



UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU

Wydział Chemii
Zakład Chemii Supramolekularnej

Bernard Michałek

Technologia suszenia i granulacji chelatów mikroelementowych

Promotor pracy doktorskiej prof. UAM dr hab. Błażej Gierczyk

Promotor pomocniczy pracy doktorskiej: dr inż. Magdalena Matyniak

Praca została wykonana w Przedsiębiorstwie Produkcyjno-Consultingowe
ADOB Sp.z.o.o. oraz w Zakładzie Chemii Supramolekularnej Wydziału Chemii
w Poznaniu

Poznań 2024

Składam szczerze i serdeczne podziękowania

Promotorowi Panu Prof. UAM dr hab. Błażejowi Gierczykowi
za zrozumienie, życzliwość oraz wsparcie w przygotowaniu niniejszej pracy.

Panu Adamowi Nawrockiemu za umożliwienie realizacji pracy doktorskiej
Pani Prof. PK dr inż. Katarzynie Bizon oraz Prof. dr inż. Markowi Ochowiakowi za
udzielone wsparcie merytoryczne w trakcie realizacji pracy.

Koleżankom i kolegom z pracy za motywacje i wsparcie w szczególności

Pani dr inż. Joannie Stegient Nowickiej, dr inż. Magdalenie Matyniak
dr inż. Tomaszowi Wilkowi, oraz dr inż. Radosławowi Olszewskiemu

Dziękuję swojej żonie i synowi za radość życia i motywację.

Streszczenie

We współczesnym rolnictwie coraz ważniejsze staje się stosowanie specjalistycznych i odpowiednio dobranych nawozów w celu zwiększenia efektywności produkcji rolnej, przy jednoczesnym zachowaniu odpowiedniej jakości upraw i gleby. Powinny one charakteryzować się wysoką koncentracją składnika pokarmowego oraz jego wysoką dostępnością dla roślin. W literaturze opisywane jest stosowanie surfaktantów w nawozach płynnych oraz wysoka skuteczność prewencyjnego nawożenia dolistnego. Dodatkowo należy zwrócić uwagę na znaczący efekt nawożenia upraw środkami zawierającymi wysokie stężenia Zn oraz rolę wysokiej dostępności tego ważnego mikroelementu w produktach rolnych.

Granulowane chelaty to innowacyjne nawozy, które są wysoce skuteczne i uniwersalne, a także zapewniają roślinom doskonałą przyswajalność. Na ostateczne właściwości granulatu ma wpływ metoda jego przygotowania i zastosowane substancje. Granulacja rozpyłowa w złożu fluidalnym (FBSG) jest ważnym procesem przemysłowym do produkcji granulatu z zawiesin lub roztworów. Po pierwsze, złożo cząstek stałych jest fluidyzowane przez skierowany w górę strumień gazu. Następnie złożo jest spryskiwane zawiesiną lub roztworem, który osiada na cząstkach. W odpowiednich warunkach, tj. wilgotności gazu i temperatury, faza ciekła odparowuje, a na cząstkach tworzy się nowa warstwa stała. Cząstki różnią się wielkością, co skutkuje rozkładem średnicy cząstek. Granulacja natryskowa w złożu fluidalnym umożliwia wytwarzanie cząstek o pożądanej charakterystyce, w tym rozkładzie wielkości cząstek (PSD), gęstości lub zawartości pyłu.

W przypadku produkcji na dużą skalę granulatory natryskowe w złożu fluidalnym działają w sposób ciągły. Tutaj, oprócz pożądanego działania w stanie ustalonym, mogą wystąpić niestabilności, takie jak oscylacje nieliniowe, w zależności od konkretnych warunków procesu. Duże znaczenie mają średnice uzyskanych granulek, ich zakres wielkości oraz ostateczne koszty wyprodukowania nawozu.

W pracy opisano proces tworzenia granul $Zn(II)IDHA$, z wykorzystaniem aglomeracji w złożu fluidalnym za pomocą wodnego roztworu tej substancji o wysokiej zawartości suchej masy. Skupiono się na badaniach eksperymentalnych pozwalających wybrać najbardziej korzystne warunki procesu. Zbadano również wpływ wybranych czynników na granule uzyskane w ciągłym procesie FBSG nawozów chelatowych do aplikacji dolistnej. Zbadano wpływ dodatku środka powierzchniowo czynnego do

roztworu rozpylanego do złoza oraz perturbacji parametrów roboczych na PSD i morfologię granulek. Eksperymenty uzupełniono obliczeniami opartymi na równaniu bilansu populacji (PBE). Wykazano, że zwiększenie prędkości obrotowej młyna przyczynia się do nieznacznego wzrostu ilości pyłu, ale w dłuższej perspektywie nie zakłóca regularnego procesu aglomeracji. Wyniki obliczeń potwierdzają, że pomimo złożoności procesu, jego opis za pomocą PBE jest wykonalny. Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów dobrano parametry badanego procesu w celu uzyskania tzw. stanu ustalonego podczas produkcji Zn(II)IDHA, jako technologii gotowej do wdrożenia na skalę przemysłową.

Summary

In modern agriculture, the use of specialized and appropriately selected fertilizers is becoming increasingly important to enhance agricultural production efficiency while maintaining the quality of crops and soil. These fertilizers should be characterized by high nutrient concentration and high availability for plants. The literature describes the use of surfactants in liquid fertilizers and the high efficacy of preventive foliar fertilization. Additionally, attention should be given to the significant effect of fertilizing crops with agents containing high concentrations of Zn and the high availability of this important micronutrient in agricultural products.

Granulated chelates are innovative fertilizers that are highly effective and versatile, providing plants with the best initial effect. The final properties of the granulate are influenced by the method of preparation and the substances used. Fluidised Bed Spray Granulation (FBSG) is an important industrial process for producing solid granules from suspensions or solutions. Initially, solid particles are fluidised by an upward gas stream. Then, the fluidised bed is sprayed with a suspension or solution, which deposits on the particles. Under appropriate conditions, i.e., gas humidity and temperature, the liquid phase evaporates, forming a new solid layer on the particles. The particles vary in size, resulting in a particle size distribution (PSD). Fluidised bed spray granulation enables the production of particles with desired characteristics, including PSD, density, or dust content.

For large-scale production, fluidised bed spray granulation operates continuously. Here, besides the desired steady-state action, instabilities such as nonlinear oscillations can occur, depending on specific process conditions. The diameters of the obtained granules, their size range, and the final production costs of the fertilizer are of great importance.

The dissertation describes the process of granulation using the agglomeration of Zn(II)IDHA in a fluidised bed with an aqueous solution of this substance with high dry matter content. The work focuses on experimental research to select the most favorable process conditions. The influence of selected factors on the granules obtained in a continuous FBSG process for chelated fertilizers for foliar application was also examined. The impact of adding a surfactant to the solution sprayed into the bed and perturbing

operational parameters on PSD and granule morphology was investigated. The experiments were complemented by calculations based on the Population Balance Equation (PBE). It was shown that increasing the milling speed contributes to a slight increase in dust but does not disrupt the regular agglomeration process in the long term. The calculation results confirm that despite the complexity of the process, its description using PBE is feasible. Based on the conducted experiments, the parameters of the studied process were selected to achieve a so-called steady-state during the production of Zn(II)IDHA, ready for industrial scale implementation.

Spis treści

Streszczenie	5
Summary	7
1 WSTĘP	11
2 CZĘŚĆ TEORETYCZNA	12
2.1 Rola cynku w organizmie człowieka	12
2.2 Rola cynku w środowisku naturalnym	14
2.3 Przyswajanie cynku przez rośliny	15
2.4 Czynniki chelatujące	19
2.4.1 Zastosowanie czynników chelatujących	22
2.4.2 Czynniki chelatujące cynk stosowane w rolnictwie	24
2.5 Metody granulacji stosowane w przemyśle nawozowym	27
2.5.1 Charakterystyka złoża fluidalnego	30
2.5.2 Bilans masy i energii w złożu fluidalnym	36
2.5.3 Granulacja w złożu fluidalnym	38
2.5.4 Korzyści i konsekwencje wynikające ze stosowania metody FBSG	39
3 CEL PRACY	43
4 CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	44
4.1 Stosowane odczynniki	44
4.2 Metody analityczne	44
4.2.1 Analizy TG-DSC QMS	44
4.2.2 Analizy HPLC	45
4.2.3 Analiza lepkości	46
4.2.4 Analiza napięcia powierzchniowego i kąta zwilżania	46
4.2.5 Analiza zawartości jonów metali za pomocą ICP-OES	47
4.2.6 Analiza zawartości wody w produkcie	48
4.2.7 Analiza dynamicznej adsorpcji wody	49

4.2.8	Analiza gęstości właściwej	49
4.2.9	Analiza gęstości nasypowej	50
4.2.10	Analiza XRD.....	51
4.3	Koncepcja procesu i założenia	52
4.3.1	Założenia.....	53
4.3.2	Eksperyment	59
4.3.3	Analiza procesu i otrzymanego granulatu	78
4.3.4	Optymalizacja parametrów procesowych i metod ich kontroli	96
5	Podsumowanie i wnioski	108
6	Ocena możliwości implementacji badań	109
7	Spis literatury	112
8	Spis rysunków:.....	122
9	Spis tabel:.....	125
	Aneks	127
	Dorobek naukowy.....	129

1 WSTĘP

Współcześnie nawożenie gleb w celu osiągnięcia maksymalnej wydajności upraw rolnych, nabiera coraz większego znaczenia w związku ze zwiększającą się populacją konsumentów. Stosowanie i optymalizacja nowoczesnych metod nawożenia, w tym nawożenia dolistnego, fertygacji oraz hydroponiki, które wykorzystują nawozy mikroelementowe, stwarzają konieczność rozwijania metod produkcji nawozów. Występujące na rynku i szeroko stosowane nawozy dolistne używane są w postaci wodnych roztworów nawozowych. W celu optymalizacji kosztów transportu, magazynowania, jak również zwiększenia możliwości aplikacji przez użytkownika, najlepszym rozwiązaniem wydaje się produkcja nawozów mikroelementowych w fazie stałej.

W pierwszej części pracy przedstawiono rolę mikroelementu (Zn) w środowisku jak i organizmie człowieka, przedstawiono możliwe ścieżki przyswajania tego mikroskładnika przez rośliny. Wykonano przegląd dostępnych technik suszenia granulacji i opisano istotne elementy jednej z metod powiększania drobin ciała stałego, która znalazła zastosowanie w produkcji nawozów mikroelementowych.

W części eksperymentalnej badań została zdefiniowana formuła mieszaniny nawozowej, w skład której wchodzi biodegradowalny czynnik kompleksujący - kwas iminodiburszynowy. Została dobrana jednoetapowa metoda suszenia i granulacji pozwalająca uzyskać produkt o żądanych parametrach technologicznych, akceptowalnych na rynku nawozów specjalistycznych. Zostały przeprowadzone testy umożliwiające określenie najkorzystniejszych parametrów procesowych pozwalających na uzyskanie produktu rozpuszczalnego w wodzie o zdefiniowanej granulacji.

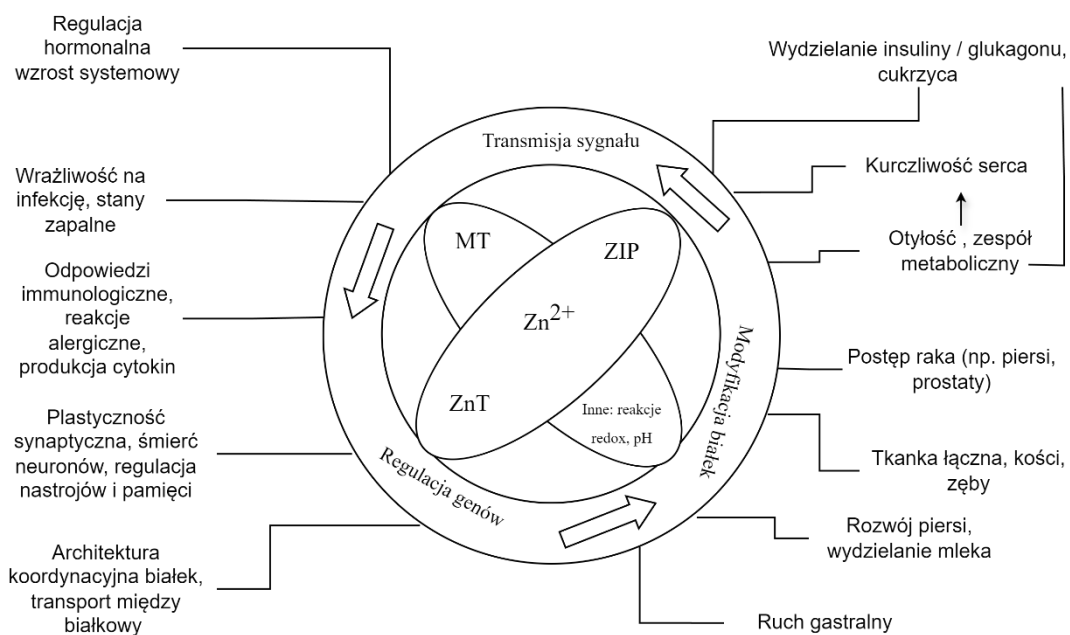
Prowadzone badania nad suszeniem i granulacją nawozów mikroelementowych wpisują się w strategię rozwoju firmy PPC ADOB. Celem projektu jest opracowanie technologii suszenia i granulacji chelatów mikroelementowych do postaci jednorodnego mikrogranulatu.

2 CZĘŚĆ TEORETYCZNA

2.1 Rola cynku w organizmie człowieka

Cynk (Zn) jako mikroelement, ma niezwykle ważne znaczenie dla prawidłowego funkcjonowania układu odpornościowego i zdrowia człowieka (Rys. 1). Cynk jest drugim najczęściej występującym mikroskładnikiem w ludzkim organizmie po żelazie [1] i odgrywa kluczową rolę w wielu procesach biologicznych w organizmie człowieka, takich jak: różnicowanie komórek, proliferacja i apoptoza, które wpływają na wzrost organizmu [2]. Odgrywa również istotną rolę w regulacji transkrypcyjnej sieci metabolicznej komórek. Jest niezbędny do homeostazy, wzrostu i utrzymania tkanki łącznej, syntezy RNA i DNA, aktywacji komórek i ich podziału. Cynk równoważy *pH* płynów ustrojowych i wspomaga tworzenie kolagenu (stąd jego znaczenie dla zdrowia skóry, włosów i paznokci, a także prawidłowego funkcjonowania narządów ruchu); pomaga również w poprawie sprawności umysłowej i pamięci. Dodatkowo łagodzi stres oksydacyjny oraz inne powiązane reakcje immunologiczne [1]. W naturze Zn pełni dwie możliwe funkcje: katalityczną lub strukturalną, co wyraźnie uwidacznia się, gdy weźmie się pod uwagę badania bioinformatyczne, które wykazały obecność niemal 3000 ludzkich białek przypuszczalnie wiążących cynk [3].

W szczególności palce cynkowe i domeny zawierające palce cynkowe (ang. *Zinc finger domain*) wymagają tego dwuwartościowego kationu jako stabilizatora. Inne białka potrzebują cynku do funkcji katalitycznych i regulacyjnych, ponieważ jest on niezbędny do aktywności wielu metaloenzymów [3][4].



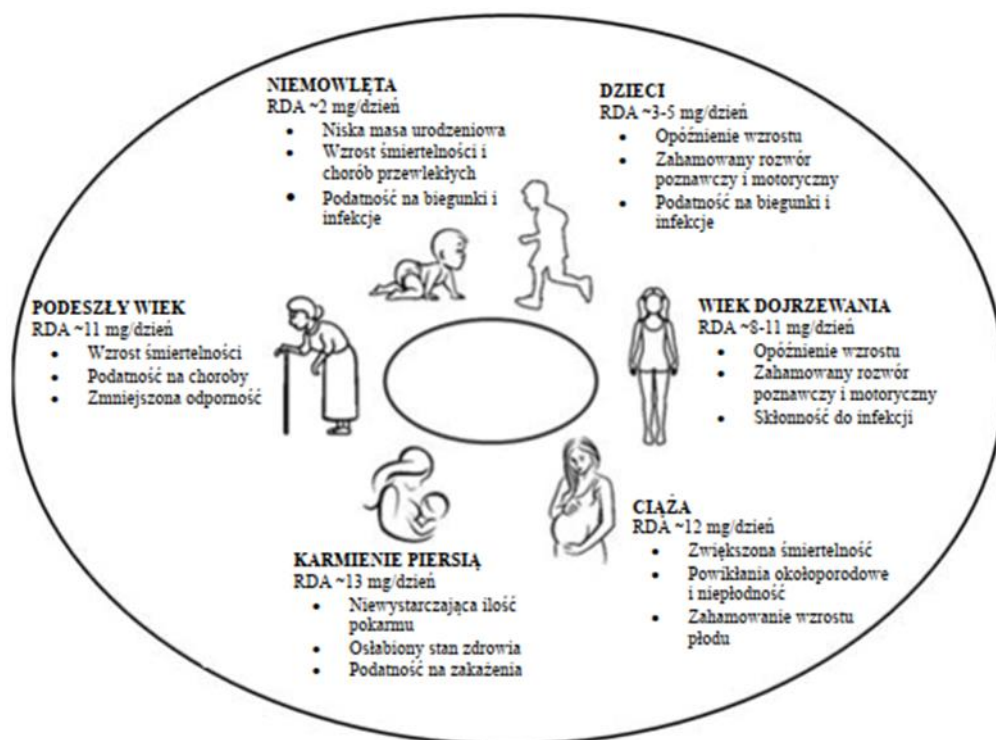
Rys. 1. Funkcje jonów Zn^{+2} w organizmie człowieka [5]

Wraz z odkryciem znaczenia cynku dla zdrowia człowieka [6], przeprowadzono wiele badań określających wpływ cynku na działanie poszczególne układów narządów. Obecnie wiadomo, że cynk, a w szczególności jego niedobór, odgrywa istotną rolę w wielu chorobach metabolicznych i przewlekłych, w tym: cukrzycy, nowotworach [7] (np. przełyku, piersi, jelita grubego), chorobach neurodegeneracyjnych, takich jak choroba Alzheimera oraz chorobach jelit (np. zespół jelita drażliwego) [8]. Istnieją również dowody na związek między niedoborem cynku a podatnością i przebiegiem wielu chorób zakaźnych, takich jak odra, HIV, malaria oraz gruźlica [4]. Konsekwencje rozlicznych funkcji cynku w ludzkim układzie odpornościowym pokazują, jak niedobór lub wadliwa absorpcja tego składnika odżywczego może prowadzić do pojawienia się różnych chorób. Niemniej jednak zarówno niedobór cynku, jak i jego nadmiar wpływają na homeostazę, a co za tym idzie, na funkcjonowanie komórek. Zatrucie cynkiem jest rzadkim zjawiskiem, jednakże było obserwowane, na przykład przy używaniu klejów do protez zawierających duże ilości tego pierwiastka. W takich przypadkach wysokie dawki cynku powodowały nudności, zawroty i bóle głowy, dolegliwości żołądkowe, wymioty i utratę apetytu [9].

Głównymi przyczynami niedoboru cynku są zwiększone zapotrzebowanie, niewystarczające spożycie, złe wchłanianie, zwiększone straty i upośledzone wykorzystanie [10]. Spośród wyżej wymienionych, niewystarczające spożycie Zn

w diecie jest głównym problemem, szczególnie w krajach o niskich i średnich dochodach. Oprócz spożycia, złe wchłanianie Zn jest kolejnym czynnikiem, który występuje w schorzeniach, takich jak np. *acrodermatitis enteropathica* (zespół Brandta, zespół Danbolta-Clossa), autosomalne recesywne zaburzenie metaboliczne, które uniemożliwia wchłanianie Zn z przewodu pokarmowego za pomocą specyficznego białka wiążącego (Zip4).

Na Rys. 2 przedstawiono skutki niedoboru Zn i zalecane dzienne spożycie (RDA, ang. *Recommended dietary allowance*) w różnych etapach życia człowieka [1].



Rys. 2. Skutki niedoboru Zn i zalecane dzienne spożycie w różnych etapach życia człowieka [1]

2.2 Rola cynku w środowisku naturalnym

Cynk jest jednym z ośmiu pierwiastków śladowych, które są niezbędne do prawidłowego, zdrowego wzrostu i reprodukcji roślin uprawnych; pozostałe pierwiastki to: bor, chlor, miedź, żelazo, mangan, molibden i nikiel [11].

Pierwiastki te są określane jako mikroelementy, ponieważ są wymagane w stosunkowo małych stężeniach w tkankach roślin (5-100 mg/kg). Niektóre z tych pierwiastków, a mianowicie: miedź, żelazo, mangan i cynk, a ponadto kobalt, chrom, jod i selen, są również niezbędne dla zwierząt. Oprócz ośmiu pierwiastków śladowych, dziewięć głównych pierwiastków (obecnych w znacznie wyższych stężeniach, >0,1%)

jest również niezbędnych dla roślin i są to: węgiel, wodór, tlen, azot, potas, wapń, magnez, fosfor i siarka [11].

Cynk jest ważnym mikroelementem odżywczym dla roślin, ponieważ bierze udział w wielu kluczowych funkcjach komórkowych, takich jak procesy metaboliczne i fizjologiczne, aktywacja enzymów a także homeostaza jonowa [12]. Jako jedyny pierwiastek występuje we wszystkich sześciu klasach enzymów (liazy, transferazy, hydrolazy, izomeryzy, oksydoreduktazy i ligazy), łącznie jest składnikiem ponad 300 białek katalizatorowych. Ponadto Zn wpływa na aktywność, integralność strukturalną i fałdowanie (zwijanie) licznych białek jako czynnik podstawowy lub katalityczny [13].

Oprócz roli kluczowego czynnika integralności strukturalnej rybosomów, cynk odgrywa szereg innych ważnych ról biofizykochemicznych w roślinach, m.in. wpływa regulację i aktywację genów, syntezę białek, bierze udział w metabolizmie węglowodanów oraz morfologiczny i anatomiczny udział w biomembranach [14]. Ponadto interakcja między fosfolipidami, jonami Zn^{+2} a klastrami sulfhydrylowymi białek błonowych zwiększa stabilność błony [15]. Utrata integralności błon jest uważana za najwcześniejszą zmianę biochemiczną spowodowaną niedoborem cynku [11].

Cynk odgrywa również istotną rolę w ochronie przed stresem oksydacyjnym, będącym efektem nadmiernej produkcji reaktywnych form tlenu (ROS, ang. *Reactive oxygen species*), których stężenie przekracza możliwości detoksykacji przez naturalne mechanizmy antyoksydacyjne roślin. Chroni on rośliny przed uszkodzeniami oksydacyjnymi, zapobiegając nadprodukcji ROS wspomagając ich szybką przemianę w związki nieszkodliwe dla komórki. Cynk ogranicza nadmierną produkcję ROS, hamując aktywność oksydazy NADPH związanej z błoną komórkową, która jest odpowiedzialna za wytwarzanie jonów ponadtlenkowych. Jako centralny atom enzymu dysmutazy ponadtlenkowej, cynk katalizuje przemianę ponadtlenku w tlen i nadtlenek wodoru, co czyni go kluczowym składnikiem systemu antyoksydacyjnego roślin. Ponadto, cynk kontroluje produkcję toksycznych rodników O_2^- , zakłócając utlenianie NADPH, czyli zredukowanej formy fosforanu dinukleotydu nikotynoamidoadeninowego [16].

2.3 Przyswajanie cynku przez rośliny

W glebie cynk może tworzyć nierozpuszczalne osady z jonami fosforanowymi(V), hydroksylowymi i węglanowymi, a w glebach alkalicznych jego

rozpuszczalność zmniejsza się stukrotnie z każdym wzrostem wartości pH jednostkę [17]. W środowisku o wysokim pH zwiększa się stężenie ujemnych ładunków na powierzchni cząstek gleby (np.: zaadsorbowanych, zjonizowanych grup węglanowych), co może prowadzić do silnej adsorpcji dodatnio naładowanych jonów Zn^{2+} oraz do ich hydrolizy [18]. Analogicznie do strategii pobierania żelaza, rośliny poprawiają zdolność pobierania Zn, zakwaszając ryzosferę i wydzielając związki rozpuszczające nierozpuszczalne formy cynku oraz chelatory. Związki te to głównie kwasy organiczne, takie jak kwas jabłkowy, cytrynowy i szczawiowy lub fitosyderofory, na przykład kwas deoksymuginowy (DMA) [18].

Rośliny przyswajają cynk głównie z gleby przez korzenie za pomocą ułatwionej dyfuzji, która jest wspomagana przez potencjał błonowy i transportery [19]. Istnieją dwa główne mechanizmy fizjologiczne odpowiedzialne za pobieranie tego mikroelementu, zależne od ligandu wydzielanego przez korzenie. Mechanizm I polega na wydzielaniu rozpuszczalników, kwasów organicznych i jonów H^+ , które ułatwiają absorpcję kompleksów Zn i uwalniają jony Zn^{2+} , które są następnie wchłaniane przez komórki naskórka korzeni. Z kolei mechanizm II polega na wydzielaniu fito-metaloforów, które tworzą kompleksy z kationami cynku i są następnie absorbowane. Ten sposób pobierania cynku jest ograniczony do korzeni zbóż [17]. Przykładem syderoforów odpowiedzialnych za wchłanianie i transport cynku jest kwas muginowy (MuA), wspomagany w tych procesach przez różne rodziny transporterów białkowych, np. YSL (ang. *yellow stripe-like*) i ZIP (ang. *zinc regulated transporter*). Oba mechanizmy wymagają obecności cząsteczek wody jako rozpuszczalnika oraz zmian w zawartości cynku w błonach komórkowych korzeni. Głównym motorem pobierania Zn^{2+} jest szybka polaryzacja błony plazmatycznej korzenia, regulowana przez aktywność ATPazy H^+ , która aktywnie wypompuje jony H^+ z komórki, co jest wynikiem hydrolizy ATP. W ryzosferze, jony H^+ zwiększają absorpcję kationów poprzez obniżenie pH gleby i hiperpolaryzację błony plazmatycznej korzenia [20]. Transbłonowe przenoszenie dwuwartościowych kationów, takich jak Zn^{2+} , do wnętrza komórki wymaga transportu przez specyficzne białka transportowe [21]. Te białka nie są bezpośrednio związane z hydrolizą ATP, co wskazuje na pasywny transport jonów Zn^{2+} [21].

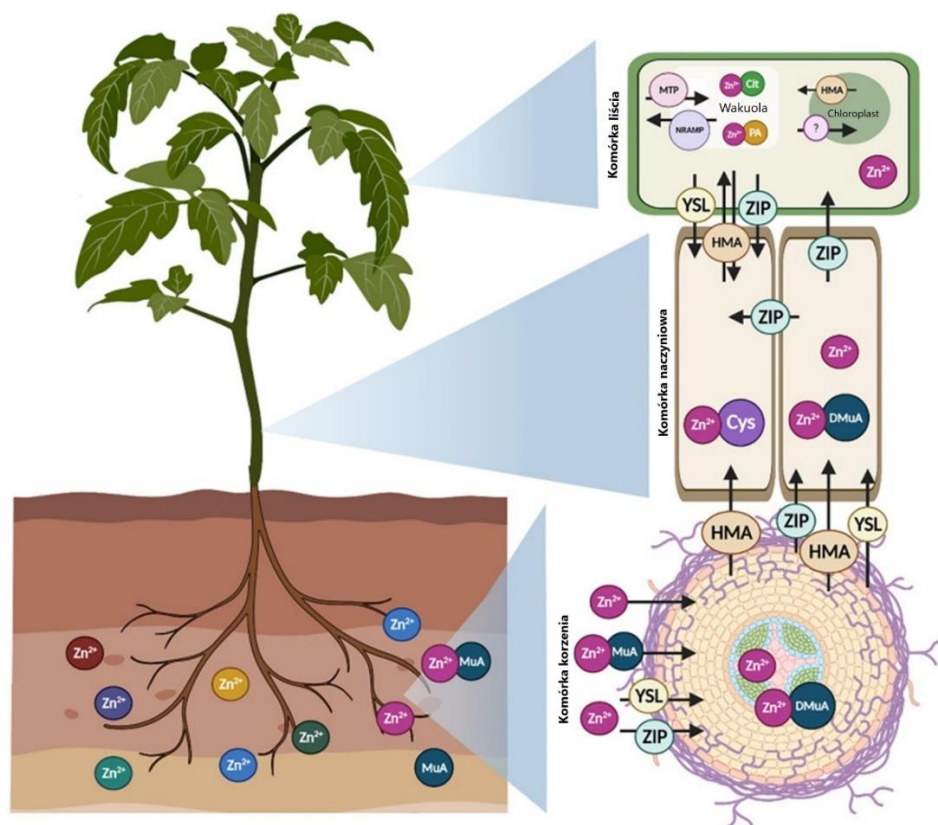
Po pobraniu Zn przez korzenie, jest on w nich magazynowany lub transportowany do górnych części (liści i łodyg) rośliny. Większość Zn w roślinie znajduje się w jej korzeniach, podczas gdy niewielki procent jest transportowany do organów naziemnych

[22]. Liczne czynniki związane z gatunkami roślin wpływają na gromadzenie Zn w korzeniach lub transportem do części naziemnych. Chelatory metali i białka, które wiążą się z metalem, są odpowiedzialne głównie za zwiększone magazynowanie Zn w korzeniach. Białka wiążące metale ułatwiają wchłanianie Zn^{2+} i innych jonów metali poprzez udostępnienie miejsc wiązania tych kationów. Metale często są magazynowane w wakuolach, które są uważane za główne źródło zapotrzebowania na metale w komórkach korzeni. Chelatowany lub wolny jon Zn^{2+} jest, w zależności od potrzeb, wchłaniany i magazynowany bądź uwalniany z wakuoli (najczęściej w tkankach liścia) lub chloroplastów. Cynk jest przenoszony do wakuoli przez szereg czynników ułatwiających dyfuzję kationów, które są określane jako białka MTP (ang. *metal tolerance protein*). Rodzina transporterów MTP jest wymagana w sekwestracji Zn w tkankach roślinnych. Specyficzne transportery (białka HMA i NRAMP) są zdolne do przenoszenia nagromadzonego Zn z wakuoli i chloroplastów z powrotem do cytoplazmy w celu uwolnienia do foemu podczas mobilizacji tego mikroelementu. W wakuolach Zn może być chelatowany anionami cytrynianowymi (Cit) lub fitnowymi (PA) [13].

