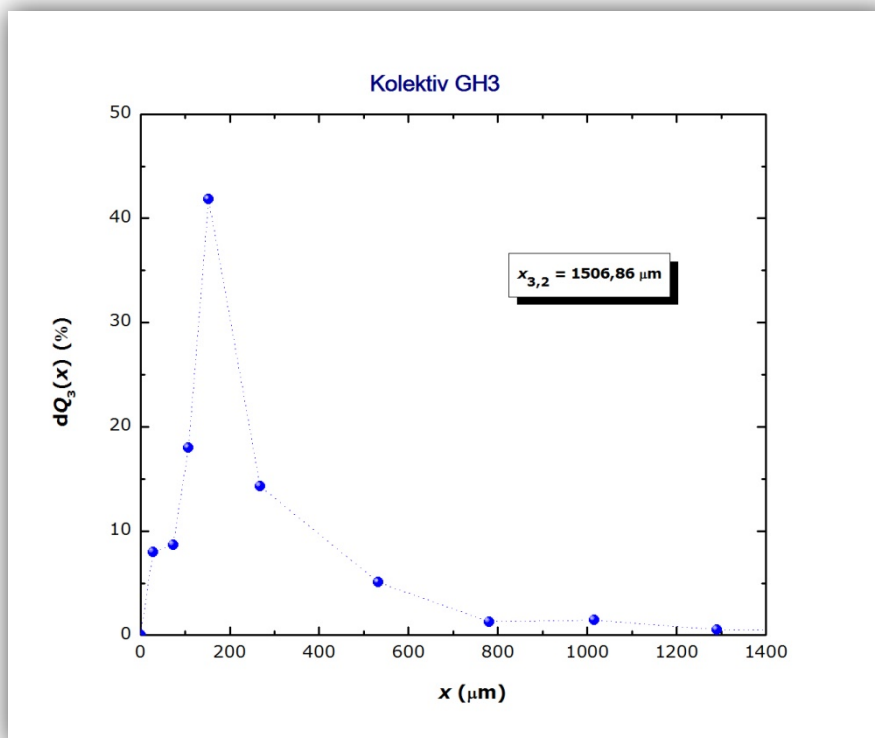
4.1. Odabir procesnih uvjeta potrebnih za dobivanje kolektiva postojanih Agrocal[®] granula



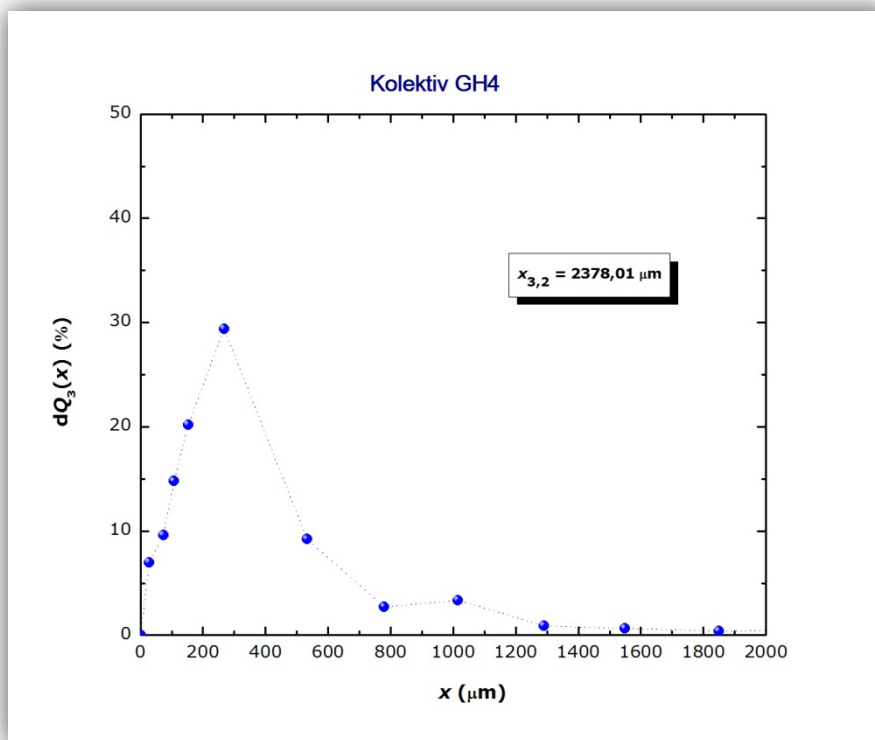
Slika 4.1. Grafički prikaz raspodjele veličina čestica Agrocal[®] tvari u kolektivu GH1 dobivene analizom sitima.



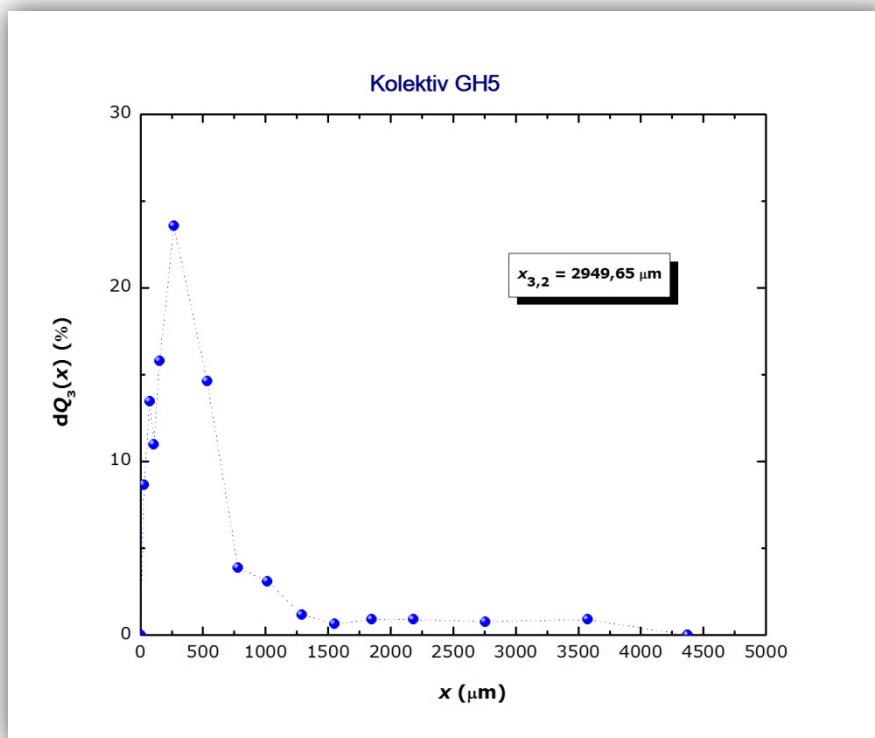
Slika 4.2. Grafički prikaz raspodjele veličina čestica Agrocal[®] tvari u kolektivu GH2 dobivene analizom sitima.



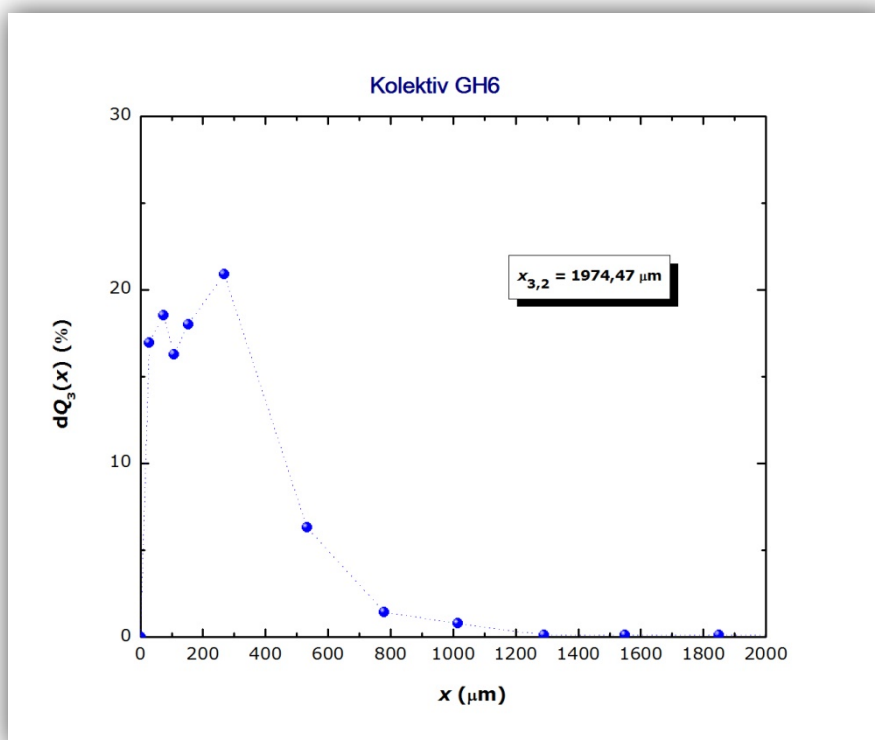
Slika 4.3. Grafički prikaz raspodjele veličina čestica Agrocal[®] tvari u kolektivu GH3 dobivene analizom sitima.



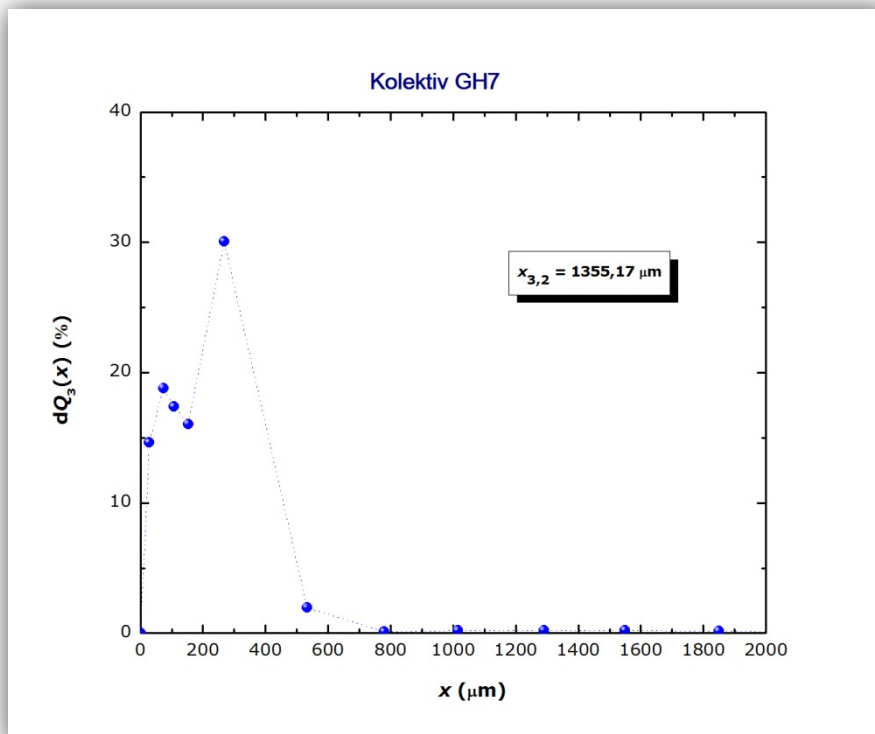
Slika 4.4. Grafički prikaz raspodjele veličina čestica Agrocal[®] tvari u kolektivu GH4 dobivene analizom sitima.



