

Modeliranje procesa granuliranja

Gojun, Martin

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:334892>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Martin Gojun

MODELIRANJE PROCESA GRANULIRANJA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada:

Doc. dr. sc. Krunoslav Žižek

Članovi ispitnog povjerenstva:

Doc. dr. sc. Krunoslav Žižek

Izv. prof. dr. sc. Gordana Matijašić

Izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

Zagreb, rujan 2015.

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

SAŽETAK

Ovaj rad je svojevrsni studij i sažet pregled postojećih pristupa modeliranja procesa granuliranja. Sagledani su modeli uvećanja procesa granuliranja odnosno procedure koje se provode s ciljem pravilnog odabira onih makroskopskih svojstava koja će u granulatoru većih dimenzija (pilot i/ili komercijalnom) rezultirati željenim svojstvima kolektiva granula, istovjetnim onima već dobivenim u malim (laboratorijskim) granulatorima.

Dodatno, razmatrani su pristupi kojima se danas modeliraju procesi fizičke pretvorbe tvari granuliranjem. Pri razmatranju modela za simuliranje odziva partikulskog procesa granuliranja posebna pažnja usmjerena je k primjeni mehanističkog pristupa konceptom populacijske bilance.

Proces fizičke pretvorbe nanostrukturirane tvari TiO_2 u kolektiv pogodnijeg stanja disperznosti modeliran je mehanističkim pristupom, primjenom populacijske bilance. Pristup modeliranja populacijskom bilancom u ovome radu podrazumijeva ispitivanje mogućnosti primjene 1-D populacijske bilance u diskretiziranom obliku te Size-Independent Kernel (SIK) modela koalescencije u predviđanju stvarnih promjena u svojstvu partikulskog sustava (raspodjeli veličina čestica) tijekom procesa granuliranja. Modeliranje procesa granuliranja ostvareno je primjenom sekvencijalne procedure. Dobiveni rezultati uspoređeni su s onima dobivenim prethodnim istraživanjem, ostvarenim primjenom nesekvencijalne procedure modeliranja.

Primijenjeni pristup može ukazati na zastupljenost pojedinih mehanizama u procesu granuliranja. Metodom optimizacije, očitovanom u minimiziranju ukupne sume kvadrata odstupanja, procijenjen je karakterističan procesni parametar, konstanta brzine koalescencije. Time je, za sekvencijalan pristup, kvantificirana kinetika fizičke pretvorbe nanostrukturirane tvari TiO_2 u stohastičkom okruženju fluidiziranog sloja.

Ključne riječi:

granuliranje, uvećanje procesa, TiO_2 , raspodjela veličina čestica, modeliranje procesa, sekvencijalna procedura modeliranja, populacijska bilanca

MODELLING OF GRANULATION PROCESSES

This thesis is a kind of study and concise overview of present approaches for modelling granulation processes. Scrutinized are models for scaling the granulation process, in fact the procedures that are lead for the purpose of right selection of the macroscopic properties for the operation of a larger scale granulator (pilot and/or commercial) that will result in targeted collective attributes, identical to those that are gained in a small scale granulators (laboratory ones).

Additionally, considered are approaches that are nowadays modelling tools for processes of physical conversion of substance by granulation. In analyzing the models for simulating the outcome of the particulate process of granulation, focus is given to the usage of mechanistic approach by concept of population balance.

Process of physical conversion of TiO_2 nanostructured substance in a collective of a more appropriate dispersity state is modelled with mechanistic approach using population balance. In this thesis, modelling approach implies testing the applicability of a 1-D discretized population balance with Size-Independent Kernel (SIK) coalescence model for simulating real changes of the property of particulate system (particle size distribution) during granulation process. Modelling of the granulation process is carried out using sequential procedure. Attained results are compared with those of a previous research, brought by using non-sequential modelling procedure.

Used approach might indicate the contributions of underlying mechanisms in the granulation process. By optimization method, that connotes minimizing the overall sum of squared errors, characteristic process parameter, coalescence rate constant is estimated. Thus, for the sequential approach, kinetic of physical conversion of TiO_2 nanostructured substance in a stochastic fluid-bed environment is quantified.

Keywords:

granulation, scale-up, TiO_2 , particle size distribution, process modelling, sequential modelling procedure, population balance

Hvala voditelju rada doc. dr. sc. Krunoslavu Žižeku na ukazanoj pomoći, iznimnom trudu i razumijevanju tijekom izrade završnog rada. Hvala za sve upute, ideje i savjete pri stvaranju cjelokupnog rada. No, prije svega hvala Vam što ste mi prenijeli toliko znanja iz područja inženjerstva praškastih sustava.

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	OPĆI DIO.....	2
2.1.	Fenomen granuliranja	2
2.1.1.	Suho granuliranje	3
2.1.2.	Mokro granuliranje.....	3
2.2.	Procesna tehnologija granuliranja	4
2.2.1.	Granuliranje u fluidiziranom sloju	5
2.2.2.	Granuliranje prevrtanjem	6
2.2.3.	Smično granuliranje	6
2.3.	Mehanistički opis procesa mokrog granuliranja.....	7
2.3.1.	Vlaženje i nukleacija	8
2.3.2.	Rast koalescencijom i oslojavanjem	9
2.3.3.	Konsolidacija.....	9
2.3.4.	Smanjenje lomom i habanjem	10
2.4.	Modeli u procesima granuliranja	11
2.4.1.	Modeli uvećanja procesa	12
2.4.2.	Modeli simuliranja fizičke pretvorbe tvari	16
3.	METODIKA.....	22
3.1.	Karakterizacija kolektiva jedinki.....	22
3.2.	Procedura modeliranja populacijskom bilancom	23
4.	REZULTATI.....	25
4.1.	Nesekvencijalna procedura modeliranja.....	25
4.2.	Sekvencijalna procedura modeliranja.....	29
5.	RASPRAVA.....	33
6.	ZAKLJUČAK	35
7.	LITERATURA.....	36
8.	SIMBOLI	38

1. UVOD

Razvojem kemijske procesne industrije te sve većim potraživanjem za kvalitetom završnog proizvoda, stvorila se potreba za procesnom tehnologijom koja će omogućiti dobivanje traženih svojstava. Proces granuliranja, sa svojom raznolikošću u procesnom i formulacijskom dizajnu okrupnjavanja praškastih sustava, istaknuo sa kao idealna inženjerska disciplina. Istraživanja granuliranja započinju prije pedesetak godina radovima znanstvenika Newitt i Conway-Jones¹ te Capes i Danckwerts.² Iako istaknuta inženjerska disciplina već preko trideset godina, granuliranje se više smatra umjetnošću nego znanost, zbog naglaska na empirističkom promatranju tvari. Posljednjih godina napravljen je odmak od empirizma k znanosti.

Napredak u razumijevanju fenomena granuliranja te željeni odmak od empirizma ostvaren je primjenom višerazinskog pristupa procesu granuliranja. Takvo sagledavanje fenomena se doista nameće kao nužan konceptijski korak u studiji procesa granuliranja. Višerazinski pristup granuliranju uključuje razumijevanje fenomena granuliranja na svim razinama (od jedinice do procesne jedinice) te kvantificiranje njihovih međuodnosa. Nužnu poveznicu makrorazine i fenomena granuliranja na mikrorazini (interakcije među jedinkama) nalazimo u nejasno definiranoj mezorazini procesa.

Istraživanje mezorazine te mikrorazine procesa granuliranja ostvarivo je primjenom pristupa modeliranja procesa granuliranja odnosno metodologijama kojima se modeliraju procesi fizičke pretvorbe tvari. Danas, postoje različiti modeli za simuliranje odziva partikulskog procesa granuliranja. Među njima ističe se mehanistički pristup populacijskom bilancom.

Populacijska bilanca je zakon očuvanja za partikulske procese i analogna je bilanci množine tvari budući sadrži članove za ulaz, izlaz čestica iz određenog volumena, član za akumulaciju te kinetičke izraze. Zahvaljujući svom diskretnom i mehanističkom karakteru, populacijska bilanca nalazi veliku primjenu u predviđanju promjena brojnih svojstava u mnogim procesima granuliranja.

Upravo mehanistički pristup populacijskom bilancom korišten je u ovom radu za modeliranje procesa pretvorbe nanostrukturirane tvari TiO_2 u kolektiv pogodnijeg stanja disperznosti. Navedeni pristup podrazumijeva testiranje mogućnosti primjene populacijske bilance u predviđanju raspodjele veličina čestica TiO_2 tijekom procesa granuliranja. Primjena takovog mehanističkog pristupa može ukazati na doprinose pojedinih mehanizama mokrog

granuliranja i doprinijeti razumijevanju fizičke slike procesa pretvorbe TiO_2 u granuliranu formu.

Značaj ove studije očituje se u primjeni matematičkog modeliranja procesa, sa stajališta sekvencijalne i nesekvencijalne procedure modeliranja, u predviđanju sadržane fizičke pretvorbe do sada neistraženog (negruliranog) sustava te posljedičnom kvantificiranju kinetike.

2. OPĆI DIO

2.1. Fenomen granuliranja

Granuliranje je proces okrupnjavanja čestica u veće, polutrajne aglomerate, s ciljem dobivanja granula određenih traženih svojstava.³ Inicijalni rast čestica u procesu granuliranja potaknut je stohastičkim kretanjem materije. Proces granuliranja odvija se u granulatoru i temelji se na mnogobrojnim, nasumičnim i kontinuiranim sudarima čestica, iz čega proizlazi složena fizička slika procesa. U takvom procesu, praškasta tvar i vezivo (ukoliko je potrebno) čine ulaznu struju materijala, dok izlaznu struju čini kolektiv granula, tj. čestičnih matrica u svim agregatnim stanjima (S, L, G), te zaostala neokrupnjena tvar. S obzirom na praškasti materijal koji se koristi u procesu i potencijalnu potrebu za kapljevitim vezivom, granuliranje možemo podijeliti na dvije osnovne vrste: suho i mokro granuliranje. Pojam granuliranja obuhvaća širok raspon tehnika okrupnjavanja čestica, i upravo te tehnike omogućuju nastanak čestica veličine od $\sim 100 \mu\text{m}$ do 20 mm te mekanih produkata pa sve do zbijenih i gustih.

Proces granuliranja je primjer dizajniranja čestica, u kojem u kontroli samog procesa leži ključni faktor osiguravanja konstantne kvalitete i svojstava granulata. Kontrola procesa očituje se u formulacijskom dizajnu (odabir ulaznog materijala i kapljevine s obzirom na tražena svojstva) i procesnom dizajnu (odabir vrste granulatora i parametara procesa). Procesom granuliranja poboljšavaju se mnoga svojstva čestičnog sustava: reologija, tecivost, topljivost, permeabilnost, atraktivnost, pogodnost pri rukovanju. S obzirom na opseg i doseg poboljšanja, proces granuliranja brzo se u procesnoj industriji iskazao kao idealno rješenje za rukovanje praškastom tvari, intermedijerima i konačnim proizvodom. Tablica 1. prikazuje razloge granuliranja praškaste tvari te njihovu primjenu.

Tablica 2.1. Prikaz razloga granuliranja te njegova primjena.³

RAZLOG	PRIMJENA
Proizvodnja korisnih strukturalnih formi	metalurgija
Poboljšanje izgleda proizvoda	proizvodnja hrane
Kontrola disperzivnosti i topljivosti	proizvodnja instant hrane
Poboljšanje svojstava tecivosti za daljnje procese	farmacija, keramika
Osiguravanje točne količine za dijeljenje i mjerenje	agrikultura, farmacija
Povećanje gustoće prašaka	deterdženti
Poboljšanje permeabilnosti za daljnje procese	topljenje ruda
Smanjenje gubitaka i rizika od praha	briketiranje zaostalog neiskorištenog praška

2.1.1. Suho granuliranje

U procesu suhog granuliranja koriste se fini prašci i za njih vezivo nije potrebno, samo stohastičko kretanje dostatno je za rast jedinki zbog kohezivnih sila koje se javljaju među česticama. Također, praškasta tvar koja se granulira procesom suhog granuliranja najčešće je osjetljiva na vlažnost i toplinu. Proces može biti proveden kompaktiranjem praškaste tvari pod visokim pritiskom u pločicu (tabletu) te stiskanjem praškaste tvari između dva kontrarotirajuća valjka, tvoreći vrpce granuliranog materijala.

Upravo se takav uređaj s valjcima, nazvan i "chilsonator" prema svome tvorcu Francisu Xavieru Chilsonu, pokazao kao jako dobar izbor za proces suhog granuliranja, s mnogim prednostima kao što su veći kapacitet proizvodnje, kontrola pritiska i vrijeme nastanka proizvoda, te nema potrebe za podmazivanjem praškaste tvari.⁴ Nedostatak je relativno velika količina prašine koja nastane nakon samog procesa.

