

Sušenje prirodnih materijala u sušioniku s raspršivanjem

Milosavljević, Nikola

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:284076>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-14**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Nikola Milosavljević

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Nikola Milosavljević

**SUŠENJE PRIRODNIH MATERIJALA U SUŠIONIKU S
RASPRŠIVANJEM**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr.sc. Aleksandra Sander

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

Zagreb, rujan 2017.

*Ovaj je rad izrađen na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo
Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu pod
mentorstvom prof. dr. sc. Aleksandre Sander.*

Srdačno se zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Aleksandri Sander na prenesenom znanju, trudu, strpljenju te brojnim uputama i savjetima pri izradi ovog rada. Nadalje, zahvaljujem se Ani Petračić, mag. ing. cheming., na susretljivosti i velikoj pomoći prilikom izvođenja eksperimentalnih mjerenja. Također veliko hvala i svim ostalim djelatnicima Zavoda za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije.

Posebna zahvala ide mojoj obitelji koja mi je pružila iznimnu podršku tijekom studija.

Zahvaljujem se i svim kolegama i prijateljima koji su mi olakšali ove studentske dane i učinili ih zabavnim.

SAŽETAK

Zadnjih desetak godina ulažu se veliki napori i sredstva u istraživanje obnovljivih izvora energije. Nova generacija biogoriva kao sirovinu koristi biomasu algi od kojih se može proizvesti: biodizel, bioplin, bioulje, bioetanol itd. Osim kao sirovina za proizvodnju biogoriva, mikroalge se mogu koristiti i u drugim industrijama poput prehrambene i kozmetičke.

Sušenje s raspršivanjem je proces prevođenja kapljevite pojne smjese u čvrsto stanje uvođenjem otopine u struju vrućeg plina. U ovom radu ispitana je mogućnost sušenja vodenih suspenzija mikroalgi u sušioniku s raspršivanjem u svrhu dobivanja suhe biomase mikroalgi. Mikroalge su prikupljene iz četiri različita izvora te je njihov uzgoj nastavljen u laboratoriju. Istražena je učinkovitost sušenja suspenzija mikroalgi različitih koncentracija te su procijenjene raspodjele veličina kapljica koje nastaju raspršivanjem. Na temelju toga je proračunata kinetika sušenja koja je dodatno opisana različitim matematičkim modelima.

Ključne riječi: sušenje s raspršivanjem, mikroalge, raspodjela veličina kapljica, kinetika sušenja,

SUMMARY

In the last decade, a lot of resources and efforts have been invested in researching renewable energy sources. A new generation of biofuel uses algae biomass as raw material from which biodiesel, biogas, biooil, bioethanol, etc are produced. Aside from its use in biofuel production, microalgae can also be used in other industries, for example, food and cosmetic industry.

Spray drying is a process of transforming liquid mixture into a solid state by drying it with hot gas. The possibility of drying water suspensions of microalgae in a spray dryer for obtaining dry bioalgae mass is examined in this paper. Microalgae were collected at 4 different sources, and their growth was continued in a laboratory. The efficiency of drying microalgae suspensions of different concentrations was examined and the droplet size distribution obtained by atomization was estimated. Based on that, the kinetics of drying was calculated and described using different mathematical models.

Keywords: Spray drying, microalgae, drop size distribution, kinetics of drying

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Sušenje	3
2.1.1. Vlaga u materijalima	5
2.1.2. Kinetika sušenja	6
2.1.3. Matematički modeli sušenja.....	8
2.2. Sušenje s raspršivanjem	10
2.2.1. Atomizacija	13
2.2.2. Kontakt kapljica sa zagrijanim zrakom i isparavanje vlage	14
2.2.3. Odvajanje suhog produkta.....	15
2.3. Mikroalge.....	16
2.3.1. Uzgoj mikroalgi.....	18
2.3.2. Izdvajanje i prerada biomase iz mikroalgi	20
3. EKSPERIMENTALNI DIO	22
3.1. Svrha rada	22
3.2. Materijali.....	22
3.3. Priprema materijala.....	22
3.3.1. Prikupljanje mikroalgi i vodenog medija	22
3.3.2. Razvoj mikroalgi	24
3.3.3. Priprema mikroalgi za sušenje	24
3.4. Sušenje	27
3.5. Karakterizacija suspenzije mikroalgi	28
3.5.1. Identifikacija mikroalgi	28
3.5.2. Mjerenje gustoće	28
3.5.3. Određivanje viskoznosti	29

3.5.4. Određivanje koncentracije algi u suspenziji i konačnog sadržaja vlage	30
4. REZULTATI	31
5. RASPRAVA.....	62
5.1 Uzgoj i karakterizacija mikroalgi.....	62
5.2 Sušenje u sušioniku s raspršivanjem.....	63
5.2.1 Učinkovitost sušenja	63
5.2.2 Raspodjela veličina kapljica.....	64
5.2.3 Kinetika i matematičko modeliranje sušenja	65
7. POPIS SIMBOLA	68
8. LITERATURA	69
9. PRILOG.....	73
10. ŽIVOTOPIS	74

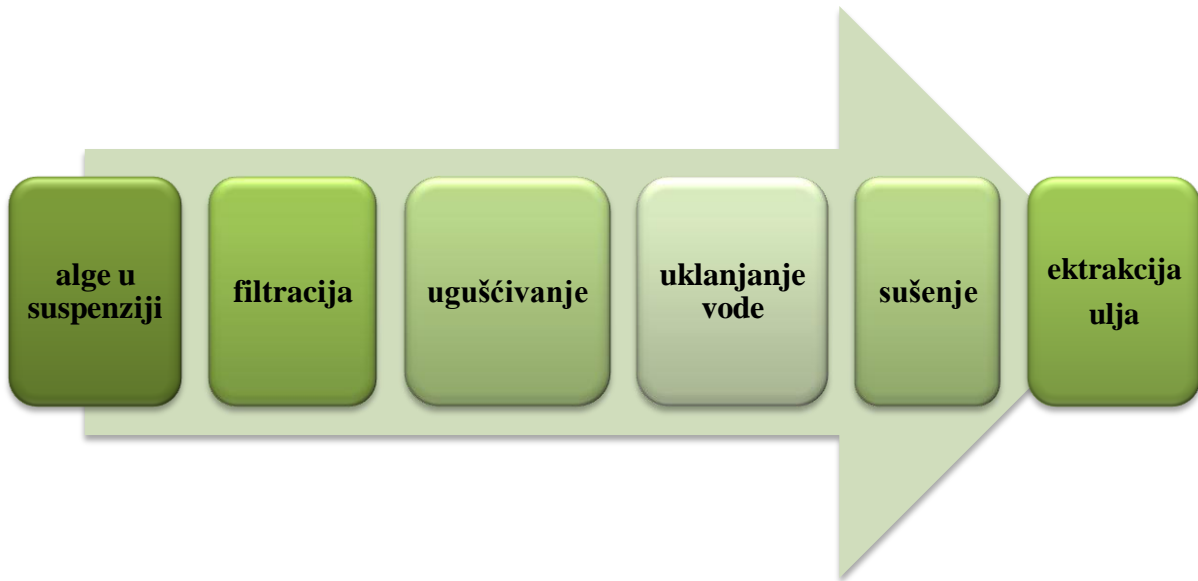
1. UVOD

Mnoge struke pokušavaju objasniti opstanak čovjeka na Zemlji pri čemu su donesene brojne teorije.¹ Svaka od tih teorija na svoj način pokušava objasniti uspjeh čovjeka, ali samo rijetke ukazuju na vrlo bitnu činjenicu da je za uspjeh bilo ključno svladati korištenje energije. Na početku, čovjek je koristio samo energiju svojih mišića sve dok nije usavršio vještinu korištenja vatre.^{1,2} Trebalo je oko pola milijuna godina, kroz koje je čovjek doživio brojne razvitke, promjene i revolucije, da dođe do nastanka sadašnjeg stanja, petro-civilizacije.² Ono što se nije promijenilo je da energija i dalje ima najveći utjecaj na uspjeh i moć. Fosilni izvori energije koji se trenutno najviše koriste imaju negativan utjecaj na društveno-političku i ekonomsku stabilnost raznih država te su često i predmet sukoba. Ono što posebno zabrinjava su ekološke promjene poput emisije štetnih stakleničkih plinova koji uzrokuju povećanje temperature atmosfere, itd.³ Konkretni pomak u pogledu zamjene fosilnih goriva postavila je europska direktiva 2009/28/EC koja promovira takozvani plan 20-20-20 kojemu je cilj povećati energetske učinkovitost i uštedjeti 20% energije, dostići 20% energije iz obnovljivih izvora u ukupnoj potrošnji i smanjiti emisiju stakleničkih plinova za 20%.⁴

Jedan od takvih alternativnih izvora je i biomasa iz koje se dobivaju biogoriva. Nakon prve generacije biogoriva koja su se dobivala iz šećernih, škrobnih i uljanih sirovina i druge generacije koja kao sirovine koristi poljoprivredne i šumarske sporedne proizvode te ostatke ulja i masti došlo je do razvoja treće generacije biogoriva čija je glavna sirovina biomasa algi. Prvenstveno se to odnosi na mikroalge iz kojih se mogu izolirati lipidi i koristiti kao sirovina za proizvodnju biodizela. Ono što mikroalge razlikuje od ostalih sirovina je to što se mogu brzo razvijati čak i u nepovoljnim uvjetima pri čemu za svoj rast i proizvodnju lipida koriste CO₂ te ga na taj način uklanjaju iz atmosfere.⁵ Postoji mnogo raznih vrsta mikroalgi i nemaju sve jednak potencijal proizvodnje lipida. Najčešći udio lipida u suhoj tvari biomase mikroalgi iznosi od 20-50%, ali u povoljnim uvjetima okoline neke alge mogu razviti i do 80%.⁶ Po hektaru raspoložive površine iz mikroalgi moguće je dobiti čak 58 m³ ulja što je čak dvostruko više od količine proizvedene iz drugih vrsta biomase te samim time proizvodnja biodizela iz mikroalgi ima veliku prednost.⁵

Da bi se dobilo ulje, mikroalge moraju proći različite procese prikazane na slici 1. Glavni zadatak tih procesa je uklanjanje vode odnosno izdvajanje biomase iz hranjive podloge. Najčešće operacije koje za to koriste su filtracija, flokulacija, floatacija, prešanje,

sedimentiranje i centrifugiranje. Koje će se operacije vršiti ovisi o vrstama mikroalgi, gustoći suspenzije i željenom stupnju kvalitete produkta.⁵



Slika 1. Procesi u izdvajanju ulja iz mikroalgi

Iako se navedenim procesima uklanja značajna količina vode to još nije zadovoljavajuće jer prisutnost vode usporava ekstrakciju i proizvodnju biodizela transesterifikacijom zbog čega udio vode treba svesti na minimum. Da bi se što temeljitije uklonio sav sadržaj preostale vode, pripremljenu sirovinu potrebno je osušiti. Najjednostavniji proces sušenja provodi se na otvorenom koristeći energiju sunca, ali najčešće klimatski uvjeti to ne dozvoljavaju pa se sušenje provodi u sušionicima zatvorenog tipa. Jedan od takvih sušionika je i sušionik s raspršivanjem.⁵ Prednosti takvih sušionika su što se sastoje od relativno jednostavne opreme koja u kontinuiranom režimu rada omogućava veliki kapacitet proizvodnje. Istraživanja kod proizvodnje biodizela treće generacije usmjereni su na nova tehnološka rješenja za sušenje biomase mikroalgi jer utrošak energije za sušenje može doseći i do 70% ukupno potrebne energije za proizvodnju biodizela.^{5,7}

Upravo je cilj ovog rada istražiti mogućnosti sušenja suspenzije mikroalgi u sušioniku s raspršivanjem kao jednog od procesa u proizvodnji biodizela treće generacije.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Sušenje

Sušenje je jedan od najstarijih procesa koji je nezamjenjiv u većini industrija posebice u kemijskoj, farmaceutskoj, papirnoj, polimernoj, keramičkoj, tekstilnoj i prehrambenoj industriji.⁸ Pod pojmom sušenje, najčešće se podrazumijeva toplinsko uklanjanje hlapljivih tvari u svrhu dobivanja suhog proizvoda. Hlapljiva tvar koja se uklanja u većini je slučajeva voda.⁹ Budući da je sušenje energetski vrlo zahtjevan proces, prije samog sušenja često je potrebno ukloniti veće količine vlage nekom od mehaničkih metoda poput filtracije, centrifugiranja ili istiskivanjem. Pri tim postupcima ne dolazi do promjene agregatnog stanja vlage. Tvari koje se suše u različitim su oblicima pa se tako mijenja i postupak sušenja o čemu će više biti riječi u nastavku.¹⁰

Osim krutih tvari moguće je provoditi sušenje odnosno uklanjati mali udio vlage iz kapljevitih i plinovitih tvari.^{10,11} Plinovite smjese se mogu sušiti fizikalno kemijski metodama pomoću higroskopnih tvari koje vežu vlagu na sebe ili kemijskim putem pomoću fosfor pentoksida koji u reakciji s vodom prelazi u fosfornu kiselinu. Dok se u svrhu uklanjanja vlage iz plinovitih smjesa uglavnom koriste procesi adsorpcije, apsorpcije i rektifikacije, za sušenje krutih i kapljevitih tvari koriste se toplinske metode sušenja.¹¹

Ovisno o načinu dovođenja topline materijalu postoje sljedeće metode sušenja:

1. Konvekcijsko sušenje kod kojeg se toplina vlažnom materijalu dovodi strujanjem toplog zraka ili nekog drugog inertnog plina.
2. Kondukcijsko sušenje kod kojeg se toplina potrebna za isparavanje dovodi preko ogrjevne površine, a zatim se isparena vlaga odvodi iz sušionika vakuumom ili zračnom strujom koja u ovome slučaju služi samo kao nosilac vlage.
3. Radijacijsko sušenje kod kojeg se materijal zagrijava toplinom koja se apsorbira na površini materijala. Posebnu vrstu sušionika predstavljaju mikrovalni sušionici kod kojih se toplina generira unutar materijala. Pri tome se cijeli volumen materijala istovremeno zagrijava zbog izlaganja visokofrekventnom elektromagnetskom zračenju te se postižu veće brzine sušenja.¹²

Postoji mnogo razloga zbog kojih se provodi proces sušenja. Jedan od prvih razloga sušenja je konzerviranje hrane. Pretpostavlja se da je čovjek hranu sušio prije nego što je uopće poznao kuhanje. Postoje dokazi da su plemena na području Egipta već 12000 godine pr. n. e. sušili ribu i perad koristeći sunčevu energiju te ih spremali kako bi ih mogli kasnije konzumirati. Slično je moguće pronaći i u Herodotovim zapisima iz petog stoljeća pr. n. e. koji također opisuje sušenje kao učinkovitu metodu očuvanja hrane.¹³ Hlađenje i zamrzavanje kao način konzerviranja hrane moglo se primjenjivati jedino sezonski i lokalno u područjima polarne klime. Za razliku od toga, sušenje se moglo primjenjivati u svim dijelovima svijeta i bilo je od vitalnog značaja za čovjeka u vrijeme kada lov i ribolov nisu bili uspješni ili kada se meso velikih životinja nije moglo odmah u cijelosti potrošiti.¹⁴ U samom početku hrana se konzervirala koristeći energiju sunca i strujanje vjetrova, a danas se koriste moderni dehidratori s reguliranim mikroklimatskim uvjetima.¹⁵

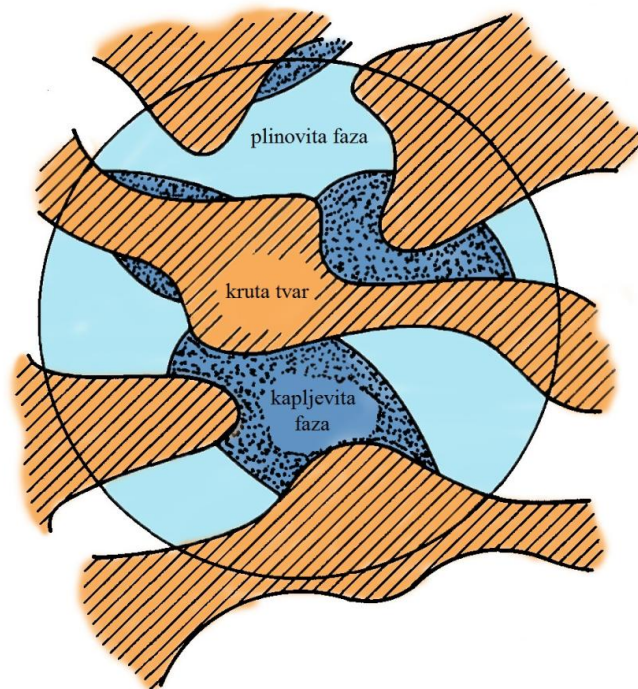
Sušenjem prehrambenih proizvoda osim konzerviranja, postižu se i drugi važni učinci poput smanjenja mase i volumena. To dovodi do sljedećeg razloga sušenja, a to je da je materijale često potrebno prevesti u oblik koji je lakši za pakiranje, doziranje, skladištenje te za transport. Sadržaj vlage produkta mora biti u zadanom rasponu kako bi se osigurala kvaliteta proizvoda. Za neke proizvode poput hrane prevelik udio vlage može negativno utjecati na rok trajanja i valjanost same hrane, dok preniski udio vlage može uzrokovati gubitak vrijednih hranjivih tvari. Sušenje se provodi i kako bi se zadovoljile zakonske i ugovorne obveze. Tako se posebno kontrolira sadržaj vlage npr. u proizvodima poput soli, duhana, brašna itd. koje krajnji korisnici kupuju po jedinicama mase. Sušenje je najčešće samo dio cjelokupnog procesa proizvodnje određenog produkta i provodi se jer izvedba kasnijih procesa obrade tvari zahtjeva da udio vlage bude unutar određenih granica. Dobri primjeri su mljevenje pšenice i prešanje farmaceutskih tableta.¹⁰



Slika 2. Konzerviranje ribe sušenjem na obali islandskog otoka

2.1.1. Vlaga u materijalima

Kada govorimo o vlazi koja se nalazi u krutim tvarima najčešće je dijelimo na slobodnu i vezanu vlagu. Kemijski sastav i fizikalna struktura tvari određuju u kojem će se obliku vlaga pojaviti. Vlaga može biti prisutna kao čista komponenta odnosno površinska voda, adsorbirana na površini materijala, te kao takva nije dio produkta i dolazi izvana na primjer kondenzacijom, pranjem itd. Takva voda se smatra slobodnom sve dok ne reagira s površinskim komponentama na krutoj tvari. Kada reagira s površinskim komponentama vlaga postaje dio strukture materijala vezana nekim solima, primarnom valencijom ili kao hidrat i takvu vlagu nazivamo kemijski vezanom vlagom. Vlagu adsorbiranu u koloidnim tvarima nazivamo hidratnom vodom. Ukoliko se vlaga u obliku pare ili kapljevine nalazi u porama promjera manjeg od 0,1 mm ona je mehanički vezana.^{10,15, 16, 17,}



Slika 3. Vlaga u poroznom materijalu

Svojstva, oblik i dimenzija uzorka te vrsta vlage i materijala određuju način prijenosa vlage kroz materijal. Slobodna se vlaga može kretati kapilarnim tokom pod utjecajem gradijenta tlaka koji se razvija zbog izlaganja materijala povišenoj temperaturi. Vodena para prisutna u šupljinama poroznog materijala kao i vezana vlaga kretat će se difuzijskim mehanizmom zbog gradijenta tlaka, koncentracije ili temperature. Veličina pora je također značajan faktor koji

definira mehanizam prijenosa vlage. Ako je promjer pora veći od 10^{-7} m, vlaga će se kretati kapilarnim mehanizmom, dok će se kroz sitnije pore kretati difuzijskim mehanizmom.^{16,17}

Prijenos vlage iz unutrašnjosti prema površini materijala i njeno isparavanje s površine zajedno sa prijenosom topline iz okoline na materijal određuju brzinu sušenja materijala. Vanjski uvjeti (temperatura, vlažnosti, brzina strujanja zraka, tlak itd.) određuju brzinu uklanjanja vodene pare s površine, a unutarnji uvjeti (fizikalna svojstva materijala, temperatura materijala, sadržaj vlage materijala itd.) određuju prijenos vlage iz unutrašnjosti materijala na površinu.¹⁶

Količina vlage prisutna u jediničnoj masi suhog materijala izražava se kao sadržaj vlage materijala. Ravnotežni sadržaj vlage, koji se definira kao sadržaj vlage vlažne krutine koji je u ravnoteži sa smjesom zraka i vlage, kod danog tlaka i temperature materijala sadržan je u mnogim matematičkim modelima koji opisuju kinetiku sušenja higroskopnih materijala, a ovisi o nizu parametara poput: kemijskog sastava, strukture materijala i svojstava okolnog zraka.¹⁷

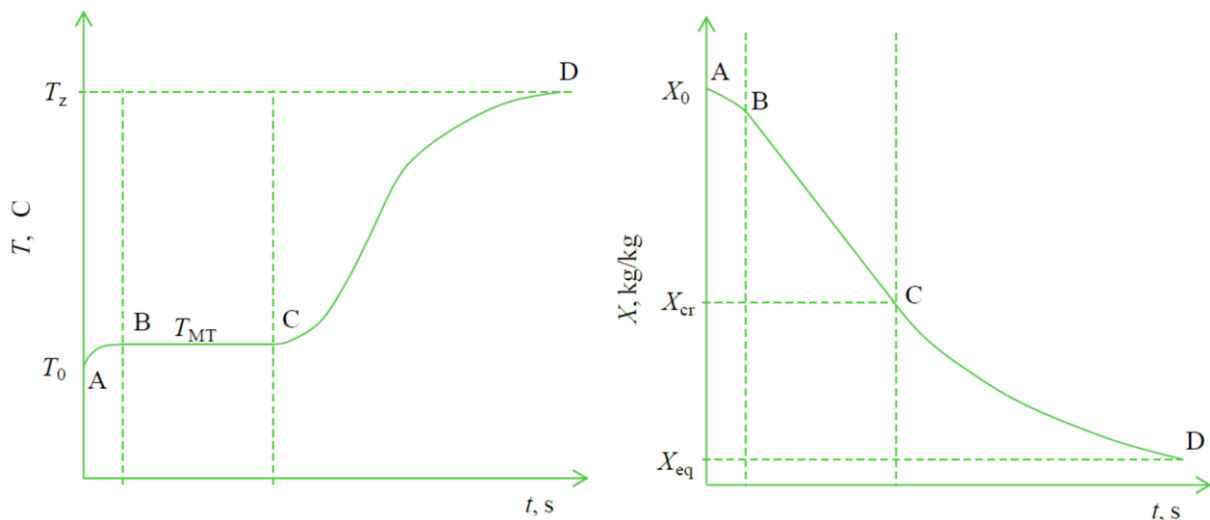
2.1.2. Kinetika sušenja

Kinetika sušenja opisuje promjenu temperature materijala i sadržaja vlage tijekom određenog vremena sušenja.¹⁰ Jedan od prvih znanstvenika koji se bavio istraživanjem sušenja bio je Lewis¹⁸ koji je 1921. godine u radu objavio da se tijekom sušenja određene krute tvari istovremeno odvijaju dva procesa:

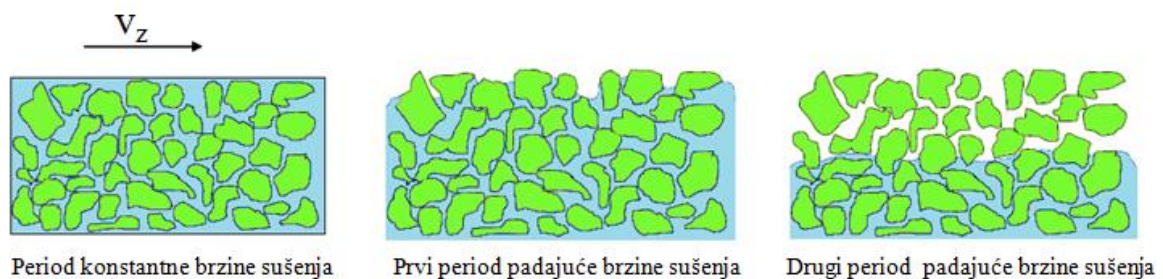
- ❖ prijenos toplinske energije iz okoline kako bi se isparila površinska vlaga
- ❖ prijenos unutarnje vlage do površine materijala i njeno isparavanje zbog procesa prijenosa topline^{18,19}

Na grafovima prikazanim na slici 4. može se uočiti nekoliko perioda zagrijavanja vlažnog materijala (A-B, B-C, C-D). Prvi period (A-B) karakterizira zagrijavanje vlažnog materijala to jest period stabilizacije u kojem se ishlapljuje mala količina površinske vlage prisutna na površini materijala. Tanak sloj vlage koja prekriva izloženu površinu (površina materijala) dostiže temperaturu mokrog termometra zraka. Drugi period (B-C) naziva se period konstantne brzine sušenja te kao što je vidljivo na grafu dolazi do linearnog smanjivanja

sadržaja vlage materijala. Dokle god je brzina dovođenja vlage iz unutrašnjosti dovoljno velika da se osigura potpuna mokra vanjska površina do tada će trajati i period konstantne brzine sušenja. Period konstantne brzine sušenja neće postojati ukoliko je početni sadržaj vlage materijala X_0 manji od kritičnog sadržaja vlage X_{kr} . Kada brzina dovođenja vlage iz unutrašnjosti više ne osigurava potpunu mokru vanjsku površinu započinje period padajuće brzine sušenja (C-D) koji traje do postizanja ravnotežnog sadržaja vlage. Točka C koja odgovara kritičnom sadržaju vlage ovisi o brzini sušenja, debljini materijala i promjeru pora materijala. Što je veća brzina sušenja i promjer pora, a manja debljina materijala to će i vrijednost kritičnog sadržaja vlage biti veća.^{16,17,20} Na slici 5. moguće je vidjeti stanje materijala tijekom pojedinih perioda sušenja.



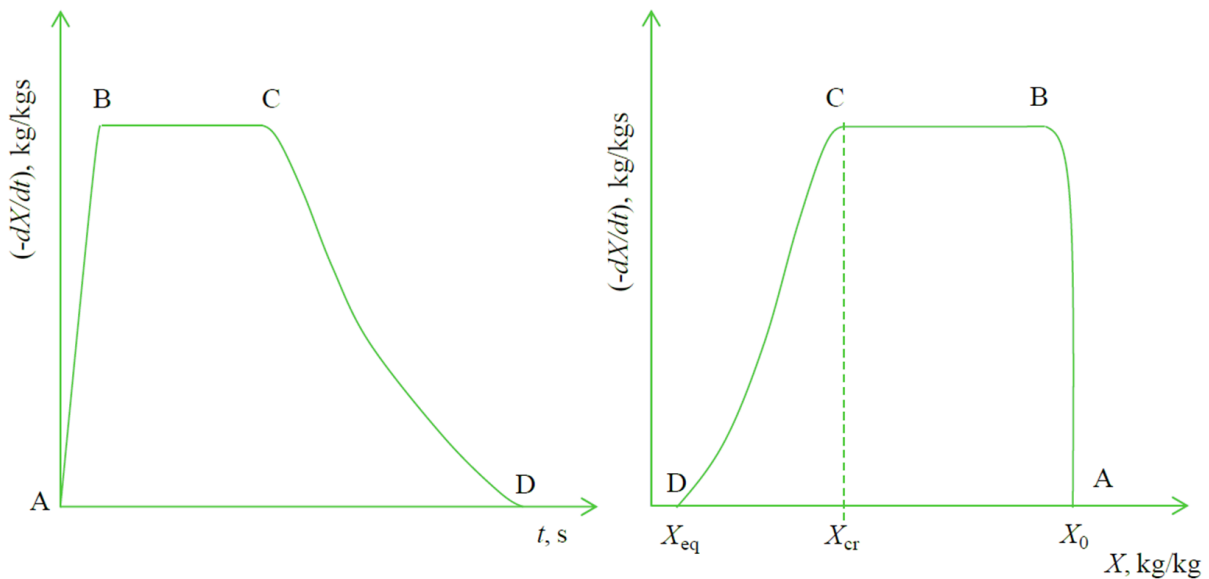
Slika 4. Grafički prikaz ovisnosti sadržaja vlage i temperature materijala o vremenu



Slika 5. Stanje materijala tijekom pojedinih perioda sušenja

Period padajuće brzine sušenja ne završava s potpuno suhim materijalom odnosno sva vlaga prisutna u materijalu nije bila slobodna (slika 6.). Razlog tome je što je nehigroskopi

materijal koji sadrži samo slobodnu vlagu, moguće potpuno osušiti samo ako okolni zrak ne sadrži nimalo vlage što je u praksi neostvarivo. Kod higroskopnih materijala može se uočiti i drugi period padajuće brzine sušenja koji traje sve do postizanja ravnoteže.^{17,20}

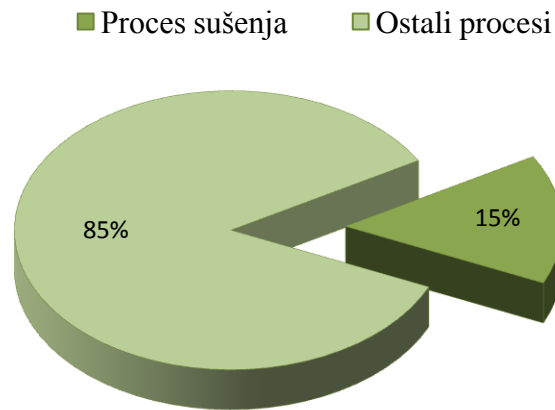


Slika 6. Grafički prikaz ovisnosti brzine sušenja o vremenu i sadržaju vlage

Osim ovisnosti sadržaja vlage i temperature materijala o vremenu, sušenje se može prikazati i krivuljama koje daju ovisnost brzine sušenja o vremenu i sadržaju vlage te kao što je vidljivo na slikama 4. i 6. karakteristični periodi prate jednak trend.

2.1.3. Matematički modeli sušenja

Sušenje je vjerojatno najstariji i najčešći proces u kemijskom inženjerstvu. U prilog tome govori činjenica da je do sad prijavljeno više od 400 tipova sušionika. Također u izvješćima nacionalnih potrošnji za industrijske procese određenih zemalja možemo uočiti da se za proces sušenja utroši oko 15% od ukupno potrošene energije u industriji (slika 7.) posebice u SAD-u, Kanadi, Francuskoj i Velikoj Britaniji. U Njemačkoj i Danskoj za proces sušenja utroši se čak četvrtina ukupne potrošene energije u industriji.¹⁶



Slika 7. Potrošnja energije u industriji

Sušenje je proces koji je iznimno složen i upravo veliki broj parametara koji utječu na sam proces čine ga izazovnim područjem za daljnje istraživanje i razvoj. Kako bi se poboljšao, predvidio i lakše opisao proces sušenja razvijaju se matematički modeli. Prilikom razvoja modela potrebno je pravilno odabrati parametre procesa kako bi se što više pojednostavnilo modeliranje i smanjilo proizvodne zahtjeve i potrošnju energije. Bitno je odabrati određeni tip sušionika, njegovu geometriju i način zagrijavanja. Od velike je važnosti također poznavanje geometrijskih karakteristika materijala poput: veličine čestica, raspodjele veličina čestica, raspodjele veličine pora, oblik čestica, kao i parametara za prijenos tvari: efektivni difuzijski koeficijent, koeficijent prijenosa tvari i konstanta sušenja. Najčešće korišteni modeli za opis procesa sušenja dani su u tablici 1.

