

Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Simona Bedić, Petra Faletar i Ana Folo

Procjena raspodjele veličina kapljica nastalih atomizacijom u sušioniku s raspršivanjem

Zagreb, 2013.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo pod vodstvom prof.dr.sc. Aleksandre Sander i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2012/2013.

POPIS SKRAĆENICA I SIMBOLA

Simboli

A	površina isparavanja kapi, m^2
c_p	specifični toplinski kapacitet, $\text{kJ}/(\text{kgK})$
D	difuzijski koeficijent, m^2/s
d	promjer, m
ΔE	energija aktivacije, kJ/mol
f	bezdimenzijski sadržaj vlage, -
k	koeficijent u jednadžbi 14, -
k_m	koeficijent prijenosa tvari,
m	masa, kg
n	parametar raspodjele RRSB funkcije
p_v	koncentracija pare, kg/m^3
Q	toplina, W
$Q_r(x)$	kumulativni udio čestica manjih od x , -
$q_r(x)$	gustoća funkcije raspodjele
r	polumjer, m
R	opća plinska konstanta, $\text{J}/(\text{molK})$
t	vrijeme, min
T	temperatura, K
X	sadržaj vlage, $\text{kg}_v/\text{kg}_{sm}$
x	veličina čestice, m maseni udio, -
x_{50}	parametar položaja LN funkcije raspodjele, m
x_{63}	parametar položaja RRSB funkcije raspodjele, m
V	volumen, m^3
v	brzina, m/s

Grčka slova

α	koeficijent prijelaza topline, W/(m ² K)
ε	poroznost
λ	koeficijent toplinske vodljivosti, W/mK
λ	latentna toplota isparavanja, J/kg
η	viskoznost, Pas
ρ	gustoća, kg/m ³
σ_{lg}	parametar raspršenosti LN funkcije
φ_v	volumni udio čvrstih čestica, -

Indeksi

č	čestica
eq	ravnoteža
isp	isparavanje
k	kapljica
kon	konačni
kond	kondenzacija
kr	kritični
MT	mokri termometar
ot	otopina
r	oznaka količine čestica (r=0 broj, r=3 masa ili volumen)
s	suhi materijal
sč	suspendirana čestica
sus	suspenzija
t	vrijeme
uk	ukupni
v	voda
V	volumen
z	zrak

zas

zasićeno

Bezdimenzijske značajke

$$\text{Nu} = \frac{\alpha \cdot r}{\lambda_z} \quad \text{Nusseltova značajka}$$

$$\text{Pr} = \frac{c_{pz} \cdot \eta_z}{\lambda_z} \quad \text{Prandtlova značajka}$$

$$\text{Re} = \frac{v \cdot d_k \cdot \rho_z}{\eta_z} \quad \text{Reynoldsova značajka}$$

$$\text{Sc} = \frac{\eta_z}{D \cdot \rho_z} \quad \text{Schmidtova značajka}$$

$$\text{Sh} = \frac{k_m \cdot r}{D} \quad \text{Sherwoodova značajka}$$

Skraćenice

ATR Smanjena totalna refleksija (*attenuated total reflectance*)

DSC Diferencijalna pretražna kalorimetrija (*Differential scanning calorimetry*)

FE-SEM Pretražni elektronski mikroskop sa emisijom polja (*Field Emission Scanning Electron Microscope*)

FTIR Spektroskopska analiza u infracrvenom području (*Fourier transform infrared spectroscopy*)

MCC Mikrokristalinična celuloza

MIR Srednji dio infracrvenog spektra (*mid infra red*)

PVP Polivinilpirolidon

RRSB Rosin-Rammler-Spreling-Bennettova raspodjela

XRD Rendgenska difrakcija praha (*X-ray Diffraction*)

Sadržaj

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Sušenje sa raspršivanjem	2
2.1.1. Atomizacija	2
2.1.2. Kontaktiranje kapi i vrućeg zraka	4
2.1.3. Sušenje kapi	5
2.1.4. Separacija suhog produkta	7
2.2. Svojstva produkta nakon sušenja.....	7
2.3. Raspodjela veličina čestica	9
2.4. Kinetika sušenja.....	11
2.4.1. Period konstantne brzine sušenja	12
2.4.2. Period padajuće brzine sušenja	12
2.4.3. Opis kinetike sušenja u sušioniku s raspršivanjem	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	18
3.1. Svrha.....	18
3.2. Materijali	18
3.2.1. Glicin.....	18
3.2.2. Mikrokristalinična celuloza	19
3.2.3. Bizmut molibdat.....	19
3.3. Priprava suspenzija	19
3.4. Određivanje fizikalnih svojstava suspenzija.....	20
3.5. Uređaji	20
3.5.1. Sušionik sa raspršivanjem (<i>Spray Dryer</i>)	20
3.5.2. Rendgenska difrakcija praha (XRD).....	21
3.5.3. Spektroskopska analiza u infracrvenom području (FTIR).....	22
3.5.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC).....	23
3.5.5. Raspodjela veličina pora	24
3.5.6. Raspodjela veličina čestica	25
3.5.7. FE-SEM	26
3.6. Procjena raspodjele veličina kapljica	26

4. REZULTATI.....	30
4.1. Fizikalna svojstva sustava	31
4.2. Sušenje suspenzije β -bizmut-molibdata	32
4.3. Sušenje suspenzije mikrokristalinične celuloze	34
4.3.1. Avicel pH 102	35
4.3.2. Avicel pH 101	37
4.4. Sušenje suspenzije glicina	40
4.5. Procjena raspodjele veličina kapljica nastalih atomizacijom	45
4.6. Kinetika sušenja suspenzija u sušioniku s raspršivanjem.....	48
5. RASPRAVA.....	49
5.1. Fizikalna svojstva suspenzija.....	49
5.2. Sušenje bizmut-molibdata	49
5.3. Sušenje suspenzije mikrokristalinične celuloze	50
5.3.1. Avicel pH 102	50
5.3.2. Avicel pH 101	50
5.4. Sušenje glicina	52
5.5. Procjena raspodjele veličina kapljica nastalih atomizacijom	54
5.6. Kinetika sušenja suspenzija u sušioniku s raspršivanjem.....	54
6. ZAKLJUČCI.....	56
6. LITERATURA.....	57
SAŽETAK.....	59
SUMMARY	60
ŽIVOTOPISI AUTORA	61

1.UVOD

Sušenje s raspršivanjem je jedinstven separacijski proces, budući da uključuje procese sušenja i formiranja čestica. Po definiciji sušenje s raspršivanjem je transformacija pojne smjese iz kapljevite faze u suhi čestični produkt raspršivanjem te smjese u zagrijanom sušnom mediju. Prednosti ove metode sušenja su velika brzina sušenja, koja se ostvaruje zbog velike međufazne površine dispergiranih kapi te dolazi do gotovo trenutnog isparavanja, i dobra kontrola granulometrijskih karakteristika. Pravilnim odabirom uređaja i radnih uvjeta moguće je izbjeći naknadnu obradu proizvoda (npr. usitnjavanje)^{1, 2, 3}. Zbog svega navedenog, metoda danas nalazi primjenu u gotovo svim industrijama.

Veličina čestica koje nastaju sušenjem u sušioniku s raspršivanjem u najvećoj mjeri ovisi o atomizaciji. Osim svojstava pojne smjese, vrste atomizera i veličine otvora atomizera, protoci pojne smjese, zraka koji se koristi za raspršivanje te zraka za sušenje također utječu na raspodjelu veličina kapljica⁴. Tako će na primjer, atomizacijom pojne smjese manje gustoće, površinske napetosti i viskoznosti nastati manje kapljice. Poznavanje veze između raspodjele veličina kapljica i raspodjele veličina čestica izuzetno je važno, pogotovo kada je potrebno rezultate prenijeti iz laboratorijskog u industrijsko mjerilo³.

Raspodjela veličina kapljica može se izmjeriti različitim metodama³. U literaturi je moguće pronaći nekoliko korelacija koje se koriste za procjenu srednje veličine kapljica. Korelacije su izvedene za točno definirana svojstva pojenja, vrstu atomizera te uvjete provedbe procesa⁶⁻⁸.

U ovome radu istražena je mogućnost procjene raspodjele veličina kapljica iz raspodjele veličina čestica dobivenih sušenjem suspenzija u sušioniku s raspršivanjem. U tu su svrhu odabrani sustavi različitih fizikalno-kemijskih svojstava. Osnovna polazna pretpostavka bila je da sušenjem nastaju pojedinačne sferične čestice. Također je istražen i utjecaj veličine otvora atomizera na granulometrijska svojstva prašaka. Za uvid u granulometrijska i morfološka svojstva suhih produkata određene su raspodjele veličina čestica, provedena porozimetrijska analiza te su uzorci snimljeni SEM mikroskopom. Karakterizacija strukture prašaka uključuje rendgensku difrakciju (XRD), infracrvenu spektroskopiju (FTIR) te diferencijalnu pretražnu kalorimetriju (DSC). Na kraju je procijenjena i brzina sušenja kapljica.

2. OPĆI DIO

2.1. Sušenje sa raspršivanjem

Sušenje sa raspršivanjem je proces tijekom kojeg pojna smjesa prelazi u suhi praškasti produkt raspršivanjem u struju zagrijanog sušnog medija.³ Pojna smjesa može biti otopina, suspenzija, emulzija ili pasta. Suhi produkt može biti praškasti, granule ili aglomerati što ovisi o svojstvima pojenja, dizajnu sušionika te uvjetima provedbe procesa. Sušenje s raspršivanjem se najviše koristi za sušenje nekih toplinsko osjetljivih proizvoda, lijekova i drugih tvari zbog brzog isparavanja otapala.

Proces sušenja s raspršivanjem se može primijeniti na toplinski stabilne i toplinski osjetljive tvari jer se isparavanje odvija brzo pa visoke temperature ne utječu na kvalitetu produkta. Uređaj može raditi u širokom rasponu kapaciteta, koji varira od nekoliko kilograma do 100 tona praška po satu. Osim toga, proces je kontinuiran i može se u potpunosti automatizirati. Glavni nedostatak jest što ne može proizvesti čestice ili strukture složene morfologije.⁹ Proces sušenja s raspršivanjem odvija se u četiri stupnja:

- Atomizacija
- Kontaktiranje kapi i vrućeg zraka
- Sušenje kapi
- Separacija suhog produkta

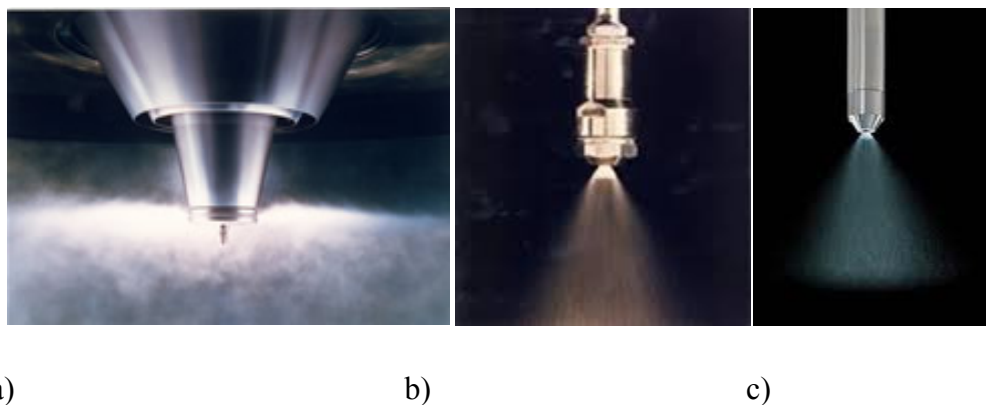
2.1.1. Atomizacija

Atomizacija je transformacija kapljevine u sprej kapljica velike specifične površine, što rezultira kratkim vremenom sušenja i formiranjem sitnih čestica.¹⁰ To je najznačajniji stupanj tijekom sušenja s raspršivanjem, jer mora omogućiti optimalne uvijete za stvaranje suhog produkta željenih karakteristika. Naime, veličina kapljica nastalih tijekom atomizacije direktno utječe na veličinu i raspodjelu veličina konačnog praškastog produkta. Što je raspodjela veličina kapljica uža, dobit će se prašci ujednačenijih karakteristika. U praksi se koriste različite vrste atomizera. Najčešći su atomizeri sa rotirajućim diskovima, mlaznicama pod pritiskom ili atomizer sa dva fluida (slika 1.). Atomizer mora zadovoljiti sljedeće zahtjeve:

- Mora raspršiti pojnu smjesu u male kapljice jednoliko raspodijeljene unutar sušionika i dobro promiješane sa vrućim zrakom

- Stvorene kapljice ne smiju biti prevelike kako konačni sadržaj vlage materijala ne bi bio previsok, niti premale jer je tada teško separirati produkt u konačnici
- Atomizer moja ujedno služiti i kao mjerni uređaj koji kontrolira protok pojenja u sušionik.²

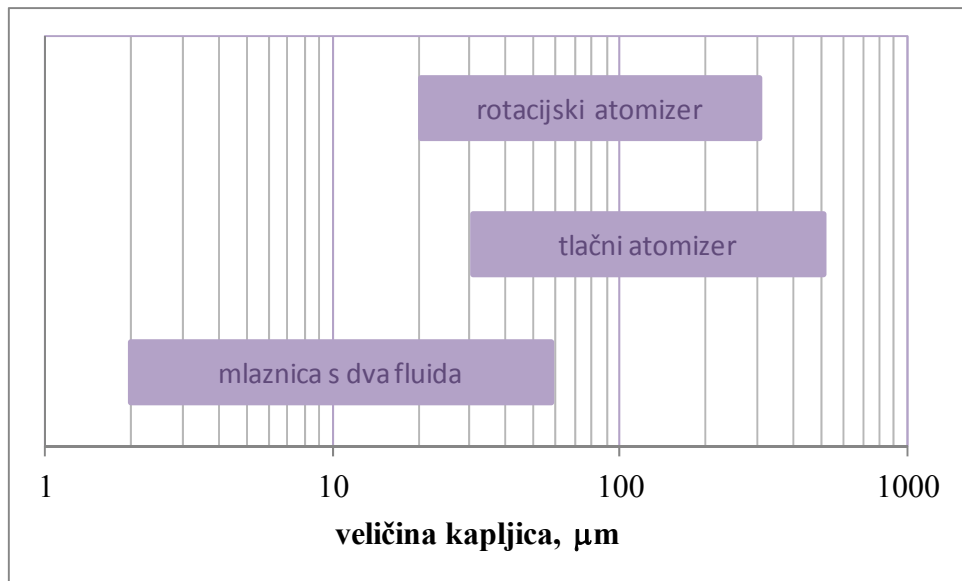
Do atomizacije dolazi djelovanjem sila na kapljevinu. Pri uporabi različitih vrsta atomizera, koriste se djelovanja različitih sila za formiranje kapljica. Uglavnom je to kinetička, tlačna ili centrifugalna sila. Samo dio energije potrošene u atomizeru troši se na stvaranje novih kapi. Kut raspršivanja, raspodjela veličina čestica i veličina čestica definirane su svojstvima pojne smjese (koncentracija, površinska napetost, viskoznost i gustoća) i uvjetima provedbe procesa (vrsta atomizera, tlak, brzina strujanja zraka).¹⁰ Na slici 1. prikazani su najčešće korišteni atomizeri.



Slika 1. Vrste atomizera a) rotacijski, b) tlačni, c) atomizera s dva fluida

Ovisno o vrsti atomizera nastat će kapljice različitih veličina (slika 2). Kod atomizera sa mlaznicama pod pritiskom, promjer čestica je proporcionalan pritisku u mlaznici te je pri većim tlakovima uža raspodjela veličina čestica. U rotacijskom atomizeru kapljice nastaju djelovanjem centrifugalne sile na pojenje. Pri većim brzinama vrtnje nastat će sitnije kapljice. Kod atomizera s dva fluida, pojenje se dovodi u kontakt sa zrakom velike brzine te kapljice nastaju pod utjecajem velikih sila trenja. Porastom omjera protoka zraka za raspršivanje i pojne smjese, formirat će se kapljice manjih veličina.

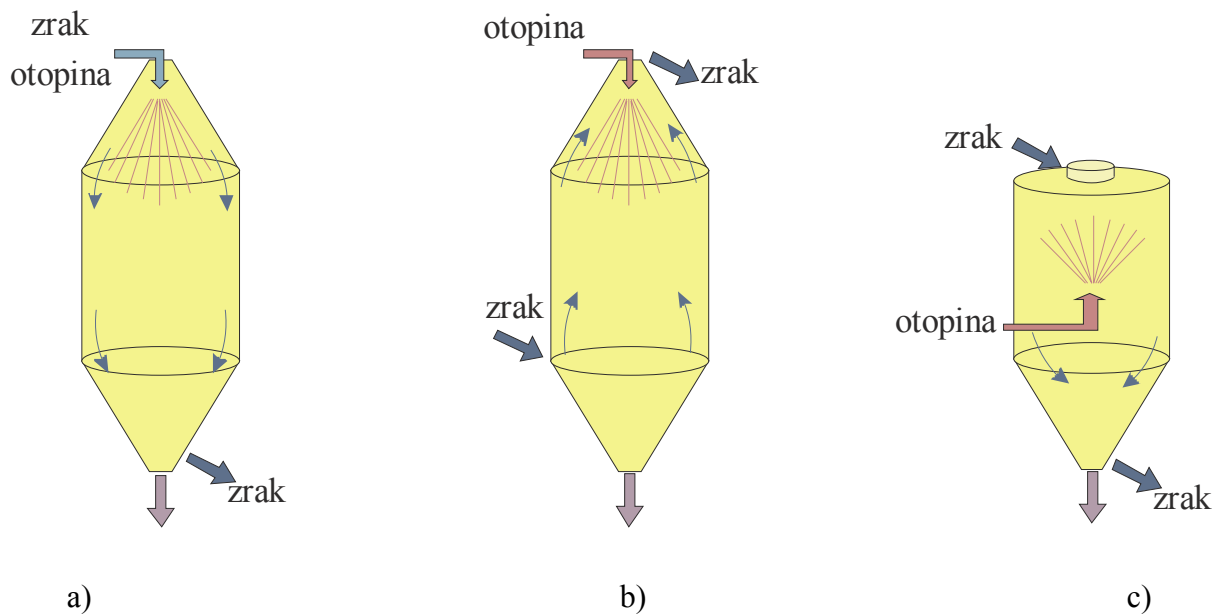
Općenito vrijedi da će pojenje manje gustoće, viskoznosti i površinske napetosti rezultirati sitnijim kapljicama, jer je potrebna manja sila da se kapljevitom smjesom rasprši u kapljice.



Slika 2. Područje veličina kapi nastalih atomizacijom

2.1.2. Kontaktiranje kapi i vrućeg zraka

Kapi velike brzine strujanja koje su nastale atomizacijom, dolaze u kontakt sa vrućim zrakom i budu dispergirane. U komori za sušenje u vremenu od nekoliko sekundi isparava 95% i više vode sadržane u dispergiranim kapima.⁹



Slika 3. Miješanje pojne smjese i struje vrućeg zraka, a) istostrujni tok, b) protustrujni tok, c) miješani tok

Pojna smjesa i vrući zrak mogu u sušioniku s raspršivanjem dolaziti u kontakt na različite načine: istostrujni, protustrujni ili miješani tok (slika 3.).

a) istostrujni tok - pojna smjesa i vrući zrak struje kroz komoru za sušenje u istom smjeru. Ova izvedba pogodna je za toplinski osjetljive tvari jer u trenutku kada zrak i kapljice dolaze u kontakt, zrak je na svojoj najvišoj temperaturi a kapljice sadrže najveću količinu vlage. Kako tijekom isparavanja dolazi do hlađenja nema opasnosti od pregrijavanja kapljica i negativnog utjecaja na svojstva produkta.

b) protustrujni tok - Pojna smjesa i vrući zrak uvode se na suprotnim krajevima komore, te se atomizer nalazi na vrhu a zrak ulazi ulazi na dnu komore za sušenje. Ovakav način se rijede primjenjuje, ali je pogodan za toplinski stabilnije tvari jer se produkt može zagrijati do visokih temperatura.