2.1.2. Mokro granuliranje

Kada je riječ o mokrom granuliranju, privlačne sile među česticama nisu dovoljne kako bi došlo do okrupnjavanja, stoga je potrebno dodati vezivo, čime dolazi do vlaženja jedinki. Vlaženje je proces kapilarnog prodiranja kapljevite vezivne komponente u masu čvrstoga. Vlaženjem se čestice povezuju pod utjecajem kapilarnih i viskoznih sila dok se ne stvore dovoljno jake veze (uzrok je sila trenja) koje nastaju naknadnim sušenjem. Upravo na temelju tih sila, znanstvenici Newitt i Conway- Jones¹ postavili su tezu o mokrim aglomeratima u tri različite faze:

1. pendularno stanje

2. funikularno stanje
3. kapilarno stanje

Pripadnost pojedinom stanju razlikuje se na temelju relativne količine kapljevite faze, tj. kapljevito zasićenje S . Kapljevito zasićenje ovisi o količini kapljevite i poroznosti unutar granule, te se može reći da je S izražen kao omjer broja pora ispunjenih kapljevinom i ukupnog broja pora u aglomeratu.

Pendularnom stanju odgovara kapljevito zasićenje do 25%, funikularnom stanju 25-80%, dok kapljevito zasićenje iznad 80% predstavlja kapilarno stanje. Kapljevita komponenta sadrži otapalo koje mora biti hlapljivo kako bi se moglo ukloniti sušenjem; također mora biti netoksično. Najčešća otapala su voda, izopropanol, etanol i kombinacije istih. Prednosti aglomeriranih proizvoda su poboljšanja tecivost, smanjena prašnjavost i sumiješanje materijala koji bi se inače odvojio.

2.2. Procesna tehnologija granuliranja

Već spomenuti opseg i doseg poboljšanja svojstava procesom granuliranja zahtijeva veliku raznolikost dostupnih uređaja za uvećanje čestica. Izbor primjerene opreme zasniva se na procesnom dizajnu, koji se može podijeliti u dvije stavke:

- jasna i kvantitativna definicija svojstava željenog proizvoda
- kombinacija opreme i ulaznih materijala kako bi se ostvarila ta svojstva

Stohastičko kretanje čestica, kao ključ rasta čestica, može se postići u posebnim procesnim jedinicama, stoga mokro granuliranje dijelimo u tri osnovne vrste:

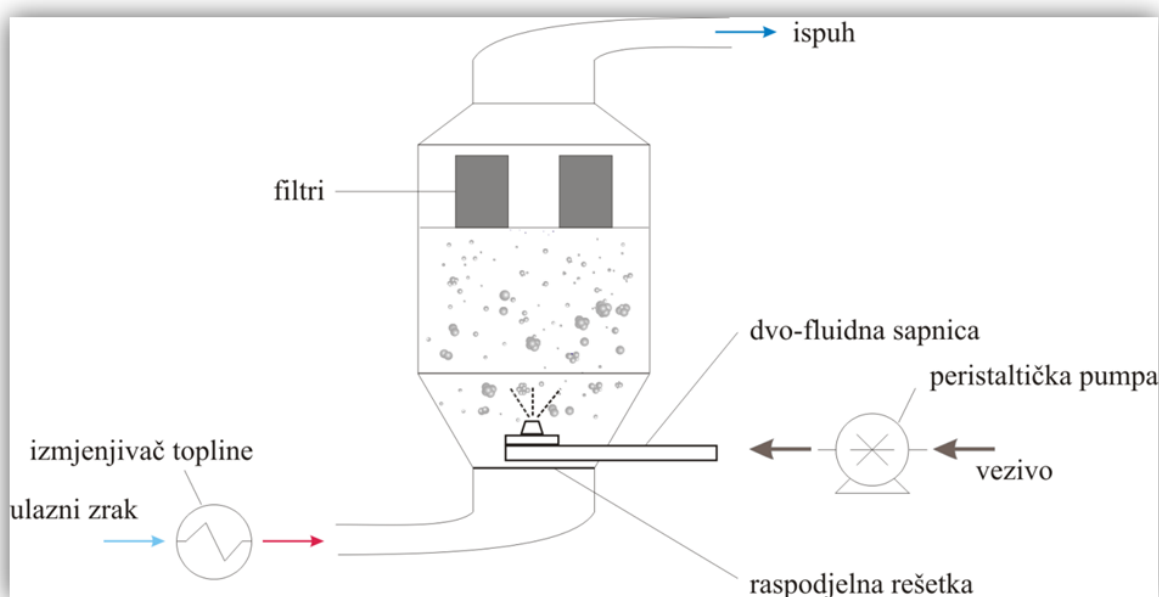
- granuliranje prevrtanjem,
- smično granuliranje,
- granuliranje u fluidiziranom sloju.

Granule se pojavljuju u dvije strukture:

- struktura nalik na kupinu (svojstvena za granuliranje u fluidiziranom sloju),
- pahuljasta struktura (svojstvena za granuliranje prevrtanjem i smično granuliranje).

2.2.1. Granuliranje u fluidiziranom sloju

Stohastičko kretanje materije u fluidiziranom sloju uzrokovano je ulaznom strujom plina (najčešće zraka) kako bi inicijalni rast čestica započeo. Tipični granulator sa fluidiziranim slojem prikazan je na slici 3. Uz jedinicu kontrole zraka, postavljene su i mlaznice za raspršivanje kapljevito veziva; na temelju položaju mlaznica za raspršivanje, postoje različite izvedbe granulatora sa fluidiziranim slojem. Također, funkcija postavljenih ciklona ili vrećastih filtara je da uklone prašinu iz izlazne struje zraka.



Slika 2.1. Shematski prikaz tipičnog granulatora s fluidiziranim slojem.

Glavne prednosti granulatora s fluidiziranim slojem su da je blag, podesiv i snažan proces tijekom kojeg se potprocesi miješanja, granuliranja i sušenja mogu izvoditi u istom dijelu uređaja. Također, mljevenje najčešće nije potrebno nakon procesa granuliranja. Ostale prednosti su uska raspodjela veličina čestica i visoka poroznost dobivenih granula.

Koraci granuliranja u fluidiziranom sloju:

1. prah se unosi u sustav
2. pokreće se struja zraka na dnu kolone; fina mrežica sprečava izlazak praška na dnu kolone, dok na vrhu filtri propuštaju, ali ne i krute čestice
3. jednom kad je prašak fluidiziran (i izmiješan ako je prigodno), kroz mlaznice se upumpava vezivo u obliku malih kapljica
4. dodatkom veziva započinje proces aglomeracije

5. kada granule dostignu potrebnu veličinu, protok veziva se zaustavlja i počinje proces sušenja, budući da zrak kontinuirano prolazi kroz sustav

2.2.2. Granuliranje prevrtanjem

Granulatori s prevrtanjem uključuju uređaje kao što su diskovi, bubnjevi, zdjele i ostala slična oprema. Stohastičko kretanje materije u ovakvim je granulatorima izazvano gravitacijom i centrifugalnim silama. Svim granulatorima zajednička su slijedeća svojstva:

- veličina dobivenih granula opsega je 2-20 mm
- pogodni su za dobivanje granula visoke gustoće ili peleta
- bubnjevi i diskovi mogu kontinuirano raditi te njihova veličina seže do 4 m u promjeru
- velika izlazna struja proizvoda (do 100 t h^{-1})

Rotacijski disk glavni je dio disk granulatora, na koji se po rubovima unosi ulazna struja materijala. Kapljevito vezivo dodaje se kroz seriju sapnica koje su smještene nasuprot struji ulaznog materijala. Debljina sloja materijala koji se formira na rotirajućem disku kontrolira se plugovima i strugačima. Ključni parametar promatranja kod disk granulatora je kritična brzina, definirana kao brzina pri kojoj se granula nalazi u stacionarnom stanju pri rubu diska, i to samo na temelju centripetalne sile. Diskovi najčešće rade pri kritičnoj brzini između 50 i 75% te kutom nagiba između 45 i 55°. Ukoliko je brzina previsoka, čestice su stjerane na rub diska te čak mogu biti zbačene s njega. S druge strane, pri preniskoj brzini, čestice će klizati umjesto okretanja, što je nepoželjno. Također, u obzir se mora uzeti i svojstva tečenja praškastog materijala kako bi se osigurala optimalna brzina.

Bubnjasti granulatori u centru imaju cilindar koji može biti otvorenog tipa ili može imati kružni prsten unutar svoje strukture. Ovakav dizajn granulatora zbog svog velikog kapaciteta pogodan je za procese mineralne obrade te u industriji gnojiva. Ulazna struja materijala može biti prethodno navlažena kako bi se formirale jezgre granula, kapljevina se može raspršiti sapnicama ili dovesti cijevima. Strugači se po potrebi postavljaju kako bi se kontrolirao nastanak „zida“ materijala. U opreci s disk granulatorima, na izlazu nema klasifikacije veličine.

2.2.3. Smično granuliranje

Uzrok stohastičkog kretanja materije u smičnim granulatorima je miješalo, najčešće postavljeno na fiksnom mjestu. Kapljevito vezivo raspršuje se (katkada i izlijeva) po gibajućem sloju čestica. Smični granulatori pogodni su za širi raspon ulaznog materijala od

ostalnih tipova granulatora zbog sposobnosti propelera da razbije nakupine materijala te raspodijeli kapljevito vezivo. Proizvod smičnih granulatora stremi manjim, gušćim i manje sferičnim granulama. Prednosti smičnih granulatora u odnosu na ostale tipove su kraće vrijeme trajanja procesa, granuliranje kohezivnih čestica te manja primjena vezivnog sredstva, dok su nedostaci visoki troškovi održavanja, granulatori su složeni, teško je uvećati proces te održavati konstantna svojstva proizvoda. Smični granulatori se svrstavaju u tri kategorije:

- S vertikalnom osovinom: Fiedler, Diosna, Gral
- S horizontalnom osovinom: Lodige
- S ekscentričnom osovinom: Eirich.

Smični granulatori našli su široku primjenu u proizvodnji poljoprivrednih kemikalija, lijekova, gline, keramike i detergenata.

2.3. Mehanistički opis procesa mokrog granuliranja

Razvoj pojedinog elementarnog procesa mehanizma granuliranja potaknut je stohastičkim sudarima jedinki nastalim kretanjem praškastog sustava u granulatoru, potpomognut procesom idealnog miješanja i vlaženjem.

Fizička slika procesa mokrog granuliranja složena je i sastoji se od sedam mehanizama (podprocesa) koji se nadopunjuju i odvijaju istodobno, kao što je prikazano na slici 4. Već u samom početku procesa mokrog granuliranja prisutno je vremensko preklapanje mehanizama. Svojstva granula proizlaze iz brojnih parametara koji se mogu prikazati fizičkom slikom procesa.

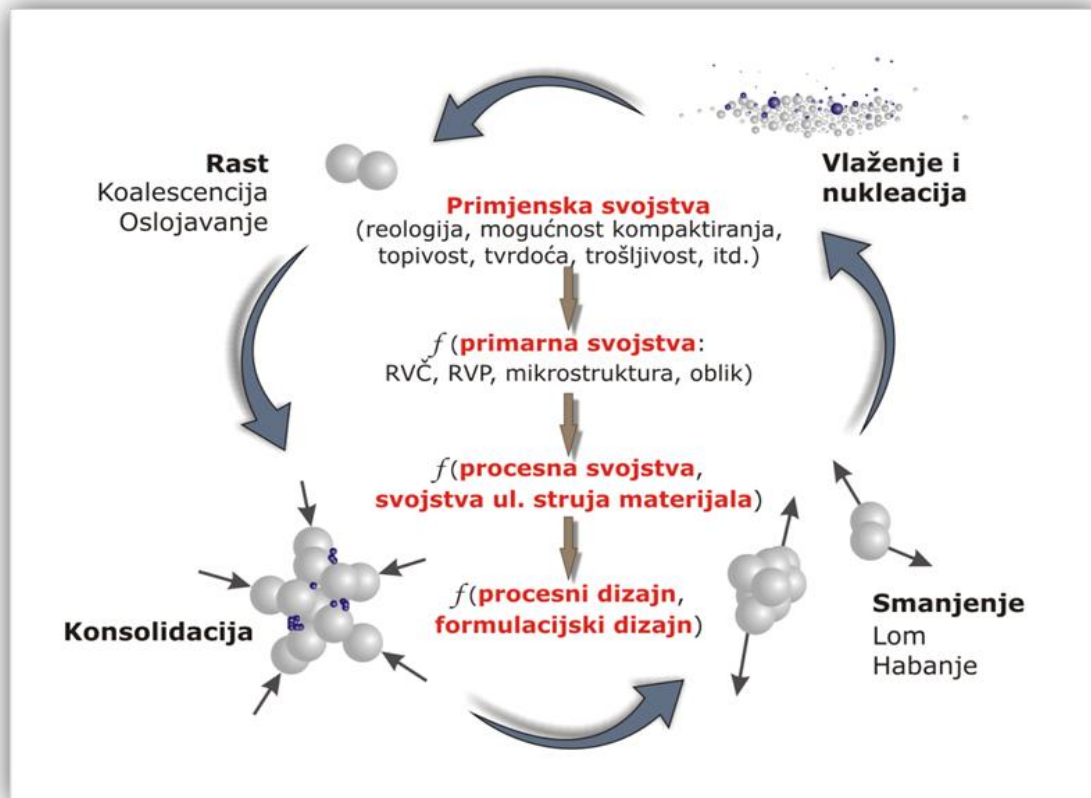
Utjecaj na fizičku sliku možemo podijeliti na tri osnovne skupine:

- tip procesne jedinice, njena izvedba i geometrija
- svojstva ulaznih struja materijala
- procesni uvjeti (tlak, protoci, temperatura, širina ulaza)

Mehanizmi koji uzrokuju promjene u populaciji granula dijele se u dvije osnovne kategorije:

- diskretni, iznenadni događaj – svaki događaj kojim nastaje nova (sekundarna) jedinka. Mehanizmi nukleacije, koalescencije te loma uzrokuju promjene broja jedinki u bilanci tvari. Stoga, mehanizmi koalescencije i loma zaslužuju ugradnju svojih doprinosa u oba diskretna člana populacijske bilance, B i D .