Tablica 1. Najčešće korišteni matematički modeli za opis kinetike sušenja

Naziv modela	Matematički model
II.Fickov zakon	$\frac{X(t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \Psi = \frac{8}{\pi^n} \cdot \exp\left(-\frac{\pi^n}{4 \cdot x} \cdot D_{ef} \cdot t\right)$
Henderson i Pabis	$\Psi = A_0 \cdot \exp(-k_0 \cdot t)$
Sharaf-Eldeen, Blaisdell, Hamdy	$\Psi = A_0 \cdot \exp(-k_0 \cdot t) + A_1 \cdot \exp(-k_1 \cdot t)$
Lewis	$\Psi = \exp(-K \cdot t)$
Page	$\Psi = \exp(-k \cdot t^n)$
Modificirani Page	$\Psi = \exp\left[-\left(\frac{t}{t_k}\right)^n\right]$
Overhults, White, Hamilton i Ross	$\Psi = \exp(-k \cdot t)^n$
Thompson, Peart i Foster	$t = a \cdot \ln \Psi + b \cdot (\ln \Psi)^2$
Wang i Sing	$\Psi = 1 + a \cdot t + b \cdot t^2$
Midilli-Kucuk	$\Psi = a \cdot \exp(-k \cdot t^n) + b \cdot t$
Demir i sur.	$\Psi = a \cdot \exp[(-k \cdot t)^n] + b$

2.2. Sušenje s raspršivanjem

Sušenje raspršivanjem je veoma popularna metoda sušenja koja se koristi za sušenje suspenzija. Zasniva se na raspršivanju suspenzije u sitne kapljice koje se zatim suše u zagrijanom mediju, najčešće zraku.¹⁶ Osnovna razlika između sušenja s raspršivanjem i ostalih tehnika sušenja je što se kod ovog načina mogu izravno, u jednom koraku osušiti otopine, suspenzije ili emulzije. Koncept sušionika s raspršivanjem prvi puta je zabilježen 1872. godine kada ga je patentirao Samuel Perry.²¹ Proces je komercijaliziran u 1920-ima, a od 1980-ih godina koristi se u industriji u velikim mjerilima.²¹ Ova metoda sušenja je postala veoma popularna u zapadnim zemljama i to najviše za sušenje odnosno proizvodnju mlijeka u prahu. Trenutna procjena je da se koristi više od 25 000 sušionika s raspršivanjem za različite

namjene. Najviše se koristi za sušenje agrokemijskih i biotehnoških proizvoda, mliječnih proizvoda, bojila, farmaceutika, lateksa, keramičkih prašaka, krvne plazme i deterdženata.¹⁶

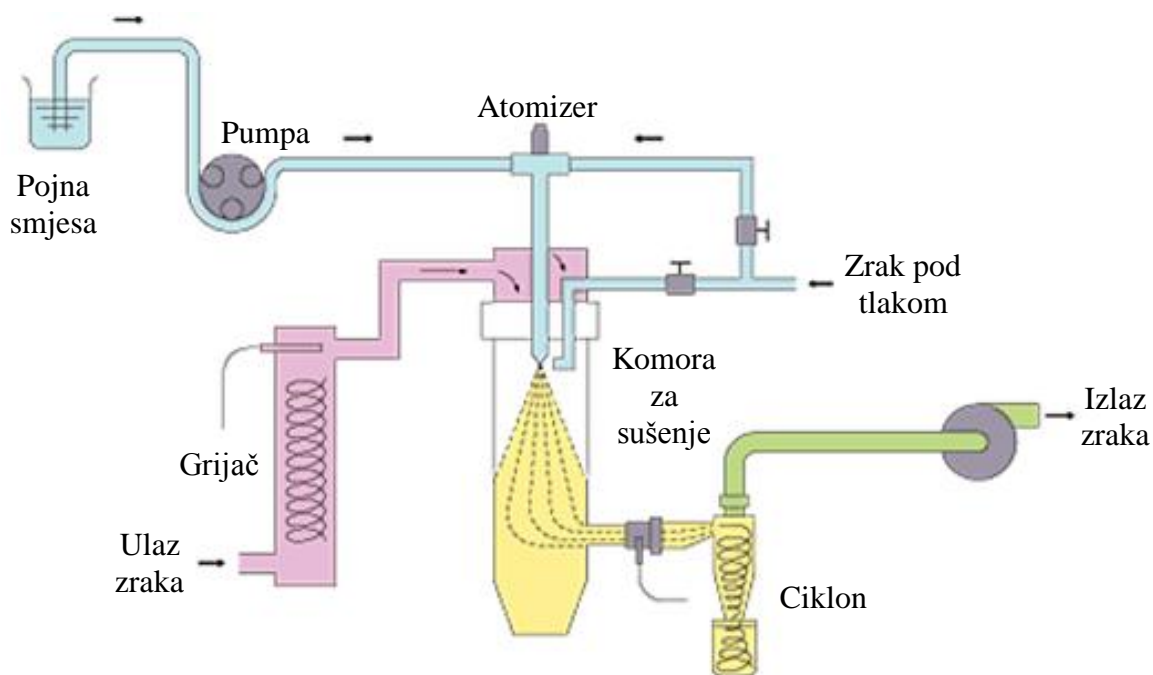
Razlog široke primjene sušionika s raspršivanjem krije se u njegovim brojnim prednostima. Kao sirovine, iz kojih se kao produkt dobiva prašak u sušioniku s raspršivanjem, uz toplinski ne osjetljive mogu se koristiti i toplinski osjetljive kapljevine. Također toplinske osjetljive tvari poput raznih prehrambenih, bioloških ili farmaceutskih proizvoda moguće je sušiti pri nižim temperaturama i atmosferskom tlaku. Ukoliko je potrebno, moguće je koristiti inertni medij za sušenje. Bez obzira na kapacitet sušionika moguće je učinkovitije kontrolirati kvalitetu i svojstva nastalog produkta koji može biti željene veličine, oblika i sadržaja vlage.^{21,22}

U sušioniku s raspršivanjem moguće je sušiti i organske sirovine koje sadrže veliki udio zapaljivih otapala bez opasnosti od zapaljenja ili eksplozije. U slučaju da sušenjem nastaje potencijalno zapaljiv ili eksplozivan prah moguće je sušiti i takve sirovine kao i toksične produkte te praške koji zahtijevaju aseptičku i higijensku okolinu. Proizvod dodiruje unutarnju stijenu sušionika u bezvodnom stanju što olakšava odabir materijala i snižava cijenu njegovog održavanja. Sušionici s raspršivanjem sastoje se od relativno jednostavne opreme koja u kontinuiranom režimu rada omogućava veliki kapacitet proizvodnje.²¹⁻²³ Učinkovitost sušionika s raspršivanjem usporediva je s drugi direktnim sušionicima jer temperatura zagrijanog medija za sušenje može biti od 100-600°C.¹⁶

Kao što je već navedeno, sušionik s raspršivanjem jednostavne je izvedbe, a njegovo održavanje je lagano i ekonomski povoljno jer nema pokretnih dijelova. Shematski prikaz procesa sušenja s raspršivanjem dan je na slici 8.

Sušionik se sastoji od:

- atomizera – gdje se odvija raspršivanje pojne smjese u kapljice
- komore za sušenje – gdje kapljice dolaze u kontakt s vrućim zrakom pri čemu se suše
- pumpe – koja uvodi pojnu smjesu u atomizer
- grijača – koji zagrijava plin na ulazu u komoru za sušenje
- ciklona – gdje se odvajaju osušene čestice od plina



Slika 8. Shematski prikaz sušionika s raspršivanjem

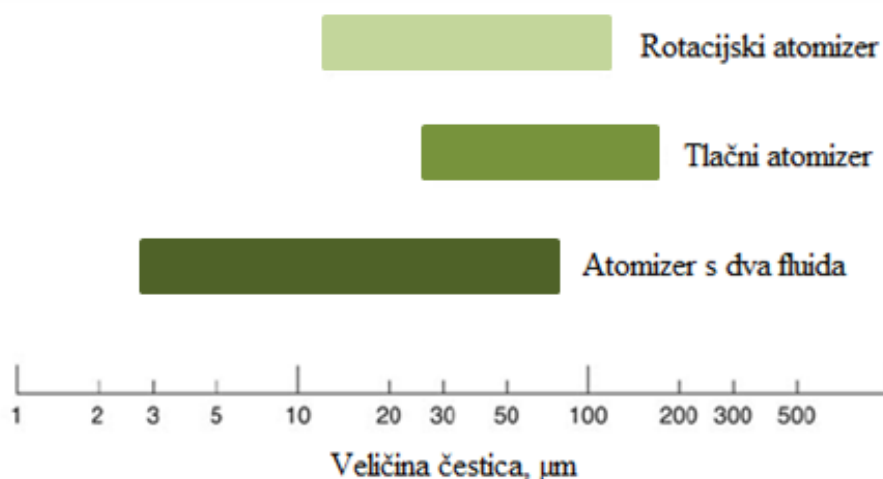
Proces sušenja u sušioniku s raspršivanjem započinje kada se suspenzija pomoću peristaltičke pumpe dovodi na atomizer koji je smješten na vrhu kolone za sušenje. Plin za sušenje (najčešće zrak) uvodi se na vrhu kolone, ali se prije toga zagrijava na zadanu temperaturu. Atomizacijom nastaju kapljice suspenzije koje se suše u struji vrućeg plina odnosno dolazi do isparavanja kapljevine koja snižava temperaturu u koloni za sušenje. Tako osušene krute čestice padaju prema dnu kolone gdje ih zrak povlači u ciklon u kojem dolazi do separacije plina i krutih čestica. Čestice se prikupljaju u sabirnoj posudi na dnu ciklona, a plin izlazi na vrhu ciklona. U ciklonu nije uvijek moguće ukloniti sve čestice pa se plin nakon izlaska iz ciklona filtrira te preostali dio sitnih čestica zaostaje na filteru. Ovisno o izvedbi sušionika, čisti plin se može vraćati na grijač ukoliko se radi o zatvorenom toku procesa ili ispuštati u atmosferu ako se radi o otvorenom toku.²³

Sušenje s raspršivanjem sastoji se od tri faze od kojih je prva atomizacija pojne smjese, zatim slijedi kontakt suspenzije u obliku kapljica sa zagrijanim zrakom gdje dolazi do sušenja odnosno isparavanje vlage i zadnji proces je izdvajanje suhog produkta iz zraka na izlazu. Svaki od tih stupnjeva ovisi o dizajnu sušionika i zajedno s fizikalnim i kemijski svojstvima određuju karakteristike konačnog suhog produkta.^{23,24} Ponekad se drugi stupanj, kontakt

suspencije i zagrijanog zraka i sušenje mogu proučavati kao različiti koraci. Od navedene tri operacije u procesu sušenja u sušioniku s raspršivanjem najvažnija je atomizacija.²⁴

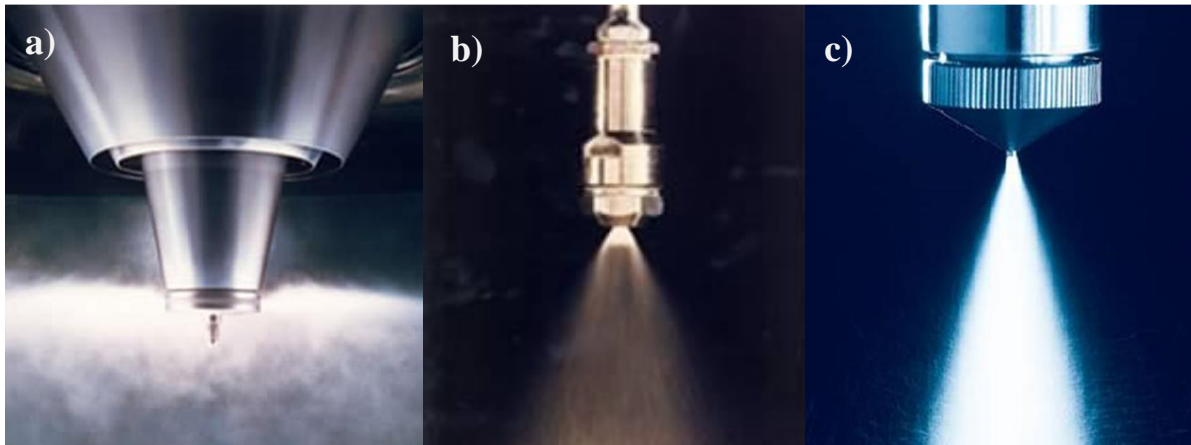
2.2.1. Atomizacija

Atomizacija je proces u kojem se kapljevina raspršuje u sitne kapljice. Atomizacija je najbitniji proces jer određuje oblik, veličinu i raspodjelu kapljica, a samim time i konačnu veličinu suhih čestica. Da bi se kapljevina raspršila potrebno je primijeniti određenu silu koja se može dobiti iz centrifugalne, tlačne, kinetičke ili vibracijske energije ovisno o vrsti atomizera koja se koristi. S obzirom na energiju koju koriste razlikujemo rotacijski atomizer, tlačni atomizer, atomizer s dva fluida i ultrazvučni atomizer.^{23,25}



Slika 9. Prikaz veličine čestica koje mogu biti postignute različitim atomizerima²³

Funkcija svih atomizera je da proizvede što ravnomjernije veličine kapljica. Koji će se atomizer koristiti ovisi o prirodi pojne smjese, željenim svojstvima konačnog proizvoda, ali i o samim mogućnostima atomizera. Svi atomizeri mogu regulirati veličine kapljica povećanjem ili smanjenjem energije raspršivanja. Rotacijski atomizeri se koriste za konačne proizvode prosječne veličine 10-150 μm, a atomizer s dva fluida koji se najčešće koristi u farmaceutskoj industriji može proizvesti čestice veličine čak i do samo nekoliko mikrometara.²³ Na slici 10. prikazani su rotacijski, tlačni i atomizer s dva fluida.

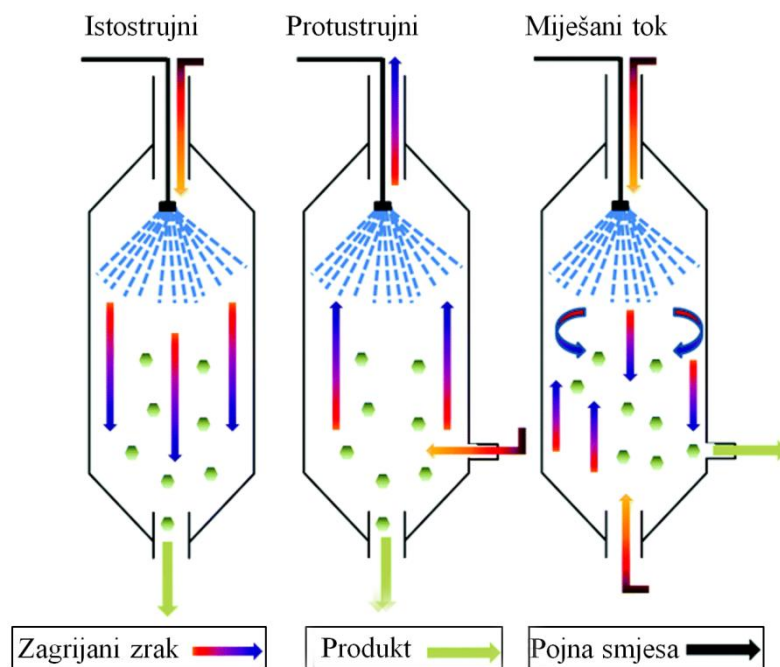


Slika 10. Atomizeri: a) rotacijski b) tlačni c) atomizer s dva fluida

2.2.2. Kontakt kapljica sa zagrijanim zrakom i isparavanje vlage

Nakon raspršivanja suspenzije u sine kapljice potrebno ih je dovesti u kontakt sa zagrijanim zrakom. Jedan je od bitnih čimbenika kod sušionika s raspršivanjem je način na koji zagrijani zrak dolazi u dodir s raspršenim kapljicama u komori za sušenje. Ovisno o položaju ulaza zagrijanog zraka u komoru za sušenje možemo razlikovati sušionike s istostrujnim tokom, protustrujnim tokom i miješanim tokom (Slika 11).²⁶

Kod sušionika s istostrujnim tokom, zagrijani zrak i pojna smjesa prolaze kroz komoru za sušenje u istom smjeru. Vrijeme kontakta zagrijanog zraka i čestica je svega nekoliko sekundi. Zagrijani zrak na ulazu u komoru ima najvišu temperaturu, ali na ulazu i raspršeni materijal ima najviše vlage pa je toplina predana kapljicama zapravo latentna toplina isparavanja. Zbog toga se ovakav tok se najčešće rabi kod sušenja toplinski osjetljivih tvari.^{23,26}



Slika 11. Izvedbe sušionika: Istostrujni kontakt, Protustrujni kontakt, Miješani tok

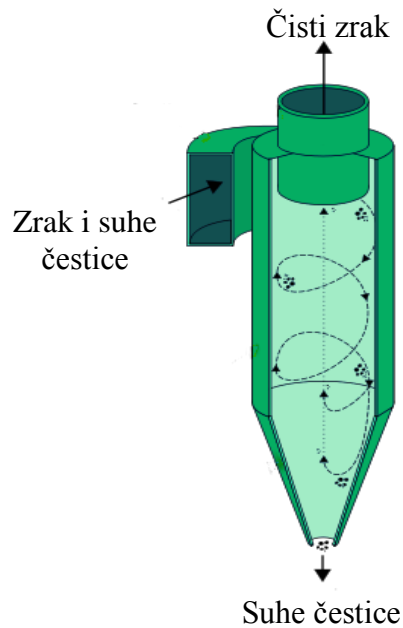
Kod sušionika s protustrujnim tokom, zagrijani zrak i pojna smjesa uvode se na suprotnim stranama komore za sušenje. Zagrijani plin ulazi na dnu komore, a pojna smjesa se raspršuje na vrhu te padaju prema dnu kolone te se pri tome suše. Unatoč većoj toplinskoj učinkovitosti ovog procesa, on nije prikladan za osjetljive materijale jer je temperatura suhog produkta na izlazu veća od temperature zraka na izlazu, odnosno približno jednaka temperaturi zraka na ulazu.²³

Sušionik s miješanim tokom podrazumijeva kombinaciju istostrujnog i protustrujnog toka. Pojna smjesa ulazi na dnu, a zagrijani zrak na vrhu, a osušene čestice padaju na dno uslijed gravitacije. Prednost ovih sušionika je što je moguće sušiti materijale u maloj komori za sušenje.^{26,27}

2.2.3. Odvajanje suhog produkta

Nakon sušenja potrebno je odvojiti suhe čestice od struje zagrijanog zraka. U tu svrhu se najčešće koriste cikloni koji se sastoje od gornjeg, cilindričnog i donjeg, konusnog djela (slika 12.) U ciklonu se odvajaju čestice tako da struja zagrijanog zraka i suhih čestica

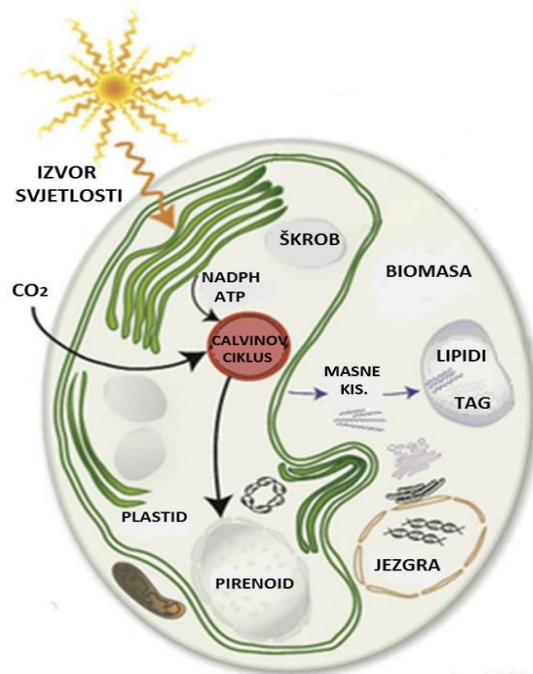
tangencijalno ulazi u ciklon gdje se u konusnom dijelu vrtložno giba, a čestice se pod utjecajem centrifugalne sile odvajaju od plina i skupljaju se u sabirnoj posudi. Zagrijani zrak se zatim odvodi na filter gdje se uklanjaju eventualno zaostale čestice.²⁶⁻²⁸



Slika 12. Ciklonski separator

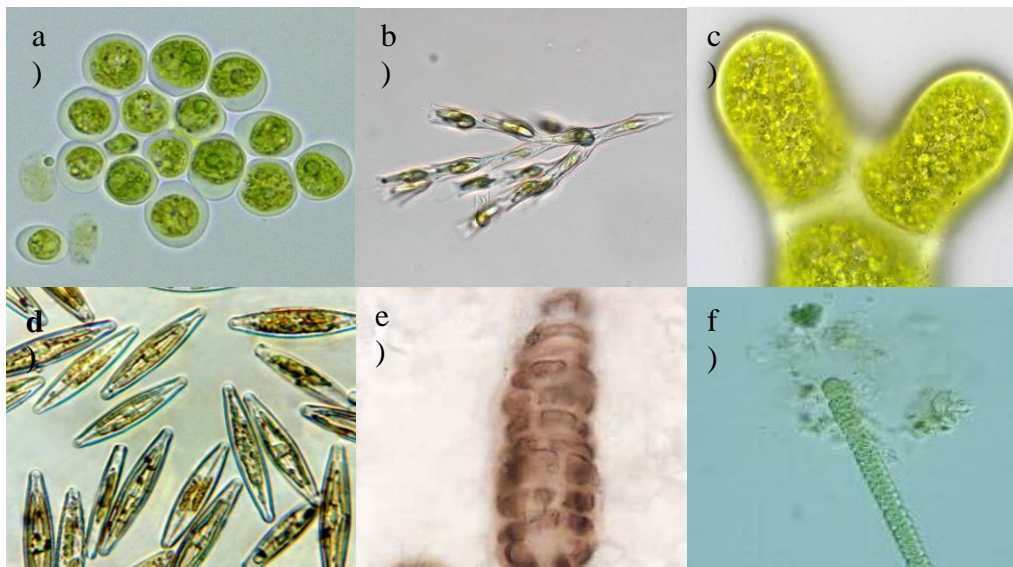
2.3. Mikroalge

Mikroalge ili fitoplankton kako ih se još naziva su veoma mali organizmi nalik biljkama koji mogu imati promjer od 1-50 mikrometara. Od biljaka ih razlikuje to što nemaju korijen ni listove.²⁹ Možemo ih karakterizirati kao fotosintetske organizme koji mogu biti prokarioti i eukarioti te mogu biti jednostanični ili višestanični. Zajedno s makroalgama čine vodeni biosvijet.³⁰ Mikroalge su sveprisutni organizmi jer mogu obitavati kako u slatkoj tako i u slanoj vodi (mora, rijeke, jezera). Moguće ih je pronaći i u uvjetima u kojima vladaju nepovoljni uvjeti okoline pa su tako neke vrste mikroalgi izolirane iz gotovo nepristupačnih dijelova pustinja, toplinskih izvora i ispod leda Antarktike.⁵ Većina mikroalgi sadrži klorofil pomoću kojeg provodi fotosintezu koristeći sunčevu svjetlost. Procesom fotosinteze mikroalge pomoću ugljikov dioksid i sunčeve svjetlosti stvaraju kisik i hranu (slika 13.).³² Zbog toga se smatra da su na globalnoj skali mikroalge zaslužne za opskrbu 75% potreba kisika svih živih bića.²⁹



Slika 13. Ilustrativni prikaz mikroalge i procesa fotosinteze

Mikroalge u vodi nisu vidljive golim okom, ali prilikom njihovog razmnožavanja mogu vodu obojiti u zelenu, smeđu, plavu ili narančastu boju.⁵ Točan broj vrsta mikroalgi nije poznat jer se vjeruje da još mnoge nisu otkrivene, ali se pretpostavlja da ih ima više od 70000 različitih vrsta. Do sada je izolirano i kvalificirano oko 30000 različitih vrsta mikroalgi.³¹

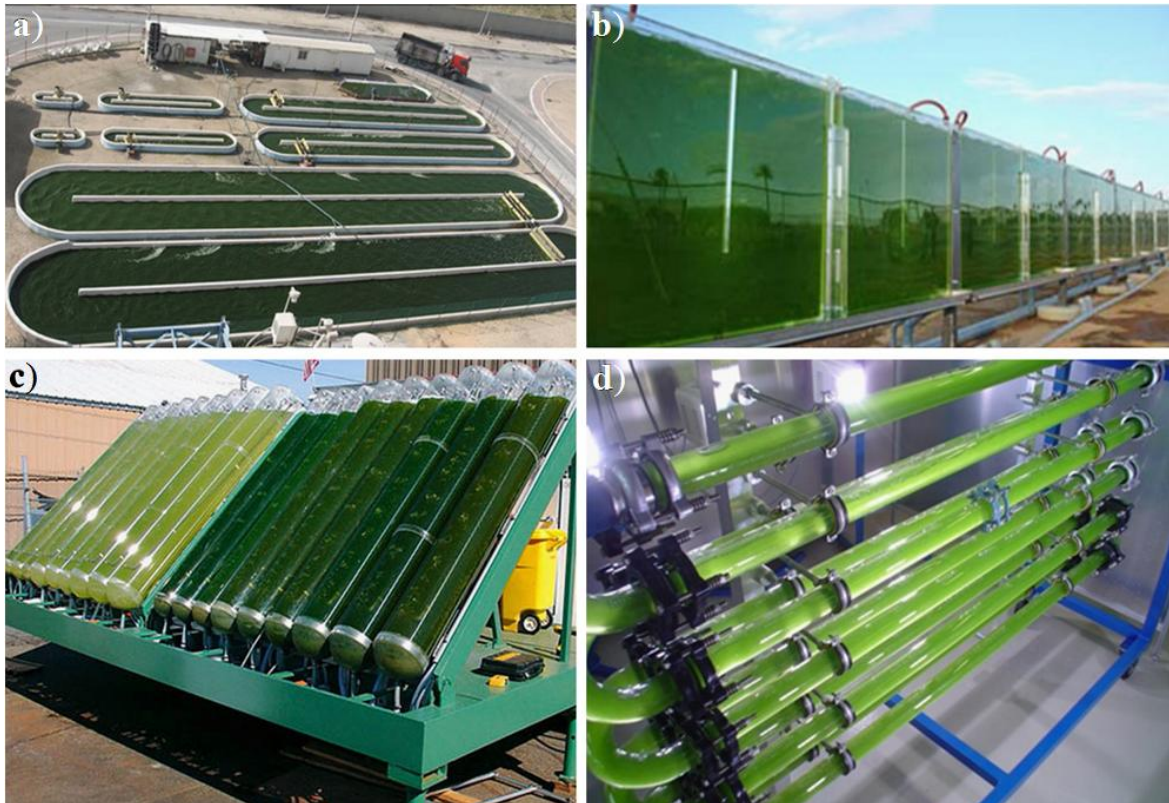


Slika 14. Prikaz raličitih mikroalgi: a) *Chlorococcum*-zelena mikroalga, b) *Dinobryon*-zlatna mikroalga, c) *asterosiphon dichotomus*-žuto zelena mikroalga, d) *Naviculoid diatoms*-dijatomeja, e) *Bangiomorpha pubescens*-crvena mikroalga f) *Nodularia spumigena*-cijanobakterija

Dosadašnja analiza i karakterizacija mikroalgi razlikuje nekoliko skupina mikroalgi: zelene, crvene, dijatomeje, smeđe, zlatne, žuto-zelene i modrozeleno alge koje je moguće vidjeti na slici 14.²⁹ Najveću grupu algi čine zelene alge koje unutar skupine broje više od 17000 vrsta.³³ Sadrže klorofil koji im daje zelenu boju, a sadrže i velike količine proteina. U manje povoljnim uvjetima počinju proizvodnju škroba i ulja koje se pohranjuje unutar stanice. Najpoznatiji predstavnik zelenih mikroalgi je *Chlorella* koja se najviše komercijalno uzgaja.²⁹ Crvene i smeđe alge su uglavnom višestanični organizmi koji obitavaju u morskom okolišu.³⁴ Žuto zelene alge su bliski rođaci smeđim algama, ali za razliku od njih uglavnom su jednostanični organizmi koji obitavaju u slatkoj vodi. Izuzetak je *Nannochloropsis*, brzorastuća žuto zelena alga koja je pronađena u moru.²⁹ Zlatne alge karakterizira zlatna boja i bič koji im služi za kretanje, a uglavnom prevladavaju u slatkoj vodi.^{29,35} Dijatomeje poznate i pod nazivom alge kremenjašice, spadaju u grupu protista i karakteristični su što im je stanična stjenka građena od silikata. Nezamjenjiv su izvor hrane za zooplankton i proizvode najviše biomase.³³ Posljednja skupina su modrozeleno alge poznate kao i cijanobakterije. One su na lošem glasu jer proizvode toksine i u velikoj koncentraciji mogu ozbiljno narušiti kvalitetu vode. Najpoznatija je *Spirulina* koja se diljem svijeta uzgaja kao dodatak u mliječnoj industriji.²⁹

2.3.1 Uzgoj mikroalgi

Mikroalge se već desetljećima uzgajaju i koriste u raznim industrijama, a najviše svjetskog uzgoja otpada na Aziju i Sjevernu Ameriku. Na početku su se uzgajale u manjim mjerilima, a danas se pretpostavlja da se godišnje proizvede više od 5 tisuća tona suhih algi godišnje.²⁹ Da bi se uspješno uzgojile alge potrebno im je osigurati optimalne uvjete. Jedan od najvažnijih faktora je intenzitet svjetlosti. Svjetlost koja se koristi može biti prirodna ili umjetna ili njihova kombinacija. Također je potrebno osigurati stalni dotok ugljikovog dioksida kako bi mogle provoditi fotosintezu odnosno proizvoditi kisik i biomasu. Ovisno o vrstama algi potrebno je osigurati optimalnu temperaturu, pH vode, i hranu za njihov nesmetani razvoj.³⁶ Postoje više načina uzgoja mikroalgi. Najjednostavniji su bazeni odnosno otvoreni sustavi vidljivi na slici 15 a.²⁹



Slika 15. Prikaz sustava za uzgajanje mikroalgi a) otvoreni sustav-bazen, b) ravni plosnati, c) kosi stupčasti d) horizontalni kontinuirani

To je najrašireniji način uzgoja mikroalgi čija je prednost niža cijena instaliranja u usporedbi s drugim sustavima. Nedostatak ovakvih sustava je otežana kontrola, zbog koje su moguće infekcije i onečišćavanje vode. Kod ovakvih sustava tek oko 10% energije sunca se može pretvoriti u kemijsku energiju tj biomasu. Razlog tome je što najviše sunca dobiju površinski slojevi, dok do dubljih slojeva dolazi znatno manje sunčeve energije. Zbog toga je proces fotosinteze u dubljim slojevima puno sporiji. Kako bi se riješio taj problem razvijeni su zatvoreni trodimenzionalni sustavi vidljivi na slici 15.b,c,d. Sastoje se od sustava cijevi ili ploča koje mogu biti postavljene horizontalno, vertikalno ili pod nagibom. Karakterizira ih puno veća produktivnost po kvadratnom metru od otvorenih sustava, manji rizik od kontaminacije, spriječeni gubitak vode i pruža bolju kontrolu prirodnih uvjeta.³⁶⁻³⁸