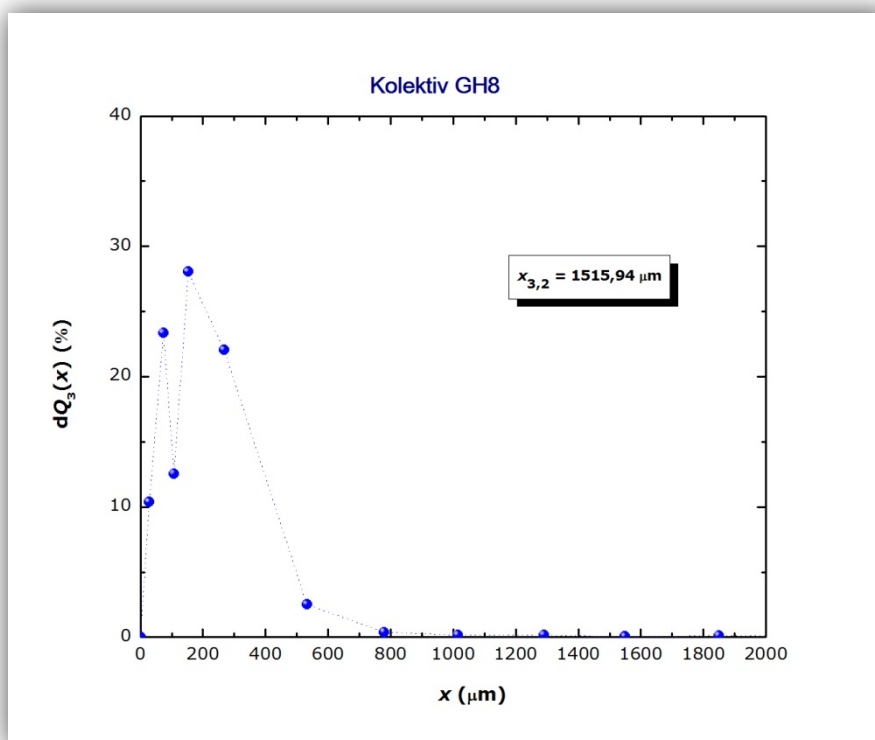
Slika 4.5. Grafički prikaz raspodjele veličina čestica Agrocal[®] tvari u kolektivu GH5 dobivene analizom sitima.



Slika 4.6. Grafički prikaz raspodjele veličina čestica Agrocal® tvari u kolektivu GH6 dobivene analizom sitima.

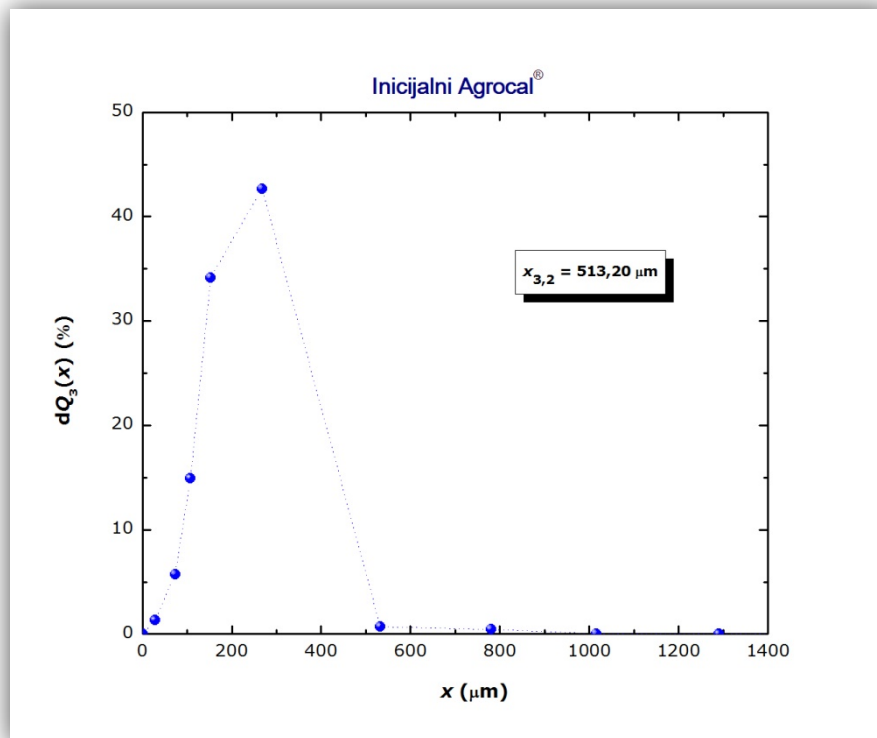


Slika 4.7. Grafički prikaz raspodjele veličina čestica Agrocal® tvari u kolektivu GH7 dobivene analizom sitima.

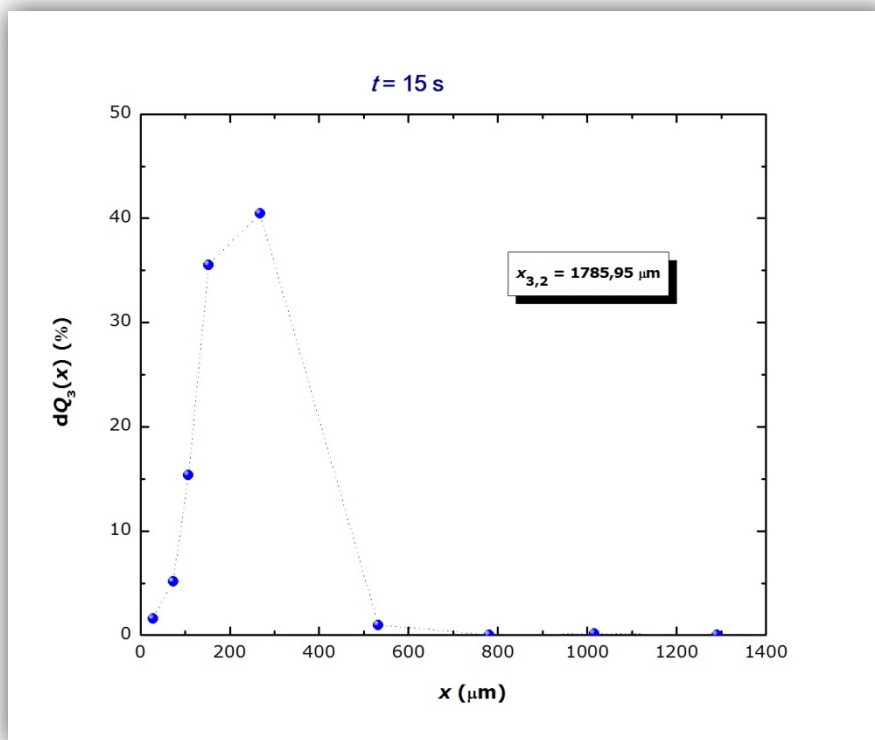


Slika 4.8. Grafički prikaz raspodjele veličina čestica Agrocal[®] tvari u kolektivu GH8 dobivene analizom sitima.

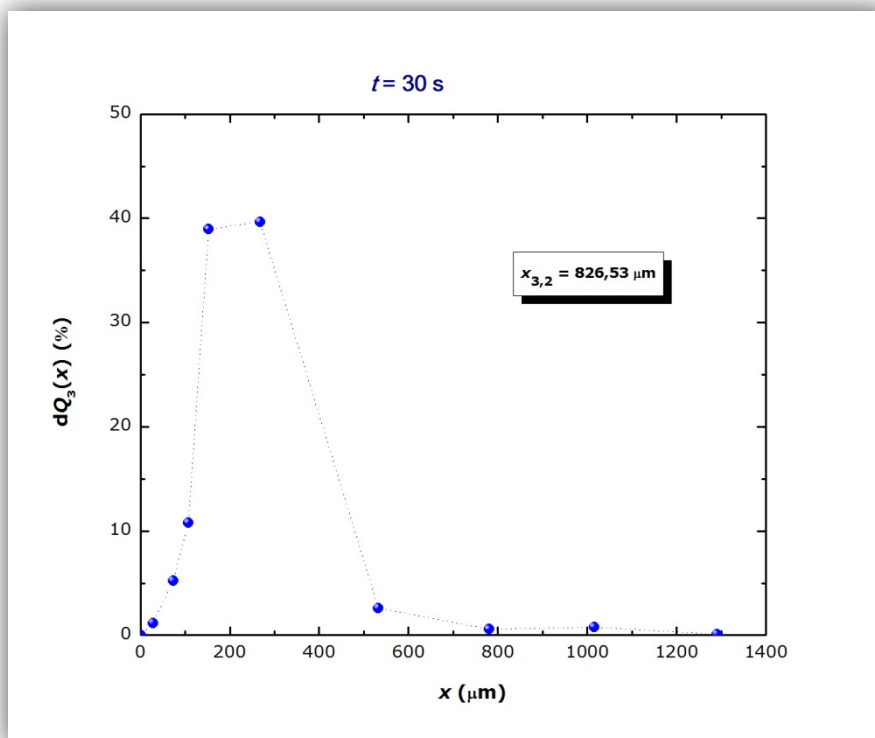
4.2. Utjecaj vremena granuliranja na promatrano svojstvo kolektiva jedinki, raspodjelu veličina čestica (eksperimentalna)



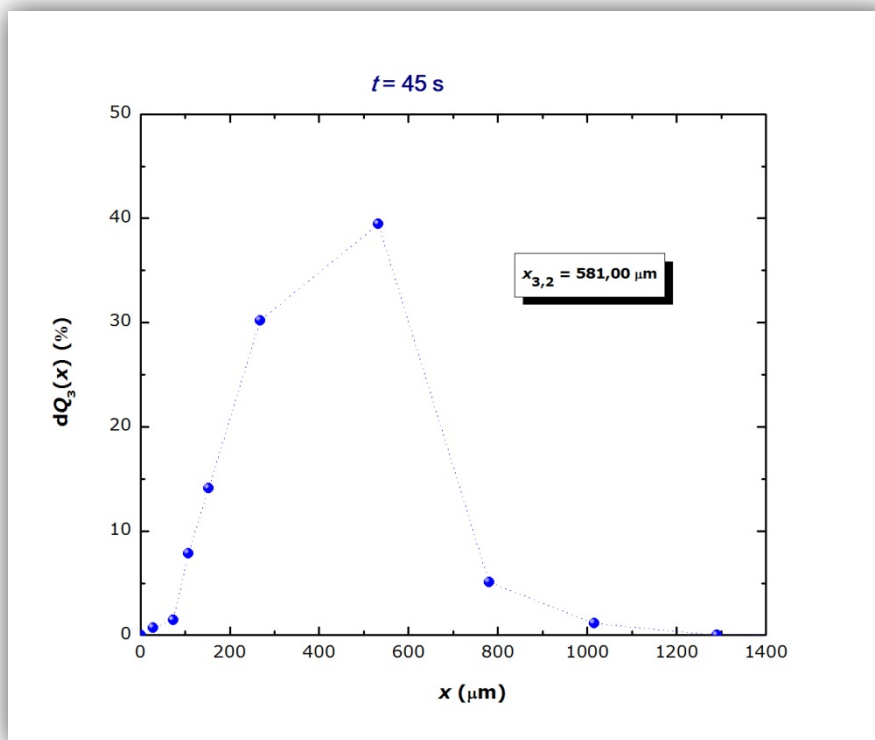
Slika 4.9. Grafički prikaz raspodjele veličina čestica Agrocal® tvari u kolektivu dobivenim pri vremenu granuliranja $t = 0$ s.



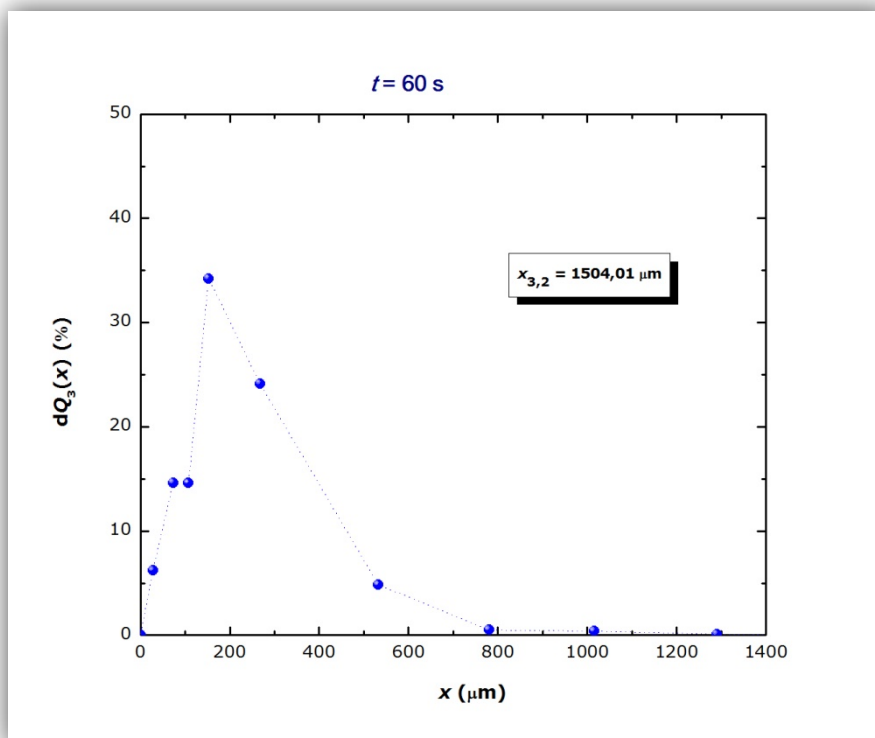
Slika 4.10. Grafički prikaz raspodjele veličina čestica Agrocal® tvari u kolektivu dobivenim pri vremenu granuliranja $t = 15 \text{ s}$.