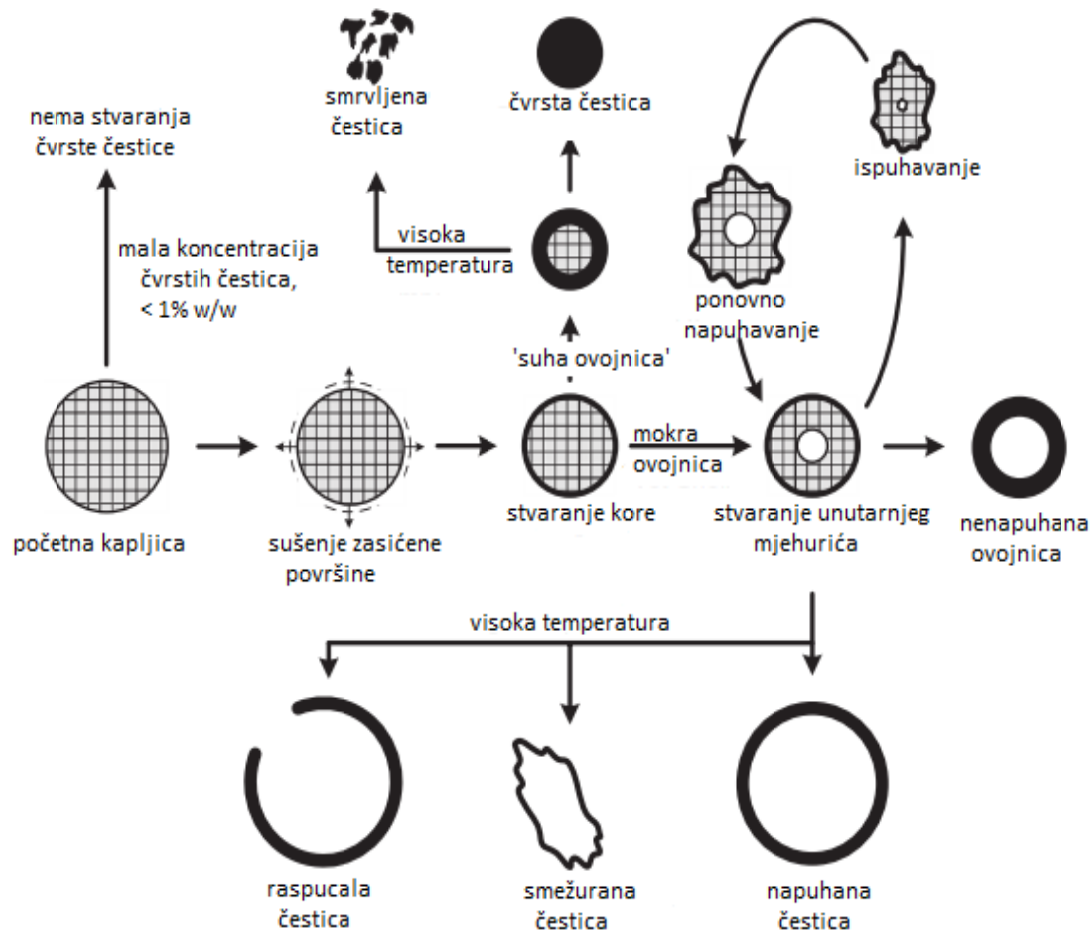
c) miješani tok - pri ovoj vrsti miješanja kombinira se istostrujni i protustrujni tok. Zrak ulazi na vrhu komore a atomizer se nalazi na dnu, pa se pojna smjesa dispergira prema gore. Vrijeme zadržavanja kapi u vrućoj zoni je vrlo kratko (zbog utjecaja gravitacije kapi padaju dolje) pa je takvo kontaktiranje pogodno za toplinski osjetljive tvari.

Način na koji kapi dolaze u kontakt s vrućim zrakom određuje brzinu sušenja, konačni sadržaj vlage materijala, te svojstva suhog produkta. Općenito gledano, ako se radi o sitnim i fino raspršenim kapima, one se kreću po cijelom volumenu sušionika pod utjecajem vrućeg zraka. Čim kapi napuste atomizer, one postižu brzinu okolnog zraka u blizini atomizera. Koliko daleko kapi putuju dok nisu pod potpunim utjecajem vrućeg zraka ovisi o veličini kapi, obliku i gustoći. No uvjeti procesa kao što su protok zraka, protok pojenja, atomizacija i mjesto uvođenja kapi također imaju utjecaj. Veće i grublje raspršene kapi manje ovise o protoku vrućeg zraka.³

2.1.3. Sušenje kapi

Odmah nakon kontakta kapi sa vrućim zrakom slijedi isparavanje hlapljive komponente kapi uz istovremeni prijenos topline i tvari. Na površini kapi formira se zasićeni parni film čija je temperatura jednaka temperaturi mokrog termometra vrućeg zraka. Najprije se odvija konvekcijski prijenos topline sa vrućeg zraka na kap, a zatim se toplina pretvara u latentnu toplinu tijekom isparavanja vlage. U procesu prijenosa tvari, isparena vlaga

konvekcijski prelazi u struju vrućeg zraka preko zasićenog parnog filma koji okružuje kapi . Bilo koji od ta dva procesa može biti ograničavajući faktor u brzini sušenja. Brzine prijenosa tvari i topline ovise o temperaturi, vlažnosti i prijenosnim svojstvima zraka, veličini kapi te relativnoj brzini strujanja kapi i zraka.³



Slika 4. Formiranje krutih čestica sušenjem sa raspršivanjem

Kod isparavanja hlapljive komponente razlikuju se dva perioda. U periodu konstantne brzine sušenja unutar kapi se nalazi dovoljno vlage koja difundira do površine i nadoknađuje isparavanje te održava parni film zasićenim. Čim sadržaj vlage postaje premalen za održavanje zasićenih uvjeta na površini, formira se suha ovojnica na površini kapi. S vremenom debljina suhe ovojnice raste, a brzina isparavanja se smanjuje što označava drugi period, odnosno period padajuće brzine sušenja. Veliki broj čestica različite morfologije može nastati prilikom sušenja s raspršivanjem, te su neke ilustrirane na slici 4. Morfologija nastalih

čestica uvelike ovisi o načinu formiranja ovojnice. Nakon stvaranja kore, dva su moguća ishoda: suha ovojnica se može sažeti u jezgru i stvoriti čestice koje imaju tendenciju da se smrve ako su sušene pri visokim temperaturama. S druge strane, čestice formirane iz mokre ovojnice šuplje su i ako su sušene na visokim temperaturama se napuhnu (slika 4.).

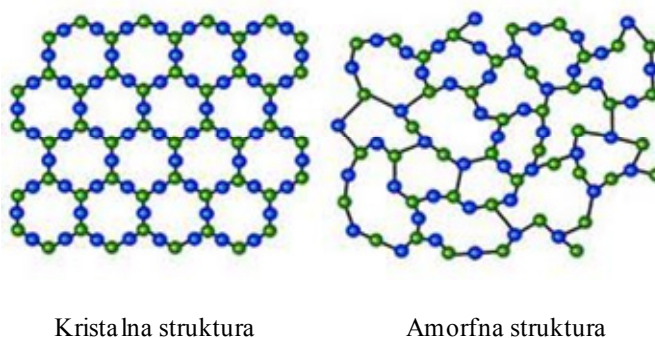
2.1.4. Separacija suhog produkta

Sušenje suspenzija u sušioniku s raspršivanjem završava separacijom suhog produkta. U izlaznom zraku ne bi smjelo biti zaostalih čvrstih čestica što je i pokazatelj efikasnosti separacije. Separacija može biti izvedena na dva načina. Prva izvedba podrazumjeva primarnu separaciju na dnu komore za sušenje, nakon čega slijedi sekundarna separacija sa posebnom opremom za separaciju. Druga izvedba sastoji se samo od opreme za separaciju, kao što su cikloni, vrećasti filtri ili skruberi. Ciklon efikasno odvaja raspršene čestice u kontinuiranoj struji plina na temelju razlika u gustoći između dviju faza. Kada se krute čestice i čestice plina podvrgnute ubrzanju u rotirajućem vrtlogu ciklona, čestice veće gustoće budu sporije od čestica manje gustoće, udaraju u stijenke ciklona i padaju na dno te tako budu separirane. Što je veća akceleracija u ciklonu, to se više manjih čestica može ukloniti iz plina za sušenje. Čestice koje se ipak nisu separirale u ciklonu, sakupljaju se u vrećastim filterima. Odabir opreme za separaciju čvrstih čestica od zraka ovisi o efikasnosti urađaja, prikladnosti za manipulaciju česticama, prostoru koji zauzimaju, značajkama procesa separacije te ekonomskim aspektima. Separacija može imati i utjecaj na svojstva gotovog produkta ako je u proces uključeno pretjerano mehaničko rukovanje što rezultira većim postotkom sitnijih čestica.³

2.2. Svojstva produkta nakon sušenja

U sušioniku s raspršivanjem mogu se sušiti otopine, suspenzije, muljevi i paste, pri čemu u vrlo kratkom vremenu nastaju prašci ujednačenih svojstava i uske raspodjele veličina čestica. Mijenjanjem ulazne temperature zraka, koncentracije suspenzije, protoka zraka, protoka suspenzije i količine zraka koji se koristi za raspršivanje utječe se na izlaznu temperaturu, količinu nastalog produkta i sadržaj vlage, te stanje disperznosti. Uz praške mogu nastati granule ili aglomerati koji će ovisno o strukturi imati različita fizikalno-kemijska svojstva a time i široku primjenu.

Nastali prašci mogu biti amorfni, kristalinični ili miješane strukture, ovisno o vrsti materijala koji se suši kao i uvjetima provedbe procesa koje je potrebno pažljivo odabrati kako bi se dobio proizvod željenih granulometrijskih karakteristika (veličina i raspodjela veličina čestica i pora, te morfološka svojstva). Za kristale je karakteristično da su strukturalne jedinice (atomi, molekule, ioni) raspoređene na periodički ponavljajući način u sve tri dimenzije (slika 5)¹¹. Koju će strukturu kristal zauzeti ovisi o kemijskim svojstvima otopine, radnim uvjetima kristalizacije te o tlaku. U kristalnoj rešetki je raspored iona, atoma, molekula karakterističan za tvar koja kristalizira. Ovisno o vrsti veze kojom su strukturalne jedinice povezane u kristalnoj rešetki postoje ionski, kovalentni, molekulski i metalni kristali. Svi kristali su simetrični, a simetrija može biti oko točke, linije ili plohe. Mehanička, električna, magnetska i optička svojstva kristala nisu ista u svim smjerovima. Pri proizvodnji prašaka često se javlja problem da su određene tvari sklone polimorfizmu, tj. da kristaliziraju u više različitih kristalnih struktura. Koji će polimorf nastati i kojih granulometrijska svojstva ovisi o nekoliko faktora, kao što su: sastav otopine, kinetika kristalizacije, radni uvjeti. Poznavanje polimorfnih struktura tvari koja kristalizira je posebno važno jer različite polimorfne strukture posjeduju različita fizikalna, mehanička, toplinska i optička svojstva bez obzira što su kemijski identični. Stabilnost polimorfa također je različita te ovisi u velikoj mjeri o temperaturi.



Slika 5. Raspored strukturalnih jedinica tvari kristalne i amorfne strukture

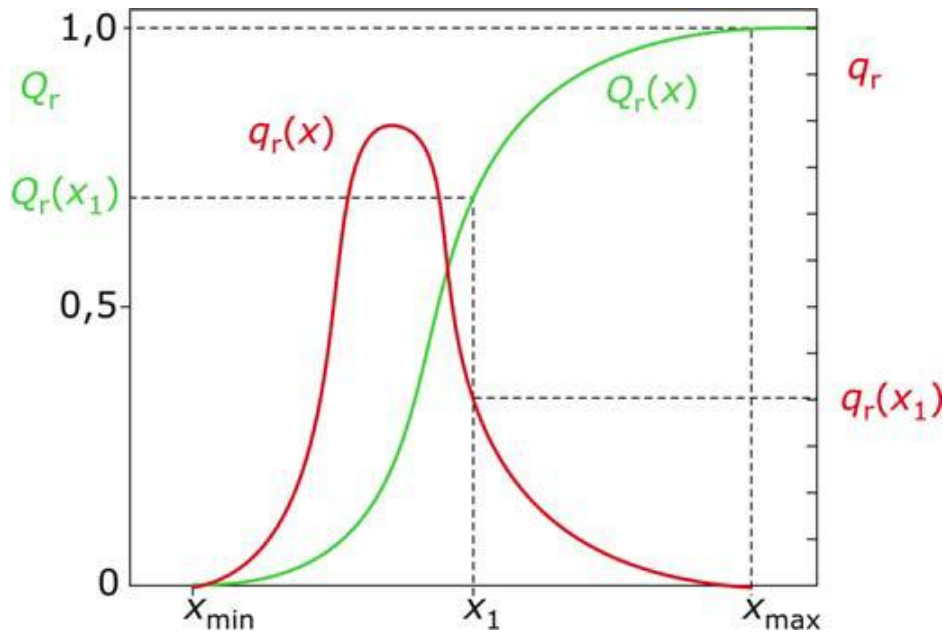
Amorfne tvari (grčki *amorphos* - bez oblika) su tvari kod kojih strukturalne jedinice nemaju uređenu strukturu, jer razmaci između čestica nisu jednaki u svim dijelovima te zbog toga nisu jednake ni privlačne sile između pojedinih čestica (slika 5). Takve tvari su izotropne, svojstva su im jednaka u svim smjerovima. Bilo koja otopina se može prevesti u amorfnu tvar ukoliko se dovoljno ohladi budući da hlađenje smanjuje molekularnu

pokretljivost. Kada je brzina hlađenja veća od brzine grupiranja molekula u povoljnije termodinamičko stanje nastati će amorfna tvar. Zbog brzog hlađenja tvar postaje kruta ali nikada ne dođe do kristalizacije te pritom prelazak iz tekuće faze u amorfnu formu krutog stanja nije popraćen otpuštanjem latentne topline što je karakteristika faznog prijelaza, odnosno karakteristika promjene agregatnog stanja. Većina čvrstih tvari može se pronaći ili prevesti u amorfni oblik dodavanjem aditiva koji ometaju sposobnost nastajanja kristala. Na primjer, prozorsko staklo, mnogi polimeri (polistiren), pa čak i hrana kao što je šećerna vata su amorfne strukture.

2.3. Raspodjela veličina čestica

Veličina atomiziranih kapi ovisi o načinu atomizacije, fizičkim svojstvima pojenja, koncentraciji čvrstih čestica u pojenju te temperaturi sušenja. Veličina i oblik nastalih suhih čestica varira ovisno o tome da li su kapljice imale amorfni, zrnati ili koloidni oblik.³ Da bi se ustvrdio utjecaj sušenja na formiranje krutih čestica, treba povezati raspodjelu veličina kapi sa raspodjelom veličina čestica.

Kvantitativno definiranje količinske raspodjele značajke finoće zahtjeva poznavanje raspodjele veličine čestica, tj. poznavanje kvantitativne raspodjele čestica koje imaju jednake fizičke karakteristike. Budući da su čestice obično nepravilnog oblika, mjere značajke finoće izražavaju se najčešće ekvivalentnim promjerima kugle, ekvivalentnim promjerima kruga i statističkim promjerima. Razvijen je cijeli niz metoda za mjerenje veličina i raspodjele čestica koje se uglavnom svode na mjerenje geometrijskih i sedimentacijskih značajki, te značajki narušavanja električnog polja. Količinska raspodjela značajke finoće prikazuje se ili funkcijom gustoće raspodjele, $q_r(x)$ ili funkcijom raspodjele, $Q_r(x)$ (slika 6). Pojedine funkcije prevode se jedna u drugu integriranjem ili diferenciranjem, npr. $dQ_r(x) = q_r(x)$.¹² Brojne su matematičke funkcije predložene za aproksimiranje raspodjele veličina. Npr.: Martinova, Gama, Rosin-Rammeler-Spreling-Bennettova, Weinigova, Heywoodova, Griffithova, Gaudin-Schuhmannova, Gaudin-Meloyeva, Klimpel-Austinova, Beta, Harrisova, Rollerova, Normalna i Logaritam-normalna.



Slika 6. Funkcija gustoće raspodjele, $q_r(x)$ i funkcija raspodjele, $Q_r(x)$

Logaritam-normalna funkcija ima najveću primjenu u uvjetima opetovanih slučajnih procesa,¹³ te glasi:

$$Q_r(x) = \frac{1}{\sigma_{lg} \sqrt{2\pi}} \int_0^x \frac{\log e}{x} \exp \left[-\frac{(\log x - \log x_{50/r})^2}{2\sigma_{lg}^2} dx \right] \quad (1)$$

Definirana je parametrom položaja (mjera centralne tendencije) x_{50} i parametrom raspršenosti (stupanj disperznosti čestica oko mjere centralne tendencije sustava) σ_{lg} . x_{50} je median raspodjele tj. veličina čestice od koje je 50% manjih u sustavu. Parametar raspršenosti je standardna devijacija logaritma varijable x odnosno $\sigma_{lg} = \log(x_{84,1} / x_{15,9})/2$.

Rosin-Rammler-Spreling-Bennettova (RRSB) funkcija raspodjele ima najveću primjenu u procesima u kojima selektivni utjecaji i ograničavajući uvjeti smanjuju važnost slučajnih faktora,¹³ te glasi:

$$Q_3(x) = 1 - \exp \left[-\left(\frac{x}{x_{63}} \right)^n \right] \quad (2)$$

Ona je također dvoparametarska, a x_{63} je parametar položaja, a n je parametar raspršenosti. Osnova grafičkog prikazivanja je izraz:

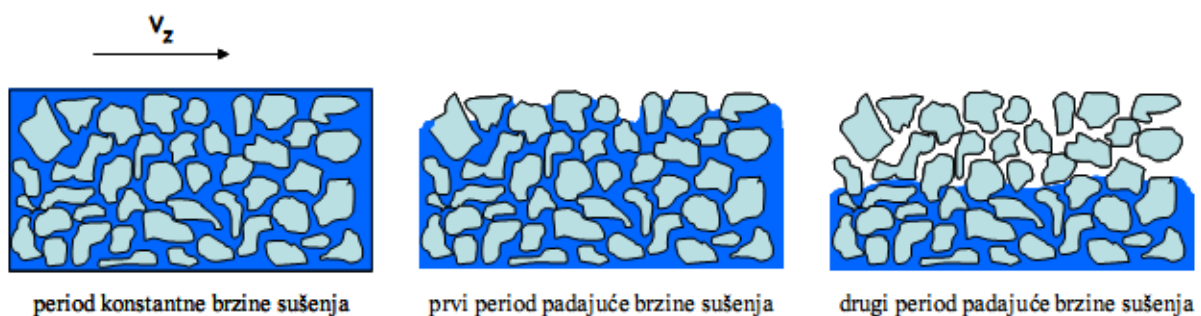
$$\log\left(\log\frac{1}{1-Q_3(x)}\right) = n \log x - n \log x_{63} + \log \log e \quad (3)$$

2.4. Kinetika sušenja

Tijekom toplinskog sušenja, dovodenjem topline vlažnom materijalu, istovremeno se odvijaju dva procesa:

- prijenos energije (uglavnom topline) iz okoline kako bi se isparila (ishlapila) površinska vlaga
- prijenos unutarnje vlage do površine materijala i njeno isparavanje zbog procesa prijenosa topline.

Brzina kojom će se materijal sušiti ovisi o brzinama kojima se navedena dva procesa odvijaju, odnosno o onome koji kontrolira proces sušenja. Bilo koji od ova dva procesa može biti ograničavajući faktor odgovoran za brzinu sušenja, iako se oba odvijaju istovremeno tijekom sušenja. Toplina se do površine vlažnog materijala može dovesti iz okoline konvekcijom, kondukcijom, radijacijom ili kombinacijom tih metoda. Kinetika sušenja može se pratiti gravimetrijskom ili psihometrijskom metodom. Gravimetrijskom metodom prati se promjena mase vlažnog materijala tijekom sušenja, dok se psihometrijskom metodom prati stanje zraka mjerenjem dvije veličine (temperatura i relativna vlažnost zraka). Masa vlage koju materijal izgubi tijekom sušenja jednaka je masi vlage koju je zrak primio.



Slika 7. Stanje materijala tijekom sušenja

Kinetika sušenja opisuje promjenu sadržaja vlage i temperature materijala tijekom sušenja.

Tijek sušenja definiran je vrstom i svojstvima materijala, vrsti prisutne vlage (slobodna, vezana), odabranim načinom i uvjetima sušenja. Kinetika sušenja prikazuje se krivuljama sušenja na kojima se uočavaju tri perioda: period stabilizacije, period konstantne brzine sušenja i period padajuće brzine sušenja. Stanje materijala prikazano je na slici 7.¹⁴

U slučajevima kad je veoma kratko vrijeme zadržavanja čestice u sušioniku (nekoliko sekundi), odnosno sušenja, zanemaruje se period padajuće brzine sušenja te se smatra da se cijelo sušenje odvija u periodu konstantne brzine sušenja.