Pod kontroliranim uvjetima, alge mogu proizvesti 20 puta više ulja po hektaru od soje ili uljane repice.³⁹ No, problem kod uzgoja algi je visoka cijena. Prema izračunima³², cijena proizvodnje biodizela iz algi mora se sniziti za 10 puta kako bi bila konkurentna nafti, ako uzmemo da je cijena sirove nafte 100\$ po barrelu. U skladu s tim počela su istraživanja o uzgoju algi u sustavima koji bi koristili komunalnu vodu i otpadnu vodu iz raznih industrija,

bogatu fosfatima i nitratima, koji služe kao hrana algama. Na taj bi se način ujedno i otpadna voda pročistila.³⁹

Za provođenje fotosinteze algama je potreban i ugljikov dioksid te se procjenjuje da 1 kg biomase fiksira 1,83 kg CO₂. Istraživači su došli na ideju da se CO₂ koji nastaje na velikim industrijski postrojenjima može koristiti pri uzgoju mikroalgi te tako smanjiti njegovu emisiju.⁴⁰

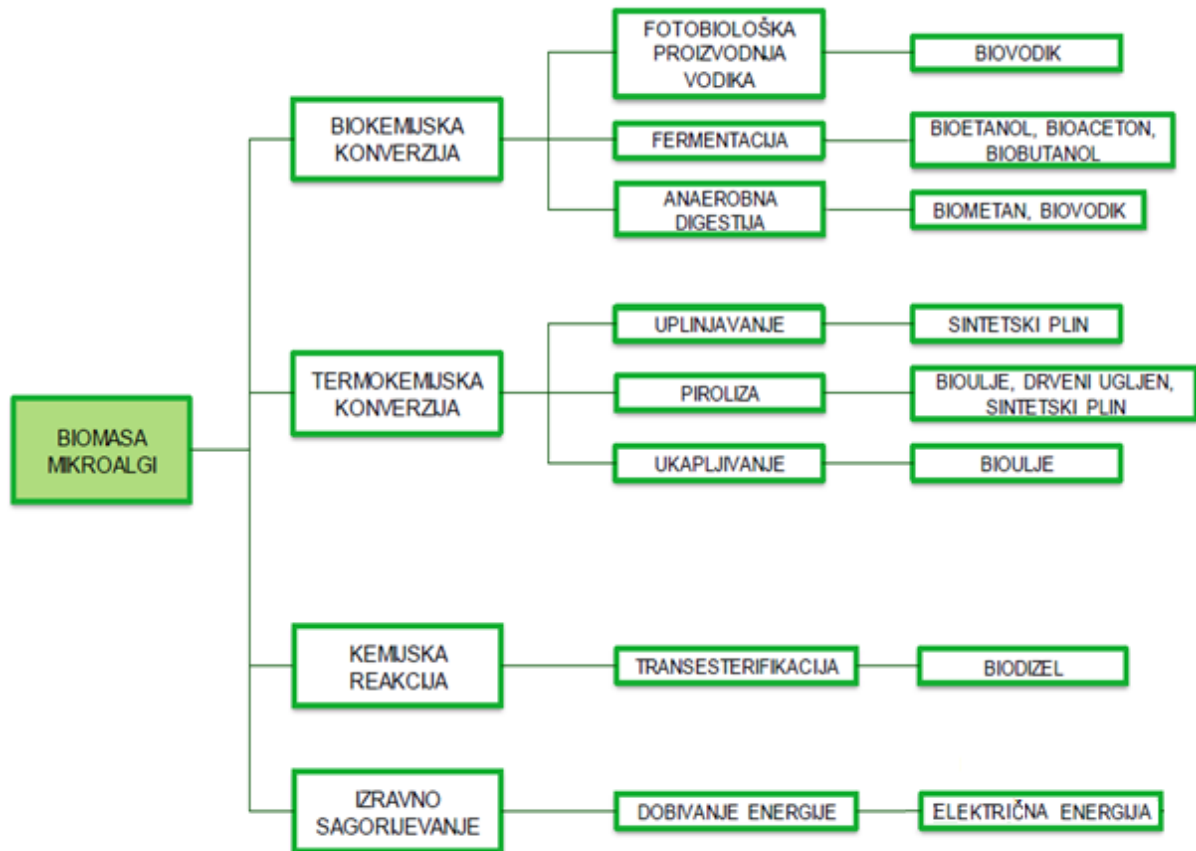
2.3.2. Izdvajanje i prerada biomase iz mikroalgi

Nakon što su se alge razvile potrebno ih je određenim postupcima izdvojiti i tretirati kako bi bile spremne za daljnje postupke. Način na koji će se mikroalge izdvajati ovisi o karakteristikama mikroalgi: vrsti, veličini, gustoći, vrijednosti produkta itd. Postupak izdvajanje mikroalgi sastoji se od dva stupnja. U prvom stupnju se mikroalge odvajaju od vodenog medija metodama poput flokulacije, floatacije ili sedimentacijom. Takva suspenzija se podvrgava drugom stupnju gdje se koncentrira odnosno zgušnjava centrifugiranjem, filtracijom ili ultrazvučnom agregacijom.⁴¹

Nakon što se dobila ugušćena suspenzija slijedi proces dehidratacije ili sušenja. Vremenski razmak između ugušćivanja i sušenja mora biti što kraći jer su mikroalge sklone propadanju u ugušćenoj suspenziji. Izdvojene alge sadrže od 97%-99% vode, a sušenje je potrebno kako bi se omogućili daljnji procesi poput ekstrakcije ulja. Osušena biomasa također može duže stajati skladištena između procesa. Najčešće metode koje se koriste za sušenje su: sušenje sunčanom energijom, sušenje u bubnju, sušenje u fluidiziranom sloju, sušenje zamrzavanjem i sušenje s raspršivanjem. Najjednostavnija metoda je sušenje sunčanom energijom no takva metoda je dugotrajna i zahtjeva veliku površinu.⁴¹⁻⁴³

Sušenje s raspršivanjem je često korištena metoda za sušenje. Zbog relativno velike energetske potrošnje koristi se kod sušenja vrjednijih materijala. Kod sušenja mikroalgi u sušioniku s raspršivanjem dolazi do razaranja stanica mikroalgi što je velika prednost jer nije potrebno provoditi dodatne procese i trošiti dodatnu energiju. Dezintegracija stanica mikroalgi je potrebna kako bi se u procesu ekstrakcije lakše izdvojile željene komponente iz biomase te da bi se smanjila količina potrebnih organskih otapala.^{41,38}

Budući da mikroalge sadrže razne spojeve, biomasa mikroalgi može se koristiti za proizvodnju raznih produkata poput kozmetike, prehrane za ljude i stoku, gnojiva, bioplastike, ali ipak se najviše spominje kao obnovljivi izvor za bio goriva. Iz biomase mikroalgi, osim biodizela, moguće je dobiti niz različitih produkata ovisno o procesu kojem će se biomasa podvrgnuti kao što je vidljivo na slici 16.⁴⁴



Slika 16. Potencijalni procesi i produkti dobiveni iz biomase mikroalgi⁴¹

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Svrha rada

Svrha ovog rada je ispitati mogućnost sušenja mikroalgi u sušioniku s raspršivanjem kao metodu predobrade u procesu dobivanja biodizela treće generacije. Proučavani su utjecaji sušenja na mikroalge izdvojenih iz različitih izvora. U tu svrhu pripravljene su suspenzije mikroalgi različitih koncentracija, gustoća i viskoznosti. Također je potrebno iz eksperimentalnih podataka odrediti raspodjelu veličina kapljica a kinetičku krivulju sušenja opisati odgovarajućim matematičkim modelom.

3.2. Materijali

Kao materijal za provedbu ovog istraživanja korištene su mikroalge dobivene iz četiri izvora:

1. Jezero Jarun, Zagreb
2. Jezero Bajer, Vrbovec
3. Vodovodna voda iz domaćinstva, Zagreb
4. Čista kultura morskih algi *nannochloropsis sp.*

Za dohranu slatkovodnih mikroalgi korištena je otopina *BOLD BASAL*, a za dohranu morskih algi Guillarda (F/2)

3.3. Priprema materijala

3.3.1 Prikupljanje mikroalgi i vodenog medija

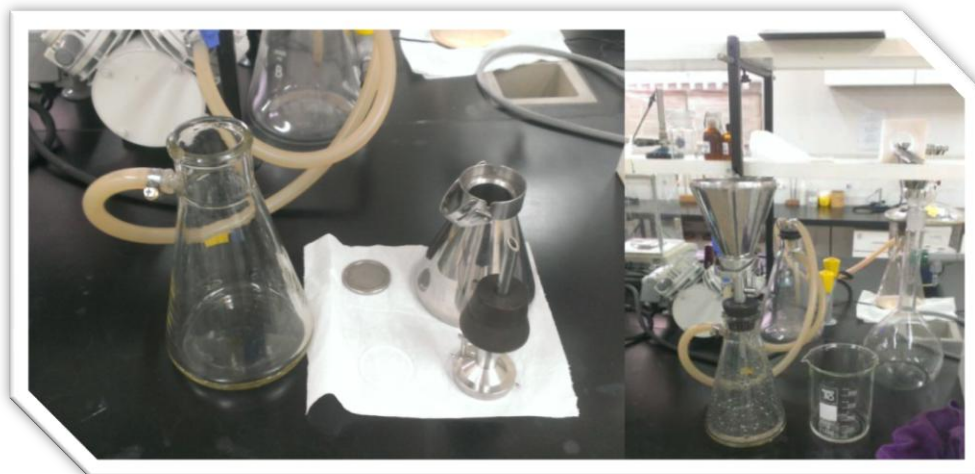
Mikroalge iz jezera Jarun i Bajer prikupljane su na licu mjesta pomoću planktonske mreže (Slika 17).



Slika 17. Prikupljanje mikroalgi planktonskom mrežom

Mikroalge iz vodovodne vode dobivene su nakon izdvajanja iz spontano razvijenih naslaga mikroalgi u boci s vodovodnom vodom. Razvoj morskih mikroalgi započeo je dodavanjem male količine mikroalgi uzgojenih u morskom mediju na Odsjeku za biologiju, Prirodoslovno-matematičkog fakulteta.

Kako bi mikroalge mogle nesmetano nastaviti razvoj, bilo je potrebno uzeti matični vodeni medij te ga profiltrirati kako bi se uklonili štetni mikroorganizmi. Korišten je filter papir s veličinom pora $45\ \mu\text{m}$. Tako pročišćena voda čuvala se na hladnom i mračnom mjestu tri tjedna kako bi uginuli preostali mikroorganizmi koji su potencijalno prošli kroz filter (Slika 18).



Slika 18. Filtracija vode za daljnji razvoj mikroalgi

3.3.2. Razvoj mikroalgi

Mikroalge izdvojene iz različitih izvora vraćaju se u prethodno profiltrirani i odležani matični vodeni medij u kojem nastavljaju svoj razvoj. Za njihov brz i kvalitetan rast potrebno im je osigurati sve osnovne uvjete: zrak, svjetlost i hranu. Za dodatan dovod zraka korištene su zračne pumpe koje su neprestano aerirale vodu, a kao izvor svjetlosti korištene su fluorescentne lampe. Za dohranjivanje mikroalgi korištena je odgovarajuća otopina specijalne hrane za vodene biljne kulture.



Slika 19. Rast algi u laboratoriju

3.3.3. Priprema mikroalgi za sušenje

Prije samog procesa sušenja potrebno je pripremiti mikroalge u nekoliko koraka. Prvi korak je centrifugiranje koje se provodilo na centrifugi *CENTRIC 322A*, pri 4000 okr/ min u trajanju od 3 minute (slika 20). Centrifugiranje se vrši kako bi se dobila koncentrirana suspenzija mikroalgi odnosno kako bi se mikroalge odvojile od vodenog medija u kojem rastu (Slika 21).



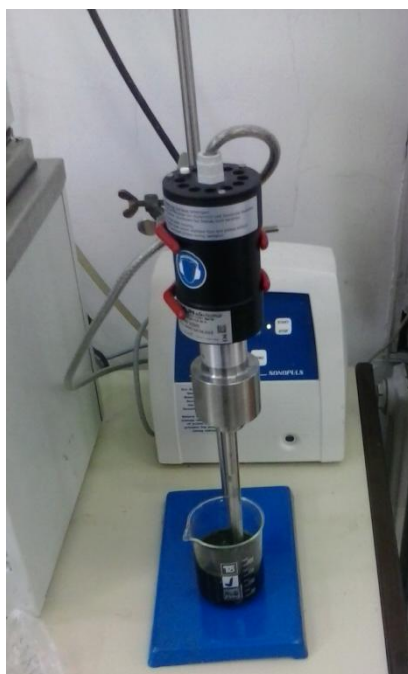
Slika 20. Centrifuga
CENTRIC 322A



Slika 21. Uzorak algi prije i poslije
centrifugiranja

Odvojeni vodeni medij vraćen je u posude za daljnji razvoj mikroalgi, a odvojene mikroalge podvrgnute su sljedećem koraku koji je ispiranje destiliranom vodom. Ispiranje se vrši kako bi se uklonili tragovi dodavane hrane odnosno da bi se izbjegla kristalizacija prilikom sušenja. Ispiranje se provodilo tri puta u prethodno navedenoj centrifugi također pri 4000 okr/ min u trajanju od 3 minute.⁷

Tijekom centrifugiranja se mikroalge zbog utjecaja centrifugalne sile zbiju u manje nakupine. Takve nakupine mikroalgi mogu uzrokovati začepljene dovoda pojne smjese u sušioniku te ih je potrebno razbiti. To se provodilo pomoću ultrazvučne sonde (slika 22) u vremenskim intervalima od 5-7 minuta.



Slika 22. Ultrazvučna sonda

Nakon ispiranja dobivena je suspenzija mikroalgi koja se po potrebi razrjeđivala dodatkom destilirane vode kako bi se dobila željena koncentracija i gustoća (slika 23).



Slika 23. Suspenzija mikroalgi

3.4. Sušenje

Sušenje je provedeno na laboratorijskom sušioniku s raspršivanjem *Buchi Mini spray dryer B-290* (slika 24) s odvlaživačem medija za sušenje. Odvlaživač medija se koristi kod sušionika sa zatvorenim tokom sušionika, a svrha mu je osiguravanje kondicioniranih stalnih uvjeta medija koji se koristi za sušenje, u ovom slučaju zraka. Zrak i suspenzija uvode se istostrujno, na vrhu kolone za sušenje. Suspenzija se miješala na magnetskom miješalu kako bi bila homogena tijekom cijelog sušenja. Korišten je atomizer s dva fluida i dizna veličine 1.4 mm.

Uvjeti sušenja prikazani su u tablici 2.



Slika 24. Sušionik s raspršivanjem *Buchi Mini spray dryer B-290*

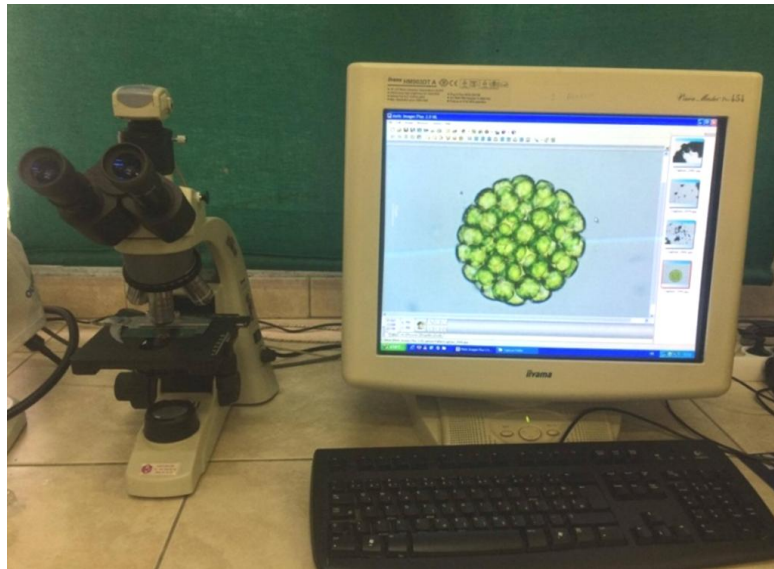
Tablica 2. Uvjeti sušenja u sušioniku s raspršivanjem

Uvjeti sušenja	Vrijednost	Jedinica
Protok zraka za sušenje	38	m ³ /h
Protok suspenzije	6	mL/min
Protok zraka za raspršivanje	0,667	m ³ /h

3.5 Karakterizacija suspenzije mikroalgi

3.5.1. Identifikacija mikroalgi

Pomoću svjetlosnog mikroskopa *Motic BA200* (slika 25) promatrani su uzorci suspenzije prije sušenja kako bi se identificirale različite vrste algi i ustanovile moguće kontaminacije suspenzije.



Slika 25. Svjetlosni mikroskop - *Motic BA200*

3.5.2. Mjerenje gustoće

Gustoća suspenzije mikroalgi izmjerena je digitalnim uređajem za mjerenje gustoće, *METTLER TOLEDO Densito 30PX* (slika 26). Uređaj za mjerenje gustoće uvijek prikazuje rezultat u roku od sekunde u mjernim jedinicama koje se žele koristiti. Korištenje oscilirajuće metode cijevi u kombinaciji s preciznim mjerenjem temperature i korisničkim sučeljem, osigurava pouzdane rezultate mjerenja. Mjerenje se obavlja uranjanjem cijevi za uzorkovanje u kapljevину te povlačenjem okidača i očitavanjem konačnog rezultata. Za svaki uzorak mjerenje je ponovljeno tri puta te je određena srednja vrijednost gustoće za svaki uzorak.



Slika 26: Uređaj za mjerenje gustoće kapljevine - *METTLER TOLEDO Densito 30PX*

3.5.3. Određivanje viskoznosti

Mjerenje reoloških svojstava uzoraka provedeno je na rotacijskom viskozimetru, model *DV-III+ Digital Rheometer-Brookfield*, primjenom koncentričnog cilindra SC4-27 (slika 27). Viskozimetar je povezan s računalom, opremljenim softwareom *Rheocalc 3.2* koje upravlja mjerenjem reoloških svojstava te provodi obradu izmjerenih podataka. Brookfield viskozimetar, jednostavan je rotacijski viskozimetar u kojem se rotacijsko tijelo uranja u fluid na točno definiranoj udaljenosti od stijenki. Mjerenje reoloških svojstava uzoraka provedeno je pri sobnoj temperaturi. Mjerenjem je praćena ovisnost smičnog naprezanja, τ o smičnoj brzini. Na osnovi ove ovisnosti određena je viskoznost svih uzoraka.



Slika 27: Rotacijski viskozimetar *Brookfield DV – III ULTRA*

3.5.4. Određivanje koncentracije algi u suspenziji i konačnog sadržaja vlage

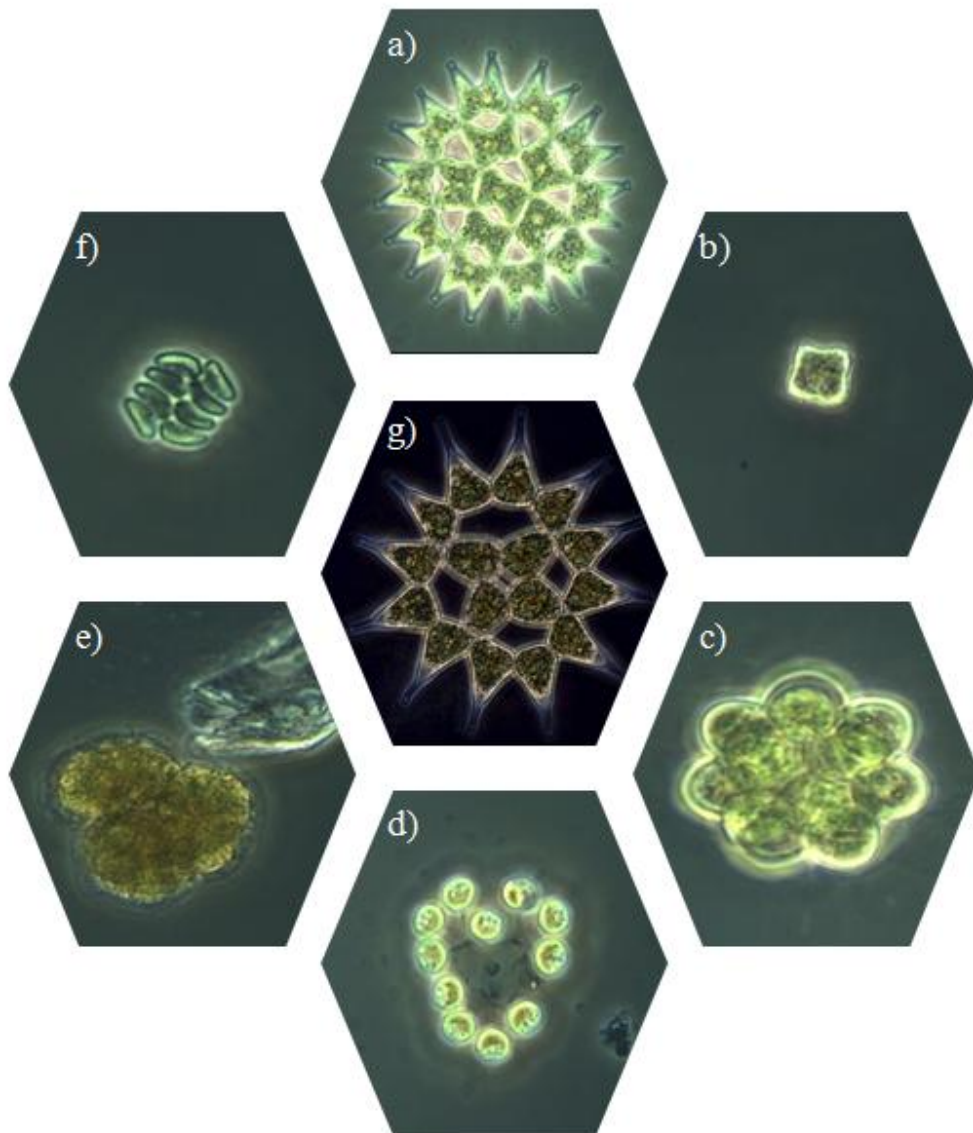
Prije samog sušenja u sušioniku s raspršivanjem određivana je koncentracija mikroalgi u suspenziji sušenjem uzorka u infracrvenom sušioniku, KERN MLS-C vidljivog na slici 28. Sušenje se provodilo pri temperaturi od 120 °C, a koncentracija je određena gravimetrijski odnosno iz razlike masa prije i poslije sušenja. Na isti način je određen i konačni sadržaj vlage u mikroalgama nakon sušenja u sušioniku s raspršivanjem.



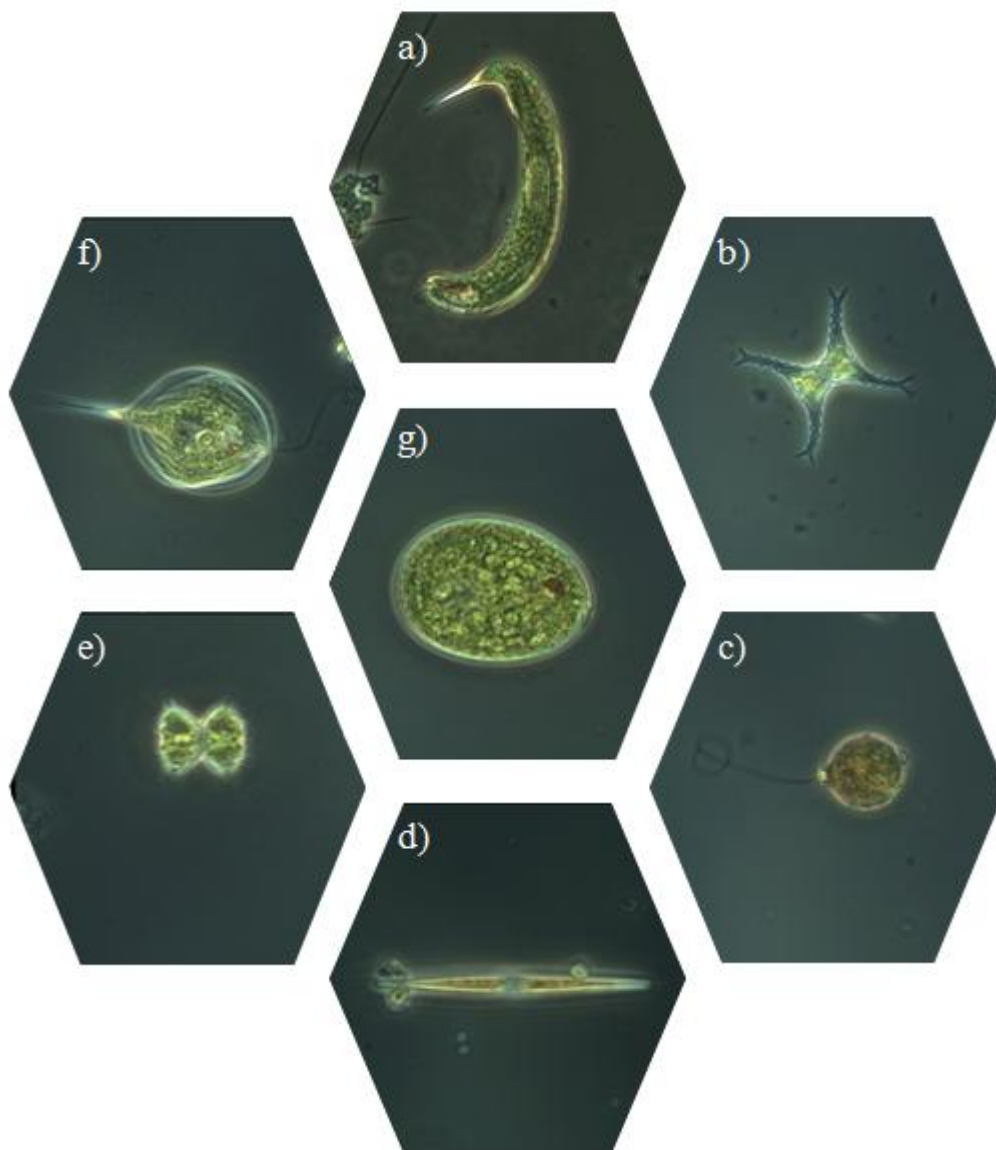
Slika 28. Infracrveni sušionik KERN MLS-C

4. REZULTATI

Jezero Bajer



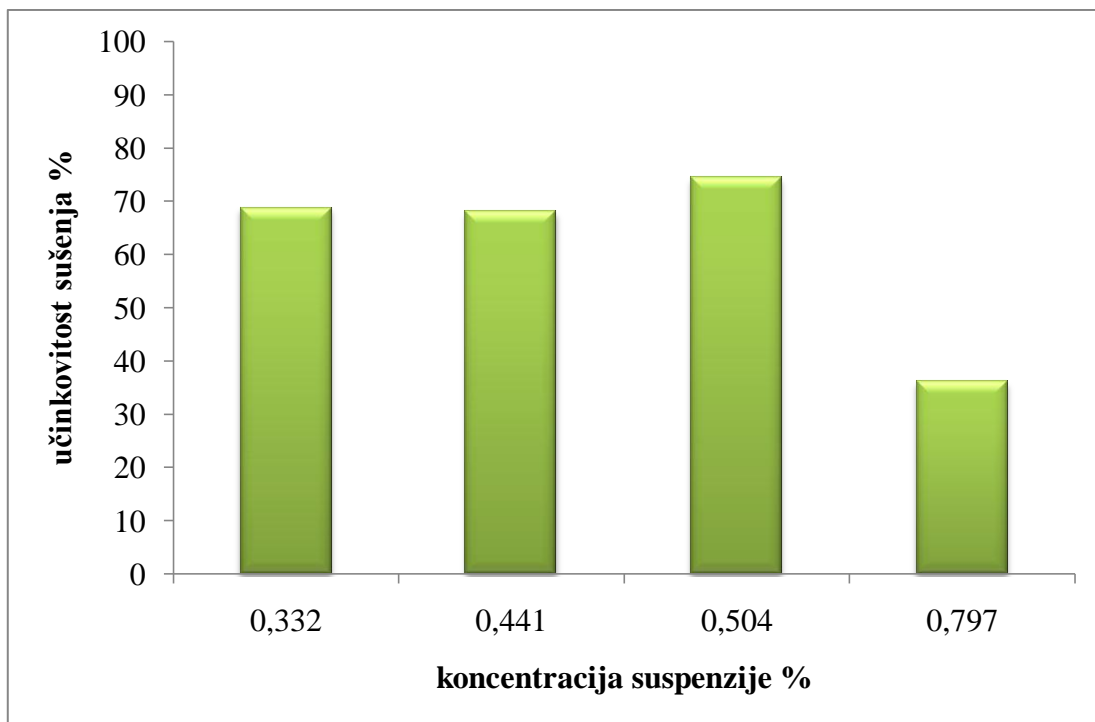
Slika 29. Fotografije mikroalgi prisutnih u uzorku sakupljenom na jezeru Bajer : a) *Pediastrum duplex*, b) *Tetraedron regulare*, c) *Coelastrum astroideum*, d) *Dictyosphaerium chlorelloides*, e) *Botriococcus braunii*, f) *Scenedesmus disciformis*, g) *Pediastrum simplex*



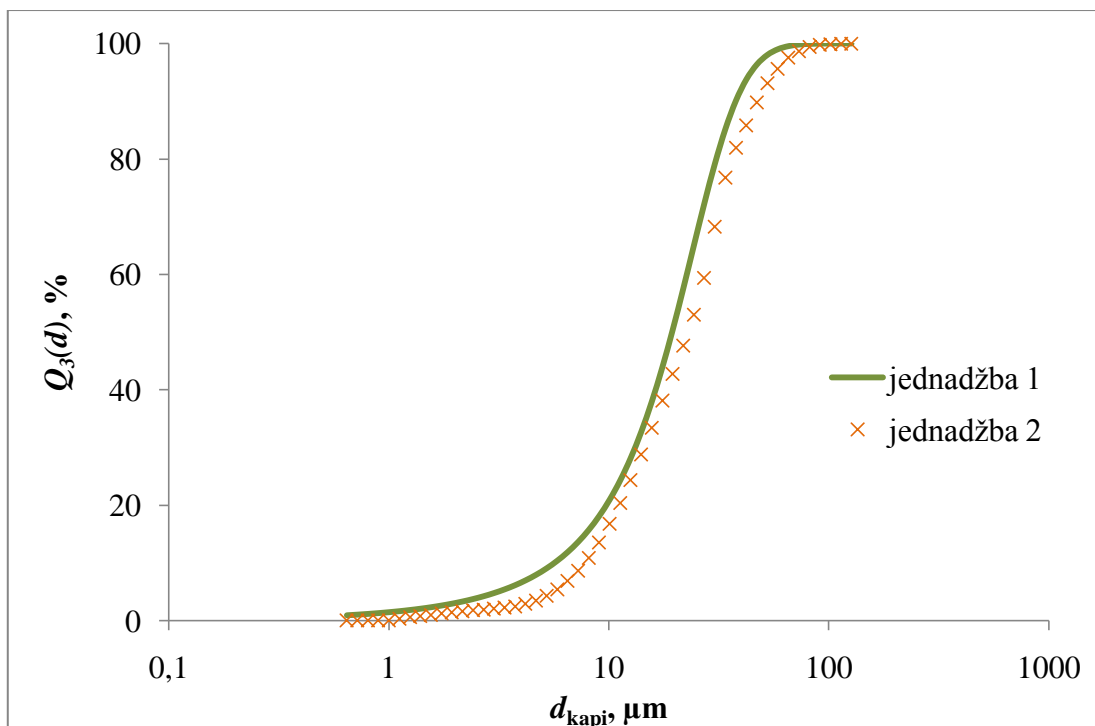
Slika 30. Fotografije mikroalgi prisutnih u uzorku sakupljenom na jezeru Bajer: a) *Euglena sp.*, b) *Staurastrum sp.*, c) *Trachelomonas sp.*, d) *Closterium gracile*, e) *Xantidium sp.*, f) *Phacus longicauda*, g) *Euglena texta*