Przenoszenie Zn na duże odległości (z korzenia do pędu) odbywa się głównie w ksylemie poprzez strumień transpiracji [23], wymaga jednak energii oraz aktywnych transporterów zaangażowanych w transport Zn w ksylemie [20]. Zn może być transportowany w ksylemie jako wolny kation lub w formie związanej, chociaż kwaśne *pH* (5,5 jednostki) płynu ksylemowego promuje transport hydratowanych jonów Zn^{2+} [24]. Najczęstszym chelatorem uczestniczącym w transporcie cynku jest MuA. Ponadto cynk wchodzi w interakcje z kwasem 20-deoksymuginowym (DMuA), zwiększającym retencję Zn w komórkach roślinnych. Niektóre transportery, takie jak ATPazy metali ciężkich (HMA, ang. *heavy metal ATPases*), białka NRAMP (ang. *natural resistance-associated macrophage protein*) oraz białka MTP są obecne na błonach lipidowych i transportują Zn między różnymi organelami komórki roślinnej. Z drugiej strony warunki zewnętrzne, takie jak infekcja i sezonowe zmiany klimatyczne, mogą zmieniać *pH* w ksylemie [24], oferując bardziej sprzyjające okoliczności dla chelatacji Zn [25]. Jony Zn^{2+} przenikają symplastycznie do otaczających ksylem żywych komórek perycyklu i miękiszu drzewnego, po przejściu granicy pasemka Caspariego w endodermie korzenia. W tkance ksylemu ciągła aktywność ATPazy H^+ prowadzi do hiperpolaryzacji błony, co z kolei ogranicza odpływ kationów z cytozolu. Przemieszczanie się jonów Zn^{2+} z żywych komórek ksylemu do ksylemu

apoplastycznego jest zatem transportem aktywnym, dlatego też specyficznie zlokalizowane transportery (rodzina białek HMA) na plazmalemmie komórek ksylemu ułatwiają aktywny odpływ symplastycznych jonów Zn^{2+} [26].

Gdy Zn dociera do łyka, jest transportowany do różnych części rośliny i organów będących odbiorcami substancji odżywczych. Ze względu na większą zawartość czynników chelatujących, takich jak kwasy organiczne, w soku łykowym, transport Zn jest wydajniejszy w łyku niż w ksylemie. Zakłada się, że cynk jest przenoszony przez łyko w formie jonowej lub jako kompleksy Zn(II). W łyku chelatowanie cysteiną (Cys) odpowiada za sekwestrację cynku. Pomimo faktu, że ciecz transportowana przez ksylem ma niższą zawartość substancji rozpuszczonych (w tym cynku), jest on niezbędny do transportu składników odżywczych do wielu organów. Łyko odżywia przede wszystkim rozwijające się tkanki i organy nie produkujące składników odżywczych, takie jak ziarna, bulwy, merystemy itp. [13]. Na Rys. 3 przedstawiono przykładowy schemat transportu cynku w obrębie rośliny.



Rys. 3. Schemat transportu Zn^{2+} w roślinie [13]

Niedobór cynku związany z brakiem możliwości jego pobrania ze środowiska lub transportu wewnątrz rośliny często prowadzi do zwiększonej produkcji rodników

i wzrostu przepuszczalności błony komórkowej. Jest to efekt rozerwania podwójnych wiązań w łańcuchach wielonienasyconych kwasów tłuszczowych w błonach fosfolipidowych przez O_2^- . Taka zwiększona przepuszczalność skutkuje utratą cukrów, aminokwasów i jonów potasu. Ponadto, wzrost utleniania lipidów w liściach powoduje degradację chlorofilu, martwicę oraz hamowanie wzrostu roślin [27].

Niedobór cynku obniża efektywność wykorzystania wody przez rośliny, co może skutkować utratą turgoru oraz ograniczeniem wzrostu, a w konsekwencji negatywnie wpływa na ilość oraz jakość uzyskanych plonów. Objawy niedoboru najczęściej ujawniają się na młodych liściach, ponieważ cynk słabo przemieszcza się w roślinie [28]. W roślinach jednoliściennych, szczególnie w kukurydzy, podczas niedoborów cynku widoczne są chlorotyczne pasma po obu stronach głównego nerwu liścia. Można również zauważyć białe lub jasnożółte zabarwienie liści w początkowej fazie wzrostu. Rośliny dotknięte niedoborem cynku często prezentują chlorozę w obszarach międzywęzłowych, co objawia się zmianą koloru na jasnozielony do żółtego, a nawet białego [29]. Gdy niedobór cynku jest znaczny, skraca się długość międzywęzłowa, co powoduje karłowacenie roślin. Wzrost, rozwój nowych liści oraz osiągnięcie pełnej dojrzałości są znacząco opóźnione [11].

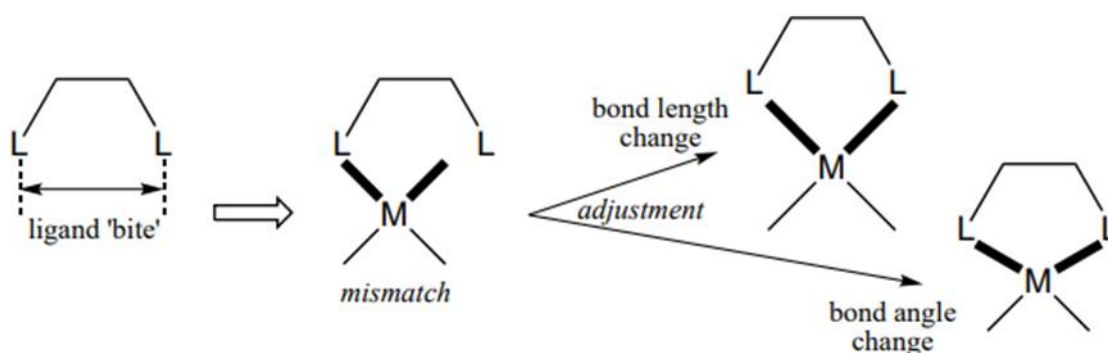
2.4 Czynniki chelatujące

W większości związków koordynacyjnych można zidentyfikować centralny atom lub jon, który jest związany z wieloma innymi atomami lub jonami poprzez wiązania koordynacyjne. Centralny atom pełni funkcję akceptora par elektronowych, które są dostarczane przez donory na jego puste orbitale. Każdy z tych donorów par elektronów, po przyłączeniu do centralnego atomu, nazywany jest ligandem [31]. Termin “chelate” został po raz pierwszy użyty w 1920 roku przez Morgana i Drew i wywodzi się od greckiego słowa “chela”, oznaczającego szczypce homara. Niemniej jednak bliższe spojrzenie na etymologię słowa “chela” ujawnia, że oryginalne greckie znaczenie to kopyto konia, a w szerszym znaczeniu, wszystko, co przypomina kopyto konia, np. szczypce kraba lub skorpion. [33].

Czynnik chelatujący to związek chemiczny, który zawiera co najmniej dwa atomy będące donorami par elektronowych, zdolne do tworzenia wiązań koordynacyjnych z atomem centralnym metalu. Po utworzeniu pierwszego wiązania koordynacyjnego,

kolejne atomy donorowe łączą się z atomem centralnym, tworząc strukturę pierścieniową. Taka cykliczna struktura jest znana jako kompleks chelatowy lub chelat [30].

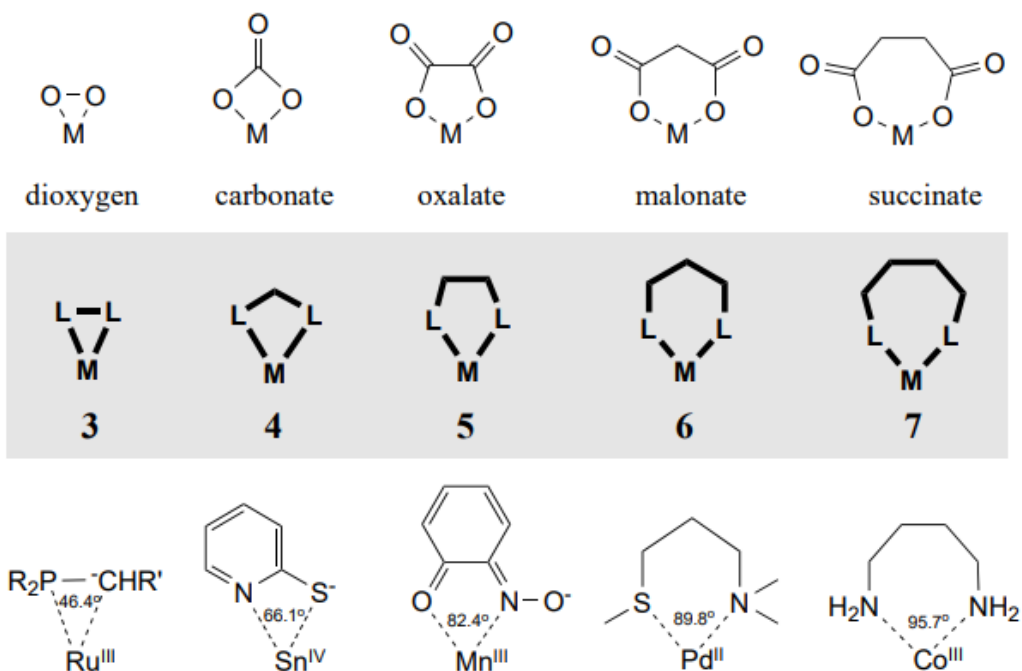
W miarę wzrostu długości łańcucha atomów łączącego parę atomów donorowych, rośnie wielkość pierścienia chelatowego, który tworzy cząsteczka. Wpływa to na rozpiętość chelatu, czyli odległość pomiędzy atomami donorowymi w chelacie, co ma jednoczesny wpływ na stabilność i trwałość kompleksu. Zmiana odległości i kątów wiązań w organicznej strukturze ligandu wymaga większego nakładu energii niż w przypadku odległości i kątów wokół atomu metalu, dlatego dostosowania geometrii są zazwyczaj większe wokół atomu centralnego. Zmiana długości wiązania M-L lub kątów L-M-L (zazwyczaj obu tych parametrów jednocześnie) jest dominującym sposobem dostosowania się geometrii do nieidealnego „dopasowania” metalu i potencjalnego chelatu (Rys. 4), chociaż pewne ograniczone zmiany mogą zachodzić również w kątach i odległościach wiązań w ligandzie organicznym.



Rys. 4. Potencjalne rozwiązanie niedopasowania geometrii liganda i wolnych orbitali atomu centralnego obejmuje w dużej mierze (ale nie wyłącznie) dostosowanie odległości między atomem metalu a atomami donorowymi oraz kątów wokół atomu metalu [31].

Niemniej jednak nie ma dobrze zdefiniowanego górnego limitu rozmiaru pierścienia chelatowego (np.: w witaminie B₁₂ jeden z pierścieni N-Co-N jest dwudziestoczłonowy), z wyjątkiem sytuacji, gdy łańcuchy między donorami stają się bardzo długie, co sprawia, że pierścień nie zapewnia stabilności kompleksowi ze względu na niekorzystne warunki entropowe, a zatem tworzenie kompleksu nie przynosi żadnej korzyści w postaci spadku energii swobodnej Gibbsa. Poza tym w takich przypadkach chelatacja nie zachodzi łatwo, ponieważ drugi atom donorowy może znajdować się daleko od pierwszego zakotwiczonego centrum donorowego i tym samym nie znajduje się w preferowanej pozycji do wiązania [30, 31].

Przykłady pierścieni chelatowych o wielkości od trzech do siedmiu członów wraz ze zmierzonymi eksperymentalnie kątami L-M-L przedstawiono na Rys. 5.



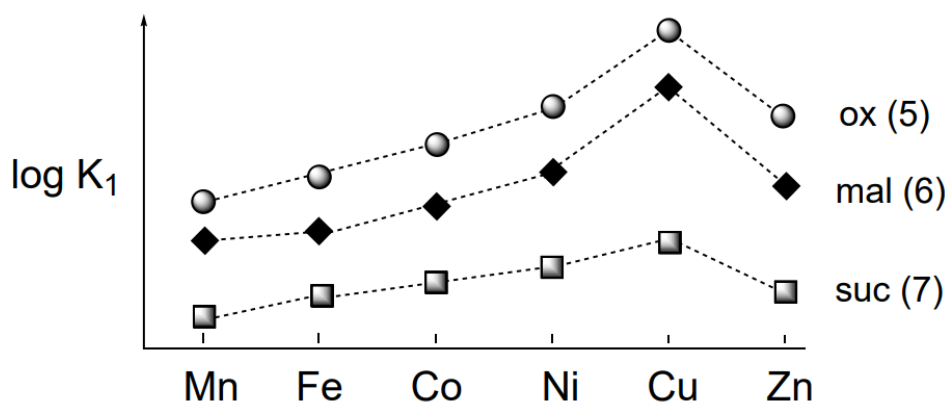
Rys. 5. Przykłady pierścieni chelatowych od trzech do siedmiu członów [31]

Zaobserwowano istnienie zależności wiążącej rozmiar pierścienia chelatowego oraz jego trwałości. Do pewnego momentu wraz ze wzrostem wielkości pierścienia rośnie trwałość kompleksu, a następnie maleje, gdy pierścień dalej rośnie. Trend ten zależy od wielu czynników, takich jak rodzaj jonu metalu, grupy donorowe i struktura ligandu. Niemniej jednak, dla powszechnie występujących lżejszych metali (pierwszy okres bloku *d*) trend trwałości jest dość spójny dla szerokiej grupy ligandów i wartościowości jonów metali [31][32]:

pierścień trójczłonowy < czteroczłonowy < pięcioczłonowy > sześcioczłonowy < siedmioczłonowy

Ogólnie rzecz biorąc, preferowany jest pierścień pięcioczłonowy, co potwierdzają dane eksperymentalne. Przykładem może być trend trwałości kompleksów metali z jonami dikarboksylianowymi: szczawianem (ox), malonianem (mal) i bursztynianem (suc) dla szeregu dwuwartościowych jonów przejściowych, przedstawiony na Rys. 6. W każdym z powyższych przypadków trwałość kompleksów z pierścieniem pięcioczłonowym (kompleksy szczawianowe), jest wyższa niż homologów sześcio- i siedmioczłonowych. Rozmiar jonu metalu oraz długości tworzonych przez niego wiązań koordynacyjnych również odgrywają rolę na przykład większe jony metali mogą

preferować większy rozmiar pierścienia chelatowego w tworzących się kompleksach [31].



Rys. 6. Zmiana trwałości kompleksów dla różnych dwuwartościowych jonów metali w zależności od rozmiaru pierścienia chelatowego dla O,O-chelatów z ligandami dikarboksylanowymi: szczawiowymi (ox, pierścień pięcioczłonowy), malonianowymi (mal, sześcioczłonowy) i bursztynianowymi (suc, siedmioczłonowy) [31]

2.4.1 Zastosowanie czynników chelatujących

Stosowanie czynników chelatujących jest często powiązane z eliminacją niechcianych interakcji jonów metali. Związanie z chelatorem redukuje negatywny wpływ obecności metalu w formie nieschelatowanej. Zastosowanie chelatów może polegać także na wprowadzeniu konkretnych typów kompleksów, w celu uzupełnienia niedoboru danego metalu [34].

Czynniki chelatujące znajdują zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłu i produktach, takich jak detergenty i środki czyszczące, uzdatnianie wody i przemysł spożywczy. Chelatory są również używane do ekstrakcji metali z rud oraz w procesach ich odzysku z odpadów, a także rozdziału pierwiastków o podobnych właściwościach chemicznych, np.: lantanowców. Inne zastosowania czynników chelatujących obejmuje fotografię analogową (obróbka filmów i klisz fotograficznych) i farmaceutyki (np.: w czynnikach kontrastowych w MRI lub PET). Są one również stosowane w przemyśle jądrowym (przerób zużytego paliwa jądrowego) i obróbce tekstyliów. Dodatkowo, chelatory są używane w wielu produktach i procesach aby zapobiegać degradacji chemicznej, przebarwieniom, wytrącaniu osadów, niestabilności emulsji i jęczeniu, zwiększając tym samym atrakcyjność dla konsumenta, trwałość i ostateczną wartość towarów. Czynniki chelatujące są również używane w diagnostyce

radioimmunologicznej oraz jako prekursory katalizatorów a także do zapobiegania osadzaniu się kamienia kotłowego [34].

Inną ważną gałęzią przemysłu, gdzie szerokie zastosowanie znalazły czynniki chelatujące oraz chelaty, jest rolnictwo. Mikroelementy, takie jak żelazo (Fe), mangan (Mn), cynk (Zn) i miedź (Cu), są niezbędne dla zdrowego wzrostu roślin, mimo że są potrzebne w znacznie mniejszych ilościach niż makroelementy. Ich rola w roślinach jest kluczowa, ponieważ uczestniczą w wielu procesach metabolicznych, enzymatycznych i biochemicznych. Chelaty tworzą stabilne kompleksy z jonami metali, co zapobiega ich wytrącaniu się w glebie i umożliwia ich lepsze przyswajanie przez rośliny. W wyniku różnych właściwości gleby (*pH*, zawartość materii organicznej, obecność fosforanów(V) itp.), mikroelementy mogą tworzyć nierozpuszczalne związki, które są niedostępne dla roślin. W praktyce rolniczej najczęściej wykorzystuje się czynniki chelatujące z grupy kwasów aminopolikarboksylowych (APCA, ang. *Aminopolycarboxylic acids*), takie jak EDTA (kwas etylenodiaminotetraoctowy), DTPA (kwas dietylenotriaminopentaoctowy) oraz biodegradowalny IDHA (kwas iminodibursztynowy). Są one stosowane do wiązania jonów metali i tworzenia rozpuszczalnych kompleksów, które rośliny mogą efektywnie przyswajać przez system korzeniowy [35].

Dodatkowo przez wzgląd na wysoką rozpuszczalność i stabilność kompleksów mikroelementowych możliwe jest zastosowanie nawożenia dolistnego, które jest skuteczną metodą dostarczania mikroelementów bezpośrednio do liści roślin. Jest to szczególnie przydatne w warunkach, gdzie gleba jest uboga w mikroelementy lub gdy warunki środowiskowe ograniczają dostępność składników odżywczych w glebie, na przykład podczas suszy lub zalania [36]. Ponadto część z substancji posiadających właściwości chelatujące spełnia również rolę biostymulatorów (np. aminokwasy lub kwasy humusowe). Zgodnie z rozporządzeniem Rady i Parlamentu Europejskiego biostymulator to produkt nawozowy, który niezależnie od zawartości składników pokarmowych zawiera substancję czynną bądź mikroorganizmy. Po zastosowaniu na roślinę albo w obrębie ryzosfery materiał ten stymuluje naturalne procesy, które prowadzą do poprawy co najmniej jednej z następujących cech rośliny: efektywności wykorzystania składników pokarmowych, tolerancji na stres abiotyczny lub cech jakościowych plonów [37][38].

2.4.2 Czynniki chelatujące cynk stosowane w rolnictwie

Niedobór cynku jest jednym z najczęstszych i najbardziej rozpowszechnionych problemów związanych z niedoborem mikrośladników w roślinach uprawnych i pastewnych na całym świecie, prowadzącym do poważnych strat w plonach i jakości odżywczej. Zgodnie z danymi Światowej Organizacji Zdrowia (WHO), niedobór Zn jest piątym najważniejszym czynnikiem ryzyka dla zdrowia w krajach rozwijających się i jedenastym na świecie [39]. Szczególnie dotyczy to obszarów uprawy zbóż. Szacuje się, że prawie połowa gleb, na których uprawiane są zboża, ma tak niski poziom przyswajalnych form cynku, że w konsekwencji powoduje to jego niedobór w tkankach rośliny, a w konsekwencji – w pokarmie zwierząt hodowlanych i człowieka (Rys. 7).



Rys. 7. Rejony występowania niedoborów cynku [39]

Ziarna zbóż cechują się niską zawartością cynku (20-35 mg/kg pełnego ziarna), a uprawa ich na potencjalnie ubogich w cynk glebach dodatkowo ją obniża. Ponadto znaczna ilość Zn w ziarnie jest tracona podczas przetwarzania pszenicy i innych zbóż (tj. usuwania warstwy aleuronowej i zarodka podczas mielenia). Nic więc dziwnego, że dobrze udokumentowany problem niedoboru cynku u ludzi występuje głównie w krajach/regionach, takich jak Indie, Chiny, Pakistan i Turcja, gdzie gleby są ubogie w dostępny cynk, a zboża stanowią główne źródło pożywienia, zwłaszcza w uboższych klasach społecznych. Niedobór cynku u ludzi jest krytycznym problemem żywieniowym i zdrowotnym na świecie. W zależności od metodologii badań szacuje się, że niedobór cynku może sięgać od 17% do nawet 30% światowej populacji [11][39]. Dlatego jest niezwykle ważne rozwijanie opłacalnych i szybkich rozwiązań problemu niedoboru cynku. Niski poziom cynku w tkankach roślin jest odzwierciedleniem zarówno

czynników genetycznych, jak i związanych z glebą. Podstawowa znajomość dynamiki cynku w glebach, zrozumienie pobierania i transportu cynku w systemach roślinnych oraz charakterystyka reakcji roślin na niedobór cynku są niezbędnymi krokami w osiągnięciu zrównoważonych rozwiązań problemu niedoboru cynku w roślinach i u ludzi [11].

Jedną z metod zwalczania niedoboru cynku u ludzi jest biofortyfikacja, czyli produkcja roślin uprawnych o wyższym poziomie biodostępności Zn. Jest ona postrzegana jako metoda najłatwiejsza do implementacji dla krajów rozwijających się, ponieważ nie wiąże się ze zmianami w zwyczajowej diecie, może dotrzeć do rodzin wiejskich o bardzo ograniczonym dostępie do infrastruktury i nie wpływa na ciężkie do zmienienia przyzwyczajenia żywieniowe. Poza tym może zapewnić lepszy wzrost roślin i dodatkową korzyść w postaci znacznego wzrostu plonów na glebach pozbawionych Zn [40].

Zwiększona biodostępność Zn w pokarmach roślinnych może być osiągnięta poprzez wyspecjalizowaną uprawę roślin (konwencjonalną i agronomiczną) lub inżynierię genetyczną, która prowadzi do zwiększenia stężenia Zn, zmniejsza zawartość inhibitorów (głównie fitynianów), albo zwiększa produkcję związków poprawiających wchłanianie Zn (tj. aminokwasy lub transportery białkowe). Proponowana jest również biofortyfikacja Zn poprzez nawożenie w celu zwiększenia jego stężenia oraz biodostępność w ziarnie. Metoda ta jest określana jako biofortyfikacja agronomiczna, a osiąga się ją poprzez stosowanie nawozów mineralnych do gleby lub dolistne stosowanie nawozów bezpośrednio na liście roślin. Wykazano, że dolistne stosowanie Zn skutecznie poprawia zarówno stężenie Zn, jak i jego biodostępność w ziarnach bez zmiany stężeń kwasu fitowego [39].

Wykazano również, że biofortyfikacja poprzez stosowanie nawozów zawierających Zn jest bardzo skuteczną metodą poprawy jego zawartości w głównych roślinach uprawnych, a nowoczesne narzędzia biotechnologiczne są coraz częściej wykorzystywane do rozwoju upraw biofortyfikowanych Zn [41].

W ramach projektu HarvestPlus Fertilizer i HarvestZinc ustalono, że dolistne stosowanie nawozów Zn w uprawach może zwiększyć stężenie Zn w ziarnie o 28-68% [39].

Trzy najpopularniejsze kategorie nawozów rolniczych można podzielić na związki nieorganiczne, syntetyczne chelaty oraz naturalne kompleksy organiczne.

W wypadku nawozów dostarczających cynk do pierwszej kategorii należą: tlenek cynku (ZnO), węglan(IV) cynku (ZnCO_3), siarczan(VI) cynku (ZnSO_4), azotan(V) cynku [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$] oraz chlorek cynku (ZnCl_2). Najczęściej używanym źródłem Zn spośród wyżej wymienionych jest siarczan(VI) cynku, który może występować w postaci krystalicznego monohydratu, jak i heptahydratu. Skoncentrowane zawiesiny ciekłe tlenku cynku są stosowane do nawożenia dolistnego, ale ich wydajność (biodostępność) jest w dużym stopniu uzależniona od specyfikacji zakresu wielkości cząstek ZnO obecnych w formulacji.

Syntetyczne chelaty to specjalne rodzaje kompleksowych mikroelementów, które zazwyczaj powstają przez połączenie środka chelatującego, takiego jak na przykład kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA) z jonami cynku. Sól disodowa Zn-EDTA (Zn-EDTA Na_2) jest najczęściej stosowanym chelatem mikroelementowym zawierającym cynk, w dodatku jest bardziej stabilna niż np. Ca-EDTA, więc cynk w chelacie nie zostanie zastąpiony wapniem obecnym w glebie lub w skoncentrowanych roztworach hydroponicznych/fertygacyjnych. Inne syntetyczne ligandy chelatowe stosowane w kompleksach z cynkiem to np. kwas dietylenotriaminopentaoctowy (DTPA) i kwas iminodibursztynowy (IDHA), chociaż EDTA jest zdecydowanie najszerszej stosowany. Dzięki swojej wysokiej stabilności syntetyczne chelaty doskonale nadają się do mieszania ze skoncentrowanymi roztworami nawozów do gleby, fertygacji i zastosowań hydroponicznych. Mogą być również stosowane do oprysków dolistnych. Naturalne kompleksy organiczne obejmują te, które są wytwarzane przez reakcję soli cynku z cytrynianami lub z organicznymi produktami ubocznymi z produkcji masy papierniczej, takimi jak lignosulfoniany, fenole i poliflawonoidy. Są one na ogół tańsze niż syntetyczne chelaty, takie jak Zn-EDTA, ale są zazwyczaj znacznie mniej skuteczne. Wynika to z niższej stabilności wiązań kompleksowych tych ligandów z jodem mikroelementu i dlatego nie nadają się do mieszania ze skoncentrowanymi roztworami nawozów. Inne rodzaje naturalnych kompleksów organicznych o zastosowaniu w technologii nawozowej mogą być tworzone przez kompleksowanie kationu cynku aminokwasami [11].

2.5 Metody granulacji stosowane w przemyśle nawozowym

Granulacja może być definiowana jako tworzenie większych niż wyjściowe cząstek stałych o odpowiednim kształcie, wielkości i właściwościach fizycznych poprzez różne procesy, np. aglomerację, powlekanie, krystalizację [42]. Z punktu widzenia mechanizmu powstawania i powiązanych z nim zjawisk fizycznych możemy wyróżnić dwie podstawowe metody granulacji: mokrą oraz suchą. W przypadku granulacji mokrej do formowania większych cząstek ciała stałego stosowana jest ciecz zwilżająca lub wiążąca. Przykładami instalacji, w których wykorzystywana jest metoda mokra powiększania granul są:

- granulatory mechaniczne (np. technika granulacji wysokoobrotowej prowadzonej we wszelkiego rodzaju mieszalnikach, talerzach etc.);
- granulatory rozpyłowe (np. granulacja wieżowa);
- granulatory fluidyzacyjne (połączone z rozpylaniem);
- instalacje do rotoformingu.

Natomiast w przypadku granulacji suchej wykorzystywana jest głównie zdolność do kohezji drobin ciała stałego [43] np.:

- granulacja podczas wyciskania;
- ekstruzja;
- granulacja bębnowa;
- fluidyzacja.

W wyniku procesu granulacji możemy otrzymać cząstki ciała stałego o określonych właściwościach fizykochemicznych, takich jak gęstość, porowatość, rozpuszczalność oraz wielkość ziaren. Wpływ na te wielkości będą miały rodzaje używanych do procesu urządzeń, parametry procesu oraz charakter suszonej substancji. Pożądane cechy granulowanych materiałów są wykorzystywane w wielu gałęziach przemysłu, w tym w sektorze nawozowym (Tabela 1) [44].

Tabela 1. Zalety granulacji

Powody stosowania granulacji	Typowe zastosowanie
Aby produkować użyteczne formy strukturalne	Metalurgia proszków
Aby ułatwić dozowanie i odmierzenie	Granulaty chemii rolniczej, tabletki, kapsułki farmaceutyczne
Aby wyeliminować ryzyko związane z pyleniem	Brykietowanie bardzo drobnych pyłów
Aby poprawić wygląd produktów	Produkty spożywcze
Aby ograniczyć zbrylanie	Nawozy
Aby poprawić zdolności płynięcia podczas przetwarzania	Farmaceutyki, ceramika
Aby zwiększyć gęstość nasypową materiałów do przechowywania	Detergenty
Aby kontrolować dyspersję i rozpuszczalność produktów	Produkty spożywcze typu instant, nawozy, farmaceutyki
Aby kontrolować porowatość i stosunek powierzchni do objętości	Nośniki katalizatorów
Aby poprawić przepuszczalność podczas dalszego przetwarzania surowców	Wytapianie rud
Aby umożliwić tworzenie niesegregujących się mieszanek sypkich	Nawozy, farmaceutyki

W sprzedaży znajduje się wiele różnych urządzeń służących do powiększania rozmiarów cząstek stałych. W wielu sektorach to dostawca sprzętu wybiera urządzenia oraz posiada związaną z nimi wiedzę. Z perspektywy użytkowników nie jest to najlepsze rozwiązanie i jest zbędne, biorąc pod uwagę najnowsze osiągnięcia w nauce o granulacji [46]. Dobrą metodą wyboru sprzętu jest podejście oparte na projektowaniu produktu. Składa się ono z dwóch podstawowych etapów [45]:

- Precyzyjne, ilościowe określenie pożądanych właściwości granulek produktu.
- Dobór odpowiedniego sprzętu oraz formuły, które pozwolą uzyskać te właściwości.