2.4.1. Period konstantne brzine sušenja

U ovom periodu materijal je potpuno prekriven tankim slojem vlage, te nije u direktnom kontaktu sa sušnim medijem. Sva se dovedena toplina troši na isparavanje vlage pa se temperatura površine održava na stalnoj vrijednosti koja odgovara temperaturi mokrog termometra (zrak iznad površine zasićen je vodenom parom). Proces odvođenja vlage s površine materijala kontroliran je vanjskim uvjetima, odnosno svojstvima toplog zraka koji se koristi za sušenje (temperatura, relativna vlažnost, brzina i smjer strujanja), tlaku te vanjskoj površini materijala (oblik). To je proces koji se odvija pod kontrolom vanjskih uvjeta. U periodu konstantne brzine sušenja unutarnji otpori prijenosu tvari i topline zanemarivi u odnosu na vanjske.¹⁴

2.4.2. Period padajuće brzine sušenja

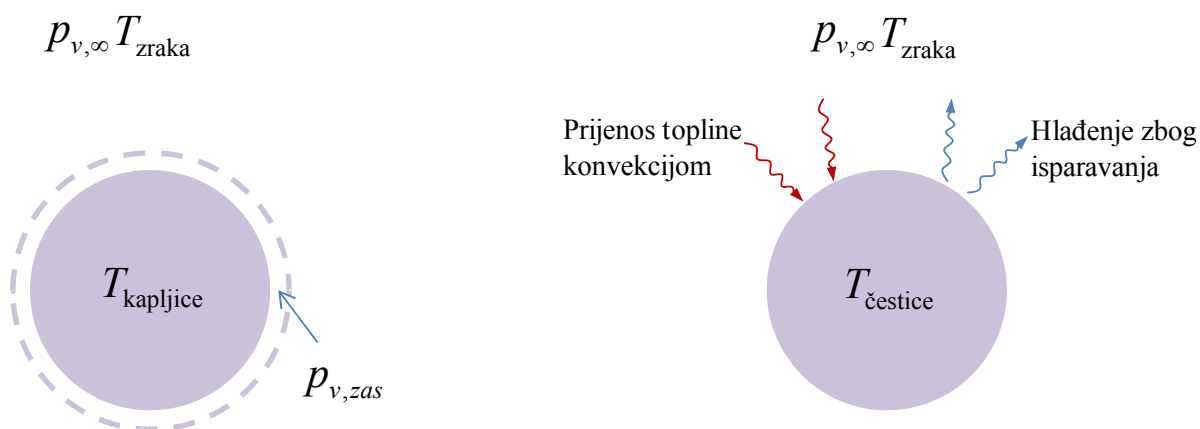
Period padajuće brzine sušenja započinje kada brzina dopremanja vlage iz unutrašnjosti materijala prema njegovoj površini više nije dovoljno velika, pa više nije moguće održavati površinu materijala u potpunosti prekrivenu tankim slojem vlage. Sadržaj vlage materijala na početku perioda padajuće brzine sušenja naziva se kritični sadržaj vlage i sastavni je dio većine modela koji opisuju kinetiku sušenja. Brzina sušenja sada ovisi o svojstvima materijala koji se suši, a ne samo o vanjskim uvjetima. Tijekom perioda padajuće brzine sušenja proces je pod kontrolom unutrašnjih otpora. Ovisno o strukturi materijala koji se suši može postojati više perioda padajuće brzine sušenja.

2.4.3. Opis kinetike sušenja u sušioniku s raspršivanjem

Sušenje s raspršivanjem uključuje naglo isparavanje vlage iz kapljica nastalih raspršivanjem. Matematički model koji bi uspješno opisao kinetiku sušenja trebao bi obuhvatiti procese prijenosa tvari i topline te formiranje čvrstih čestica. Danas postoji nekoliko modela kojima se opisuje kinetika sušenja kapljica u sušioniku s raspršivanjem. Svi modeli se osnivaju na osnovnom modelu koji se odnosi na isparavanje kapljice čiste kapljevine.¹⁵ U ovom poglavlju dan je prikaz najčešće korištenih modela.

2.4.3.1. Model čiste kapljevine

Ovaj model polazi od pretpostavke da se tijekom isparavanja vlage s površine kapljice, na granici faza kapljica-zrak formira tanki sloj zasićene pare (slika 8). Pokretačka sila procesa je razlika u tlaku vodene pare, odnosno njenoj koncentraciji na površini kapljice i u masi zraka.



Slika 8. Prikaz procesa sušenja čiste kapljevine

Prijenos tvari može se opisati izrazom koji uključuje koeficijent prijenosa tvari:

$$\frac{dm_v}{dt} = -k_m \cdot A \cdot (p_{v,zas}(T_k) - p_{v,\infty}) \quad (4)$$

Tlak para kapljevine, na samoj površini kapljice je zasićen, a stupanj zasićenja ovisi o temperaturi kapljice. Toplina se konveksijski prenosi sa vrućeg zraka na kapljicu (dovođenje

topline), nakon čega dolazi do isparavanja (odvođenje topline). Bilanca topline dana je sljedećim izrazom:

$$m \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} = \alpha \cdot A \cdot (T_z - T_k) - \lambda_{isp} \cdot \frac{dm_v}{dt} \quad (5)$$

Kako se radi o malim kapljicama pretpostavlja se da je temperatura kapljice stalna i ujednačena. Za procjenu koeficijenta prijenosa tvari i koeficijenta prijelaza topline koriste se sljedeće korelacijske jednadžbe (Ranz-Marshall):

$$Nu = \frac{\alpha \cdot r}{\lambda_z} = 2 + 0,6 \cdot Re^{0,5} \cdot Pr^{0,33} \quad (6)$$

$$Sh = \frac{k_m \cdot r}{D} = 2 + 0,6 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,33} \quad (7)$$

Osim Nusseltove i Sherwoodove značajke, potrebno je definirati sljedeće bezdimenzijske značajke:

$$\text{Reynoldsova značajka: } Re = \frac{v \cdot d_k \cdot \rho_z}{\eta_z} \quad (8)$$

$$\text{Prandtlova značajka: } Pr = \frac{c_{pz} \cdot \eta_z}{\lambda_z} \quad (9)$$

$$\text{Schmidtova značajka: } Sc = \frac{\eta_z}{D \cdot \rho_z} \quad (10)$$

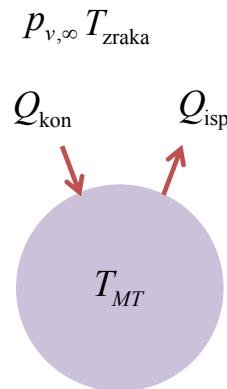
2.4.3.2. Model mokrog termometra

Uslijed brzog isparavanja čiste kapljevine, temperatura kapljice većinu vremena sušenja je stalna i odgovara temperaturi mokrog termometra, odnosno temperaturi pri kojoj je zrak zasićen vodenom parom. Stanje mokrog termometra je stanje u kojem su konvekcija topline i isparavanje hlađenjem u ravnotežnom stanju (slika 9.).

$$\alpha \cdot dA \cdot (T_z - T_{MT}) = \lambda_{isp} \cdot \frac{dm_v}{dt} \quad (11)$$

odnosno:

$$\frac{dm_v}{dt} = \frac{dA \cdot \alpha}{\lambda_{isp}} \cdot (T_z - T_{MT}) \quad (12)$$



Slika 9. Prikaz stanja kapljice pri temperaturi mokrog termometra

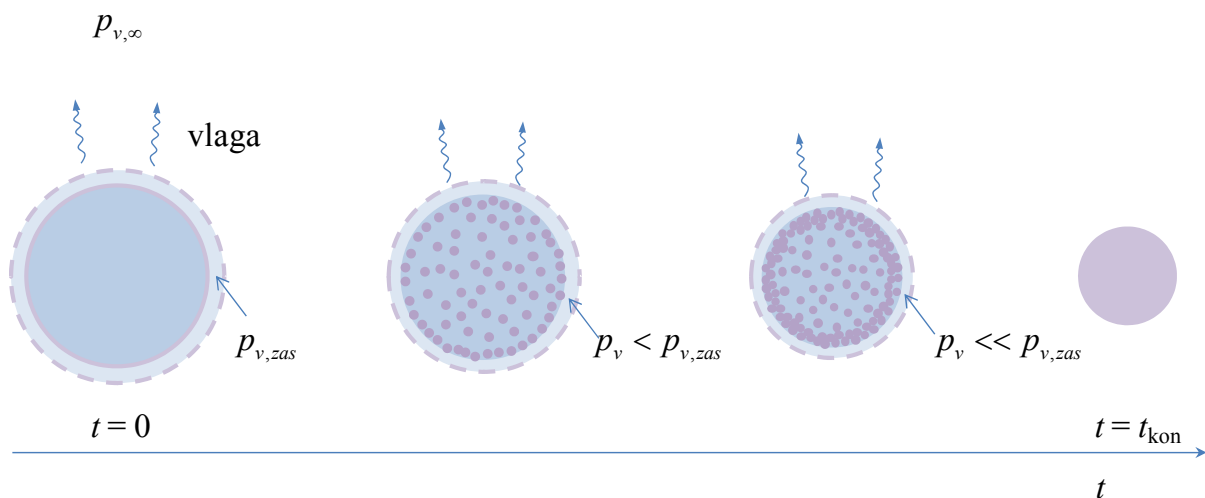
Površina isparavanja smanjuje se tijekom sušenja sa smanjenjem veličine kapljice:

$$dA = 4 \cdot \pi \cdot (r_0^2 - r_t^2) \quad (13)$$

Gdje je: r_0 – polumjer kapljice u vremenu $t = 0$, a r_t – polumjer kapljice u nekom vremenu.

2.4.3.3. Model otopine

Tijekom sušenja otopina koncentracija vodene pare na samoj površini kapljice smanjivat će se s vremenom (slika 10.). U tom je slučaju potrebno korigirati stupanj zasićenja ovisno o sadržaju vlage u kapljici.



Slika 10. Prikaz sušenja otopine

U ovom se modelu proces sušenja definira kao proces aktivacije u kojem je potrebno prevladati energetska barijeru kako bi se uklonila vlaga. Time se dolazi do sljedećeg izraza:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{dA \cdot k_m}{m_s \cdot \lambda_{isp}} \cdot (k \cdot p_{v,zas}(T_k) - p_{v,\infty}) \quad (14)$$

Ključna komponenta u ovom izrazu je koeficijent k čija vrijednost ovisi o periodu sušenja:

- U periodu konstantne brzine sušenja: $k = 1$
- U periodu padajuće brzine sušenja: $0 < k < 1$

Ovaj se koeficijent određuje pomoću izraza:

$$k = \exp\left(-\frac{\Delta E}{R \cdot T}\right) \quad (15)$$

Gdje je ΔE energija aktivacije, R opća plinska konstanta, a T temperatura.

2.4.3.4. Karakteristična krivulja sušenja

Ovaj pristup uvodi novi faktor f koji zapravo predstavlja bezdimenzijski sadržaj vlage. Na taj se način proširuje model mokrog termometra, koji u osnovi vrijedi u periodu konstantne brzine sušenja. Izvorno je model razvijen za male čvrste čestice gdje se formiranje čestica odvija istovremeno sa procesom sušenja. Model se opisuje jednadžbom:

$$\frac{dX}{dt} = f \cdot \frac{dA \cdot \alpha}{m_s \cdot \lambda_{isp}} \cdot (T_z - T_{MT}) \quad (16)$$

Vrijednost ovog koeficijenta ovisi o sadržaju vlage materijala, odnosno periodu sušenja. Tako je:

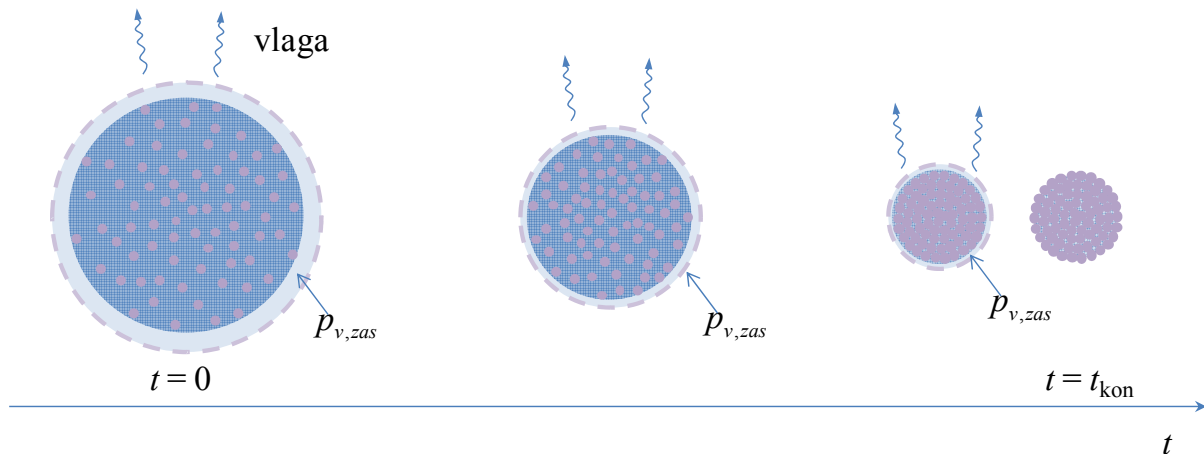
za period konstantne brzine sušenja:

$$X > X_{kr} \quad f = 1$$

Za period padajuće brzine sušenja:

$$X \leq X_{kr} \quad f = \left[\frac{(X - X_{eq})}{(X_{kr} - X_{eq})} \right]^n$$

2.4.3.5. Sušenje suspenzija



Slika 11. Prikaz sušenja suspenzije

Tijekom sušenja suspenzija, čestice su od početka prisutne u kapljici. Dokle god traje period konstantne brzine sušenja, može se pretpostaviti da je temperatura površine kapljice jednaka temperaturi mokrog termometra (slika 11). U malim laboratorijskim sušionicima, vrijeme zadržavanja kapljica u sušioniku vrlo je kratko, pa se općenito može zanemariti period padajuće brzine sušenja. Za opis kinetike sušenja suspenzija model sušenja kapljica (jednadžba 5) se proširuje sa članom koji uzima u obzir čvrste čestice (sastavni dio suspenzija). Dobivamo novi oblik jednadžbe:

$$m \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} = \alpha \cdot A \cdot (T_z - T_k) - \lambda_{isp} \cdot m_s \cdot \frac{dX}{dt} + 0,5 \cdot \pi \cdot d_{sč} \cdot \sqrt{\alpha \cdot d_{sč} \cdot k_m} \cdot (T_z - T_{č}) \quad (17)$$

gdje je $d_{sč}$ – promjer suspendiranih čestica, a $T_{č}$ – temperatura čestica.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Svrha

Istražiti utjecaj veličine otvora atomizera na granulometrijske karakteristike prašaka dobivenih sušenjem suspenzija odabranih sustava. Na temelju sustava koji rezultira stvaranjem sferičnih čestica procijeniti raspodjelu veličina kapljica. Ispitati valjanost dobivenih raspodjela veličina kapljica na preostalim sustavima, te izvesti zaključke o primjenljivosti metode. Na kraju će se procijeniti kinetika sušenja suspenzija u sušioniku s raspršivanjem uz pretpostavku da je tijekom cijelog procesa sušenja zadovoljen uvjet za period konstantne brzine sušenja.

3.2. Materijali

Za analizu utjecaja vrste sustava (čvrsta čestica-otopina/otapalo) i promjera otvora atomizera na granulometrijske karakteristike prašaka dobivenih u sušioniku s raspršivanjem, odabrana su tri sustava koji rezultiraju prašcima različitih struktura. Tako se tijekom sušenja u raspršivanju dobiva kristalinični glicin, amorfni bizmut-molibdat i mikrokristalinična celuloza miješane strukture.

3.2.1. Glicin

Glicin ($C_2H_5NO_2$) je najjednostavnija (neesencijalna) aminokiselina i nalazi se u mnogim proteinima i enzimima. Prirodni je antacid i zaslađivač. Koristi se u prehrambenoj industriji kao dodatak hrani, farmaceutskoj industriji, za proizvodnju kozmetičkih preparata, gumene spužve, gnojiva. Također se koristi i kao pomoćna komponenta za dobivanje mnogih kemijskih produkata. Proizvodi se kemijskom sintezom iz kloroctene kiseline i amonijaka. Moguće ga je dobiti iz prirodnog kolagena (želatine).

Poznate su tri polimorfne strukture glicina: α , β i γ – glicin. Polimorfi su različitih stabilnosti i dobivaju se na različite načine¹⁶. Tijekom kristalizacije, često se dobiva smjesa dva ili sva tri polimorfa.

3.2.2. Mikrokrystalinična celuloza

Mikrokrystalinična celuloza (MCC) je celulozni materijal visokog stupnja kristalichnosti koji se sastoji od nakupina tzv. kristalita. Nastaje tako da se amorfne domene u celulozi uklone hidrolizom s jakim mineralnom kiselinom (HCl). Nakupine od cca 250 glukoinskih jedinica tvore mikrokrystal veličine 15 - 40 μm . MCC je netopljiva u vodi i razrijeđenim kiselinama, a bubri ili se vrlo slabo otapa u 20% NaOH. Primjenjuje se u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji, u industriji papira, u strukturnim kompozitima. To je fini, bijeli prah, bez okusa i mirisa, lako se preša, pa se stoga koristi kao nosač lijekova u tabletama. Mikrokrystalinična celuloza ima i ulogu prirodnog stabilizatora, modifikatora viskoznosti i zamjene za dio masnoće u prehrambenim proizvodima. Klasična metoda proizvodnje MCC je hidrolitička razgradnja u šaržnom (kotlastom) reaktoru. Novopatentirana metoda je reaktivna ekstruzija (US patent: 6 228 213).¹⁷

3.2.3. Bizmut molibdat

Bizmut molibdat ($\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{MoO}_3$, gdje je $n=1,2,3$) postoji u tri faze, ovisno o Bi/Mo omjeru ($\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, i $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$). Čiste faze bizmut molibdata i njihove smjese poznate su po dobroj katalitičkoj aktivnosti za selektivnu oksidaciju laganih ugljikovodika (olefina) u nezasićene aldehide. Oni se također koriste za oksidaciju vodikovog sulfida do elementarnog sumpora i ugljičnog monoksida u ugljični dioksid¹⁸. Za istraživanje navedenih utjecaja odabran je $\beta\text{-Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

3.3. Priprava suspenzija

Bizmut-molibdat

100 mL vodene otopine koja sadrži 24,2 g ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) i 9 mL koncentrirane NH_3 dodaje se polagano u 100 mL vodene otopine koja sadrži 8,8 g ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). pH je održavan na 7 dodatkom amonijaka¹⁸. Na taj način dobivena suspenzija sadrži 3,62 vol. % čvrstih čestica.

S obzirom da bizmut-molibdat nastaje kemijskom reakcijom, te je na taj način definiran udio čvrstih čestica u suspenziji, u svrhu usporedbe sa ostala dva sustava pripravljene su suspenzije s istim volumnim udjelom čvrstih čestica.

Glicin

Kako je glicin topljiv u vodi, suspenzija je pripravljena dodatkom kristala glicina u zasićenu otopinu glicina (pri 25 °C). U tu su svrhu prvo sušenjem zasićene vodene otopine glicina (0,23 kg glicina/kg vode) dobiveni sitni kristali, koji su kasnije umiješani u zasićenu vodenu otopinu glicina. Za atomizaciju je korišten atomizer najmanjeg promjera. Otopina je sušena pri temperaturi od 180 °C i protoku otopine od 6,9 mL/min, dok su ostali uvjeti bili isti kao i u eksperimentima u kojima je sušena suspenzija.

Mikrokristalinična celuloza

Suspenzije mikrokristalinične celuloze (pH 101 i pH 102) pripravljene su u vodenim otopinama polivinilpirolidona (PVP) različitih koncentracija (0-20%). PVP je dodan u svrhu oblaganja vlakana mikrokristalinične celuloze i dobivanja sferičnih čestica.

3.4. Određivanje fizikalnih svojstava suspenzija

Gustoća i viskoznost suspenzija izračunate su korištenjem sljedećih izraza:

$$\rho_{\text{sus}} = \rho_{\text{ot}} + \varphi_v \cdot (\rho_{\text{sus},\text{č}} - \rho_{\text{ot}}) \quad (18)$$

$$\mu_{\text{sus}} = \mu_{\text{ot}} \cdot \left(1 + \frac{1,25 \cdot \varphi_v}{1 - \varphi_v / 0,74} \right) \quad (19)$$

Gustoća otopina izmjerena je pomoću areometra, dok je viskoznost izmjerena pomoću viskozimetra (The Brookfield DV-III Ultra Programmable Rheometer). Gustoća čvrstih čestica izmjerena je pomoću piknometra metodompo Gay-Lussacu.

3.5. Uredaji

3.5.1. Sušionik sa raspršivanjem (*Spray Dryer*)

Mjerenja su provedena u laboratorijskom sušioniku s raspršivanjem Buchi 290 s odvlaživačem zraka koji osigurava kondicionirane stalne uvjete zraka koji se koristi za sušenje (slika 12). Eksperimenti su provedeni pri istim protocima zraka za sušenje (38 m³/h), suspenzije (5,1 mL/min) i zraka za raspršivanje (0,324 dm³/s). Suspenzije bizmut-molibdata i

glicina sušene su pri 220 °C, dok je suspenzija mikrokristalinične celuloza sušena pri nešto nižoj temperaturi (180 °C) zbog temperature staklišta PVP-a. Korišten je atomizer za dva fluida veličine otvora: 0,7 mm, 1,4 mm i 2,0 mm. Kako bi se osigurala ujednačena koncentracija čvrstih čestica u kapljicama tijekom sušenja, suspenzija je miješana magnetskom miješalicom.



Slika 12. Laboratorijski sušionik sa raspršivanjem

3.5.2. Rendgenska difrakcija praha (XRD)

Rendgenska difrakcija praha je metoda pri kojoj se zraka karakterističnog rendgenskog zračenja usmjerava na površinu fino usitnjenog materijala smještenog na nosač uzorka. Mjeri se intenzitet rendgenskog zračenja difraktiranog s uzorka u ovisnosti o kutu difrakcije. Metoda se koristi za određivanje strukture materijala, u ovom slučaju za identifikaciju kristalnih faza.



Slika 13. XRD

Analiza prisutne polimorfne modifikacije glicina u pripremljenim praškastim uzorcima izvršena je rendgenskom difrakcijskom analizom na uređaju Philips PW1830 (slika 13.) sa okomitim goniometrom u području kuteva $2\theta = 5-50^\circ$, uz karakteristično zračenje bakra valne duljine, λ (CuKalfa) = 0,15418 nm. Radni napon generatora iznosi 40 kV, struja 30 mA, dok je korak goniometra iznosio 0.02 stupnja, a vrijeme prikupljanja signala 1 ili 2s.