Tablica 3. Koncentracije suspenzija mikroalgi iz jezera Bajer

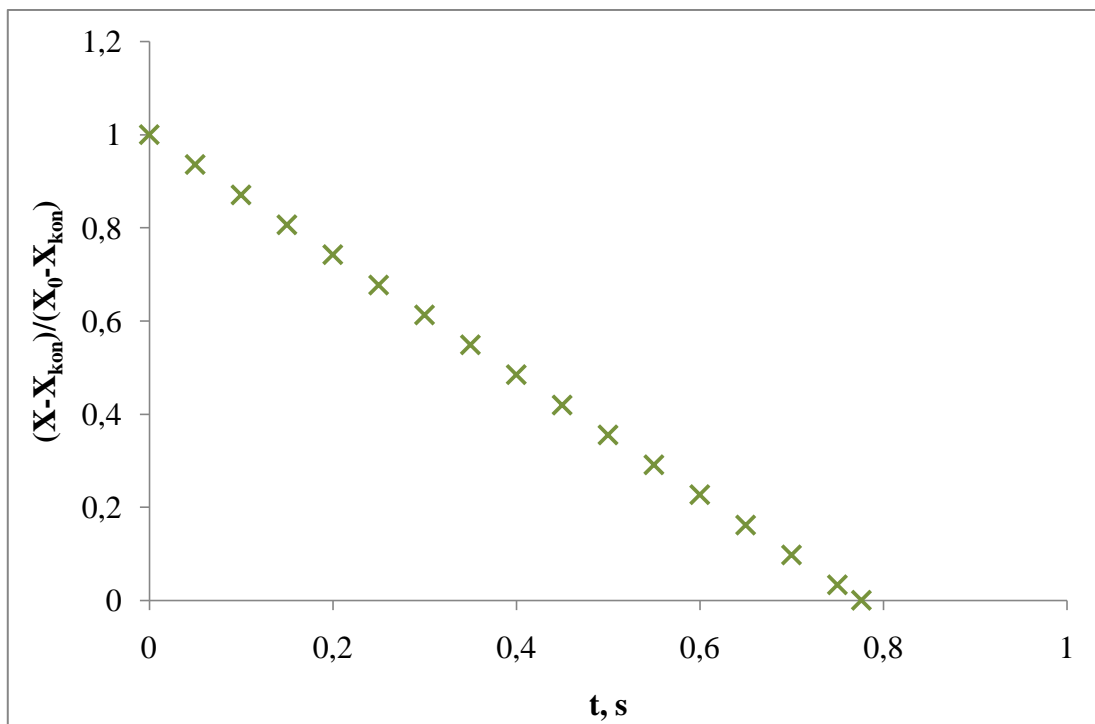
suspenzija mikroalgi	koncentracija suspenzije, %
bajer 1	0,332
bajer 2	0,441
bajer 3	0,504
bajer 4	0,797



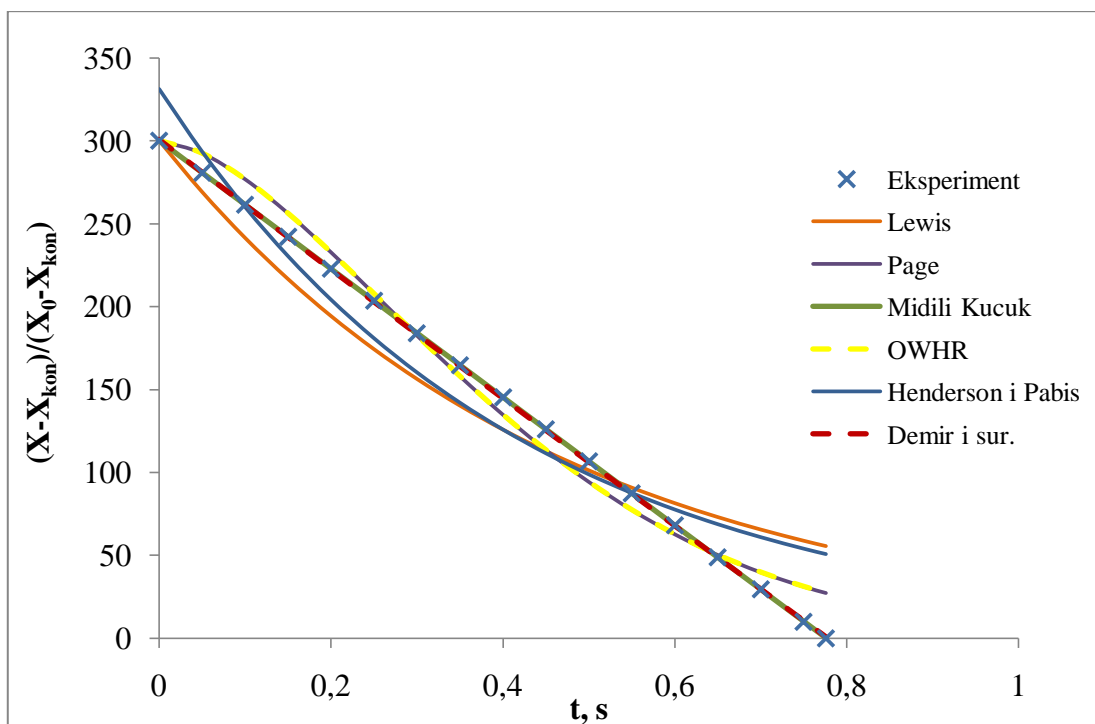
Slika 31. Učinkovitost sušenja mikroalgi iz jezera Bajer obzirom na koncentracije suspenzija



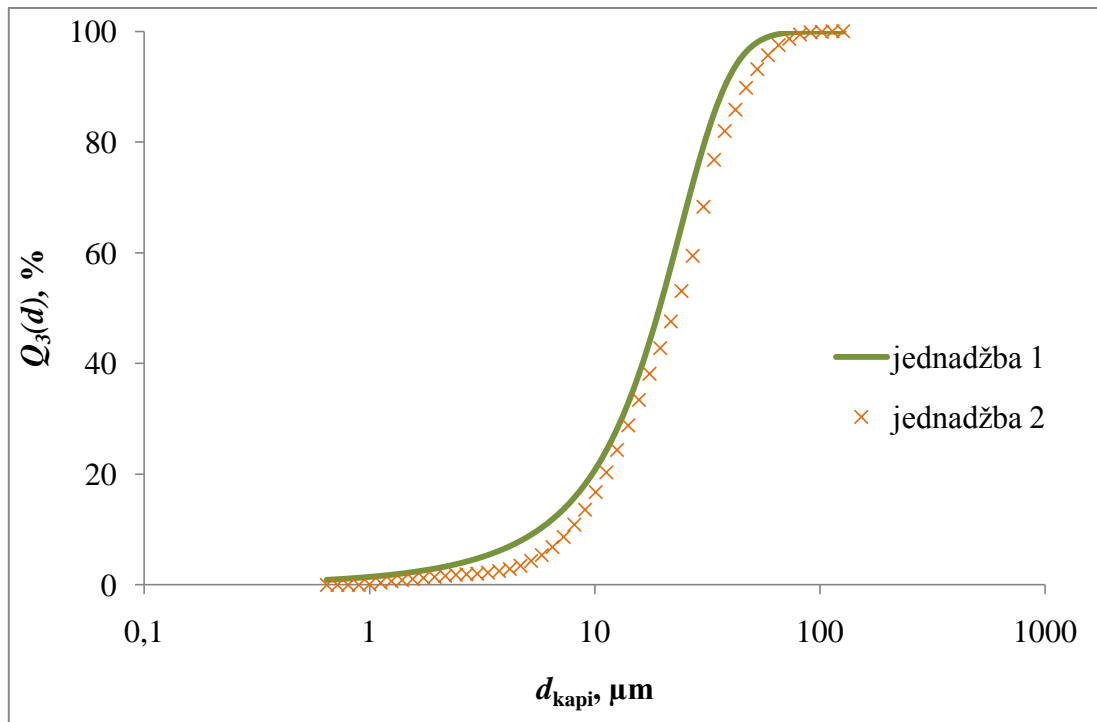
Slika 32. Procijenjena raspodjela veličina kapljica suspenzije mikroalgi iz jezera Bajer koje nastaju atomizacijom (uzorak bajer: 1)



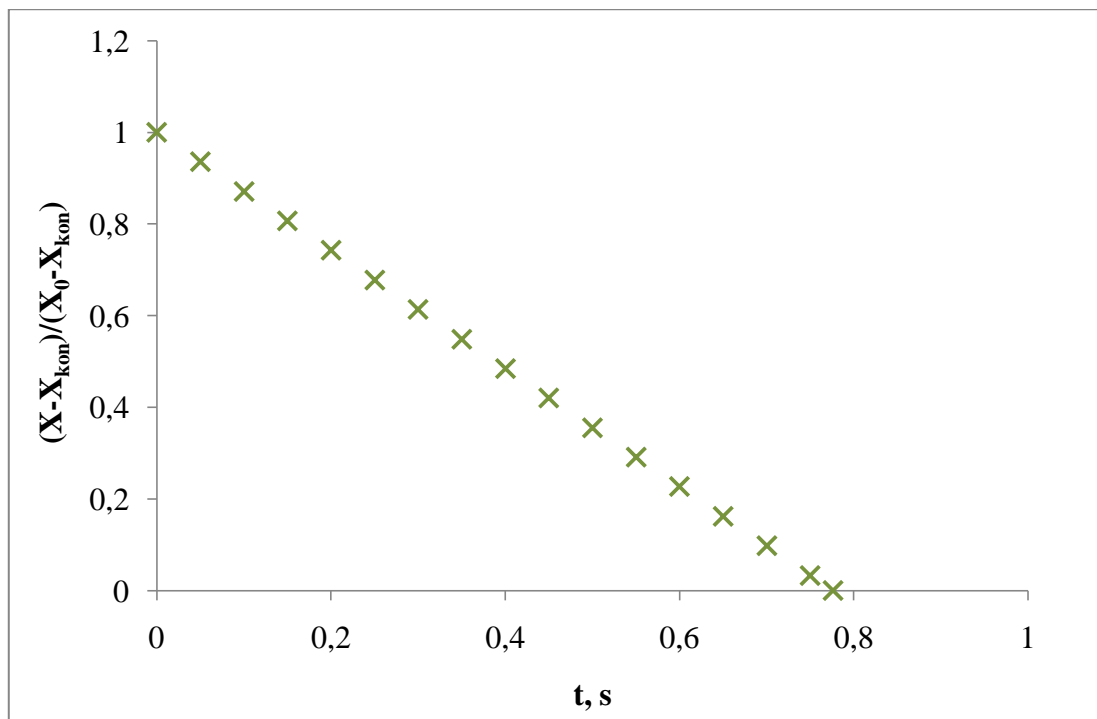
Slika 33. Krivulja sušenja suspenzije mikroalgi iz jezera Bajer (uzorak: bajer 1)



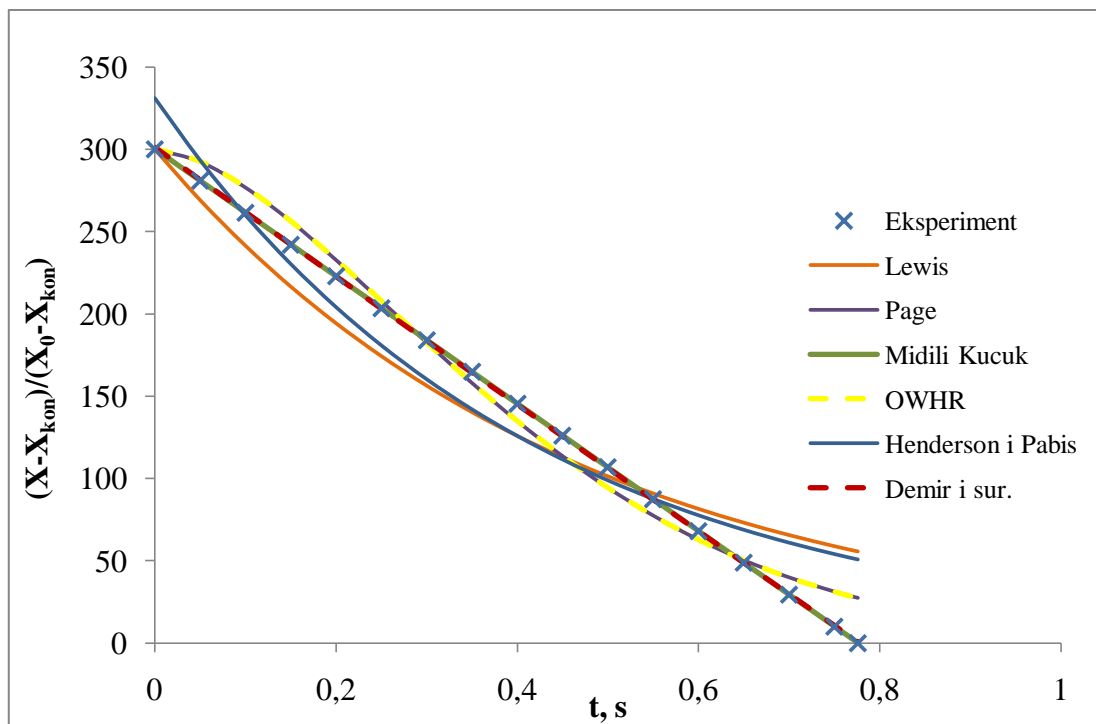
Slika 34. Aproksimacija eksperimentalnih podataka sušenja uzorka iz jezera Bajer odabranim matematičkim modelima (uzorak: bajer 1)



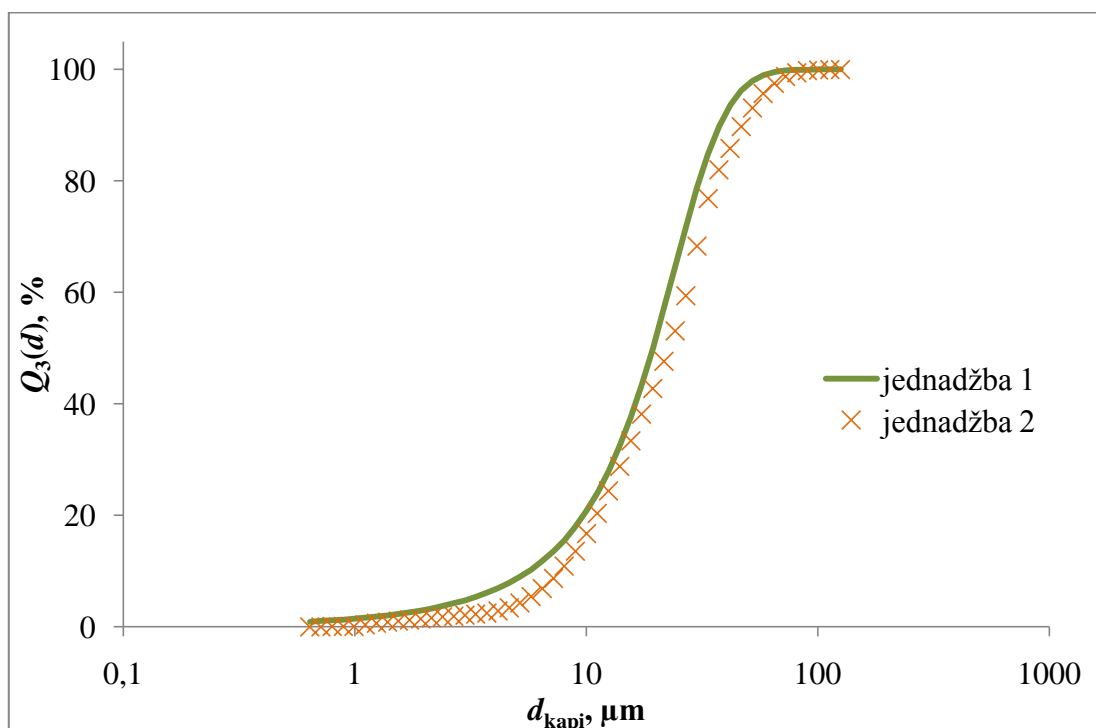
Slika 35. Procijenjena raspodjela veličina kapljica suspenzije mikroalgi iz jezera Bajer koje nastaju atomizacijom (uzorak bajer: 2)



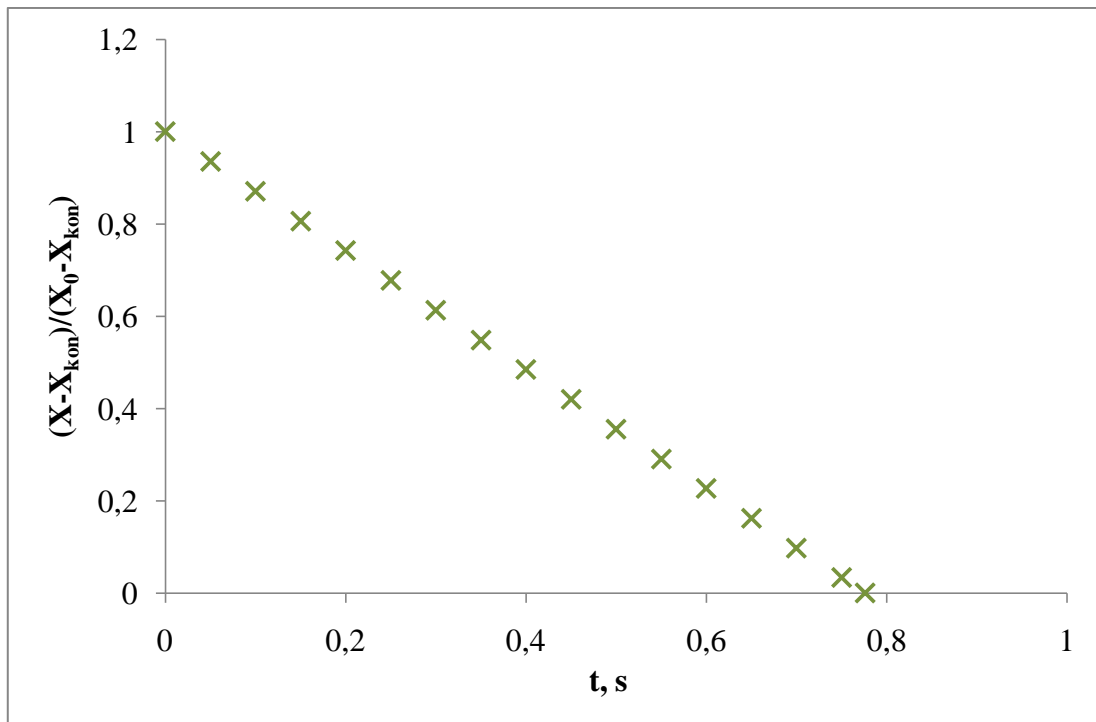
Slika 36. Krivulja sušenja suspenzije mikroalgi iz jezera Bajer (uzorak: bajer 2)



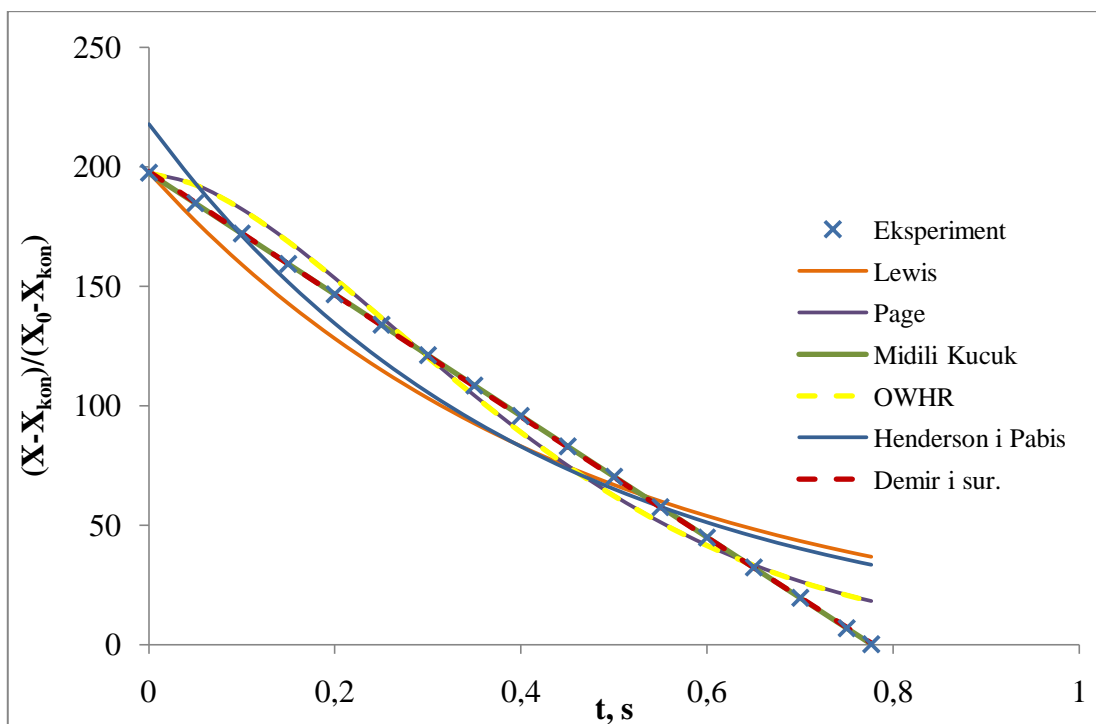
Slika 37. Aproximacija eksperimentalnih podataka sušenja uzorka iz jezera Bajer odabranim matematičkim modelima (uzorak: bajer 2)



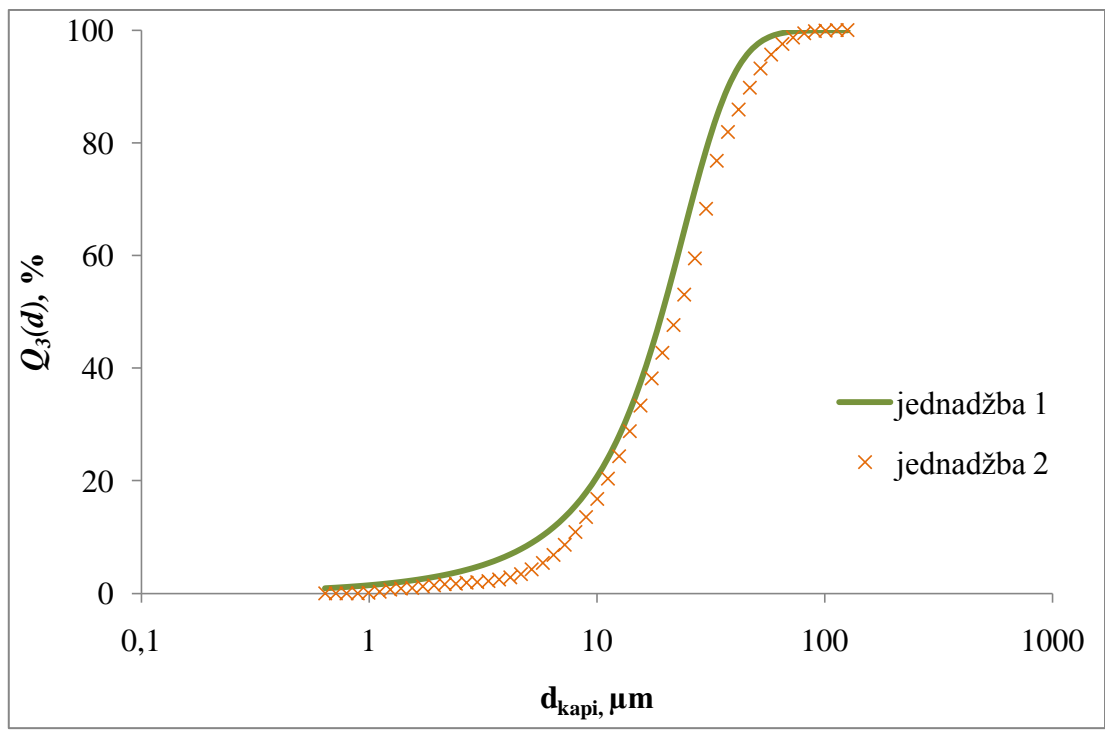
Slika 38. Procijenjena raspodjela veličina kapljica suspenzije mikroalgi iz jezera Bajer koje nastaju atomizacijom (uzorak bajer: 3)



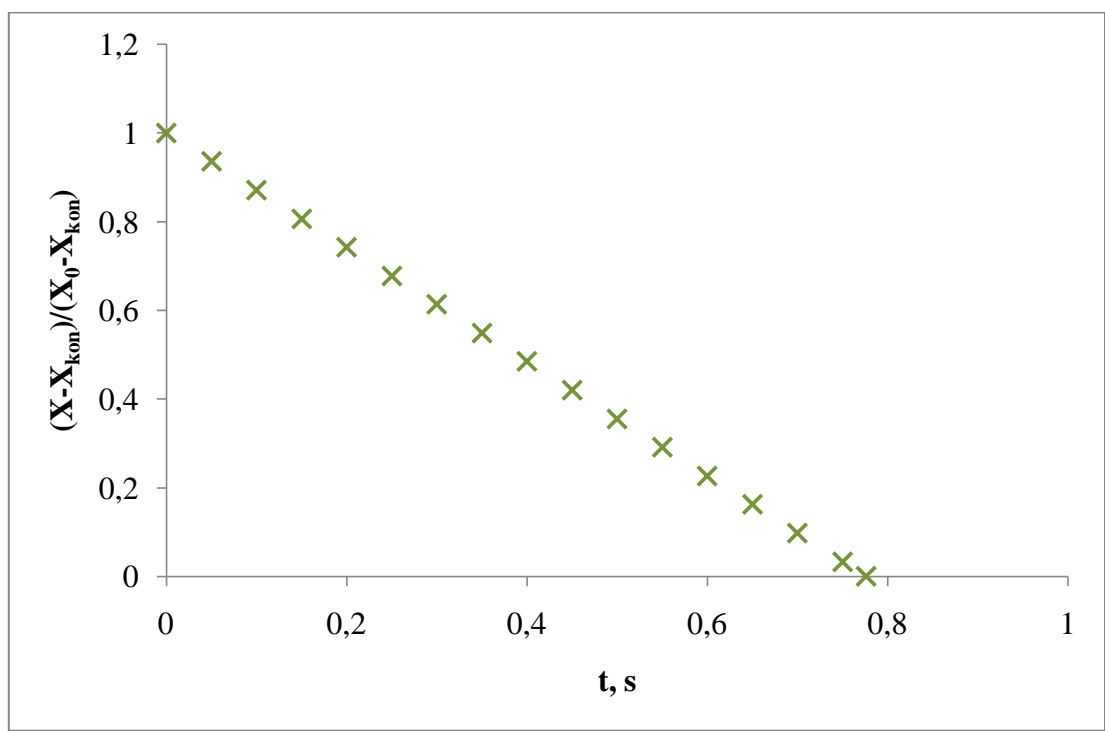
Slika 39. Krivulja sušenja suspenzije mikroalgi iz jezera Bajer (uzorak: bajer 3)



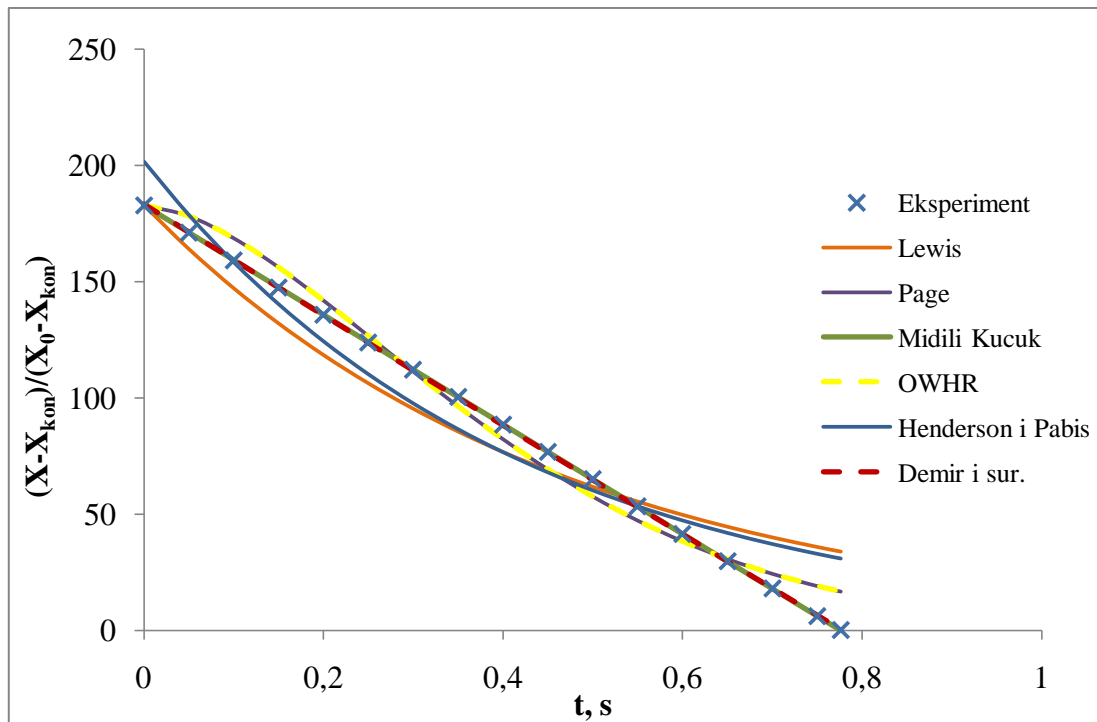
Slika 40. Aproksimacija eksperimentalnih podataka sušenja uzorka iz jezera Bajer odabranim matematičkim modelima (uzorak: bajer 3)



Slika 41. Procijenjena raspodjela veličina kapljica suspenzije mikroalgi iz jezera Bajer koje nastaju atomizacijom (uzorak bajer: 4)



Slika 42. Krivulja sušenja suspenzije mikroalgi iz jezera Bajer (uzorak: bajer 4)