- diferencijalni, postepeni događaj – događaj u kojem ne dolazi do nastajanja novih jedinki, već postojeće (primarne) postaju veće, manje ili manje porozne. Mehanizmi oslojavanja, habanja te konsolidacije jamče stalnost u broju jedinki u bilanci tvari. Njihovi doprinosi u ukupnoj promjeni u populaciji iskazani su članom unutarnjih koordinata.



Slika 2.2. Fizička slika procesa mokrog granuliranja, mehanizmi (potprocesi) koji upravljaju i usmjeravaju proces mokrog granuliranja.

2.3.1. Vlaženje i nukleacija

Nukleacija je mehanizam formiranja granula kojem prethodi proces kapilarnog prodiranja kapljevite vezivne komponente u masu čvrstoga, tj. proces vlaženja. Mehanizam nukleacije se zbog takve ugradnje veziva u granulu može podijeliti u slijedeća dva oblika:

- čestične matrice obložene slojem kapljevitoz veziva (veličina kapljice mala je u usporedbi sa veličinom granule)
- donekle zasićeni nukleusi (veličina kapljice velika je u usporedbi sa veličinom granule).

U početnoj fazi granuliranja za većinu jedinki u granulatoru će prevladavati vlaženje te naknadna nukleacija. Do nukleacije može doći i kasnije, izvan perioda početne faze granuliranja, kao posljedica sudara jedinki u granulatoru čime se istiskuje dovoljna količina veziva za naknadno vlaženje granula. Ukoliko je prisutno slabo vlaženje dolazi do vrlo široke raspodjele veličina nukleusa, što se može smatrati nepoželjnim svojstvom granuliranog proizvoda. Negrulirani materijal u konačnici procesa predstavljaju sve jedinke koje nisu stupile u kontakt sa vezivnom kapljevnom. Iznimno je bitno da se mnogo pažnje posveti kontroli procesa vlaženja i nukleacije u početnoj fazi granuliranja, jer se na taj način osigurava naknadni rast granula, a time i konačna izlazna svojstva granula koja se procesom granuliranja žele postići.

2.3.2. Rast koalescencijom i oslojavanjem

Mehanizmom koalescencije dolazi do rasta jedne nove veće jedinke u granulatoru, kao posljedica sudara dvije manje jedinke. Ukoliko je sva masa jedinki integrirana u strukturu nove, tada se takav rast dviju jedinki u jednu istovjetnu smatra koalescencijom. Fizičku sliku mehanizma koalescencije čini nastajanje jedne, nove (sekundarne) i veće jedinke te istovremeno nestajanje dviju primarnih jedinki.

Uspješnost koalescencije proizlazi iz kinetičke energije sudara dviju čestica. Kada dvije čestice dolaze u međusobni kontakt, njihova relativna brzina i kontaktna površina, u kombinaciji sa poroznosti i vlažnosti, određuju hoće li čestice koalescirati ili će doći do odbijanja.

Mehanizmom oslojavanja povećava se veličina i masa granule kao posljedica postupnog oblaganja postojeće čestice novim materijalom, no takav proces ne mijenja broj granula u sustavu. Razlika u mehanizmima rasta je u tome što je za uspješnu koalescenciju nužan prethodni sudar, a za oslojavanje prisutnost vrlo malih jedinki, a time i izraženih privlačnih sila.

2.3.3. Konsolidacija

Mehanizmom konsolidacije smanjuje se poroznost granula s vremenom, a povećava se gustoća granula. Do toga dolazi uslijed sudara jedinki i istiskivanja plinske i kapljevite komponente iz matrice čestica. Mehanizam konsolidacije će prevladati samo u slučaju kada brzina sudara prijeđe elastičnu granicu granula. Također, pretpostavlja se da će slučaj malog broja visokoenergijskih sudara prouzročiti drukčiji opseg konsolidacije od slučaja velikog

broja niskoenergijskih sudara, iako je ukupna energija jednaka u oba slučaja. Iz činjenice da poroznost ovisi o volumenu zraka unutar granule, iz smanjenja poroznosti proizlazi i prateće smanjenje volumena granula, no to smanjenje je zanemarivo.

2.3.4. Smanjenje lomom i habanjem

Oblik jedinice, njezina veličina, poroznost i tvrdoća te temperatura i uvjeti u procesnoj jedinici uvjetuju na koji način će doći do smanjenja u granulatu. Ukoliko se jedinica sudarom razdvoji u veće dijelove, kažemo da je došlo do mehanizma loma. Mehanizam loma nije suprotan mehanizmu koalescencije, zato što model koalescencije predviđa samo sudar dvije čestice, dok mehanizmom loma može nastati više od dva fragmenta jedinice. Sudar jedinice visoke kinetičke energije prouzrokovat će mehanizam loma.

Habanje se javlja ukoliko se granuli sudarom sa njezine površinske strukture odnosno sa rubova odnosi određena masa sitnih jedinica. Habanje je potpuno suprotan mehanizam od mehanizma oslojavanja. Mehanizam habanja će biti vjerojatniji prilikom istovremenog izvođenja procesa sušenja i granuliranja za jedinice manjih sferičnosti i male kinetičke energije. S obzirom da habanje rezultira nastajanjem izrazito sitnih jedinica, gotovo svi procesi granuliranja se nastoje voditi u uvjetima održivosti minimalnog habanja.

2.4. Modeli u procesima granuliranja

Modeliranje procesa granuliranja bitna je stavka promatranja kako bi se utvrdio utjecaj procesnih parametara na svojstva granula koja se žele ostvariti. Procesi granuliranja osjetljivi su na promjenu proizvodnih i procesnih varijabla. Stoga, pristup modeliraju procesa granuliranja može se podijeliti u više razina:

- makrorazina procesa granuliranja
- mezorazina procesa granuliranja
- mikrorazina procesa granuliranja

Upravo zbog složenosti fizičke slike procesa granuliranja, istraživanja posljednjih godina stavila su naglasak na mezo- i mikrorazinu procesa granuliranja. Opis mezorazine procesa granuliranja temelji se na analizi mehanizama koji određuju svojstva granula, pa se u tu svrhu najčešće primjenjuje modeliranje populacijskom bilancom ne bi li se na taj način djelotvorno i precizno predvidjela stopa svakog pojedinog mehanizma u procesu granuliranja. Pristup mikrorazini procesa granuliranja temelji se na dvije tehnike koje se odvijaju istovremeno. Kompleksnim modelom koalescencije određuje se djelotovornost aglomeracije svake pojedine čestice, dok se metodom diskretnih elemenata predviđa sudar čestica na mikrorazini.

Uvećanje procesa mokrog granuliranja sa laboratorijskog mjerila na proizvodno mjerilo je dosta problematično. U literaturi su prisutni brojni modeli, od isključivo empirijskih do manje ili više mehanističkih modela. Empirijski modeli temelje se na povijesnim podacima i kao takvi imaju ograničenu upotrebu u novim procesima čiji se eksperimentalni prostori mijenjaju. Nužno je odmicanje od empirijskih prema mehanističkim modelima kako bi se omogućilo lakše uvećanje mjerila („scale-up“) i kontrola procesa. Stoga, modele možemo dalje podijeliti na modele uvećanja procesa i modele simuliranja fizičke pretvorbe tvari. Modeli uvećanja procesa našli su primjenu u raznim granama kemijske procesne industrije, kao što su farmaceutska i poljoprivredna industrija; dok se modeli simuliranja fizičke pretvorbe tvari zbog svoje sjajne prilagodljivosti na tražene uvjete mogu koristiti čak i van okvira kemijske procesne industrije.

2.4.1. Modeli uvećanja procesa

Najpoznatiji modeli uvećanja procesa s navedenim karakteristikama te svojim prednostima i nedostacima prikazani su u tablici 2.

Tablica 2.2. Pregled modela uvećanja procesa.⁵

METODA	KARAKTERISTIKE	PREDNOSTI/NEDOSTATCI	IZVOR
Modeliranje multivarijatnog procesa	Statistički modeli	Dobri rezultati unutar eksperimentalnog prostora (+) Potpuno empirijska metoda (-)	Miyamoto i sur. (1997.) ⁶
Vršna brzina	Vršna brzina ostaje konstantna prilikom proporcionalnog povećanja	Jednostavno korištenje (+) Slabi fizički značaj (-)	Ameye i sur. (2002.) ⁷
Bezdimenzijski brojevi	Različiti bezdimenzijski brojevi ostaju konstantni prilikom proporcionalnog povećanja	Jednostavno korištenje (+) Slabi fizički značaj (-)	Faure i sur. (1999.) ⁸
Normalizirani rad propelera	Omjer energije i mase je konstantan	Teoretički značaj (+) Potrebna kalibracija (-)	Sirois i Craig (2000.) ⁹
Potrošnja energije i/ili temperatura	Potrošnja energije kao završna točka	Nova, obećavajuća metoda (+) Makroskopska metoda (-)	Betz i sur. (2004.) ¹⁰
Integrirana snaga po vremenu	Rad miješala kao završna točka	Nova, obećavajuća metoda (+) Makroskopska metoda (-)	Bardin i sur. (2004.) ¹¹

U procesima mokrog granuliranja, koji uključuju nagli rast čestica, za četiri faktora (topljivost veziva, potrošnja energije oštrice, količina praška unesena u granulator i odnos topljivosti veziva i brzine rotacije oštrice) dokazano je da imaju snažni utjecaj na fizička svojstva granula. Stoga se stvorila potreba za modelom koji će istovremeno objediniti promatranje sva četiri faktora.⁶ Uzrok naglog rasta čestica je u okretanju oštrice i struganju čestica koje su priljubljene na stijenku granulatora. Studija uvećanja mjerila ovog procesa izvedena je koristeći se naprednim računalnim tehnikama optimizacije. Usporedba eksperimentalnih i predviđenih vrijednosti za tri faktora se jako dobro poklapala, iz čega se može zaključiti da računalna tehnika optimizacije može biti korisna i primjenjiva za optimiranje procesa mokrog granuliranja, čak i u slučaju naglog (eksplozivnog) rasta čestica. Međutim, nedostatak modela je što vrijedi samo unutar granica na kojima je baziran.

Promjena formulacijskih i procesnih svojstava u granulatorima poprilično utječe na konačni proizvod, pogotovo kad se uzme u obzir promjena u smičnim granulatorima i uvećanje mjerila istih. Stoga, u upotrebi su matematički i statistički postupci temeljeni na metodici odaziva površine, dok je sam proces baziran na dva primjenjiva parametra: vršnoj brzini i udjelu vode.⁷ Korištena su tri različita udjela vode i raspon od tri vršne brzine, za pet različitih volumena miješala. Rezultati su pokazali da raspon korištenih vršnih brzina ne utječe na svojstva dobivenih granula i tableta. Također, utjecaj udjela vode na dobit, raspodjelu veličine čestica i trošnost granula je sličan u svih pet miješala. Studija je pokazala da je moguće odrediti optimalne parametre procesa (u ovom slučaju vršnu brzinu i udio vode) na malim dimenzijama šarže za veće industrijske, s ciljem ostavarivanja sličnih svojstava granula i tableta.

Metoda bezdimenzijskih brojeva bazirana je na izrazima koji prikazuju odnos potrošnje električne energije smičnih granulatora sa ostalim varijablama operacije i svojstvima proizvoda koji se miješa.⁸ Fizičke veličine koje se promatraju u smičnim granulatorima:

- Δp - utrošena snaga (energija potrebna za miješanje suhih prašaka oduzeta od ukupne, W , $[ML^2T^{-3}]$)
- R - radijus miješala (m, $[L]$)
- N - brzina okretanja miješala (s^{-1} , $[T^{-1}]$)
- H - visina sloja čvrstoga (m, $[L]$)
- ρ - gustoća granule ($kg\ m^{-3}$, $[ML^{-3}]$)
- η - dinamička viskoznost (Pa s, $[ML^{-1}T^{-1}]$)
- g - gravitacijska konstanta ($9,81\ ms^{-2}$, $[MT^{-2}]$)

Iz mjernih jedinica fizičkih veličina vidljivo je da su one zapravo kombinacija osnovnih veličina, mase M , dužine L i vremena T . Stoga je moguće izvesti sljedeće bezdimenzijske brojeve (jednadžbe 2.1., 2.2. i 2.3.) - Newtonov broj:

$$Np = \frac{\Delta P}{\rho N^3 R^5} \quad (2.1.)$$

Reynoldsov broj:

$$Re = \frac{\rho N R^2}{\eta} \quad (2.2.)$$

Froudeov broj:

$$Fr = \frac{RN^2}{g} \quad (2.3.)$$

Brojevi, tj. izrazi su izvedeni kako bi bili bezdimenzijski, na taj se način rezultati mogu prikazati jednostavnom ravnom linijom, što dodatno omogućuje osiguravanje istih rezultata za smične granulatore koji pripadaju istom rasponu veličina zdjela u kojima se odvija proces miješanja. Takva linija naziva se glavna linija i može se koristiti za izračunavanje nove vrijednosti potrošnje energije (npr. prilikom promjene uvjeta zbog uvećanja mjerila procesa), koja odgovara završetku izvođenja procesa granuliranja. U ovom pristupu točka završetka odgovara kvaliteti proizvoda koji je isključivo opisan gustoćom i konzistentnošću vlažne mase. Zbog konzistentnosti vlažne mase, završna kvaliteta mokrih granula je jednaka, i to u smislu raspodjele veličine čestica, gustoći, protoku i mehaničkoj čvrstoći.