Tabela 2. Metody powiększania cząstek stałych i ich zastosowania

Metody granulacji	Wielkość granul [mm]	Gęstość granul	Skala produkcji	Uwagi	Typowe aplikacje
Bębnowa, talerzowa	0,5-20	Średnia	0,5-800 t/h	Bardzo kulisty kształt	Nawozy, kopaliny, chemikalia rolnicze
Granulacja w mieszalnikach wysokoobrotowych ciągła i okresowa	0,1-2	Od niskich do wysokich	Do 50 t/h	Dobrze radzi sobie z bardzo kohezyjnymi materiałami, zarówno w trybie wsadowym, jak i ciągłym	Substancje chemiczne, detergenty, gliny, sadza, farmaceutyki, ceramika
Granulatory fluidyzacyjne złoża fluidalne i przesypane	0,1-2	Niskie (dla aglomeracji), średnie (dla pokrywania)	100-900 kg w trybie wsadowym 50 t/h (dla procesu ciągłego)	Metoda elastyczna, stosunkowo łatwa do skalowania, trudna w przypadku wysoce kohezyjnych proszków, dobra do zastosowania powlekania	Dla procesu ciągłego: nawozy, sole nieorganiczne, detergenty Tryb wsadowy: farmaceutyki, rolnictwo
Granulatory odśrodkowe	0,3-3	Średnie do wysokich	Do 200 kg w trybie wsadowym	Powlekanie pyłów	Chemikalia, odpady nuklearne
Suszenie rozpyłowe	0,05-0,5	Niska		Morfologia proszków suszonych rozpyłowo może być różnorodna	Farmaceutyki, chemikalia rolnicze
Granulacja wieżowa	0,7-2	Średnia		Najsilniejsze wiązania granul	Żywność, barwniki, detergenty, ceramika, nawozy
Metody zagęszczania ciśnieniowego	wyłaczanie	0,7-2	Do 100 t/h		Kopaliny, cementy, ceramika, chemikalia nieorganiczne, środki ochrony roślin
	tabletarka	>0,5			
	prasy formujące	>1			
	peleciarka	10			

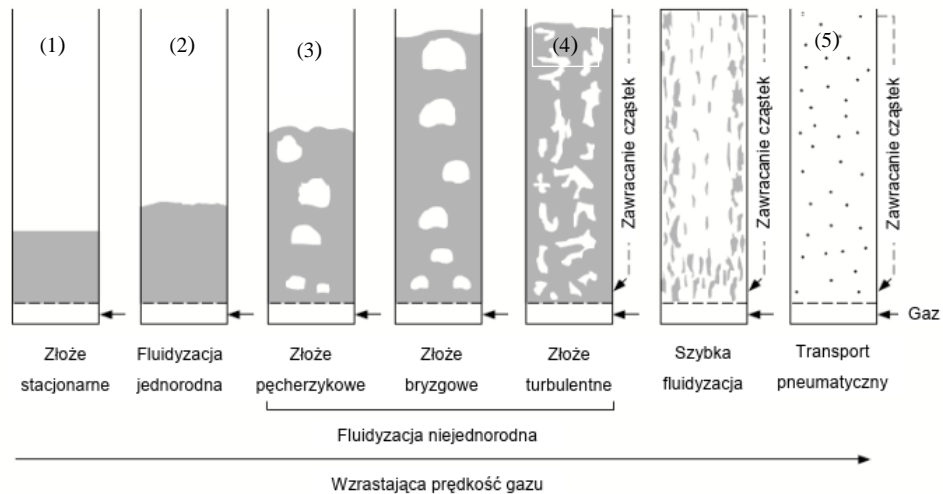
W sytuacji gdy mamy już wyselekcjonowaną substancję chemiczną, nasz przyszły produkt, o konkretnych właściwościach fizykochemicznych musimy wziąć pod uwagę parametry technologiczne, ponieważ mogą one znacznie zawęzić grupę możliwych narzędzi do otrzymywania granul o pożądanych właściwościach. Ograniczenia z jakimi możemy się napotkać będą zasadały się na podłożu ekonomicznym (ryzyko braku

opłacalności) lub technologicznym (za wysoka lub za niska temperatura topnienia, za słaba rozpuszczalność, metody otrzymywania surowca do granulacji - stan skupienia). Powyższe czynniki będą determinowały wybór stosowanej technologii granulacji.

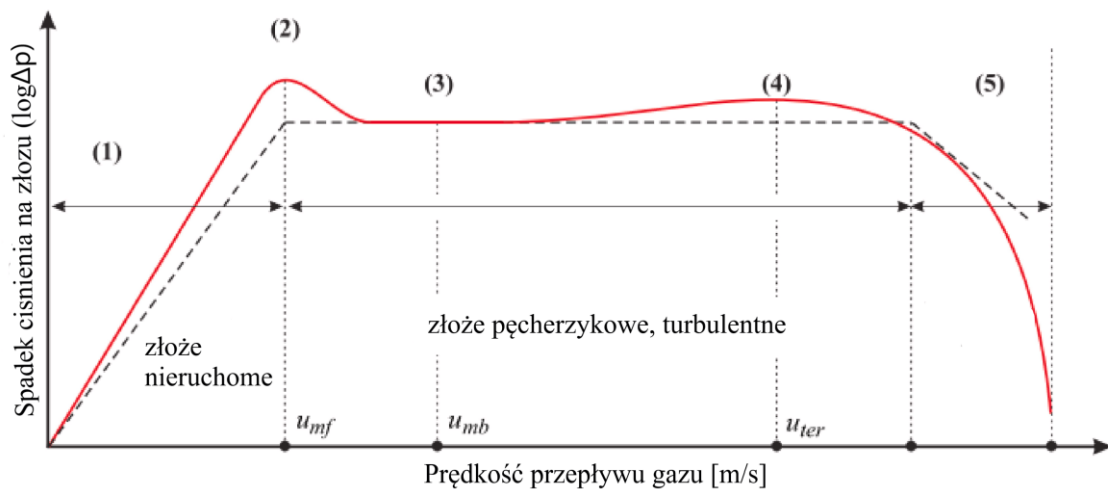
2.5.1 Charakterystyka złoża fluidalnego

W literaturze [47] fluidyzacja jest określana jako operacja, w której cząstki ciała stałego są przekształcane w stan podobny do cieczy poprzez zawieszenie w strumieniu gazu lub cieczy. Gdy płyn przepływa w górę przez złożę cząstek z niską prędkością, cząstki nie poruszają się. Jest to złożę stałe. Przy minimalnej prędkości fluidyzacji u_{mf} osiągnany jest punkt, w którym cząstki stałe są po prostu zawieszane. Oznacza to, że siła tarcia płynu równoważy ciężar cząstek. Fluidyzacja jednorodna i niejednorodna odnosi się do reżimu przepływu, w którym dalszy wzrost prędkości fluidyzacji (powyżej minimalnej prędkości fluidyzacji) skutkuje złożem, w którym rozkład cząstek jest przestrzennie jednolity [48]. Zaobserwowano to dla układów ciecz-ciało stałe. Układy gaz-ciało stałe (częściej wykorzystywane w granulacji) będą zachowywać się zupełnie inaczej. Reżimy agregacji, takie jak fluidyzacja pęcherzykowa lub bryzgowa, obserwuje się przy rosnącej prędkości gazu. W tych reżimach powszechne jest występowanie pustych przestrzeni gazowych, prawie bez zawartości ciał stałych. Taka pustka nazywana jest pęcherzykiem. Pęcherzyki tworzą się w pobliżu płyty dystrybucyjnej i wznoszą się przez złożę, łącząc się i zwiększając swój rozmiar. Gdy rozmiar pęcherzyka jest tak duży, że rozprzestrzenia się po całym zbiorniku, nazywany takie zjawisko złożem bryzgowym (ang. *slugging*). Reżimy złoża pęcherzykowego były przedmiotem wielu badań [49]. Zwiększając prędkość przepływu gazu przechodzimy przez fazę przejściową do złoża turbulentnego, gdzie zmiany ciśnienia w profilu złoża stopniowo zmniejszają się aż do osiągnięcia stanu turbulentnej fluidyzacji, w której trudno jest wyróżnić pęcherzyki gazu a prędkość przepływu jest mniejsza od terminalnej prędkości fluidyzacji (u_{ter}). Dalszy wzrost prędkości przepływu gazu prowadzi do tzw. szybkiej fluidyzacji, gdzie drobiny ciała stałego są wyrzucane ze złoża fluidalnego i konieczne jest ich zawracanie lub uzupełnianie. Charakterystyczne dla tej fazy złoża fluidalnego jest również zróżnicowanie porowatości złoża fluidalnego (rozumianej jako występowanie gazu pomiędzy cząstkami ciała stałego w jego profilu). W tym przypadku mamy do czynienia ze wzrostem porowatości (ϵ) złoża wraz z oddalaniem się od dystrybutora gazu (perforowanej płyty przez, którą przepływa gaz). Brak jest również wyróżnialnej

powierzchni złoża. Dalsze zwiększenie przepływu gazu doprowadzi do transportu pneumatycznego, wszystkie drobiny zostaną przeniesione wzdłuż kolumny, wykazując zmiany koncentracji cząstek ciała stałego wzdłuż naczynia ($u \gg u_{ter}$). Opisywane zjawiska fluidyzacji pokazano na Rys. 8.



Rys. 8 Fazy fluidyzacji [50]



Rys. 9 Stany fluidyzacji (wg Rys. 8) jako funkcja zależności spadku ciśnienia wywołanego przez złożo fluidalne od prędkości przepływu gazu; (—) – empiryczny przebieg krzywej, (---) – model dla idealnie sferycznych drobin ciała stałego [51]

Zjawisko tworzenia się złoża fluidalnego wiąże się ze różnicą ciśnienia (pod i nad złożem), na Rys. 9 pokazano zależność wzrostu różnicy ciśnień od prędkości przepływu gazu. Po osiągnięciu minimalnej prędkości przepływu gazu (u_{mf}) dla zaistnienia fluidyzacji wartość Δp_{fb} można przedstawić wzorem [52]:

$$\Delta p_{fb} = \frac{A_t \cdot H \cdot (1 - \varepsilon) (\rho_s - \rho_f) \cdot g}{A_t} \quad (1)$$

Gdzie:

H – wysokość złoża [m];

ε – porowatość złoża fluidalnego;

ρ_s – gęstość ciała stałego [kg/m³];

ρ_f – gęstość płynu (w tym przypadku gazu) [kg/m³];

g – przyspieszenie ziemskie [m/s²].

Z równania wynika, że dynamiczny spadek ciśnienia płynu przechodzącego przez złożo fluidalne równoważy ciężar ciał stałych pomniejszony o siłę wyporu podzieloną przez pole przekroju poprzecznego złoża fluidalnego (A_t). Natomiast do określenia minimalnej prędkości fluidyzacji często wykorzystuje się zależność Wen i Yu [53]:

$$Re_{mf} = \frac{u_{mf} \cdot d_s \cdot \rho_g}{\eta_g} = (C_1^2 + C_2 Ar)^{\frac{1}{2}} - C_1 \quad (2)$$

Gdzie:

C_1 i C_2 – współczynniki empiryczne wynoszą odpowiednio 33,7 i 0,0408;

ρ_g – gęstość gazu [kg/m³];

Re_{mf} – liczba Reynoldsa dla drobin ciała stałego w punkcie minimalnej fluidyzacji;

Ar – liczba Archimedesesa;

d_s – średnica cząstek ciała stałego;

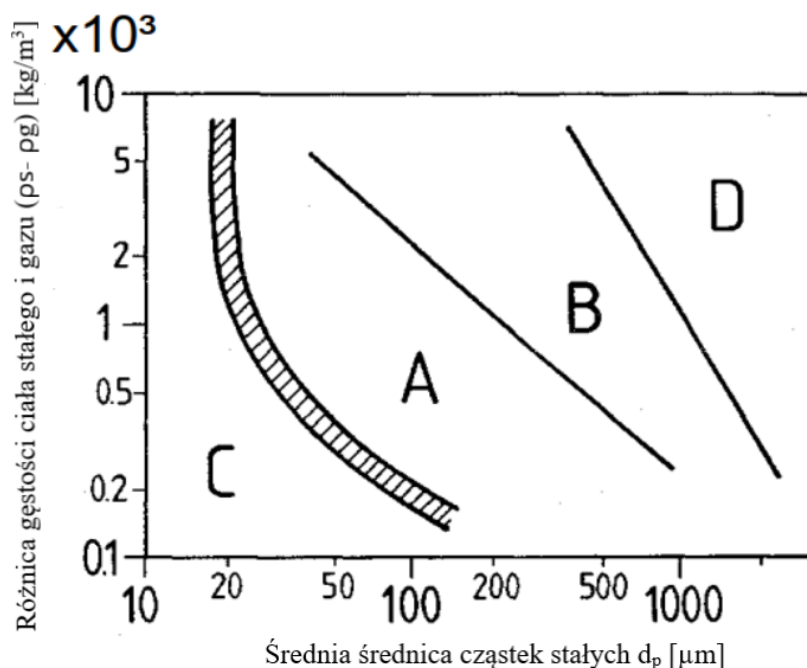
η_g – kinematyczna lepkość gazu [m²/s];

ρ_f – gęstość płynu (w tym przypadku gazu) [kg/m³].

Liczba Archimedesesa przy minimalnej prędkości fluidyzacji wyrażamy w następujący sposób:

$$Ar = \frac{d_s^3 \rho_f (\rho_p - \rho_f) g}{\eta_g^2} \quad (3)$$

Zjawisko fluidyzacji w dużym stopniu zależy od właściwości materiałowych cząstek stałych. Geldart [50] zaproponował schemat klasyfikacji proszków do fluidyzacji powietrzem (Rys. 10). Zachowanie proszków fluidyzowanych przez gazy dzieli się na cztery kategorie w zależności od różnicy gęstości (między cząstką a gazem) i średniego rozmiaru cząstek.



Rys. 10 Klasyfikacja Geldarta drobin ciała stałego [54]

Cząstki z grupy A:

Wielkość tych cząstek zwykle mieści się w zakresie od 50 do 200 μm , a ich gęstość wynosi od 700 do 1400 kg/m^3 . Jedną z kluczowych właściwości tych cząstek jest ich zdolność do jednolitej fluidyzacji przy odpowiednio niskich prędkościach przepływu gazu. Kiedy w złożu osiągnięty zostaje stan minimalnej fluidyzacji, złoża te zwiększają swoją objętość znacznie w porównaniu do stanu początkowego. Rozszerzanie tej fazy gęstej przebiega wolniej, aż do momentu osiągnięcia minimalnej prędkości pęcherzykowania (u_{mb}). W stanie pęcherzykowania, bańki gazu unoszą się szybciej niż reszta gazu i mają tendencję do rozdzielania się i łączenia, mogą one osiągnąć duże średnice. Po zakończeniu utrzymywania przepływu gazu złożo utrzymuje fluidyzację i zapada się bardzo powoli.

Cząstki z grupy B:

Wielkość tych cząsteczek wynosi zwykle od 40 do 500 μm z gęstością od 1400 do 4000 kg/m^3 . Cząsteczki te nie wykazują jednorodnego fluidyzowania. Pęcherzyki zaczynają się tworzyć przy minimalnym prędkości fluidyzacji. W wyższych prędkościach, małe pęcherzyki tworzą się przy dystrybutorze, a następnie rosną i łączą się w miarę propagacji przez złożo. Większość pęcherzyków gazowych wznosi się szybciej niż gaz w fazie emulsji. Wielkość pęcherzyków zwiększa się wraz z wysokością

złoża i może osiągnąć średnicę aparatu w urządzeniach fluidyzacyjnych, które charakteryzują się dużym stosunkiem wysokości do średnicy (złoża fluidyzacyjne typu *slugging*). Wielkość pęcherzyków jest proporcjonalna do względnej prędkości gazu i jest niezależna od rozmiaru cząstek. Złoża fluidalne po zatrzymaniu przepływu gazu szybko ulega zapadnięciu.

Cząstki z grupy C:

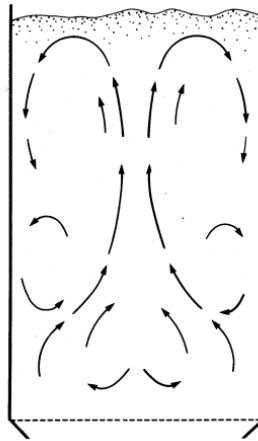
Substancje z tej grupy cechują się małymi rozmiarami cząstek (poniżej 50 μm) i silnymi siłami przyciągania między nimi. Cząstki są trudne do fluidyzacji, co często prowadzi do wyrzucania całego złoża lub tworzenia tuneli, przez które gaz przemieszcza się przez złożo. Fluidyzacja takiego złoża jest możliwa przy zastosowaniu mieszania mechanicznego, wibracji czy pulsacji gazu.

Cząstki grupy D:

Cząstki zaliczane do tej grupy zazwyczaj wyróżniają się dużymi rozmiarami oraz wysoką gęstością. Podczas procesu fluidyzacji ich zachowanie pod pewnymi względami przypomina zachowanie cząstek z grupy B, z tą różnicą, że wymagają one wyższych prędkości przepływu gazu. Drobinę ciała stałego z tej grupy nadają się do tworzenia złoża fontannowego (ang. *spouted bed*).

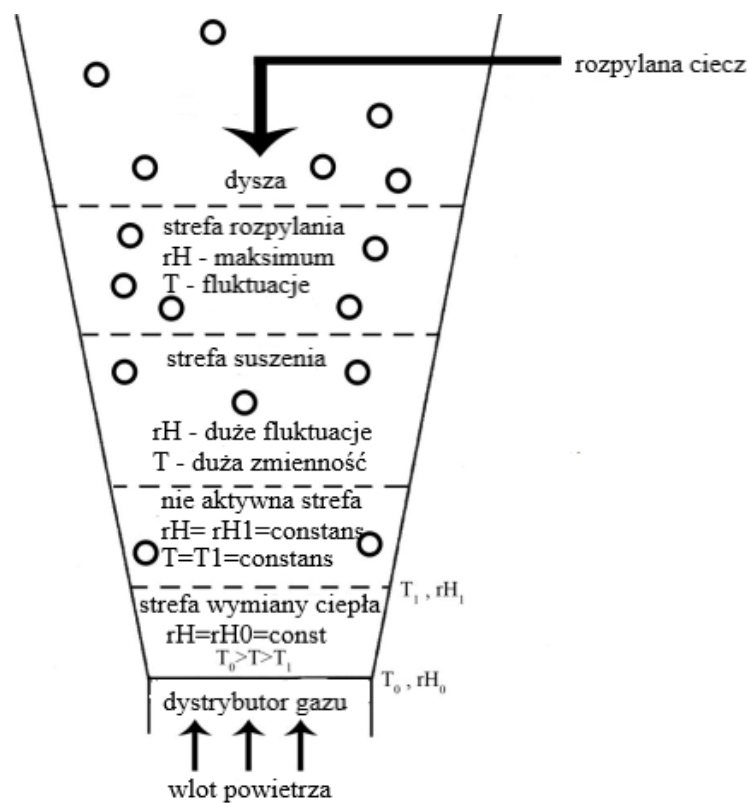
2.5.1.1 Ruch cząstek stałych w złożu fluidalnym

W złożu fluidalnym pęcherzyki gazu sprawiają, że cząstki stałe są wprawiane w ruch. Zwiększenie prędkości fluidyzacji przekłada się na większą liczbę pęcherzyków, to z kolei skutkuje intensywniejszym mieszaniem się cząstek. Ruch pojedynczej cząstki w pęcherzykowym złożu fluidalnym jest skomplikowany i nierównomierny. Mimo to, można zidentyfikować pewne ogólne schematy cyrkulacji (Rys. 11).



Rys. 11. Przykład wzorca ruchu cząstek ciała stałego w głębokim pęcherzykowym złożu fluidalnym [47]

W przypadku gdy weźmiemy pod uwagę rozpylanie cieczy w tej samej komorze, możemy wtedy wyznaczyć strefy o odmiennym charakterze zjawisk fizycznych.



Rys. 12. Strefy zaproponowane przez Maronga i Wnukowski w komorze ze złożem fluidalnym z dyszą rozpylającą na górze [55]

W przypadku gdy dysze rozpylające mamy umiejscowione współstrumieniowo z powietrzem procesowym i są one zanurzone w płytkim złożu fluidalnym, w takim układzie można wyróżnić cztery strefy, analogicznie do przedstawionych na Rys. 12.

Najważniejszym obszarem jest rejon dyszy, gdzie cząstki z warstwy fluidalnej są zasysane i przyspieszane ku górze. Podczas przyspieszania, krople zawieszona w gazie osadzają się na cząstkach stałych z powodu wysokiej prędkości względnej. Strumień w takim układzie jest opisywany jako zanurzony turbulentny strumień swobodny i rozszerzający się. Końcowy punkt strumienia przyjmowany jest jako miejsce, gdzie współprądowy przepływ gazu fluidyzującego jest całkowicie wciągany do strumienia.

Dalej, w strefie zwanej wolną przestrzenią, gaz z końca strumienia miesza się wstecznie ze strumieniem. W związku z tym mieszaniem stężenie kropli przyjmuje się za tak małe, że dalsze odkładanie się kropli na ciele stałym można pominąć. Mimo to, zachodzi suszenie, gdy cząstki są spowalniane w swoim ruchu ku górze następnie przyspieszane w dół.

Trzecia strefa to część regionu wolnej przestrzeni przylegająca do strumienia dyszy, zwana wolną przestrzenią. W tym miejscu zachodzą te same procesy, co w wolnej przestrzeni (nad końcem strefy rozpylania), z tą różnicą, że gaz jest zasysany, a zasysanie cząstek jest pomijane z powodu ich niskiego stężenia.

Ze strefy relaksacji cząstki spadają z powrotem do warstwy fluidalnej, gdzie następuje ich całkowite wyschnięcie po mieszanii wstecznym.

2.5.2 Bilans masy i energii w złożu fluidalnym

Aby właściwie przeanalizować wymianę masy i ciepła dla procesu granulacji fluidyzacyjnej należy określić jego naturę. W tym przypadku skupimy się na procesie ciągłym w stanie ustalonym, co oznacza, że w tej samej jednostce czasu do badanego układu wyprowadzamy jednakowy strumień masy (tj. temperatura i stężenia są stałe). W związku z tym akumulacja wynosi zero, ponieważ w układzie nie może gromadzić się żaden materiał.

Fluidalny granulator pełni jednocześnie funkcję suszarki. W związku z tym, jego granice operacyjne są określone zdolnością do odparowywania rozpuszczalnika z wchodzącej cieczy lub zawiesiny. Strumienie masy ciała stałego (\dot{M}) i wody (x_w) przepływają do i z granulatora jako: (1) dozowana ciecz, (2) dozowanie cząstki stałe do granulacji, (3) ciepłe powietrze wchodzące do złoża, (4) granulowany produkt opuszczający złożo oraz (5) ciepłe, wilgotne powietrze opuszczające złożo. \dot{Q}_2 to ciepło dostarczane ze strumieniem powietrza do złoża fluidalnego.

$$\dot{M}_1 x_{w1} + \dot{M}_2 x_{w2} + \dot{M}_3 x_{w3} = \dot{M}_4 x_{w4} + \dot{M}_5 x_{w5} \quad (4)$$

Bilans energii dla ustalonego stanu podczas operacji ciągłej, po uwzględnieniu niewielkiej ilości energii na podgrzanie ciała stałego w stosunku do ilości energii potrzebnej na odparowanie wody, może być przedstawiony w następujący sposób:

$$\dot{M}_1 x_{w1} \lambda \approx \dot{M}_3 C_{p,air} (T_3 - T_5) + \dot{Q}_2 \quad (5)$$

Gdzie:

\dot{M} – strumień masy [kg/h];

x_w – ułamek masowy wody;

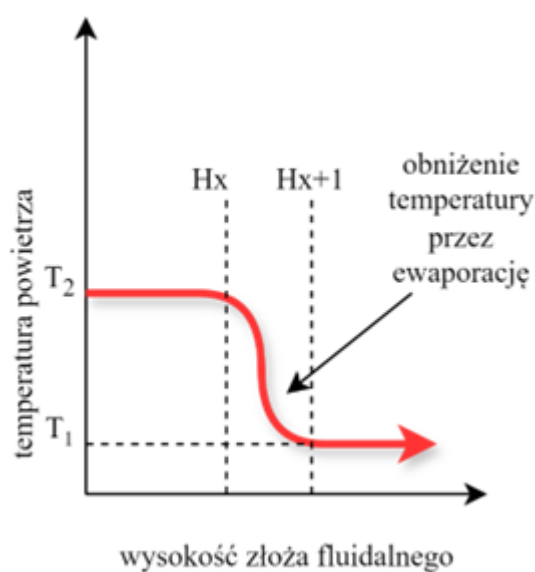
λ – ciepło właściwe parowania wody [J/kg];

\dot{Q} – strumień ciepła [J/h];

$C_{p,air}$ – ciepło właściwe powietrza [J/(kg·K)];

T – temperatura [K].

W złożu fluidalnym, na które rozpylamy roztwór wodny obserwujemy zjawisko nagłego ochłodzenia temperatury powietrza wlotowego, co jest spowodowane odparowaniem. Przykład tego zjawiska możemy zaobserwować na Rys. 13. Na granulat w złożu fluidalnym w dużej mierze oddziaływane znacznie niższa temperatura (co jest ważne dla produktów wrażliwych na temperaturę). Wysokie temperatury powietrza wlotowego przyczyniają się do wysokiej efektywności termicznej.



Rys. 13. Przykład efektu obniżenia temperatury na złożu fluidalnym z natryskiem cieczy

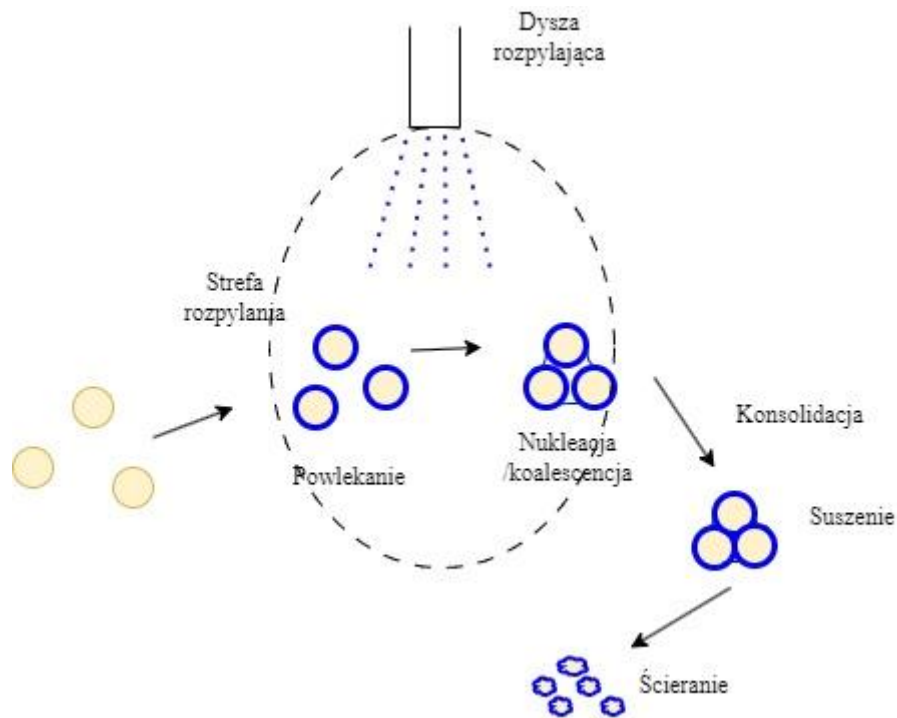
Równowaga operacyjna przedstawionych powyżej równań jest ważna ze względu na stabilność układu w momencie podawania maksymalnej ilości cieczy do odparowania. Jest to związane z siłą napędową procesu suszenia czyli różnicą między wodą wprowadzaną do układu wraz z suszonym materiałem a zawartością wody w powietrzu wylotowym. Gdy dojdzie do nasycenia parą powietrza wylotowego, nie będzie możliwości odparowania wody podawanej do procesu. Co więcej, energia potrzebna do odparowania cieczy nie może przekroczyć energii dostarczanej przez zewnętrzne ogrzewanie i napływający gaz, czyli w teorii szybkość podawania cieczy jest ograniczona przez najwyższą możliwą temperaturę gazu wlotowego i jego objętość, a co za tym idzie, pojemność cieplną nagrzewnicy powietrza. Jeżeli któraś z tych granic zostanie przekroczona wilgoć zakumulują się w złożu fluidalnym i nastąpi jego zapadnięcie. W praktyce [66] nawet poniżej limitów opisanych powyżej może dojść do niekontrolowanej aglomeracji i trwałego zaburzenia fluidyzacji.

Bilans masy i energii w natryskowym złożu fluidalnym jest kluczowy dla zapewnienia efektywnego i ciągłego działania procesu. Dokładne monitorowanie strumieni wchodzących i wychodzących oraz precyzyjna kontrola parametrów operacyjnych pozwalają na utrzymanie równowagi i osiągnięcie wysokiej jakości produktu końcowego.

2.5.3 Granulacja w złożu fluidalnym

Granulacja w złożu fluidalnym, połączona z jednoczesnym rozpylaniem roztworu do suszenia (FBSG, ang. *Fluidised Bed Spray Granulation*), jest znaną i powszechnie stosowaną metodą uzyskiwania mikrogranul w różnych gałęziach przemysłu, (spożywczy, farmaceutyczny, nawozowy czy chemiczny) [61] [62] [63]. Zasadą działania tej metody pozyskiwania mikrogranul jest stosowanie złoża, składającego się z zawieszonych cząstek ciała stałego w strumieniu gorącego powietrza, w którym za pomocą dysz rozpylamy roztwór do suszenia [56]. Możemy mieć do czynienia z sytuacją, gdy stosowaną substancją łączącą cząstki w granule lub aglomeraty są tzw. roztwory wiążące, będące chemicznie innymi związkami od granulowanych cząstek. Z drugiej strony lepiszczem może być roztwór substancji o tym samym składzie chemicznym, co tworząca złożo fluidalne. W wyniku procesu odparowywania wody kropla może stać się na tyle lepka, że przylepi się do drobin ciała stałego i po odparowaniu większości wody powstanie większa drobina, połączona ze sobą za pomocą mostków materiału

zdyspergowanego. W międzyczasie drobina może ulec dodatkowemu zwiększeniu poprzez aglomerację, powlekanie lub granulację [57]. Procesem konkurencyjnym do wzrostu granul jest kruszenie i ścieranie w wyniku burzliwego przepływu powietrza, zderzania się cząstek bądź źle dobranych parametrów suszenia. Opisane procesy pokazano na Rys. 14 Procesy granulacji na mokro w złożu fluidalnym [45] Wybierając technologię suszenia i granulacji na złożu fluidalnym mamy do dyspozycji możliwość prowadzenia procesu okresowo lub w sposób ciągły [45].



Rys. 14 Procesy granulacji na mokro w złożu fluidalnym [45]

2.5.4 Korzyści i konsekwencje wynikające ze stosowania metody FBSG

Granulacja natryskowa w złożu fluidalnym umożliwia przekształcenie roztworów, zawiesin lub stopów w gruboziarniste, bezpyłowe granulki o właściwościach mechanicznych umożliwiających ich wygodne użytkowanie. W FBSG ciecz jest natryskiwana do, lub na złożę składające się z cząstek, które są fluidyzowane przez strumień gorącego gazu suszącego, powodując powiększenie cząstek (tabletek, granulek) [42]. W zależności od właściwości materiału i przyjętych warunków procesu, powiększenie to następuje poprzez nakładanie warstw lub aglomerację. Obydwa mechanizmy mogą zachodzić równolegle, lecz ze względu na końcowe przeznaczenie produktu granulowanego powinien przeważać tylko jeden z nich [58]. Jak wspomniano

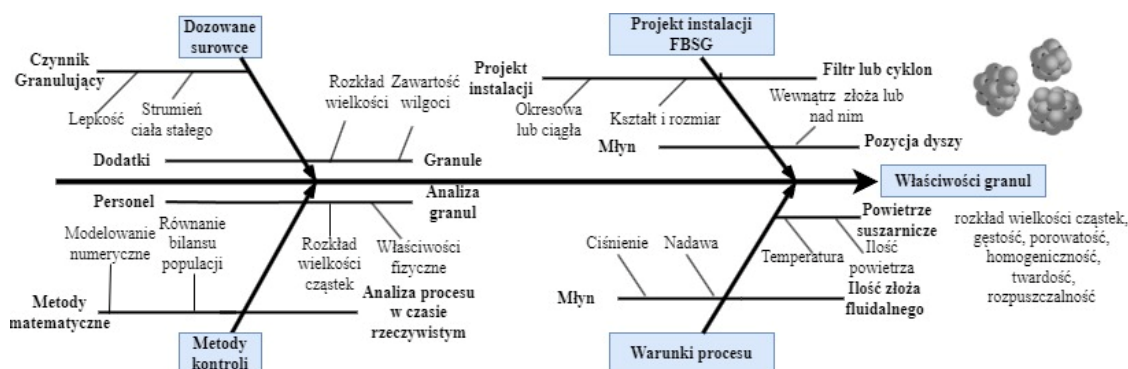
wcześniej, procesowi granulacji towarzyszy zwykle szereg antagonistycznych zjawisk, takich jak ścieranie czy pękanie cząstek [59].