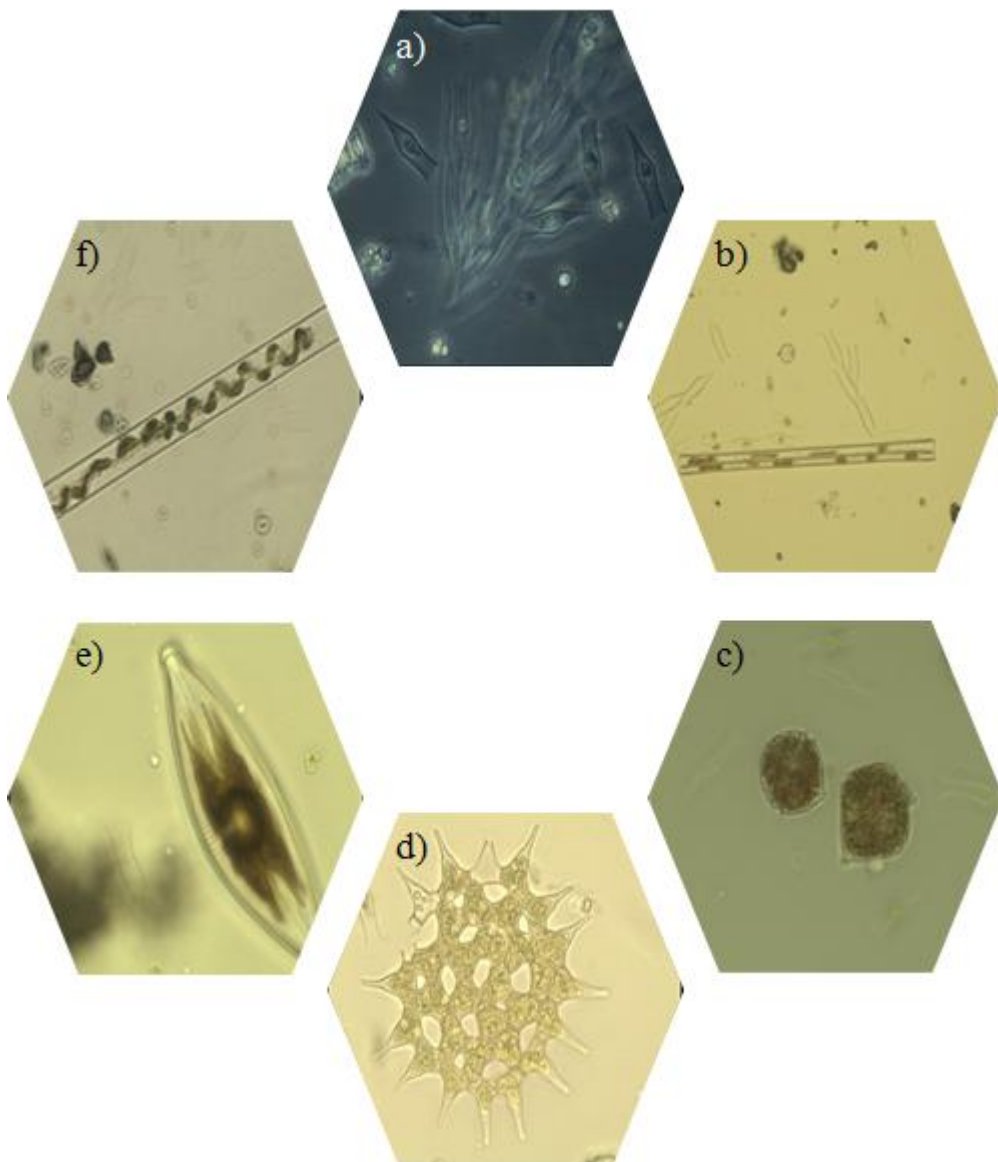


Slika 43. Aproksimacija eksperimentalnih podataka sušenja uzorka iz jezera Bajer odabranim matematičkim modelima (uzorak: bajer 4)

Tablica 4. Primjenjivost matematičkih modela za opis sušenja suspenzije mikroalgi iz jezera Bajer

Model	Suspenzija mikroalgi			
	bajer 1	bajer 2	bajer 3	bajer 4
	r	r	r	r
Lewis	0,975764	0,975740	0,975760	0,975708
Page	0,994895	0,994890	0,994894	0,994883
Midili Kucuk	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
Owahr	0,994895	0,994890	0,994894	0,994883
Henderson i Pabis	0,980690	0,980670	0,980686	0,980645
Demir i sur.	0,999992	0,999992	0,999992	0,999992

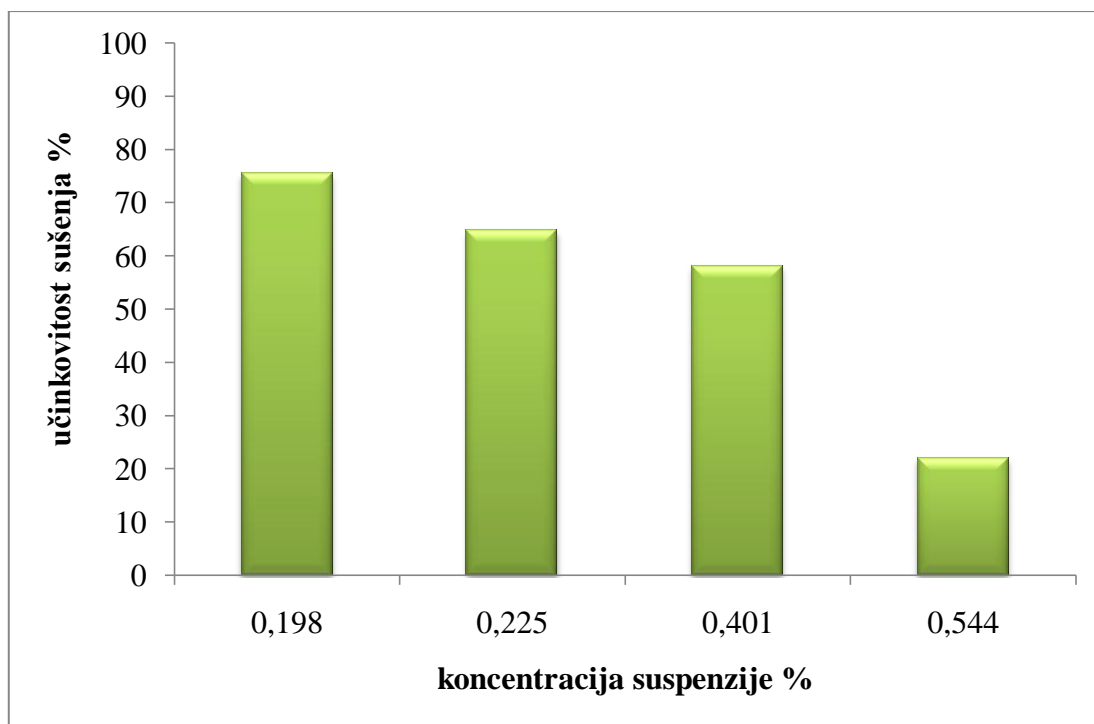
Jezero Jarun



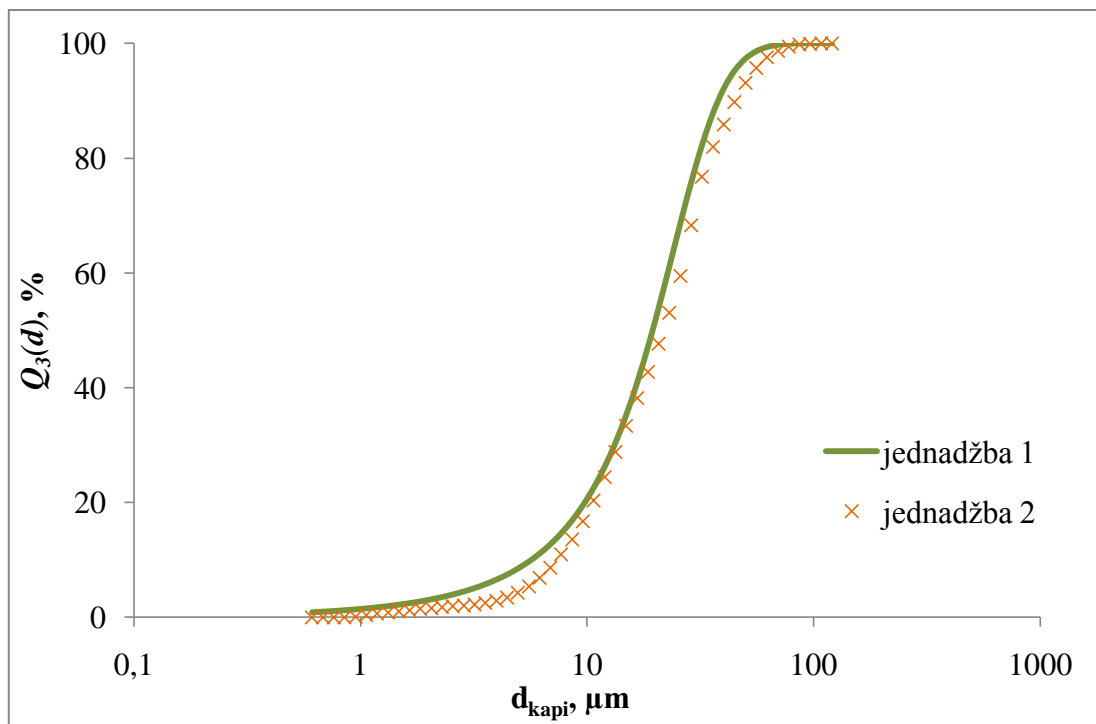
Slika 45. Fotografije mikroalgi prisutnih u uzorku sakupljenom na jezeru Jarun : a) *Dinobryon divergens*, b) *Synedra ulna*, c) *Peridiniopsis*, d) *Pediastrum simplex*, e) *Diatomic microalgae*, f) *Spirulina*

Tablica 5. Koncentracije suspenzija mikroalgi iz jezera Jarun

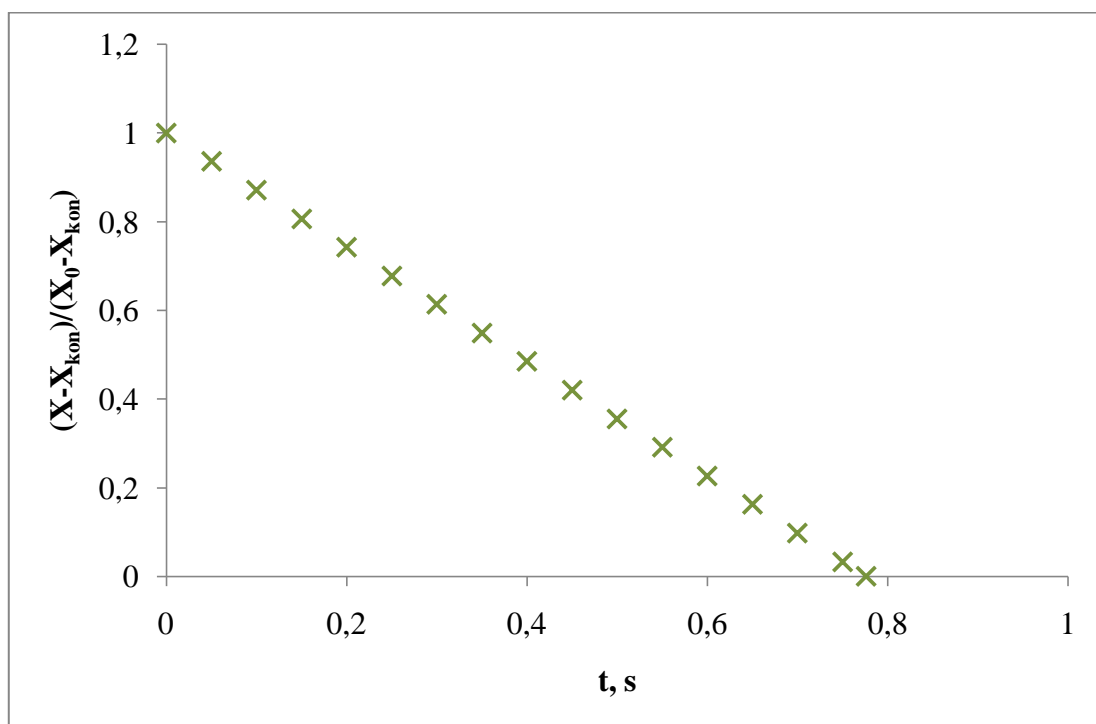
suspencija mikroalgi	koncentracija suspenzije, %
jarun 1	0,198
jarun 2	0,225
jarun 3	0,401
jarun 4	0,544



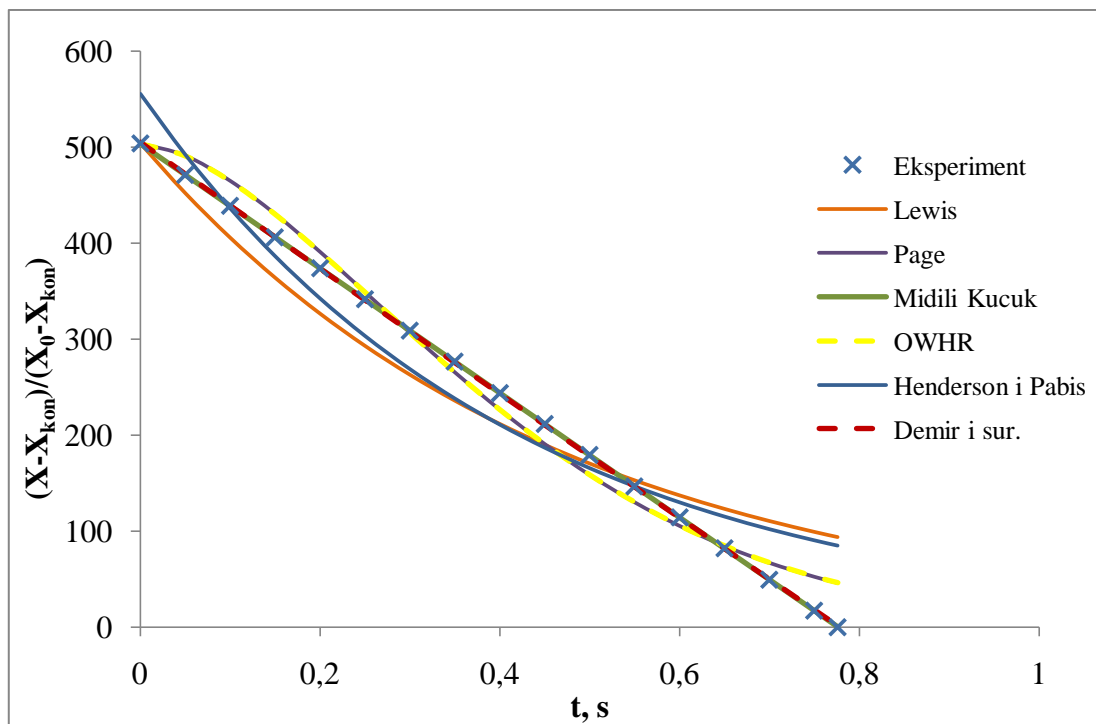
Slika 46. Učinkovitost sušenja mikroalgi iz jezera Jarun s obzirom na koncentracije suspenzija



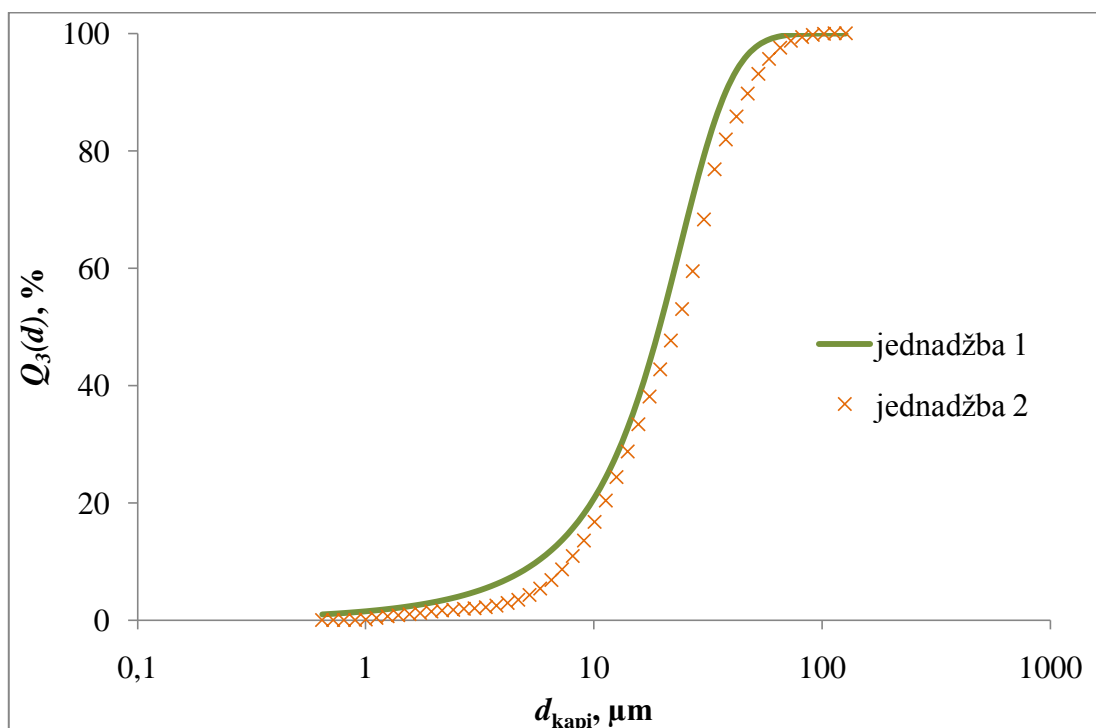
Slika 47. Procijenjena raspodjela veličina kapljica suspenzije mikroalgi iz jezera Jarun koje nastaju atomizacijom (uzorak: jarun1)



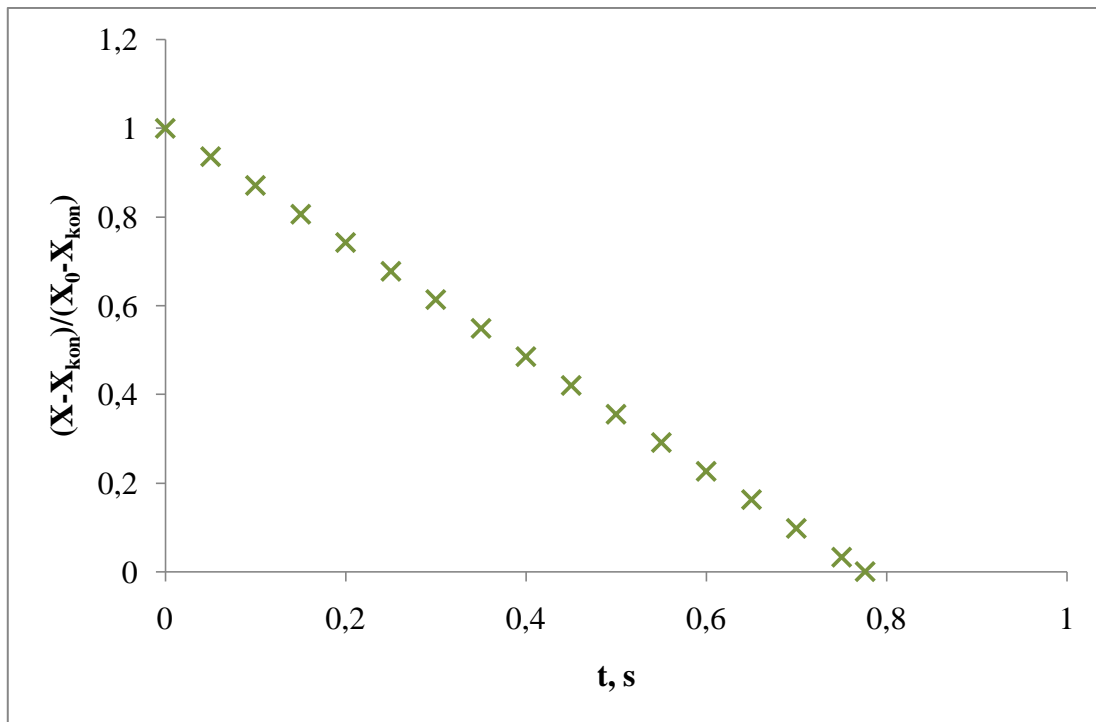
Slika 48. Krivulja sušenja suspenzije mikroalgi iz jezera Jarun (uzorak: jarun 1)



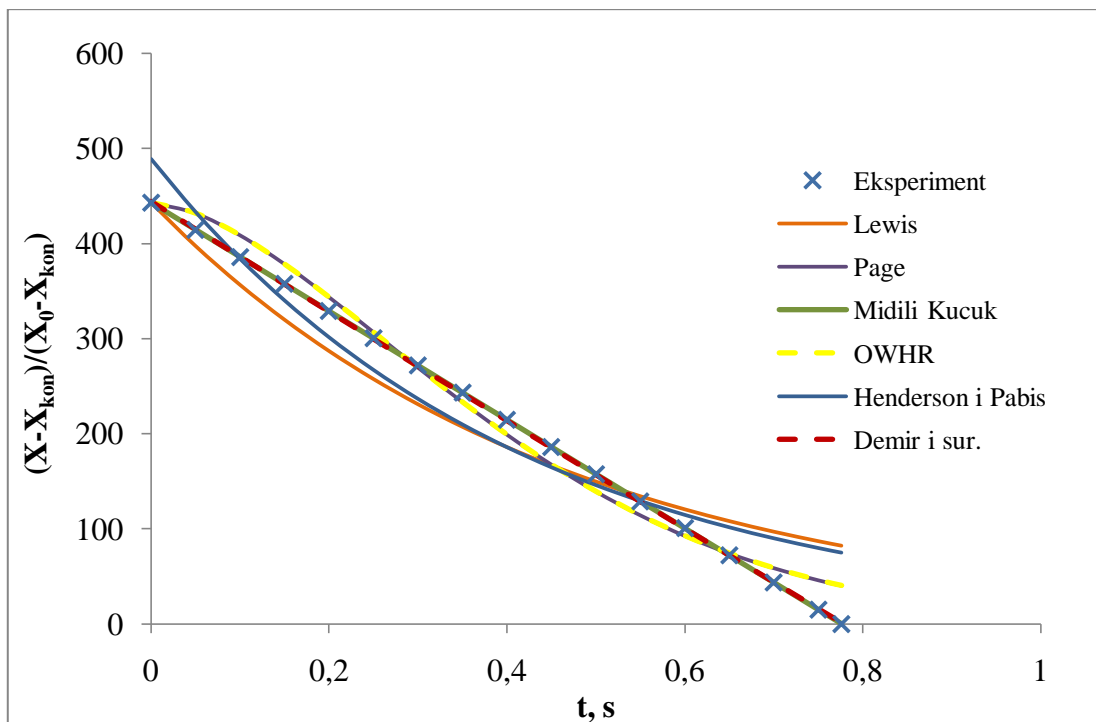
Slika 49. Aproksimacija eksperimentalnih podataka sušenja uzorka iz jezera Jarun odabranim matematičkim modelima (uzorak: jarun 1)



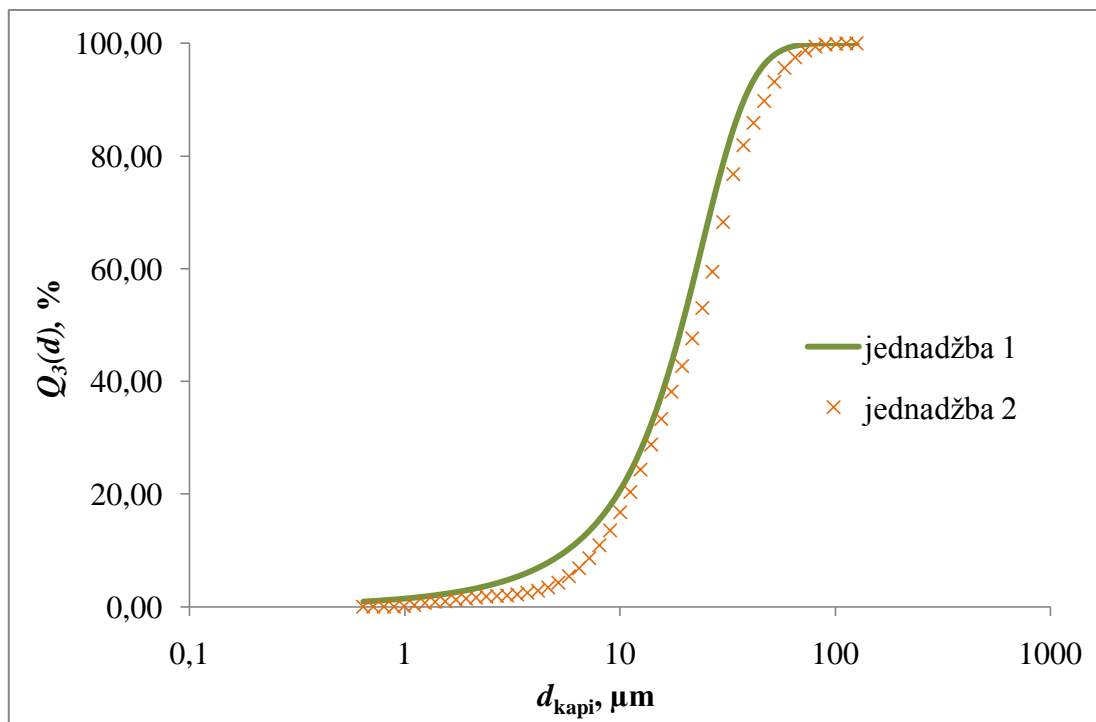
Slika 50. Procijenjena raspodjela veličina kapljica suspenzije mikroalgi iz jezera Jarun koje nastaju atomizacijom (uzorak: jarun 2)



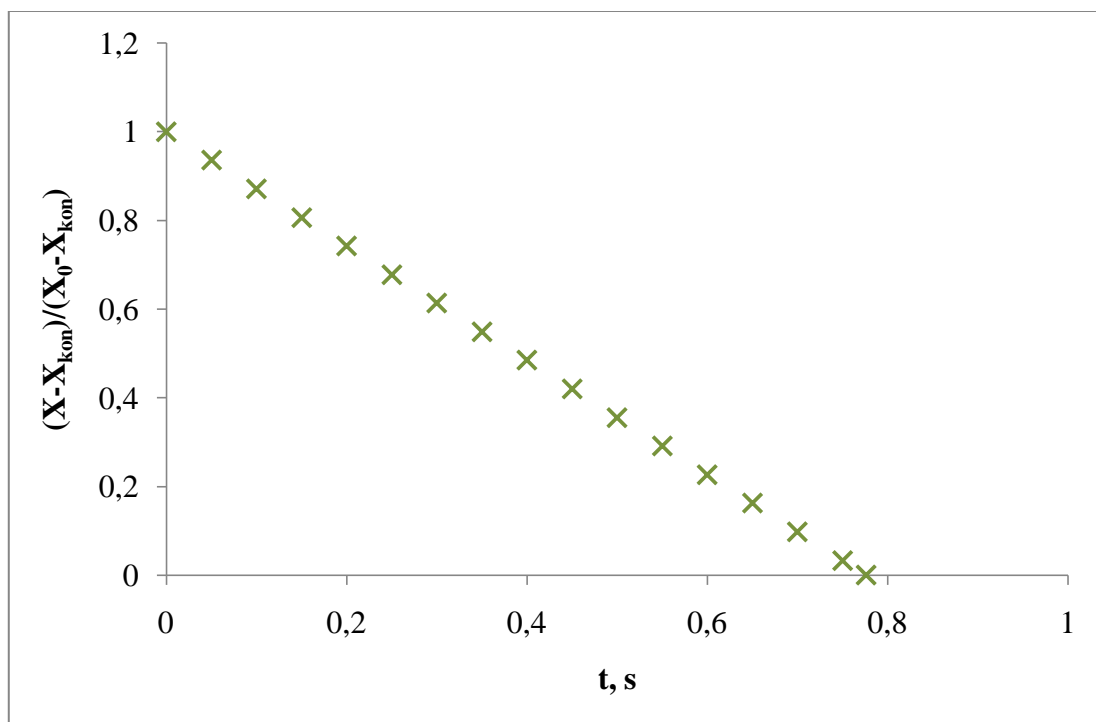
Slika 51. Krivulja sušenja suspenzije mikroalgi iz jezera Jarun (uzorak: jarun 2)



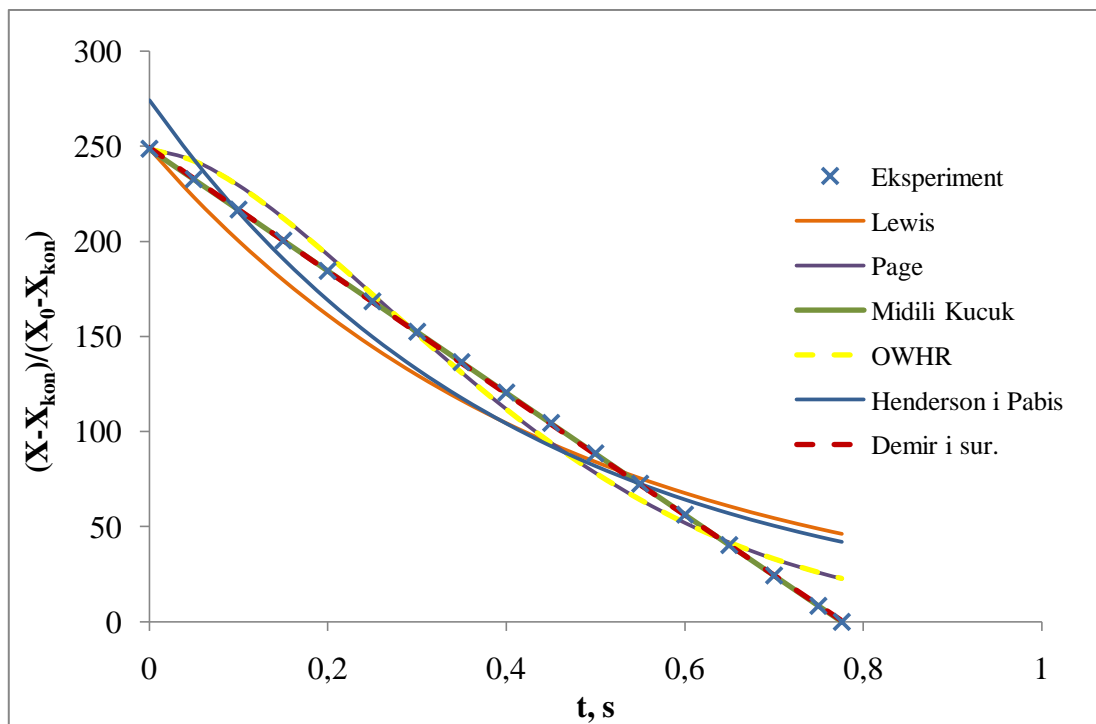
Slika 52. Aproksimacija eksperimentalnih podataka sušenja uzorka iz jezera Jarun odabranim matematičkim modelima (uzorak: jarun 2)



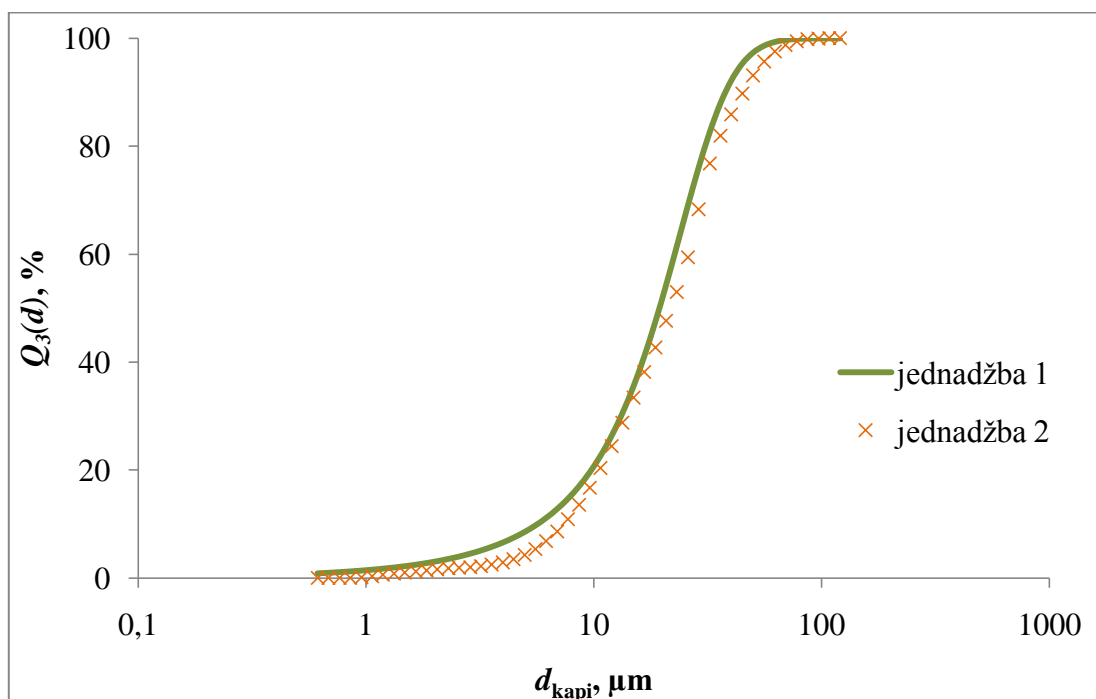
Slika 53. Procijenjena raspodjela veličina kapljica suspenzije mikroalgi iz jezera Jarun koje nastaju atomizacijom (uzorak: jarun 3)