Metoda normaliziranog rada propelera ocijenjena je pogodnom za precizno određivanje završnih točaka granuliranja, i to pomoću nadgledanja rada propelera tijekom smičnih procesa.⁹ Integracija snage propelera u odnosu na vrijeme omogućuje energijsku značajku, tj. "rad granuliranja"- značajka koja se koristi za usporedbu sa fizičkim promjenama u izvedbi i svojstvima tableta (jednadžba 2.5.). Uspoređujući pokazatelje kohezije i raspodjele veličina čestica dobivenih analizom sita, stvorila se mogućnost određivanja funkcionalno ravnopravnih završnih točaka granuliranja, i to pri različitim momentima sile propelera i različitom opremom. Normalizirani rad propelera neovisan je o momentu sile i geometriji propelera te dizajnu granulatora, za ispitani raspon veličine opreme. Potrošnja energije propelera može se pratiti tijekom procesa granuliranja te pokazala se kao osjetljivi indikator razlike pojedinih procesa granuliranja. Kada se poveže sa odgovarajućom tabletom, parametar normaliziranog rada propelera pruža predvidljivu završnu točku za kontrolu procesa granuliranja (jednadžba 2.5.):

$$[1] \text{ potpuni rad propelera} = \int \text{snaga } dt \quad (2.4.)$$

$$[2] \text{ normalizirani rad propelera} * \text{masa mokrog praška} = \text{završna točka rada} \quad (2.5.)$$

Metoda potrošnje energije sa praćenjem temperature koristi se kao kontrola "unutar procesa" prilikom procesa granuliranja.¹⁰ Potrošnja energije praćena je kompjuterskim programom koji snima optimalnu točku završetka procesa, dok je temperatura praćena pomoću senzora. Pošto su oba parametra praćena paralelno, uveden je TPR (temperature and power consumption ratio) faktor, kako svojevrsna oznaka formulacije metode. Promjena formulacije može se predvidjeti ako se u obzir uzmu veličina čestica, površina čestica, mogućnost absorpcije vode i topljivost početnog materijala. Međutim, TPR faktor nije ovisan o dizajnu procesa, primjerice o visini ispunjenosti miješala. Ova metoda pokazala se bitnom

za uvećanje mjerila kod procesa granuliranja zato što omogućuje precizno izračunavanje potrošnje energije u većim postrojenjima.

Metoda integrirane snage po vremenu promatra indirektni utjecaj promjene snage/ momenta sile na veličinu čestica tijekom granuliranja.¹¹ Metoda je primjenjiva na fine, ali ne i na grube praške, jer se značajka snage malo mijenja s vremenom. Snaga P i moment sile T , često prikazani u bezdimenzijskim veličinama P_0 i T_0 , izraženi jednadžbama 2.6. i 2.7. pogodnim za uvećanje procesa:

$$P_0 = \frac{P}{MgR\omega} \quad (2.6.)$$

$$T_0 = \frac{T}{MgR} \quad (2.7.)$$

gdje je M masa čestica u miješalu, R je radiju miješala, g predstavlja gravitacijsku silu, dok ω označava kutnu brzinu. Prikazane u ovom bezdimenzijskom obliku, značajke snage i momenta sile su identične. Kontrola procesa, tj. kontrola snage može se odvijati na dva načina:

1. pri granuliranju finih prašaka, prati se snaga granulatora te se zaustavlja dodavanje kapljevitoz veziva zbog unaprijed određene maksimalne snage granulatora
2. nakon dodavanja kapljevitoz veziva, odvija se proces granuliranja; prema unaprijed određenim izlaznim svojstvima granula, mijenja se snaga granulatora- pri granuliranja finih prašaka, snaga raste s vremenom

Zbog činjenice da je metoda primjenjiva samo na fine praške, moguća je kombinacija sa već navedenom metodom potrošnje energije, jer se na taj način uspostavlja rad miješala kao bolji kontrolni signal i završna točka procesa granuliranja.

2.4.2. Modeli simuliranja fizičke pretvorbe tvari

Dok su modeli uvećanja procesa većinom empirijske prirode, u modelima simuliranja fizičke pretvorbe tvari prevladava mehanistički pristup. Tablica 3. daje nam sažeti pregled modela i karakteristika, te njihove prednosti i nedostatke.

Tablica 2.3. Pregled modela simuliranja fizičke pretvorbe tvari.⁵

Metoda	Karakteristike	Prednosti/ Nedostaci	Izvor
Modeli mehanike čvrstoga	Modeli trenja	Mehanistički izvedeni (+) Vrijedi samo za mokre praške (-)	Knight i sur. (2001.) ¹²
Populacijska bilanca	Vjerojatnost koalescencije Faktori koalescencije kao funkcija procesnih varijabli	Mehanistički izvedena (+) Potrebni neki empirijski parametri (-)	Hounslow i sur. (1988.) ¹⁹
DEM model	Režimi protoka	Mehanistički izvedeni (+) Tek nekoliko čestica u modelu (-)	Cundall i Strack (1979.) ¹³ Gantt i sur. (2006.) ¹⁴
Računalna dinamika fluida	Poveznica teorijske i eksperimentalne tehnike analize strujanja fluida	Razvojem računala osigurana ušteda novca i vremena (+) Matematički pristup ograničen za promatrani sustav (-)	Rajniak i sur. (2009.) ¹⁵

Moment sile (ili ekvivalentno potrošnja energije) koristi se za praćenje i kontroliranje aglomeracijskih procesa te je stoga važno razumjeti faktore koji ga određuju.¹² Metoda modela mehanike čvrstoga ispituje ovisnost momenta sile, potrebnog da pokreće propeler u miješalu, sa dizajnom lopatice propelera, kutnom brzinom, punjenjem i veličinom zdjele. Također, moment sile osjetljiv je na promjene radnih uvjeta, prema tome može ga se koristiti kao primjeren parametar za inicijalni dizajn miješala. Štoviše, mjeri se brzo i s prihvatljivom preciznošću. Dizajni miješala mogu se podjeliti na one sa horizontalnom rotacijom osi i one sa vertikalnom. Upravo su se u miješalima sa vertikalnom rotacijom osi ispitivali faktori utjecaja na moment sile propelera. Vršna brzina propelera u ovim miješalima obično iznosi 10 m/s te su zbog toga poznati kao smična miješala. Veći značaj dan je upravo ovoj vrsti miješala, jer se intenzivno koriste za miješanje kohezivnih prašaka i dovođenje visoko viskozniha kapljevina i pasta prašcima. Moment sile prikazuje se već postavljenom bezdimenzijskom značajkom T_0 . U slučaju miješala s diskovima, bezdimenzijski moment sile

pokazao se neovisnim o kutnoj brzini, dok se u miješalima s oštricama bezdimenzijski moment sile izražava kao funkcija Froudeovog broja i bezdimenzijske visine oštrica.

Metoda diskretnih elemenata (DEM metoda), uvedena od Cundalla i Stracka,¹³ numerička je metoda s kojom je moguće opisati mehaničko ponašanje nakupina partikulativnog materijala. Metoda zapravo predstavlja svojevrsni simulacijski okvir unutar kojeg se kretanje svake individualne čestice može opisati Newtonovim jednažbama gibanja, uzimajući u obzir silu gravitacije, međučestične interakcije i interakciju čestica-kapljevina.¹⁴ Integriranjem Newtonovih jednažbi gibanja (jednažbe 2.8. i 2.9.) može se predvidjeti putanja svake pojedine čestice:

$$m \frac{d \vec{v}}{dt} = m \vec{g} + \vec{F}_c + \vec{F}_w \quad (2.8.)$$

$$I \frac{d \vec{\omega}}{dt} = \vec{M}_c + \vec{M}_w \quad (2.9.)$$

gdje je m masa čestica, $\vec{v}$ je vektorska brzina čestica, $\vec{g}$ je vektorsko gravitacijsko ubrzanje, $\vec{F}_c$ je zbroj sila na česticama uzrokovanih drugim česticama, $\vec{F}_w$ je zbroj sila na česticama uzrokovanih sudarom sa stijenkama opreme, I je inercija, $\vec{\omega}$ je vektorska kutna brzina, i $\vec{M}$ je vektorski moment kao posljedica sudara čestica-čestica i čestica-stijenka.

Paralelnom upotrebom metode diskretnih elemenata sa modelom koalescencije, proizlazi mogućnost predviđanja stope sudara i učinkovitosti koalescencije s ciljem izvođenja sveukupne koalescencije jezgre. Upravo te jezgre koalescencije (tzv. brzine koalescencije) koriste se u modelima populacijskih jednažbi za određivanje mezorazine čestica. Stoga, metoda diskretnih elemenata početak je spajanja jaza između mikro- i mezorazina. Ovakva jedinstvena metoda izračunavanja višedimenzionalnih brzina koalescencije bit će iskorištena u suradnji sa Monte-Carlo tehnikom rješavanja modela populacijske bilance, te će se na taj način premostiti razlika u mikro- i mezo-razini.

Računalna dinamika fluida, često poznata i kao RFD, grana je mehanike fluida u kojoj se upotrebom algoritama i numeričke analize rješavaju problemi strujanja fluida. Razvojem metode računalne dinamike fluida uspjelo se povezati teoretsku i eksperimentalnu tehniku analize strujanja fluida. Izumom superračunala, mogu se postići bolja rješenja simulacije interakcija kapljevite i plinske faze sa površinom čestica.

Ova metodologija kombinira nekoliko ključnih osobina ovog kompliciranog procesa:

- populacijsku bilancu rasta različitih čestica,
- hidrodinamičko modeliranje faze čvrsto-plinovito koristeći računalnu dinamiku fluida (Computational fluid dynamics- CFD),
- modeliranje kontaktne mehanike i formacije čestica,
- analizu Stokesovog broja za izračun uspješnih sudara,
- strogo kontroliranu eksperimentalnu studiju mokrog granuliranja,¹⁵

Numeričko rješenje bazira se na rješavanju skupa Navier-Stokesovih jednažbi, tj. skupa nelinearnih parcijalnih diferencijalnih jednažbi, koje nemaju opće analitičko rješenje. Jednažba 2.10. prikazuje Navier-Stokesovu jednažbu:¹⁶

$$\rho \cdot \frac{Dv}{Dt} = g \cdot \rho - \nabla p + \eta \nabla^2 v \quad (2.10.)$$

gdje član $\rho \cdot \frac{Dv}{Dt}$ predstavlja promjenu akumulacije količine gibanja s vremenom i prijenos količine gibanja u prostoru, $g \cdot \rho$ predstavlja gravitacijski član, član $-\nabla p$ predstavlja gradijent tlaka, te član $\eta \nabla^2 v$ predstavlja viskozne sile. Svi članovi imaju dimenziju $N \cdot m^{-3}$.

Iako se ova grana mehanike fluida temelji na teorijskom pristupu ima puno sličnosti i s eksperimentalnim pristupom, jer se iz pojedinog numeričkog rješenja ne može zaključivati o uzorku utjecaja pojedinih parametara. Stoga, računalna dinamika fluida predstavlja most između teorijskog i eksperimentalnog pristupa, te komplementarno djeluje s eksperimentalnim pristupom. Za probleme gdje se može primijeniti matematički model, računalni pristup zauzima značajnije mjesto, dok eksperimentalni pristup ima značajniju ulogu u odabiru varijante u procesu razvoja nekog proizvoda. Stoga, kombiniranjem oba pristupa mogu se rješavati složeniji problemi.