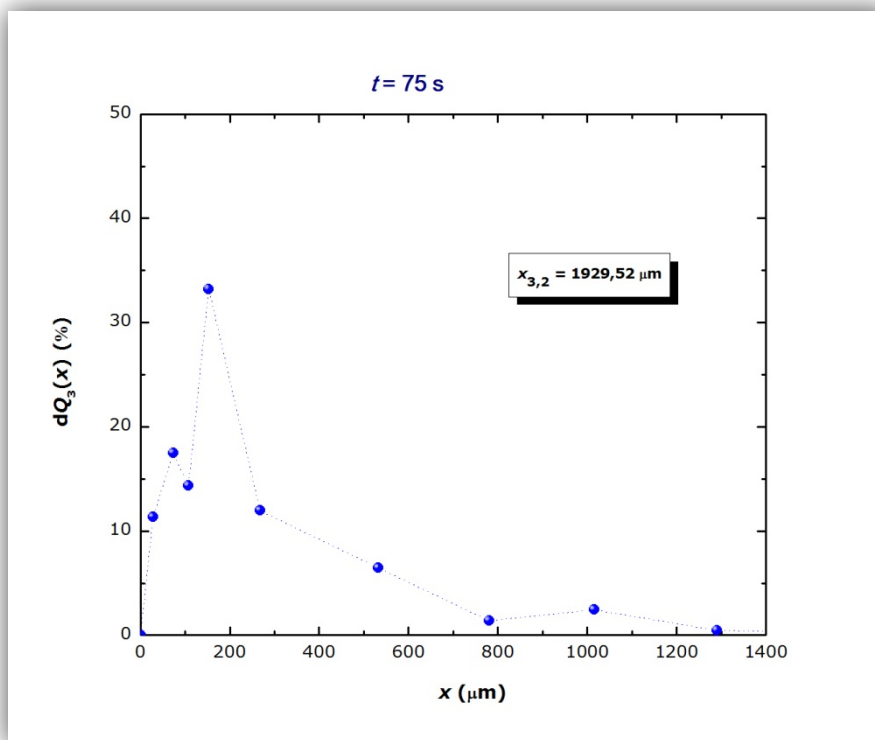
Slika 4.11. Grafički prikaz raspodjele veličina čestica Agrocal® tvari u kolektivu dobivenim pri vremenu granuliranja $t = 30 \text{ s}$.



Slika 4.12. Grafički prikaz raspodjele veličina čestica Agrocal[®] tvari u kolektivu dobivenim pri vremenu granuliranja $t = 45 \text{ s}$.



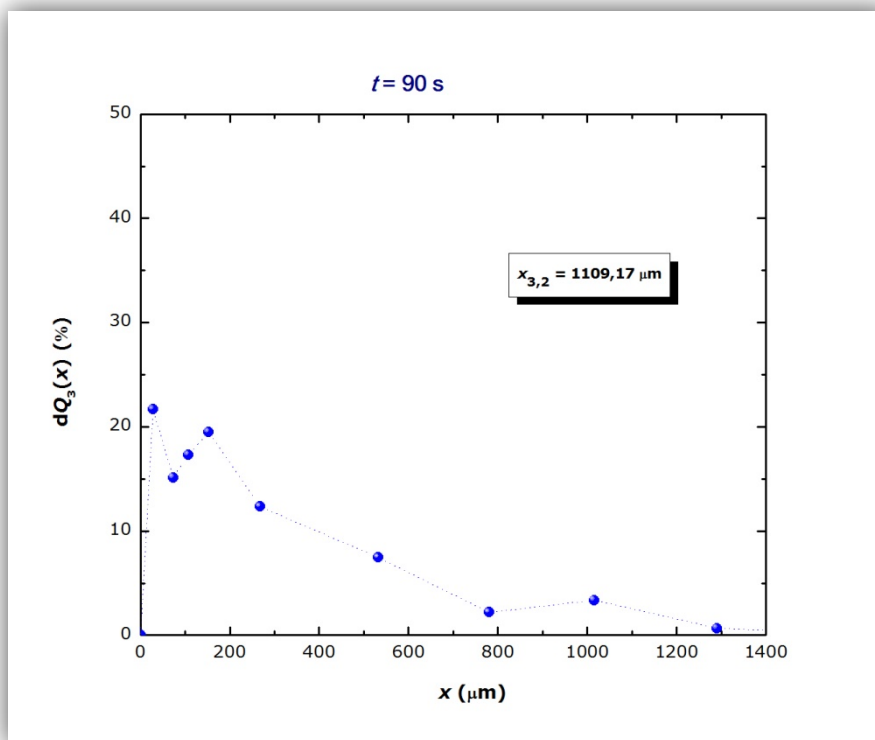
Slika 4.13. Grafički prikaz raspodjele veličina čestica Agrocal[®] tvari u kolektivu dobivenim pri vremenu granuliranja $t = 60 \text{ s}$.



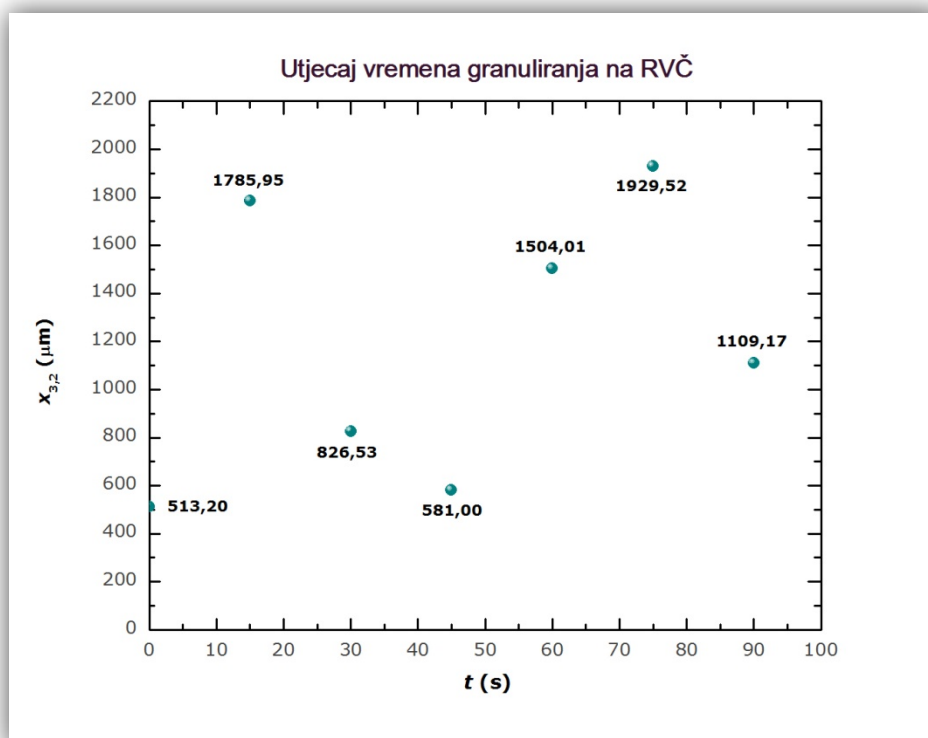
Slika 4.14. Grafički prikaz raspodjele veličina čestica Agrocal[®] tvari u kolektivu dobivenim pri vremenu granuliranja $t = 75 \text{ s}$.



Slika 4.15. Fotografija kolektiva okrupnjenih jedinki dobivenim pri vremenu granuliranja $t = 75 \text{ s}$.



Slika 4.16. Grafički prikaz raspodjele veličina čestica Agrocal[®] tvari u kolektivu dobivenim pri vremenu granuliranja $t = 90 \text{ s}$.

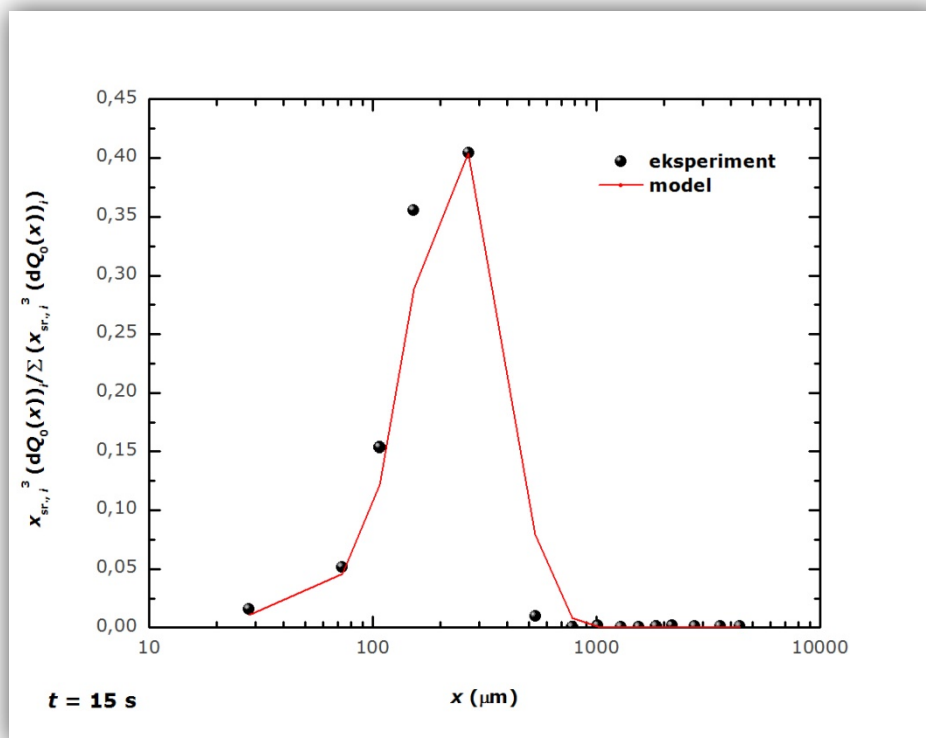


Slika 4.17. Karakterističan promjer populacije jedinki, Sauterov srednji promjer; utjecaj vremena granuliranja.

Tablica 4.1. Sagledan utjecaj vremena granuliranja na raspodjelu veličina agrikulturne tvari za kolektiv GH3 (iskazan primjenom Sauterova srednjeg promjera, $x_{3,2}$).