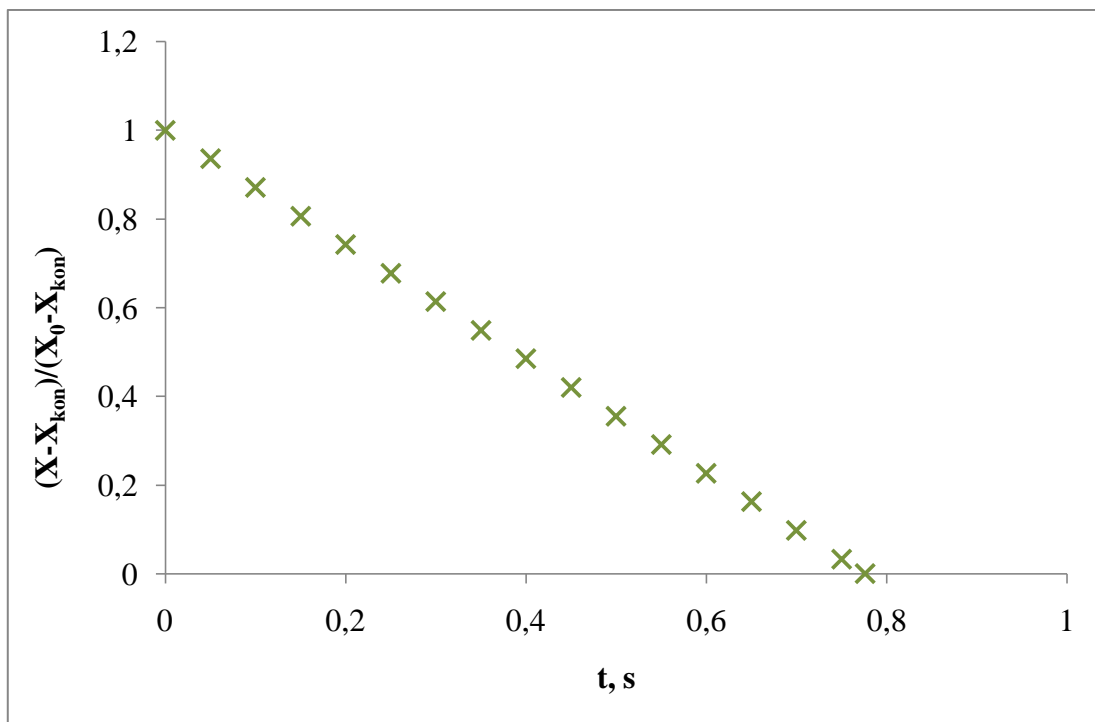
Slika 54. Krivulja sušenja suspenzije mikroalgi iz jezera Jarun (uzorak: jarun 3)



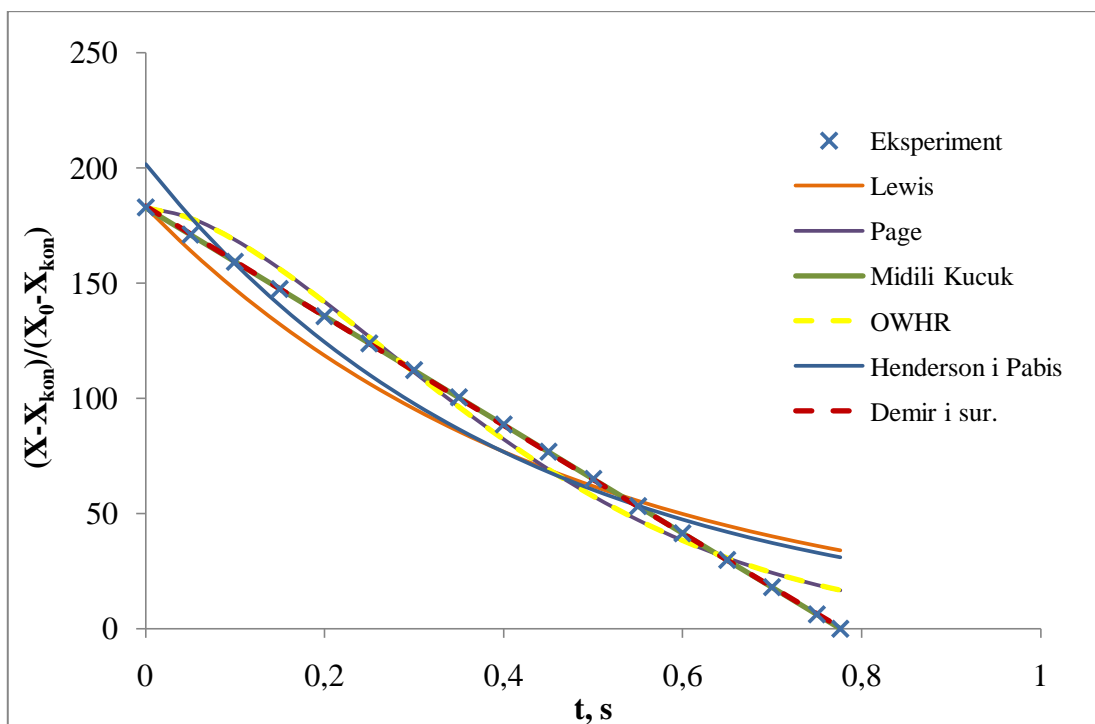
Slika 55. Aproximacija eksperimentalnih podataka sušenja uzorka iz jezera Jarun odabranim matematičkim modelima (uzorak: jarun 3)



Slika 56. Procijenjena raspodjela veličina kapljica suspenzije mikroalgi iz jezera Jarun koje nastaju atomizacijom (uzorak: jarun 4)



Slika 57. Krivulja sušenja suspenzije mikroalgi iz jezera Jarun (uzorak: jarun 4)

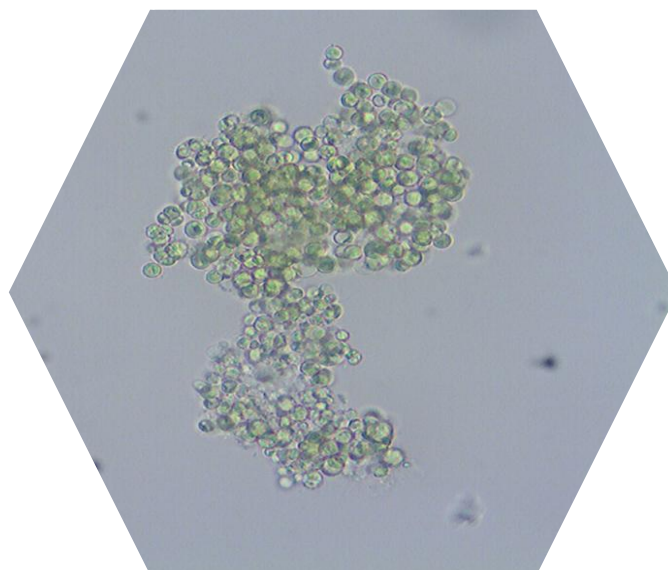


Slika 58. Aproksimacija eksperimentalnih podataka sušenja uzorka iz jezera Jarun odabranim matematičkim modelima (uzorak: jarun 4)

Tablica 6. Primjenjivost matematičkih modela za opis sušenja suspenzije mikroalgi iz jezera Jarun

Model	Suspenzija mikroalgi			
	jarun 1	jarun 2	jarun 3	jarun 4
	r	r	r	r
Lewis	0,975811	0,975805	0,975740	0,975694
Page	0,994905	0,994903	0,994890	0,994880
Midili Kucuk	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
Owhr	0,994905	0,994903	0,994890	0,994880
Henderson i Pabis	0,980727	0,980722	0,980671	0,980634
Demir i sur.	0,999992	0,999992	0,999992	0,999992

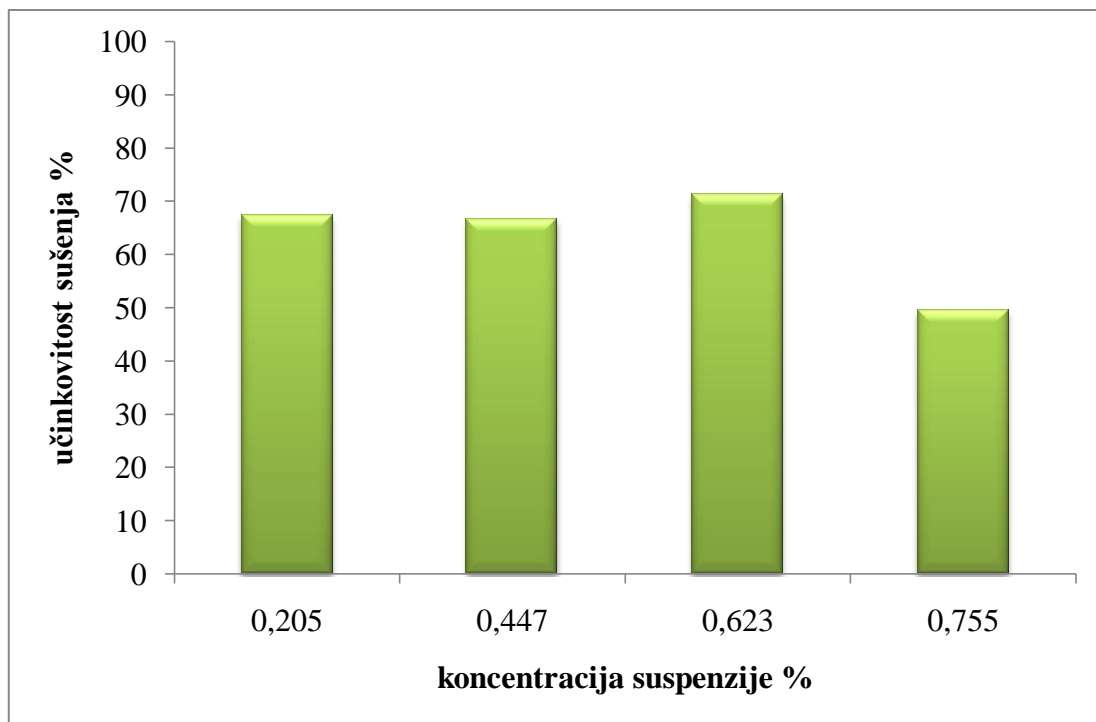
Vodovodna voda



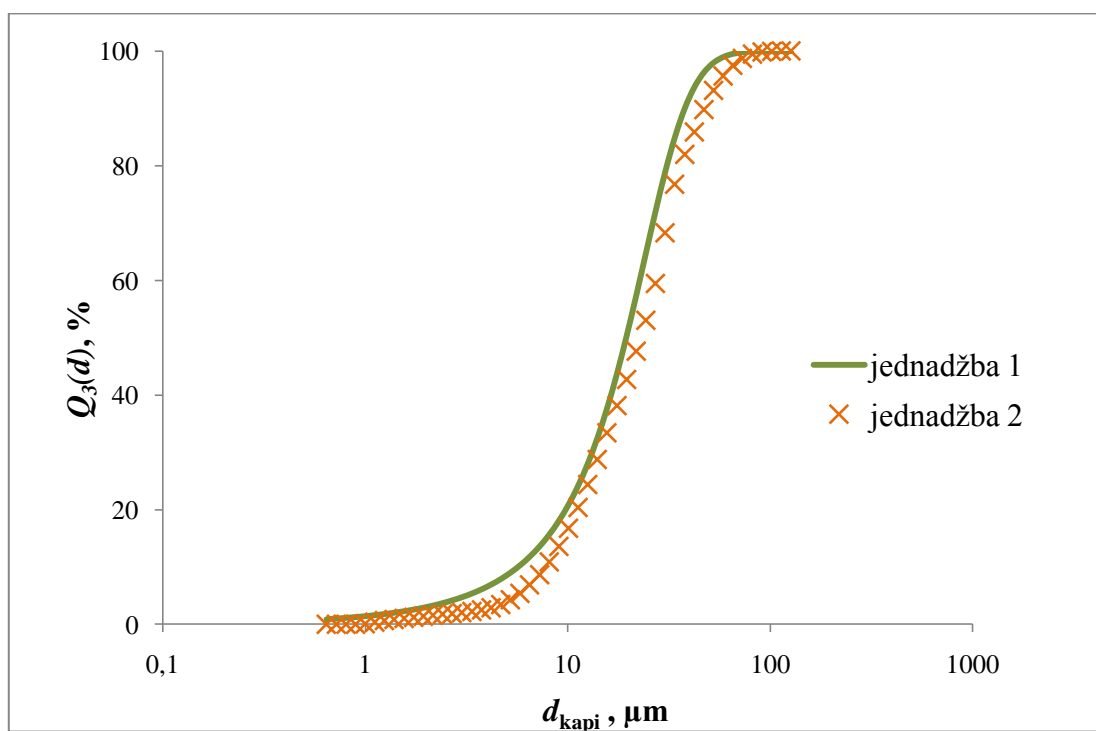
Slika 59. Fotografija mikroalgi iz vodovodne vode - *Apatococcus lobatus*

Tablica 7. Koncentracije suspenzija mikroalgi iz vodovodne vode

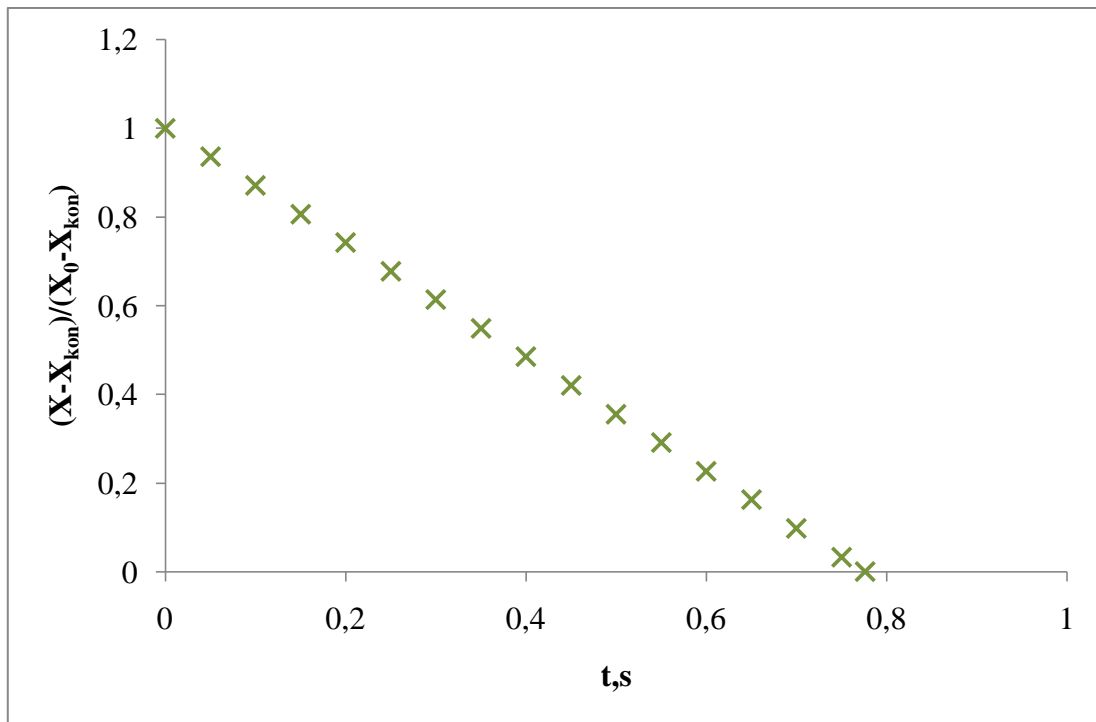
suspenzija mikroalgi	koncentracija suspenzije, %
vodovodna 1	0,205
vodovodna 2	0,447
vodovodna 3	0,623
vodovodna 4	0,755



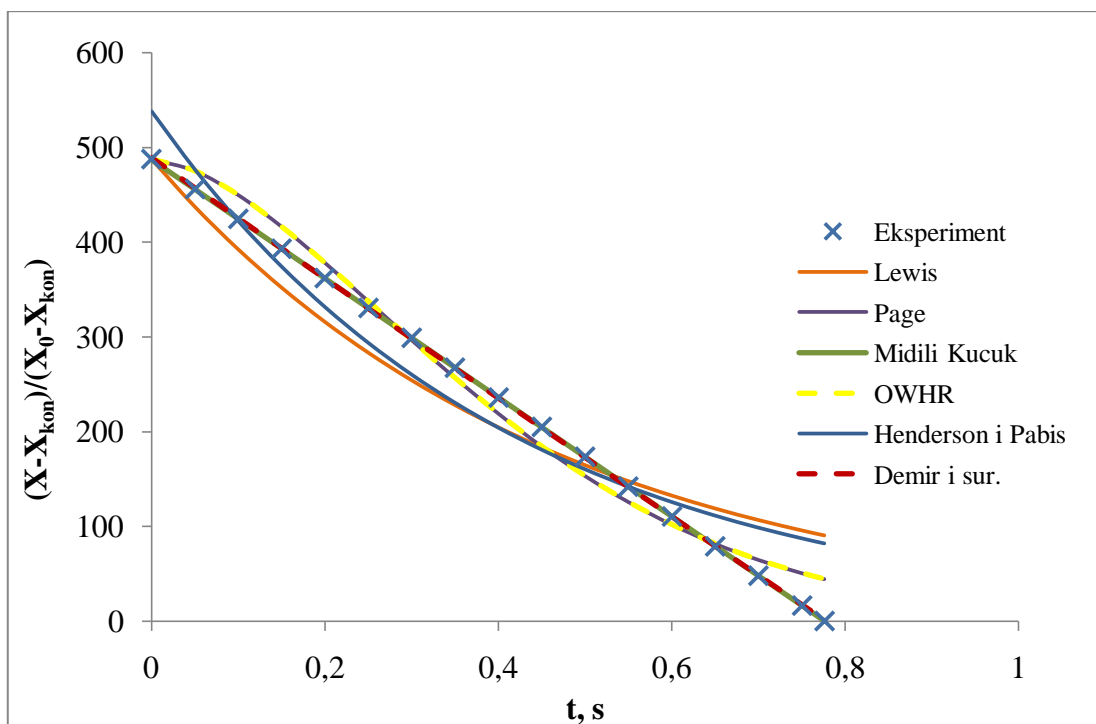
Slika 60. Učinkovitost sušenja mikroalgi iz vodovodne vode s obzirom na koncentracije suspenzija



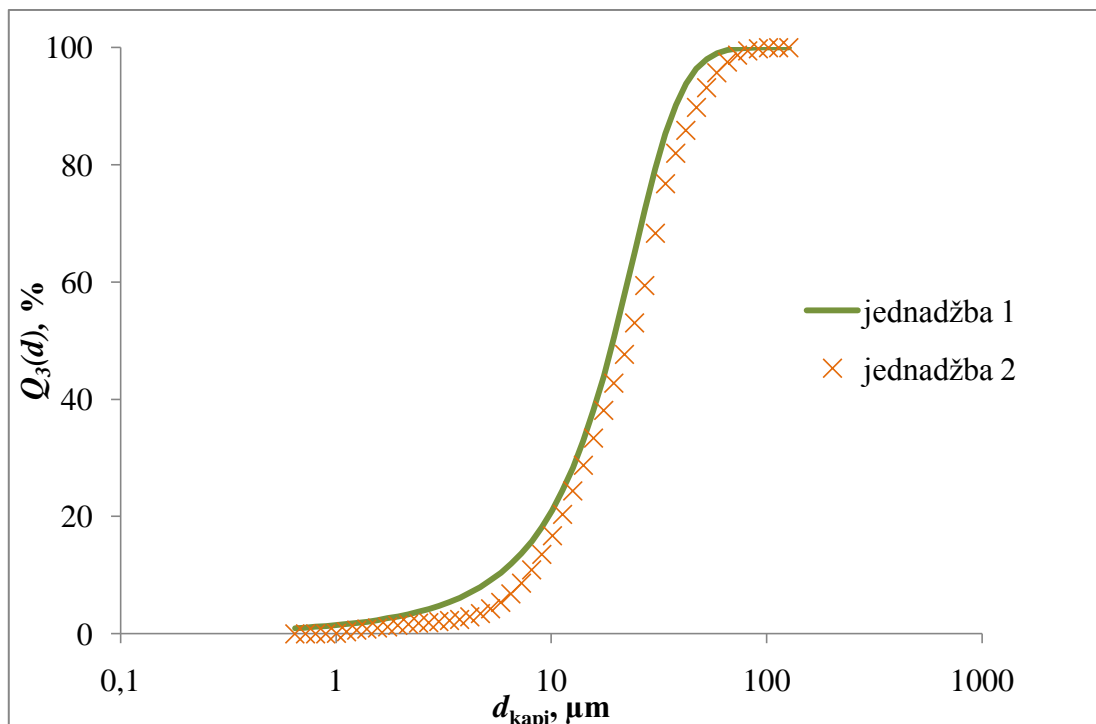
Slika 61. Procijenjena raspodjela veličina kapljica suspenzije mikroalgi iz vodovodne vode koje nastaju atomizacijom (uzorak:vodovodna 1)



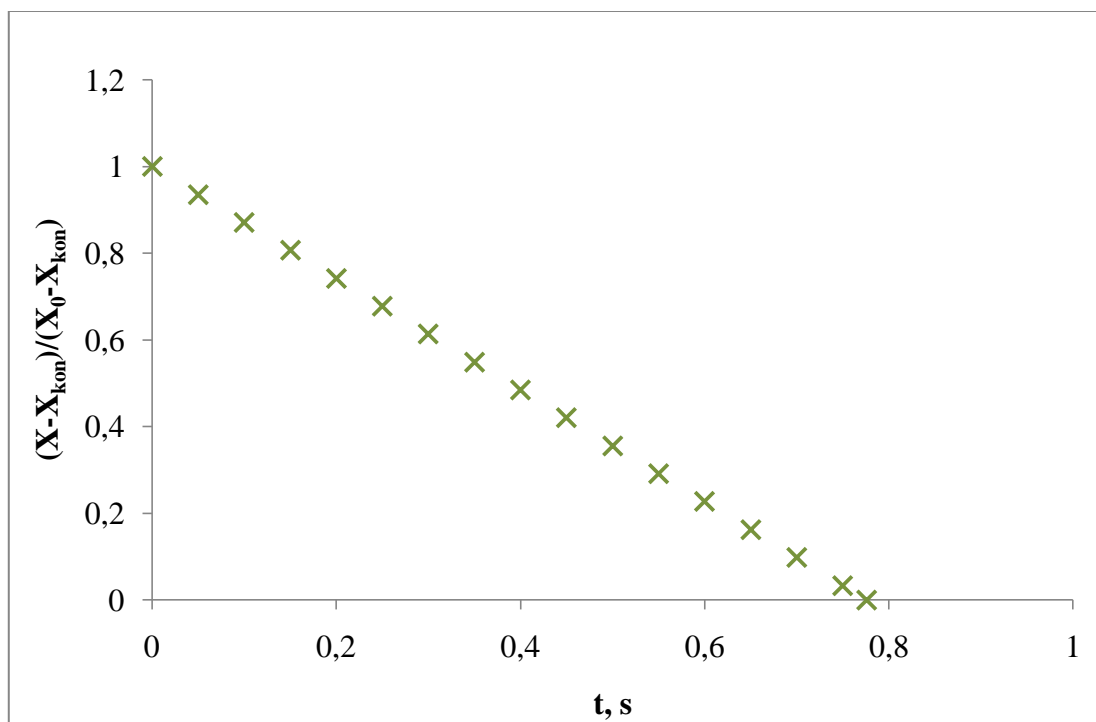
Slika 62. Krivulja sušenja suspenzije mikroalgi iz vodovodne vode (uzorak:vodovodna 1)



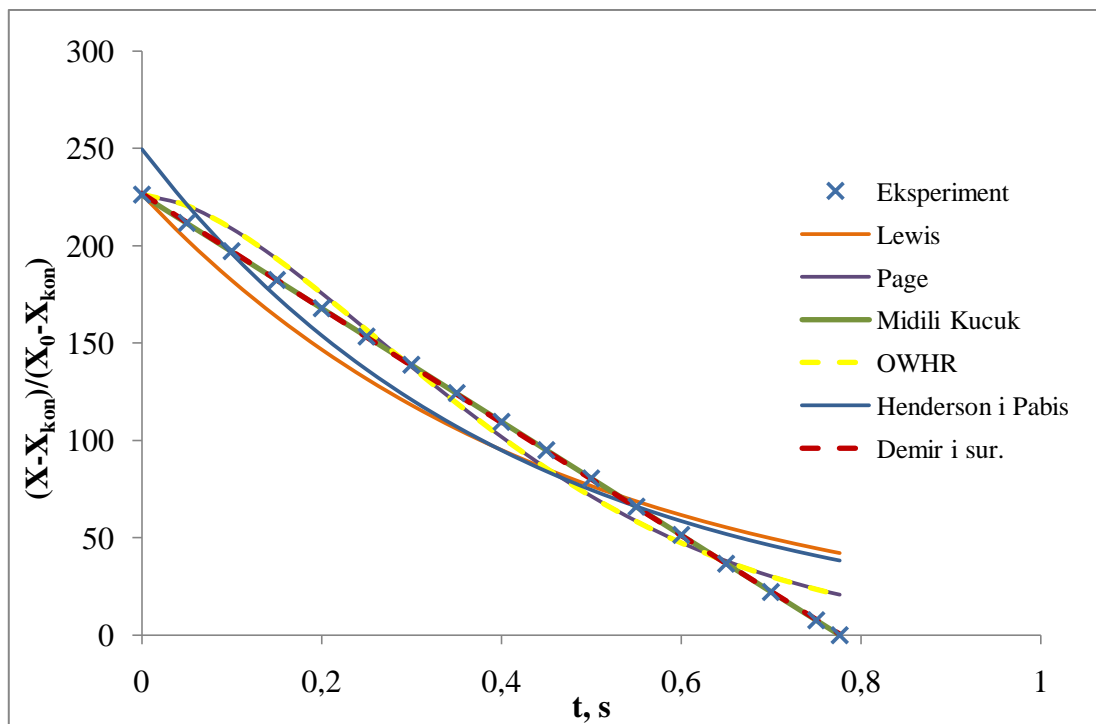
Slika 63. Aproksimacija eksperimentalnih podataka sušenja uzorka iz vodovodne vode odabranim matematičkim modelima (uzorak:vodovodna 1)



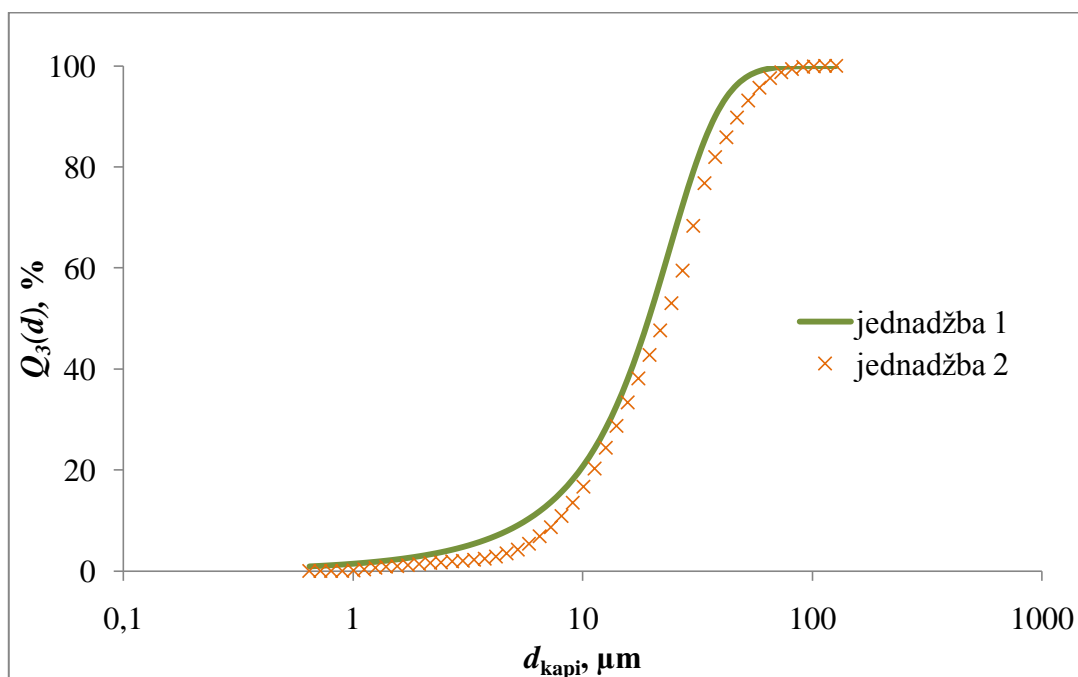
Slika 64. Procijenjena raspodjela veličina kapljica suspenzije mikroalgi iz vodovodne vode koje nastaju atomizacijom (uzorak: vodovodna 2)



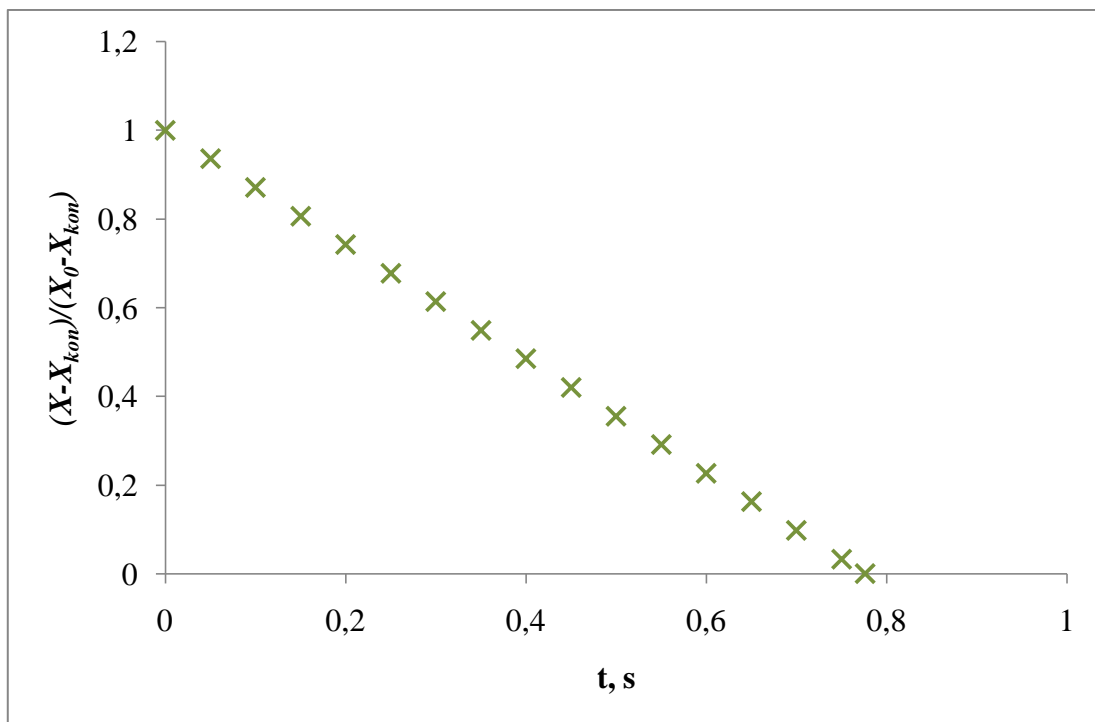
Slika 65. Krivulja sušenja suspenzije mikroalgi iz vodovodne vode (uzorak: vodovodna 2)