3.5.3. Spektroskopska analiza u infracrvenom području (FTIR)

Metoda se temelji na međudjelovanju infracrvenog zračenja i molekula, koje absorbiraju infracrveno elektromagnetsko zračenje valnih duljina koje odgovaraju vibracijskim energijama kemijskih veza, karakterističnih za vrstu veze i skupinu koja vibrira. Iz položaja i intenziteta apsorpcijskih vrpca infracrvenog spektra dobivaju se podaci o kemijskoj prirodi i molekularnoj građi ispitivanog materijala. Koristi se za kvalitativnu, kvantitativnu i strukturnu analizu materijala.

Mjerenje infracrvenog spektra pripremljenih uzoraka glicina izvršeno je na uređaju Bruker Vertex 70 (slika 14), u FTIR ATR modu u području valnih brojeva od $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (tzv. srednji dio infracrvenog spektra, engl. MIR - mid infra red). Interferogram bazne linije i uzorka snimljen je kao srednja vrijednost 32 pojedinačna interferograma uz razlučivost od 2

cm^{-1} . Prednost je mjerenja u ATR (engl. attenuated total reflectance) načinu rada velika brzina jer otpada vaganje uzorka i dugotrajna homogenizacija i prešanje tablete od KBr (priprama uzorka za snimanje).



Slika 14. Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom, Bruker Vertex 70

3.5.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija je toplinska metoda koja služi za određivanje temperature i toplinskih tokova vezanih uz fazne i ostale prijelaze u materijalima. Mjerenja daju kvalitativne i kvantitativne podatke o fizikalnim i kemijskim procesima koji uključuju endotermne ili egzotermne efekte, ili promjenu toplinskog kapaciteta.

Diferencijalna pretražna kalorimterijska mjerenja pripremljenih uzoraka izvršena su na uređaju DSC 200 proizvođača Netzsch, Njemačka (slika 15). Zadan je temperaturni program od 25 do 200 (odnosno 250 °C, pri čemu već dolazi do degradacije glicina), bez protoka plina (sintetski zrak ili 99.999% N₂), uz nosač uzorka od čistog aluminijskog (radna temperatura do 500°C) i prazan referentni nosač uzorka. Odvaga uzorka iznosi 11-26 mg. Prikupljanje i obrada podataka mjerenja odvija se preko korisničkog programa Netzsch Proteus Thermal Analysis Programme.



Slika 15. Diferencijalni pretražni kalorimetar Netzsch STA 409

3.5.5. Raspodjela veličina pora



Slika 16. ASAP 2000

Raspodjela veličina pora određena je metodom adsorpcije dušika u porama u uređaju prikazanom na slici 16. Ovom se metodom dobiva ukupna površina uzorka koja uključuje i vanjsku površinu skupine čestica kao i površinu samih pora. Mjeri se volumen plina, u ovom

slučaju dušika, adsorbiranog u porama u ovisnosti o parcijalnom tlaku pri konstantnoj temperaturi.

3.5.6. Raspodjela veličina čestica

Raspodjela veličina čestica određena je metodom laserske difrakcije na uređaju *SALD-3101*, *Shimadzu*, koja se osniva na činjenici da je kut difrakcije obrnuto proporcionalan veličini čestice (slika 17).

Uređaj je opremljen jedinicom za mjerenje raspodjele veličine čestica suhих praškastih uzoraka u struji zraka, te za mokro mjerenje u odgovarajućem otapalu. Suha mjerenja su pogodna je za materijale koji su topljivi u otapalima ili ne postoji odgovarajuće disperzno sredstvo.

Određivanje veličine čestica temelji se na Mieovoj teoriji koja rješava jednadžbe međudjelovanja čestica i svjetla veoma precizno. Za razliku od starijih instrumenata koji su procijenjivali površinu projekcije čestica, ovaj uređaj određuje volumen čestica u širokom rasponu veličina (0,02-3000 μm), tako da se volumna raspodjela dobiva direktno. Kada vodena suspenzija prođe kroz lasersku zraku dolazi do difrakcije sa svih prisutnih čestica. Kao rezultat analize dobivaju se srednja veličina čestica, raspodjela veličina čestica i njihova specifična površina.



Slika 17. SALD-3101, Shimadzu

3.5.7. FE-SEM

Pretražni elektronski mikroskop s emisijom polja (FE-SEM, Field Emission Scanning Electron Microscope) je iznimno sofisticirani uređaj namijenjen uvidu u strukturu površine materijala sve do nanometarske razine, uz uvećanje od milijun puta (slika 18).



Slika 18. FE-SEM

3.6. Procjena raspodjele veličina kapljica

Ukoliko sušenjem nastaju sferične čestice, jednostavno je izračunati raspodjelu veličina kapi koje nastaju raspršivanjem. Osnovna pretpostavka je da jedna kapljica proizvodi jednu sferičnu česticu.

Metodologija proračuna raspodjele veličina kapljica:

1. Volumen sferične čestice izračuna se iz raspodjele veličina čestica:

$$V_{sč} = \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{d_{\check{c}}}{2}\right)^3 \cdot \pi \quad (20)$$

pritom je važno uzeti u obzir poroznost čestice:

$$V_{\check{c}} = (1 - \varepsilon) \cdot V_{sč} \quad (21)$$

2. Uz poznati volumen, gustoću, poroznost i konačni sadržaj vlage izračuna se masa čestice:

$$m_{kon} = m_{\check{c}} + m_v = m_{\check{c}} \cdot (1 + X_{kon}) \quad (22)$$

$$m_{\check{c}} = \frac{V_{s\check{c}} \cdot \rho_{\check{c}} \cdot (1 - \varepsilon)}{1 + X_{kon}} \quad (23)$$

Zaostala vlaga nalazi se u unutrašnjim porama čestice pa je konačni promjer čestice jednak kao i za potpuno suhi materijal.

3. Uz poznatu početnu koncentraciju suspenzije, izračuna se masa kapljice na početku sušenja:

$$m_k = m_{\check{c}} \cdot x \quad (24)$$

4. Veličina kapljice izračuna se iz volumena sfere i gustoće suspenzije pri sobnim uvjetima:

$$V_k = \frac{m_k}{\rho_{sus}} = \frac{4}{3} \cdot \left(\frac{d_k}{2}\right)^3 \cdot \pi \quad (25)$$

5. Dalje je jednostavno izračunati promjer kapljica iz volumena kapljica:

$$d_k = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V_k}{\pi}} \quad (26)$$

Dobivena raspodjela veličina kapljica može poslužiti za procjenu raspodjele veličina čestica drugog materijala, dobivenog sušenjem pri istim uvjetima (temperatura, protoci suspenzije i zraka za raspršivanje, volumni udio čvrstih čestica).

Ukoliko su pritom suspenzije znatno različitih gustoća i viskoznosti veličina kapljica treba se se korigirati jednim od sljedećih izraza:

$$\frac{d_1}{d_2} = \left(\frac{\eta_1}{\eta_2} \right)^{0.2} \quad (27)$$

$$\frac{d_1}{d_2} = \left(\frac{\rho_1}{\rho_2} \right)^{0.5} \quad (28)$$

Procjena veličine čestica

Za procjenu veličina čestica navedeni postupak ide u suprotnom smjeru. Iz procijenjene raspodjele veličina kapljica (od sustava koji tvori sferične čestice; u ovom slučaju bizmut molibdat) računa se s obzirom na svojstva čestica i otopine raspodjela veličina čestica.

1. Masa kapi izračuna se iz volumena kapi određene veličine:

$$m_k = V_k \cdot \rho_{sus} \quad (29)$$

2. Dalje se računa koliko ta kap sadrži vode:

$$m_v = m_k \cdot \frac{1-x}{1+X} \quad (30)$$

3. Masa čvrste čestice na kraju sušenja :

$$m_{\varepsilon} = m_k - m_v \quad (31)$$

4. Uz pomoć gustoće dobiva se volumen čvrstih čestica:

$$V_{\varepsilon} = \frac{m_{\varepsilon}}{\rho_{\varepsilon}} \quad (32)$$

5. Ostaje izračunati ukupni volumen čvrstih čestica uz pomoć poroznosti:

$$V_{uk} = \frac{V_{\check{c}}}{1 - \varepsilon} \quad (33)$$

te iz njega veličina čestice:

$$d_{\check{c}} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V_{uk}}{\pi}} \quad (34)$$

Za slučaj glicina, koji se dobiva sušenjem suspenzije glicina u zasićenoj vodenoj otopini, u obzir treba uzeti i udio otopljenog glicina, jer će on tijekom sušenja kristalizirati uz ili na postojeće čestice u suspenziji. Također se mora uzeti u obzir i koncentracija otopine PVP-a.

Masa vode koju sadrži kapljica računa se u tom slučaju prema:

$$m_v = \frac{m_k}{(1 + X_{kon})} \cdot (1 - x) \quad (35)$$

x -maseni udio otopljene tvari u otopini (za glicin to odgovara udjelu otopljenog glicina u zasićenoj vodenoj otopini, a za MCC celulozu udjelu otopljenog PVP-a)

X - maseni odnos čvrstih čestica i otopine(kg/kg)

Usporedbom procijenjene i eksperimentalno određene raspodjele veličina čestica zaključiti će se o primjenljivosti navedene metode. Za očekivati je da ukoliko sušenjem nastaju pojedinačne čestice (jedna kap daje jednu česticu), sferične čestice ili sferični aglomerati da će metoda dobro procjenjivati raspodjelu veličina čestica. Ukoliko je tvar sklona stvaranju nepravilnih aglomerata, tijekom ili nakon sušenja (u posudi za sakupljanje uzorka) metoda neće biti valjana.

4. REZULTATI

U ovom poglavlju dan je pregled dobivenih rezultata. Rezultati su podijeljeni u šest osnovnih skupina:

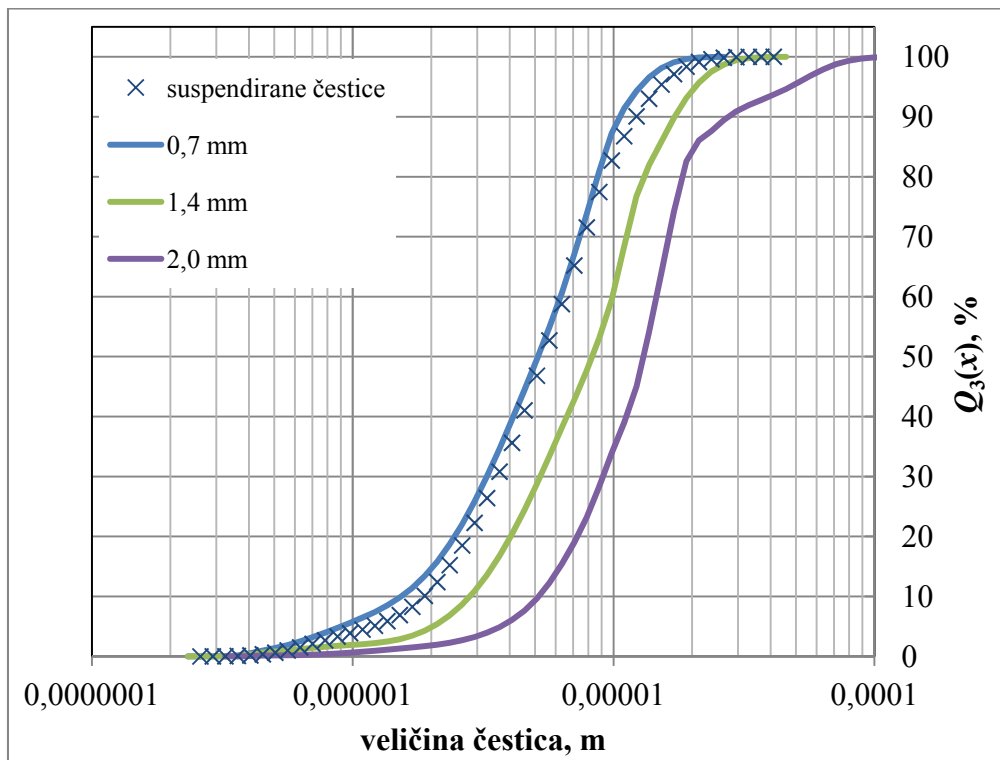
- Fizikalna svojstva istraživanih sustava
- Sušenje suspenzije β -bizmut molibdata
- Sušenje suspenzije mikrokristalinične celuloze
- Sušenje suspenzije glicina
- Procjena raspodjele veličina kapljica
- Kinetika sušenja

4.1. Fizikalna svojstva sustava

Tablica 1. Fizikalna svojstva sustava

Materijal	Izmjerene vrijednosti			Izračunate vrijednosti	
	$\rho_c, \text{kg/m}^3$	$\rho_o, \text{kg/m}^3$	$\eta_o \cdot 10^3, \text{Pa s}$	$\rho_s, \text{kg/m}^3$	$\eta_s \cdot 10^3, \text{Pa s}$
Bizmut- molibdat	3590	1049	1,37	1216	1,50
Glicin	1607	1080	1,96	1099	2,15
MCC + PVP	1509				
mas % PVP					
0		997	0,89	1015	0,98
10		1019	6,13	1036	6,73
13		1026	9,29	1043	10,19
20		1039	23,1	1056	25,35

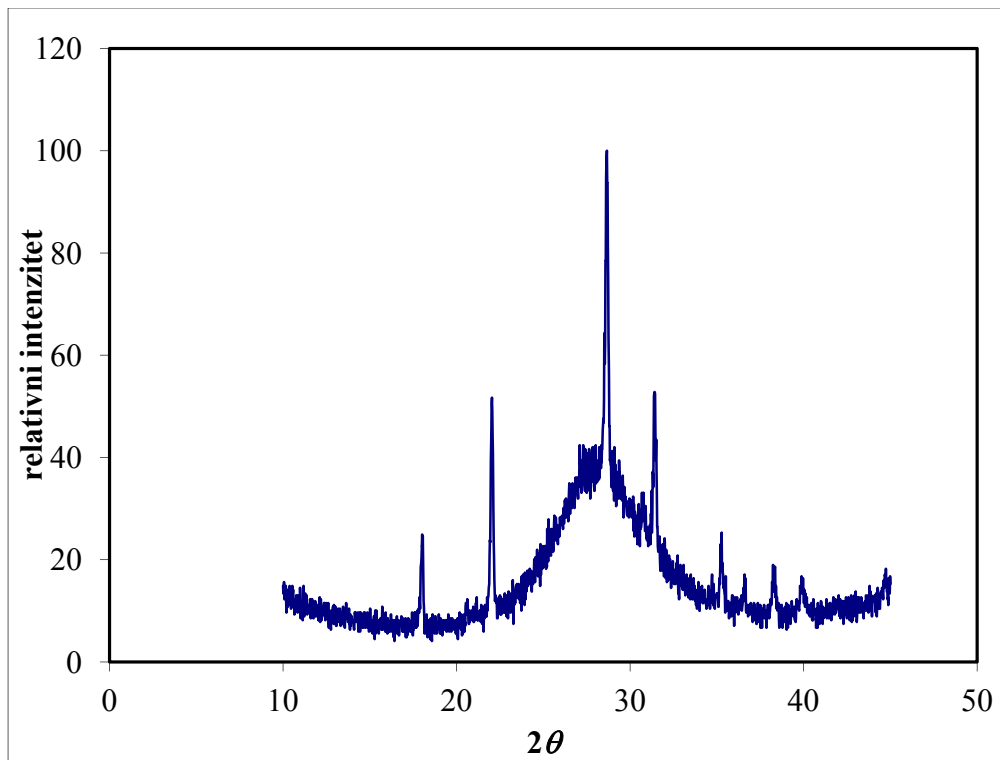
4.2. Sušenje suspenzije β -bizmut-molibdata



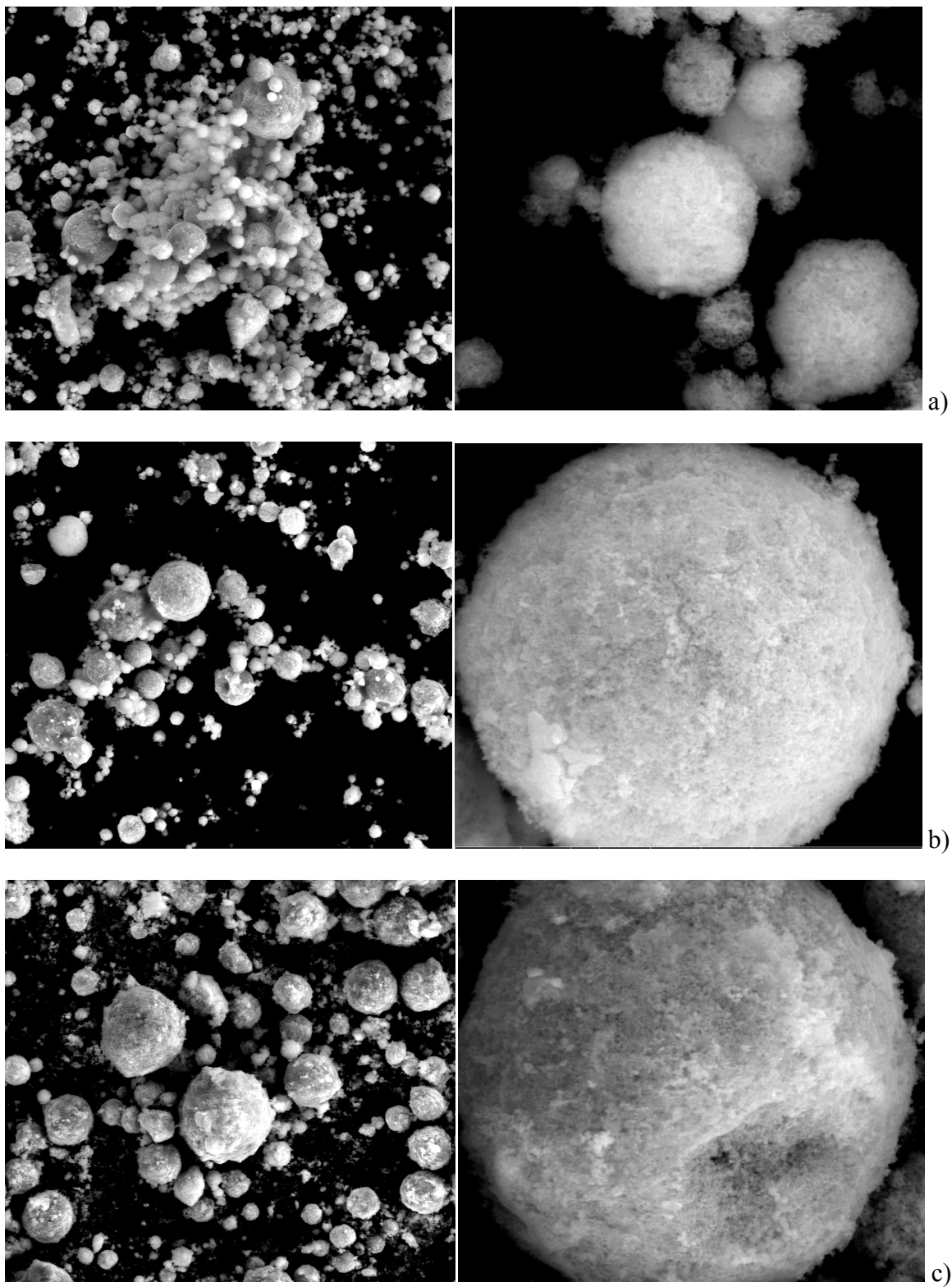
Slika 19. Utjecaj veličine otvora atomizera na raspodjelu veličina čestica β -bizmut-molibdata

Tablica 2. Parametri LN funkcije raspodjele

d , mm	x_{50} , μm	σ	d_{32} , μm
0,7	3,74	2,13	2,80
1,4	6,02	2,28	4,26
2,0	10,66	2,42	7,18



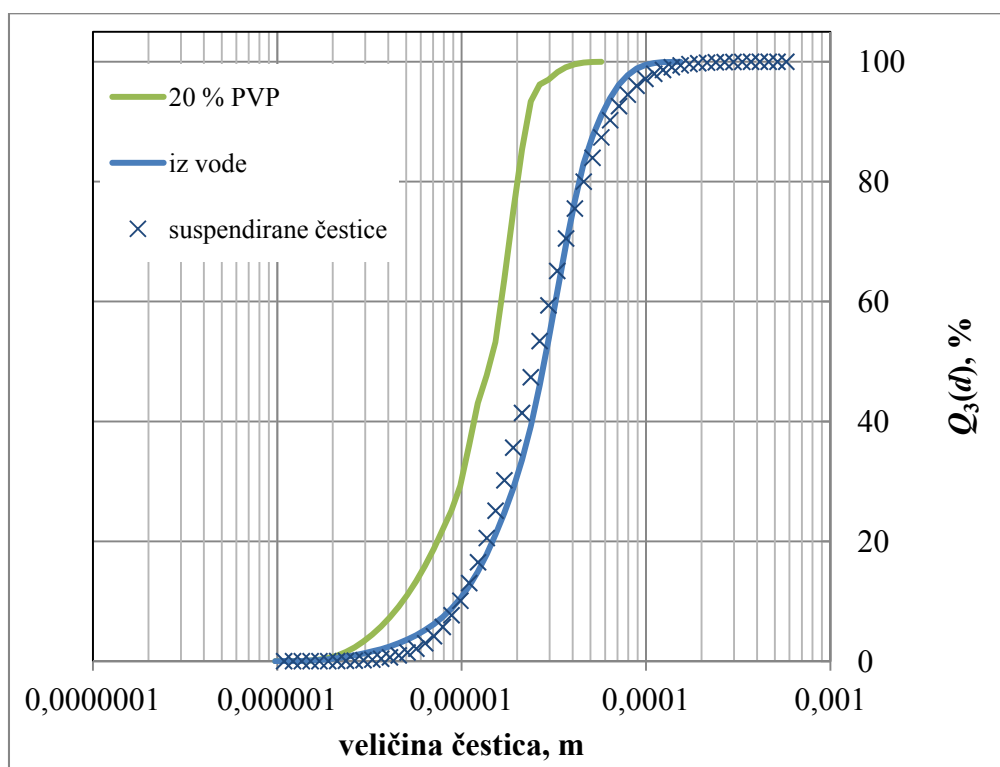
Slika 20. XRD β -bizmut-molibdata dobivenog sušenjem suspenzije pri veličini otvora atomizera $d=1,4$ mm