KOLEKTIV JEDINKI	VRIJEME GRANULIRANJA t (s)	SAUTEROV SREDNJI PROMJER $x_{3,2}$ (μm)
Inicijalni Agrocal®	-	513,20
GH3_15	15	1785,95
GH3_30	30	826,53
GH3_45	45	581,00
GH3_60	60	1504,01
GH3_75	75	1929,52
GH3_90	90	1109,17

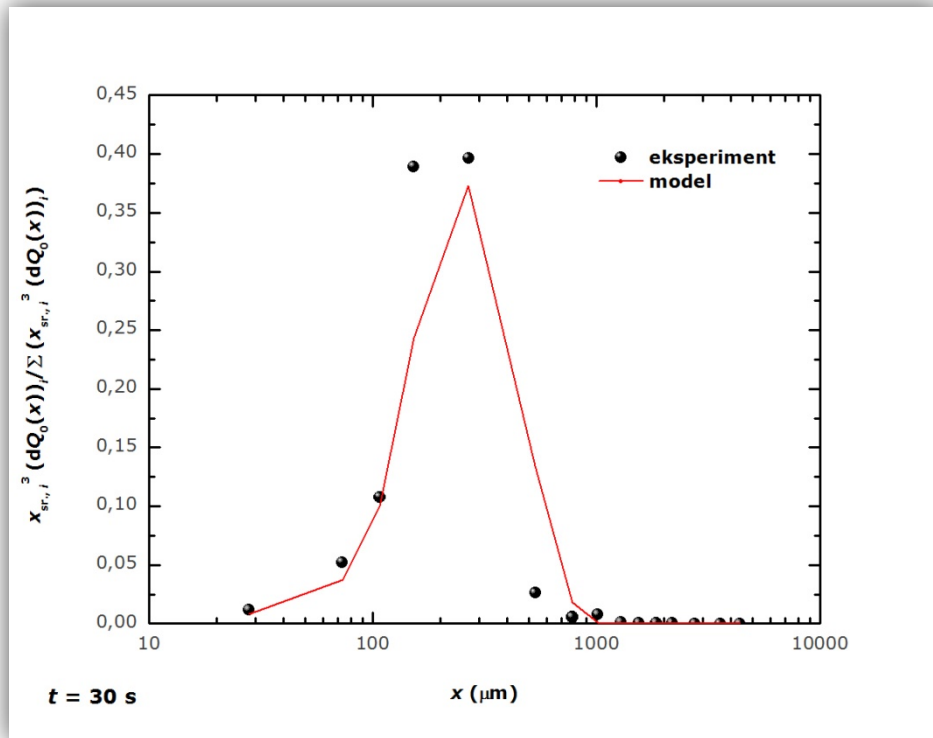
4.3. Test primjenjivosti 1-D populacijske bilance² u predviđanju stvarnih promjena raspodjele veličina čestica Agrocal[®] tvari tijekom njezine fizičke pretvorbe



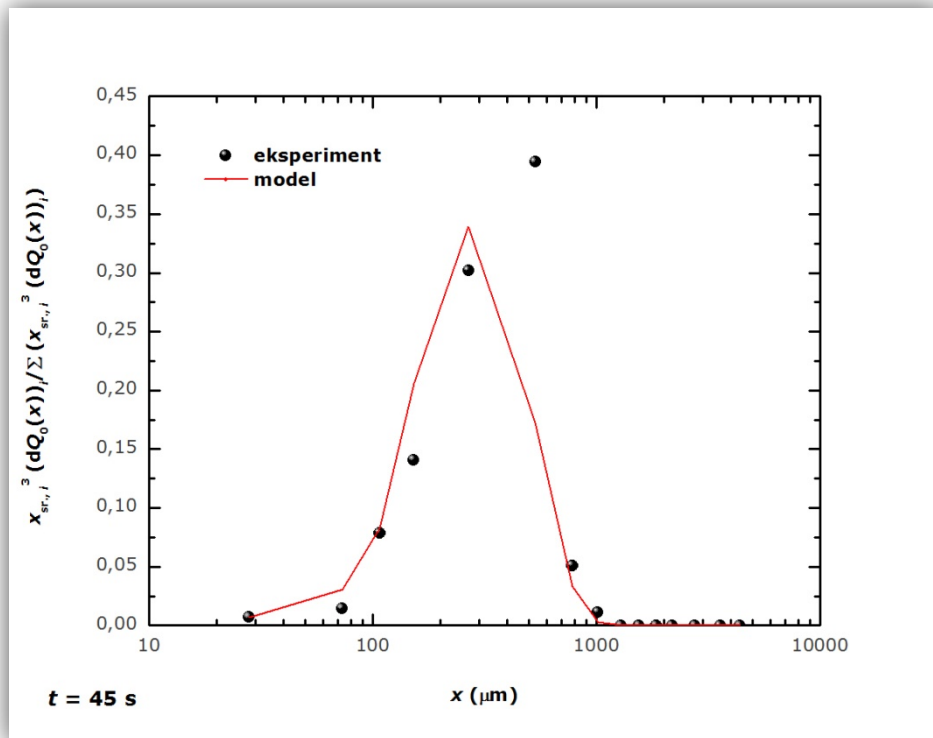
Slika 4.18. Usporedni prikaz simulirane i eksperimentalne raspodjele veličina čestica agrikulturne tvari; vrijeme granuliranja $t = 15$ s.

Tablica 4.2. Parametri modela; procijenjena konstanta brzine koalescencije za domenu vremena $[0,90]$ s, te ukupna suma kvadrata odstupanja (SSE).

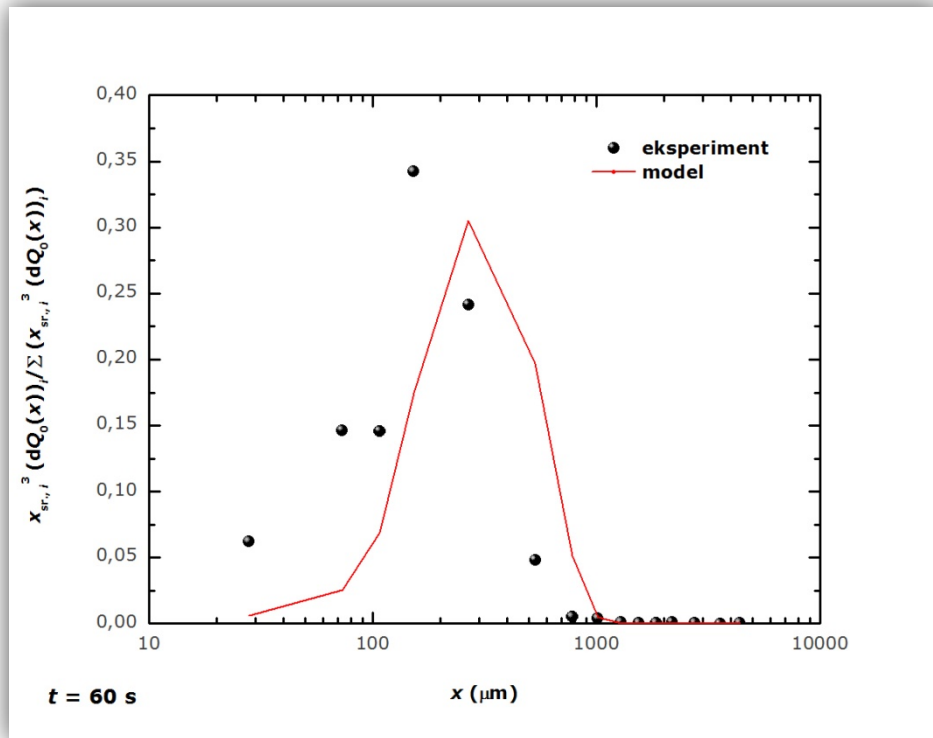
β_0 (s ⁻¹)	SSE
0,0148	0,7913



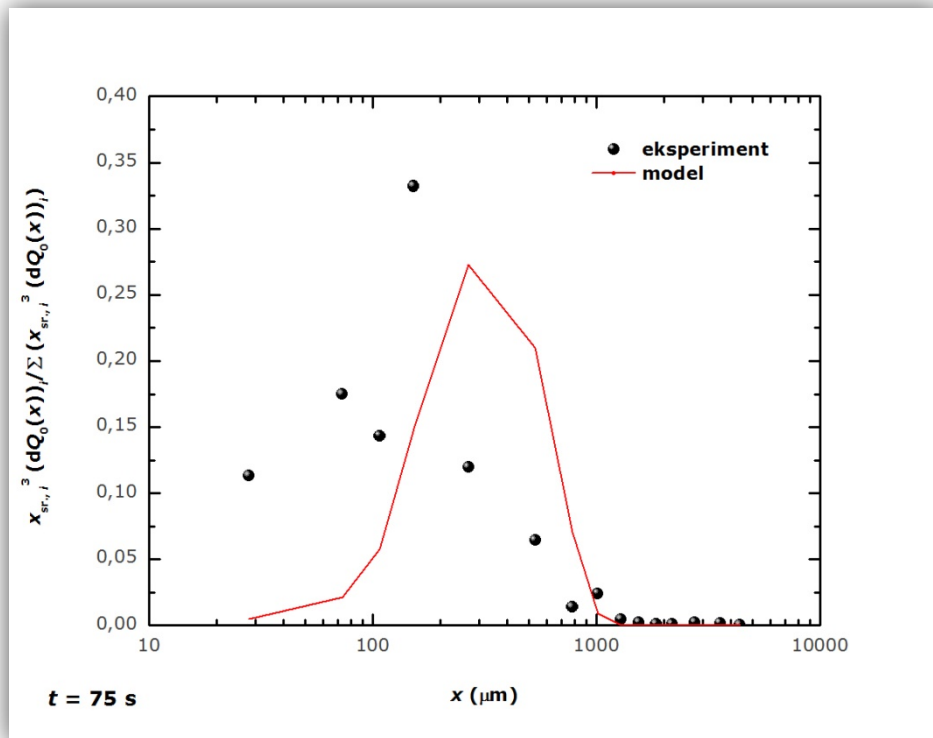
Slika 4.19. Usporedni prikaz simulirane i eksperimentalne raspodjele veličina čestica agrikulture tvari; vrijeme granuliranja $t = 30 \text{ s}$.



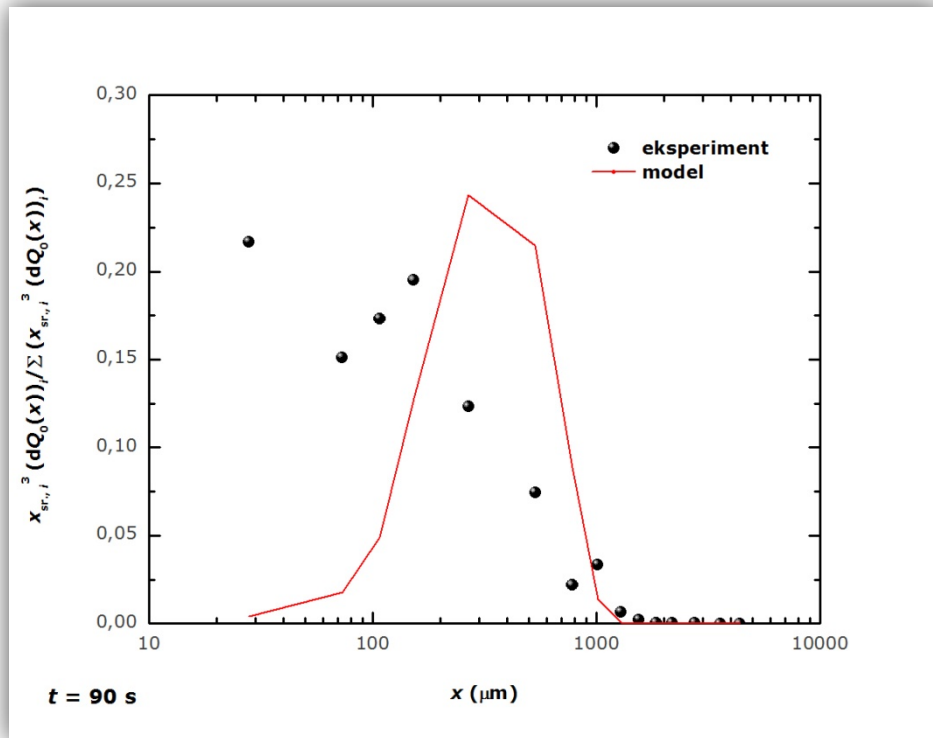
Slika 4.20. Usporedni prikaz simulirane i eksperimentalne raspodjele veličina čestica agrikulture tvari; vrijeme granuliranja $t = 45 \text{ s}$.



Slika 4.21. Usporedni prikaz simulirane i eksperimentalne raspodjele veličina čestica agrikulturne tvari; vrijeme granuliranja $t = 60$ s.



Slika 4.22. Usporedni prikaz simulirane i eksperimentalne raspodjele veličina čestica agrikulturne tvari; vrijeme granuliranja $t = 75$ s.



Slika 4.23. Usporedni prikaz simulirane i eksperimentalne raspodjele veličina čestica agrikulturne tvari; vrijeme granuliranja $t = 90$ s.