Popularność granulacji w złożu fluidalnym wynika w dużym stopniu z jej zdolności do osiągnięcia żądanych cech cząstek lub produktów, takich jak rozpuszczalność, zawartość pyłu, gęstość nasypowa, rozkład wielkości cząstek (PSD) oraz porowatość. To dzięki granulacji tą metodą owe właściwości stają się osiągalne i stabilne w całej partii produktu. Obecnie zastosowanie FBSG jest rozległe i ciągle się rozszerza. Ponieważ ciecz rozpylana na ciała stałe może zawierać różne dodatki, substancje aktywne lub składniki odżywcze, można łatwo uzyskać granulatu o dodatkowych, oczekiwanych i zaplanowanych właściwościach. Cecha ta jest szczególnie istotna przy wytwarzaniu wyrobów farmaceutycznych, artykułów spożywczych, detergentów czy nawozów [62].

Technologia FBSG znajduje niezwykle szerokie zastosowanie w przemyśle i charakteryzuje się znacznym zaawansowaniem w zakresie kontroli oraz optymalizacji procesu i rozwiązań technicznych. Niemniej jednak, instalacje do FBSG wciąż stanowią poważne wyzwanie zarówno dla eksperymentatorów, jak i teoretyków. Wynika to z ogromnej złożoności procesu FBSG, którą generuje trójfazowy charakter złoża fluidyzacyjnego oraz ściśle powiązanie zjawisk wymiany ciepła i masy. Przyczynia to się do licznych trudności związanych z pomyślną pracą instalacji FBSG oraz opracowaniem technologii suszenia konkretnych materiałów. Nawet najnowsze prace [63] [64] wskazują, że nadal istnieją ogromne luki w literaturze, a co za tym idzie brak wiedzy teoretycznej i praktycznej związanej z technologią FBSG. W tym kontekście można wspomnieć o braku spójnego opisu wpływu środka wiążącego/oprysku na szybkość aglomeracji, czy braku narzędzi oceny skalowalności modeli matematycznych. Ta ostatnia wada przekłada się na duże problemy w optymalizacji i sterowaniu jednostkami przemysłowymi oraz trudności we wczesnym wykrywaniu awarii, np. niekontrolowanych aglomeracji powstałych na skutek zjawiska zwanego mokrym zdławieniem złoża (ang. *wet quenching*) [65].

Dokładne zrozumienie procesu jest niezbędne do opracowania metodyki otrzymywania granulatu o wymaganych właściwościach, takich jak odpowiednio wąski zakres wielkości, porowatość, gęstość nasypowa i skład. Jedną z dróg do osiągnięcia odpowiedniej jakości granulatu jest właściwa kontrola zwilżania w trakcie procesu. Można to osiągnąć na przykład poprzez dodanie odpowiedniej ilości środka powierzchniowo czynnego do preparatu natryskiwanego na złożo. Innym sposobem jest

zmiana lepkości roztworu za pomocą dodatków funkcyjnych lub regulacja proporcji rozpuszczonych substancji stałych [66]. Pierwsze podejście jest szczególnie atrakcyjne w przypadku produkcji granulowanych nawozów dolistnych, takich jak chelaty mikroelementowe (Cu(II), Fe(III), Mn(II), Zn(II)) kwasu iminodibursztynowego [62]. Dodatek środków powierzchniowo czynnych nie tylko wpływa na kinetykę i hydrodynamikę samego procesu produkcyjnego, ale także ułatwia przenikanie mikroelementów przez woskową powierzchnię liści (kutynę) [67]. Ponadto może zwiększyć zwilżalność powierzchni liści, jak również determinować kierunek rozprowadzania kropli nawozu na liściu [68].



Rys. 15. Diagram Ishikawy przedstawiający parametry i czynniki wpływające na właściwości granul [69]

Jak wspomniano powyżej, istnieje ogromna liczba czynników warunkujących cały proces FBSG, i jakość otrzymywanego granulatu, co stanowi nadal poważny problem w optymalizacji technologii granulacji. Do najważniejszych z nich zalicza się (Rys. 15): konstrukcję aparatury, zastosowane materiały (substrat, rozpuszczalnik, dodatki), przyjęte warunki procesu, a także procedury pomiarowe i obliczeniowe wspomagające kontrolę przebiegu rzeczywistego procesu.

Przykładowo, istnieje niezwykle ścisły związek pomiędzy konstrukcją jednostki FBSG a właściwościami zastosowanych materiałów granulowanych oraz stosowanymi warunkami procesu. Wielkość kropeł i ich dystrybucja w złożu są nierozdzielnie związane z rodzajem zastosowanych dysz i ich rozmieszczeniem w aparacie, tj. wewnątrz złoża fluidalnego lub nad nim. Mechanizmy zwilżania i suszenia, a w konsekwencji także aglomeracji, są ściśle powiązane z właściwościami fizykochemicznymi ciekłego preparatu, takimi jak skład i lepkość lub z temperaturą i natężeniem przepływu suszącego

ośrodka gazowego. Prędkość fluidyzacji determinuje hydrodynamikę złoża, a co za tym idzie także intensywność zjawisk antagonistycznych wobec powiększania się ziaren, takich jak fragmentacja czy ściernie [83], istotnie wpływających na rozkład wielkości cząstek w złożu. To ostatnie zagadnienie wymaga szczególnej uwagi, zwłaszcza w przypadku procesów ciągłych, w których w celu utrzymania warunków stanu ustalonego, jedna cząstka zaszczepiająca musi zostać utworzona w drodze zarodkowania lub musi zostać dodana do układu za każdą usuniętą cząstkę produktu [84].

Kolejnym czynnikiem wpływającym na efektywność procesu granulacji, a co za tym idzie na końcowe właściwości granulatu, jest szeroko pojęta metodologia (metody) pomiarowa Rys. 15, która obejmuje wszystkie techniki monitorowania procesu online i offline, łącznie z czynnikiem ludzkim i automatycznymi systemami sterowania, a także narzędziami obliczeniowymi. Należy w tym miejscu podkreślić, że nadal istnieje zapotrzebowanie na badania nad optymalizacją i kontrolą procesów FBSG. Pozwolą one na udoskonalenie istniejących lub opracowanie nowych, wydajnych obliczeniowo narzędzi matematycznych i symulacyjnych [63] [64]. Niezależnie od trybu prowadzenia procesu, tj. ciągłego czy okresowego (wsadowego), modelowanie powiększania się rozmiaru granul można prowadzić stosując różne podejścia. Począwszy od najpopularniejszego opisu makroskopowego opartego na równaniu bilansu populacji (PBE, ang. *Populance Balance Equation*) [86], aż po metodę elementów dyskretnych połączoną z obliczeniową dynamiką płynów (CFD-DEM, ang. *Computational Fluid Dynamics/Discrete Element Method*) [87]. Opracowanie metodologii obliczeniowej, którą można wdrożyć do sterowania predykcyjnego (MPC, ang. *Model Predictive Control*) procesów FBSG lub do wykrywania zakłóceń w procesie mokrej granulacji na złożu fluidalnym (np.: *wet quenching*), dodatkowo możliwej do wdrożenia online (tj. do obliczeń w czasie rzeczywistym), wymaga skupienia się na uproszczonym opisie procesu granulacji w oparciu o podejście PBE. Jednakże metodologia obliczeniowa oparta na PBE wymaga krytycznego przeglądu i uzupełnienia o wszystkie istotne elementy i zjawiska, które są zwykle pomijane, na przykład o zjawiska antagonistyczne w stosunku do granulacji [85].

Biorąc pod uwagę opisane powyżej problemy i luki w wiedzy, zdecydowano się zbadać wpływ wybranych czynników na charakterystykę granulowanych chelatów.

3 CEL PRACY

Celem pracy zrealizowanej w ramach programu MEiN „Doktorat wdrożeniowy” jest opracowanie metody oraz sposobu suszenia i granulacji wybranego chelatu mikroelementowego. Surowcem jest wodny roztwór nawozowy, a produktem mikrogranulat o zdefiniowanej wielkości. Strategia doboru technologii suszenia i granulacji zakładała stosowanie procesu produkcyjnego o charakterze ciągłym, w którym jednocześnie podawany jest roztwór do suszenia i odbierany jest z układu produkcyjnego nawóz mikrogranulowany. Zdefiniowano następujące warunki brzegowe dla procesu otrzymywania wybranego nawozu Zn(II)IDHA:

- proces otrzymywania ciała stałego powinien odbywać się w jednym urządzeniu;
- otrzymany granulat powinien być jednorodny i mieścić się w zakresie wielkości granul 200-900 μm ;
- docelowe rozwiązanie technologiczne powinno zapewniać wydajność produkcji co najmniej 4 t/24 h;
- nawóz powinien zawierać biodegradowalny czynnik chelatujący;
- wykorzystany proces powinien maksymalnie wykorzystywać sprawność cieplną instalacji;
- parametry procesu muszą być zoptymalizowane tak, aby otrzymać produkt stabilny w formie stałej.

Ponieważ jednym z czynników znacząco wpływających na proces suszenia i granulacji są różnego rodzaju dodatki, analizowano efekt wprowadzenia poliglukozydowych środków powierzchniowo czynnych i betain do roztworu nawozu wtryskiwanego do złoża fluidalnego podczas produkcji granulatu. W szczególności badano wpływ dodatku środka powierzchniowo czynnego na rozkład wielkości granul w czasie ciągłej pracy aparatu. Ponadto zbadano wpływ zmian wybranego parametru pracy instalacji, prędkości obrotowej młyna, na stabilność procesu i właściwości produktu. Dodatkowo, wykorzystując wyniki eksperymentów, wyznaczono parametry modelu procesu ciągłego opartego na podejściu PBE.

4 CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1 Stosowane odczynniki

Do wykonywania analiz chemicznych stosowano odczynniki o czystości cz.d.a./p.a. produkcji Sigma-Aldrich (Merck) i Chempur:

- woda demineralizowana (stopień czystości 1 zgodnie z normą EN ISO 3696:1995);
- wodorosiarczan(VI) tetra-n-butyloamoniowy;
- wodorotlenek tetra-n-butyloamoniowy (40% roztwór wodny);
- 9 hydrat azotan(V) żelaza(III);
- kwas azotowy(V) (65%);
- kwas solny (1 mol/dm³ oraz 0,1 mol/dm³);
- wodorotlenek sodu (1 mol/dm³ oraz 0,1 mol/dm³);
- roztwór buforowy *pH*=8,0 (bez fosforanów lub czynników chelatujących);
- kwas *N*-(1,2-dikarboksyetylo)-D,L-asparaginowy (IDHA, wzorzec);
- wzorzec wielopierwiastkowy do ICP-OES (SCP Science) w 5% HNO₃

W badaniach wielkoskalowych wykorzystano produkty o czystości technicznej:

- sól disodowa imidodibursztynianu cynku (Zn(II)IDHA) (ADOB)
- Agnique® PG 8105-G – tensyd z grupy eterów alkilowych (C₈-C₁₀) polisacharydów (BASF);
- Glucoapon® GD70 – tensyd z grupy eterów alkilowych (C₁₀-C₁₂) polisacharydów (BASF);
- Synergen G2D – tensyd z grupy kokamidopropylobetain (Clariant).

4.2 Metody analityczne

4.2.1 Analizy TG-DSC QMS

Analizę termograwimetryczną stosowano zarówno do określenia zachowania form stałych badanych materiałów w podwyższonej temperaturze, jak również próby interpretacji zmian, które zachodzą podczas odparowania wody z surowca płynnego.

Do powyższych analiz stosowano termograwimetr STA Jupiter F1 449 (Netzsch), sprzężony ze spektrometrem masowym z analizatorem kwadrupolowym QMS (Aeolos). Stosowano również termograwimetr SDT Q600 (Thermal Analysis). Analizy wykonywano w środowisku powietrza syntetycznego, w tyglu aluminiowym w zakresie 20-490°C metodą przyrostu temperatury z szybkością 5-10°C /min. Stosowano zbliżone masy próbek (10-20 mg) oraz tej samej wielkości tygla. W przypadku analiz roztworów, przed pomiarem dynamicznym, stosowano 15 minutowe wygrzewanie izotermiczne w temperaturze 40°C.

Niepewność rozszerzoną wyznaczono w oparciu o normę ASTM E766-14. Całkowita niepewność rozszerzona wyniosła odpowiednio: $T_{on} = \pm 2,76^{\circ}\text{C}$, $T_p = \pm 3,3^{\circ}\text{C}$, $TG = \pm 0,6\%$, $\Delta H = \pm 88,2 \text{ J/mol}$, przy współczynniku rozszerzenia $k=2$.

Oznaczenia stosowane przy dyskusji danych termograwimetrycznych:

T_{on} lub onset – temperatura początku przemiany (onset) [$^{\circ}\text{C}$];

T_p – temperatura maksimum sygnału (peak) [$^{\circ}\text{C}$];

TG – ubytek masy [%];

T_{max} – temperatura, w której wystąpiło najintensywniejsze wydzielanie produktów gazowych [$^{\circ}\text{C}$];

END – temperatura końca przemiany [$^{\circ}\text{C}$];

Area – entalpia;

dTG – pierwsza pochodna zmiany masy względem zmian temperatury [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$].

4.2.2 Analizy HPLC

W celu określenia stężenia czynnika chelatującego w materiale przetworzonym stosowano metodę wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC, ang. *High-Performance Liquid Chromatography*). Analizy prowadzono na podstawie normy PN-EN 15950 [70]. Stosowano system chromatograficzny HPLC Ultimate 3000 (Dionex) wyposażony w pompę Ultimate 3000 RS, autosampler WPS 3000 RS, termostat kolumny TCC 300 RS i detektor z matrycą diodową DAD 3000 RS. Analizy wykonywano na kolumnie z fazą C18 Hypersil Gold (Thermo Scientific) o wymiarach 150×4,6 mm i wypełnieniu o ziarnistości 5 μm i wielkości porów 175 \AA , zabezpieczonej prekolumną

C18 Hypersil Gold Guard (Thermo Scientific) o wymiarach 10×4 mm i uziarnieniu fazy 5 µm. Do akwizycji i obróbki danych stosowano oprogramowanie Chromeleon 7.0 (Dionex).

Procedura analityczna:

- analityczna długość fali: 260 nm;
- eluent: roztwór przygotowany przez rozpuszczenie 2,5 g wodorosiarczanu(VI) tetra-n-butyloamonowego w kolbie miarowej o objętości 1000 cm³ z dodatkiem 1,7 cm³ wodorotlenku tetra-n-butyloamonowego (40%) i 0,04 cm³ kwasu azotowego(V) (65%);
- przepływ: 0,5 cm³/min;
- temperatura kolumny: 30°C;
- czas analizy: 20 minut;
- objętość nastrzyku do analizy: 20 µl.

4.2.3 Analiza lepkości

Analizy lepkości dynamicznej wykonywano za pomocą wiskozymetru z wirującym wrzecionem DV2LV (Brookfield) z użyciem przystawki UL Adapter przy prędkościach obrotowych wrzeciona 30 oraz 50 rpm. Analizy prowadzono w warunkach stałej temperatury zewnętrznej 25°C. Kalibrację urządzenia sprawdzono przed wykonaniem właściwych analiz zgodnie z procedurą producenta urządzenia No. M13-167-B0614, stosując dwa wzorce analityczne o lepkości 10 i 50 mPa·s.

4.2.4 Analiza napięcia powierzchniowego i kąta zwilżania

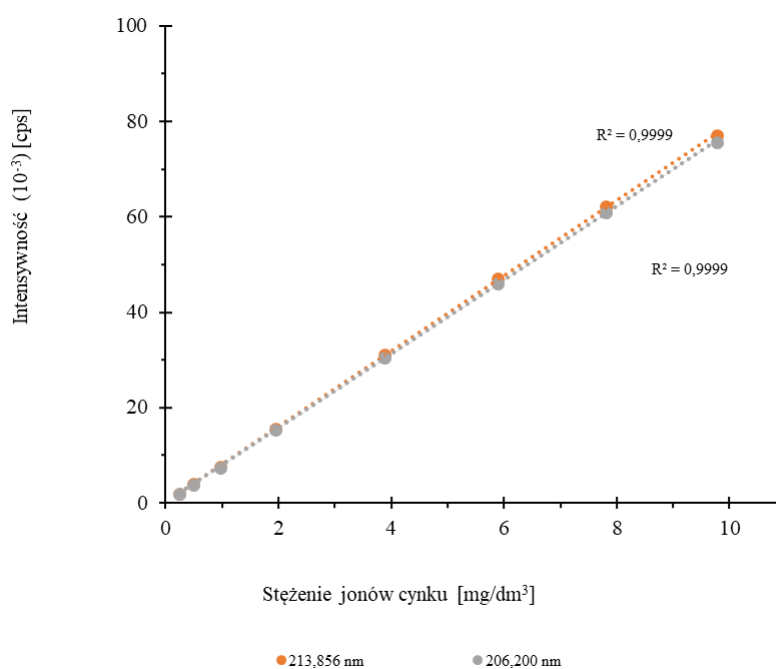
Pomiary napięcia powierzchniowego zostały wykonane metodą wiszącej kropli za pomocą goniometru DSA25 (Krüss). Urządzenie służyło również do analizy kąta zwilżania.

Specyfikacja pomiarów napięcia powierzchniowego: zakres 0,01-2000 mN/m, rozdzielczość pomiaru 0,01 mN/m, model Younga-Laplace'a.

Natomiast dla pomiaru kąta zwilżania zakres pomiarowy wynosił 0-180°, rozdzielczość pomiarowa 0,01°, dokładność 0,1°. Wynik uzyskano przez dopasowanie do modelu Younga-Laplace'a.

4.2.5 Analiza zawartości jonów metali za pomocą ICP-OES

Analizy zawartości cynku w surowcu do suszenia oraz w produkcie wykonano przy użyciu atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES). W większości przypadków obecność małych ilości substancji organicznych nie ma wpływu na oznaczenia metodą ICP-OES i nie jest konieczne usuwanie substancji organicznych, dlatego próbek nie poddawano dodatkowej mineralizacji. Badania wykonano zgodnie z normą PN-EN 16963 z użyciem spektrometru emisyjnego ICP-OES iCAP 7000 Series (Thermo Scientific). Pomiar emisji został dokonany przy długościach fal 213,856 oraz 206,2 nm przy osiowym ułożeniu plazmy. Prędkość przepływu gazu chłodzącego wynosiła 12 dm³/min., natomiast gazu nebulizatora 0,6 dm³/min. Moc plazmy wynosiła 1150 W.



Rys. 16 Krzywe kalibracyjne dla Zn

Aby wykreślić krzywe kalibracyjne (Rys. 16) posłużono się wieloskładnikowym roztworem wzorcowym o stężeniu 1000 mg/dm³ dla badanego pierwiastka. Do kolby o pojemności 100 cm³, za pomocą pipety jednomiarowej, wprowadzono 10 cm³ tego roztworu, a potem dodano 3,5 cm³ kwasu azotowego(V) (65%). Kolbę dopełniono wodą dejonizowaną, następnie zawartość mieszało przez 15 minut. Z przygotowanego roztworu, przy pomocy pipet jednomiarowych, wprowadzono do pięciu kolb o

pojemności 100 cm³ odpowiednio następujące objętości roztworu macierzystego 0; 0,5; 1; 2; 5 oraz 10 cm³ i dopełniono kwasem azotowym(V) (0,5 mol/dm³). Roztwory mieszano przez 15 minut. Stężenia masowe każdego z cynku w roztworach wzorcowych wynosiły odpowiednio: 0; 0,5; 1; 2; 5 oraz 10 mg/dm³.

Próbki do badania ICP-OES przygotowano zgodnie z normą PN-EN 16963:2018-03 [96]. Do kolby o pojemności 100 cm³ dodawano tyle roztworu, aby stężenie badanych mikroelementów mieściło się w zakresie od 2 do 3 mg/dm³. Następnie kolbę uzupełniano kwasem azotowym(V) o stężeniu 0,5 mol/dm³ lub, jeśli objętość roztworu w kolbie przekraczała 20 cm³, dodawano 3,5 cm³ stężonego 65% kwasu azotowego(V) i dopełniano wodą demineralizowaną. Tak przygotowaną próbkę mieszano przez 15 minut, a następnie poddawano analizie ICP-OES.

4.2.6 Analiza zawartości wody w produkcie

Na podstawie PN-EN 12048: norma do oznaczania wody w nawozach stałych i środkach wapniujących (metoda wagowa) [71].

Zawartość wilgoci określono za pomocą analizy termogravimetrycznej przy użyciu suszarki (Binder FD260) i wagi analitycznej (Ohaus Ax523). Pobrano próbki zarówno ze złoża fluidalnego, jak i gotowego produktu. W pierwszej kolejności określono masę czystej i suchej szalki Petriego na próbkę. Następnie, badaną próbkę umieszczono na szalce i ponownie mierzono masę. Po ważeniu próbkę umieszczono w suszarce w temperaturze 105°C. Po 5 godzinach próbka została uszczelniona i schłodzona. Określono masę naczynia z suchym materiałem. Stężenie procentowe zawartości wody (zawartość wilgoci) obliczono wykorzystując wzór:

$$x_w = \frac{M_1 - M_2}{M_1 - M_3} \cdot 100 \quad (6)$$

Gdzie:

M₁ – masa szalki zawierająca wilgotny granulat [g];

M₂ – masa szalki zawierająca wysuszony granulat [g];

M₃ – masa pustej szalki [g].

Następnie obliczono średnią arytmetyczną z 3 pomiarów wilgotności używając wzoru:

$$\bar{x}_w = \frac{\sum x_{w,i}}{m} \quad (7)$$

Gdzie:

m – oznacza ilość pomiarów.

W niniejszej pracy stosowane jest również pojęcie wilgotności całkowitej, przez którą rozumie się utratę masy próbki suszonej przez 3 h w temperaturze 145°C.

4.2.7 Analiza dynamicznej adsorpcji wody

Pomiary adsorpcji i desorpcji wody wykonano za pomocą analizatora sorpcji wody – VSA/DE 106 (AquaLab). Przed każdym pomiarem krzywej testowano sprawność układu pomiarowego przez pomiar aktywności wody dla roztworów wzorcowych 0,250 i 0,760 (trzy powtórzenia dla każdego wzorca). Za kryterium akceptacji wyników przyjęto pomiary aktywności wody roztworów wzorcowych, które mieściły się w granicach $\pm 0,005$ w stosunku do wartości deklarowanej.

Do analizy przygotowywano próbki o masie około 1,0 g, czyli w ilości zapewniającej połowiczne wypełnienie naczynia pomiarowego. Nie zmieniano uziarnienia badanych próbek przed analizą. Wynik końcowy aktywności wody uśredniano z 3 pomiarów, analizę prowadzono w stałej temperaturze (25°C).

4.2.8 Analiza gęstości właściwej

Pomiary wykonywano za pomocą piknometru helowego o pojemności 10 cm³, model AccuPyc II 1340 (Micromeritics Instrument Corporation). Analizę wyników dokonano za pomocą oprogramowania FoamPyc V1.06. Stosowano hel o czystości $\geq 99,999\%$.

Przed wykonaniem analiz próbki były suszone w stacji desorpcyjnej VacPrep 061 (Micromeritics Instrument Corporation) w próżni.

Piknometr helowy został skalibrowany przy użyciu zestawu kalibracyjnego o objętości 6,3726 cm³ (Micromeritics Instrument Corporation). Kalibrację sprawdzano za pomocą zestawu kalibracyjnego nr 5 (Micromeritics Instrument Corporation).

Warunki środowiskowe badania były monitorowane za pomocą termohigrometru Humlog20 THIP (E+E Elektronik) z odczytem i zapisem danych co 10 minut.

Badania wykonano w temperaturze otoczenia ($23,1 \pm 0,6^\circ\text{C}$), przy wilgotności $42,1 \pm 4,2\%$ i ciśnieniu $1009,5 \pm 3,8$ hPa. Niepewność pomiaru została określona zgodnie z normą EA-4/02 M:2013. Podane wartości niepewności stanowią niepewności rozszerzone przy prawdopodobieństwie rozszerzenia 95% i współczynniku rozszerzenia $k=2$. Niepewność rozszerzoną wyznaczono zgodnie z procedurą w oparciu o normę ASTM E766 - 14.

Oznaczenia wyznaczanych parametrów:

ρ_s – gęstość szkieletowa [g/cm^3];

$SD(\rho_s)$ – odchylenie standardowe gęstości [g/cm^3];

T – średnia temperatura w komorze pomiarowej [$^\circ\text{C}$];

$SD(T)$ – odchylenie standardowe temperatury w komorze pomiarowej [$^\circ\text{C}$];

$U_c(\rho_s)$ – całkowita niepewność rozszerzona gęstości [g/cm^3];

V_s – objętość szkieletowa próbki [cm^3];

$SD(V_s)$ – odchylenie standardowe objętości szkieletowej próbki [cm^3].

4.2.9 Analiza gęstości nasypowej

Gęstość nasypowa luźna i ubijana są jednymi z kluczowych parametrów jakościowych nawozów, ponieważ wpływają na ich właściwości użytkowe, takie jak przechowywanie, transport i aplikacja. Zdefiniowana jest ona jako masa dzielona przez całkowitą objętość zajmowaną przez materiał. Analizy gęstości nasypowej (luźnej) wykonano w oparciu o normę PN-ISO 7837 [72]. Do pomiarów masy stosowano wagę laboratoryjną VWR, w analizach stosowano cylinder o objętości 250 cm^3 .

$$\rho_n = \frac{m}{V_p} \quad (8)$$

Gdzie:

ρ_n – gęstość nasypowa [g/cm^3],

m – masa próbki [g],

V_p – objętość próbki [cm^3].

Przed pomiarem należało się upewnić, że próbka nawozu jest reprezentatywna dla całej partii sucha i jednolita, bez zanieczyszczeń. Następnie powoli wsypano nawóz do cylindra z użyciem lejka szklanego laboratoryjnego (o dużej średnicy szyjki) do uzyskania poziomu maksymalnego w naczyniu. W razie przepełnienia powyżej poziomu napełnienia nadmiar był usuwany przy pomocy szpatułki, tak aby nie potrząsać cylindrem z materiałem. Końcowy wynik otrzymywano przez uśrednienie dwóch pomiarów, które nie mogły się różnić od siebie więcej niż $0,02 \text{ g/cm}^3$.

Gęstość nasypową ubijaną mierzono w oparciu o PN-EN 1237 [73] realizowano przez ubicie na stoliku wibracyjnym zawartości wcześniej napełnionego naczynia pomiarowego. Następnie po ubijaniu przez okres 3 minut, ponownie dosypywano próbkę i ugęszczano jeszcze przez 1 minutę, nadmiar usuwano szpatułką i wyznaczano masę próbki.

Dodatkowo na podstawie pomiarów gęstości nasypowej wyznaczono współczynniki Hausnera (I_h) oraz Carra (I_c), jako wielkości charakteryzujące właściwość sypkości próbki.

$$I_h = \frac{\rho_{nt}}{\rho_n} \quad (9)$$

$$I_c = \left(\frac{\rho_{nt} - \rho_n}{\rho_n} \right) \cdot 100 \quad (10)$$

Gdzie:

ρ_{nt} – gęstość nasypowa utrzęsiona [kg/m^3];

ρ_n – gęstość nasypowa [kg/m^3].

4.2.10 Analiza XRD

Wykonano pomiary dyfraktogramów proszkowych na dyfraktometrze X'Pert Pro (Panalytical) przy użyciu promieniowania o długości fali 1.54051 \AA (linia $K\alpha_1$ miedzi).

4.3 Koncepcja procesu i założenia

Przy projektowaniu eksperymentu i modelowaniu założono, że przemiana fazy ciekłej w ciało stałe następuje w jednym urządzeniu. Jednocześnie, poprzez naturę procesu i dobór odpowiednich parametrów powstałe drobiny ciała stałego przez granulację lub aglomerację powiększają się do uzyskania zdefiniowanej wielkości ziaren.

Z punktu widzenia obecnego zapotrzebowania i trendów rynkowych na nawozy biodegradowalne oraz podążającymi za nimi chęciami rozwoju firmy PPC ADOB, produktem wartym szczególnej uwagi jest Zn(II)IDHA (kompleks jonów cynku(II) z dianionem soli disodowej kwasu D,L-iminodibursztynowego). Nawóz ten może być stosowany w celach uzupełniania brakującego mikroelementu przez nawożenie w hydroponice [82] lub dolistne (oprysk). Dodatkowym atutem przemawiającym za rozwijaniem technologii otrzymywania mikrogranulatu tego nawozu jest fakt biodegradowalności [74] chelatów mikroelementowych bazujących na dimerach kwasu D,L-asparaginowego. Agronomiczne i zdrowotne przyczyny zainteresowania nawozem dostarczającym cynk omówiono w części wstępnej rozprawy.

Otrzymany nawóz mikroelementowy będzie stosowany jako nawóz dolistny [75]. Istotnym parametrem w tym przypadku jest jego rozpuszczalność. Ze względu na sposób aplikacji, która odbywa się przez rozpylanie roztworu na powierzchnię liścia za pomocą specjalnych dysz, roztwór wodny nie może zawierać osadów czy innych zanieczyszczeń stałych. Z tych względów uzasadnione jest formowanie granul, których wielkość i kształt będą ułatwiały ich rozpuszczanie w wodzie, jednocześnie produkt będzie łatwy w użytkowaniu i nie będzie wykazywał emisji pyłu podczas operowania granulatem. W odróżnieniu od granulowanych nawozów używanych w nawożeniu doglebowym, gdzie wielkość granul powinna być przystosowana do stosowanej metody aplikacji (zastosowanie siewnika) i wynosi zazwyczaj powyżej 1 mm średnicy (ryzyko wywiewania nawozu podczas aplikacji), w badanym przypadku racjonalne jest stosowanie granul o wielkości 200-1000 μm .

Do badań wybrano instalację do suszenia i granulacji drobin ciała stałego o ułożeniu pionowym, w kształcie stożkowym w części komory suszenia i cylindrycznym powyżej, z filtrami powietrza procesowego znajdującymi się wewnątrz granulatora. Biorąc pod uwagę park maszynowy będący w dyspozycji PPC ADOB jako czynnik suszący wytypowano powietrze zasysane przez instalację oraz nagrzewnicę, gdzie gaz

osiąga pożądaną temperaturę. We wnętrzu granulatora znajduje się dystrybutor gazu równomiernie rozprowadzający powietrze procesowe po całej jego objętości, zapewniając możliwie najskuteczniejsze ujednoczenie warunków przepływu gazu wewnątrz złoża fluidalnego.