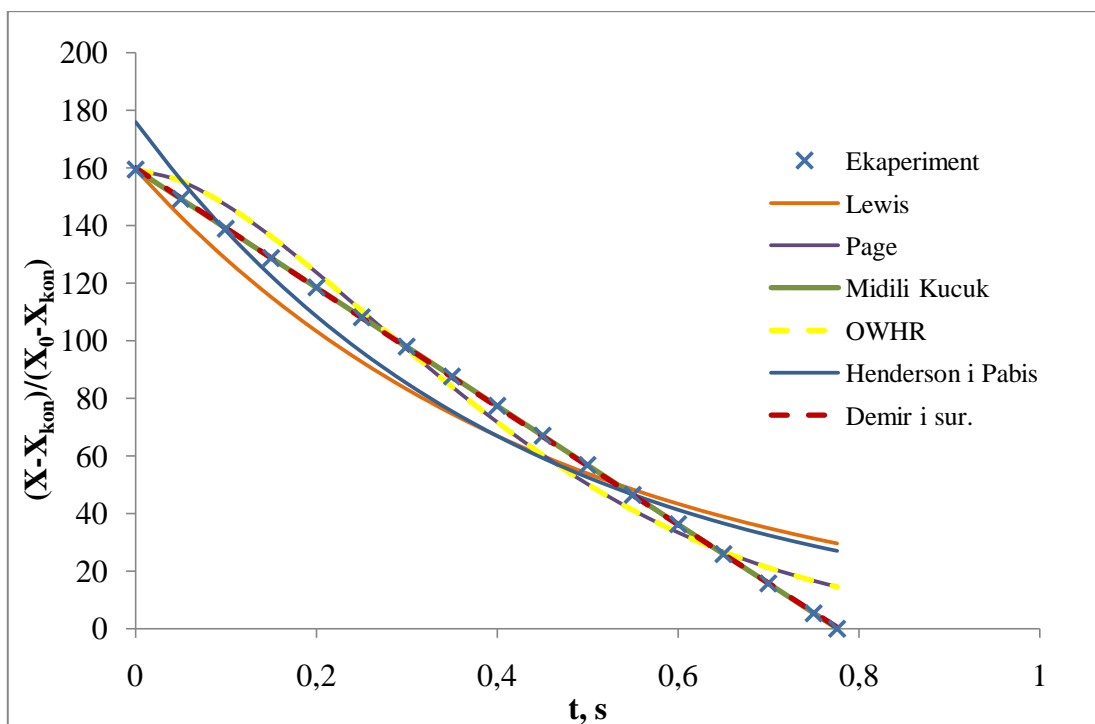
Slika 66. Aproximacija eksperimentalnih podataka sušenja uzorka iz vodovodne vode odabranim matematičkim modelima (uzorak: vodovodna 2)



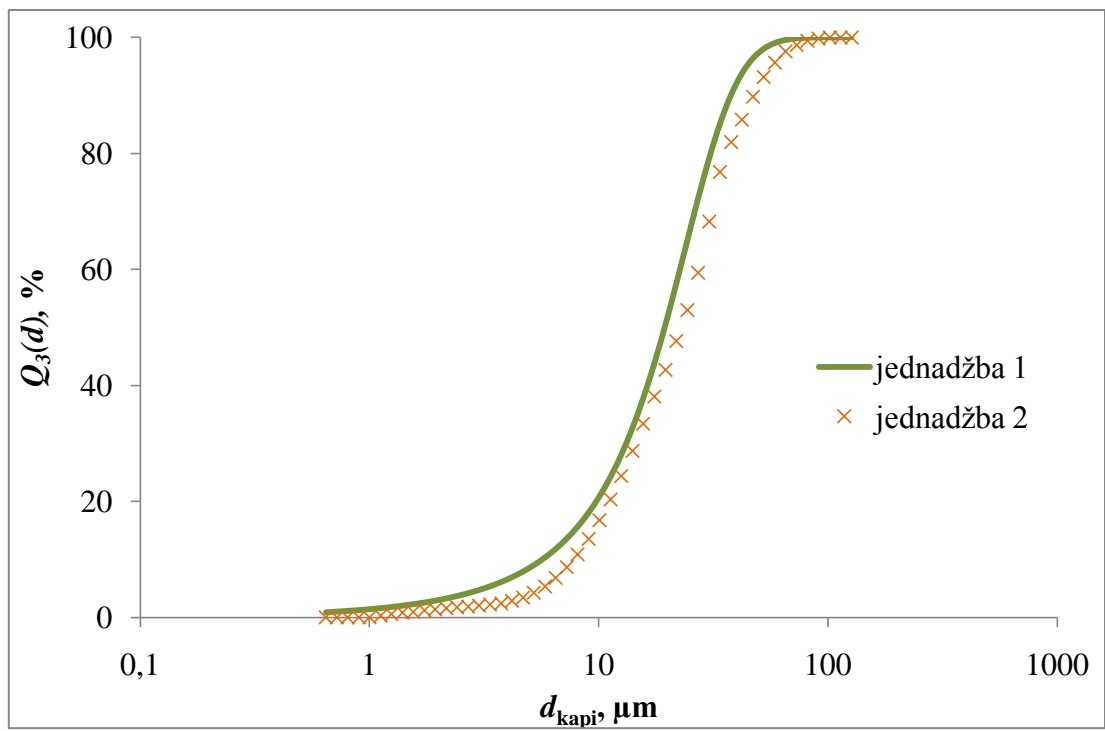
Slika 67. Procijenjena raspodjela veličina kapljica suspenzije mikroalgi iz vodovodne vode koje nastaju atomizacijom (uzorak: vodovodna 3)



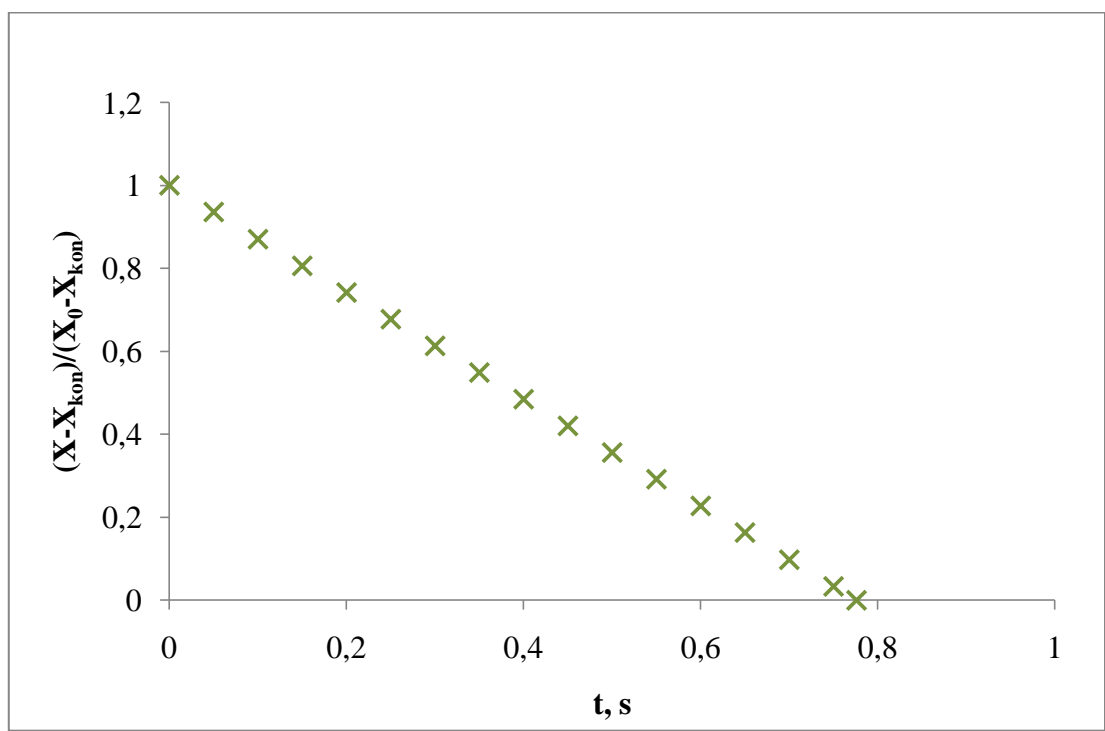
Slika 68. Krivulja sušenja suspenzije mikroalgi iz vodovodne vode (uzorak:vodovodna 3)



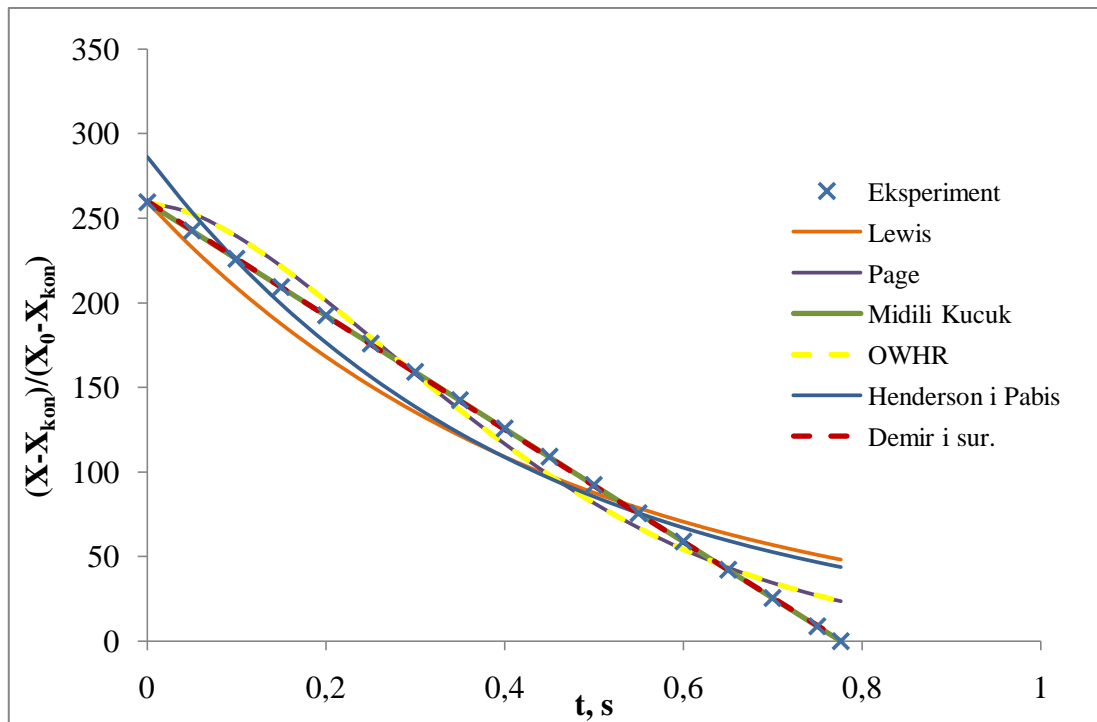
Slika 69. Aproksimacija eksperimentalnih podataka sušenja uzorka iz vodovodne vode odabranim matematičkim modelima (uzorak:vodovodna 3)



Slika 70. Procijenjena raspodjela veličina kapljica suspenzije mikroalgi iz vodovodne vode koje nastaju atomizacijom (uzorak:vodovodna 4)



Slika 71. Krivulja sušenja suspenzije mikroalgi iz vodovodne vode (uzorak:vodovodna 4)



Slika 72. Aproksimacija eksperimentalnih podataka sušenja uzorka iz vodovodne vode odabranim matematičkim modelima (uzorak:vodovodna 3)

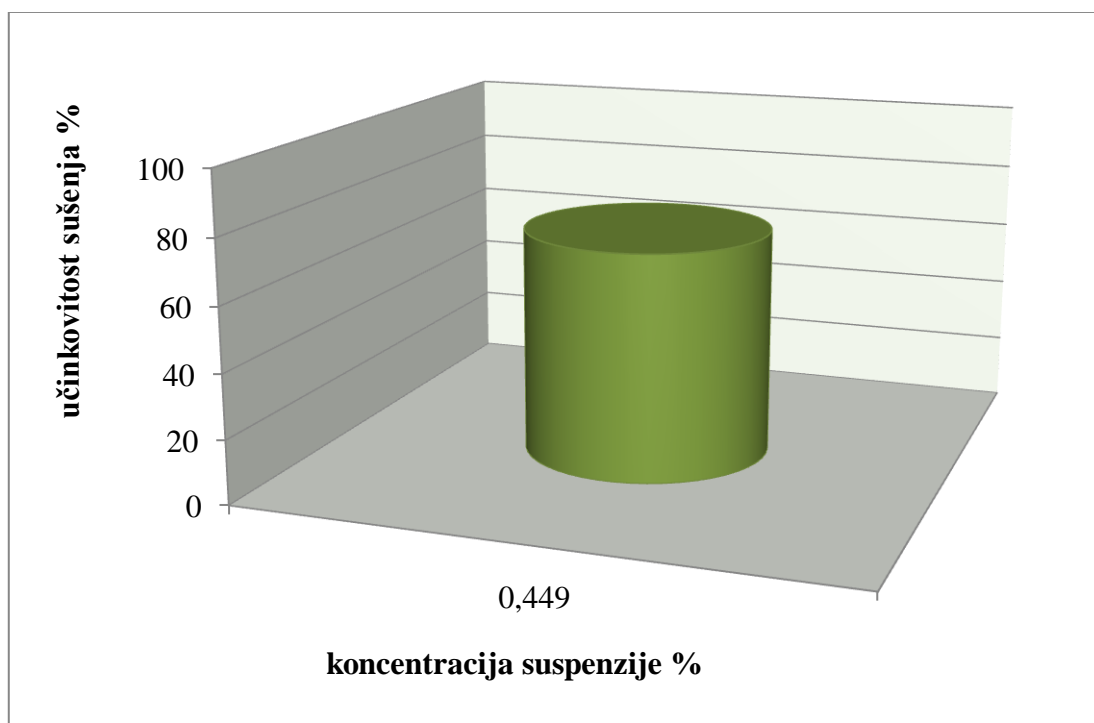
Tablica 8. Primjenjivost matematičkih modela za opis sušenja suspenzije mikroalgi iz vodovodne vode

Model	Suspenzija mikroalgi			
	vodovodna 1	vodovodna 2	vodovodna 3	vodovodna 4
	r	r	r	r
Lewis	0,975815	0,975730	0,975662	0,975748
Page	0,994906	0,994888	0,994873	0,994891
Midili Kucuk	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
Owhr	0,994906	0,994888	0,994873	0,994891
Henderson i Pabis	0,980730	0,980663	0,980609	0,980677
Demir i sur.	0,999992	0,999992	0,999992	0,999992

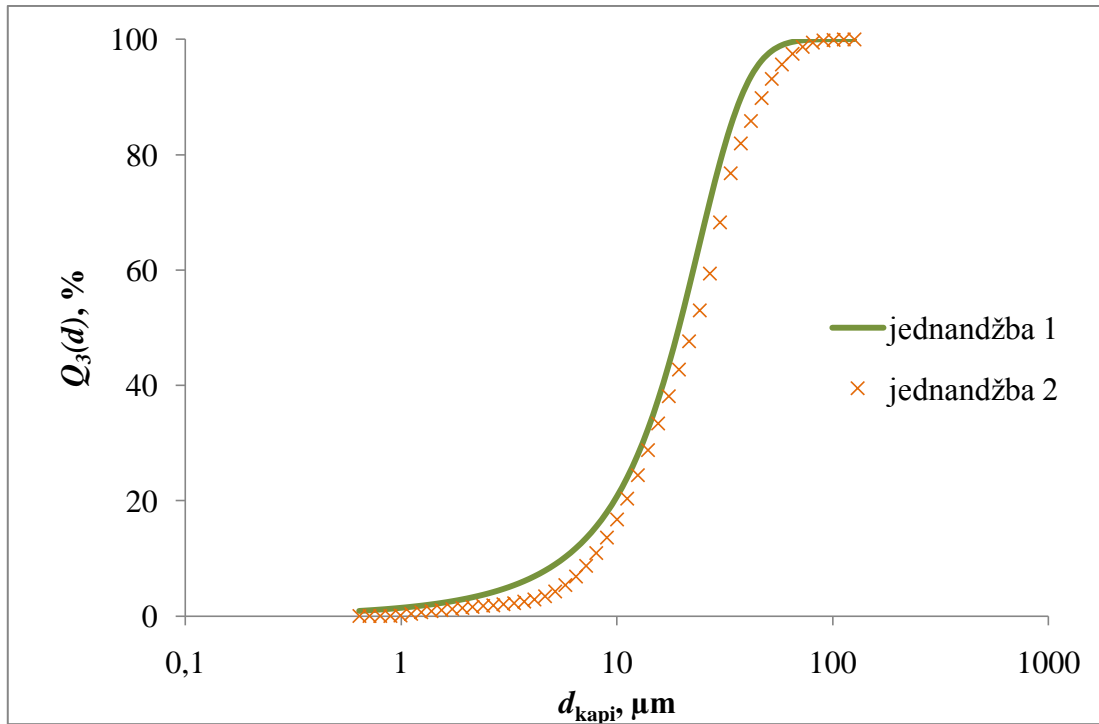
Morske alge

Tablica 9. Koncentracija suspenzije mikroalgi iz morske vode

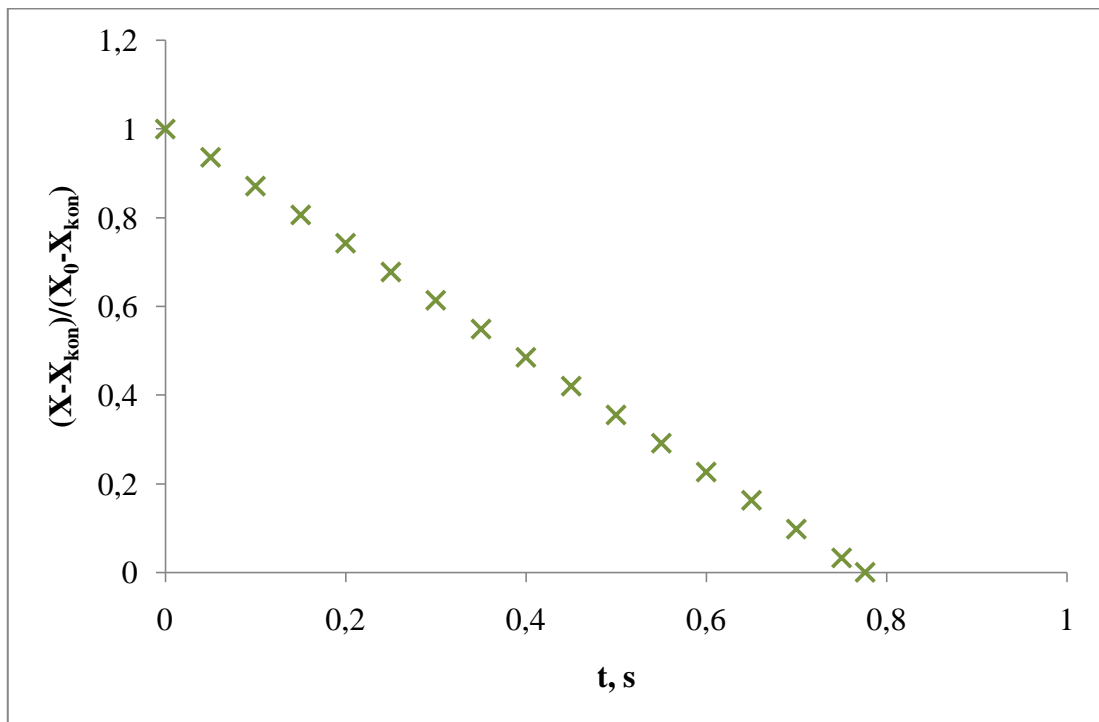
suspenzija mikroalgi	koncentracija suspenzije, %
morske 1	0,449



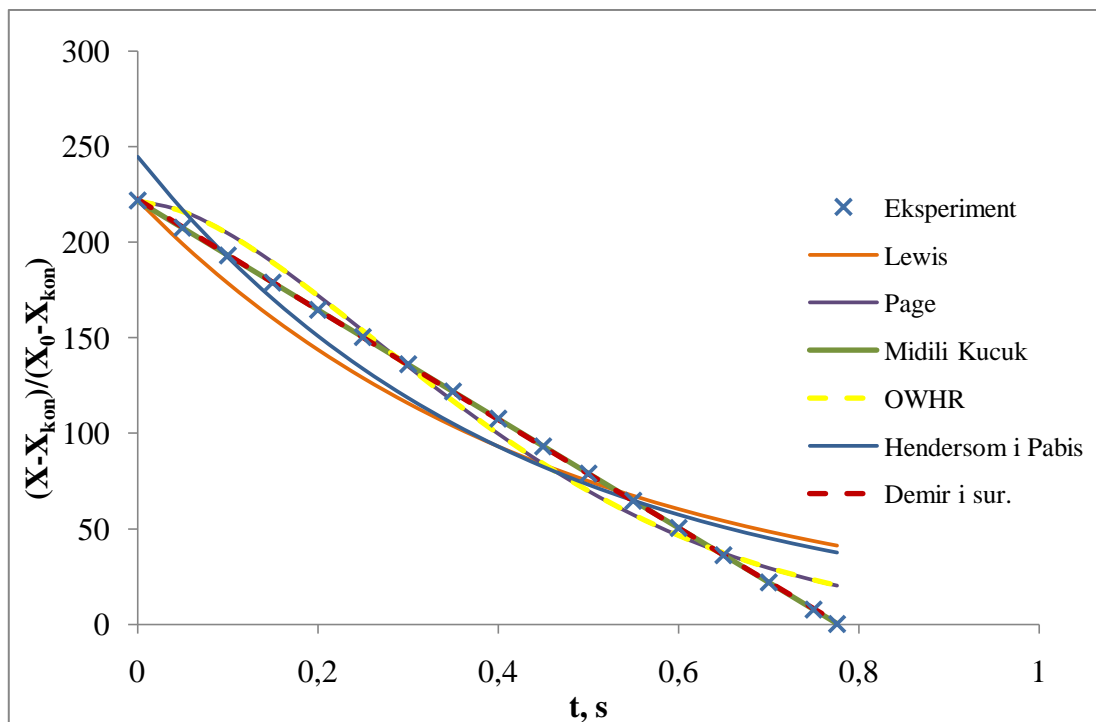
Slika 73. Učinkovitost sušenja mikroalgi iz morske vode s obzirom na koncentraciju suspenzije



Slika 74. Procijenjena raspodjela veličina kapljica suspenzije mikroalgi iz morske vode koje nastaju atomizacijom (uzorak: morske 1)



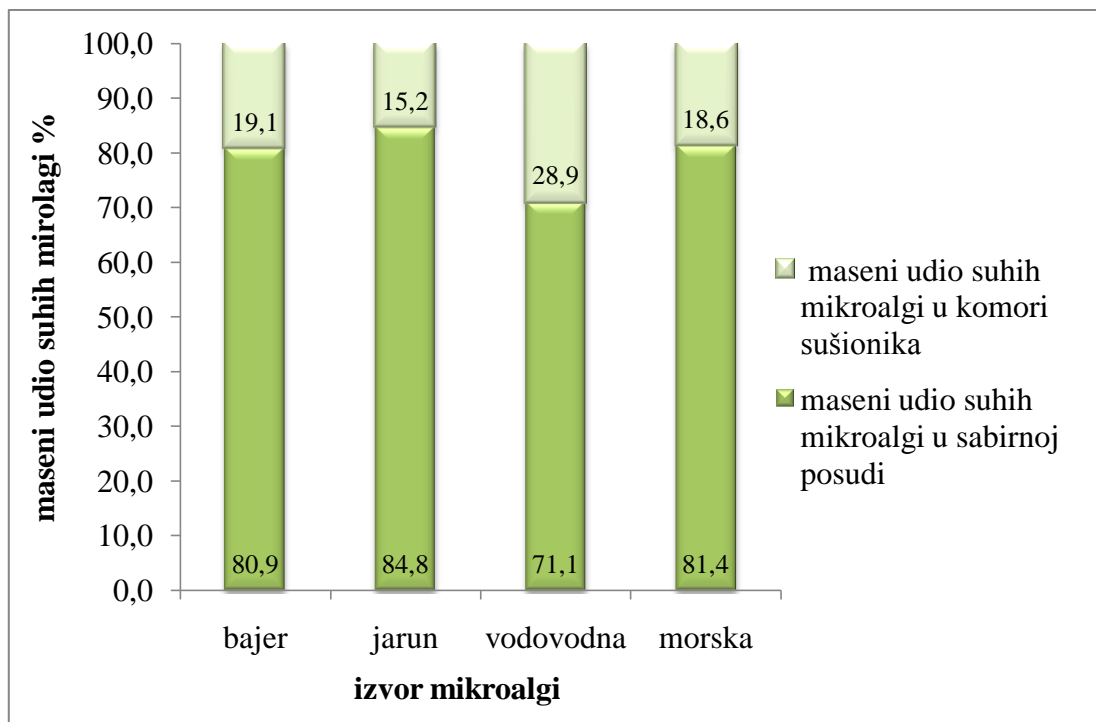
Slika 75. Krivulja sušenja suspenzije mikroalgi iz morske vode (uzorak: morske 1)



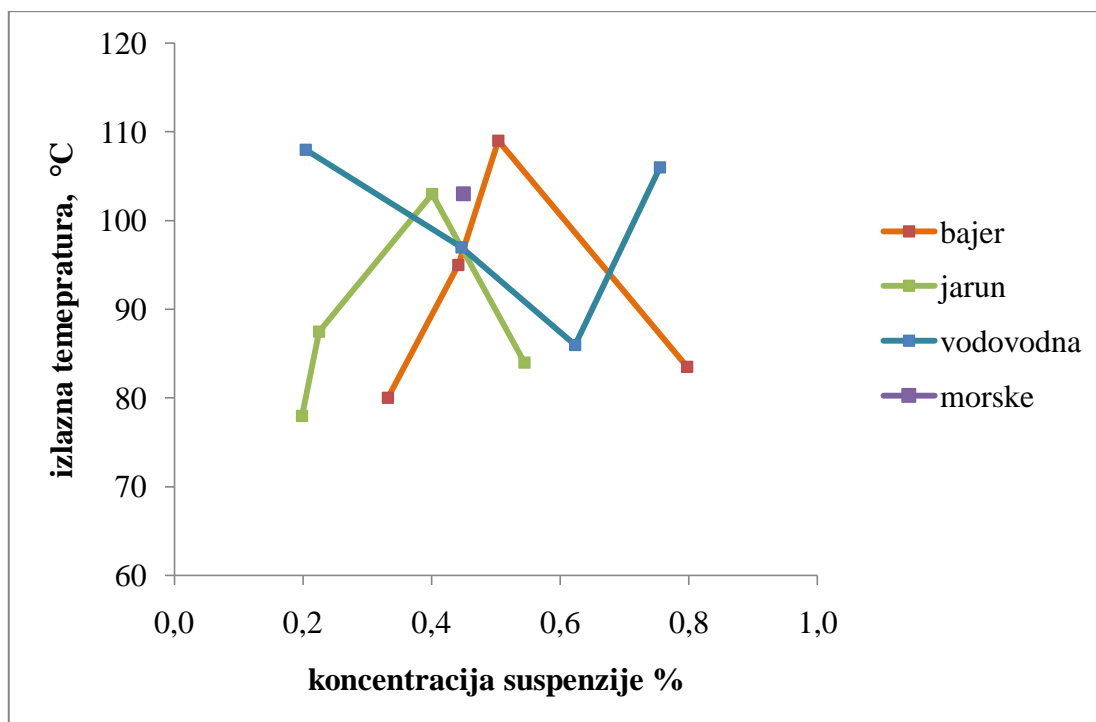
Slika 76. Aproksimacija eksperimentalnih podataka sušenja uzorka iz morske vode odabranim matematičkim modelima (uzorak: morske 1)

Tablica 10. Primjenjivost matematičkih modela za opis sušenja suspenzije mikroalgi iz morske vode

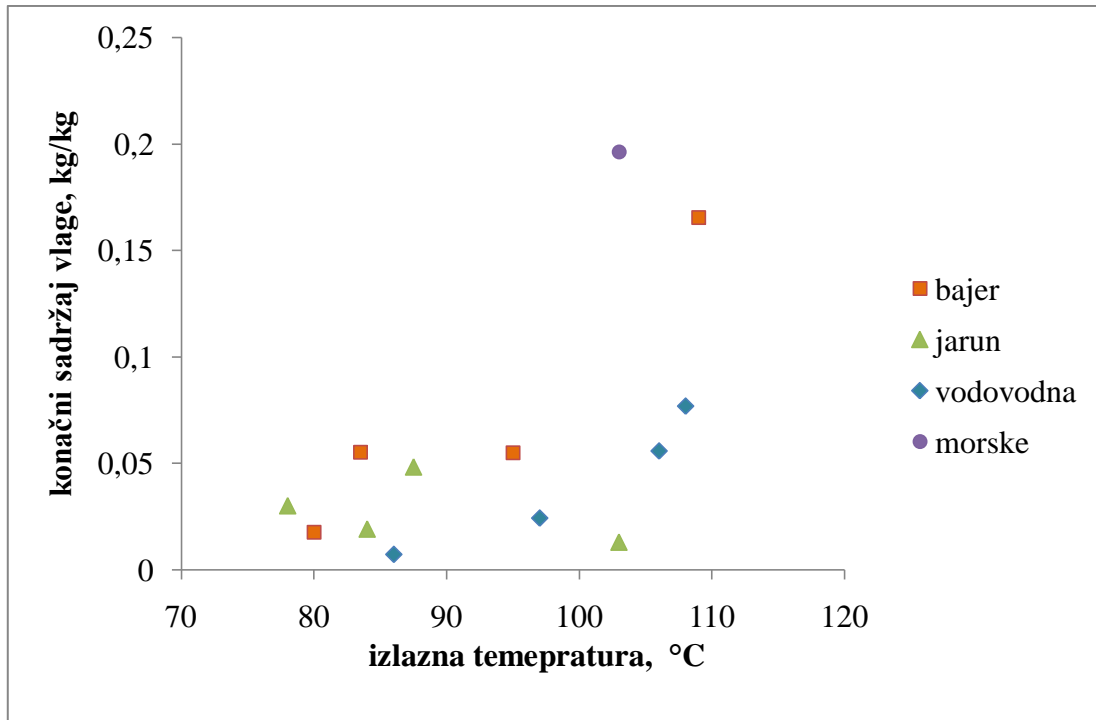
Model	Suspenzija mikroalgi
	morske 1
	r
Lewis	0,975782
Page	0,994899
Midili Kucuk	1,000000
Owhr	0,994899
Henderson i Pabis	0,980704
Demir i sur.	0,999992



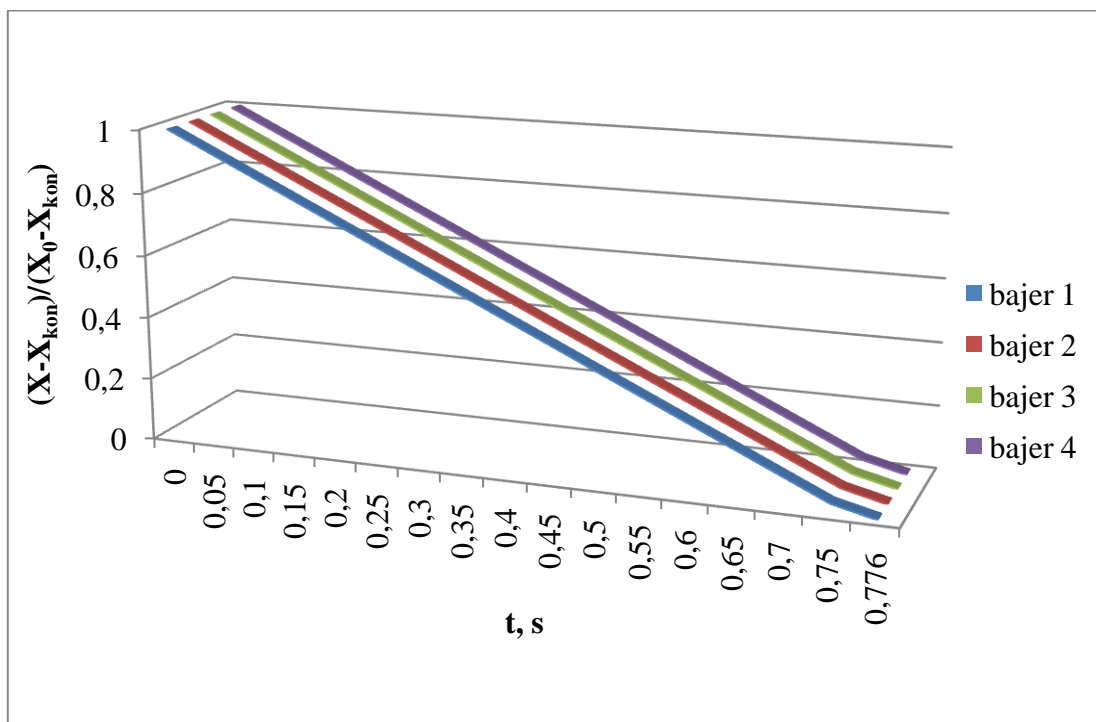
Slika 77. Udjeli suhих mikroalgi u komori sušionika i sabirnoj posudi



Slika 78. Izlazna temperatura u ovisnosti o koncentracijama sušenih suspenzija mikroalgi



Slika 79. Konačni sadržaj vlage osušenih uzoraka algi u ovisnosti o izlaznoj temperaturi suspenzija za vrijeme sušenja



Slika 80. Krivulje sušenja suspenzije mikroalgi iz jezera Bajer

Tablica 11. Vrijednosti parametara Midili Kucuk- ovog modela za različite koncentracije suspenzije iz Jezera Bajer

		parametri Midili Kucuk modela			
uzorak	Koncentracija %	a	b	k	n
bajer 1	0,332	0,999997	-1,16830	0,126734	1,025816
bajer 2	0,441	0,999997	-1,16828	0,126763	1,025831
bajer 3	0,504	0,999996	-1,16817	0,126882	1,025894
bjaer 4	0,797	0,999998	-1,16836	0,126675	1,025782

5. RASPRAVA

5.1 Uzgoj i karakterizacija mikroalgi

U ovome radu ispitana je mogućnost sušenja suspenzije mikroalgi u sušioniku s raspršivanjem. Između brojnih prirodnih materijala izabrane su mikroalge kao jedan od velikih potencijala za mnoge grane industrije poput prehrambene, ali koje se najviše spominju u kontekstu treće generacije biogoriva koje se dobiva upravo iz biomase mikroalgi. U svrhu ovoga rada uzgojene su mikroalge iz četiri izvora od kojih su tri slatkovodna izvora (jezero Jarun u Zagrebu, zagrebačka vodovodna voda, jezero Bajer u Vrbovcu), a posljednja grupa mikroalgi uzgojena je u morskoj vodi.