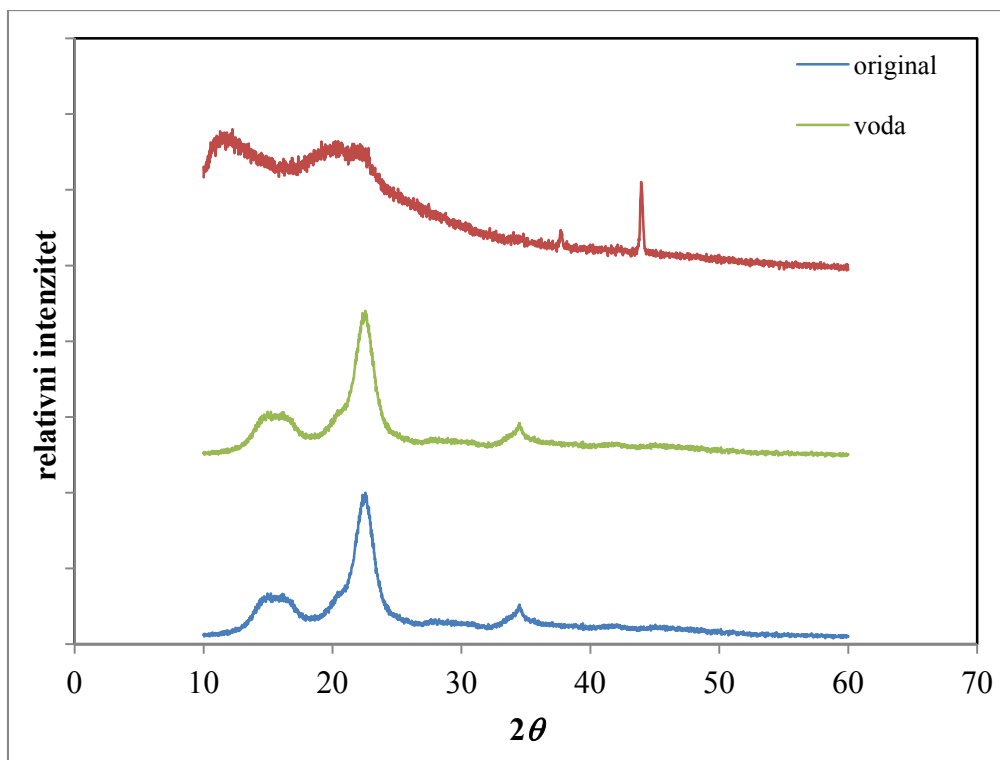
Slika 21. SEM fotografije β -bizmut molibdata (uvećanje 1000 i 16000 x): a) $d=0,7$ mm; b) $d=1,4$ mm; c) $d=2,0$ mm

4.3. Sušenje suspenzije mikrokristalinične celuloze

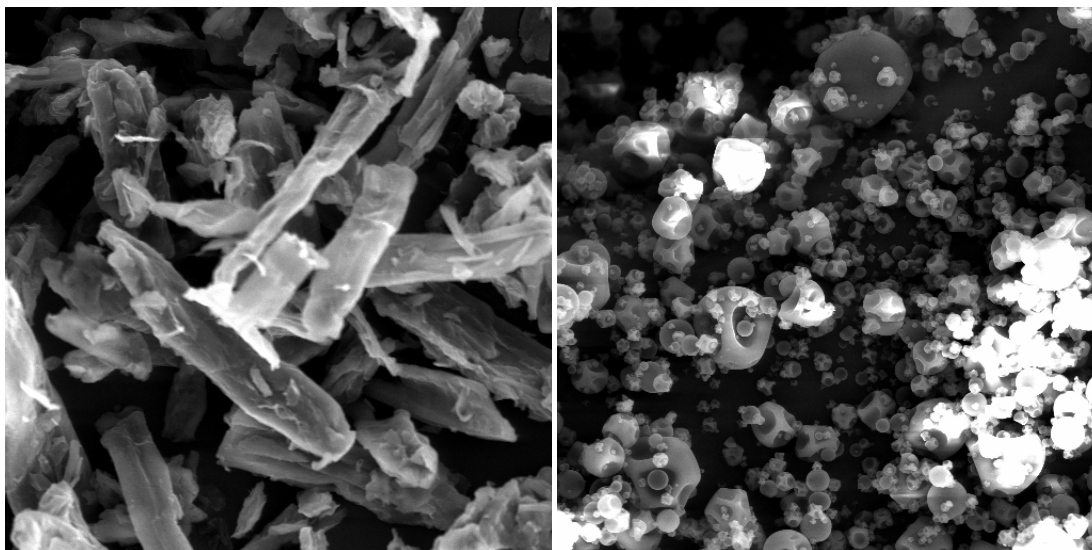
4.3.1. Avicel pH 102



Slika 22. Raspodjele veličina čestica dobivenih sušenjem suspenzije mikrokristalinične celuloze iz vode i iz vodene otopine PVP-a ($d=1,4$ mm)

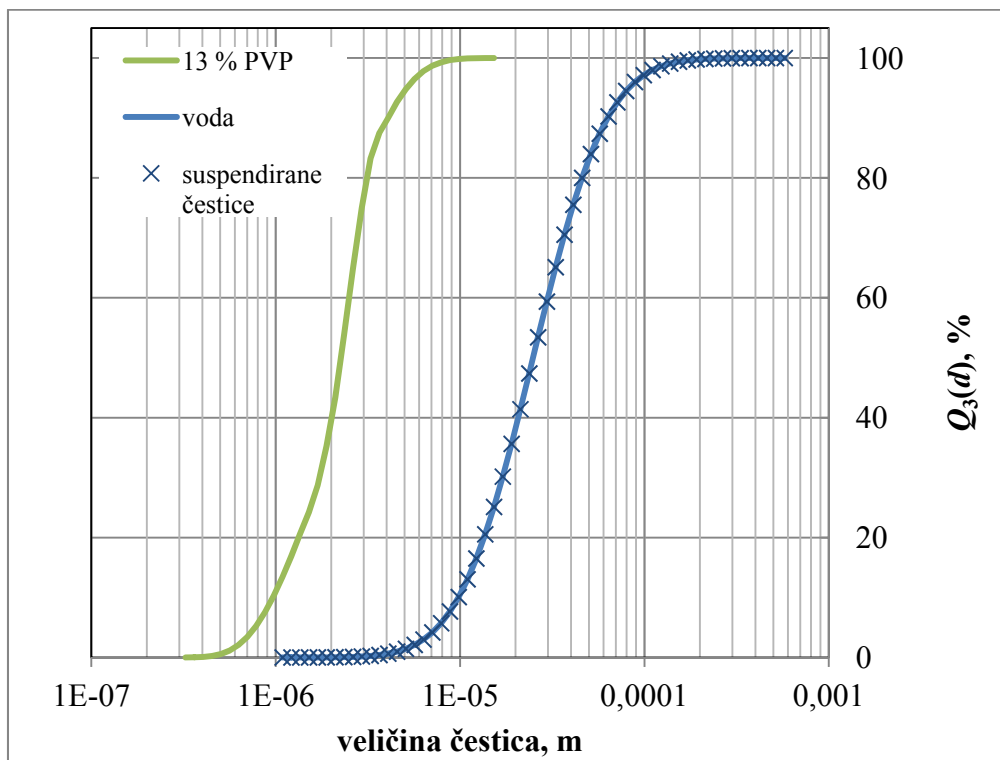


Slika 23. XRD mikrokristalinične celuloze dobivene sušenjem suspenzije pri veličini otvora atomizera $d=1,4$ mm

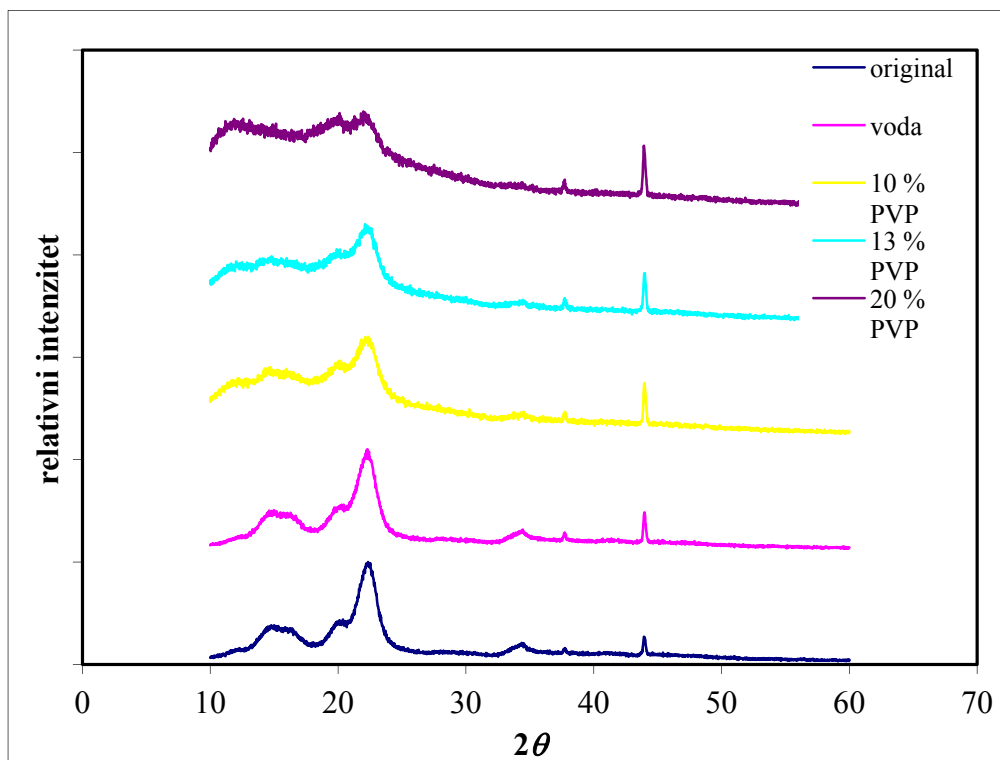


Slika 24. SEM fotografije mikrokristalinične celuloze (uvećanje 1000 x): a) iz vode; b) iz 20 %-tne otopine PVP-a

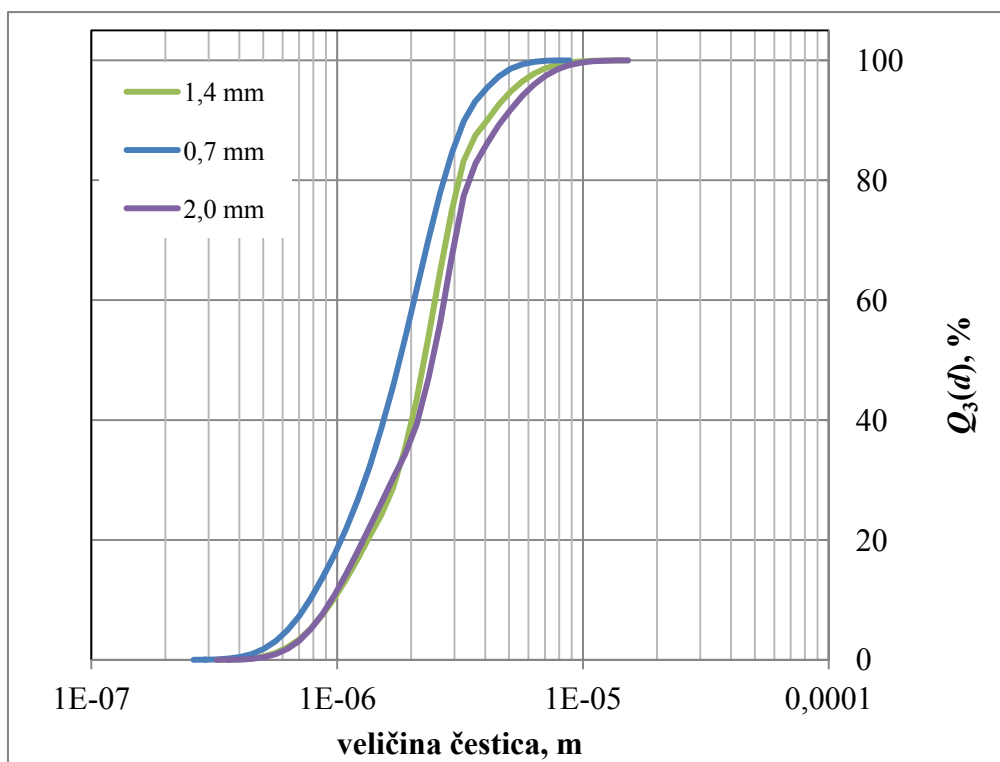
4.3.2. Avicel pH 101



Slika 25. Raspodjele veličina čestica dobivenih sušenjem suspenzije mikrokristalinične celuloze iz vode i iz vodene otopine PVP-a ($d=1,4$ mm)



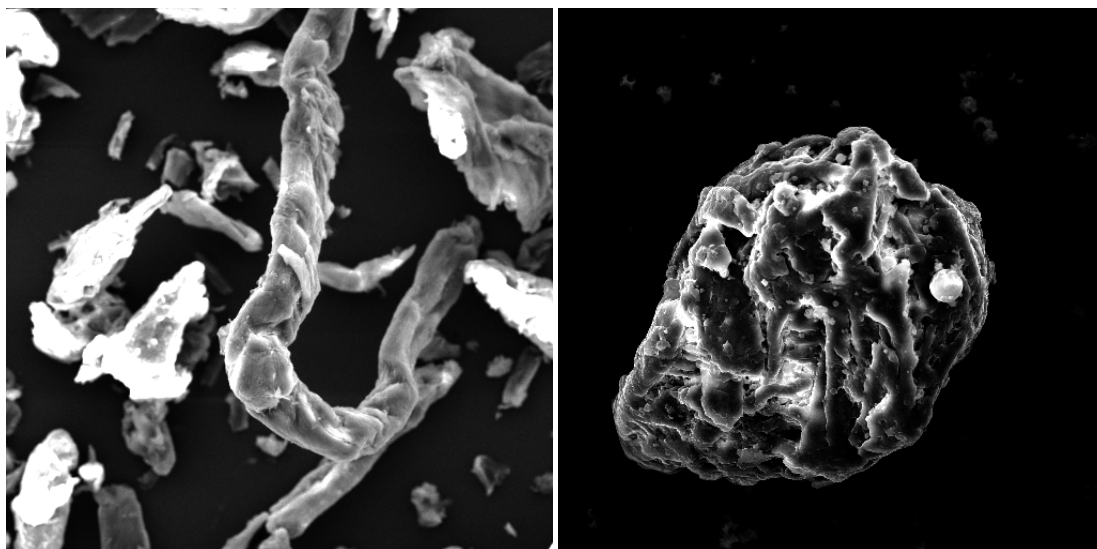
Slika 26. XRD mikrokristalinične celuloze dobivene sušenjem suspenzije pri veličini otvora atomizera $d=0,7$ mm



Slika 27. Utjecaj veličine otvora atomizera na raspodjelu veličina čestica mikrokristalinične celuloze (13 % PVP)

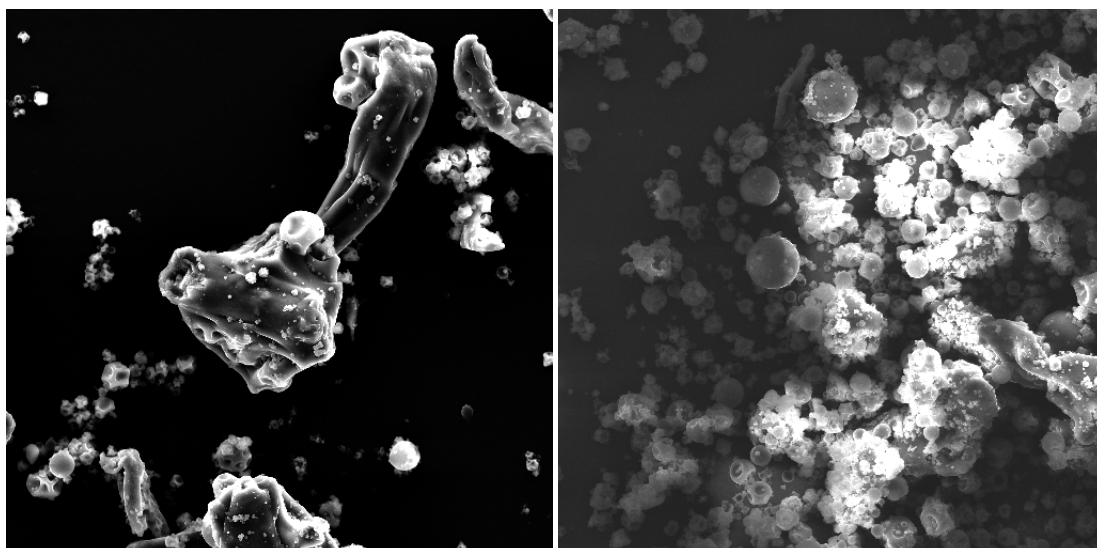
Tablica 3. Parametri LN funkcije raspodjele (13 % PVP)

d , mm	x_{50} , μm	σ	d_{32} , μm
0,7	1,62	1,67	1,41
1,4	2,06	1,71	1,78
2,0	2,21	1,75	1,89



a)

b)

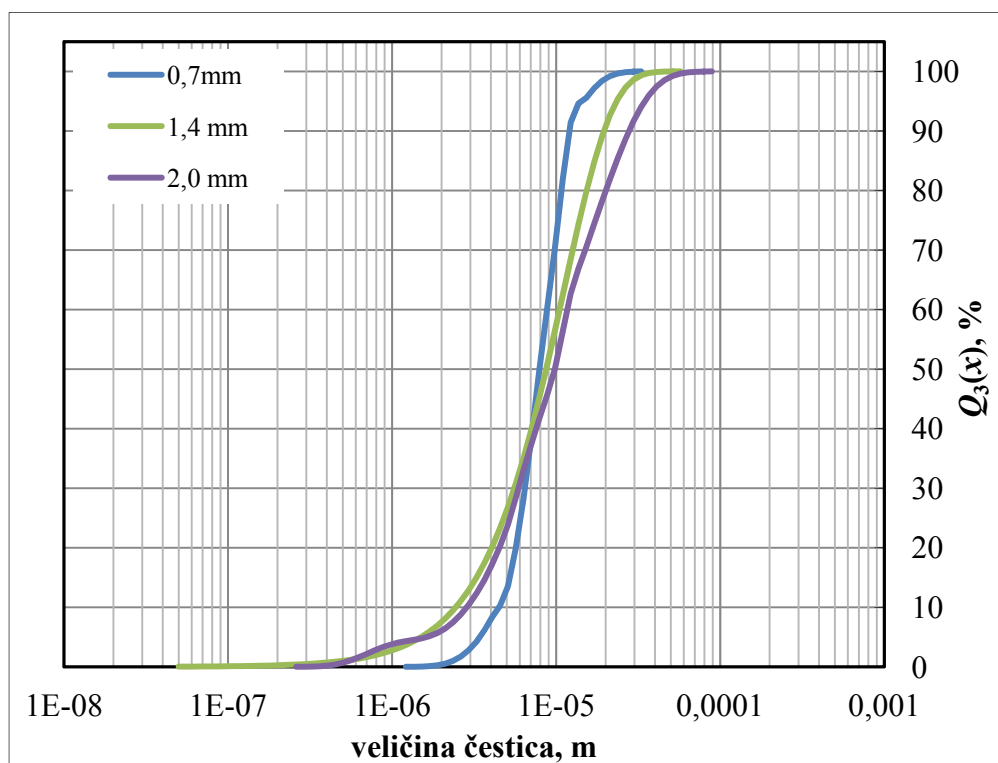


c)

d)

Slika 28. SEM fotografije mikrokrystalinične celuloze (uvećanje 500 x): a) iz vode; b) 10 % PVP-a; c) 13% PVP-a; d) 20% PVP-a