Średnica aparatury w miejscu gdzie występuje złoże fluidalne wynosi około 1300 mm, wysokość 11000 mm. Roztwór do suszenia jest podawany za pomocą ślimakowej pompy dozującej dostosowującej prędkość obrotu rotora do zadanego przepływu. Faza ciekła jest rozprowadzana do pięciu osobnych przepływomierzy cieczy, a następnie dopływa do dysz, gdzie za pomocą sprężonego powietrza jest rozpylana. Dysze umiejscowione są wewnątrz złoża fluidalnego tuż nad dystrybutorem gazu. Powietrze suszarnicze przepływa zgodnie z kierunkiem rozpylania roztworu. W centralnej części granulatora występuje rura spustowa uzbrojona w zawory automatyczne, przez którą prowadzi się odbiór mieszanki granulatu. Wysuszony granulak, za pomocą transportu pneumatycznego, prowadzi się do odsiewarki rotacyjnej, dokonującej podziału frakcji na produkt gotowy, oraz zawracane do przerobu pył oraz nadziarno. Docelowo obie te frakcje są wprowadzane do młyna i następnie z powrotem do komory suszarniczej, gdzie w kontakcie z rozpylaną cieczą, w procesie nukleacji i aglomeracji, tworzą się nowe cząstki stałe.

W instalacji korzysta się z termodynamicznych cech złoża fluidalnego i stosuje się program do monitorowania pracy instalacji, gdzie ustalaną wielkością jest temperatura złoża fluidalnego, natomiast temperatura powietrza wlotowego i temperatura powietrza wylotowego jest zależna m.in. od parametrów, takich jak wielkość złoża fluidalnego, ilość odparowywanej wody oraz ciepło właściwe suszonego produktu. Instalacja testowa o oznaczeniu AE3B17143, na której prowadzono badania znajduje się na terenie firmy PPC ADOB Sp. z o.o.

4.3.1 Założenia

Prędkość przepływu powietrza procesowego powinna się mieścić w granicach pomiędzy minimalną prędkością fluidyzacji, a terminalną, przy której będziemy mieli do czynienia z wymywaniem cząstek ze złoża fluidalnego. Prowadzony proces jest procesem granulacji przez aglomerację i mieści się w charakterystycznym reżimie Stokesa.

4.3.1.1 Minimalna prędkość fluidyzacji

Minimalna prędkość fluidyzacji (u_{mf}) została wyliczona w oparciu o korelację wyrażoną wzorem (11) [60], uwzględniającą średnicę cząstek, gęstość ciała stałego i gazu fluidyzującego. Założeniem wykorzystywanym w obliczeniach było to, że średnia średnica sautera jest w przybliżeniu równa średniej średnicy cząstek d_{50} .

$$u_{mf} = \frac{(\rho_p - \rho_f)^{0,934} \cdot g^{0,934} \cdot d_p^{1,8}}{1110 \cdot \mu^{0,87} \cdot \rho_f^{0,066}} \quad (11)$$

Parametry fizykochemiczne powietrza używanego do procesu fluidyzacji przyjęto wg tablic dla suchego [76] powietrza o temperaturze 120°C, średnia średnica cząstek stałych $d_{50}=400 \mu\text{m}$, gęstości ciała stałego równa 2000 kg/m^3 .

Obliczona wartość $u_{mf}=0,08089 \text{ m/s}$

Obliczamy także wartość liczby Archimedesesa $Ar = 2304,5$ (na podstawie wzoru nr (3)) i liczby Reynoldsa dla cząstek stałych przy minimalnej prędkości fluidyzacji, $Re_{mf}=1,36727$ (obliczonej wg wzoru (2)). W obszarze średnio burzliwego przepływu powietrza wartości Reynoldsa wynoszą $0,2 < Re_p < 500$. Wartości terminalnej prędkości fluidyzacji u_t dla powyższych warunków wynosi $2,4127 \text{ m/s}$.

$$u_t = 0,153 \cdot \left(\frac{d_p^{1,6} \cdot g \cdot (\rho_p - \rho_f)}{\rho_f^{0,4} \cdot \mu^{0,6}} \right)^{0,714} \quad (12)$$

Gdzie:

u_t – prędkość terminalna fluidyzacji [m/s];

d_p – średnia średnice cząstek [m];

g – przyspieszenie ziemskie [m/s^2];

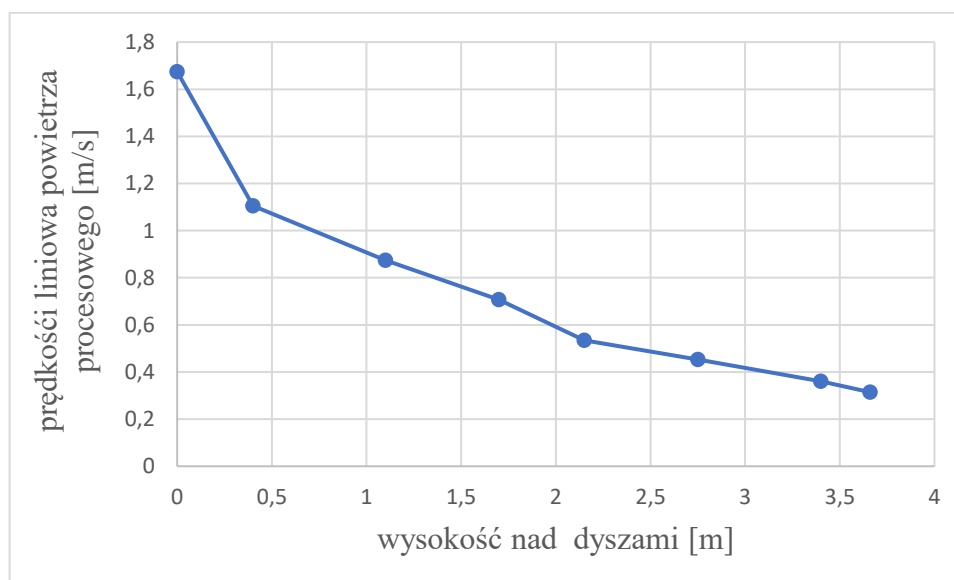
ρ_p i ρ_f – gęstości cząstki stałej i gazu [kg/m^3];

μ – lepkość gazu [$\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$].

W celu sprawdzenia zgodności ustalonego zakresu prędkości obliczono liczbę Reynoldsa dla u_t , uzyskana wartość $38,552$, mieści się w przedziale podanym powyżej. Jednocześnie wyznaczono przybliżoną wartość liczby Reynoldsa obliczając ją przy pomocy wzoru biorącego pod uwagę minimalną prędkość fluidyzacji przepływu gazu, uzyskując wynik $Re_{mf}=1,29253$. Jest on zbliżony do wyliczonego wcześniej na podstawie zależności Wen-You i wzoru nr (2).

Przekładając wartości minimalnej i terminalnej prędkości fluidyzacji na warunki procesowe otrzymujemy bardzo szeroki zakres przepływu powietrza procesowego między 386 m³/h a 11500 m³/h (dla średnicy przekroju odpowiadającego średnicy dystrybutora gazu).

Biorąc pod uwagę stożkowy kształt stosowanej komory granulacji należy się spodziewać zmiany prędkości liniowej powietrza wraz ze zmieniającą się wysokością nad dyszami i związaną z nią średnicą instalacji (Rys. 17), co będzie doprowadzać do wymywania lżejszych cząstek ciała stałego w strefę rozpylania cieczy i tym samym granulacji w strefie rozpylania drobniejszej frakcji cząstek stałych występujących w granulatorze. W momencie osiągnięcia wystarczającej masy nowo powstała granula zacznie opadać w stronę dystrybutora gazu, gdzie prędkość liniowa i siły wznoszące działające na cząstkę są największe.

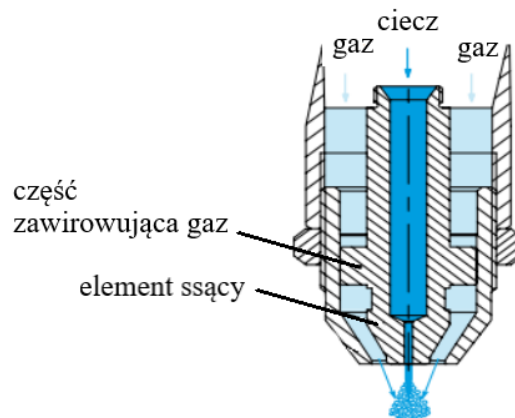


Rys. 17. Zależność prędkości liniowej gazu od wysokości w komorze granulatora

4.3.1.2 Kryterium Stokesa i wielkość kropli

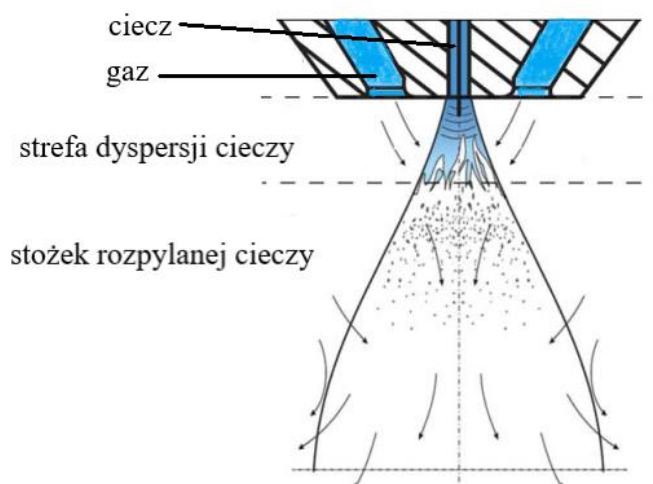
Wielkość kropli cieczy w stosunku do wielkości pierwszej zwilżonej cząstki (pierwotnej – początkującej aglomeracji) jest kluczowym parametrem wpływającym na efektywność i jakość granulacji w FBSG. Kontrola tego parametru pozwala na optymalizację procesu granulacji oraz uzyskanie granul pożądanej jakości. Literatura wskazuje na różnorodne mechanizmy granulacji zależne od proporcji wielkości kropli do cząstek pierwotnych, co jest istotnym aspektem w inżynierii procesowej [59]. W procesach przemysłowych, takich jak FBSG oraz innych metodach nanoszenia warstw,

ważne jest zrozumienie i kontrolowanie mechanizmów, które prowadzą do powstawania różnych struktur produktów. Różnicowanie pomiędzy aglomeracją, a powlekaniami może być kluczowe dla uzyskania pożądanych właściwości finalnego produktu. Jeżeli weźmiemy pod uwagę natężenie przepływu i gęstość strumienia cieczy aglomeracja występuje, gdy ilość cieczy jest wystarczająca do zwilżenia i związania cząstek ze sobą. Zazwyczaj stosunek ciała stałego do cieczy jest taki, że ciecz powoduje utworzenie mostków kapilarnych między cząstkami. Powlekanie dominuje, gdy ciecz tworzy cienką warstwę na powierzchni cząstek bez powodowania znaczącego ich łączenia. Ilość cieczy jest ograniczona i wystarcza tylko do pokrycia powierzchni cząstek bez tworzenia mostków kapilarnych [77] [78].



Rys. 18. Element rozpylający dyszy dwucieczowej

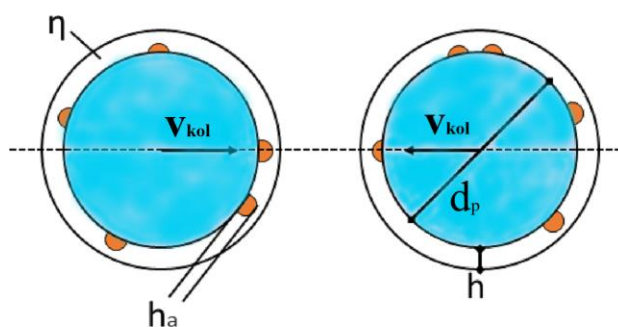
W procesie, w którym ma miejsce rozpylanie cieczy, oprócz istotnych cech dyszy rozpylającej, takich jak rodzaj dysz i kąt utworzonej rozpylonej chmury cieczy duże znaczenie mają również parametry cieczy, takie jak lepkość i napięcie powierzchniowe. W omawianych eksperymentach zastosowano dysze dwu płynowe (ang. *bifluid nozzle*) Rys. 18. Wybór był podyktowany dostępnością na terenie zakładu, dostosowaniem instalacji do pracy z tym typem dysz oraz ich przystosowaniem do parametrów rozpylanej cieczy. Stosowane dysze pneumatyczne charakteryzują się mieszaniem gazu i cieczy na zewnątrz dyszy w pobliżu otworów wylotowych obu strumieni. Zasada ta została przedstawiona na Rys. 19. Gaz i ciecz są wyrzucane przez dyszę z dwóch współosiowych otworów. Przepływ cieczy jest otoczony przez rozprężający się gaz, który rozbija ciecz na oddzielne krople ze względu na wysoką prędkość względną. Zjawisko to nazywamy dyspersją. Lance dyszowe tworzą pełny strumień stożkowy z kątami natrysku pomiędzy 20° a 40°.



Rys. 19. Zasada atomizacji cieczy na zewnątrz stosowanych dysz dwucieczowych

Z danych producenta dysz wynika, że przy ciśnieniu powietrza 3 bar i przepływie strumienia cieczy od 40-80 dm³/h średnia średnica kropelek powinna wynosić 40-50 μm co biorąc pod uwagę średnią średnicę pożądaných granул powinno umożliwić proces aglomeracji.

Aby ustalić, czy dwa pierwotne obiekty aglomerują lub nie, w układach ciecz-ciecz lub ciało stałe-ciecz, wykorzystano kryterium Stokesa [79].



Rys. 20 Schemat mechanizmu kolizji dwóch kolistych cząstek

Kryterium Stokesa pozwala ocenić, czy dwie zwilżone cząstki o jednakowych wymiarach zlepią się czy odbiją po zetknięciu. Łączy ono zjawiska, takie jak aglomeracja, powlekanie i tworzenie warstw z właściwościami materiałów i procesów [80]. Uwzględnia ono lepkości medium z użyciem bezwymiarowych parametrów jak liczba Stokesa związana obciążeniem lepkościowym (St_v) (ang. *Stokes viscous number*) oraz krytyczna liczba Stokesa (St_v^*) (ang. *critical viscous Stokes number*). Gdy spełniony

jest warunek $St_v > St_v^*$ mamy do czynienia z mechanizmem granulacji przez powlekanie. Natomiast gdy mamy do czynienia z sytuacją gdzie $St_v \leq St_v^*$, mieścimy się w zakresie aglomeracji.

$$St_v = \frac{4 \cdot \rho_p \cdot d_p \cdot v_{kol}}{9 \cdot \eta} \quad (13)$$

$$St_v^* = \left(1 + \frac{1}{e}\right) \cdot \ln\left(\frac{h}{h_a}\right) \quad (14)$$

Gdzie:

ρ_p – gęstość ciała stałego [kg/m³]

d_p – średnica cząstki stałej [m];

v_{kol} – prędkość cząstki [m/s];

η – lepkość cieczy wiążącej [kg/(m·s)];

e – współczynnik restytucji (określa rodzaj zderzenia, przyjmuje wartości z przedziału 0-1);

h – grubość warstwy roztworu wiążącego [m];

h_a – wysokość nierówności obiektu [m].

Przy obliczeniach założono, że cząstki ciała stałego są kuliste i nieporowate, zderzenia mają miejsce w sferze zawrotu cząstek stałych z młyna na wysokości ok. 2,75 m nad poziomem dysz (w związku z tym prędkość zderzeń przyjęto 0,5 m/s), średnice cząstek stałych wynoszą 100 μm. Ze względu na miejsce, w które dostaje się pojedyncza drobina, zakłada się nadmiar ilości kropeł w stosunku do ciała stałego i grubość warstwy roztworu wiążącego 100 μm, wysokość nierówności 50 μm. Zmierzona lepkość podawanego do instalacji roztworu wyniosła 5·10⁻³kg/(m·s). Przy tak przyjętych założeniach liczba Stokesa wynosi w przybliżeniu 8,90, natomiast krytyczna liczba Stokesa wynosi 1,56. W związku z powyższym możemy spodziewać się aglomeracji jako mechanizmu wzrostu cząstek stałych w prowadzonym procesie.

4.3.2 Eksperyment

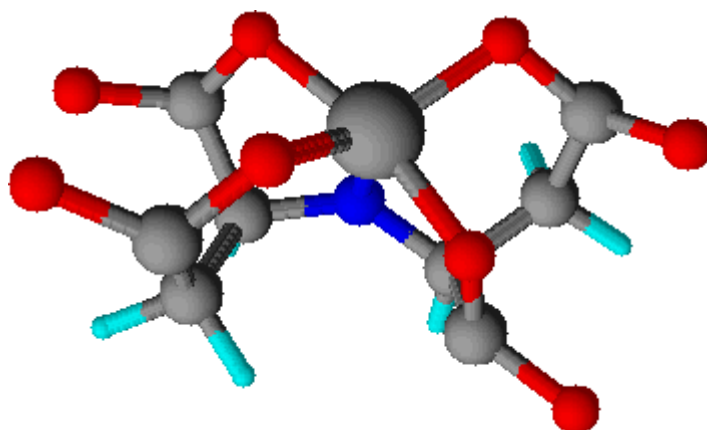
Wykonano testy doświadczalne mające na celu określenie parametrów suszenia i granulacji na złożu fluidalnym nawozu mikroelementowego. Przy planowaniu eksperymentu kierowano się zasadą zmiany tylko jednego parametru. Założenia ogólne obejmowały przepływ liniowy gazu wynoszący 1,0-2,3 m/s. Wykonano wstępne obliczenia ilości powietrza procesowego, jakie są potrzebne do odparowania wody z surowca płynnego, zakładając temperaturę złoża fluidalnego w okolicach temperatury wrzenia wody. Przeprowadzone testy wykazały konieczność zastosowania temperatury znacznie wyższej, spowodowanej długim czasem odparowania wody z granul skutkującej pozostawaniem wysoce lepkiej powierzchni ziaren produktu. Wyznaczono optymalne temperatury złoża, które wynoszą 112-116°C. Ponadto określono zakresy parametrów dla prowadzonego procesu:

- ciśnienie powietrza rozpylającego 2,0-3,8 bar,
- ciśnienie cieczy rozpylanej 0,2-1,0 bar (przy mniejszych ciśnieniach dochodziło do zasysania cieczy przez granulator i nierównomiernego rozpylania, tzw. „plucia”),
- wielkość złoża fluidalnego 100-200 kg (co odpowiada różnicy ciśnień wynoszącej 15-22 mbar i określa opory, jakie daje złożo fluidalne oraz dystrybutor gazu),
- przepływ powietrza suszarniczego 10500-13000 m³/h.

4.3.2.1 Substancja suszona i ciecz wiążąca

Materiałem granulowanym i suszonym jest nawóz mikroelementowy Zn(II)IDHA (chelat cynku(II) soli disodowej kwasu D,L-iminodibursztynowego; Rys. 21). Roztworem wiążącym jest roztwór wodny tego samego związku chemicznego o stężeniu wagowym 40% ($\pm 1\%$) i gęstości cieczy $\rho = 1,28 \text{ g/cm}^3$ ($\pm 0,02 \text{ g/cm}^3$); *pH* cieczy wynosi 6-7. Roztwór jest wolny od zanieczyszczeń mechanicznych.

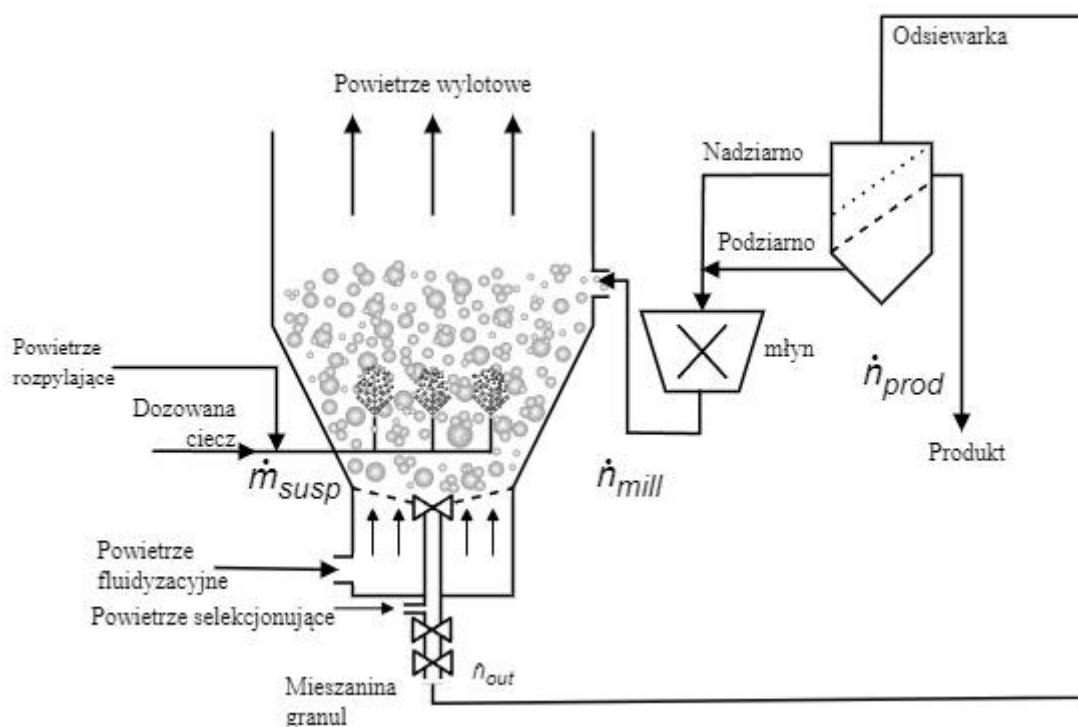
Używana w eksperymentach mieszanina tensydów, została ustalona na podstawie badań przeprowadzonych w firmie PPC ADOB. Stosunek objętościowy używanych tensydów (Glucopon® GD70/ Synergen G2D) wynosił 0,66, względem suszonego nawozu wynosił 3,2%.



Rys. 21. Struktura przestrzenna chelatu Zn(II)IDHA

4.3.2.2 Procedura

Instalacja pilotażowa FSBG, pokazana schematycznie na Rys. 22, została wykorzystana do przeprowadzenia procesu aglomeracji chelatu mikroelementowego – Zn(II)IDHA. Pełen schemat wykorzystywanej instalacji badawczej przedstawiono w aneksie. W tej instalacji proces rozpylania cieczy, suszenia i granulacji odbywa się w jednym urządzeniu. Frakcja granulowana i wysuszona jest w sposób ciągły pobierana ze złoża fluidalnego przez centralnie umieszczoną rurę spustową, a następnie mieszanina stała jest segregowana na sicie, gdzie poza układem badawczym zbierana jest frakcja granulatu docelowego produktu, natomiast pył i nadziarno po rozdrobnieniu zawraca się do złoża fluidalnego w celu zapoczątkowania procesu zarodkowania, konsolidacji i aglomeracji.



Rys. 22. Schemat instalacji pilotażowej typu granulator stosowanej w eksperymentach

4.3.2.3 Pobór próbek

Próbki granulatu do analizy pobierano ze złoża fluidalnego tuż nad dystrybutorem gazu w ustalonych warunkach procesowych, to znaczy takich, w których uzyskano stabilność złoża fluidalnego (temperatura powietrza wlotowego, dozowanie cieczy, różnica ciśnień na złożu fluidalnym stabilne przez minimum jednokrotność czasu przebywania cząstki stałej w złożu fluidalnym). Analizę mieszaniny cząstek pod kątem zakresów wielkości cząstek przeprowadzono za pomocą analizy sitowej i analizy obrazu granul. Analizę przeprowadzono za pomocą analizatora AS 200 (Retsch) przy amplitudzie drgań 60% (0-2 mm) i przy użyciu automatycznego narzędzia do charakteryzacji cząstek Morphologi G3 (Malvern).

4.3.2.4 Wpływ wybranych parametrów na proces

4.3.2.4.1 Przepływ powietrza procesowego

Biorąc pod uwagę granice warunków występowania fluidyzacji w granulatorze należy pamiętać o drugiej (oprócz utrzymywania złoża w stanie zawieszonym) istotnej roli, jaką pełni powietrze – jest mianowicie nośnikiem ciepła, czyli jest istotnym

elementem wpływającym na proces suszenia. W związku z tym, przygotowując się do eksperymentów, oszacowano wartości przepływu powietrza na podstawie obliczeń wynikających z zapotrzebowania na ciepło do odparowania wody z suszonego roztworu.

Wykorzystano równanie dla strumienia cieplnego:

$$\dot{Q} = \dot{M} \cdot C_{p,air} \cdot \Delta T \quad (15)$$

Po przekształceniu powyższego wzoru możemy oszacować masę potrzebnego powietrza potrzebną do dostarczenia ciepła w wystarczającej ilości do odparowania wskazanej ilości wody:

$$\dot{M} = \frac{\dot{Q}}{C_{p,air} \cdot \Delta T} \quad (16)$$

Gdzie:

\dot{M} – strumień masy powietrza suszonego [kg/h];

\dot{Q} – strumień ciepła [J/h];

$C_{p,air}$ – ciepło właściwe powietrza [J/(kg·K)] (1021,6 w 100°C);

ΔT – różnica temperatur ($t_k - t_p$) [K];

Następnie w celu określenia minimalnego zapotrzebowania na strumień ciepła potrzebnego podgrzania do temperatury wrzenia i odparowania wody:

$$\dot{Q} = \dot{Q}_1 + \dot{Q}_2 \quad (17)$$

$$\dot{Q}_1 = \dot{M}_W \cdot C_{p,wody} \cdot \Delta T \quad (18)$$

$$\dot{Q}_2 = \dot{M}_W \cdot C_{par\ wody} \quad (19)$$

W celu określenia strumienia masowego wody skorzystano z :

$$\dot{M}_W = \dot{c} \cdot x_w \cdot \rho_{sol} \quad (20)$$

\dot{M}_W – strumień masy wody podawanej do komory suszarniczej [kg/h];

x_w – ułamek masowy zawartości wody w roztworze suszarniczym;

\dot{c} - strumień objętościowy cieczy wprowadzanej do komory suszarniczej [dm³/h];

$C_{p,wody}$ – ciepło właściwe wody: 4211 [J/(kg·K)];

$C_{par,wody}$ – ciepło parowania wody: 2257×10³ [J/(kg)];

m – masa powietrza;

t_k – temperatura końcowa: 160°C;

t_p – temperatura początkowa: 15°C;

ρ – gęstość powietrza: 0,916 kg/m³ (w 100°C);

ρ_{sol} – gęstość roztworu suszonego [kg/dm³];

\dot{Q}_1 - ciepło potrzebne do podgrzania do temperatury wrzenia masy wody [J/h];

\dot{Q}_2 - strumień ciepła potrzebny do odparowania wody [J/h];

Przyjmując typowe warunki pracy instalacji i parametry suszonego roztworu: nadawa 380 dm³/h, gęstość roztworu 1,28 kg/dm³, ułamek masowy wody 0,6, możemy obliczyć wartości Q_1 i Q_2 :

$$Q_1 = 1,10 \cdot 10^8 \text{ J}$$

$$Q_2 = 6,545 \cdot 10^8 \text{ J}$$

Wynika z tego, że całkowite ciepło potrzebne na podgrzanie roztworu do temperatury wrzenia oraz odparowanie wody wynosi $Q=7,645 \cdot 10^8$ J (na godzinę pracy instalacji). Wyliczenie ilości powietrza potrzebnej do odparowania określonej ilości wody wykonujemy na podstawie wzoru (16), uzyskując strumień masy powietrza $\dot{M} \approx 4828$ kg/h co, uwzględniając gęstość powietrza w danych warunkach, pozwala obliczyć przybliżoną objętość gazu niezbędnego do pracy instalacji $\dot{V} \approx 5271$ m³/h. Uzyskana wartość mieści się w przedziale wartości przepływu między prędkością minimalną a terminalną fluidyzacji.

Na podstawie dotychczasowych obserwacji dotyczących funkcjonowania używanego granulatora jako wartość początkową dla przepływu powietrza wybrano przepływ większy o ponad 50% od obliczonego teoretycznie, 8600 m³/h

Proces FBSG wymaga wsadu początkowego w celu stworzenia złoża fluidalnego. W praktyce proces jego załadunku najlepiej przeprowadzić już w trakcie pracy wentylatora ssącego, korzystając z możliwości wykorzystania podciśnienia w urządzeniu i zasysania tzw. „zaszczepki”.

W początkowej części testu ustalono przepływ powietrza procesowego na 8600 m³/h i zmniejszono okresowo do 8400 m³/h. Wsad ciała stałego do instalacji

badawczo-rozwojowej wynosił 150 kg, temperatura powietrza powyżej złoża produktu 85-95°C.

W trakcie eksperymentu stwierdzono występowanie zjawiska przedostawania się części produktu pod dystrybutor gazu, do tzw. dennicy (Rys. 23, 24). Jest ono skutkiem za niskiego przepływu powietrza procesowego. Zalegający produkt w tej części instalacji stwarza ryzyko zapłonu lub rozkładu termicznego produktu po dłuższym czasie przebywania w komorze.



Rys. 23. Drobnny pył przedostający się pod dystrybutor gazu



Rys. 24. Zdjęcie zrobione po zatrzymaniu instalacji - - pył na dnie dennicy

W dalszych testach zwiększano przepływ powietrza, przy wartościach wynoszących 10 500 m³/h nie zauważono wspomnianego powyżej zjawiska. Jak wykazano powyżej, do ustawiania optymalnej wartości przepływu powietrza suszarniczego, trzeba uwzględniać takie parametry jak: ilość odparowywanej wody, masę wsadu początkowego, temperaturę suszenia oraz temperaturę powietrza wlotowego, w szczególności zwiększać przepływ powietrza procesowego wraz ze wzrostem nadawy lub wsadu suszarniczego.