5. RASPRAVA

Holcim Agrocal® terra plus je sivi, nekohezivan partikulski sustav. Ova tvar je prirodni izvor kalcija i magnezija za dugotrajnu i učinkovitu kalcizaciju te za povećanje plodnosti kiselih i jako kiselih tala. Potpuno je prihvatljiv u konvencionalnoj i organskoj poljoprivredi. Velika primjena ovog supstrata rezultat je činjenice da on povećava sposobnost zadržavanja vode u tlu, pospješuje rahlost tla, omogućuje apsorpciju mikroelemenata, smanjuje kiselost tla te u velikoj mjeri povećava prinos kultura, što je bitan parametar u poljoprivredi.

Njegova praškasta forma čini ga proizvodom nepogodnim za rukovanje i izravnu primjenu na tlu. Iz tog razloga provodi se proces mokrog granuliranja, čime se nastoji okrupniti čvrste čestice agrikulturne tvari i na taj način utjecati na bolja primjenska svojstva u poljoprivredi. Upravo takve okrupnjene čestice mogu se lakše aplicirati i brže dezintegrirati te na taj način poprimaju bolja primjenska svojstva.

Ovom istraživanju prethode preliminarni testovi granuliranja Agrocal® sustava u identičnoj procesnoj geometriji laboratorijskog mjerila.¹ Eksperimentima sadržanim tim radom provedena je uspješna fizička pretvorba agrikulturne tvari u stohastičkom okruženju prevrtanja sloja čvrstoga na kosom disku. Pri okrupnjavanju praškaste tvari korišteno je kapljevito vezivo, prihvatljivo s agrikulturnog, ekološkog i ekonomskog stajališta. Kapljevita mješavina kukuruznog škroba i demineralizirane vode osigurala je nužna kapljevita premoštenja među česticama praškaste agrikulturne tvari. Detektirani su utjecaji različitih makroskopskih varijabli na mehanističku sliku fenomena mokrog granuliranja, a time i na promatrani odziv procesa (svojstvo izlazne struje materijala). Istraživanje u konačnici rezultira pronalaženjem uvjeta provedbe procesa i sastava veziva koji će sinergističkim djelovanjem na kosom disku u laboratorijskom mjerilu upravljati mehanizmima na povoljan način te time rezultirati kolektivom postojanih okrupnjenih jedinki, Agrocal® granula.

Ovim radom nastoje se provesti dodatni testovi granuliranja Agrocal® sustava u svrhu boljeg i potpunijeg razumijevanja fenomena. Prvi dio eksperimentalnog rada usmjeren je dodatno k pronalaženju optimalnih uvjeta za provedbu procesa granuliranja odnosno onih makroskopskih svojstava sustava kod kojih ne nastaju preokrupnjene jedinice čvrstoga, ne dolazi do lijepljenja za stjenku procesnog prostora, ne dolazi do prevlaživanja sustava te je udio okrupnjenih jedinki u ukupnoj masi kolektiva velik.

Testovi šaržnog granuliranja započeti su pri onim procesnim uvjetima i onom sastavu veziva koji najviše pogoduju uspješnom granuliranju u prethodnom istraživanju.¹ Temeljem svojstava izlaznog procesnog toka doneseni su zaključci o nužnim promjenama

makroskopskih varijabli u svrhu poboljšanja karakteristika izlaznog procesnog toka. Promjena makroskopskih varijabli direktno utječe na razvoj događaja u procesnom prostoru na mikro- i mezorazini procesa odnosno kreira mehanističku sliku fenomena (slika 2.6.).

Istraživanje je u svojoj prvoj fazi dodatno usmjereno k pronalaženju uvjeta provedbe procesa koji će uz detektiran optimalan sadržaj veziva¹ svojim sinergističkim djelovanjem upravljati kompleksnim događajima na mikrorazini procesa na željeni način te time potaknuti željeni razvoj pojedinih mehanizama u procesu granuliranja (slika 2.6.). Takav slijed događaja na pojedinim razinama (mikro- i mezorazini) fenomena dovodi do željenog odziva na makrorazini procesa odnosno do uspješnog granuliranja te prisutnosti kolektiva postojanih (pri rukovanju), jedno-komponentnih (prisutnost samo jedne disperzne faze, Agrocal[®]) okrupnjenih jedinki, granula.

Na početku eksperimentalnog rada podešen je nagib diska u svrhu postizanja stohastičkog gibanja čvrste tvari. Nagib diska utječe na kritičnu brzinu, odnosno optimalan broj okretaja diska čime se postiže stohastičko gibanje čestica u procesnom prostoru. Pri malim brzinama dolazit će do klizanja umjesto okretanja čestica, što je nepoželjno. Optimalna brzina ovisit će o svojstvima praškastog sustava. Sile trenja između granula i diska zadržavat će male čestice dulje nego što će se one prenositi po disku. Manje čestice više putuju po disku i kotrljaju se ispod većih, što dovodi do toga da se nastale granule pozicioniraju u ngranuliranoj tvari.

Protok veziva značajno utječe na fizičku pretvorbu tvari. Povećanje protoka veziva uglavnom negativno utječe na raspodjelu veličina čestica jer se tada čvrste jedinice ne uspiju povoljno integrirati u velikoj zastupljenosti kapljevitoz veziva. Uslijed povećanja protoka veziva, nužno je smanjiti vrijeme njegovog doziranja kako bi se izbjeglo prekomjerno vlaženje sustava. Posljedično, vrijeme doziranja je bitno makroskopsko svojstvo koje utječe na fizičku pretvorbu agrikulturne tvari Agrocal[®]. Povećanje vremena granuliranja dovodi do povećanja broja nasumičnih sudara čestica u procesnom prostoru, što potom rezultira željenim povećanjem broja uspješnih događaja koalescencije. Dvofluidni raspršivač kojim se raspršuje vezivna formulacija smješten je iznad III. kvadranta procesnog prostora, budući da se taj smještaj na temelju prethodno provedenih istraživanja pokazao najpovoljnijim. Upravo se u III. kvadrantu sustav čvrstih jedinki najdulje zadržava.

Temeljem dodatnih osam testova šaržnog granuliranja (GH1-GH8) uočeno je da kolektiv GH3 pokazuje najbolja svojstva dobrog granulata. Upravo zato, druga i treća faza

ovog istraživanja temelji se na kolektivu GH3, odnosno na primjeni makroskopskih svojstava koja su i sinergističkim djelovanjem rezultirali najpogodnijim granulatom.

U drugoj fazi istraživanja, proveden je niz testova granuliranja u svrhu sagledavanja utjecaja vremena granuliranja kao makroskopske varijable na promatrano svojstvo izlazne struje materijala, raspodjelu veličina čestica agrikulturne tvari. Svi uvjeti provedbe procesa isti su kao i kod dobivanja kolektiva GH3, samo se mijenja vrijeme granuliranja odnosno vrijeme stohastičke uzmiješanosti sustava u prisutnosti i druge faze, kapljevito veziva. Ova faza istraživanja pružit će uvid u stvarne promjene svojstva partikulativne tvari (raspodjele veličina čestica) tijekom njezine fizičke pretvorbe. Stohastičkim uzgibavanjem 200 g agrikulturne tvari uz primjenu vezivne formulacije kukuruznog škroba te vremena granuliranja 15 s, 30 s, 45 s, 60 s, 75 s i 90 s dobiveni su kolektivi granula.

Detektirane raspodjele veličina čestica za dane kolektive iskazane su slikama 4.10.-4.16. Primjećuju se različiti trendovi. Porast vremena granuliranja u domeni 0-15 s očituje se značajnim pomakom u stanju disperznosti danog kolektiva te rastom vrijednosti karakterističnog promjera populacije jedinki (slika 4.17., tablica 4.1.). Porast vremena granuliranja, odnosno vremena stohastičke uzmiješanosti tvari rezultira znatno većim brojem nasumičnih sudara jedinki u procesnom prostoru. Takvo stohastičko okruženje dovodi do većeg broja uspješnih događaja koalescencije. Posljedično, doprinos koalescencije kao mehanizma rasta u ukupnom procesu granuliranja je znatno izraženiji. Time je i zastupljenost većih jedinki u populacijama primjetno viša. No, u periodu 15-45 s primjećuje se znatan pad u vrijednostima Sauterova srednjeg promjera. Takav pomak raspodjela u područje manjih veličina čestica vjerojatna je posljedica prevladavanja mehanizama smanjenja jedinki (lom, habanje) u tom vremenskom periodu. Nadalje, za vremena granuliranja 45-70 s dodatno se primjećuje rast u vrijednostima karakterističnog promjera. Ta vremena 75-90 s također se u populaciji primjećuje veći udio manjih jedinki. Očito je, vrijeme granuliranja bitno utječe na rast granula odnosno na mehanističku sliku fenomena. Takav indikativan trend u promjeni Sauterova srednjeg promjera (rast, pad, rast te pad) posljedica je izrazite konkurentnosti i kompetitivnosti mehanizama procesa granuliranja i prisutnosti prevladavajućih mehanizama u određenim vremenskim periodima.

U okviru treće faze istraživanja primijenjen je mehanistički pristup populacijskom bilancom u modeliranju procesa sadržane fizičke pretvorbe tvari. Modeliranje procesa granuliranja u ovome istraživanju podrazumijeva ispitivanje (testiranje) mogućnosti primjene 1-D populacijske bilance u diskretiziranom obliku² te Size-Independent Kernel (SIK) modela

koalescencije³ u simuliranju (predviđanju) realnih promjena svojstva pomoćne tvari (raspodjele veličina čestica agrikulturne tvari) tijekom njezina granuliranja.

Usporedni studij eksperimentalnih i simuliranih raspodjela veličina čestica (slike 4.18.-4.23.) ukazuje na mogućnost primjene takovog pristupa u predviđanju stvarnih promjena raspodjela veličina čestica agrikulturne tvari s vremenom. Njihovo međusobno slaganje odnosno odstupanje iskazano je za čitavu domenu vremena granuliranja ($t = 0-90$ s) ukupnom sumom kvadrata odstupanja (izraz 3.1.) i iznosi 0,7913 (tablica 4.2.). Za vremena granuliranja 15 i 30 s (slike 4.18. i 4.19.) uočeno je dobro slaganje između eksperimentalnih i simuliranih raspodjela veličina čestica. Prisutne su male razlike u normaliziranim vrijednostima između eksperimentalnog i simuliranog seta podataka. Također, za ista vremena uočeno je da simulirane raspodjele vrlo uspješno prate trend eksperimentalnih. Primijećena su nemala odstupanja u predviđanju raspodjela za ostala vremena i manje uspješno predviđanje samog trenda.

Primjenom modela koalescencije (samo jednog mehanizma), 1-D PB te SIK modela, ostvareno je za vremena granuliranja 15 i 30 s uspješno opisivanje i predviđanje promatranog svojstva agrikulturne tvari tijekom njezine ukupne fizičke pretvorbe. Dobro predviđanje eksperimentalnih raspodjela veličina čestica primjenom 1-D populacijske bilance (prisutnost malih odstupanja) na razini čitave domene vremena granuliranja (0-90 s) ukazalo bi na prisutnost rasta koalescencijom kao dominirajućeg mehanizma u ukupnom procesu fizičke pretvorbe tvari. Usporedni studij raspodjela sadržanih ovim istraživanjem u određenoj mjeri ukazuje na mehanističku sliku procesa mokrog granuliranja agrikulturne tvari, nikako ne i na dominirajući mehanizam. Stvarna dinamička promjena raspodjela veličina čestica rezultat je konkurentnog (kompetitivnog) djelovanja svih mehanizama (potprocesa) u procesu mokrog granuliranja (slika 2.6.). Stoga, dobivena nemala odstupanja (za vremena 45, 60, 75, 90 s) vjerojatni su kvantitativni dokaz dodatne prisutnosti drugih mehanizama promjene veličina jedinki u procesu granuliranja (lom, oslojavanje, nukleacija). Potrebna su dodatna istraživanja te opetovana modeliranja s određenim poboljšanjima kako bi se detektirao pravi uzrok prisutnosti toliko dobrog predviđanja raspodjela za 15 s, manje za 30 s te tolikog odstupanja za ostala vremena unutar iste domene, a primjenom minimiziranja ukupne sume kvadrata odstupanja.