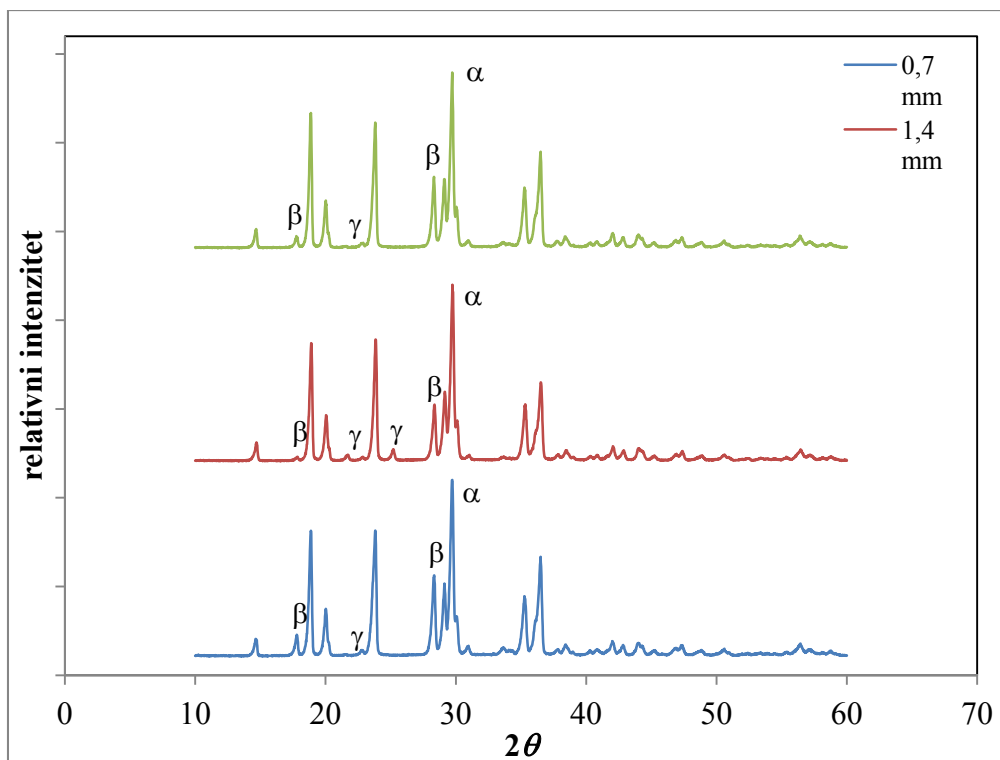
4.4. Sušenje suspenzije glicina



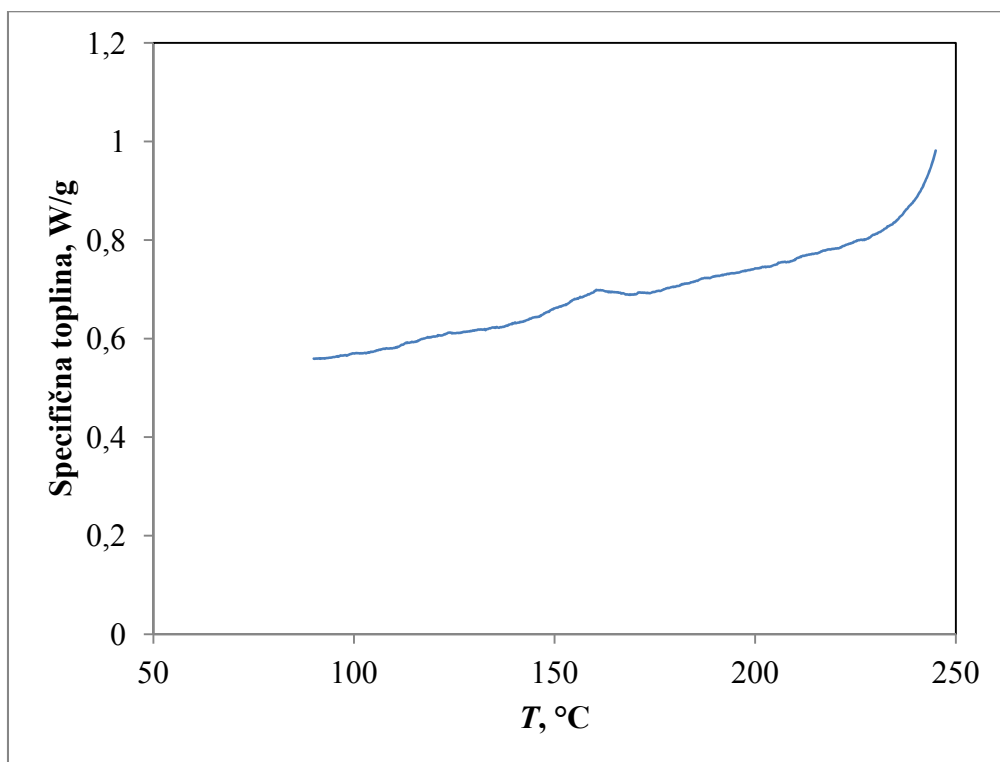
Slika 29. Utjecaj veličine otvora atomizera na raspodjelu veličina čestica glicina

Tablica 4. Parametri LN funkcije raspodjele

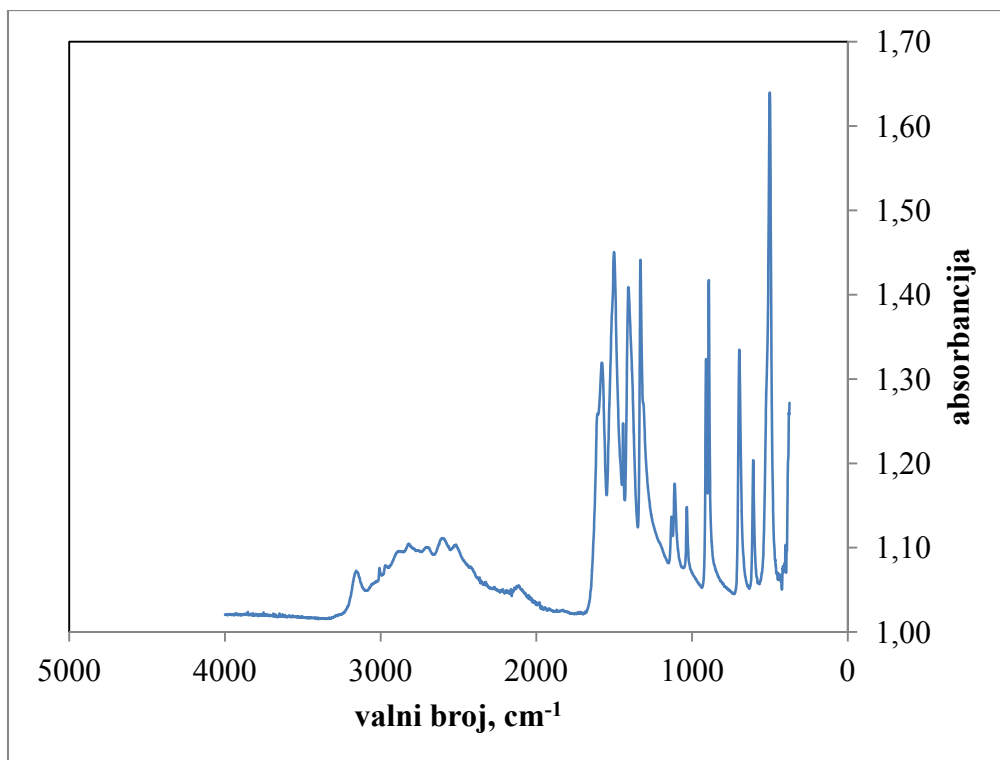
d , mm	x_{50} , μm	σ	d_{32} , μm
0,7	7,21	1,57	6,52
1,4	5,91	3,05	3,15
2,0	7,65	2,54	4,95



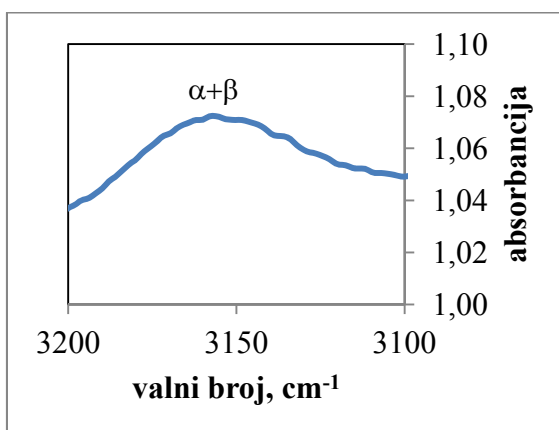
Slika 30. XRD glicina dobivenog sušenjem suspenzije pri različitim veličinama otvora atomizera



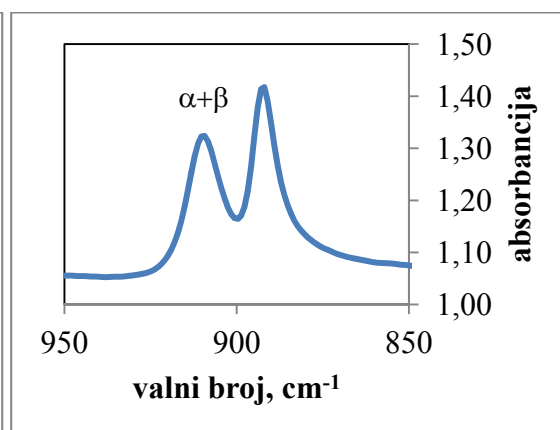
Slika 31. DCS krivulja glicina



a)

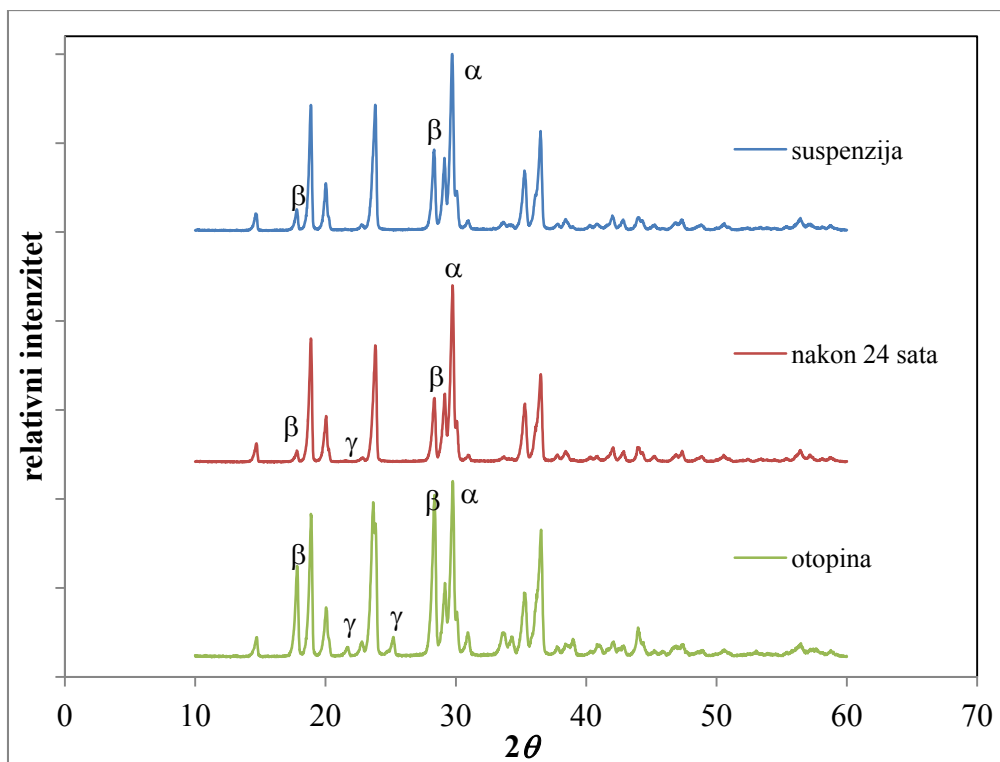


b)

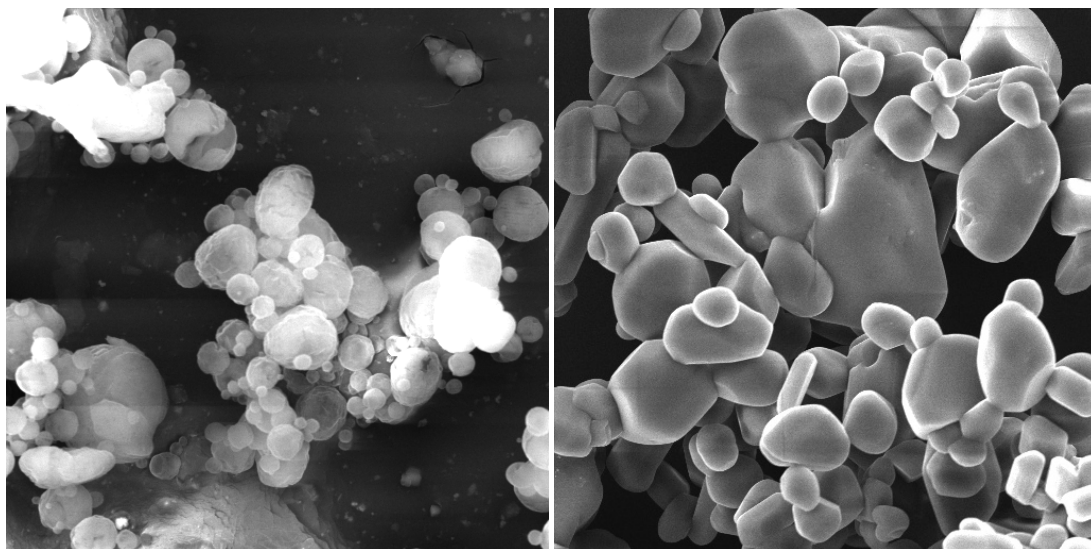


c)

Slika 32. FTIR spektar glicina



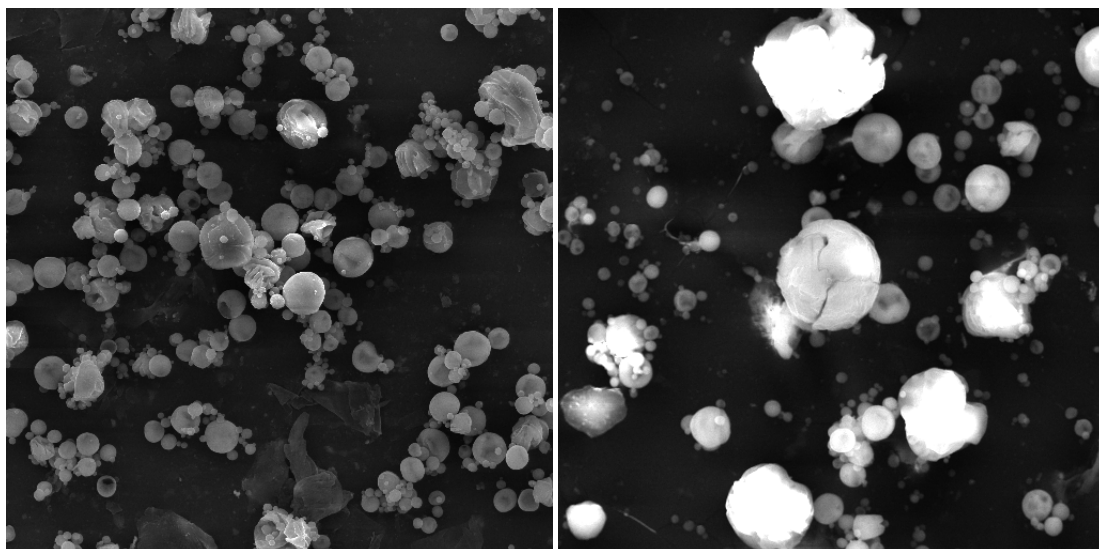
Slika 33. Transformacija glicina: XRD



a)

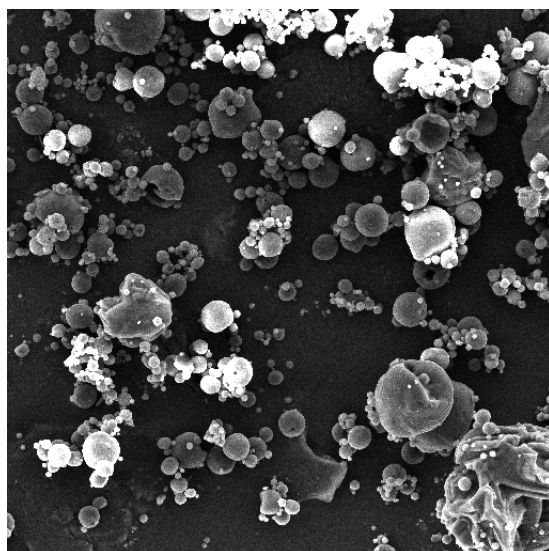
b)

Slika 34. SEM fotografije glicina dobivenog sušenjem zasićene otopine (uvećanje 3000 x): a) neposredno nakon sušenja; b) 24 sata nakon sušenja



a)

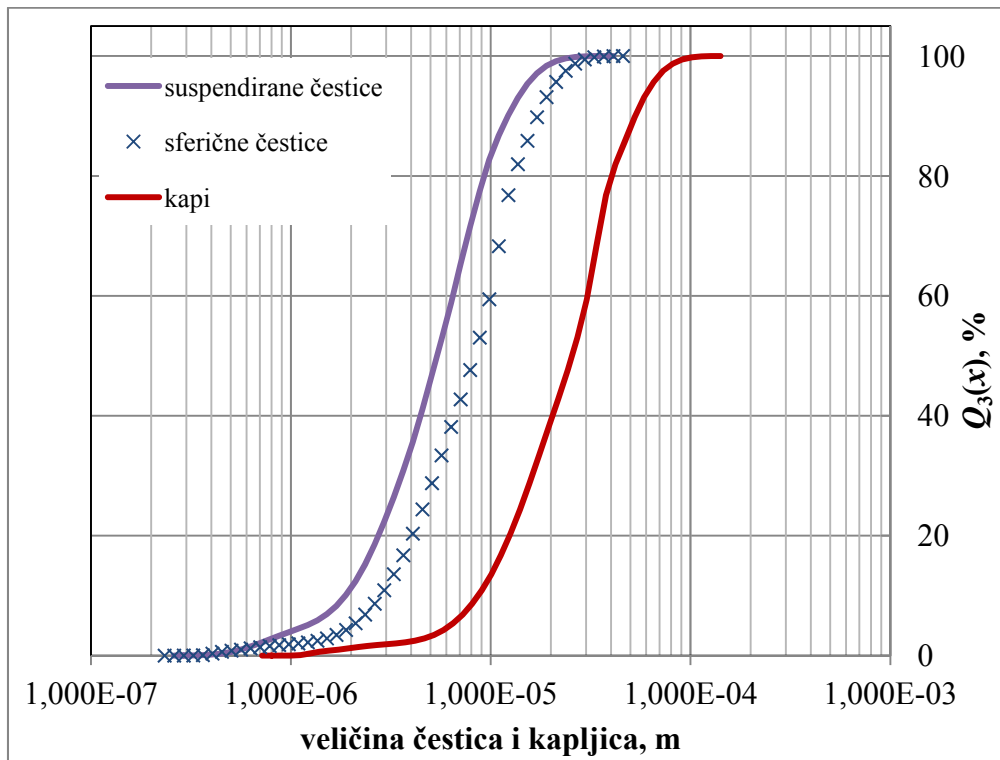
b)



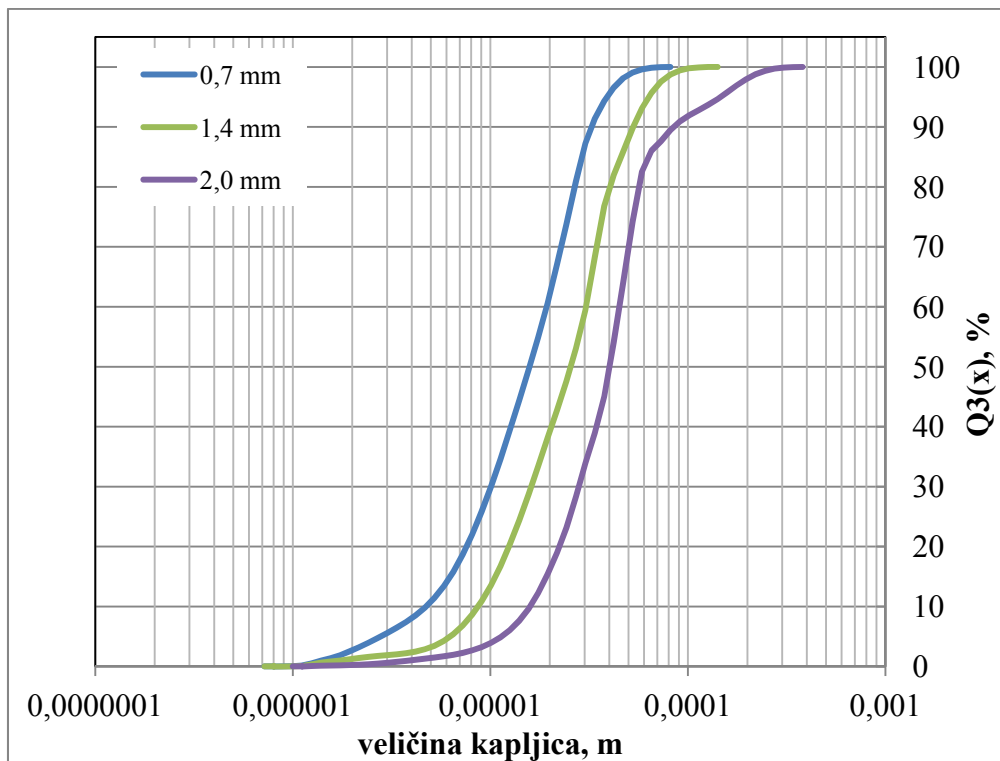
c)