Kako bi se osigurao brz i nesmetan rast, mikroalgama su osigurani: dovod zraka, prirodna i umjetna rasvjeta te dodatna hrana. Nakon određenog perioda rasta mikroalge su se centrifugiranjem ugstile odnosno izdvojile iz vodenog medija te se tri puta isprale u destiliranoj vodi kako bi se uklonili ostaci hrane mikroalgi koja može kristalizirati u sušioniku i tako kontaminirati krajnji produkt. Pomoću svjetlosnog mikroskopa promatrane su suspenzije mikroalgi u svrhu identificiranja prisutnih mikroalgi. Identificirane mikroalge iz jezera Bajer prikazane su na slikama 29 i 30, iz jezera Jarun na slici 45, a na slici 59 moguće je vidjeti nakupinu mikroalgi, *Apatococcus lobatus*, iz vodovodne vode. Mikroalge, *Nannochloropsis sp.*, iz morske vode nije bilo moguće vidjeti pod svjetlosnim mikroskopom jer je njihova prosječna veličina od 3-4 μm .⁴⁵ Na samom početku uzgoja mikroalgi pojavili su se planktonski račići (slika 81.) koji su se morali ukloniti jer su predatori za mikroalge. Uklonjeni su nakon što su u vodeni medij privremeno naseljene male akvarijske ribice vrste *Poecilia reticulata*.



Slika 81. Planktonski račić

5.2 Sušenje u sušioniku s raspršivanjem

Suspenzije mikroalgi sušene su u sušioniku s raspršivanjem u svrhu dobivanja suhe biomase mikroalgi koja se može koristiti za dobivanje biodizela ili nekog drugog produkta ovisno o kasnijim postupcima. Sušenje svih suspenzija mikroalgi vođeno je pri jednakim uvjetima ulazne temperature i protoka zraka za sušenje te pri jednakim protocima zraka za raspršivanje i suspenzije (tablica 2).

Pripremljenim suspenzijama mikroalgi gravimetrijski su određene koncentracije vidljive u tablicama 3, 5, 7 i 9. Za suspenzije mikroalgi iz Bajera, Jaruna i vodovodne vode odrađena su četiri mjerenja pri različitim koncentracijama dok je za mikroalge u morskoj vodi odrađeno samo jedno mjerenje jer su se morske mikroalge počele uzgajati naknadno, a također im je potrebno više vremena da se razviju u količini dovoljnoj za sušenje.

5.2.1 Učinkovitost sušenja

Na slikama 31, 46, 60 i 73 prikazana je učinkovitost sušenja suspenzija mikroalgi različitih koncentracija. Kod suspenzija mikroalgi iz jezera Bajer i vodovodne vode može se uočiti da je učinkovitost za prva dva uzorka približno jednaka i nalazi se u intervalu od 66-68 %. Kod obje suspenzije također je vidljivo i da je najveća učinkovitost sušenja kod trećeg uzorka odnosno kod koncentracija od 0,5 do 0,7 % i iznosi od 71% do 74%. Slično se može primijetiti i kod morskih algi kod kojih je za jedno odrađeno mjerenje pri koncentraciji 0,45% učinkovitost 71%. Za razliku od navedenih suspenzija kod sušenja suspenzije mikroalgi iz jezera Jarun, najveća učinkovitost je bila kod prvog uzorka s najmanjom koncentracijom te ona dalje opada s porastom koncentracije. Također je moguće vidjeti da je kod svih izvora mikroalgi učinkovitost najmanja kod zadnjeg uzorka. Razlog tome je što su se u suspenzijama s najvećom koncentracijom formirale nakupine algi koje se nisu bile u mogućnosti dovoljno razbiti ni uporabom ultrazvučne sonde. Zbog toga suspenzije nisu bile potpuno homogene što nije omogućavalo pravilan rad atomizera te je došlo do pada učinkovitosti sušenja. To se može uočiti i na slici 78 gdje je vidljivo da su izlazne temperature kod sušenja suspenzija najvećih koncentracija (0,55%-0,8%) drastično pale u odnosu na temperature kod sušenja uzorka koncentracija suspenzija od 0,45% do 0,5%. Izuzetak je vodovodna voda čija je suspenzija sadržavala samo jednu vrstu mikroalgi te kod koje je zabilježen najmanji pad

učinkovitosti prilikom sušenja četvrtog uzorka. Osim toga u uzorcima mikroalgi iz jezera Jarun uočen je nagli razvoj modrozelenih algi (Prilog, slika 82.) koje sadrže znatno manje lipida.

Tijekom sušenja dolazilo je i do sljepljivanja mikroalgi na stijenku komore za sušenje što također smanjuje učinkovitost procesa. Na slici 77 prikazani su maseni udjeli suhih mikroalgi koje su zaostale na stijenkama komore za sušenje i maseni udjeli suhih mikroalgi prikupljenih u sabirnoj posudi. Vidljivo je da je za uzorke iz jezera Bajer i Jarun te iz morske vode ostalo od 15 do 19 % suhih algi dok je kod vodovodne čak 28% od ukupne mase suhih algi ostalo slijepljeno na komori sušionika.

Na slici 79 prikazana je ovisnost konačnog sadržaja vlage osušenih mikroalgi o temperaturi zraka na izlazu komore za sušenje gdje je vidljivo da povećanjem izlazne temperature raste i konačni sadržaj vlage što je suprotno od očekivanog. Uzrok tome je vjerojatno što zbog različite građe određene mikroalge mogu sadržavati veći udio vode. Također je vjerojatno da prilikom pripreme suspenzije i samog procesa sušenja nije došlo do pucanja stanične stijenke zbog čega je voda zaostala u mikroalgama.

5.2.2 Raspodjela veličina kapljica

Veličinu i raspodjelu veličina kapljica koje nastaju atomizacijom vodenih suspenzija mikroalgi potrebno je odrediti kako bi se mogla procijeniti kinetika sušenja. Raspodjela veličina kapljica procijenjena je pomoću jednadžbi ^{46,47}:

$$Q_3(x^*) = b + \frac{b \cdot (1 - b)}{b - \exp(r \cdot x^*)} \quad (1)$$

$$d_2 = d_1 \cdot \left(\frac{M_{R,1}}{M_{R,2}} \right)^{0.98} \cdot \left(\frac{\mu_1}{\mu_2} \right)^{-0.18} \quad (2)$$

Jednadžba 1 je Pearl-Reed-ova ili logistička jednadžba čiji parametri b i r ovise o veličini otvora atomizera.⁴⁶ U ovome radu korišten je atomizer promjera 1,4 mm te su vrijednosti tih parametara $b = -0,139$ i $r = -3,219$.⁴⁷ Za razliku od nje, jednadžba 2, procjenjuje raspodjelu veličina kapljica ispitivanog uzorka na temelju poznate raspodjele veličina kapljica nekog drugog uzorka pri čemu veličina M_R predstavlja omjer masenih protoka zraka za raspršivanje i

suspenzije.⁴⁷ U poglavljima 3.5.2 i 3.5.3 opisan je postupak mjerenja gustoće i viskoznosti pripremljenih suspenzija koje je bilo potrebno izmjeriti kako bi se jednadžba 2 mogla koristiti. Izmjerene gustoće suspenzija nisu se previše razlikovale i nalaze se u intervalu od 1004,4 do 1007,3 kg/m³. Sličan slučaj je i kod viskoznosti čije se izmjerene vrijednosti nalaze u intervalu od $1,45 \cdot 10^{-3}$ do $1,85 \cdot 10^{-3}$ Pa s. Budući da su suspenzije sušene pri istim uvjetima i imaju bliske vrijednosti gustoća i viskoznosti dobivene raspodjele veličina čestica nisu se bitno razlikovale, što se i vidi na slikama 32, 47, 61 i 74 gdje su prikazane raspodjele veličine čestica iz različitih izvora za koncentracije suspenzija od 0.2% do 0.44%. Raspodjele veličina čestica za ostale koncentracije moguće je vidjeti na slikama 35, 38 i 41 za uzroke iz jezera Bajer, na slikama 50, 53 i 56 za uzorke iz jezera Jarun i na slikama 64, 67 i 70 za uzorke iz vodovodne vode. Također se vidi i da se krivulje raspodjele veličina kapljica procijenjene pomoću jednadžbe 1 i 2 gotovo preklapaju što potvrđuje njihovu primjenljivost za procjenu raspodjele veličina kapljica. Veličina kapljica nastalih atomizacijom nalazi se u rasponu od 0,61 do 126,6 μm te se može zaključiti da se tijekom atomizacije stvara velika površina izmjene topline i tvari.

5.2.3 Kinetika i matematičko modeliranje sušenja

Za izračun brzine sušenja potrebno je poznavati konačni sadržaj vlage mikroalgi, koji je određen gravimetrijski te masu vode u suspenziji i vrijeme zadržavanja kapljica u komori za sušenje. Na slikama 33, 48, 62 i 75 prikazane su kinetičke krivulje sušenja uzoraka suspenzije najmanjih koncentracija (0,2%-0,44%) iz jezera Bajer, jezera Jarun te vodovodne i morske vode koje imaju identičan oblik zbog bliskih svojstava suspenzija i zanemarive razlike u veličinama kapljica. To je vidljivo i na slikama 36, 39, 42, 51, 54, 57, 65, 68 i 71 na kojima su prikazane preostale koncentracije suspenzija iz prethodno navedenih izvora. Zbog vrlo kratkog vremena zadržavanja u sušioniku (0,776 s) i velikog udjela vode u suspenziji može se pretpostaviti da se sušenje odvija u periodu konstantne brzine sušenja. Vidljivo je da sadržaj vlage linearno opada s vremenom zbog visoke temperature (220°C) pri kojoj se sušenje odvijalo i velike površine izmjene topline i tvari odnosno velike brzine sušenja. Na slici 80, na kojoj su prikazane kinetike sušenja suspenzije mikroalgi različitih koncentracija iz jezera Bajer, vidljivo je također da je kinetička krivulja sušenja jednaka za sve istraživane koncentracije suspenzija.

Za opis kinetike sušenja suspenzija mikroalgi odabrano je šest empirijskih modela: Lewis, Page, OWHR (Overhults, White, Hamilton i Ross), Midili-Kucuk, Henderson i Pabis i Demir i sur. Na slikama 34, 37, 40, 43, 49, 52, 55, 58, 63, 66, 69, 72 i 76 prikazani su rezultati aproksimacije eksperimentalnih podataka promjene sadržaja vlage materijala tijekom sušenja, matematičkim modelima, za sve koncentracije suspenzija iz jezera Bajer, jezera Jarun, vodovodne i morske vode. U tablicama 4, 6, 8 i 10 nalaze se indeksi korelacije modela za određenu koncentraciju suspenzije. U skladu s očekivanjem eksperimentalne vrijednosti najlošije opisuje Lewis-ov jednoparametarski model sa srednjim indeksom korelacije $\hat{r}=0,97575$. Kod dvoparametarskih modela eksperimentalne vrijednosti najlošije opisuje model Henderson-a i Pabis-a pri čemu srednji indeks korelacije iznosi $\hat{r}=0,98068$. Za razliku od njega, Page-ov i OWHR dvoparametarski model puno bolje opisuje eksperimentalne vrijednosti čiji je srednji indeks korelacije gotovo jednak i iznosi $\hat{r}=0,99489$. Zavidnu preciznost aproksimacije eksperimentalnih podataka pokazali su modeli s četiri parametra: Midili-Kucuk i Demir i sur. čiji modeli eksperimentalne podatke opisuju uz najveći stupanj korelacije ($>0,9999$). Promatrajući indeks korelacije ta dva modela, tek na šestoj decimali možemo uočiti neku značajniju razliku, te možemo zaključiti da Midili Kucuk-ov model najbolje opisuje eksperimentalne vrijednosti. U tablici 11. su navedene vrijednosti parametara Midili-Kucuk-ovog modela za različite koncentracije suspenzije mikroalgi iz jezera Bajer te je vidljivo da nema značajne razlike u vrijednostima modela za sve ispitane koncentracije suspenzija. Midili-Kucukov model (jednadžba 3) primijenjen je za opis eksperimentalnih vrijednosti sušenja suspenzija iz svih ispitivanih izvora te nakon uvrštavanja prosječnih vrijednosti parametara svih koncentracija dobijemo izraze od kojih se jednadžba 4 odnosi na uzorke iz jezera Bajer, jednadžba 5 na uzorke iz jezera Jarun, jednadžba 6 za uzorke iz vodovodne, a jednadžba 7 uzorke iz morske vode.

$$\Psi = a \cdot \exp(-k \cdot t^n) + b \cdot t \quad (3)$$

$$\Psi = 0,999997 \cdot \exp(-0,126764 \cdot t^{1,02583}) + (-1,16828) \cdot t \quad (4)$$

$$\Psi = 0,999999 \cdot \exp(-0,126612 \cdot t^{1,025748}) + (-1,16841) \cdot t \quad (5)$$

$$\Psi = 0,999811 \cdot \exp(-0,136723 \cdot t^{1,03059}) + (-1,17926) \cdot t \quad (6)$$

$$\Psi = 0,999996 \cdot \exp(-0,12687 \cdot t^{1,02589}) + (-1,16818) \cdot t \quad (7)$$

6. ZAKLJUČAK

U radu je ispitana mogućnost sušenja mikroalgi u sušioniku s raspršivanjem. Pripremljene su suspenzije mikroalgi iz četiri izvora (jezero Bajer, jezero Jarun, vodovodna i morska voda) različitih koncentracija. Iz eksperimentalnih podataka određena je raspodjela veličina kapljica i kinetička krivulja koja je opisana empirijskim matematičkim modelima. Na temelju dobivenih rezultata mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Uzorci iz jezera Bajer i Jarun sadržavali su više vrsta mikroalgi dok je u uzorcima iz vodovodne i morske vode prevladavala samo jedna vrsta mikroalgi.
- Učinkovitost sušenja kod svih uzoraka u intervalu koncentracija od 0,2% do 0,6% bila je od 66% do 75% dok je kod većih koncentracija (>0,6%) učinkovitost padala i imala vrijednosti od 22% do 58% zbog stvaranja nakupina mikroalgi koje su onemogućavale pravilan rad atomizera te promjene kulture mikroalgi s vremenom.
- Tijekom sušenja dolazilo je do sljepljivanja algi na stijenku komore za sušenje pri čemu je kod uzoraka iz jezera Bajer, jezera Jarun i iz morske vode od 15% do 19 % suhih algi od ukupne mase osušenih algi ostalo na komori za sušenje, a kod vodovodne vode taj udio je iznosio 28%.
- Konačni sadržaj vlage rastao je s porastom izlazne temperature što je suprotno očekivanjima pa se pretpostavlja da zbog različite građe, mikroalge sadržavaju različiti udio vode te da u procesu pripreme i sušenja nije došlo do pucanja stanične stijenke mikroalgi.
- Za procjenu raspodjele veličina čestica korištena su dva modela koja pokazuju veliku primjenjivost zbog međusobnog poklapanja, a zbog bliskih vrijednosti izmjerenih gustoća i viskoznosti dobivene su podjednake raspodjele veličina kapljica za sve uzorke i koncentracije.
- Na temelju procijenjenih raspodjela veličina kapljica procijenjena je kinetika sušenja suspenzija mikroalgi uz pretpostavku da se sušenje odvija u periodu konstantne brzine sušenja.
- Odabrani matematički modeli: Lewis, Page, OWHR (Overhults, White, Hamilton i Ross), Midili-Kucuk, Henderson i Pabis i Demir i sur., opisuju eksperimentalne podatke uz visok stupanj korelacije. Najviši stupanj korelacije postiže model Midili-Kucuk.

7. POPIS SIMBOLA

b	parametar Pearl-Reed-ovog modela, -
d	promjer, μm
m	masa, kg
M_R	omjer masenih protoka zraka za raspršivanje i suspenzije, kgkg^{-1}
r	parametar Pearl-Reed-ovog modela, -
r	indeks korelacije,-
\hat{r}	srednji indeks korelacije, -
t	vrijeme, s
T	temperatura, $^{\circ}\text{C}$
x^*	reducirani promjer (d/d_{mm})
X	sadržaj vlage materijala, $\text{kg}_v/\text{kg}_{\text{sm}}$
X_0	početni sadržaj vlage materijala $\text{kg}_v/\text{kg}_{\text{sm}}$
X_{eq}	ravnotežni sadržaj vlage materijala, $\text{kg}_v/\text{kg}_{\text{sm}}$
X_{cr}	kritični sadržaj vlage materijala, $\text{kg}_v/\text{kg}_{\text{sm}}$

Grčka slova

Ψ	normirani sadržaj vlage, -
μ	viskoznost, Pa s

Indeksi

0	početna vrijednost
cr	kritično
eq	ravnotežno
kon	konačno
$kapi$	kapljica
mm	milimetar
sm	suhi materijal
v	voda

8. LITERATURA

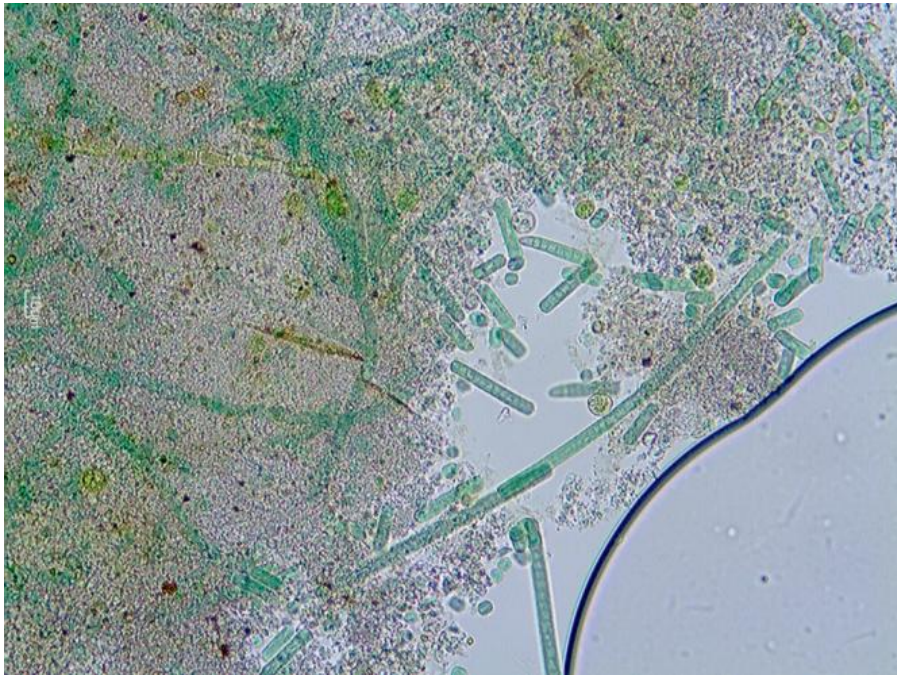
1. Vacliv, S., World History and Energy, Encyclopedia of Energy, University of Manitoba 6 (2004) 549-561.
2. DiMuzio, T., The crisis of petro-market civilization: the past as prologue in Global Crises and the Crisis of Global Leadership, (2012) 73-88 ,
3. Hallenbeck, P.C., Benemann, J.R., Biological hydrogen production: fundamentals and limiting processes, International Journal of Hydrogen Energy, 27, 1185-1193
4. Sinčić, D. Obnovljivi izvori energije-proklamacije i stvarnost, Kemija u Industriji, 6 (2011) 331-333
5. Rezić, T., Filipović. J., Šantek, B., Microalage-a potential source of lipids for biodiesel poduction, Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam, 9 (2014) 26-36
6. Chisti, Y., Biodiesel from microalgae, Biotechnology Advances, 25 (2007) 294–306
7. Locatelli, V., Belin Mariano, A., Correa Ghidini, L. F., Gnoatto, V., E., Spray drying of *Nannochloropsis oculata* microalgae biomass, 20th International Congress of Mechanical Engineering, (2009)
8. Delgado, J .M., Gilson Barbosa De Lima., A., Drying and Energy Technologies, Advance Structured Materials, 63, (2016) 1-11.
9. Keey, R.B., Drying: Principles and Practice, (1972) 1-8.
10. Sattler, K., Feindt, H.J., Thermal Separation Processes, (1995) 317-387
11. Mersman, A., Kind, M., Stichlmair, J., Thermal Separation Tehnology: Principles, Methods, Process Design, 1, 561-590.
12. Knudsen, J. G., Hottel, H. C., Sarofim, A.F., Heat and Mass Transfer in Perrys Chemical Engineers HandBook, 7th edition, (1997) 526-558,
13. Shepard, S., Pickled, Potted and Canned: How the Art and Science of Food Processing Changed the World, (2000) 30-31
14. Zukal, E., K. Incze Drying u: Handbook of Meat Processing, F. Blackwell Publishing, (2010) 219-229.
15. Lovrić, T. Procesi u Prehrambenoj Industriji; HINUS, (2003) 179-190
16. A.S.Mujumdar, Handbook of Industrial Drying, Fourth Edition, CRC Press, (2014) 4-22.

17. Sander, A., Toplinski separacijski procesi (interna skripta); Jedinične operacije u ekoinženjerstvu; I dio, (2011) 112-152.
18. W. K. Lewis, The rate of drying of solid materials. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 13 (1921) 427-432.
19. Whitaker, S., Simultaneous Heat, Mass, and Momentum Transfer in Porous Media: A Theory of Drying, Academic press., 13 (1977) 120-127.
20. Barun, I. Vakuom sušenje pentaeritritola, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, (2008) 1-7.
21. Chen, X. D., Mujumdar, A. S., *Drying Technologies in Food Processing*, Blackwell Publishing, 1 (2008) 113-157.
22. Geert Kieviet, F., *Modeling Quality in Spray Drying*, (1997) 1-9.
23. Celik, M., Wendell, S. C., *Spray Drying and Pharmaceutical Applications u: Handbook of Pharmaceutical Granulation Technology*, Taylor & Francis Group, (2005), 89-122.
24. Masters K., *Spray drying fundamentals: process stages and layouts u: Spray Drying Handbook*. 5 (1991) 24.
25. Patel, R. P., Patel, M. P., Suthar, A. M., *Spray drying technology: an overview*, volume 2. (10), 2009 44-47.
26. Anandharamakrishnan, C., Padma Ishwarya S., *Spray Drying Techniques for Food Ingredient Encapsulation*, John Wiley & Sons, (2015) 1-33.
27. Gharsallaoui, A., Roudaut, G. I., Chambin, O., Voilley, A., Saurel, R., *Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview*, *Food Research International*, 40 (2007) 1107–1121.
28. Sjewitzer, F., *Spray drying*, *Chemical Engineering Science*, 1 (1952) 101-116.
29. Wolkers, H., Barbosa, M., Kleinegriss, D., Bosma, R., Wijffels, R. H., *Microalgae: green gold of future, Large-scale sustainable cultivation of microalgae for the production of bulk commodities*, Propress, Wageningen, (2011) 9-18.
30. Marques, A.E., Miranda, J.R., Batista, A.P., Gouveia, L., *Microalgae Biotechnological Applications: Nutrition, Health and Environment u: Microalgae: Biotechnology, Microbiology and Energy*, Nova Science Publisher, 1 (2012) 1-14.
31. Guiry, M.D., How Many Species of Algae are There, *Journal of Phycology*, 5 (2012) 1057-1063.
32. Chisti, Y., Biodiesel from microalgae beats bioethanol, *Trends in Biotechnology*, 26 (2007) 126-130.

33. Bellinger, E. G., Sigeo, D. C., *Freshwater Algae: Identification and Use as Bioindicators*, John Wiley & Sons, (2010) 1-40.
34. Wehr, J.D., Sheath, R. G., *Freshwater Algae of North America Ecology and Classification*, (2003) 1-9, 197-199, 757-759.
35. Sallenave, R. Toxic Golden Algae (*Prymnesium parvum*), Cooperative Extension Service College of Agricultural, Consumer and Environmental Sciences, (2010) 1-3
36. Bitog, J.P., Lee, I. B., Kim, K.S., Application of computational fluid dynamics for modeling and designing photobioreactors for microalgae production: A review, *Computers and Electronics in Agriculture*, 76 (2011) 131–147.
37. Singh, R.N., Sharma, S., Development of suitable photobioreactor for algae production—A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 2347–2353.
38. Danilović, B.R., Avramović, J. M., Savić, D. S., Čirić, J. T., Proizvodnja biodizela iz ulja mikrolagi, *Hemijska Industrija*, 68 (2014) 213–232.
39. Park, J. B. K., Craggs, R. J., Shilton, A. N., Wastewater treatment high rate algal ponds for biofuel production, *Bioresource Technology* 102 (2011) 35–42.
40. Hundt, K., Reddy, B. V., Algal biodiesel production from power plant exhaust and its potential to replace petrodiesel and reduce green house gas emissions, *International Journal of Low-Carbon Technologies* 6 (2011) 294–298.
41. Brennan, L., Owende, P., Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 557–577.
42. Colling Klein, B., Bonomi, A., Filho, R. M., Integration of microalgae production with industrial biofuel facilities: A critical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (2017)
43. Chen, P., Min, M., Chen, Y., Wang, L., Review of the biological and engineering aspects of algae to fuels approach, *International Journal of Agricultural and Biological Engineering*, 2 (2009) 1-30.
44. Priyadarshani, I., Rath, B., Commercial and industrial applications of micro algae – A review, *Journal of Algal Biomass Utilization*, 3 (2012) 89–100.
45. Doan, T. T., Obbard, J. P., Enhanced lipid production in *Nannochloropsis* sp. using fluorescence-activated cell sorting, *Global Change Biology Bioenergy*, 3 (2011) 264-270.

46. Kim, K. Y., & Marshall, W. R. Drop - size distributions from pneumatic atomizers. *AIChE Journal*, 17(3), (1971) 575-584.
47. A. Sander, T. Penović, Droplet size distribution obtained by atomization with two-fluid nozzles in spray dryer, *Chemical Engineering and Technology*, 37 (12) (2014) 2073-2084.

9. PRILOG



Slika 82. Fotografija uzorka mikroalgi iz jezera Jarun

10. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Nikola Milosavljević

██

██

██

██

Obrazovanje:

2017. – završava diplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu

2016. – dobitnik **Dekanove nagrade** za studentski znanstveni rad: „Od čvaraka do biodizela“, M.A.Košćak, D.Kosir, N.Milosavljević pod mentorstvom dr.sc.A.Sander, red.prof.

2015. – upisao diplomski studij – Kemijsko inženjerstvo, modul – Kemijske tehnologije i proizvodi

2015. – obranio završni rad „Spaljivanje hlapljivih organskih spojeva na modificiranim manganovim oksidnim katalizatorima“ pod mentorstvom dr.sc. Vesne Tomašić, red.prof.

2013. – odradio stručnu praksu u tvrtki Messer Croatia Plin d.o.o, Zaprešić

2011. – upisije Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu

2011. – maturirao u Gornjogradskoj gimnaziji u Zagrebu, s vrlo dobrim uspjehom

Skupovi i publikacije:

- Babić, K; Duplančić, M.; Tomašić, V.; Milosavljević, N.; Peršić, A. „*Comparison of the powder and monolithic Mn-Ni catalyst in toluene combustion*“ International Conference 16th Ružička days “*TODAY SCIENCE – TOMORROW INDUSTRY*” *PROCEEDINGS*
- XXV. SKIKI 2017. u Poreču – postersko izlaganje
- XI. SMLKI 2016. u Zagrebu – postersko izlaganje
- XVI. Ružičkini dani u Vukovaru 2016. – postersko izlaganje
- XX. Međunarodna tehnologijada u Rovinju 2016. – **nagrada za najbolji znanstveni rad** „Primjena eutektičkih smjesa u proizvodnji biodizela”