2.4.2.1. Modeliranje populacijskom bilancom

Partikulski procesi od svojih samih početaka pokazali su se dinamičnim i svojevrsnim izazovom za promatranje. Razvojem modela populacijske bilance u kojem se pomoću populacijske bilance prati promjena u populaciji jedinki, ta dinamičnost, tj. fizička slika procesa granuliranja može se uvelike jednostavnije pratiti preko nekog od zadanih svojstava (veličina čestica, broj čestica, volumen čestica, itd.). Populacijska bilanca predstavlja matematički zapis mezorazine procesa granuliranja. Opći oblik populacijske bilance postavili su Randolph i Larson 1971. godine:¹⁷

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\nabla \cdot \bar{v}_e n - \sum_{i=1}^m \nabla \cdot \bar{v}_i + B - D \quad (2.11.)$$

Više-dimenzijska populacijska bilanca (jednadžba 2.12.) najopćenitiji je izraz 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 položaj u procesnom prostoru dok unutarnje koordinate omogućuju njezin kvantitativni opis (veličina, sastav, poroznost itd.). Doprinosi promjeni populacije (tj. parametra raspodjele, n) raspodijeljeni su i prikazani dvama članovima divergencije te dvama diskretnim članovima. Prvi član divergencije, $-\nabla \cdot \bar{v}_e n$, takozvani član vanjskih koordinata opisuje promjenu u populaciji (parametra raspodjele, n) sa prostornim koordinatama procesnog volumena (x, y, z). U uvjetima dobrog miješanja sustava, doprinos člana vanjskih koordinata u ukupnoj promjeni u populaciji je zanemariv. Drugi član divergencije, tj. član unutarnjih koordinata, $\sum_{i=1}^m \frac{\partial}{\partial \zeta_i} \bar{v}_i n$, predstavlja promjenu u populaciji kao posljedica promjene promatranog svojstva. Funkcija nastajanja i funkcija nestajanja (B i D), poznati kao i diskretni članovi populacijske bilance, predstavljaju promjenu uslijed diskretnih i iznenadnih mehanizama promjene. Opći oblik populacijske bilance (jednadžba 2.11.), uzevši u obzir i složeni fizičku sliku procesa, prekomplikiran je oblik matematičkog rješavanja mezorazine procesa granuliranja. Stoga, potrebno je postavljanje određenih pretpostavki kako bi se populacijska bilanca pojednostavila.

Granula je čestična matrica koja u svakom trenutku može biti sastavljena od tri faze: čvrste, kapljevite i plinske. Zbog takvog složenog disperznog sustava, nužno je ujedinjenje triju unutarnjih koordinata (v_s, v_L, v_G) u populacijsku bilancu. Uvrštenjem triju koordinata populacijska bilanca postaje trodimenzionalna. Međutim, istraživanja su pokazala da se volumen plinske faze u granuli može uzeti u obzir samo u početku procesa granuliranja, dok

nakon nekog vremena postaje zanemariv. 3-D populacijska bilanca prelazi u 2-D oblik, zato što se volumen granule može izraziti kao $v, v = v_s + v_L$.

Dakle, populacijska bilanca, uz dodatne pretpostavke idealnog miješanja u šaržnom granulatu uz dominantni mehanizam koalescencije, poprima oblik (jednadžba 2.12.):

$$\begin{aligned} \frac{\partial n(t, v, v_L)}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^v \int_0^{\min(v_L, v-u)} \beta(v-u, v_L-y_L, u, y_L) \cdot n(t, v-u, v_L-y_L) \cdot n(t, u, y_L) dy_L du \\ & - n(t, v, v_L) \int_0^\infty \int_0^u \beta(v, v_L, u, y_L) \cdot n(t, u, y_L) dy_L du \end{aligned} \quad (2.12.)$$

Kako bi se gornja jednadžba pojednostavila u 1-D oblik, nužna je pretpostavka da u svakom veličinskom intervalu sve granule imaju ujednačen sadržaj vezivne komponente, što za posljedicu daje vrlo usku raspodjelu veličine veziva. Pojednostavljenje je matematički riješeno parcijalnom integralno-diferencijalnom jednadžbom (jednadžba 2.13.) sa dvije veličine (vrijeme t i veličina jedinice v):

$$\frac{\partial n(t, v)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(v-u, u) \cdot n(t, u) \cdot n(t, v-u) du - n(t, v) \int_0^\infty \beta(v, u) \cdot n(t, u) du \quad (2.13.)$$

Parametar jezgre koalescencije $\beta(u, v, t)$, tj. brzina koalescencije, predstavlja učestalost sudara koji vode do uspješne koalescencije među granulama, ukupnih volumena u i v . Generalno promatrajući, brzina koalescencije određena je dvama doprinosima (jednadžba 2.14.):

$$\beta(u, v, t) = \beta_0(t) \beta(u, v) \quad (2.14.)$$

Prvi član, konstanta brzine reakcije, $\beta_0(t)$, obuhvaća doprinos svih procesnih uvjeta te svojstava ulaznih struja materijala; dok drugi član, $\beta(u, v)$, opisuje utjecaj veličina sudarajućih čestica na ukupnu brzinu koalescencije.¹⁸ U ovom radu korišten je teoretski Size-Independent Kernel (SIK) model koalescencije:¹⁹

$$\beta = \beta_0 \quad (2.15.)$$

Rješenje populacijske bilance nije trivijalno. Analitička rješenja dostupna su samo za ograničeni broj posebnih slučajeva, dok je u našem slučaju nužno primijeniti mogućnost numeričkog rješavanja bilance, i to u prisutnosti samo jednog mehanizma te jednog promatranog svojstva. Konvencionalne tehnike, kao što su metoda težinskih ostataka, metoda momenata, ortogonalna kolokacija te kolokacija konačnim elemenatima, predložene su u

literaturi za numeričko rješavanje populacijskih bilanci. No, kao otežavajući čimbenik i u ovakvom rješavanju ističe se parcijalni integralno-diferencijalni karakter populacijske bilance. Velikom prekretnicom u numeričkom rješavanju kontinuirane, 1-D populacijske bilance (izraz 2.13.) smatra se uvođenje metode diskretizacije. Metoda diskretizacije zasniva se na podjeli kontinuirane domene veličine jedinke na niz uskih veličinskih intervala što i rezultira aproksimacijom populacijske bilance nizom samoodrživih, diskretnih jednadžbi. Time je rješavanje populacijske bilance, sada iskazane sustavom običnih diferencijalnih jednadžbi sa jednom kontinuiranom veličinom (vrijeme), zamjetno olakšano. Razvoj metode diskretizacije započinje 1970. godine. Veliki iskorak u rješavanju 1-D populacijske bilance ostvaren je primjenom Hounslovove metode diskretizacije,²⁰ koja donosi niz diskretiziranih populacijskih bilanci za praćenje dinamičke promjene broja jedinki u veličinskom intervalu i (N_i):

$$\frac{dN_i}{dt} = N_{i-1} \sum_{j=1}^{i-1} (2^{j-i+1} \beta_{i-1,j} N_j) + \frac{1}{2} \beta_{i-1,i-1} N_{i-1}^2 - N_i \sum_{j=1}^{i-1} (2^{j-i} \beta_{i,j} N_j) - N_i \sum_{j=i}^{i_{\max}} \beta_{i,j} N_j \quad (2.16.)$$

Hounslova metoda, bez obzira na daljnji napredak na polju metode diskretizacije, i dalje se koristi pri modeliranju procesa granuliranja.

Stohastički pristup procesu granuliranja podrazumijeva u većini slučajeva primjenu Monte-Carlo metode. Metoda podrazumijeva široki spektar matematičkih modela i algoritama čija je glavna značajka upotreba slučajnih brojeva u rješavanju problema. Među brojnim metodama, istaknula se Monte-Carlo metoda konstantnoga broja,²¹ zahvaljujući svom diskretnom karakteru, kao pogodna metoda za rješavanje kontinuiranih populacijskih bilanci u granuliranju. Algoritam navedene metode je postavljen tako da se vjerojatnost svakog diskretnog događaja (nukleacije, koalescencije, loma) povezuje sa određenim kinetičkim parametrom pri čemu se odabir događaja ostvaruje upravo upotrebom slučajnih brojeva.

3. METODIKA

3.1. Karakterizacija kolektiva jedinki

Karakterizacija kolektiva jedinki kao izlazne struje materijala u prethodnom istraživanju podrazumijevala je određivanje njezinog stanja disperznosti nakon procesa mokrog granuliranja, odnosno mjerenje i iskazivanje pripadajuće raspodjele veličina čestica (RVČ) TiO_2 metodom laserske difrakcije.

Prvotno snimljena volumna raspodjela veličina čestica konvertirana je primjenom dostupnog softvera *WingSALD II-3101* u odgovarajuću brojčanu uz pretpostavku maksimalne sferičnosti svih jedinki u populaciji. Brojčana raspodjela, potrebna za testiranje primjenjivosti 1-D modela populacijske bilance²⁰ u simuliranju stvarne dinamike partikulskog sustava, je iskazana brojčanim udjelima jedinki u 15 veličinskih intervala (tablica 3.1.).

Tablica 3.1. Razmatrani veličinski intervali i .

$x \text{ (}\mu\text{m)}$	$x_{\text{sr., } i} \text{ (}\mu\text{m)}$	Interval, i
50,000	-	-
31,548	40,7740	15
19,905	25,7265	14
12,559	16,2320	13
7,924	10,2415	12
5,000	6,4620	11
3,155	4,0775	10
1,991	2,5730	9
1,256	1,6235	8
0,792	1,0240	7
0,500	0,6460	6
0,315	0,4075	5
0,199	0,2570	4
0,126	0,1625	3
0,079	0,1025	2
0,050	0,0645	1

3.2. Procedura modeliranja populacijskom bilancom

Modeliranje procesa pretvorbe tvari u ovome radu podrazumijeva ispitivanje mogućnosti primjene 1-D populacijske bilance u diskretiziranom obliku²⁰ te Size-Independent Kernel (SIK) modela koalescencije¹⁹ u simuliranju realnih promjena svojstva nanostrukturirane tvari TiO₂ tijekom procesa granuliranja, raspodjele veličina čestica. Ovim radom ostvareno je modeliranje procesa primjenom sekvencijalne procedure modeliranja kako bi se uvidjela razlika s modeliranjem ostvarenim primjenom nesekvencijalne procedure, korištenom u prethodnom istraživanju. Simuliranje raspodjele veličina čestica se ovom procedurom omogućuje za svako pojedino vrijeme unutar razmatrane domene vremena.

U tu svrhu, za promatrani sustav jedinki različitih veličina u domeni 0,05-50,00 μm (brojčano gledajući) raspisan je 1-D Hounslowov model u diskretiziranom obliku (izraz 2.16.). U njegovu strukturu ugrađen je doprinos SIK modela koalescencije (izraz 2.15.). Budući je u ovoj studiji raspodjela veličina čestica partikulativne tvari u njihovim kolektivima razmatrana kroz petnaest veličinskih intervala (tablica 3.1.), matematički zapis vremenske promjene broja jedinki određenog svojstva (određene veličine) u populaciji ($i = 1...15$) 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, $(d\hat{Q}_0(x))_i$. U proceduri rješavanja korištena je varijabilna veličina koraka, a kao početni uvjet primijenjena je inicijalna raspodjela veličina čestica nanostrukturirane tvari TiO₂.

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 ,

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

definirano je, za slučaj nesekvencijalnog modeliranja, za čitavu vremensku domenu (0-90 s) i iskazano ukupnom sumom kvadrata odstupanja, SSE :

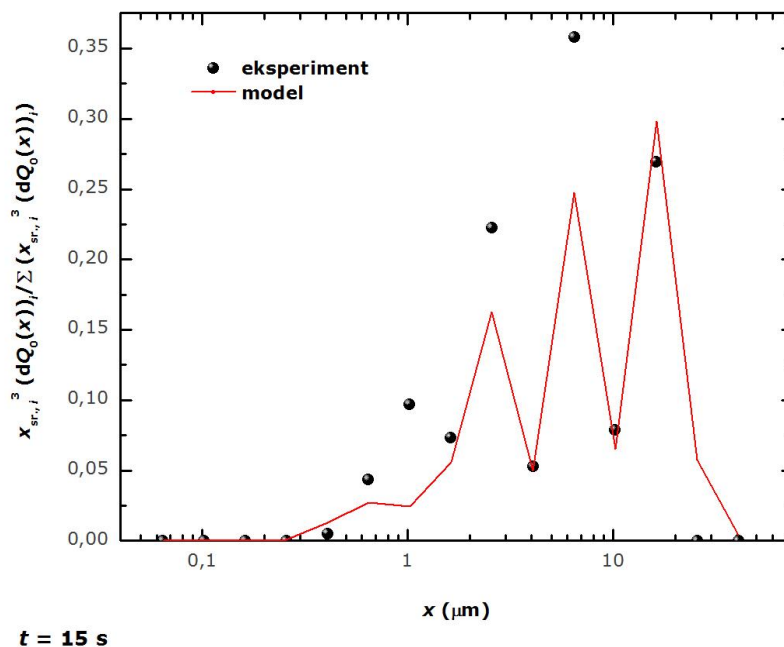
$$SSE = \sum_t \sum_{i=1}^{15} \left(\frac{x_{sr,i}^3 (dQ_0(x))_i}{\sum_{i=1}^{15} x_{sr,i}^3 (dQ_0(x))_i} - \frac{x_{sr,i}^3 (d\hat{Q}_0(x))_i}{\sum_{i=1}^{15} x_{sr,i}^3 (d\hat{Q}_0(x))_i} \right)^2 \quad (3.1.)$$

U primjeni sekvencijalne procedure modeliranja, razmatrano je svako vrijeme zasebno te je i suma kvadrata odstupanja računata na razini svakog pojedinog vremena u domeni 0-90 s.