Slika 35. SEM fotografije glicina (uvećanje 1000 x): a) $d = 0,7$ mm; b) $d = 1,4$ mm; c) $d = 2,0$ mm

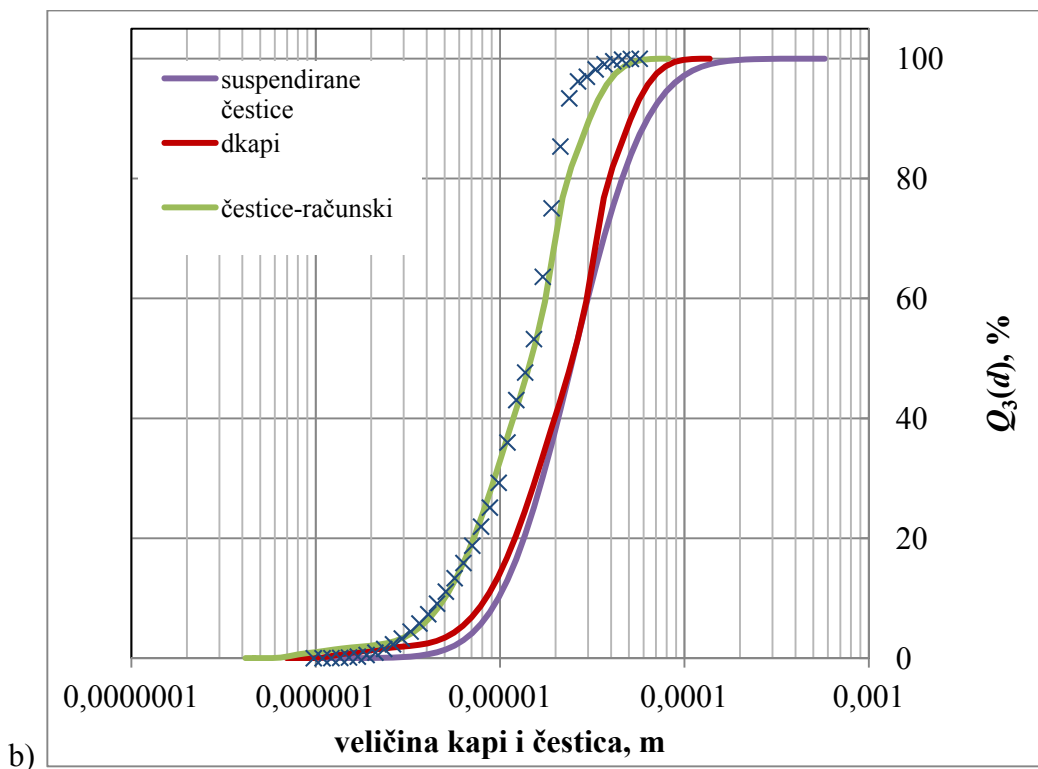
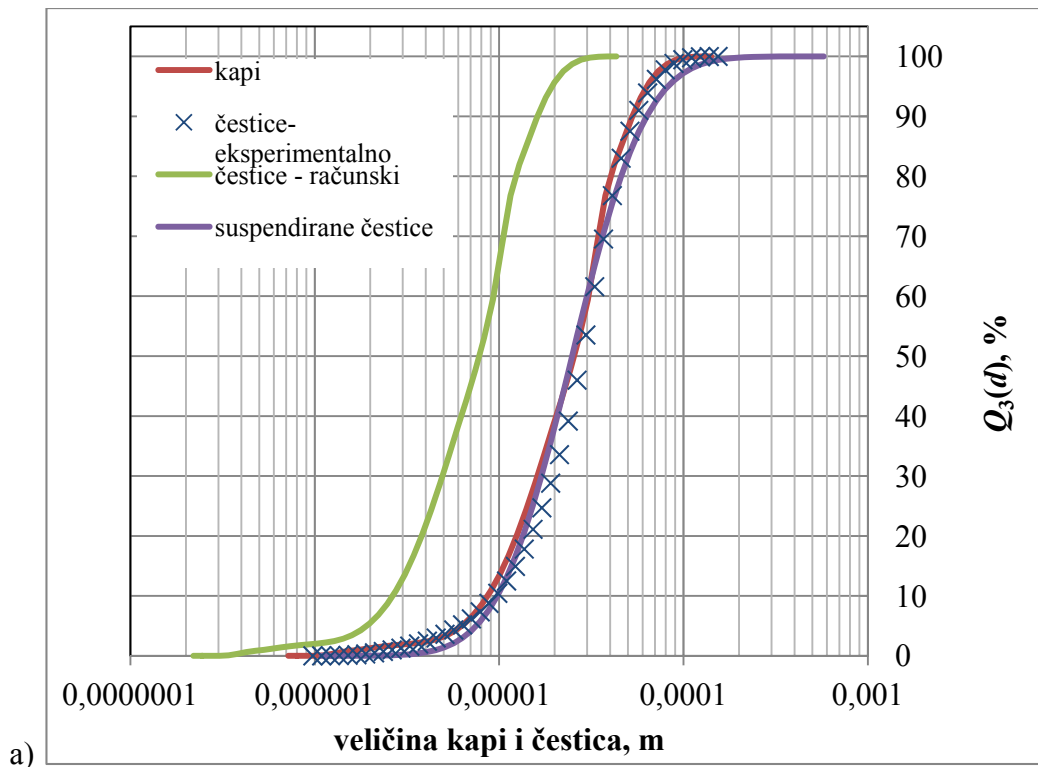
4.5. Procjena raspodjele veličina kapljica nastalih atomizacijom



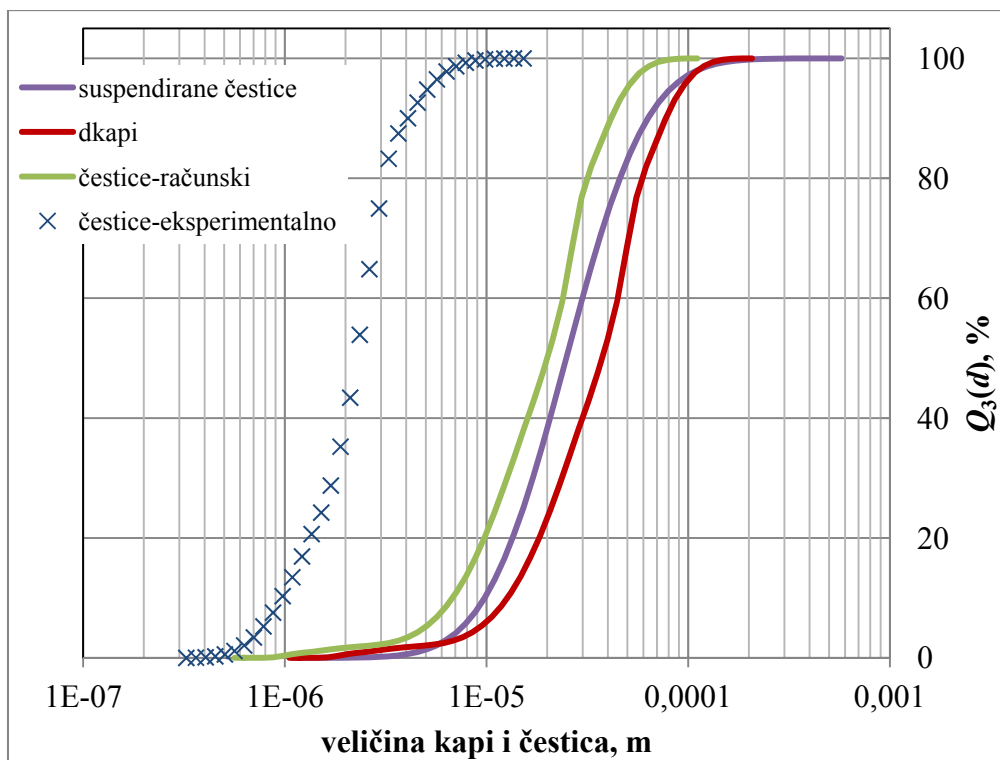
Slika 36. Raspodjela veličina kapljica, suspendiranih čestica i čestica dobivenih sušenjem suspenzije β -bizmut-molibdata pri veličini otvora atomizera $d=1,4$ mm



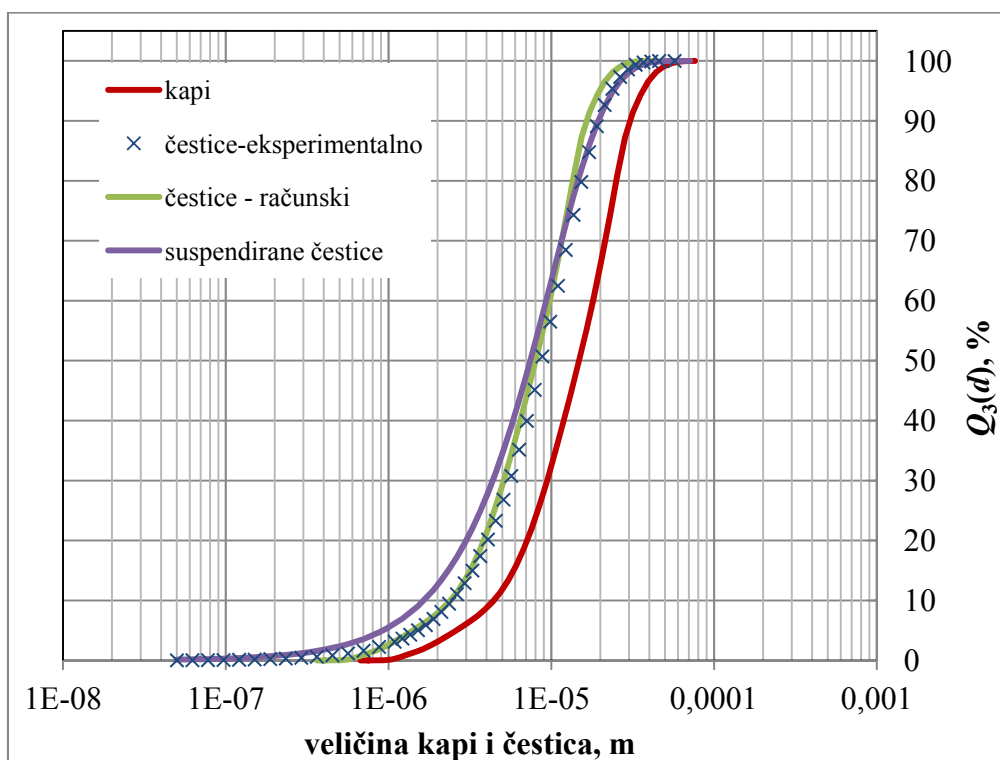
Slika 37. Utjecaj veličine otvora atomizera na raspodjelu veličina kapljica



**Slika 38. Raspodjela veličina kapljica, suspendiranih čestica i čestica dobivenih sušenjem suspenzije mikrokristalinične celuloze (Avicel pH 102) pri veličini otvora atomizera $d=1,4$ mm:
a) iz vode; b) 20 %-tna otopina PVP-a**

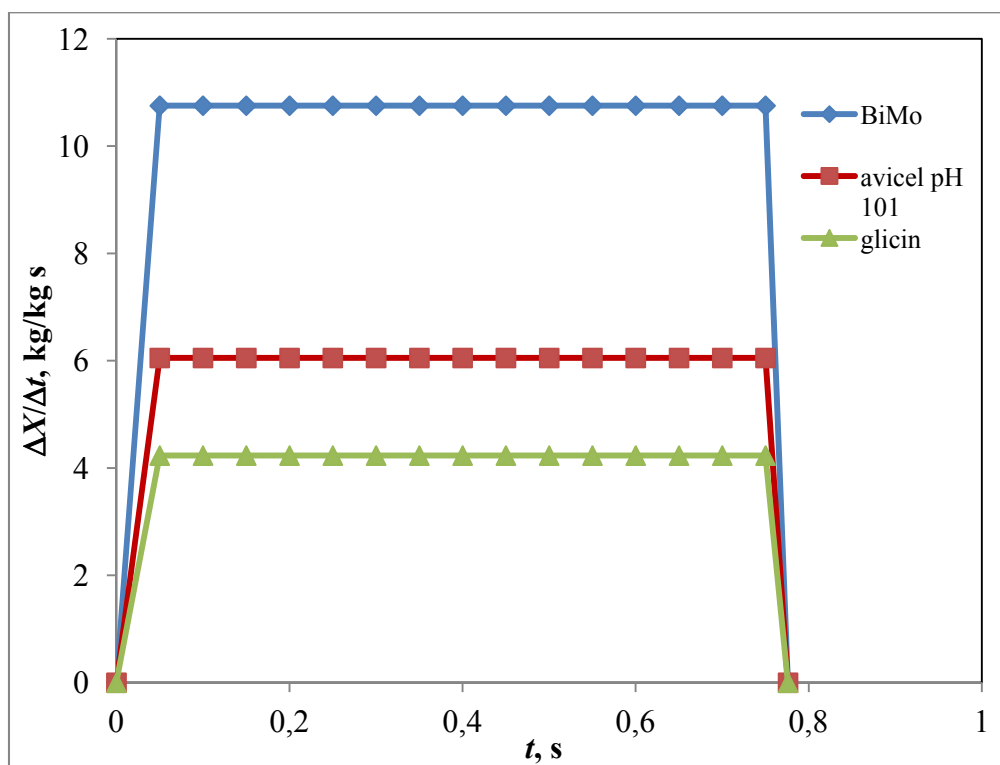


Slika 39. Raspodjela veličina kapljica, suspendiranih čestica i čestica dobivenih sušenjem suspenzije mikrokristalinične celuloze (Avicel pH 101) iz 13 %-tne otopine PVP-a pri veličini otvora atomizera $d=1,4$ mm



Slika 40. Raspodjela veličina kapljica, suspendiranih čestica i čestica dobivenih sušenjem suspenzije glicina pri veličini otvora atomizera $d=0,7$ mm

4.6. Kinetika sušenja suspenzija u sušioniku s raspršivanjem



Slika 41. Kinetičke krivulje sušenja za sve istraživane sustave pri veličini otvora atomizera $d=1,4$ mm

5. RASPRAVA

5.1. Fizikalna svojstva suspenzija

S obzirom da gustoća i viskoznost utječu na veličinu kapljica koje nastaju atomizacijom, izmjerene su vrijednosti gustoća i viskoznosti otopina koje su korištene. Suspenzija bizmut-molibdata dobivena opisanom metodom profiltrirana je, te su izmjerene viskoznost i gustoća otopine. Čvrste su čestice osušene i izvagane te je izračunat volumni udio čvrstih čestica u suspenziji. Kako se izrazi za proračun gustoće i viskoznosti suspenzije temelje na volumnom udjelu čvrstih čestica suspenzije glicina i mikrokristalinične celuloze pripravljene su s istim volumnim udjelom čvrstih čestica. Izmjerene i izračunate vrijednosti gustoće i viskoznosti prikazane su u tablici 1. Gustoća i viskoznost suspenzija korišteni su za korekciju veličine kapljica nastalih atomizacijom.

5.2. Sušenje bizmut-molibdata

Raspodjela veličina čestica bizmut-molibdata dobivenih sušenjem suspenzije u sušioniku s raspršivanjem prikazana je na slici 19. Može se uočiti da korištenjem otvora atomizera većeg promjera nastaju i veće čestice. To je bilo i očekivano jer veći otvor atomizera proizvodi veće kapljice, a veličina kapljica nastalih atomizacijom direktno utječe na veličinu čestica. Na slici je prikazana i raspodjela veličina suspendiranih čestica. Raspodjela veličina čestica dobivena pri najmanjem otvoru atomizera gotovo se poklapa sa raspodjelom veličina suspendiranih čestica. Tijekom sušenja dolazi do okrupnjavanja postojećih čestica, koje su tim veće što je veći otvor atomizera. Raspodjele veličina čestica opisane su LN funkcijom raspodjele zbog većeg stupnja korelacije u usporedbi sa RRSB funkcijom. Dobiveni su rezultati prikazani u tablici 2. Porastom veličine otvora atomizera rastu srednji i Sauterov promjer čestica, kao i interval veličina čestica (veći stupanj raspršenosti).

Rendgenski difraktogram (slika 20) β -bizmut-molibdata dobivenog sušenjem uz korištenje atomizera promjera otvora 1,4 mm, karakterističan je za amorfne tvari – široki pik koji se proteže kroz gotovo cijelo područje kutova difrakcije. Amorfnost dobivenih prašaka uočljiva je i na fotografijama snimljenim skenirajućim elektronskim mikroskopom (slika 21). Čestice su sferičnog oblika, što ukazuje na to da je svaka čestica nastala iz jedne kapljice. Kako je to pretpostavka koja mora biti zadovoljena za procjenu veličina kapljica

koje nastaju atomizacijom, na temelju raspodjele veličina čestica bizmut-molibdata procijeniti će se raspodjela veličina kapljica. Dobivene raspodjele veličina kapljica pri različitim veličinama otvora atomizera, testirat će se na ostalim sustavima.

5.3. Sušenje suspenzije mikrokristalinične celuloze

Za istraživanje utjecaja veličine otvora atomizera na svojstva praškaste mikrokristalinične celuloze (MCC) dobivene sušenjem njene suspenzije u sušioniku s raspršivanjem, bilo je potrebno pronaći odgovarajući sustav koji će rezultirati produktom dobrih svojstava uz što manje gubitke materijala. U tu svrhu, odabrane su dvije veličinske frakcije MCC-a: Avicel pH 101 i Avicel pH 102.

5.3.1. Avicel pH 102

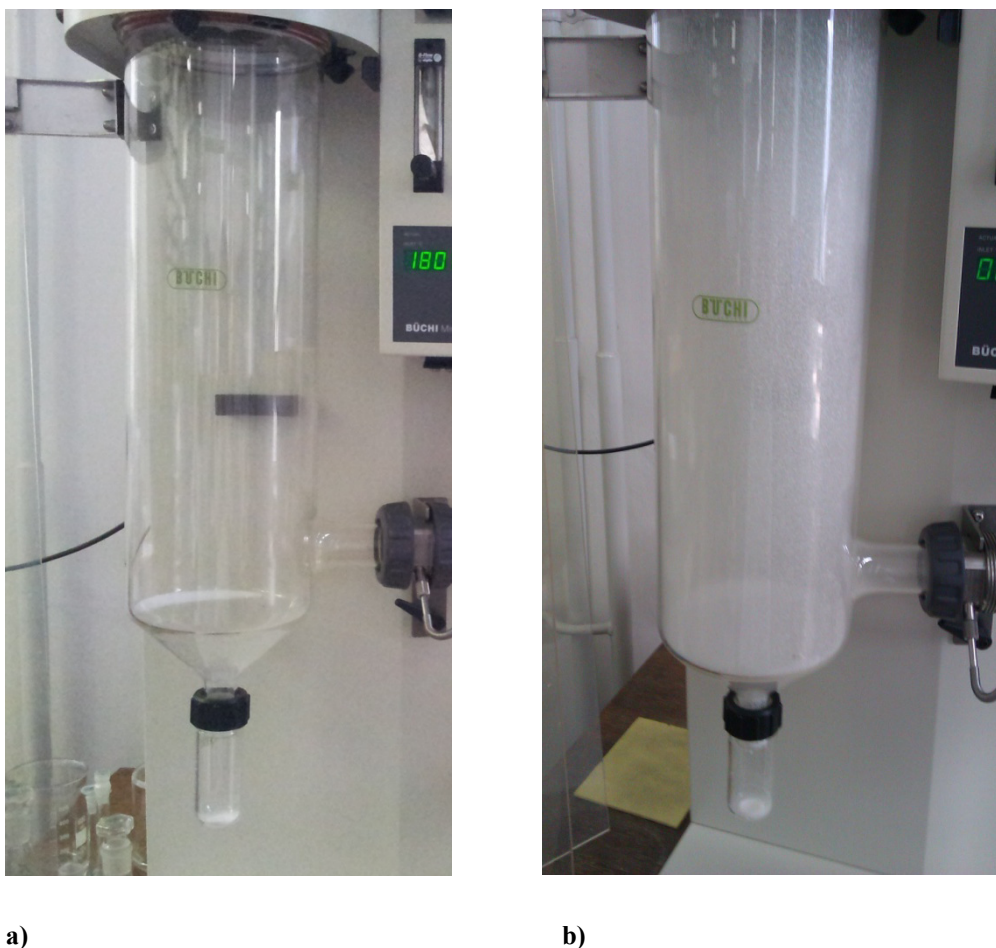
Na slici 22. prikazane su raspodjele veličina čestica dobivenih sušenjem suspenzije Avicela pH 102 iz vode i iz vodene otopine s 20 % PVP-a. Raspodjela veličina čestica dobivenih sušenjem vodene suspenzije pomaknuta je u desno, s obzirom da nije došlo do oblaganja čestica kao u slučaju kada je korišteno sredstvo za oblaganje, PVP. Raspodjela veličina suspendiranih čestica gotovo se poklapa sa raspodjelom veličina čestica dobivenih sušenjem vodene otopine. Raspodjela veličina suspendiranih čestica nešto je šira i to u području većih čestica, što ukazuje na lom dugačkih vlakana prilikom atomizacije.