4.3.2.4.2 Temperatura złoża fluidalnego – temperatura suszenia

Temperatura złoża fluidalnego jest jednym z kluczowych parametrów wpływających na tempo wzrostu granul w procesie FBSG. Ma on również istotny wpływ na zawartość wody w końcowym produkcie. W skrajnych przypadkach, gdy temperatura złoża fluidalnego jest zbyt niska, woda z roztworu zbyt wolno odparowuje z drobin ciała stałego i stwarza ryzyko wystąpienia zjawiska niekontrolowanej aglomeracji, a nawet mokrego gaszenia złoża (ang. *wet quenching*). Gdy jest zbyt wysoka, może doprowadzić do wystąpienia zwiększonej ilości pyłu w wyniku ścierania się granul. Ponadto w wysokiej temperaturze krople rozpylane w strefie suszenia tracą zdolność do ich zwilżenia, zanim zdążą zetknąć się z zawracaną cząstką pyłu. Omawiany parametr wyznaczono eksperymentalnie ze wsparciem technik termograwimetrycznych. Celem było uzyskanie ciała stałego w stanie powietrzno-suchym o zawartości wilgoci pozwalającym uzyskać odpowiednie stężenie Zn(II) w granulacie, które zgodnie ze specyfikacją powinno wynosić 10%±0,5% (zgodnie z normą zakładową firmy ADOB). W trakcie badań przeprowadzonych w laboratorium zauważono związek między parametrami zjawisk obserwowanych na termogramie z parametrami suszenia uzyskanymi eksperymentalnie na instalacji pilotażowej dla wielu innych, wcześniej suszonych produktów, takich jak np. Mn(II)EDTA. Zauważona zależność polegała na zbliżonych temperaturach suszenia wyznaczonych eksperymentalnie z temperaturą minimum pików krzywej DTA (lub DSC) odpowiadającej zmianie badanej próbki przez odparowanie wody w ciało stałe. Dla badanych układów przemianie tej odpowiada najczęściej drugi lub trzeci pik na krzywej DTG. W przypadku Zn(II)IDHA pik odparowania wody był tożsamy z trzecim pikiem endotermicznym na krzywej DSC. Na Rys. 25 przedstawiono termogram badanego surowca (roztworu do suszenia), na którym w okolicach 32 minuty (co odpowiada 114,3°C), widoczny jest trzeci pik endotermiczny

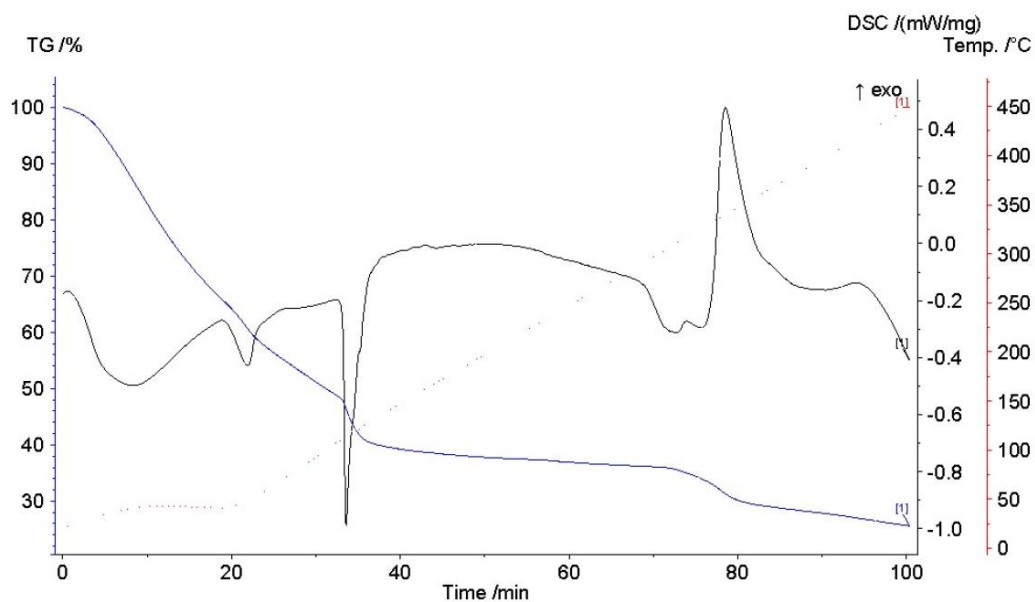
na krzywej DTG z jednoczesnym nagłym spadkiem masy. Na omawianym termogramie zauważalny jest również rozkład termiczny próbki w zakresach wyższych temperatur, nie będzie on jednak w tej części omawiany. Własna metoda eksperymentalnego wyznaczenia temperatury suszenia na instalacji FSBG składała się z następujących kroków:

- Uzyskanie złoża fluidalnego z docelowej ilości masy granul o docelowym rozmiarze granul (załadunek granulatora, utrzymywanie stabilnego przepływu powietrza – początkowa temperatura złoża 95°C), zmiana parametru co 5°C;
- Dozowanie cieczy – roztworu Zn(II)IDHA o znanych parametrach fizykochemicznych w ilości 200 dm³/h, ciśnienie powietrza rozpylającego 2,5 bar;
- Wizualne sprawdzanie stanu granul – 5 minut po rozpoczęciu dozowania roztworu do złoża fluidalnego – oczekiwane tworzenie się aglomeratów, suchych po rozkruszeniu;
- Jeżeli powyższy warunek jest spełniony, – rozpoczęcie odbioru mieszaniny granulatu i zawrót cząstek stałych po zmieleniu przez młyn po 15 minutach podawania roztworu;
- Po 30 minutach analiza wilgotności metodą termowagową z użyciem wagosuszarki i regulacja temperatur co 2°C, zależnie od uzyskanych wyników.

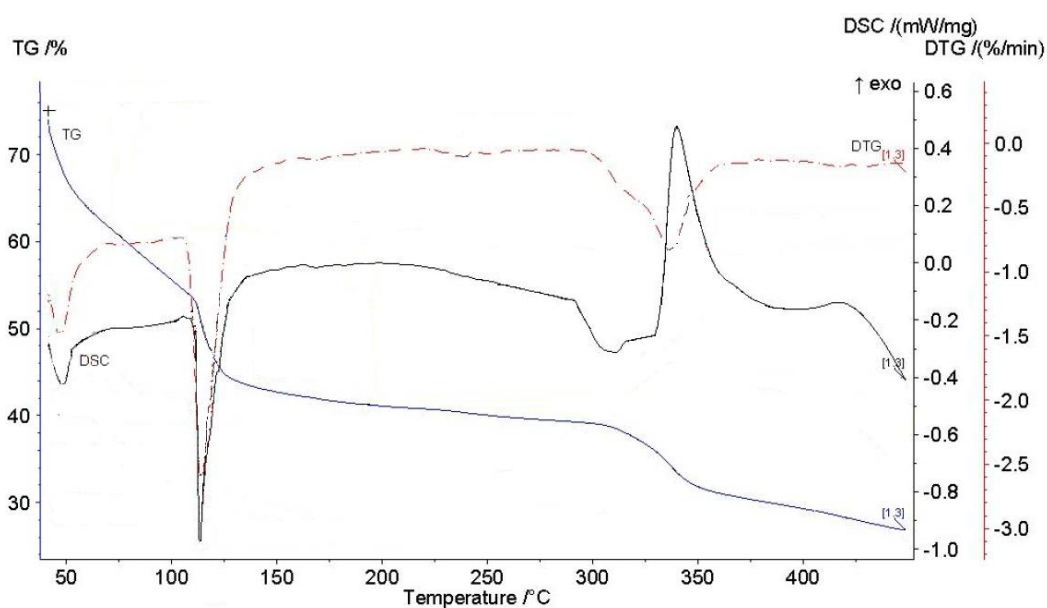
W następnym etapie wykonywano analizę całkowitego stężenia Zn(II) w pobranych próbkach granulatu w celu ustalenia pożądanej wilgotności produktu.

Wynikiem przeprowadzonych eksperymentów było ustalenie wcześniej wspomnianego zakresu temperatur. W temperaturach poniżej 100°C dochodziło do niekontrolowanej aglomeracji przez silnie zawilgotnienie powierzchni granul w okresie krótszym niż 15 minut. Wystąpiła konieczność przerwania dozowania cieczy. W temperaturze 105°C granul również nie przechodził pozytywnie etapu wizualnej oceny stanu suchości i nie nadawał się do transferu za pomocą transportu pneumatycznego (ze względu na przyleganie do wszelkich powierzchni). W 110°C ocena wizualna wypadła zdecydowanie lepiej. Jednak po dłuższym okresie podawania cieczy do komory suszarniczej połowa aglomeratów, o średnicy powyżej 900 µm była nadal elastyczna, co stanowiło zagrożenie dla transportu pneumatycznego oraz mielenia.

W kolejnym kroku podnoszono temperaturę suszenia o 2°C. Przy uwzględnieniu zawartość wilgoci w końcowym produkcie na poziomie 2-3% najkorzystniejszy zakres temperatury suszenia uzyskano pomiędzy 112-116°C, co jest zgodne z wynikami analiz TG i DSC.



Rys. 25. Termogram suszenia Zn(II)IDHA wraz ze efektami cieplnymi w trakcie ogrzewania

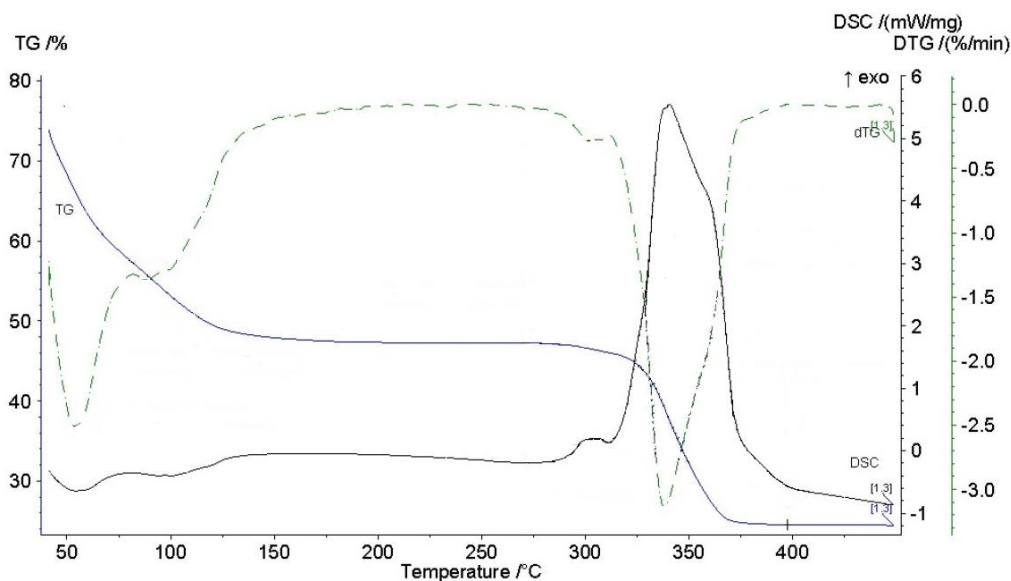


Rys. 26. Termogram przedstawiający analizę rozтворu do suszenia Zn(II)IDHA (dodatkowo z krzywą DTG)

Tabela 3 Dane liczbowe charakteryzujące termogram Zn(II)IDHA dla poszczególnych etapów odparowania wody

Temperatura początku przemiany (<i>onset</i>) [°C]	Temperatura w pikie przemiany wg. krzywej DTG [°C]	Temperatura zakończenia przemiany (<i>endset</i>) [°C]	Zmiana masy próbki [%]
42,3	47	75	-34,3
75	114,3	192,3	-12,4

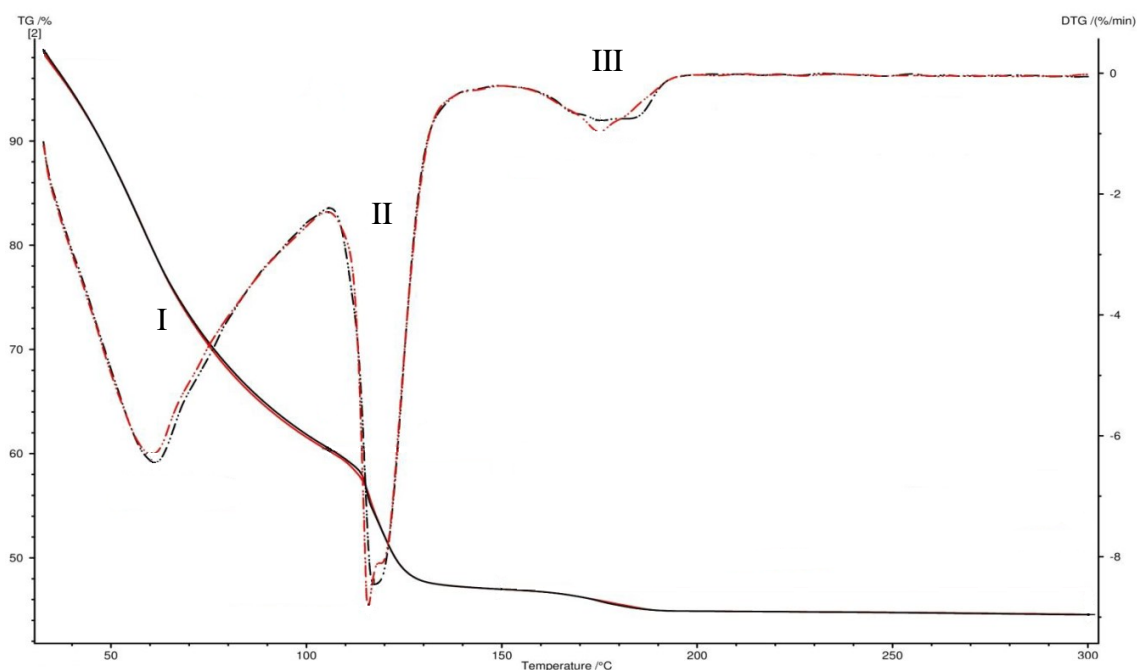
W celu określenia użyteczności stosowania metody termogravimetrycznej z użyciem TG-DSC zbadano również roztwory produktów wcześniej poddawanych procesowi suszenia i granulacji, takich jak Mn(II)EDTA i Zn(II)EDTA. Na Rys. 27 przedstawiono termogram pierwszego z wymienionych roztworów, gdzie obserwujemy znacznie wolniejszą przemianę w ciało stałe (drugi niewielki pik na krzywej DTG, osiąga maksimum w temperaturze 88,7°C). Temperatura wyznaczona drogą eksperymentalną na instalacji FBSG do uzyskania ciała powietrzno-suchego wynosi 90-95°C.



Rys. 27. Termogram roztworu Mn(II)EDTA

Tabela 4. Dane liczbowe termogramu Mn(II)EDTA

Temperatura początku przemiany (<i>onset</i>) [°C]	Temperatura w pikie przemiany wg. krzywej DTG [°C]	Wartość minimum pikie krzywej DTG przemiany [%/min]	Temperatura zakończenia przemiany (<i>endset</i>) [°C]	Zmiana masy próbki [%]
42	53,5	-2,51	80,9	-17,39
81	88,7	-1,37	271,3	-10,27



Rys. 28. Termogram roztworu Zn(II)EDTA

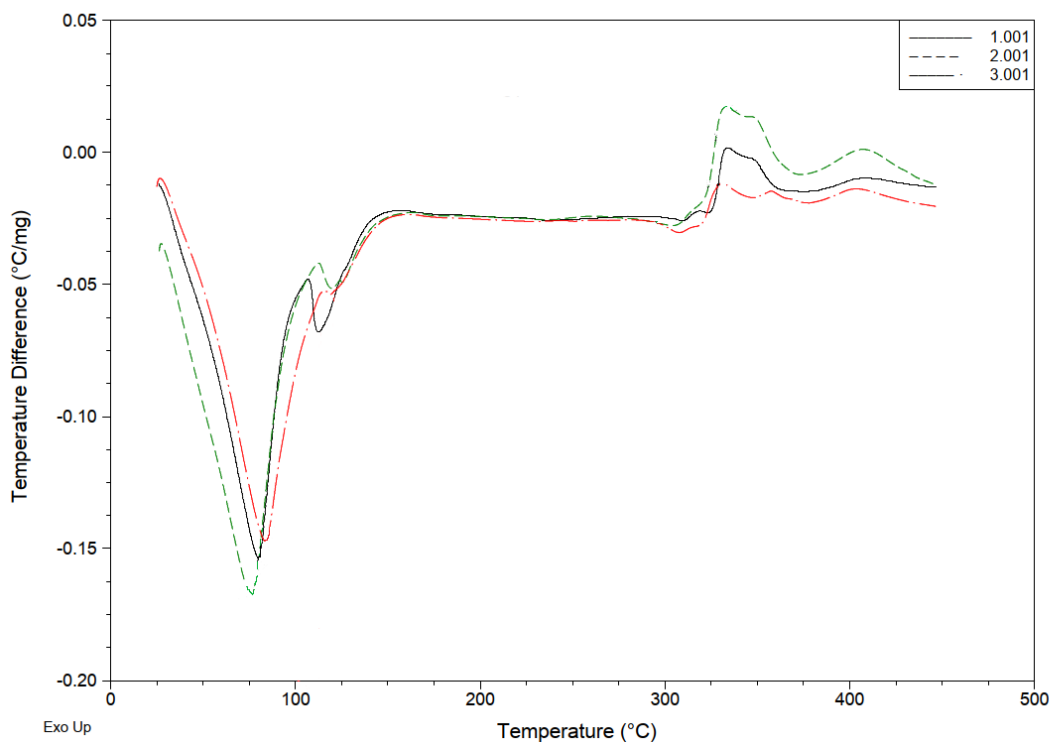
Na Rys. 28. przedstawiono termogram roztworu Zn(II)EDTA, który uzyskano we wstępnym etapie ustalania metodologii pomiaru. Widać, że w tym przypadku próbka pozbywa się wody w trzech różnych etapach. Analiza wodnego roztworu nawozu została wykonana w dwóch powtórzeniach (28,4 i 29,8 mg). W pierwszym etapie przemiany obserwujemy odparowanie wody z ubytkiem masy około 38%, w drugim, w którym mamy do czynienia z powstaniem ciała stałego ubytek masy wynosił około 13% z maksymalną wartością pikie DTG około 116°C. Natomiast trzeci etap przemiany jest związany z odparowaniem wody krystalizacyjnej z ciała stałego. Celem pomiarów było również sprawdzenie powtarzalności tej metody pomiaru odparowania z próbek ciekłych, w tym przypadku roztworów nawozów. Na Rys. 28 przedstawiane są dwa pomiary w tej samej skali. Krzywa czerwona i czarna odpowiada tej samej substancji – roztworowi

kompleksu Zn(II)EDTA. Na rysunku krzywe praktycznie nakładają się, co świadczy o powtarzalności tej metody analizy procesu suszenia próbek ciekłych. Świadczą o tym także praktycznie takie same wartości charakterystyczne odczytane z krzywych: ubytki masy dla obu pomiarów (charakterystyczne dla trzech etapów odparowania wody z próbki), a także wartości temperatur odczytanych z krzywej DTG (Tabela 5). Opisany przykład pokazuje użyteczność technik termogravimetrycznych w wyznaczaniu przybliżonej wartości optymalnej temperatury suszenia w złożu fluidalnym. Temperatura wyznaczona eksperymentalnie w instalacji pilotażowej dla roztworu Zn(II)EDTA mieści się w zakresie 108-114°C.

Tabela 5. Dane liczbowe termogramów Zn(II)EDTA (kolory odpowiadają barwom krzywych na Rys. 28).

Temperatura początku przemiany (onset) [°C]	Temperatura w piku przemiany wg. krzywej DTG [°C]	Wartość minimum piku krzywej DTG dla danej przemiany [%/min]	Temperatura zakończenia przemiany (endset) [°C]	Zmiana masy próbki [%]
40/40	60,4/61,2	-6,3/-6,45	107/107	-38,13/-38,25
107/107	115,8/117,4	-8,86/-8,46	149/149	-13,28/-13,52
149/149	175,0/175,5	-0,97/-0,78	203,5/203,5	-2,42/-2,45

Za pomocą analizy termogravimetrycznej zbadano również wpływ dodatku tensydów do roztworu nawozu na proces suszenia próbki w warunkach analizy, wyniki przedstawiono na



Rys. 29. Porównanie krzywych DTA roztworów Zn(II)IDHA bez dodatków (—) i z domieszką tensydów: Agnique PG 8105-G (---) i Glucopon GD70/Synergen G2D (-.-)

Możemy zaobserwować interesujące przesunięcie minimum drugiego pików krzywej DTA w stronę wyższych temperatur dla próbek z dodatkami tensydów. Dla próbki czystego Zn(II)IDHA minimum sygnału obserwujemy przy 113,0°C, dla roztworu Zn (II)IDHA z dodatkiem Agnique PG 8105-G przy 119,3°C natomiast dla ZnIDHA zawierającego mieszaninę Glucopon GD70 i Synergen G2D – 117,4°C. Dane temperaturowe krzywych TG zestawiono w Tabeli 6.

Tabela 6. Wartości liczbowe krzywych TG opisywanych przemian dla roztworu Zn(II)IDHA w obecności tensydów (kolory odpowiadają użytym na termogramach na Rys. 29)

Temperatura w pików przemiany wg. krzywej DTA [°C]	Wartość minimum pików krzywej DTA dla danej przemiany [°C/mg]
80,56/76,12/84,55	-0,1521/-0,1622/-0,1424
112,96/119,31/117,43	-0,0527/-0,0503/-0,0507

W zakresie wyższych temperatur wykryto zmiany egzotermiczne, które są dowodem na termiczny rozkład próbek. Procesy te nie były przedmiotem badań i nie zostały opisane w niniejszej rozprawie doktorskiej, pozwoliły jednak ocenić trwałość badanych formułacji nawozowych w warunkach suszenia w złożu fluidalnym i oszacować maksymalne temperatury złoża, przy których produkt nie ulega rozkładowi. Zauważone przesunięcia wartości minimów pików krzywej DTA w zakresie temperatur odpowiadających procesowi odparowania wody mogą sugerować konieczność stosowania nieznacznie wyższych temperatur w procesie suszenia i granulacji badanego roztworu nawozowego z dodatkiem tensydów. Należy podkreślić, że istotnym ograniczeniem tej metody analizy zachowania się badanej substancji ciekłej podczas odparowania wody jest ograniczona do średnicy tygła powierzchnia parowania rozpuszczalnika z próbki. Trzeba być również świadomym występowania zjawiska pienienia badanej próbki w czasie jej odgazowywania, z tego też powodu szczegółowa analiza efektów cieplnych nie jest możliwa.

4.3.2.4.3 Zależność średniej wielkości granul od wielkości złoża fluidalnego

Wielkość złoża, wyrażoną jako różnicę ciśnień pod i nad dystrybutorem gazu wewnątrz granulatora w jego części cylindrycznej mierzono za pomocą ciągłego pomiaru, z użyciem czujnika EH Deltabar S PMD 75. W pierwszym etapie osiągnięto stan stabilny złoża, a następnie celowo zwiększano jego wielkość nie zmieniając innych

parametrów i pobierano próbki mieszaniny ciała stałego w celu wykonania analizy sitowej. Wyniki analiz przedstawiono w Tabeli 7.

Tabela 7. Zmiana średniej wielkości granul w odniesieniu do zmiany wielkości złoża fluidalnego

Różnica ciśnień pod i nad złożem fluidalnym Δp [mbar]	Temperatura powietrza wlotowego [°C]	Temperatura złoża fluidalnego [°C]	Średnia wielkość ziarna d_{50} [μm]
21	170	114	492
23	173	114	513
25	177	114	546

Z otrzymanych wyników uzyskujemy wprost proporcjonalną zależność średnicy granul od wielkości złoża fluidalnego. Wraz ze wzrostem wielkości złoża (wyrażonej w różnicy ciśnień) zauważalny jest wzrost średniej wielkości granul na złożu fluidalnym. Wynik ten pozwala traktować różnicę ciśnień w złożu fluidalnym jako jeden z parametrów pozwalający kontrolować proces suszenia. Dzięki temu możemy pośrednio wpływać na rozkład wielkości cząstek stałych na złożu fluidalnym.

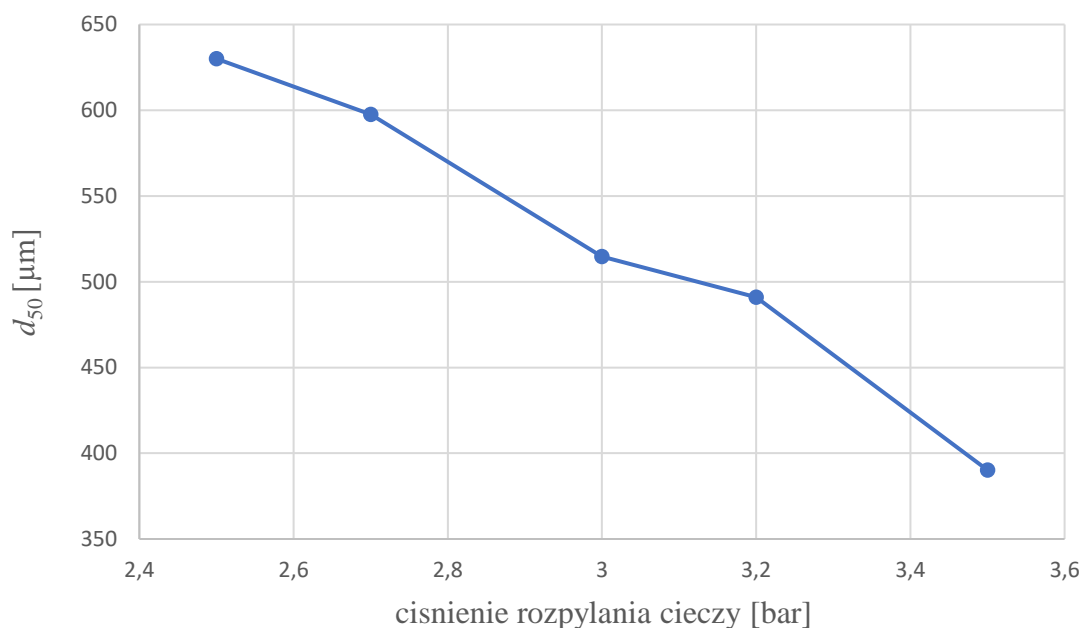
4.3.2.4.4 Wpływ ciśnienia rozpylania na średnią wielkość granul

Ze względu na złożoność procesu suszenia i granulacji na złożu fluidalnym w trybie ciągłym, gdzie zachodzi zjawisko recyrkulacji części pyłu powstającego w procesie konieczne jest dostosowywanie strumienia odbieranych cząstek stałych, zbadano wpływ ciśnienia rozpylania na stabilność procesu. Stabilność ta została określona przez różnicę ciśnień wytwarzaną przez złożo fluidalne. Jednocześnie sprawdzono uziarnienie granulatu na złożu fluidalnym przy poszczególnych nastawach zmienianego parametru. W eksperymencie używano pięć dysz rozpylających (ang. *bifluid nozzle*) symetrycznie rozmieszczonych na obwodzie komory suszarniczej nad dystrybutorem gazu. Strumień rozpylanej cieczy był tożsamy z kierunkiem przepływu powietrza suszarniczego, dysze były zanurzone w złożu fluidalnym. Przy ustalonym złożu fluidalnym zmieniano ciśnienie powietrza rozpylającego zgodnie z Tabelą 8. W związku z wyrażaniem pomiaru ciśnienia sprężonego powietrza w jednostkach [bar] na instalacji (czujnik firmy Endress Hauser: Cerabar MPMP41).

Tabela 8. Wpływ ciśnienia rozpylania na zmianę średniej wielkości cząstek na złożu fluidalnym

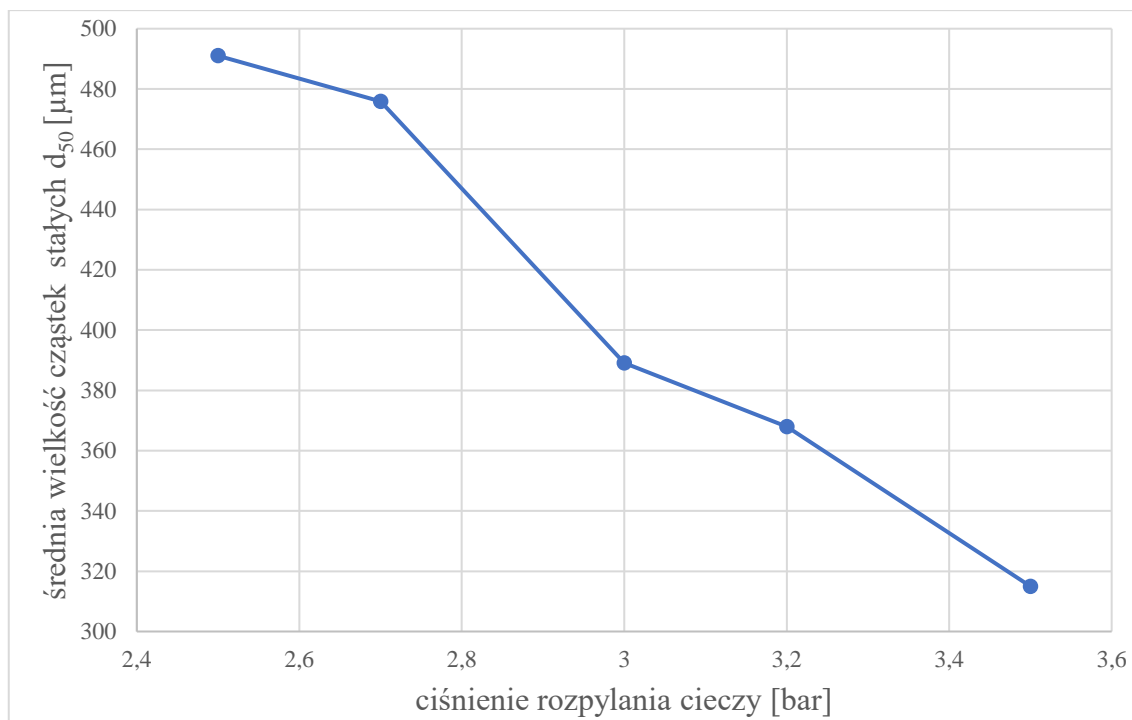
Różnica ciśnień pod i nad złożem fluidalnym Δp [mbar]	Temperaturę powietrza wlotowego [°C]	Ciśnienie powietrza rozpylającego [bar]	Temperatura złoża fluidalnego [°C]	Średnia wielkość ziarna d_{50} [μm]
26	180	2,5	115	630
24	177	2,7	115	597
23	175	3,0	115	514
21	174	3,2	115	491
21	174	3,5	115	390

Wpływ zmiany ciśnienia rozpylania na średnią wielkość granул przedstawiono na Rys. 30. W czasie eksperymentu utrzymywano stały strumień podawanej cieczy do suszenia z jednakowym ładunkiem suchej masy, tj. około 188 kg/h.



Rys. 30 Zależność średnich wielkości otrzymanych granул od ciśnienia rozpylania

Wykonano również eksperyment suszenia i granulacji materiału zawierającego dodatek tensydów (Glucopon GD70 + Synergen G2D) i zbadano wpływ parametru ciśnienia rozpylania na średnią wielkość cząstek stałych w złożu fluidalnym. Wyniki przedstawiono na Rys. 31, a parametry procesu zestawiono w Tabela 9.



Rys. 31. Wpływ ciśnienia rozpylania cieczy na średnią wielkość cząstek stałych dla roztworu Zn(II)IDHA z dodatkiem tensydów

Tabela 9. Wpływ ciśnienia rozpylania na zmianę średniej wielkości cząstek na złożu fluidalnym dla roztworów zawierających dodatek tensydu

Różnica ciśnień pod i nad złożem fluidalnym Δp [mbar]	Temperatura powietrza wlotowego [$^{\circ}\text{C}$]	Ciśnienie powietrza rozpylającego [bar]	Temperatura złoża fluidalnego [$^{\circ}\text{C}$]	Średnia wielkość ziarna d_{50} [μm]
21	173	2,5	115	491
21	172	2,7	115	475
20	170	3,0	115	389
18	167	3,2	115	367
17	163	3,5	115	315

W przeprowadzonych testach możemy zaobserwować wpływ dodatków powierzchniowo czynnych na formowanie granulek wewnątrz złoża fluidalnego. Dodatki te przyczyniły się do zmniejszenia średniej wielkości granulek przy tych samych wartościach ciśnienia rozpylania w stosunku do wyników uzyskanych w opisywanym eksperymencie dla roztworu bez dodatku tensydów.