Primijenjen mehanistički pristup polazi od nekoliko pretpostavki: rast koalescencijom je jedini mehanizam u sadržanoj pretvorbi tvari, sadržaj veziva je ujednačen u matricama granula bez obzira na njihovu veličinu, postignuta je izvrsna izmiješanost partikulskog

sustava po volumenu procesnog prostora itd. Određena poboljšanja u modeliranju naziru se u primjeni više-dimenzijske populacijske bilance pogotovo jer je prisutno nastojanje u predviđanju svojstva višefaznog partikulskog sustava, odnosno matrice čvrstog (čvrsta saharoza, kapljevito vezivo te zrak). Prakash i sur. (2013)⁹ te Ramachandran i Barton (2010)¹⁰ ističu nužnost primjene više-dimenzijskih oblika populacijske bilance u simuliranju dinamike višefaznog disperznog sustava kakav je i sadržan ovim istraživanjem. Nadalje, ugradnja matematičkih zapisa doprinosa ostalih mehanizama granuliranja u strukturu populacijske bilance vjerojatno bi rezultirala boljim predviđanjem svojstva agrikulturne tvari (raspodjele veličina čestica) tijekom procesa granuliranja.

Nelder-Mead metoda optimizacije korištena je u procjeni karakterističnog procesnog parametra. Minimiziranjem ukupne sume kvadrata odstupanja procijenjen je karakterističan procesni parametar, konstanta brzine koalescencije (tablica 4.2.). Time, kvantificirana je kinetika fizičke pretvorbe praškaste agrikulturne tvari u procesnom prostoru kosog diska. Dodatno, ovim kvantificiranjem konstante brzine koalescencije procijenjena je i normalizirana učestalost sudara među jedinkama Agrocal[®] koji završavaju uspješnim događajima koalescencije u stohastičkom okruženju kosog diska.

6. ZAKLJUČAK

Ovim radom provedeni su dodatni testovi granuliranja Agrocal[®] sustava u svrhu boljeg i potpunijeg razumijevanja fenomena granuliranja prevrtanjem na kosom disku. U sadržanoj pretvorbi tvari korišten je kukuruzni škrob kao aktivna vezivna tvar. Pronađeni su uvjeti provedbe procesa koji rezultiraju kolektivom postojanih, okrupnjenih jedinki (granula) agrikulturne tvari.

Uočeno je da porast vremena granuliranja pogoduje rastu granula u određenim periodima vremena (većem doprinosu mehanizama rasta u ukupnoj fizičkoj pretvorbi tvari), ali i smanjenju granula te posljedično i rezultira kolektivima većih odnosno manjih zastupljenosti okrupnjenih jedinki.

Ostvareno je dobro slaganje između eksperimentalnih i simuliranih raspodjela veličina čestica za vremena granuliranja 15 i 30 s. Modeli samo jednog mehanizma, koalescencije uspješno opisuju i predviđaju promatrano svojstvo agrikulturne tvari tijekom njezine ukupne fizičke pretvorbe za dana vremena granuliranja.

Primijećena su nemala odstupanja u predviđanju raspodjela veličina čestica pomoćne tvari za ostala vremena. Dobivena odstupanja ukazuju na značajan doprinos svih mehanizama u granuliranju agrikulturne tvari u procesnom prostoru disk granulatora.

Za uspješnu fizičku pretvorbu Agrocal[®] u stohastičkom okruženju kosog diska procijenjen je, minimiziranjem ukupne sume kvadrata odstupanja, karakterističan parametar, konstanta brzine koalescencije.

7. LITERATURA

1. I. Petrić, 2015. Granuliranje agrikulturne tvari prevrtanjem na kosom disku, Završni rad, Zagreb, Republika Hrvatska.
2. M.J. Hounslow, R.L. Ryall, V.R. Marshall, A discretized population balance for nucleation, growth and aggregation, *AIChE J.* 34 (1988) 1821-1831
3. P.C. Kapur, D.W. Fuerstenau, A coalescence model for granulation, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 8(1) (1969) 56-62
4. D.M. Newitt, J.M. Conway-Jones, A contribution to the theory and practice of granulation, *Trans. I. Chem. Eng.* 36 (1958) 422-441
5. C.E. Capes, P.V. Danckwerts, Granule formation by the agglomeration of damp powders: Part I. The mechanism of granule growth, *Trans. I. Chem. Eng.* 43 (1965) 116-12
6. K. Žižek, 2010. Komparativna istraživanja granulacijskog procesa, Doktorska disertacija, Zagreb, Republika Hrvatska.
7. S.M. Iveson, J.D. Litster, K. Hapgood, B.J. Ennis, Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation process: a review, *Powder Technol.* 117 (2001) 3-39
8. A. Randolph, M. Larson, *Theory of particulate processes; analysis and techniques of continuous crystallization*, NY. Academic Press, 1971.
9. A.V. Prakash, A. Chaudhury, D. Barrasso, R. Ramachandran, Simulation of population balance model-based particulate processes via parallel and distributed computing, *Chem. Eng. Res. Des.* 91 (2013) 1259-1271
10. R. Ramachandran, P.I. Barton, Effective parameter estimation within a multi-dimensional population balance model framework, *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010) 4884-4893

8. SIMBOLI

B	- funkcija nastajanja ("birth") (no. $m^{-1} s^{-1}$)
D	- funkcija nestajanja ("dead") (no. $m^{-1} s^{-1}$)
N_i	- broj jedinki u veličinskom intervalu i (no.)
n	- gustoća populacije određenog promatranog svojstva (no. m^{-1})
$n(t, v)$	- brojčana funkcija gustoće raspodjele (no. m^{-1})
$(dQ_0(x))_i$	- brojčani udio jedinki u veličinskom intervalu i ; eksperimentalni podatci (-)
$(d\hat{Q}_0(x))_i$	- brojčani udio jedinki u veličinskom intervalu i ; simulirani podatci (-)
$dQ_3(x)$	- maseni udio jedinki u promatranom veličinskom intervalu; eksp. podatci (-)
t	- vrijeme granuliranja (s)
u	- ukupni volumen granule (m^3)
v	- ukupni volumen granule (m^3)
v_G	- volumen plinske faze u matrici granule (m^3)
v_L	- volumen kapljevite faze u matrici granule (m^3)
v_S	- volumen čvrste faze u matrici granule (m^3)
\bar{v}_e	- vektor brzine vanjskih koordinata ($m s^{-1}$)
\bar{v}_i	- vektor brzine unutarnjih koordinata ($m s^{-1}$)
x	- veličina jedinice (iskazana promjerom) (m)
$x_{3,2}$	- karakterističan promjer populacije jedinki, Sauterov srednji promjer (m)
x_i	- veličina jedinice (iskazana promjerom) u veličinskom intervalu i (m)
$x_{sr,i}$	- srednji promjer veličinskog intervala i (m)
x, y, z	- vanjske (prostorne) koordinate jedinice (m)
SSE	- suma kvadrata odstupanja (-)
$\beta(u, v, t)$	
$\beta_{i,j}$	- jezgra koalescencije, parametar brzine koalescencije (s^{-1})
$\beta_0(t)$	- konstanta brzine koalescencije; SIK model (s^{-1})
ξ_i	- promatrano svojstvo jedinice u populaciji
i	- promatrani veličinski interval ($i = 1 \dots 15$)
i_{max}	- veličinski interval najvećih veličina jedinice ($i_{max} = 15$)
j	- veličinski interval jedinice koja se sudara s promatranom ($j = 1 \dots i_{max}$)
m	- broj unutarnjih koordinata (promatranih svojstava) jedinice u populaciji (no.)

Tablični prikaz eksperimentalnih raspodjela veličina čestica
korištenih u modeliranju procesa;
RVČ praškaste tvari Holcim Agrocal® i kolektiva okrupnjenih jedinki

<i>t</i> = 0 s				
<i>i</i>	$x_i - x_{i+1}$ (μm)	$x_{sr.,i}$ (μm)	$dQ_3(x)_i$	$dQ_0(x)_i$
15	4000-4750	4375,0	0,0000	0,0000
14	3150-4000	3575,0	0,0000	0,0000
13	2360-3150	2755,0	0,0000	0,0000
12	2000-2360	2180,0	0,0000	0,0000
11	1700-2000	1850,0	0,0000	0,0000
10	1400-1700	1550,0	0,0000	0,0000
9	1180-1400	1290,0	0,0000	0,0000
8	850-1180	1015,0	0,0005	0,0000
7	710-850	780,0	0,0045	0,0000
6	355-710	532,5	0,0071	0,0000
5	180-355	267,5	0,4267	0,0028
4	125-180	152,5	0,3416	0,0996
3	90-125	107,5	0,1490	0,1240
2	56-90	73,0	0,0572	0,1523
1	0-56	28,0	0,0131	0,6210
<i>t</i> = 15 s				
<i>i</i>	$x_i - x_{i+1}$ (μm)	$x_{sr.,i}$ (μm)	$dQ_3(x)_i$	$dQ_0(x)_i$
15	4000-4750	4375,0	0,0010	0,0000
14	3150-4000	3575,0	0,0010	0,0000
13	2360-3150	2755,0	0,0010	0,0000
12	2000-2360	2180,0	0,0016	0,0000
11	1700-2000	1850,0	0,0010	0,0000
10	1400-1700	1550,0	0,0005	0,0000
9	1180-1400	1290,0	0,0005	0,0000
8	850-1180	1015,0	0,0016	0,0000
7	710-850	780,0	0,0005	0,0000
6	355-710	532,5	0,0098	0,0000
5	180-355	267,5	0,4045	0,0024
4	125-180	152,5	0,3553	0,0926
3	90-125	107,5	0,1536	0,1144
2	56-90	73,0	0,0513	0,1222
1	0-56	28,0	0,0158	0,6681
Vel. razred	Donja-gornja granica i.		Masena RVČ	Brojčana RVČ

PRILOG

<i>t</i> = 30 s				
<i>i</i>	$x_i - x_{i+1}$ (μm)	$x_{sr.,i}$ (μm)	$dQ_3(x)_i$	$dQ_0(x)_i$
15	4000-4750	4375,0	0,0000	0,0000
14	3150-4000	3575,0	0,0000	0,0000
13	2360-3150	2755,0	0,0000	0,0000
12	2000-2360	2180,0	0,0005	0,0000
11	1700-2000	1850,0	0,0005	0,0000
10	1400-1700	1550,0	0,0005	0,0000
9	1180-1400	1290,0	0,0011	0,0000
8	850-1180	1015,0	0,0077	0,0000
7	710-850	780,0	0,0055	0,0000
6	355-710	532,5	0,0261	0,0001
5	180-355	267,5	0,3965	0,0029
4	125-180	152,5	0,3893	0,1267
3	90-125	107,5	0,1078	0,1003
2	56-90	73,0	0,0522	0,1552
1	0-56	28,0	0,0116	0,6144
<i>t</i> = 45 s				
<i>i</i>	$x_i - x_{i+1}$ (μm)	$x_{sr.,i}$ (μm)	$dQ_3(x)_i$	$dQ_0(x)_i$
15	4000-4750	4375,0	0,0000	0,0000
14	3150-4000	3575,0	0,0000	0,0000
13	2360-3150	2755,0	0,0000	0,0000
12	2000-2360	2180,0	0,0000	0,0000
11	1700-2000	1850,0	0,0000	0,0000
10	1400-1700	1550,0	0,0000	0,0000
9	1180-1400	1290,0	0,0000	0,0000
8	850-1180	1015,0	0,0114	0,0000
7	710-850	780,0	0,0510	0,0002
6	355-710	532,5	0,3943	0,0055
5	180-355	267,5	0,3019	0,0041
4	125-180	152,5	0,1410	0,0840
3	90-125	107,5	0,0786	0,1338
2	56-90	73,0	0,0144	0,0783
1	0-56	28,0	0,0072	0,6938

Vel. razred	Donja-gornja granica i.	Masena RVC	Brojčana RVC
-------------	-------------------------	------------	--------------