Metoda optimizacije, očitovana u minimiziranju sume kvadrata odstupanja (funkcije cilja), korištena je u procjeni procesnog parametra, konstante brzine koalescencije β_0 . U slučaju nesekvencijalne procedure modeliranja procijenjen je jedan procesni parametar na razini čitave domene vremena s jednako vrednovanim vremenima, a za pristup sekvencijalnog modeliranja dobiveno je šest procesnih parametara, svaki za pojedino vrijeme unutar domene. Dodatno, izračunata je srednja vrijednost konstante brzine koalescencije i ista je uspoređena s onom dobivenom primjenom nesekvencijalne procedure modeliranja.

4. REZULTATI

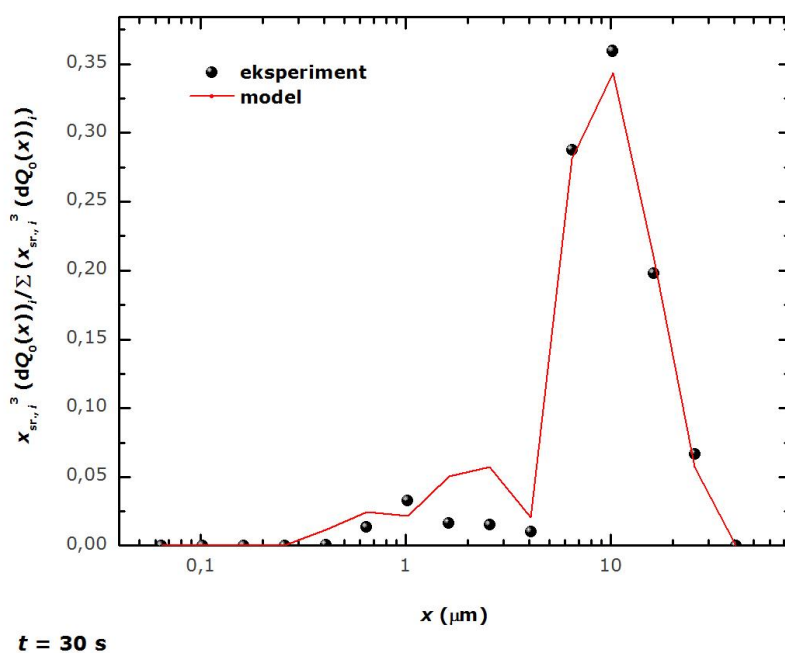
4.1. Nesekvencijalna procedura modeliranja



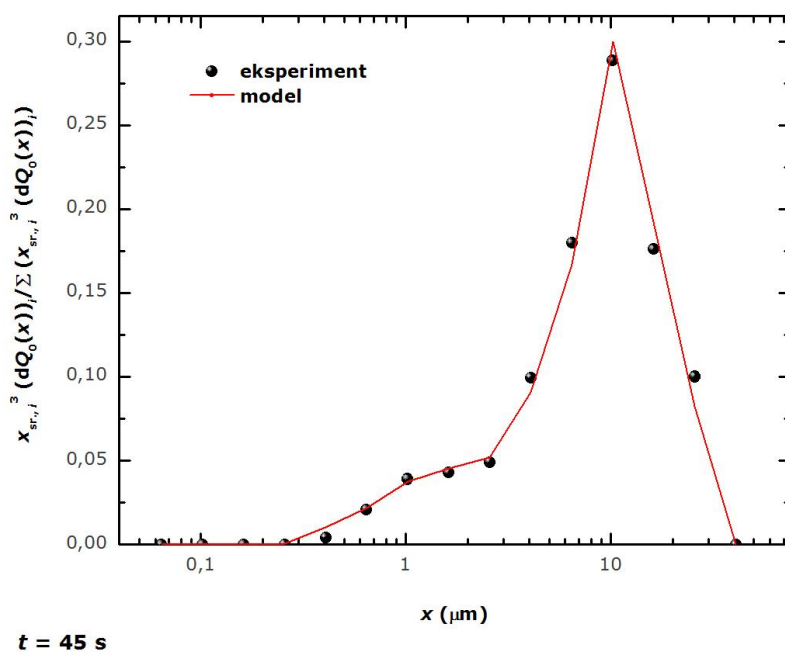
Slika 4.1. Usporedni prikaz simulirane i eksperimentalne raspodjele veličina čestica TiO_2 tijekom njezina granuliranja; vrijeme granuliranja $t = 15 \text{ s}$; nesekvencijalna procedura modeliranja.

Tablica 4.1. Parametri modela za nesekvencijalnu proceduru; procijenjena konstanta brzine koalescencije za domenu vremena $[0,90] \text{ s}$, te ukupna suma kvadrata odstupanja (SSE).

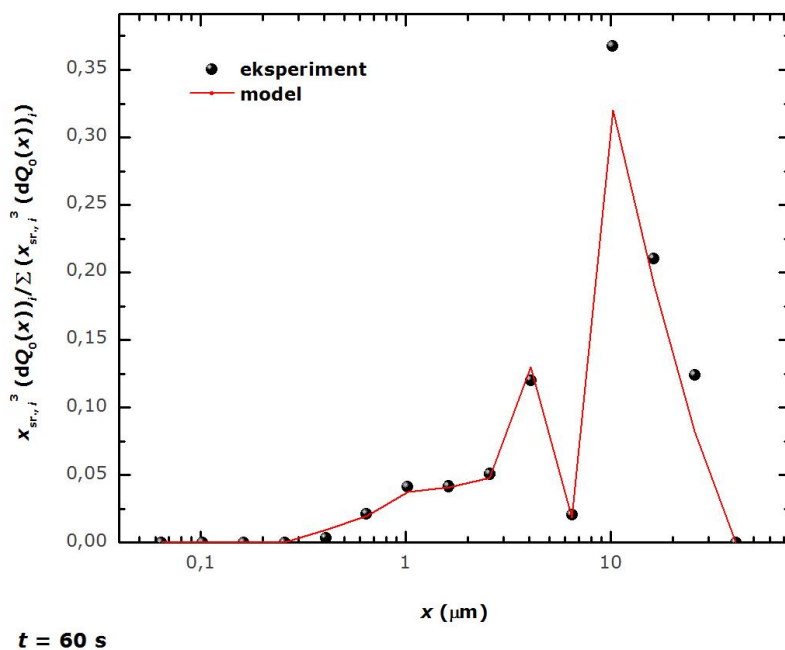
$\beta_0 (\text{s}^{-1})$	SSE
$8,1 \cdot 10^{-3}$	0,2302



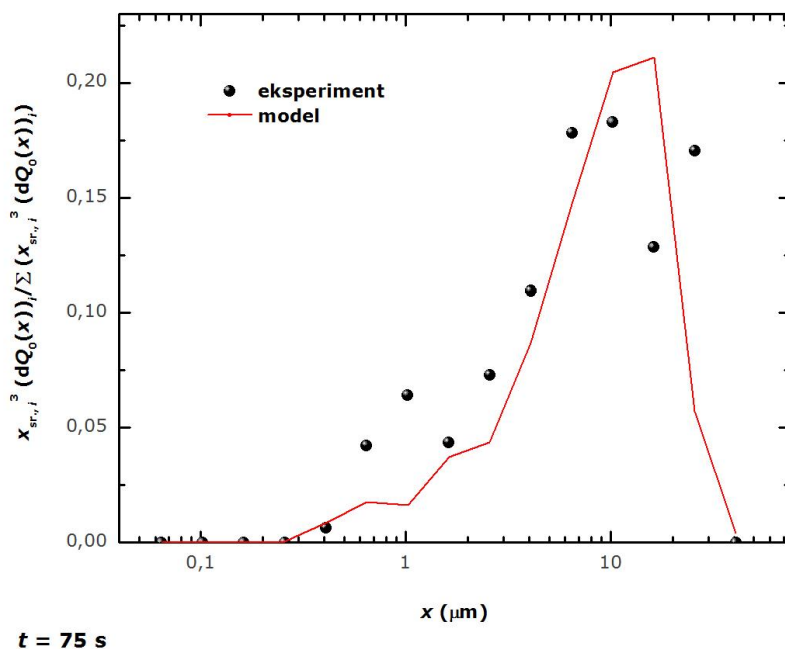
Slika 4.2. Usporedni prikaz simulirane i eksperimentalne raspodjele veličina čestica TiO_2 tijekom njezina granuliranja; vrijeme granuliranja $t = 30 s$; nesekvencijalna procedura modeliranja.



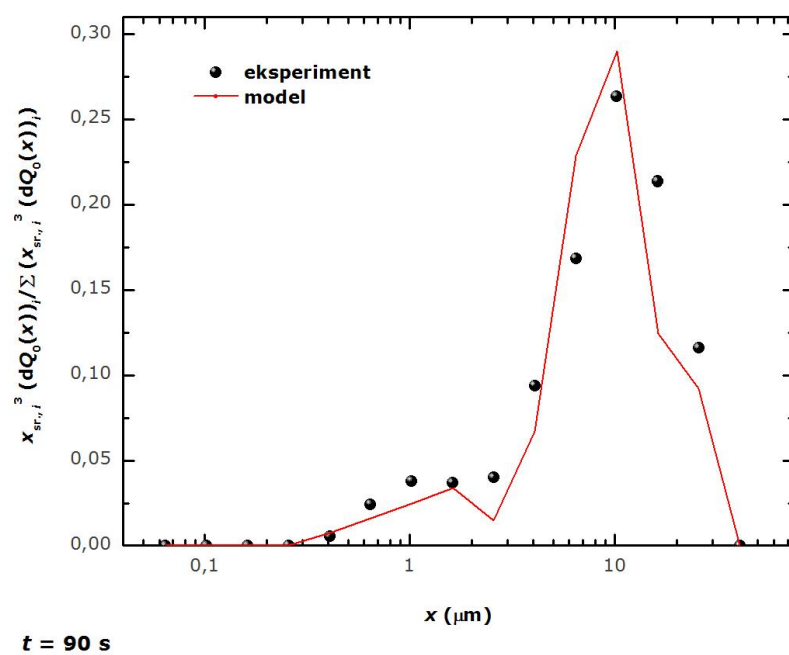
Slika 4.3. Usporedni prikaz simulirane i eksperimentalne raspodjele veličina čestica TiO_2 tijekom njezina granuliranja; vrijeme granuliranja $t = 45 s$; nesekvencijalna procedura modeliranja.



Slika 4.4. Usporedni prikaz simulirane i eksperimentalne raspodjele veličina čestica TiO_2 tijekom njezina granuliranja; vrijeme granuliranja $t = 60 s$; nesekvencijalna procedura modeliranja.

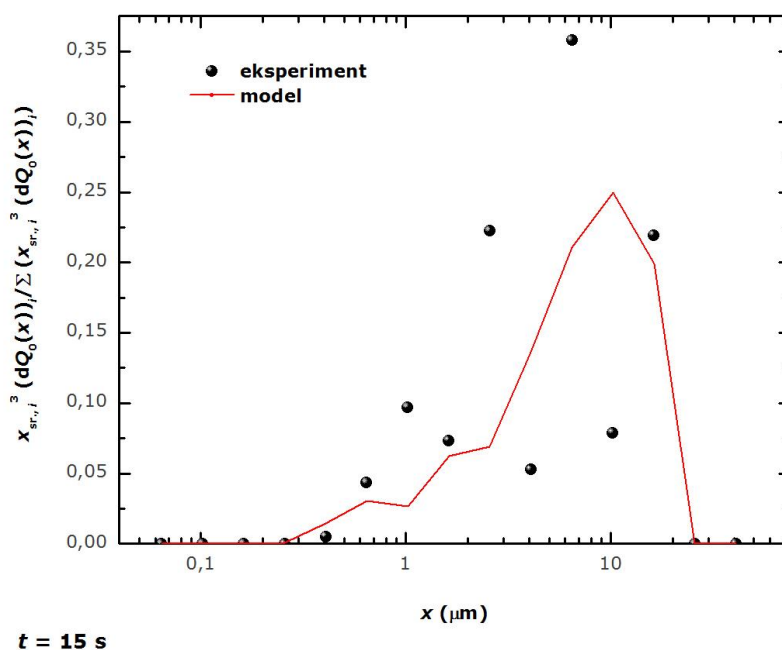


Slika 4.5. Usporedni prikaz simulirane i eksperimentalne raspodjele veličina čestica TiO_2 tijekom njezina granuliranja; vrijeme granuliranja $t = 75 s$; nesekvencijalna procedura modeliranja.



Slika 4.6. Usporedni prikaz simulirane i eksperimentalne raspodjele veličina čestica TiO_2 tijekom njezina granuliranja; vrijeme granuliranja $t = 90 \text{ s}$; nesekvencijalna procedura modeliranja.