4.3.2.4.5 Wpływ pracy młyna na proces suszenia i granulacji

W eksperymencie zastosowano dostępny park maszynowy w firmie PPC ADOB. Młyn zastosowany w doświadczeniu to młyn sitowy z prędkością maksymalną wirnika do 80 m/s; zastosowano sito o maksymalnych otworach o średnicy 300 μm (specyfikacja podana przez producenta).

Podczas eksperymentu prowadzonego dla granulacji chelatów mikroelementów z dodatkiem tensydów (Glucopon GD70 + Synergen G2D), ustawienia prędkości obrotowej młyna rozdrabniającego pod- i nadziarno były zwiększane krokowo o około 15%. Dla każdego z ustawień eksperyment trwał do 8 godzin, w trakcie których próbki były pobierane w równych odstępach czasu i chronione przed wpływem warunków atmosferycznych.

Proces FBSG prowadzono na podstawie wewnętrznej procedury firmy ADOB. Stan stacjonarny, tzw. *steady state*, był utrzymywany przez cały okres testowania oraz pobierania próbek, co oznacza, że spadek ciśnienia w złożu fluidalnym i temperatura wlotowa pozostawały stałe przez czas odpowiadający średniemu czasowi przebywania cząstek, τ :

$$\tau = \frac{m_{fb}}{\dot{m}_{susp}x_{solute} + \dot{m}_{nuclei,ext}} \quad (21)$$

Gdzie:

m_{fb} – to masa złoża fluidalnego;

\dot{m}_{susp} – to strumień masy zawiesiny podawany do strefy suszenia;

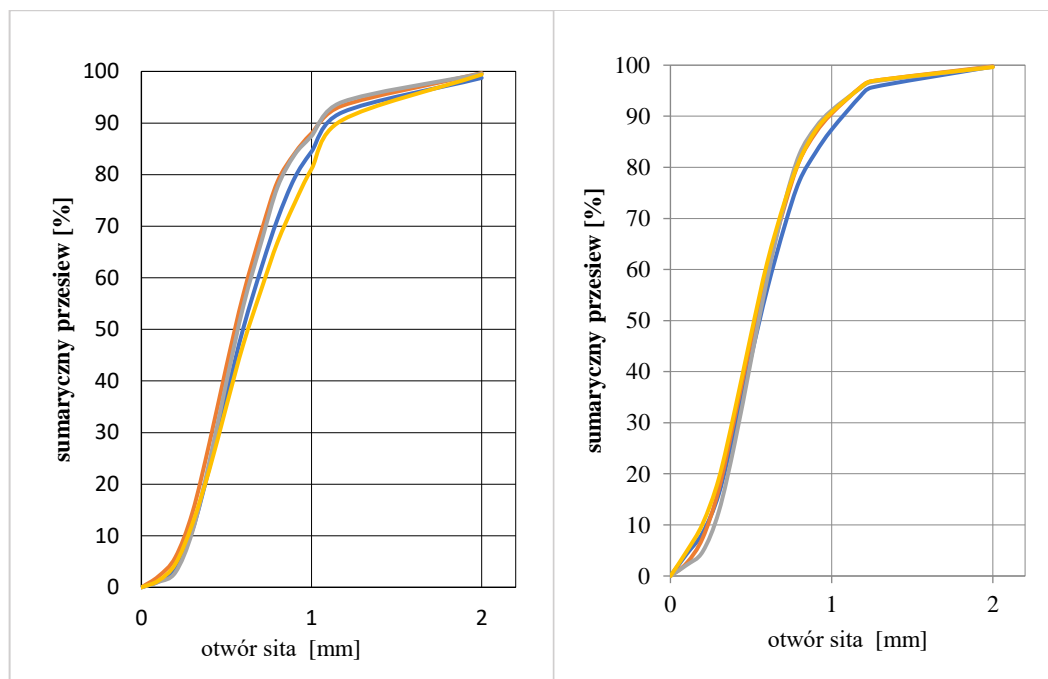
x_{solute} – ułamek wagowy suchej masy;

$\dot{m}_{nuclei,ext}$ – to zewnętrzny strumień masy ziaren;

Przy stałym dopływie cieczy oraz odbieraniu produktu. Średni czas przebywania cząstek stałych, obliczony zgodnie z równaniem (21), wynosił $\tau=2119$ s. Próbki granulatów do analizy były pobierane ze złoża fluidalnego tuż nad dystrybutorem gazu, przy ustalonych warunkach procesu, dla których osiągnięto stabilność złoża fluidalnego. Mieszanina cząstek była analizowana pod kątem zakresów wielkości cząstek za pomocą analizy sitowej i analizy obrazów. Analiza była prowadzona przy użyciu analizatora Retsch AS 200 z amplitudą wibracji wynoszącą 60% oraz za pomocą zautomatyzowanego narzędzia do charakteryzacji cząstek Malvern Morphologi.

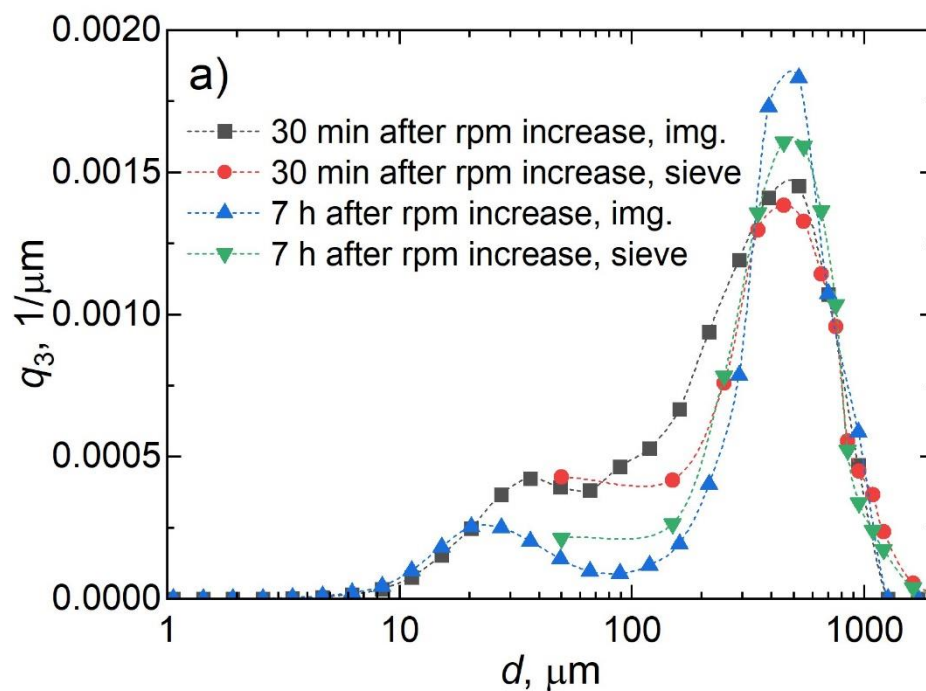
Parametry procesu podczas testu: dozowanie cieczy do granuladora 0,127 kg/s, prędkość liniowa powietrza fluidyzującego 1,8376 m/s, opory złoża fluidalnego 20-22 mbar, temperatura suszenia, ciśnienie atomizacji dla eksperymentu bez użycia tensydów 3,2 bar, w przypadku użycia tensydów 2,5 bar.

Zaobserwowano wpływ wzrostu prędkości obrotowej młyna na rozkład wielkości granул.

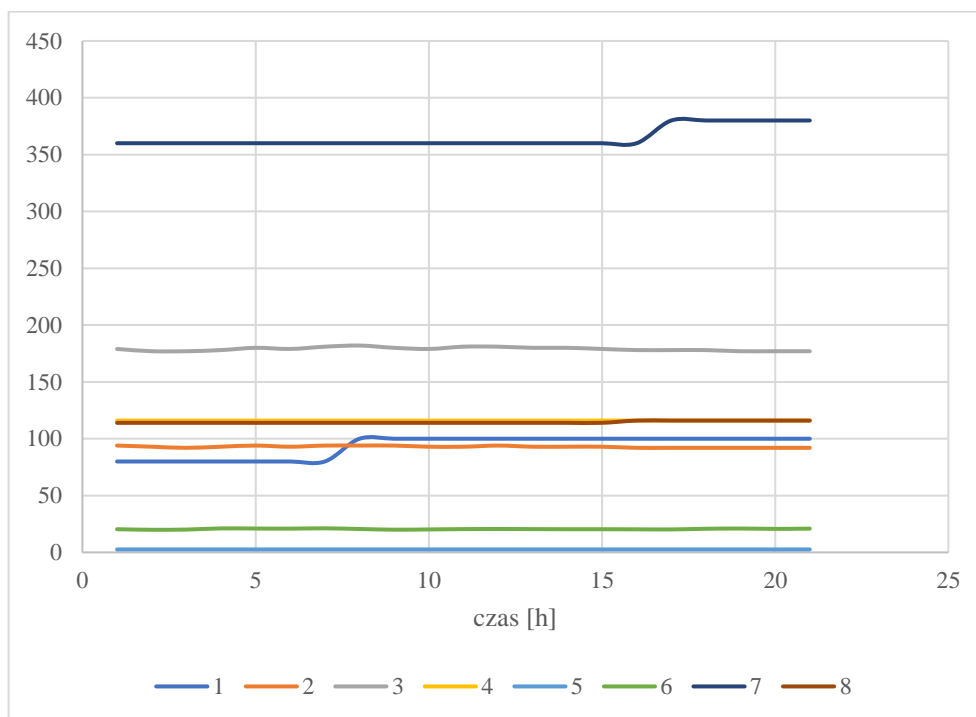


Rys. 32. Wpływ prędkości mielenia w procesie suszenia i granulacji Zn(II)IDHA (z dodatkiem tensydów) na rozkład wielkości ziaren; przed zwiększeniem (po lewej) i po zwiększeniu (po prawej) prędkości obrotowej młyna, kolory oznaczają różne serie prób.

Według rozkładów masowych uzyskanych z analizy sitowej, średnia wielkość cząstek granulowanych biorących udział w procesie zmniejszyła się, po zwiększeniu prędkości wirnika, o ok. 15% (z 586 na 538 μm) (Rys. 32). W niedługim czasie po zmianie prędkości obrotowej młyna zauważamy spadek stężenia frakcji o większych rozmiarach, natomiast wzrasta stężenie drobnej frakcji. Należy zauważyć, że w początkowej fazie (krzywe odpowiadające próbkom pobranym 30 minut po zwiększeniu obrotów na Rys. 33) występuje znaczny wzrost frakcji o średnicy 40-100 μm (Rys. 34), które są typowym wynikiem efektu mielenia. Wyniki te były opublikowane w pracy, w której jestem współautorem [81].



Rys. 33. Wpływ prędkości obrotowej młyna na rozkład wielkości ziaren; porównanie wyników otrzymanych analizą sitową i metodą analizy obrazu



Rys. 34. Zmiana wybranych parametrów w czasie podczas eksperymentu ze zmianą prędkości obrotowej młyna: 1 – obciążenie młyna [%]; 2 – temperatura powietrza wlotowego [°C]; 3 – temperatura powietrza wlotowego [°C]; 5 – ciśnienie rozpylania [bar]; 6 – opory złoża fluidalnego [mbar]; 7 – nadawa [l/h]; 8 – przepływ powietrza procesowego [$\text{m}^3/\text{h} \times 10^{-2}$]

W trakcie przeprowadzonego eksperymentu osiągnięto maksymalną nadawę $380 \text{ dm}^3/\text{h}$ co, w przeliczeniu na suchą masę i średnia wilgotność (2%) produktu, daje nam w przybliżeniu 192 kg/h ($4,6 \text{ t}/24 \text{ h}$) (Rys. 32.). Przy stabilnym procesie, gdy strumień zawrotu granulatu przez młyn wynosi 103 kg/h , nie zanotowano problemów z transportem pneumatycznym półproduktu ani problemów z zapychaniem młyna. Natomiast trzeba podkreślić, iż czym wyższa jest nadawa, tym bardziej układ jest czuły na niestabilności procesu i błędy obsługi. Przy stabilnym procesie całkowita ilość odebranej mieszaniny z granulatora wynosi, w przybliżeniu, 295 kg/h . W przypadku zakłócenia procesu suszenia i przyrostu granul a, tym samym, zmiany rozkładu ziaren (np. tylko 50% granulatu mieści się w założonym przedziale $200\text{-}900 \mu\text{m}$) ilość materiału odebranego z granulatora i przeznaczonego do przesiania, wzrasta do 384 kg/h ; obciążenie młyna wzrasta wtedy do 192 kg/h . Fluktuacje tego typu grożą przerwami w procesie ze względu na fizyczne zapchanie się układu transportu pneumatycznego bądź młyna (Rys. 35).



Rys. 35. Niedrożny młyn w wyniku niestabilności procesu i wzrostu strumienia mielonego materiału (powyżej 190 kg/h)

4.3.3 Analiza procesu i otrzymanego granulatu

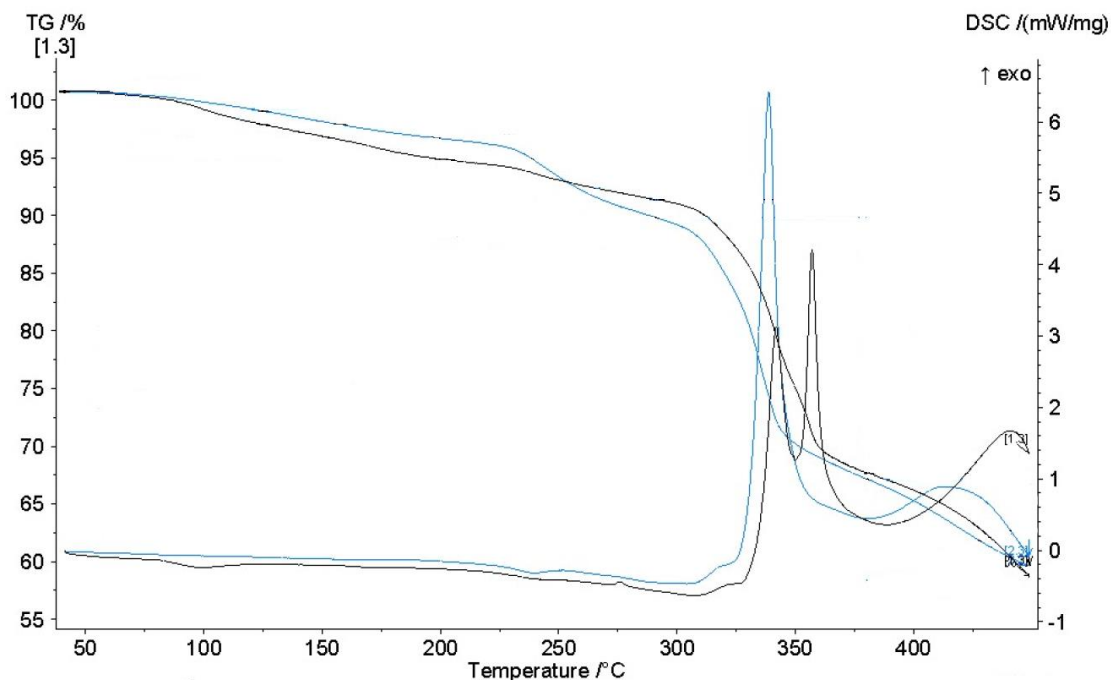
Wykonano również próby granulacji w procesie ciągłym z zawrotem pyłu i nadziarna do granulatora przez młyn. Z przeprowadzonych testów wynika istotna cecha produktu, skutkująca koniecznością utrzymania wysokiej temperatury na złożu fluidalnym (nawet do 116°C) w celu uniknięcia problemów z transportem mieszanki

materiału, który w warunkach niższej temperatury na złożu okazywał się być nie wystarczająco sypki. Wykonano analizę XRD wysuszonego materiału, co ujawniło zawartość frakcji amorficznej w próbce, co może mieć wpływ na jej zachowanie. Analizy TG oraz DSC nie wykazały wystąpienia przejścia szklistego, które mogłoby się w podobny sposób objawić, powodując niekontrolowaną aglomerację drobin ciała stałego.

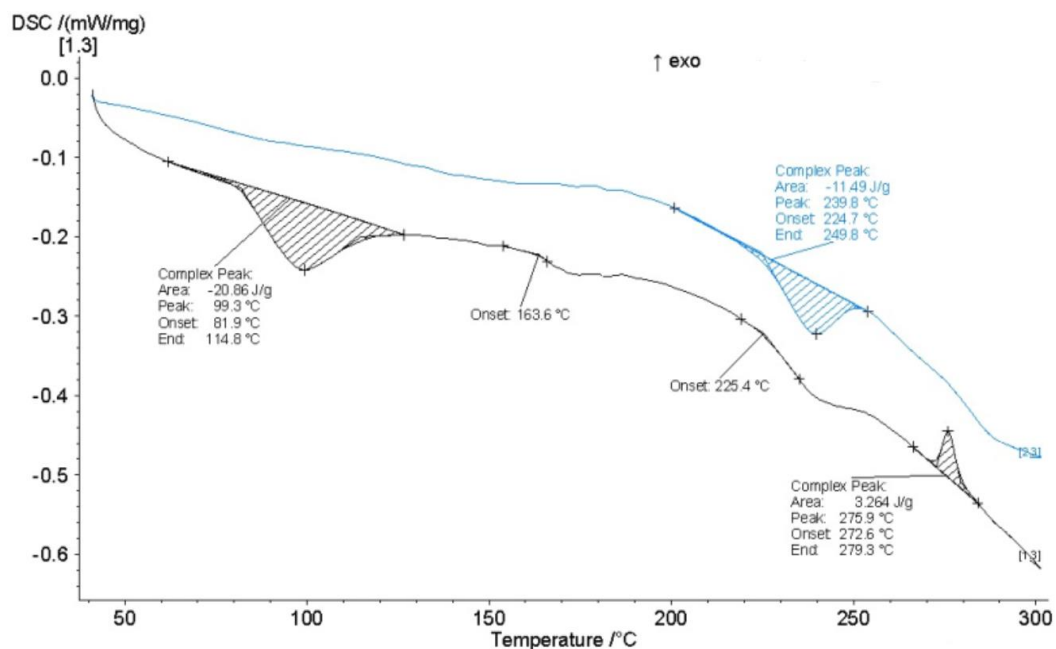
4.3.3.1 Analiza termogravimetryczna produktu końcowego

W celu sprawdzenia wytrzymałości termicznej otrzymanego granulatu o wielkości ziarna między 200 a 900 μm wykonano analizy termogravimetryczne z użyciem TG-DSC (Rys. 36). Do wykonania analiz użyto zbliżonych mas próbek (21,1 mg dla próbki bez tensydów i 19,8 mg dla próbki z tensydami: GlucoPON GD70 + Synergen G2D); dla obu próbek można zauważyć zadowalającą stabilność termiczną określaną przez efekty egzotermiczne obserwowane powyżej temperatury 300°C. Pomędzy badanymi próbkami widoczna jest jednak różnica, zarówno w ubytku masy jak i temperaturach przemian w zakresie niższych temperatur. Do temperatury ok 150°C mamy do czynienia z odparowaniem wody luźno związanej, ubytek masy dla próbki bez tensydu wynosi 2,86%, natomiast dla próbki z dodatkami środków powierzchniowo czynnych 1,61%. Dla próbki bez tensydów, do temperatury 200°C, obserwujemy spadek masy o 3,03% odpowiadający odparowaniu wilgoci całkowitej. Następnie, w zakresie temperatur 200-291°C, zauważalny jest ubytek masy wynoszący 3,48%, który jest związany z początkiem rozkładu termicznego próbki (na krzywej DSC (Rys. 37) zauważalny jest niewielki pik egzotermiczny). Efekt ten jest również zauważalny na widmie QMS (Rys. 38.) gdzie obserwujemy wzrost intensywności linii odpowiadających CO_2 ($m/z=44$) oraz N_2O ($m/z=46$), będących produktami rozpadu czynnika chelatującego. W przypadku próbki z dodatkiem tensydów w zakresie temperatur 150-290°C na krzywej TG zaobserwowano spadek masy o 9,2%, natomiast na krzywej DSC zauważalna jest zmiana endotermiczna (Rys. 36, Rys. 37). W omawianym przypadku przemiana ta jest powiązana jest z emisją gazów rejestrowaną przez kwadrupolowy spektrometr masowy (Rys. 39). Obserwowany produkt o $m/z=50$ najprawdopodobniej pochodzi z rozpadu łańcucha tensydu: poliglukozydu C_{10} - C_{12} -alkilowego lub pochodnej aminy alkilotłuszczowej. Dodatek wymienionych surfaktantów jest elementem różniącym analizowane próbki i sygnał o $m/z=50$ nie występuje w tym przedziale temperatur dla czystego Zn(II)IDHA.

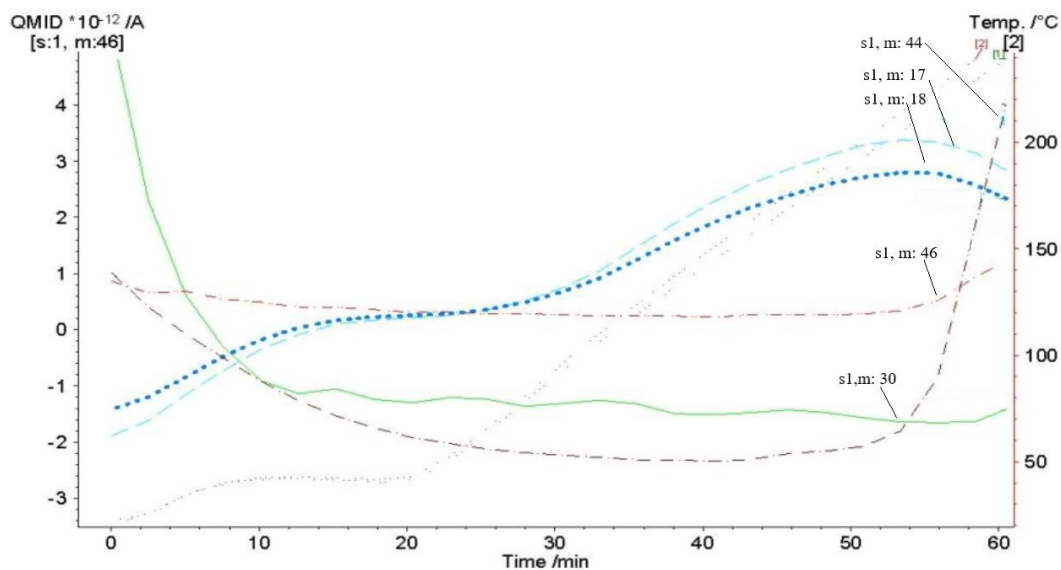
Przemiany zachodzące w zakresie temperatur 300-375°C wiązały się ze spadkiem masy próbek o 23,78% i 22,73% (odpowiednio dla próbki czystej i z dodatkiem tensydów), natomiast powyżej tej temperatury o odpowiednio 8,83% i 7,44%.



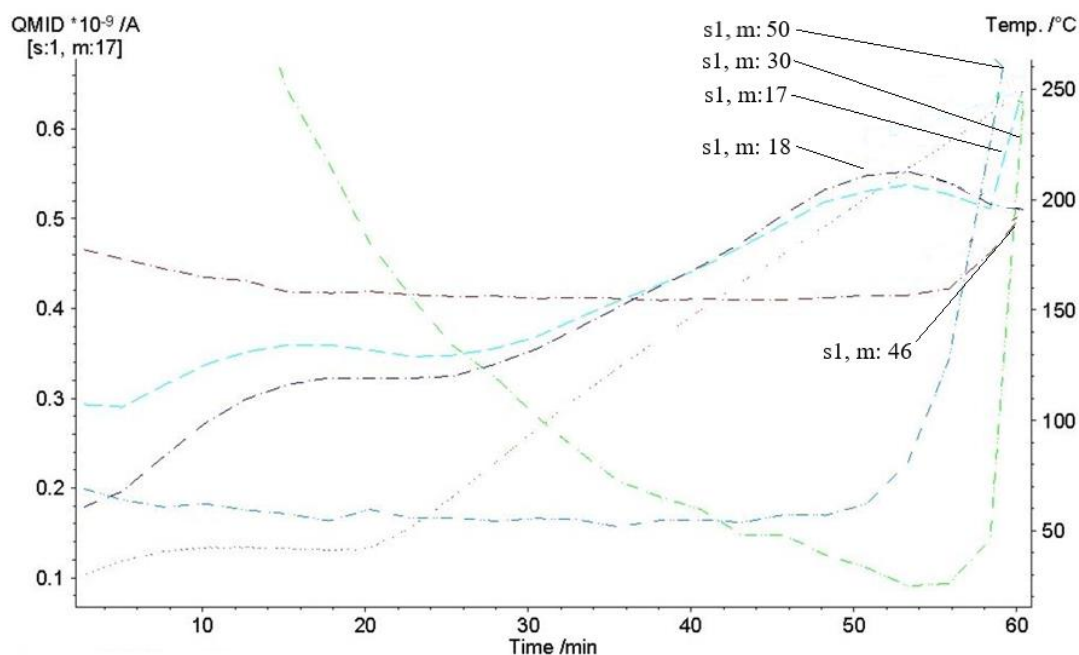
Rys. 36. Termogram granulatu Zn(II)IDHA (frakcja 200-900 μm): (—) – czysty kompleks, (---) – produkt z dodatkiem tensydu



Rys. 37. Krzywe DSC z zaznaczonymi przemianami cieplnymi w zakresie temperatur 20-300°C dla próbek granulatu Zn(II): (—) – czysty kompleks, (---) – produkt z dodatkiem tensydu



Rys. 38. Chromatogramy prądu jonowego dla wybranych wartości m/z produktów uwalnianych podczas ogrzewania granulatu Zn(II)IDHA bez dodatku tensydu (krzywe DSC-TG-QMS), zakres temperatury 20-300°C

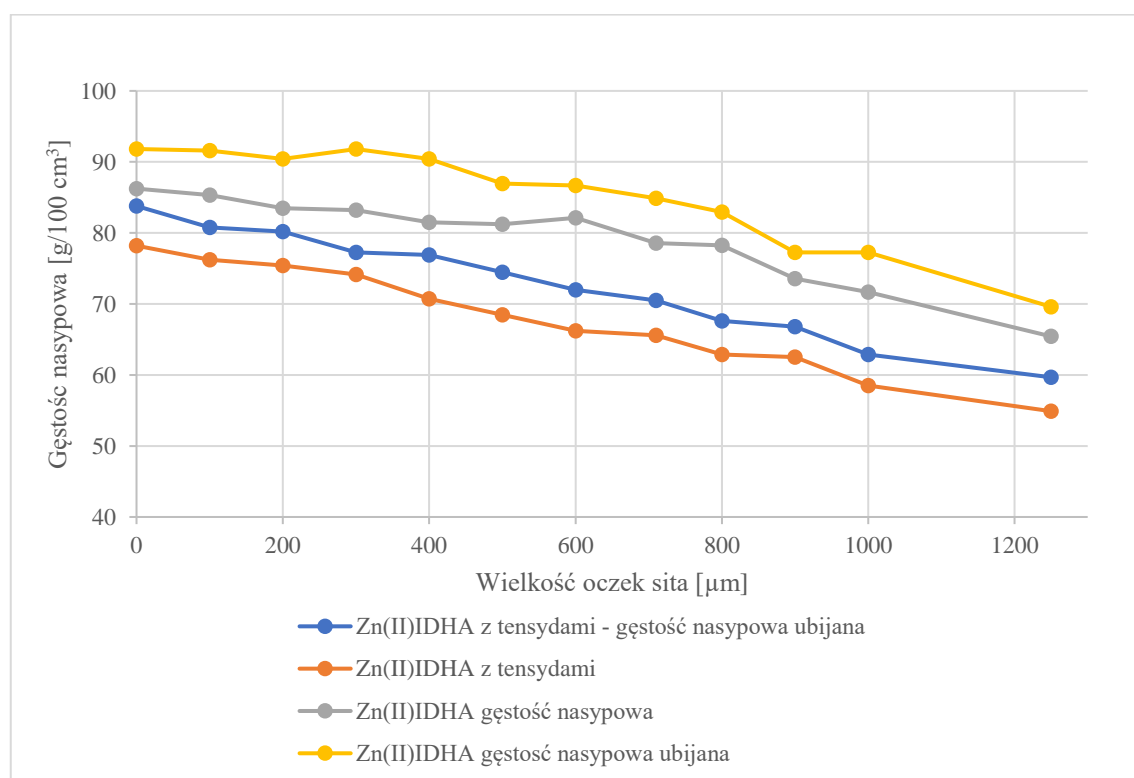


Rys. 39. Chromatogramy prądu jonowego dla wybranych wartości m/z produktów uwalnianych podczas ogrzewania granulatu Zn(II)IDHA z dodatkiem tensydu (krzywe DSC-TG-QMS), zakres temperatury 20-300°C

Na podstawie zasady określającej, że maksymalna temperatura powierzchni płaskiej z którą ma kontakt produkt poddawany przerobowi powinna być mniejsza o 75°C od wyznaczonej temperatury rozkładu [88] [89], dla analizowanych granulatu Zn(II)IDHA bezpieczna temperatura instalacji musi wynieść poniżej 200°C.

4.3.3.2 Wpływ tensydu na gęstość nasypową

Zbadano gęstość nasypową poszczególnych frakcji granulatu Zn(II)IDHA otrzymanego w eksperymentach suszenia i granulacji przy zachowaniu stabilnego złoża fluidalnego (przez minimum 40 min.), utrzymując różnicę ciśnień 21 mbar. Pomiary wykonywano w oparciu o normę PN-ISO7837 i PN-ISO1237 [72][73]. Porównano wyniki (Rys. 40, Tabela 10) uzyskane dla nawozu czystego i zawierającego dodatki powierzchniowo czynne (Glucopon GD70 + Synergen G2D).