PRILOG

<i>t</i> = 60 s				
<i>i</i>	$x_i - x_{i+1}$ (μm)	$x_{sr.,i}$ (μm)	$dQ_3(x)_i$	$dQ_0(x)_i$
15	4000-4750	4375,0	0,0005	0,0000
14	3150-4000	3575,0	0,0000	0,0000
13	2360-3150	2755,0	0,0005	0,0000
12	2000-2360	2180,0	0,0011	0,0000
11	1700-2000	1850,0	0,0005	0,0000
10	1400-1700	1550,0	0,0005	0,0000
9	1180-1400	1290,0	0,0011	0,0000
8	850-1180	1015,0	0,0039	0,0000
7	710-850	780,0	0,0051	0,0000
6	355-710	532,5	0,0484	0,0000
5	180-355	267,5	0,2414	0,0004
	125-180	152,5	0,3422	0,0282
3	90-125	107,5	0,1457	0,0343
2	56-90	73,0	0,1463	0,1100
1	0-56	28,0	0,0620	0,8268
<i>t</i> = 75 s				
<i>i</i>	$x_i - x_{i+1}$ (μm)	$x_{sr.,i}$ (μm)	$dQ_3(x)_i$	$dQ_0(x)_i$
15	4000-4750	4375,0	0,0005	0,0000
14	3150-4000	3575,0	0,0017	0,0000
13	2360-3150	2755,0	0,0023	0,0000
12	2000-2360	2180,0	0,0011	0,0000
11	1700-2000	1850,0	0,0011	0,0000
10	1400-1700	1550,0	0,0023	0,0000
9	1180-1400	1290,0	0,0046	0,0000
8	850-1180	1015,0	0,0243	0,0000
7	710-850	780,0	0,0139	0,0000
6	355-710	532,5	0,0644	0,0000
5	180-355	267,5	0,1196	0,0001
4	125-180	152,5	0,3321	0,0160
3	90-125	107,5	0,1434	0,0198
2	56-90	73,0	0,1747	0,0772
1	0-56	28,0	0,1132	0,8866
Vel. razred	Donja-gornja granica i.		Masena RVČ	Brojčana RVČ

PRILOG

<i>t</i> = 90 s				
<i>i</i>	$x_i - x_{i+1}$ (μm)	$x_{sr.,i}$ (μm)	$dQ_3(x)_i$	$dQ_0(x)_i$
15	4000-4750	4375,0	0,0000	0,0000
14	3150-4000	3575,0	0,0000	0,0000
13	2360-3150	2755,0	0,0005	2,5611
12	2000-2360	2180,0	0,0005	6,4614
11	1700-2000	1850,0	0,0005	8,4581
10	1400-1700	1550,0	0,0022	5,7525
9	1180-1400	1290,0	0,0067	2,9936
8	850-1180	1015,0	0,0336	3,0728
7	710-850	780,0	0,0218	4,4012
6	355-710	532,5	0,0745	4,7172
5	180-355	267,5	0,1232	7,6940
4	125-180	152,5	0,1949	0,0052
3	90-125	107,5	0,1731	0,0133
2	56-90	73,0	0,1512	0,0371
1	0-56	28,0	0,2168	0,9441
Vel. razred	Donja-gornja granica i.		Masena RVC	Brojčana RVC

PRILOG

1-D Hounslowov model¹ za predviđanje raspodjela veličina čestica
Holcim Agrocala[®] u domeni veličina jedinki 0-4750 μm,
odnosno za promatrane veličinske razrede ($i = 1 \dots 15$);
15 ODJ s ugrađenim *S/K* modelom koalescencije

$i = 1$

$$dN_1/dt = -\beta N_1 (N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 + N_6 + N_7 + N_8 + N_9 + N_{10} + N_{11} + N_{12} + N_{13} + N_{14} + N_{15})$$

$i = 2$

$$dN_2/dt = 1,5\beta (N_1)^2 - \beta N_2 (0,5N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 + N_6 + N_7 + N_8 + N_9 + N_{10} + N_{11} + N_{12} + N_{13} + N_{14} + N_{15})$$

$i = 3$

$$dN_3/dt = \beta N_2 (0,5N_1 + 1,5N_2) - \beta N_3 (0,25N_1 + 0,5N_2 + N_3 + N_4 + N_5 + N_6 + N_7 + N_8 + N_9 + N_{10} + N_{11} + N_{12} + N_{13} + N_{14} + N_{15})$$

$i = 4$

$$dN_4/dt = \beta N_3 (0,25N_1 + 0,5N_2 + 1,5N_3) - \beta N_4 (0,125N_1 + 0,25N_2 + 0,5N_3 + N_4 + N_5 + N_6 + N_7 + N_8 + N_9 + N_{10} + N_{11} + N_{12} + N_{13} + N_{14} + N_{15})$$

$i = 5$

$$dN_5/dt = \beta N_4 (0,125N_1 + 0,25N_2 + 0,5N_3 + 1,5N_4) - \beta N_5 (0,0625N_1 + 0,125N_2 + 0,25N_3 + 0,5N_4 + N_5 + N_6 + N_7 + N_8 + N_9 + N_{10} + N_{11} + N_{12} + N_{13} + N_{14} + N_{15})$$

$i = 6$

$$dN_6/dt = \beta N_5 (0,0625N_1 + 0,125N_2 + 0,25N_3 + 0,5N_4 + 1,5N_5) - \beta N_6 (0,03125N_1 + 0,0625N_2 + 0,125N_3 + 0,25N_4 + 0,5N_5 + N_6 + N_7 + N_8 + N_9 + N_{10} + N_{11} + N_{12} + N_{13} + N_{14} + N_{15})$$

$i = 7$

$$dN_7/dt = \beta N_6 (0,03125N_1 + 0,0625N_2 + 0,125N_3 + 0,25N_4 + 0,5N_5 + 1,5N_6) - \beta N_7 (0,0156N_1 + 0,03125N_2 + 0,0625N_3 + 0,125N_4 + 0,25N_5 + 0,5N_6 + N_7 + N_8 + N_9 + N_{10} + N_{11} + N_{12} + N_{13} + N_{14} + N_{15})$$

$i = 8$

$$dN_8/dt = \beta N_7 (0,0156N_1 + 0,03125N_2 + 0,0625N_3 + 0,125N_4 + 0,25N_5 + 0,5N_6 + 1,5N_7) - \beta N_8 (7,8 \cdot 10^{-3} N_1 + 0,0156N_2 + 0,03125N_3 + 0,0625N_4 + 0,125N_5 + 0,25N_6 + 0,5N_7 + N_8 + N_9 + N_{10} + N_{11} + N_{12} + N_{13} + N_{14} + N_{15})$$

PRILOG

$i = 9$

$$dN_9/dt = \beta N_8 (7,8 \cdot 10^{-3} N_1 + 0,0156 N_2 + 0,03125 N_3 + 0,0625 N_4 + 0,125 N_5 + 0,25 N_6 + 0,5 N_7 + 1,5 N_8) - \beta N_9 (3,9 \cdot 10^{-3} N_1 + 7,8 \cdot 10^{-3} N_2 + 0,0156 N_3 + 0,03125 N_4 + 0,0625 N_5 + 0,125 N_6 + 0,25 N_7 + 0,5 N_8 + N_9 + N_{10} + N_{11} + N_{12} + N_{13} + N_{14} + N_{15})$$

$i = 10$

$$dN_{10}/dt = \beta N_9 (3,9 \cdot 10^{-3} N_1 + 7,8 \cdot 10^{-3} N_2 + 0,0156 N_3 + 0,0312 N_4 + 0,0624 N_5 + 0,125 N_6 + 0,25 N_7 + 0,5 N_8 + 1,5 N_9) - \beta N_{10} (1,95 \cdot 10^{-3} N_1 + 3,9 \cdot 10^{-3} N_2 + 7,8 \cdot 10^{-3} N_3 + 0,0156 N_4 + 0,0312 N_5 + 0,0624 N_6 + 0,125 N_7 + 0,25 N_8 + 0,5 N_9 + N_{10} + N_{11} + N_{12} + N_{13} + N_{14} + N_{15})$$

$i = 11$

$$dN_{11}/dt = \beta N_{10} (1,95 \cdot 10^{-3} N_1 + 3,9 \cdot 10^{-3} N_2 + 7,8 \cdot 10^{-3} N_3 + 0,0156 N_4 + 0,03125 N_5 + 0,0625 N_6 + 0,125 N_7 + 0,25 N_8 + 0,5 N_9 + 1,5 N_{10}) - \beta N_{11} (9,76 \cdot 10^{-4} N_1 + 1,95 \cdot 10^{-3} N_2 + 3,9 \cdot 10^{-3} N_3 + 7,8 \cdot 10^{-3} N_4 + 0,0156 N_5 + 0,03125 N_6 + 0,0625 N_7 + 0,125 N_8 + 0,25 N_9 + 0,5 N_{10} + N_{11} + N_{12} + N_{13} + N_{14} + N_{15})$$

$i = 12$

$$dN_{12}/dt = \beta N_{11} (9,76 \cdot 10^{-4} N_1 + 1,95 \cdot 10^{-3} N_2 + 3,9 \cdot 10^{-3} N_3 + 7,8 \cdot 10^{-3} N_4 + 0,0156 N_5 + 0,03125 N_6 + 0,0625 N_7 + 0,125 N_8 + 0,25 N_9 + 0,5 N_{10} + 1,5 N_{11}) - \beta N_{12} (4,88 \cdot 10^{-4} N_1 + 9,76 \cdot 10^{-4} N_2 + 1,95 \cdot 10^{-3} N_3 + 3,9 \cdot 10^{-3} N_4 + 7,8 \cdot 10^{-3} N_5 + 0,0156 N_6 + 0,0312 N_7 + 0,0624 N_8 + 0,125 N_9 + 0,25 N_{10} + 0,5 N_{11} + N_{12} + N_{13} + N_{14} + N_{15})$$

$i = 13$

$$dN_{13}/dt = \beta N_{12} (4,88 \cdot 10^{-4} N_1 + 9,76 \cdot 10^{-4} N_2 + 1,95 \cdot 10^{-3} N_3 + 3,9 \cdot 10^{-3} N_4 + 7,8 \cdot 10^{-3} N_5 + 0,0156 N_6 + 0,03125 N_7 + 0,0625 N_8 + 0,125 N_9 + 0,25 N_{10} + 0,5 N_{11} + 1,5 N_{12}) - \beta N_{13} (2,44 \cdot 10^{-4} N_1 + 4,88 \cdot 10^{-4} N_2 + 9,76 \cdot 10^{-4} N_3 + 1,95 \cdot 10^{-3} N_4 + 3,9 \cdot 10^{-3} N_5 + 7,8 \cdot 10^{-3} N_6 + 0,0156 N_7 + 0,03125 N_8 + 0,0625 N_9 + 0,125 N_{10} + 0,25 N_{11} + 0,5 N_{12} + N_{13} + N_{14} + N_{15})$$

$i = 14$

$$dN_{14}/dt = \beta N_{13} (2,44 \cdot 10^{-4} N_1 + 4,88 \cdot 10^{-4} N_2 + 9,76 \cdot 10^{-4} N_3 + 1,95 \cdot 10^{-3} N_4 + 3,9 \cdot 10^{-3} N_5 + 7,8 \cdot 10^{-3} N_6 + 0,0156 N_7 + 0,0312 N_8 + 0,0624 N_9 + 0,125 N_{10} + 0,25 N_{11} + 0,5 N_{12} + 1,5 N_{13}) - \beta N_{14} (1,22 \cdot 10^{-4} N_1 + 2,44 \cdot 10^{-4} N_2 + 4,88 \cdot 10^{-4} N_3 + 9,76 \cdot 10^{-4} N_4 + 1,95 \cdot 10^{-3} N_5 + 3,9 \cdot 10^{-3} N_6 + 7,8 \cdot 10^{-3} N_7 + 0,0156 N_8 + 0,03125 N_9 + 0,0625 N_{10} + 0,125 N_{11} + 0,25 N_{12} + 0,5 N_{13} + N_{14} + N_{15})$$