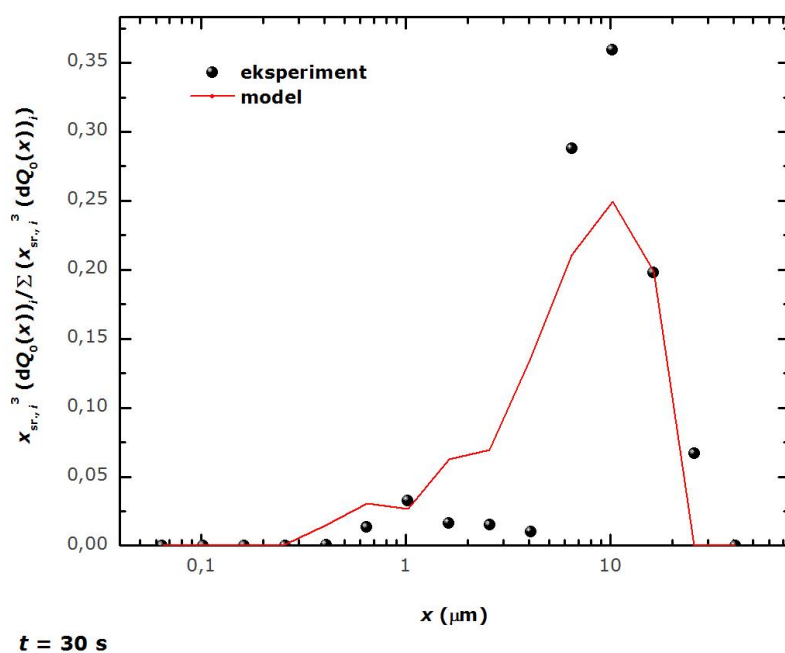
4.2. Sekvencijalna procedura modeliranja



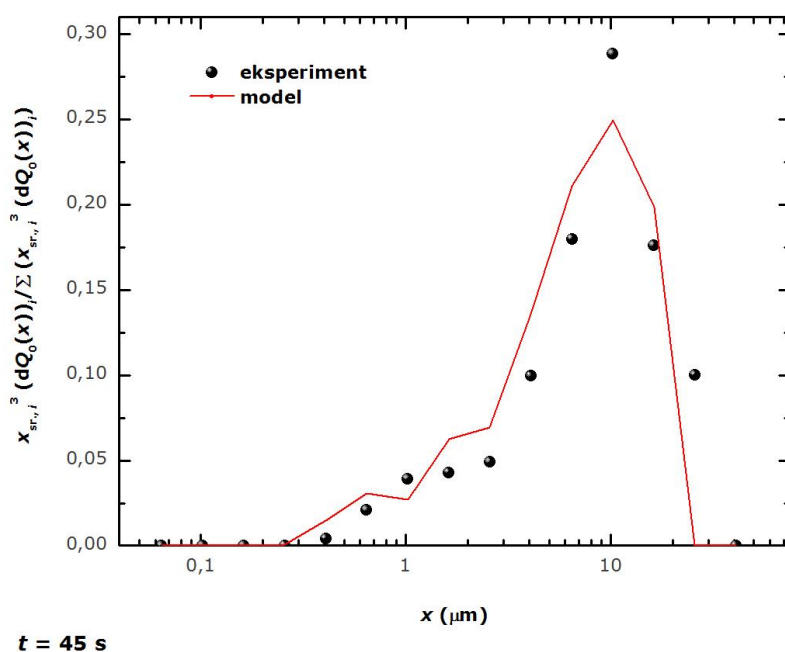
Slika 4.7. Usporedni prikaz simulirane i eksperimentalne raspodjele veličina čestica TiO_2 tijekom njezina granuliranja; vrijeme granuliranja $t = 15$ s; sekvencijalna procedura modeliranja.

Tablica 4.2. Parametri modela za sekvencijalnu proceduru; procijenjena konstanta brzine koalescencije za svako pojedino vrijeme, te pripadajuće sume kvadrata odstupanja (SSE).

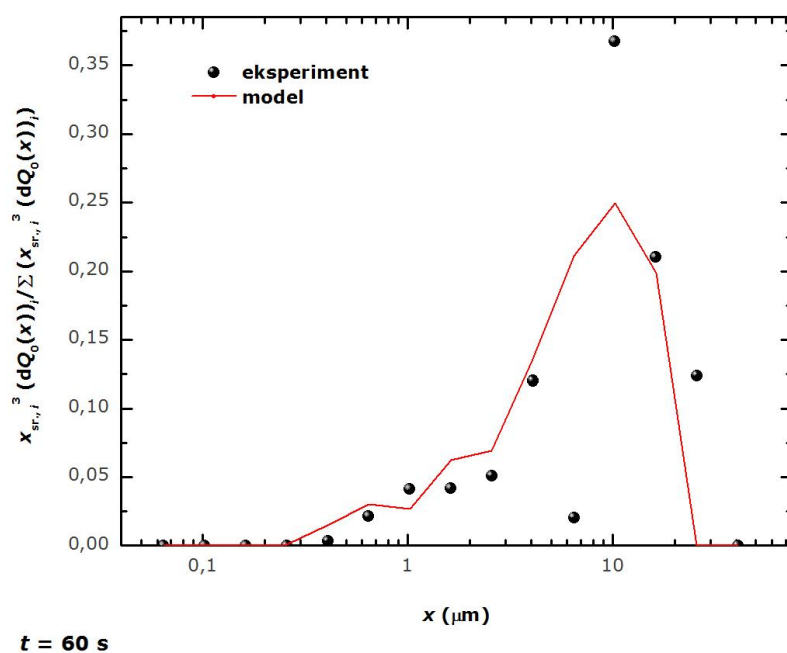
Vrijeme granuliranja t (s)	β_0 (s^{-1})	SSE
15	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,0914
30	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,0439
45	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,0155
60	$9 \cdot 10^{-4}$	0,0670
75	$8,0 \cdot 10^{-3}$	0,0422
90	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,0192
[0,90]	$2,9 \cdot 10^{-3}$ srednja vrij.	0,2792 suma pojedinačnih



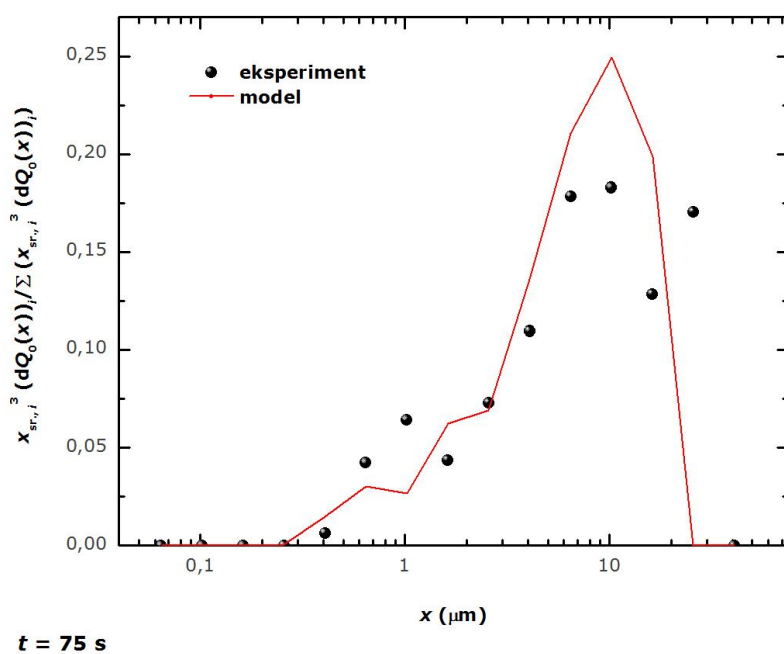
Slika 4.8. Usporedni prikaz simulirane i eksperimentalne raspodjele veličina čestica TiO_2 tijekom njezina granuliranja; vrijeme granuliranja $t = 30$ s; sekvencijalna procedura modeliranja.



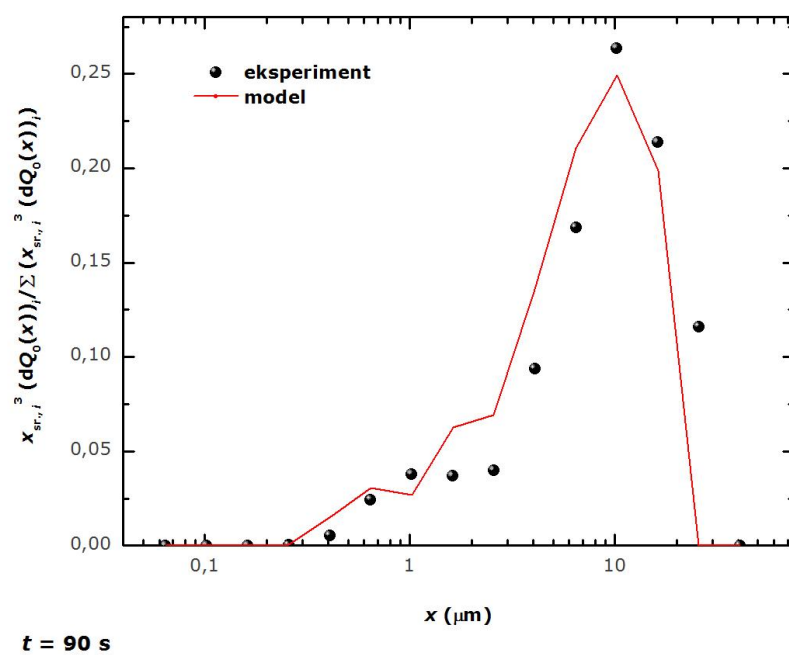
Slika 4.9. Usporedni prikaz simulirane i eksperimentalne raspodjele veličina čestica TiO_2 tijekom njezina granuliranja; vrijeme granuliranja $t = 45$ s; sekvencijalna procedura modeliranja.



Slika 4.10. Usporedni prikaz simulirane i eksperimentalne raspodjele veličina čestica TiO_2 tijekom njezina granuliranja; vrijeme granuliranja $t = 60 s$; sekvencijalna procedura modeliranja.



Slika 4.11. Usporedni prikaz simulirane i eksperimentalne raspodjele veličina čestica TiO_2 tijekom njezina granuliranja; vrijeme granuliranja $t = 75 s$; sekvencijalna procedura modeliranja.



Slika 4.12. Usporedni prikaz simulirane i eksperimentalne raspodjele veličina čestica TiO_2 tijekom njezina granuliranja; vrijeme granuliranja $t = 90$ s; sekvencijalna procedura modeliranja.

5. RASPRAVA

U ovom radu primijenjen je mehanistički pristup populacijskom bilancom u modeliranju procesa fizičke pretvorbe tvari. Modeliranje procesa granuliranja u ovome istraživanju podrazumijeva ispitivanje mogućnosti primjene 1-D populacijske bilance u diskretiziranom obliku²⁰ te Size-Independent Kernel (SIK) modela koalescencije¹⁹ u simuliranju realnih promjena svojstva nanostrukturirane tvari TiO_2 (raspodjele veličina čestica) tijekom njezina granuliranja. Prethodnim istraživanjima ostvareno je uspješno nesekvencijalno modeliranje za dani partikulski sustav. Ovom studijom nastojalo se za isti, do sada negranuliran (s danim vezivima otpadnih tvari) sustav, provesti sekvencijalno modeliranje i utvrditi različitosti među korištenim procedurama.

Usporedni studij eksperimentalnih i simuliranih raspodjela veličina čestica (slike 4.1.-4.6. te 4.7.-4.12.) ukazuje, za obje procedure, na mogućnost primjene takvog pristupa u predviđanju stvarnih promjena raspodjela veličina čestica TiO_2 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 0,2302 (tablica 4.1.) te za pristup sekvencijalnog modeliranja 0,2792 (tablica 4.2.). Za slučaj nesekvencijalne procedure i za vremena granuliranja 30, 45 i 60 s (slike 4.2.-4.6.) 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 je uočeno da simulirane raspodjele vrlo uspješno prate trend eksperimentalnih. Primijećena su nemala odstupanja u predviđanju raspodjela za ostala vremena i manje uspješno predviđanje samog trenda. Za slučaj primjene sekvencijalne procedure (slike 4.7.-4.12.) nisu ostvarena tako dobra predviđanja raspodjela veličina čestica za pojedina vremena. U slučaju rješavanja populacijske bilance (sustava od 15 ODJ) te optimizacije na razini svakog pojedinog vremena nije moguće ostvariti tako dobra slaganja eksperimentalnih i simuliranih raspodjela veličina čestica što je i posve logično budući se nesekvencijalna procedura modeliranja oslanja na globalnoj minimizaciji funkcije cilja i traženju najpovoljnijeg rješenja na razini čitave domene vremena.

Primjenom modela koalescencije (samo jednog mehanizma), 1-D PB te SIK modela, ostvareno je za vremena 30, 45 i 60 s uspješno opisivanje i predviđanje promatranog svojstva pomoćne 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.¹⁸ Usporedni studij raspodjela sadržanih ovim istraživanjem u određenoj mjeri ukazuje na mehanističku sliku procesa mokrog granuliranja, 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 2.2.). Stoga, dobivena nemala odstupanja (za vremena 15, 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 (sekvencijalna i nesekvencijalna) s određenim poboljšanjima kako bi se detektirao pravi uzrok prisutnosti toliko dobrog predviđanja raspodjela za 30, 45 i 60 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 se naziru u primjeni više-dimenzijske populacijske bilance pogotovu jer je prisutno nastojanje u predviđanju svojstva višefaznog partikulskog sustava,²² odnosno matrice čvrstog (čvrsti TiO_2 , kapljevito vezivo te zrak). Prakash i sur. (2013)²² te Ramachandran i Barton (2010)²³ 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 nanostrukturirane tvari (raspodjele veličina čestica) tijekom procesa granuliranja.