Na temelju rendgenskog difraktograma (slika 23.) može se zaključiti da se dodatkom PVP-a smanjuje udio kristaliničnosti jer nestaju oštri pikovi karakteristični za kristaliničnu strukturu. Na slici 24. prikazana je SEM fotografija ta dva uzorka. Sušenje vodene suspenzije MCC-a rezultiralo je nastankom izduženih, vlaknastih čestica različitih duljina. Dodatkom PVP-a dobivaju se pojedinačne sferične čestice glatkih ploha. Na većim česticama mogu se uočiti deformacije koje su posljedica stvaranja kore na samom početku sušenja, te naglog isparavanja zaostale vlage.

5.3.2. Avicel pH 101

Za daljnja istraživanja odabran je Avicel pH 101 jer je bolji za vlažnu i suhu granulaciju. Kako bi se istražio utjecaj koncentracije PVP-a na svojstva dobivenih prašaka provedeni su eksperimenti sa suspenzijama pripremljenim sa 10, 13 i 20 %-tnim otopinama

PVP-a. Utjecaj dodatka PVP-a na raspodjelu veličina čestica Avicela pH 101 prikazan je na slici 25. Kao i u prethodnom slučaju, dodatkom vezivnog sredstva dolazi do oblaganja vlaknastih čestica, njihovog savijanja, te formiranja sitnijih čestica. Rendgenski difraktogrami dobivenih prašaka prikazani su na slici 26. S porastom koncentracije PVP-a opada stupanj kristaliničnosti materijala, što se vidi po sve manjoj izraženosti pikova u području kutova difrakcije od 13 do 35°.



Slika 42. Sušionik tijekom sušenja a) MCC-a iz vode, b) MCC-a iz 20%-tnog PVP-a

Za istraživanje utjecaja veličine otvora atomizera na granulometrijske karakteristike Avicela pH 101, odabrana je suspenzija sa 13 %-tnom otopinom PVP-a. Naime, s povećanjem koncentracije otopine PVP-a javio se problem lijepljenja produkta uz stjenke komore za sušenje što je uvjetovalo sve veće gubitke konačnog produkta (slika 42). Veći udio PVP-a utječe i na povećanje konačnog sadržaja vlage dobivenih prašaka (tablica 5), zbog kompaktnijeg oblaganja čestica. S porastom debljine kore rastu otpori prijenosu topline i tvari, što za posljedicu ima opadanje brzine sušenja. Kako je vrijeme sušenja, odnosno

vrijeme zadržavanja čestica u sušioniku isto za sve eksperimente, s porastom koncentracije PVP-a zaostaje sve više vode u uzorcima.

Tablica 5. Utjecaj koncentracije PVP-a na konačni sadržaj vlage materijala

$x, \%$	0	10	13	20
$X, \text{kg/kg}$	0,0328	0,0408	0,0393	0,0466

Utjecaj veličine otvora atomizera na raspodjelu veličina čestica prikazan je na slici 27. te u tablici 3. Šira raspodjela i veće čestice dobivaju se pri većem otvoru atomizera, što je bilo i očekivano. Na slici 28. prikazane su SEM fotografije uzoraka Avicela pH 101 dobivenog sušenjem suspenzije pripremljenih iz vodenih otopina PVP-a različitih koncentracija. Karakteristična vlaknasta struktura MCC-a uočljiva je pri nižim koncentracijama PVP-a. Tek pri 20%-tnoj otopini u potpunosti se gubi vlaknasta struktura te se sušenjem u sušioniku s raspršivanjem dobivaju sferične čestice.

5.4. Sušenje glicina

Karakterizacija glicina (XRD, FTIR, DSC i SEM) kao i određivanje raspodjele veličina čestica i pora napravljena je odmah nakon sušenja, kako bi se uočilo eventualno prisustvo nestabilnog *b*-glicina.

Utjecaj veličine otvora atomizera na raspodjelu veličina čestica glicina prikazan je na slici 29. Funkcije raspodjele veličina čestica presijecaju jedna drugu u području veličina čestica od kojih je 40 % manjih. Dobivena nepravilnost vidi se i na parametrima LN funkcije raspodjele (tablica 4). Razlog tome može biti sklonost glicina stvaranju aglomerata, kao i dobivanje smjese polimorfa različitih struktura. Glicin dobiven sušenjem suspenzije glicina iz zasićene vodene otopine glicina, smjesa je sva tri polimorfa, što se vidi sa rendgenskog difraktograma na slici 30. Od tri polimorfa glicina γ -glicina ima najmanje u smjesi. Dobiveni rezultati vezani za udio γ -glicina slažu se s literaturnim vezanim za sušenje otopine glicina u sušioniku s raspršivanjem¹⁹. DSC krivulja smjese polimorfa glicina (slika 31) ukazuje na prisutnost γ -glicina. U temperaturnom intervalu od 145 do 170 °C, uočava se endotermni pik

koji odgovara transformaciji γ - u α -glicin¹⁶. FTIR spektar glicina s izdvojenim područjima valnih brojeva u kojima se α -, β - i γ -glicin razlikuju, prikazan je na slici 32. Naime, apsorpcijski pikovi α -, β - i γ -glicina razlikuju se u području valnih duljina 910 do 930 cm^{-1} i 3000 do 3200 cm^{-1} . Apsorpcijskih pikova koji odgovaraju γ -glicinu (930 cm^{-1} i 3100 cm^{-1}) nema, što vjerojatno znači da ovaj polimorf nastaje u vrlo maloj količini, pa ovisi o uzorkovanju.

Kako bi se ustvrdilo da li i kada dolazi do transformacije β -glicina uspoređeni su rendgenski difraktogrami glicina dobivenog sušenjem otopine (čestice koje su korištene za pripremu suspenzije) neposredno nakon sušenja, nakon 24 sata stajanja u zatvorenoj posudi na sobnoj temperaturi i glicina dobivenog sušenjem suspenzije (slika 33). Nakon sušenja suspenzije glicina, može se uočiti da je udio β -glicina u smjesi smanjen. Do transformacije nestabilnog β -polimorfa glicina vjerojatno dolazi već tijekom miješanja suspenzije prije ulaza u sušionik. U literaturi se mogu pronaći podaci o transformaciji β -glicina u uvjetima povišene vlažnosti. Osim toga moguća je i transformacija tijekom samog sušenja, jer prisutnost α -glicina u smjesi može potaknuti prijelaz β - u α -glicin. Zbog svega navedenog, izuzetno je važno znati sastav čestica glicina od kojih se suspenzija pripravlja, jer to u velikoj mjeri utječe na sastav konačnog produkta, jer različiti polimorfi posjeduju različita svojstva.

Na slikama 34. i 35. prikazane su fotografije uzoraka glicina snimljenih pomoću SEM-a. Glicin dobiven sušenjem otopine, na početku je sferičnog oblika, koji se mijenja s vremenom kako β -glicin prijelazi u α -glicin. Iako bi sferična čestica mogla ukazivati na amorfnu strukturu, oštri pikovi na rendgenskom difraktogramu (slika 33) ukazuju na kristaliničnu strukturu. Dakle, promjena vanjskog oblika kristala glicina posljedica je transformacije nestabilne u stabilniju kristaliničnu fazu. Utjecaj veličine otvora atomizera na strukturu čestica glicina prikazana je na slici 35. Najpravilnije čestice s najmanjim udjelom aglomerata dobivene su korištenjem atomizera s promjera otvora 1,4 mm. U tom je slučaju dobiven glicin s najmanjim udjelom nestabilnog β -glicina (slika 30). Moguće je da je aglomeracija potaknuta upravo transformacijom β - u α -glicin. Inače, su sitnije čestice sklonije stvaranju aglomerata zbog elektrostatskih privlačnih sila¹¹. Aglomeracija je vjerojatno, također odgovorna za presijecanje raspodjela veličina čestica glicina dobivenih u sušioniku s raspršivanjem.

5.5. Procjena raspodjele veličina kapljica nastalih atomizacijom

S obzirom da se sušenjem suspenzije bizmut-molibdata u svim uvjetima provedbe procesa dobivaju sferične čestice, iz raspodjele veličina čestica β -bizmut-molibdata procijenjene su raspodjele veličina kapljica metodom opisanom u eksperimentalnom dijelu ovoga rada. Na slici 36. prikazane su raspodjele veličina suspendiranih čestica, čestica dobivenih sušenjem raspršivanjem suspenzije, te procijenjenih kapljica. Veličina kapljica raste s porastom veličine otvora atomizera (slika 37), što je posljedica porasta veličina čestica. Kako se raspodjele veličina kapljica nalaze u području veličina kapljica koje se dobivaju atomizerom s dva fluida koji je korišten u ovom radu²⁰, istražena je dalje njihova primjenljivost na procjenu raspodjela veličina čestica ostalih sustava. Procijenjene i eksperimentalno dobivene raspodjele veličina čestica MCC celuloze (Avicel pH 102) prikazane su na slici 38. U slučaju kada se ne dobivaju sferične čestice, kao što je to primjer sušenja suspenzije iz vodene otopine, metoda nije primjenljiva. Odstupanje procijenjenih i eksperimentalnih raspodjela veličina čestica dobivenih sušenjem suspenzije Avicela pH 101 iz 13 %-tne otopine PVP-a (slika 39), također se može objasniti nepotpunim oblaganjem vlaknastih čestica MCC celuloze zbog preniske koncentracije PVP-a, što je uočljivo i na SEM fotografijama prikazanim na slici 28. S obzirom da se sušenjem suspenzije glicina dobivaju sferične čestice, procijenjene i eksperimentalne raspodjele veličina čestica poklapaju se u gotovo cijelom području veličina čestica (slika 40). Veličine kapljica glicina korigirane su s obzirom na viskoznost suspenzije, dok su veličine kapljica MCC celuloze korigirane s obzirom na gustoću suspenzije.

5.6. Kinetika sušenja suspenzija u sušioniku s raspršivanjem

Brzina sušenja procijenjena je uz pretpostavku da su tijekom cijelog procesa sušenja zadovoljeni uvjeti za postojanje perioda konstantne brzine sušenja. Navedena pretpostavka ima smisla, jer je vrijeme zadržavanja kapljica u komori za sušenje vrlo kratko (0,776 s). vrijeme zadržavanja izračunato je iz protoka zraka za sušenje i dimenzija komore za sušenje (površina poprečnog presjeka i visina komore). Tome u prilog ide i veliki udio kapljevite faze u svakoj kapljici (veći od 75 %). Brzina sušenja izračunata je za najveću kapljicu, s obzirom da najveća kapljica sadrži i najveću količinu vode koju treba ukloniti sušenjem.

Na slici 41. prikazane su krivulje brzine sušenja svih istraživanih sustava pri veličini otvora atomizera od 1,4 mm. Najveća brzina sušenja postignuta je prilikom sušenja suspenzije b-bizmut-molibdata, jer se tijekom sušenja odvija samo isparavanje vode. Tijekom sušenja suspenzije MCC celuloze osim isparavanja vode odvija se i formiranje čvrstih čestica, odnosno oblaganja čestica PVP-om. Suspenzija glicina pripravljena zasićenom otopinom glicina sadrži najmanji maseni udio vode. Osim toga, tijekom sušenja dolazi i do kristalizacije glicina prisutnog u zasićenoj otopini. Zbog navedenih razloga je i brzina sušenja najmanja.

6. ZAKLJUČCI

Struktura prašaka nastalih sušenjem suspenzije u sušioniku s rapršivanjem ovisi o svojstvima istraživnog sustava. Dobiveni su prašci različitog stupnja kristaliničnosti: amorfni β -bizmut-molibdat, mikrokristalinična celuloza miješane strukture, te potpuno kristalinični glicin.

Sušenjem suspenzija β -bizmut-molibdata i glicina dobivaju se sferične čestice. S druge strane, oblik čestica mikrokristalinične celuloze ovisi o koncentraciji vezivnog sredstva (PVP-a). Pri najvećoj istraživnoj koncentraciji PVP-a dobivene su sferične čestice, ali je iskorištenje procesa smanjeno u velikoj mjeri zbog lijepljenja čestica na stjenku komore za sušenje.

Veličina i raspodjela veličina koje nastaju sušenjem u sušioniku s raspršivanjem ovisi o veličini i raspodjeli veličina kapljica nastalih atomizacijom. Korištenjem atomizera većeg promjera otvora dobivaju se veće kapljice, a posljedično i veće čestice.

Razvijena je metoda procjene raspodjele veličina kapljica koje nastaju atomizacijom u sušioniku s rapršivanjem na temelju raspodjele veličina čestica β -bizmut molibdata. Metoda se može primijeniti za sustave u kojima nastaju sferične čestice, odnosno kada iz jedne kapljice nastaje samo jedna čvrsta čestica.

Na temelju procijenjenih brzina sušenja može se zaključiti da na brzinu sušenja utječu procesi koji se tijekom sušenja odvijaju. Što je složeniji proces, to će brzina sušenja biti manja.

6. LITERATURA

1. Bennett, R.C.; Crystallizer Selection and Design. Handbook of Industrial Crystallization; Myerson, A.S., Ed.; Butterworth-Heinemann: Woburn, 2002; 115-140.
2. Filkova, I.; Mujumdar, A.S.; Industrial Spray Drying Systems. In Handbook of Industrial Drying; Mujumdar, A.S., Ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1995; 263-307.
3. Masters, K., *Spray Drying Handbook*, Fifth edition, Longman Scientific & Technical, Essex, 1991., Str. 12-352
4. Mauerer A. Secondary Structural Changes of Spray Dried Proteins with Fourier Transform Infrared Spectroscopy, phd thesis; Nurnberg, 2006.
5. De'chelette, A.; Babinsky, E.; Sojka, P.E.; Drop Size Distributions. In Handbook of Atomization and Sprays Theory and Applications; Ashgriz, N., Ed.; Springer: New York, 2011; 479-495.
6. Thybo, P.; Hovgaard, L.; Andersen, S.K.; Lindeløv, J.S. Droplet size measurements for spray dryer scale-up. *Pharmaceutical Development and Technology* 2008, 13 (2), 93-104.
7. Linares, E.; Larre, C.; Popineau, Y. Freeze- or spray-dried gluten hydrolysates. 2. Effect of emulsification process on droplet size and emulsion stability. *Journal of Food Engineering* 2001, 48 (2), 137-146.
8. Soottitawata, A.; Bigeardb, F.; Yoshiia, H.; Furutaa, T.; Ohkawarac, M.; Linko, P. Influence of emulsion and powder size on the stability of encapsulated d-limonene by spray drying. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 2005, 6 (1), 107–114.
9. R. P. Patel, M. P. Patel, A. M. Suthar, *Spray drying technology: an overview*, Indian Journal of Science and Technology, Chennai, 2009., Str. 44-47
10. Stefan C.T. van der Sanden, *A fundamental study of spray drying fluid catalytic cracking catalyst*, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2003., Str. 7-50
11. Myerson, A. S.: *Handbook of Industrial Crystallization*, 2. izdanje, Butterworth-Heinemann, Woburn, 2002., Str. 58-93
12. Hraste, M.: *Mehaničko procesno inženjerstvo*, HINUS Zagreb 2003., Str. 15-26
13. Hraste, M.: *Funkcije raspodjele veličina čestica*, Kem. Ind, Zagreb, 1992., Str. 49 - 53

14. A. Sander, *Jedinične operacije u ekoinženjerstvu – Toplinski separacijski procesi* (Interna skripta), Zagreb, 2011., Str.122-126
15. Xu P., Wu Z., Mujumdar A.S., *Mathematical Modeling of Industrial Transport Processes*, Edition 2; National University of Singapore, Singapore, 2012., Str. 52-61
16. Boldryeva, E.V.; Drebuschak, V.A.; Drebuschak, T.N.; Paukov, I.E.; Kovalevskaya, Y.A.; Shutova, E.S. Polymorphism of glycine: Thermodynamics aspects. Part 1. Relative stability of the polymorphs. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2003, 73 (2), 409-418.
17. B. Andričić, *Prirodni polimerni materijali* (Priručnik), Split 2009., Str. 12-17
18. Thang, L.M. Synthesis and application of bismuth molybdates; phd thesis; Gent, 2005
19. Sander, A.; Penović, T.; Šipušić, J. Crystallization of β -glycine by spray drying. *Crystal Research and Technology* 2011, 46 (2), 145-152.
20. <http://www.buchi.com/Literature.26823.0.html>: The Laboratory Assistant, Buchi Labortechnik, AG, Switzerland.

SAŽETAK

Simona Bedić, Petra Faletar i Ana Folo

Procjena raspodjele veličina kapljica nastalih atomizacijom u sušioniku s raspršivanjem

Istraživana je mogućnost predviđanja raspodjele veličina čestica na temelju raspodjele veličina kapljica referentnog materijala. Suspenzije bizmut-molibdata, glicina u njegovoj zasićenoj vodenoj otopini te mikrokristalinične celuloze u vodenim otopinama različitih koncentracija polivinilpirolidona sušene su u laboratorijskom sušioniku s raspršivanjem. Pri tome su korišteni atomizeri (mlaznica s dva fluida) različitih veličina otvora. Kao referentni sustav odabrana je suspenzija bizmut-molibdata u reakcijskoj smjesi. Na temelju eksperimentalno određene raspodjele veličina sferičnih čestica bizmut-molibdata procijenjena je raspodjela veličina kapljica. Na temelju dobivenih raspodjela veličina kapljica procijenjene su raspodjele veličina čestica ostalih sustava, te su računski podaci uspoređeni s eksperimentalnim. Predložena metodologija može se koristiti kada se iz jedne kapljice formira jedna sferična čestica sušenjem s raspršivanjem, neovisno o tome da li je nastala amorfna ili kristalinična struktura. Korištenjem atomizera s većim promjerom otvora dobivaju se veće kapljice šire raspodjele veličina koje rezultiraju većim česticama. Uz pretpostavku konstantne brzine sušenja tijekom cijelog procesa procijenjene su brzine sušenja. Kinetičke krivulje sušenja, odnosno maksimalna brzina sušenja ovisi o procesima koji se odvijaju istovremeno s isparavanjem otapala. Što je složeniji proces, to će brzina sušenja biti manja.

Ključne riječi: bizmut molibdat, glicin, granulometrijska svojstva, mikrokristalinična celuloza, sušenje sa raspršivanjem,

SUMMARY

Simona Bedić, Petra Faletar i Ana Folo

Evaluation of the droplet size distribution formed during atomisation in spray dryer

The possibility of prediction of the particle size distribution from the droplet size distribution of the referent material has been investigated. For that purpose suspensions of different types of materials were dried in a laboratory scale spray drier. Selected suspensions are: bismuth-molybdate, glycine in its saturated aqueous solution and microcrystalline cellulose in the aqueous solution of different concentration of polyvinylpyrrolidone. For atomization two fluid nozzles with different diameter were used. As a standard material, suspension of bismuth-molybdate was selected. Droplet size distribution was evaluated from the experimentally obtained particle size distribution of bismuth molybdate. Obtained droplet size distributions were used for the prediction of particle size distribution of other tested materials. Calculated and experimental particle size distributions were compared. The proposed methodology can be used when individual spherical particles were formed from one droplet, regardless the type of particle structure (amorphous or crystalline). When atomizer with bigger diameter was used, larger droplets and consequently larger particles with wider size distribution were formed. With the assumption that only constant rate period exist, drying curves were evaluated. The drying rate of droplets depends on the processes that occur simultaneously with evaporation during drying. The more complex the process is the drying rate will be lower.

Key words: bismuth molybdate, glycine, granulometric properties, microcrystalline cellulose, spray drying

ŽIVOTOPISI AUTORA

Simona Bedić

Simona Bedić rođena je 15. rujna 1990. godine u Čakovcu. Pohađala je osnovnu školu „Petar Zrinski“ u Šenkovcu, a zatim maturirala s odličnim uspjehom u srednjoj školi „Gimnazija Josipa Slavenskog Čakovec“. 2009. godine upisala je preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Stručnu studentsku praksu izvršila je u tvrtci Međimurske vode d.o.o., u laboratoriju za ispitivanje i analizu otpadne vode i vode za piće. 2012. godine upisala je diplomski studij Kemijsko inženjerstvo na fakultetu Kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer: Kemijske tehnologije i proizvodi.

Petra Faletar

Petra Faletar rođena je 17.9.1990. U Bjelovaru. Osnovnu skolu završila je u Rovišću. Nakon završene srednje škole „Gimnazija Bjelovar“ u Bjelovaru upisuje 2009. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Prvostupnik Ekoinženjerstva postaje u srpnju 2012. te nastavlja studirati upisujući studij Kemijsko inženjerstvo smjer Kemijske tehnologije i proizvodi.

Ana Folo

Ana Folo rođena je 19. prosinca 1989. godine u Puli. Pohađala je osnovnu školu „Vladimir Gortan“ u Žminju. Nakon završene osnovne škole, upisala je Opću gimnaziju Jurja Dobrile u Pazinu, koju završava 2009. godine. Iste godine upisuje preddiplomski studij Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu kojega završava u rujnu 2012. Iste godine upisuje diplomski studij Kemijsko inženjerstvo smjer Kemijske tehnologije i proizvodi. 2012. godine sudjelovala na 8. okupljanju studenata i profesora pod nazivom „Applied Biocatalysis“ u Zagrebu.