$i = 15$

$$dN_{15}/dt = \beta N_{14} (1,22 \cdot 10^{-4} N_1 + 2,44 \cdot 10^{-4} N_2 + 4,88 \cdot 10^{-4} N_3 + 9,76 \cdot 10^{-4} N_4 + 1,95 \cdot 10^{-3} N_5 + 3,9 \cdot 10^{-3} N_6 + 7,8 \cdot 10^{-3} N_7 + 0,0156 N_8 + 0,03125 N_9 + 0,0625 N_{10} + 0,125 N_{11} + 0,25 N_{12} + 0,5 N_{13} + 1,5 N_{14}) - \beta N_{15} (6,1 \cdot 10^{-5} N_1 + 1,22 \cdot 10^{-4} N_2 + 2,44 \cdot 10^{-4} N_3 + 4,88 \cdot 10^{-4} N_4 + 9,76 \cdot 10^{-4} N_5 + 1,95 \cdot 10^{-3} N_6 + 3,9 \cdot 10^{-3} N_7 + 7,8 \cdot 10^{-3} N_8 + 0,0156 N_9 + 0,03125 N_{10} + 0,0625 N_{11} + 0,125 N_{12} + 0,25 N_{13} + 0,5 N_{14} + N_{15})$$

PRILOG

Primijenjena sintaksa *MATLAB* softverskog paketa

```
clear all
clc
```

```
beta0 = 1e-1;
global Nmat_SSE
beta = fminsearch(@SSE, beta0)
```

```
function SSE_total = SSE(beta)
```

```
n = 7;
```

```
% početni uvjet = početna raspodjela
```

```
N10 = 0.0132;
N20 = 0.0573;
N30 = 0.1490;
N40 = 0.3416;
N50 = 0.4268;
N60 = 0.0071;
N70 = 0.0046;
N80 = 0.0005;
N90 = 0;
N100 = 0;
N110 = 0;
N120 = 0;
N130 = 0;
N140 = 0;
N150 = 0;
```

```
N0 = [N10;N20;N30;N40;N50;N60;N70;N80;N90;N100;N110;N120;N130;N140;N150];
```

```
t = linspace(0,90,n);
```

```
% numerička rješenja (Runge-Kutta)
```

```
%beta = 0.001;
% options = odeset('RelTol',1e-4,'AbsTol',[1e-4 1e-5]);
[T,Nmat] = ode45(@system,t,N0,[],beta); % []->options
```

```
% experiment
```

```
Nt2 =
[0.0159,0.0514,0.1536,0.3554,0.4046,0.0098,0.0005,0.0016,0.0005,0.0005,0.0011,0.0016,0.0011,0.0011,0.0011
];
Nt3 = [0.0117,0.0523,0.1079,0.3893,0.3966,0.0261,0.0056,0.0078,0.0011,0.0006,0.0006,0.0006,0,0,0];
Nt4 = [0.0072,0.0144,0.0786,0.1411,0.3019,0.3944,0.0510,0.0114,0,0,0,0,0,0];
Nt5 =
[0.0621,0.1464,0.1458,0.3423,0.2415,0.0484,0.0051,0.0040,0.0011,0.0006,0.0006,0.0011,0.0006,0,0.0006];
Nt6 =
[0.1132,0.1748,0.1434,0.3322,0.1196,0.0645,0.0139,0.0244,0.0046,0.0023,0.0012,0.0012,0.0023,0.0017,0.0006
];
Nt7 = [0.2168,0.1513,0.1731,0.1950,0.1232,0.0745,0.0218,0.0336,0.0067,0.0022,0.0006,0.0006,0.0006,0,0];
```

```
Nexp = [Nt2; Nt3; Nt4; Nt5; Nt6; Nt7];
global Nmat_SSE
Nmat_SSE = Nmat(2:7,:);
% SSE
```

PRILOG

error = Nexp - Nmat_SSE; % % za sve t-ove i sve N-ove
SSE_total = sum(diag(error*error')) % za sve t-ove i sve N-ove

function dN = system(t,N,beta);

dN(1,1) = -beta*N(1)*(N(1) + N(2) + N(3) + N(4) + N(5) + N(6) + N(7) + N(8) + N(9) + N(10) + N(11) + N(12) + N(13) + N(14) + N(15));

dN(2,1) = 1.5*beta*(N(1))^2 - beta*N(2)*(0.5*N(1) + N(2) + N(3) + N(4) + N(5) + N(6) + N(7) + N(8) + N(9) + N(10) + N(11) + N(12) + N(13) + N(14) + N(15));

dN(3,1) = beta*N(2)*(0.5*N(1) + 1.5*N(2)) - beta*N(3)*(0.25*N(1) + 0.5*N(2) + N(3) + N(4) + N(5) + N(6) + N(7) + N(8) + N(9) + N(10) + N(11) + N(12) + N(13) + N(14) + N(15));

dN(4,1) = beta*N(3)*(0.25*N(1) + 0.5*N(2) + 1.5*N(3)) - beta*N(4)*(0.125*N(1) + 0.25*N(2) + 0.5*N(3) + N(4) + N(5) + N(6) + N(7) + N(8) + N(9) + N(10) + N(11) + N(12) + N(13) + N(14) + N(15));

dN(5,1) = beta*N(4)*(0.125*N(1) + 0.25*N(2) + 0.5*N(3) + 1.5*N(4)) - beta*N(5)*(0.0625*N(1) + 0.125*N(2) + 0.25*N(3) + 0.5*N(4) + N(5) + N(6) + N(7) + N(8) + N(9) + N(10) + N(11) + N(12) + N(13) + N(14) + N(15));

dN(6,1) = beta*N(5)*(0.0625*N(1) + 0.125*N(2) + 0.25*N(3) + 0.5*N(4) + 1.5*N(5)) - beta*N(6)*(0.03125*N(1) + 0.0625*N(2) + 0.125*N(3) + 0.25*N(4) + 0.5*N(5) + N(6) + N(7) + N(8) + N(9) + N(10) + N(11) + N(12) + N(13) + N(14) + N(15));

dN(7,1) = beta*N(6)*(0.03125*N(1) + 0.0625*N(2) + 0.125*N(3) + 0.25*N(4) + 0.5*N(5) + 1.5*N(6)) - beta*N(7)*(0.0156*N(1) + 0.03125*N(2) + 0.0625*N(3) + 0.125*N(4) + 0.25*N(5) + 0.5*N(6) + N(7) + N(8) + N(9) + N(10) + N(11) + N(12) + N(13) + N(14) + N(15));

dN(8,1) = beta*N(7)*(0.0156*N(1) + 0.03125*N(2) + 0.0625*N(3) + 0.125*N(4) + 0.25*N(5) + 0.5*N(6) + 1.5*N(7)) - beta*N(8)*(0.00781*N(1) + 0.0156*N(2) + 0.03125*N(3) + 0.0625*N(4) + 0.125*N(5) + 0.25*N(6) + 0.5*N(7) + N(8) + N(9) + N(10) + N(11) + N(12) + N(13) + N(14) + N(15));

dN(9,1) = beta*N(8)*(0.00781*N(1) + 0.0156*N(2) + 0.03125*N(3) + 0.0625*N(4) + 0.125*N(5) + 0.25*N(6) + 0.5*N(7) + 1.5*N(8)) - beta*N(9)*(0.0039*N(1) + 0.0078*N(2) + 0.0156*N(3) + 0.03125*N(4) + 0.0625*N(5) + 0.125*N(6) + 0.25*N(7) + 0.5*N(8) + N(9) + N(10) + N(11) + N(12) + N(13) + N(14) + N(15));

dN(10,1) = beta*N(9)*(0.0039*N(1) + 0.0078*N(2) + 0.0156*N(3) + 0.03125*N(4) + 0.0625*N(5) + 0.125*N(6) + 0.25*N(7) + 0.5*N(8) + 1.5*N(9)) - beta*N(10)*(0.00195*N(1) + 0.0039*N(2) + 0.0078*N(3) + 0.0156*N(4) + 0.03125*N(5) + 0.0625*N(6) + 0.125*N(7) + 0.25*N(8) + 0.5*N(9) + N(10) + N(11) + N(12) + N(13) + N(14) + N(15));

dN(11,1) = beta*N(10)*(0.00195*N(1) + 0.0039*N(2) + 0.0078*N(3) + 0.0156*N(4) + 0.03125*N(5) + 0.0625*N(6) + 0.125*N(7) + 0.25*N(8) + 0.5*N(9) + 1.5*N(10)) - beta*N(11)*(0.000976*N(1) + 0.00195*N(2) + 0.0039*N(3) + 0.0078*N(4) + 0.0156*N(5) + 0.03125*N(6) + 0.0625*N(7) + 0.125*N(8) + 0.25*N(9) + 0.5*N(10) + N(11) + N(12) + N(13) + N(14) + N(15));

dN(12,1) = beta*N(11)*(0.000976*N(1) + 0.00195*N(2) + 0.0039*N(3) + 0.0078*N(4) + 0.0156*N(5) + 0.03125*N(6) + 0.0625*N(7) + 0.125*N(8) + 0.25*N(9) + 0.5*N(10) + 1.5*N(11)) - beta*N(12)*(0.000488*N(1) + 0.000976*N(2) + 0.00195*N(3) + 0.0039*N(4) + 0.0078*N(5) + 0.0156*N(6) + 0.03125*N(7) + 0.0625*N(8) + 0.125*N(9) + 0.25*N(10) + 0.5*N(11) + N(12) + N(13) + N(14) + N(15));

dN(13,1) = beta*N(12)*(0.000488*N(1) + 0.000976*N(2) + 0.00195*N(3) + 0.0039*N(4) + 0.0078*N(5) + 0.0156*N(6) + 0.03125*N(7) + 0.0625*N(8) + 0.125*N(9) + 0.25*N(10) + 0.5*N(11) + 1.5*N(12)) - beta*N(13)*(0.000244*N(1) + 0.000488*N(2) + 0.000976*N(3) + 0.00195*N(4) + 0.0039*N(5) + 0.0078*N(6) + 0.0156*N(7) + 0.03125*N(8) + 0.0625*N(9) + 0.125*N(10) + 0.25*N(11) + 0.5*N(12) + N(13) + N(14) + N(15));

dN(14,1) = beta*N(13)*(0.000244*N(1) + 0.000488*N(2) + 0.000976*N(3) + 0.00195*N(4) + 0.0039*N(5) + 0.0078*N(6) + 0.0156*N(7) + 0.03125*N(8) + 0.0625*N(9) + 0.125*N(10) + 0.25*N(11) + 0.5*N(12) + 1.5*N(13)) - beta*N(14)*(0.000122*N(1) + 0.000244*N(2) + 0.000488*N(3) + 0.000976*N(4) + 0.00195*N(5) + 0.0039*N(6) + 0.0078*N(7) + 0.0156*N(8) + 0.03125*N(9) + 0.0625*N(10) + 0.125*N(11) + 0.25*N(12) + 0.5*N(13) + N(14) + N(15));

dN(15,1) = beta*N(14)*(0.000122*N(1) + 0.000244*N(2) + 0.000488*N(3) + 0.000976*N(4) + 0.00195*N(5) + 0.0039*N(6) + 0.0078*N(7) + 0.0156*N(8) + 0.03125*N(9) + 0.0625*N(10) + 0.125*N(11) + 0.25*N(12) + 0.5*N(13) + 1.5*N(14)) - beta*N(15)*(0.000061*N(1) + 0.000122*N(2) + 0.000244*N(3) + 0.000488*N(4) + 0.000976*N(5) + 0.00195*N(6) + 0.0039*N(7) + 0.0078*N(8) + 0.0156*N(9) + 0.03125*N(10) + 0.0625*N(11) + 0.125*N(12) + 0.25*N(13) + 0.5*N(14) + N(15));

ŽIVOTOPIS

Ime i prezime

Valentina Domitrović



Obrazovanje

2008.-2012. Prirodoslovna škola Vladimira Preloga, Zagreb

2012.-2017. Sveučilišni preddiplomski studij Primijenjena kemija
Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

Jezici

engleski, njemački

Osobne vještine

odgovornost, preciznost, marljivost, spremnost na samostalni i timski rad,
organiziranos