Nelder-Mead metoda optimizacije korištena je u procjeni karakterističnog procesnog parametra. Minimiziranjem ukupne sume kvadrata odstupanja i sume kvadrata odstupanja za svako pojedino vrijeme (u slučaju sekvencijalne procedure) procijenjen je karakterističan procesni parametar, konstanta brzine koalescencije (tablice 4.1. i 4.2.). Time, kvantificirana je, sa stajališta sekvencijalne i nesekvencijalne procedure, kinetika fizičke pretvorbe nanostrukturirane tvari TiO_2 u stohastičkom okruženju fluidiziranog sloja.

6. ZAKLJUČAK

Ovim radom ističe se prisutnost različitih pravila uvećanja procesa granuliranja. Skup pravila primjenjiv je za uvećanje šaržnog i/ili kontinuiranog procesa granuliranja, ali ne pogoduje željenom održanju svih karakteristika kolektiva granula.

Dodatno, sagledani su pristupi kojima se modeliraju procesi fizičke pretvorbe tvari granuliranjem odnosno modeli kojima se simulira određeno svojstvo sustava u procesu granuliranja. U većini slučajeva prednost zaslužuju mehanistički modeli budući njihova dobra odnosno loša primjenjivost može ukazati na mehanističku sliku fenomena.

Proces fizičke pretvorbe nanostrukturirane tvari TiO_2 modeliran je mehanističkim pristupom, primjenom populacijske bilance. Ispitana je mogućnost primjene 1-D populacijske bilance u diskretiziranom obliku te SIK modela koalescencije u predviđanju stvarnih promjena raspodjela veličina čestica TiO_2 tijekom njezina granuliranja. U modeliranju procesa primijenjene su sekvencijalna i nesekvencijalna procedura.

Ostvareno je dobro slaganje između eksperimentalnih i simuliranih raspodjela veličina čestica za slučaj nesekvencijalne procedure i vremena granuliranja 30, 45 i 60 s. Modeli samo jednog mehanizma granuliranja, koalescencije uspješno opisuju i predviđaju promatrano svojstvo TiO_2 tijekom njezine ukupne fizičke pretvorbe za dana vremena granuliranja.

Također, primijećena su nemala odstupanja u predviđanju raspodjela veličina čestica nanostrukturirane tvari za ostala vremena. Dobivena odstupanja ukazuju na značajan doprinos svih mehanizama u granuliranju TiO_2 fotokatalizatora. Za slučaj primjene sekvencijalne procedure nisu ostvarena tako dobra predviđanja raspodjela veličina čestica za pojedina vremena.

Za uspješnu fizičku pretvorbu nanostrukturirane tvari TiO_2 u stohastičkom okruženju fluidiziranog sloja procijenjen je, za obje procedure modeliranja, minimiziranjem ukupne sume kvadrata odstupanja, karakterističan parametar, konstanta brzine koalescencije.

7. LITERATURA

1. D.M. Newitt, J.M. Conway-Jones, A contribution to the theory and practice of granulation, *Trans. I. Chem. Eng.* 36 (1958) 422-441
2. C.E. Capes, P.V. Danckwerts, Granule formation by the agglomeration of damp powders: Part I. The mechanism of granule growth, *Trans. I. Chem. Eng.* 43 (1965) 116-124
3. B. Ennis, J. Litster, *The science and Engineering of Granulation Processes*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2004.
4. E.L. Parrott, Densification of Powders by Concavo-Convex Roller Compactor, *J. Pharm. Sci.* 32 (1981) 288-291
5. I. Niklasson Björn, A. Jansson, M. Karlsson, S. Folestad, A. Rasmuson, Empirical to mechanistic modelling in high shear granulation, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 3795 – 3803
6. Y. Miyamoto, S. Ogawa, M. Miyajima, M. Matsui, H. Sato, K. Takayama, T. Nagai, An application of the computer optimization technique to wet granulation process involving explosive growth of particles, *Int. J. Pharm.* 149 (1997) 25-36
7. D. Ameye, E. Keleb, C. Vervaet, J.P. Remona, E. Adams, D.L. Massart, Scaling-up of a lactose wet granulation process in Mi-Pro high shear mixers, *Eur. J. Pharm. Sci.* 17 (2002) 247–251
8. A. Faure, I.M. Grimsey, R.C. Rowe, P. York, M.J. Cliff, Applicability of a scale-up methodology for wet granulation processes in Collette Gral high shear mixer-granulators, *Eur. J. Pharm. Sci.* 8 (1999) 85–93
9. P.J. Sirois, G.D. Craig, Scale-up of a High-Shear Granulation Process Using a Normalized Impeller Work Parameter, *Pharm. Dev. Technol.* 5 (2000) 365–374
10. G. Betz, P. Junker Bürgin, H. Leuenberger, Power consumption measurement and temperature recording during granulation, *Int. J. Pharm.* 272 (2004) 137–149
11. M. Bardin, P.C. Knight, J.P.K. Seville, On control of particle size distribution in granulation using high-shear mixers, *Powder Technol.* 140 (2004) 169– 175
12. P.C. Knight, J.P.K. Seville, A.B. Wellm, T. Instone, Prediction of impeller torque in high shear powder mixers, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 4457–4471
13. P.A. Cundall, D.L. Strack, A discrete numerical model for granular assemblies, *Geotechnique* 29 (1979) 47-65
14. J.A. Gantt, I.T. Cameron, J.D. Litster, E.P. Gatzke, Determination of coalescence kernels for high-shear granulation using DEM simulations, *Powder Technol.* 170 (2006) 53–63
15. P. Rajniak, F. Stepanek, K. Dhanasekharan, R. Fan, C. Mancinelli, R.T. Chern, A combined experimental and computational study of wet granulation in a Wurster fluid bed granulator, *Powder Technol.* 189 (2009) 190–201
16. A. Glasnović, *Mehanika fluida, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Interna skripta*, 2011.
17. A.D. Randolph, M.A. Lason, *Theory of Particulate Processes-Analysis and Techniques of Continuous Crystallization*, Academic Press, New York, 1971.
18. K. Žižek, 2010. Komparativna istraživanja granulacijskog procesa, *Doktorska disertacija*, Zagreb, Hrvatska.
19. P.C. Kapur, D.W. Fuerstenau, A coalescence model for granulation, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 8(1) (1969) 56-62
20. M.J. Hounslow, R.L. Ryall, V.R. Marshall, A Discretized Population Balance for Nucleation, Growth, and Aggregation, *AIChE J.* 34 (1988) 1821-1831

21. M. Smith, T. Matsoukas, Constant-number Monte Carlo simulation of population balances, *Chem. Eng. Sci.* 53 (1998) 1777—1786
22. 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
23. 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. $\text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$)
D	- funkcija nestajanja ("dead") (no. $\text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$)
$\vec{F}_c$	- zbroj sila na česticama (posljedica interakcije s drugim česticama) (N)
$\vec{F}_w$	- zbroj sila na česticama (posljedica sudara sa stjenkom) (N)
Fr	- Froudeova bezdimenzijska značajka (-)
g	- ubrzanje sile teže ($9,81 \text{ m s}^{-2}$)
$\vec{g}$	- vektorsko ubrzanje sile teže ($9,81 \text{ m s}^{-2}$)
I	- inercija (N m)
$\vec{M}$	- vektorski moment (posljedica sudara čestica-čestica i čestica-stijenska) (N m)
m	- masa čestica (kg)
N	- broj okretaja miješala (pri smičnim granulatorima) te diska/bubnja (pri granuliranju s prevrtanjem) (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})
P	- utrošena snaga (W)
p	- tlak (Pa)
$(dQ_0(x))_i$	- brojčani udio jedinki u veličinskom intervalu i ; eksperimentalni podaci (-)
$(d\hat{Q}_0(x))_i$	- brojčani udio jedinki u veličinskom intervalu i ; simulirani podaci (-)
R	- polumjer miješala (m)
T	- moment sile (N m)
t	- vrijeme granuliranja (s)
u	- ukupni volumen granule (m^3)
v	- ukupni volumen granule (m^3)
$\vec{v}$	- vektorska brzina čestica (m s^{-1})
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)
$\vec{v}_e$	- vektor brzine vanjskih koordinata (m s^{-1})
$\vec{v}_i$	- vektor brzine unutarnjih koordinata (m s^{-1})
x	- veličina jedinice (iskazana promjerom) (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; <i>SIK</i> model (s^{-1})
ξ_i	- promatrano svojstvo jedinke u populaciji
ρ_g	- gustoća granule ($kg\ m^{-3}$)
τ	- smično naprezanje (Pa)
ν	- kinematička viskoznost fluida ($m^2\ s^{-1}$)
ω	- kutna brzina miješala (pri smičnim granulatorima) te bubnja (pri granuliranju s prevrtanjem) ($rad\ s^{-1}$)
$\vec{\omega}$	- vektorska kutna brzina ($rad\ s^{-1}$)
i	- promatrani veličinski interval ($i = 1...15$)
$i_{max.}$	- veličinski interval najvećih veličina jedinki ($i_{max} = 15$)
j	- veličinski interval jedinke koja se sudara sa promatranom ($j = 1..i_{max}$)
m	- broj unutarnjih koordinata (promatranih svojstava) jedinke u populaciji (no.)

1-D Hounslowov model za predviđanje raspodjela veličina čestica
TiO₂ u domeni veličina jedinki 0,05-50,00 μm,
odnosno za promatrane veličinske razrede ($i = 1...15$);
15 ODJ s ugrađenim *SIK* modelom koalescencije

$i = 1$

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

$i = 2$

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

$i = 3$

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

$i = 4$

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

$i = 5$

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

$i = 6$

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

$i = 7$

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

$i = 8$

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

$i = 9$

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

 $i = 10$

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

 $i = 11$

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

 $i = 12$

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

 $i = 13$

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

 $i = 14$

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

 $i = 15$

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

Primijenjena sintaksa *MATLAB* softverskog paketa;
sekvencijalna procedura modeliranja

```
clear all  
clc  
beta0 = 1e-3;  
global Nmat_SSE  
beta = fminsearch(@SSE, beta0)  
  
clear all  
clc  
n = 2;  
N10 = 0.0;  
N20 = 0.0;  
N30 = 0.0;  
N40 = 0.000741;  
N50 = 0.01479;  
N60 = 0.03054;  
N70 = 0.02695;  
N80 = 0.06248;  
N90 = 0.06928;  
N100 = 0.13603;  
N110 = 0.21088;  
N120 = 0.24958;  
N130 = 0.19873;  
N140 = 0;  
N150 = 0;  
N0 = [N10;N20;N30;N40;N50;N60;N70;N80;N90;N100;N110;N120;N130;N140;N150];  
t = linspace(0,15,n);  
  
% numerička rješenja (Runge-Kutta)  
  
% options = odeset('RelTol',1e-4,'AbsTol',[1e-4 1e-4 1e-5]);  
[T,Nmat] = ode45(@system,t,N0,[],beta); % []->options
```

Prilog

```
function SSE_total = SSE(beta)

n = 2;
N10 = 0.0;
N20 = 0.0;
N30 = 0.0;
N40 = 0.000741;
N50 = 0.01479;
N60 = 0.03054;
N70 = 0.02695;
N80 = 0.06248;
N90 = 0.06928;
N100 = 0.13603;
N110 = 0.21088;
N120 = 0.24958;
N130 = 0.19873;
N140 = 0;
N150 = 0;
N0 = [N10;N20;N30;N40;N50;N60;N70;N80;N90;N100;N110;N120;N130;N140;N150];
t = linspace(0,15,n);
% numeri?ka rješenja (Runge-Kutta)
%beta = 0.001;
% options = odeset('RelTol',1e-4,'AbsTol',[1e-4 1e-4 1e-5]);
[T,Nmat] = ode45(@system,t,N0,[],beta); % []->options

Nexp = [Nt2];
global Nmat_SSE
Nmat_SSE = Nmat(2:2,:);

% SSE
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
```

Curriculum Vitae

Martin Gojun rođen je 26. listopada 1992. godine u Zagrebu. Svoje osnovnoškolsko obrazovanje stekao je pohađajući OŠ "Cvjetno naselje" u Zagrebu. 2007. godine upisuje 4. jezičnu gimnaziju u Zagrebu, gdje uz jezike, pokazuje izniman interes za prirodne znanosti, pogotovo kemiju.

Nakon završene srednje škole, 2007. godine upisuje željeni studij Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Kao student preddiplomskog studija obavlja ulogu demonstratora na kolegijima Mikrobiologija i Zaštita okoliša, Zavoda za industrijsku ekologiju, te je član Studentskog zbora i studentski pravobranitelj Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.