Rys. 40. Gęstości nasypowe wybranych frakcji granul bez i z dodatkiem tensydów

Tabela 10. Gęstości nasypowe poszczególnych frakcji granulatu Zn(II)IDHA

Średnica oczek sita [μm]	Czysty Zn(II)IDHA		Zn(II)IDHA z dodatkiem tensydów	
	Gęstość nasypowa [g/100ml]	Gęstość nasypowa ubijana [g/100ml]	Gęstość nasypowa [g/100ml]	Gęstość nasypowa ubijana [g/100ml]
1250	65,43	69,60	54,9	59,67
1000	71,68	77,28	58,49	62,89
900	73,57	77,25	62,53	66,8
800	78,23	82,92	62,9	67,63
710	78,57	84,86	65,57	70,51
600	82,11	86,67	66,21	71,97
500	81,23	86,93	68,49	74,45
400	81,50	90,41	70,74	76,89
300	83,20	91,81	74,16	77,25
200	83,46	90,42	75,4	80,21
100	85,33	91,60	76,2	80,77
0	86,24	91,80	78,2	83,79

Z otrzymanych wyników możemy wywnioskować wyraźny wpływ dodatku tensydu do roztworu przed etapem suszenia na produkt końcowy i obniżenie obu gęstości nasypowych. Obliczono również parametr Hausnera, który określa sypkość substancji stałych (Tabela 11). Wartość tego współczynnika wskazuje siłę, z jaką cząsteczki w mieszaninie materiału sypkiego przyciągają się nawzajem. Wyższa wartość sugeruje większą kohezynność i mniejsza łatwość przepływu proszku, co jest czynnikiem niekorzystnym dla potencjalnego użytkownika nawozu. W przypadku tego współczynnika nie zauważono znacznej zmiany jego wartości dla próbek granulatu z dodatkiem tensydu w porównaniu do czystego chelatu. Wyznaczono również indeks Carra (Tabela 11), który także jest wskaźnikiem sypkości związanym z gęstością nasypową luźną i ubijaną. Im wyższa wartość tego indeksu, tym produkt jest bardziej sypki. Tutaj również nie zauważono istotnej różnicy dla obu próbek. Zgodnie z klasyfikacją podaną w literaturze [90] badane produkty można określić mianem sypkich i niewykazujących tendencji do kohezji w całym zakresie wielkości frakcji traktowanych jako produkt końcowy, tj. o średnicach granułów 200-900 μm

Tabela 11. Współczynnik Hausnera (HR) i indeks Carra (CI) dla poszczególnych frakcji granulatu

Średnica oczek sita [μm]	Czysty Zn(II)IDHA		Zn(II)IDHA z dodatkiem tensydów	
	HR	CI	HR	CI
1250,00	1,064	6,21	1,087	7,99
1000,00	1,078	6,06	1,075	7,00
900,00	1,050	6,13	1,068	6,39
800,00	1,060	6,68	1,075	6,99
710,00	1,080	6,98	1,075	7,01
600,00	1,056	7,40	1,087	8,00
500,00	1,070	7,57	1,087	8,01
400,00	1,109	7,38	1,087	8,00
300,00	1,103	7,73	1,042	4,00
200,00	1,083	7,97	1,064	6,00
100,00	1,073	7,49	1,060	5,66
0,00	1,064	6,87	1,071	6,67

4.3.3.3 Wpływ na gęstość właściwą granul dodatku tensydu

W celu dokonania charakterystyki morfologii granul powstałych w procesie ciągłym wykonano analizy gęstości szkieletowej i powierzchni właściwej. W tym celu wykorzystano automatyczny piknometr helowy, który umożliwia wykonanie analizy porowatych proszków. W tabelach 12 i 13 przedstawiono wyniki analiz dodatku na powstałe granule.

Tabela 12. Gęstość szkieletowa granulatu (ρ_s) Zn(II)IDHA bez dodatku tensydu

Zakres wielkości granul [μm]	$\rho_s \pm SD(\rho_s)$ [g/cm ³]	$U_c(\rho_s)$ [g/cm ³]	$V_s \pm SD(V_s)$ [cm ³]	$T \pm SD(T)$ [°C]
100-200	1,9787 ± 0,0037	0,01	0,2760 ± 0,0005	25,11 ± 0,19
200-300	2,0163 ± 0,0039	0,01	0,3017 ± 0,0006	25,28 ± 0,25
400-500	2,0351 ± 0,0042	0,01	0,2851 ± 0,0006	25,87 ± 0,09
800-900	2,0429 ± 0,0021	0,01	0,2810 ± 0,0003	25,95 ± 0,07
1000-1250	2,0601 ± 0,0054	0,01	0,2878 ± 0,0008	25,58 ± 0,12

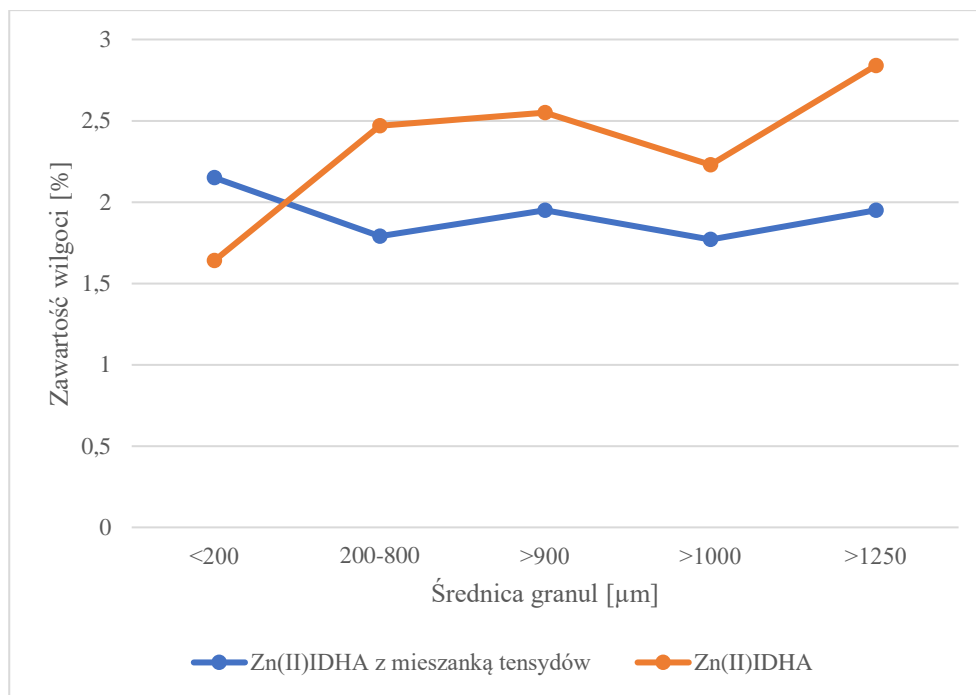
Tabela 13. Gęstość szkieletowa granul Zn(II)IDHA z tensydami

Zakres wielkości granul [μm]	$\rho_s \pm SD(\rho_s)$ [g/cm ³]	$U_c(\rho_s)$ [g/cm ³]	$V_s \pm SD(V_s)$ [cm ³]	$T \pm SD(T)$ [°C]
200-300	1,8667 ± 0,0032	0,01	0,2931 ± 0,0005	26,16 ± 0,19
400-500	1,8469 ± 0,0026	0,01	0,3048 ± 0,0004	26,37 ± 0,09
800-900	1,8708 ± 0,0033	0,01	0,3226 ± 0,0006	26,38 ± 0,05

Wartość gęstości szkieletowej granul czystego Zn(II)IDHA jest wyższa niż dla produktu otrzymanego z dodatkiem tensydów (Glucopon GD70 + Synergen G2D). Możliwe, że jest to efekt pienienia roztworu podczas suszenia oraz tworzenia się mniejszej kropli podczas rozpylania za pomocą dyszy. Pienienie uzasadnia również wyższe wartości powierzchni właściwej granul przygotowanych z dodatkiem środków powierzchniowo czynnych do roztworu poddawanego obróbce.

4.3.3.4 Zależność zawartości wody od średnicy granul

W procesie wytwarzania granul metodą FBSG istotne znaczenie dla jakości gotowego produktu ma zawartość wody po procesie suszenia. Przeprowadzono badania zawartości wilgoci w różnych frakcjach, dla granulatu wytworzonego w procesie ciągłym, zarówno z dodatkiem tensydów (Glucopon GD70 + Synergen G2D), jak i bez ich użycia. Analizowano zawartość wody metodą grawimetryczną. W tym celu zostały pobrane próbki, w momencie gdy osiągnięto stabilne złożo fluidalne. Wyniki przedstawiono na Rys. 41 oraz w Tabeli Tabela 14.



Rys. 41. Zależność zawartości wilgoci od wielkości frakcji granulatu

Tabela 14. Zawartość wilgoci dla różnych wielkości frakcji granulatu

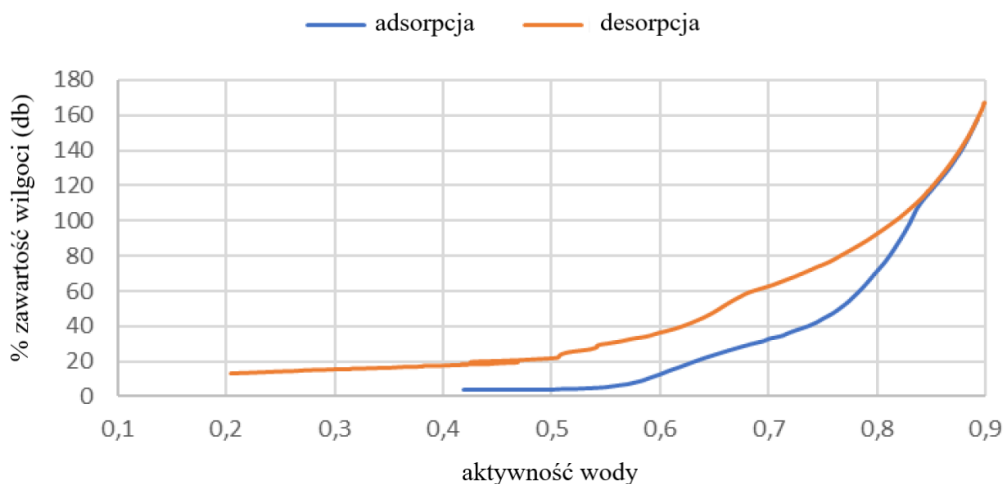
Średnica granul [µm]	Zawartość wody [%]	
	Zn(II)IDHA	Zn(II)IDHA z dodatkiem tensydów
>1250	2,84	1,95
>1000	2,23	1,77
>900	2,55	1,95
200-800	2,47	1,79
<200	1,64	2,15

Z otrzymanych wyników możemy wnioskować o różnicach właściwości powierzchni granul Zn(II)IDHA z tensydami w stosunku do czystego chelatu i zwiększoną łatwością odparowania wody z granul w procesie, który był prowadzony w tej samej temperaturze suszenia i tej samej wielkości złożu fluidalnym. Zwiększona powierzchnia granul otrzymanych z roztworu z tensydami może przyczyniać się do większej prędkości schnięcia utworzonego ciała stałego w procesie FBSG, w momencie opadania cząstek stałych w złożu fluidalnym. W przypadku produktu bez dodatków zauważalny jest również efekt większej zawartości wody we frakcjach o większej średnicy, co może być spowodowane mniej spękaną, bardziej związłą postacią granul w porównaniu do granul z tensydami, co utrudnia uwalnianie wody z wnętrza aglomeratu.

Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że zawartość wody w otrzymanych w procesie granulacji jest na poziomie umożliwiającym uzyskanie odpowiedniego stężenia cynku w nawozie.

4.3.3.5 Analizy dynamicznej sorpcji wilgoci

W celu zbadania tendencji do wchłaniania wilgoci z powietrza badanych granulatów i przybliżenia warunków przechowywania wykonano analizy dynamicznej sorpcji i desorpcji wody i wyznaczono parametry aktywności wody skupiając się głównie na pochłanianiu wody. Parametr krytycznej aktywności wody (a_w^*) jest bardzo użyteczny w przewidywaniu warunków przechowywania proszków, można oczekiwać zbrylenia materiału sypkiego przy wilgotności względnej powietrza RH wyższej od wartości $a_w^* \times 100$ jego składników [93]. Badaniu poddano produkt, jak również frakcję poniżej 200 μm próbek Zn(II)IDHA z tensydami oraz bez. Na krzywej sorpcji wody (Rys. 42) frakcji 200-900 μm badanego nawozu bez dodatków można odnotować stopniowy wzrost zawartości wilgoci, od wartości początkowej 3% wilgoci w produkcie do 154,51%, uznanej jako wartość końcową. Wyznaczono dwie krytyczne wartości adsorpcji $a_w^* = 0,55$ i $0,75$. Podczas desorpcji roztwór stopniowo oddaje wodę. Próbka nie powraca do stanu początkowego, końcowa zawartość wilgoci po desorpcji to 13,25% – jest to zatem przemiana nieodwracalna. Wartości krytyczne dla desorpcji to odpowiednio 0,68, 0,54, 0,51 i 0,44. Próbka uległa znaczącym zmianom wizualnym co zostało pokazane na zdjęciu (Rys. 43).

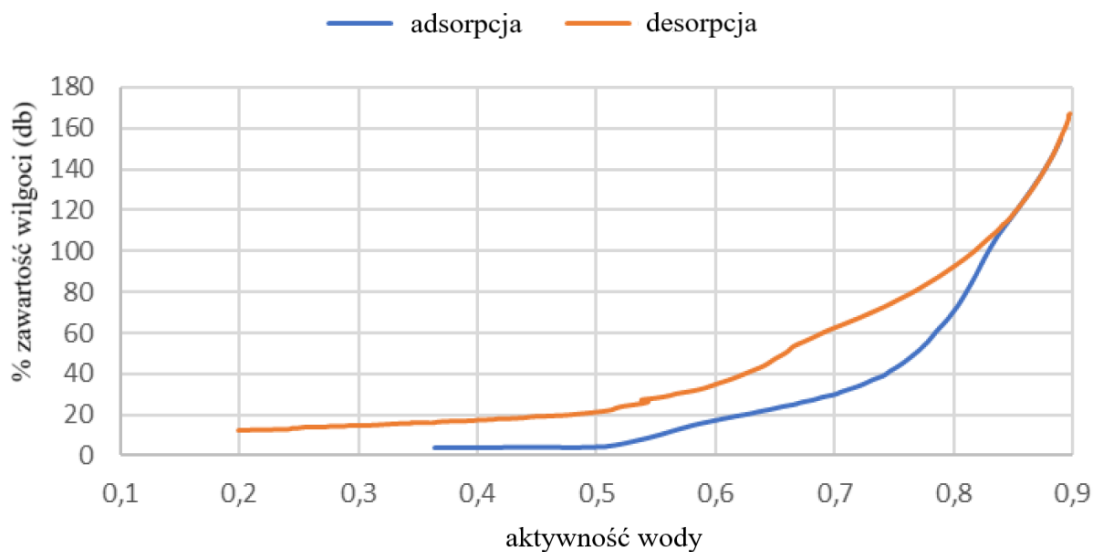


Rys. 42. Krzywe adsorpcji i desorpcji wody na granulacie Zn(II)IDHA (frakcja 200-900 μm)



Rys. 43. Fotografie próbek nawozu mineralnego Zn(II)IDHA przed (po lewej) i po rejestracji izotermi adsorpcji wody (po prawej)

Na krzywej sorpcji wody próbki tego samego nawozu o wielkości drobin poniżej 200 μm (Rys. 44) odnotowujemy stopniowy wzrost wilgoci z charakterystycznymi wartościami krytycznymi 0,52 i 0,75, całkowity przyrost zawartości wody wyniósł 150,94% (związek rozpływa się). Podczas desorpcji roztwór stopniowo oddaje wodę do wartości $a_w=0,54$. W tym momencie następuje krystalizacja składników, w efekcie widoczny jest delikatny skok aktywności wody w komorze pomiarowej do wartości 0,55. Po krystalizacji próbka nie ulega dalszym zmianom. Próbka nie powraca do stanu początkowego jest to przemiana nieodwracalna. Próbka uległa znaczącym przemianom wizualnym, które możemy zaobserwować na zdjęciach (Rys. 45).

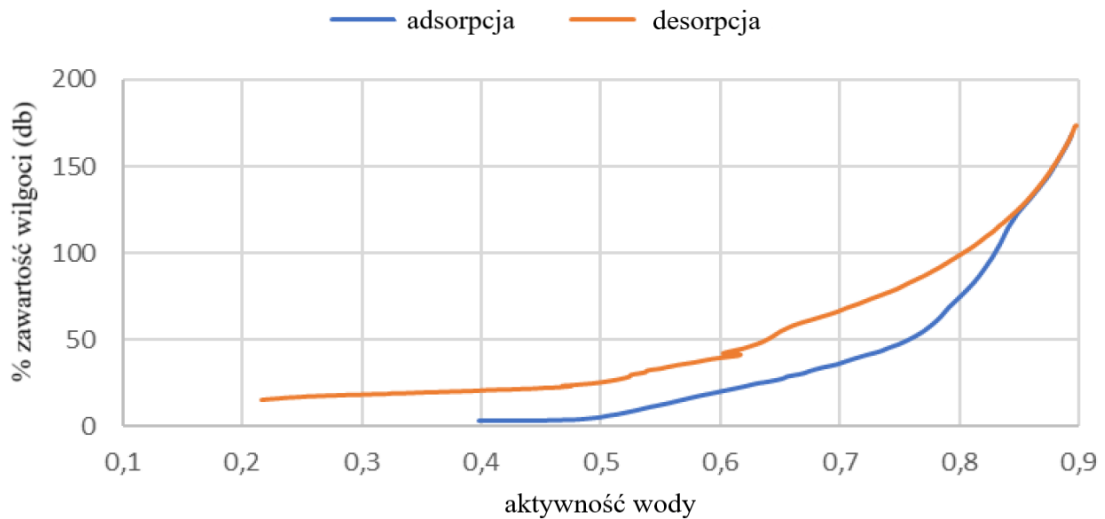


Rys. 44. Krzywa adsorpcji i desorpcji wody przez Zn(II)IDHA (frakcja poniżej 200 μm)



Rys. 45. Fotografie próbek nawozu mineralnego Zn(II)IDHA (frakcja poniżej 200 μm) przed (po lewej) i po rejestracji izotermi adsorpcji wody (po prawej) krzywych sorpcji

Na krzywej sorpcji wody (Rys. 46) granul Zn(II)IDHA z dodatkiem tensydów (frakcja 200-900 μm) można odnotować stopniowy przyrost wilgotności do 165,16%, z punktami charakterystycznymi krytycznej adsorpcji przy $a_w^*=0,49$ i $0,78$. Próbkę uległa znaczącym zmianom wizualnym (rozpywa się; Rys. 47). Podczas desorpcji roztwór stopniowo oddaje wodę do wartości $a_w=0,6$. W tym momencie następuje krystalizacja składników przez co widoczny jest delikatny skok aktywności wody w komorze pomiarowej do wartości $0,62$. Po krystalizacji próbka nie ulega dalszym zmianom. Próbka po desorpcji nie powraca do stanu początkowego jest to przemiana nieodwracalna.

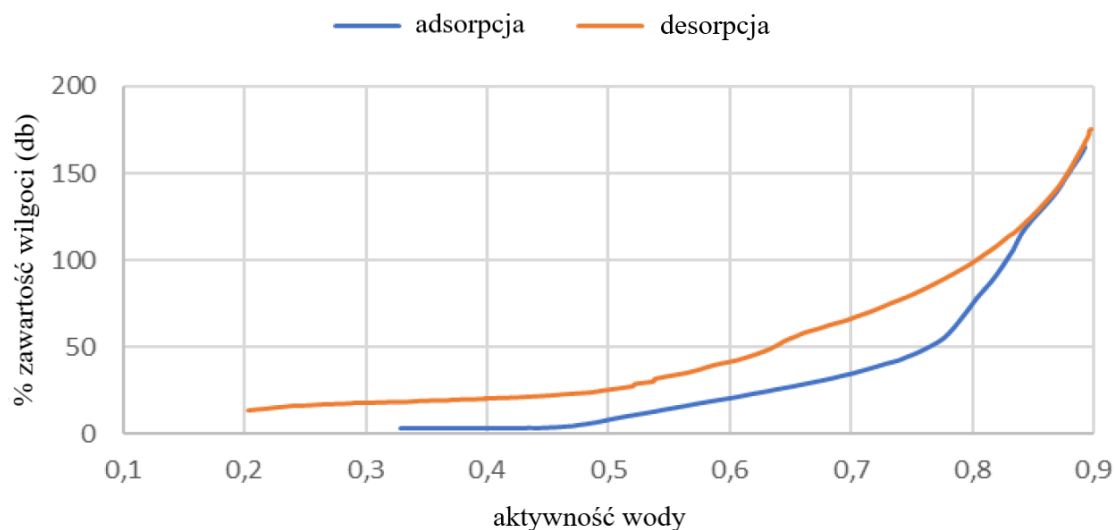


Rys. 46. Krzywe adsorpcji i desorpcji wody dla próbki granulatu Zn(II)IDHA z dodatkiem tensydów (frakcja 200-900 μm)



Rys. 47. Fotografie próbek nawozu Zn(II)IDHA z dodatkiem tensydów (frakcja 200-900 μm) przed (po lewej) i po rejestracji izotermi adsorpcji wody (po prawej)

Na krzywej sorpcji pokazanej na Rys. 48 można odnotować stopniowy przyrost wilgoci do 161,64% (rozpływanie się próbki) z charakterystycznymi wartościami krytycznej aktywności wody $a_w^*=0,47$ i $0,78$. Próbką po desorpcji również nie powróciła do stanu początkowego (Rys. 49), końcowa zawartość wilgoci wyniosła 13,94%, z wartościami krytycznymi dla desorpcji $0,46$, $0,58$, $0,72$ i $0,82$.



Rys. 48. Krzywe adsorpcji i desorpcji wody dla próbki Zn(II)IDHA z dodatkiem tensydów (frakcja poniżej 200 μm)



Rys. 49. Fotografie próbek frakcji pylistej (<200 μm) Zn(II)IDHA z dodatkiem tensydów przed (po lewej) i po rejestracji izotermy adsorpcji wody (po prawej)

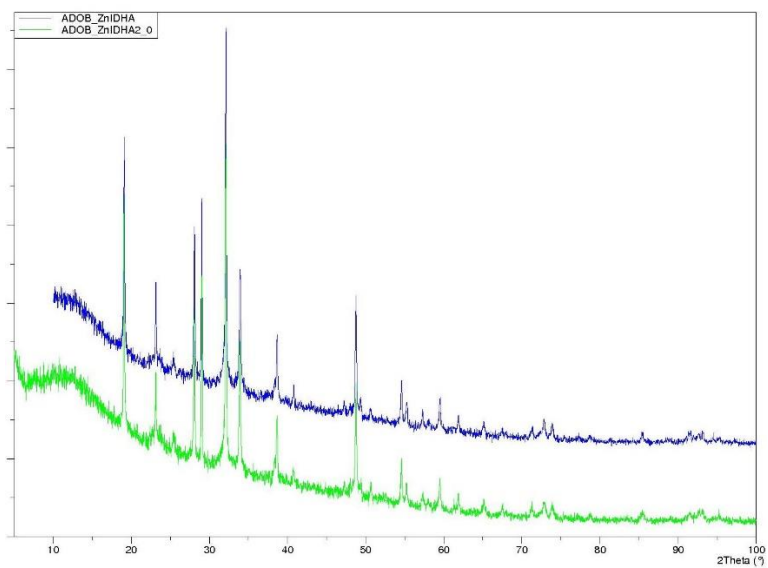
Tabela 15. Wyniki pomiarów aktywności wody badanych próbek

Rodzaj próbki	a_w	\bar{a}_w
Zn(II)IDHA, granulata (200-900 μm)	0,415	0,413
	0,412	
	0,413	
Zn(II)IDHA, frakcja pylista (< 200 μm)	0,366	0,365
	0,365	
	0,364	
	0,407	
Zn(II)IDHA z tensydami, granulata (200-900 μm)	0,397	0,400
	0,395	
	0,323	
Zn(II)IDHA z tensydami, frakcja pylista (< 200 μm)	0,324	0,324
	0,326	

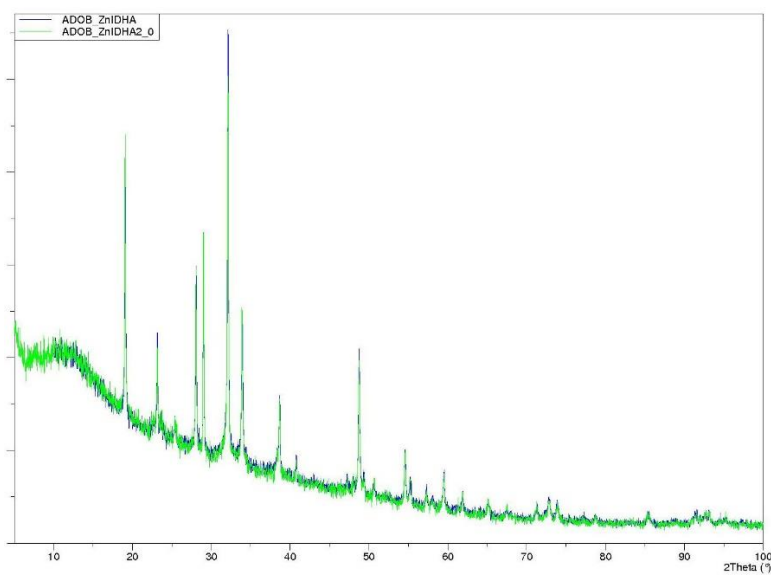
Analizując otrzymane wyniki zauważalny jest niewielki wpływ dodatku tensydów do badanego nawozu jak również wpływ wielkości frakcji na aktywność wody w produkcji. Pierwsze wyznaczone wartości krytyczne adsorpcji wody są nieznacznie wyższe dla próbek bez tensydów, co przenosi się również na moment rozplywu badanych ciał stałych. Ograniczając analizę do pożądanej frakcji (200-900 μm) widzimy na tyle wysokie wartości aktywności (0,4-0,42), że trzeba brać pod uwagę ryzyko zbrylania granulatu wystawionego na warunki atmosferyczne [91], w szczególności wysoką wilgotność względną, powyżej 50% [92]. Stąd zaleca się pakowanie produktu w szczelnie zamkniętych opakowaniach i przechowywanie w suchym i przewiewnym magazynie. Natomiast po użyciu nawozu nie należy go zostawiać we wszelkiego rodzaju otwartych lejach zasypowych, przenośnikach ślimakowych itp., gdyż wystawiony na wilgoć atmosferyczną może ulec zbrylaniu i jego wartości użytkowe (np.: rozpuszczalność) znacznie spadną.

4.3.3.6 Analiza XRD granulatu

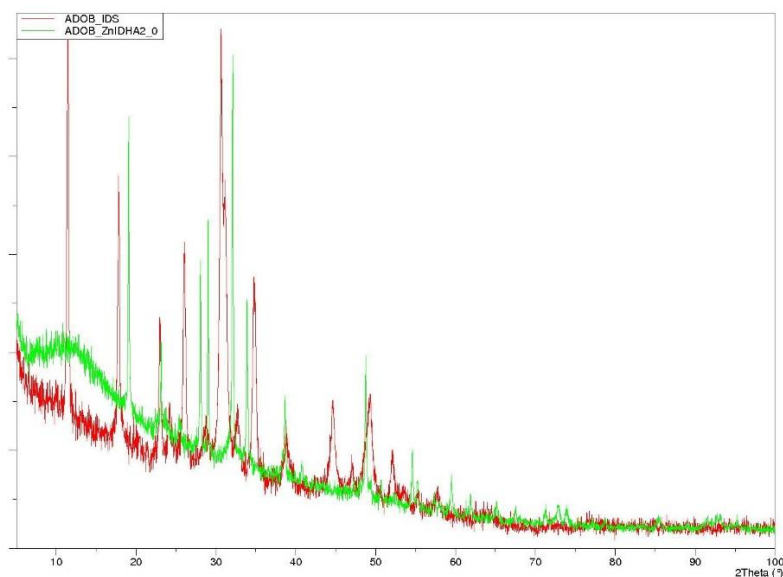
Konieczność stosowania wysokiej temperatury suszenia oraz kształt krzywych adsorpcji wskazuje na możliwość braku występowania w pełni wykształconej struktury krystalicznej związku. Wykonano analizę XRD granulatu Zn(II)IDHA z tensydami oraz bez, są identyczne z dokładnością do precyzji pomiaru – Rys. 50 (pokazuje to dokładnie Rys. 51 na którym oba dyfraktogramy nałożono na siebie). Jest to zgodne z oczekiwaniem, gdyż kilkuprocentowe zawartości tensydów są nie do wykrycia techniką dyfrakcji rentgenowskiej i nie powinny wpływać na strukturę produktu. Materiał sam w sobie zawiera znaczną ilość komponentu amorficznego. Na Rys. 52 porównano dyfraktogramy Zn(II)IDHA i IDHANa₄. Na krzywej uzyskanej dla Zn(II)IDHA widać szerokie maksimum przy ok. 12°. Z wielkości tego maksimum można oszacować, dość niepewnie, ilość składnika amorficznego na 30%.



Rys. 50. Dyfraktogramy próbek granulatu



Rys. 51. Nałożone dyfraktogramy próbek Zn(II)IDHA z dodatkiem tensydów (2.0) i bez



Rys. 52. Dyfraktogramy czynnika chelatującego i Zn(II)IDHA z tensydami (—)

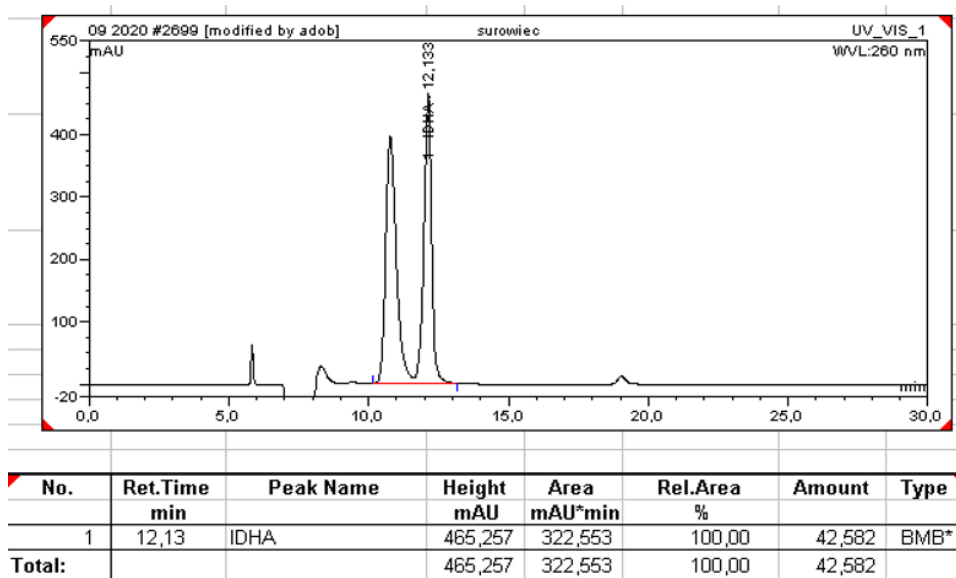
Częściowa amorficzność chelatu Zn(II)IDHA może mieć również wpływ na mechanizm wzrostu granul poprzez tworzenie mostków między granułami nie wynikającymi z relacji ciecz wiążąca - ciało stałe, ale będący konsekwencją struktury amorficznej podczas kolizji dwóch granul [94]. Przy niewłaściwych parametrach suszenia i granulacji na instalacji FBSG może to doprowadzić do mokrego gaszenia złoża fluidalnego [95].

4.3.3.7 Analiza fizyko chemiczna otrzymanego produktu

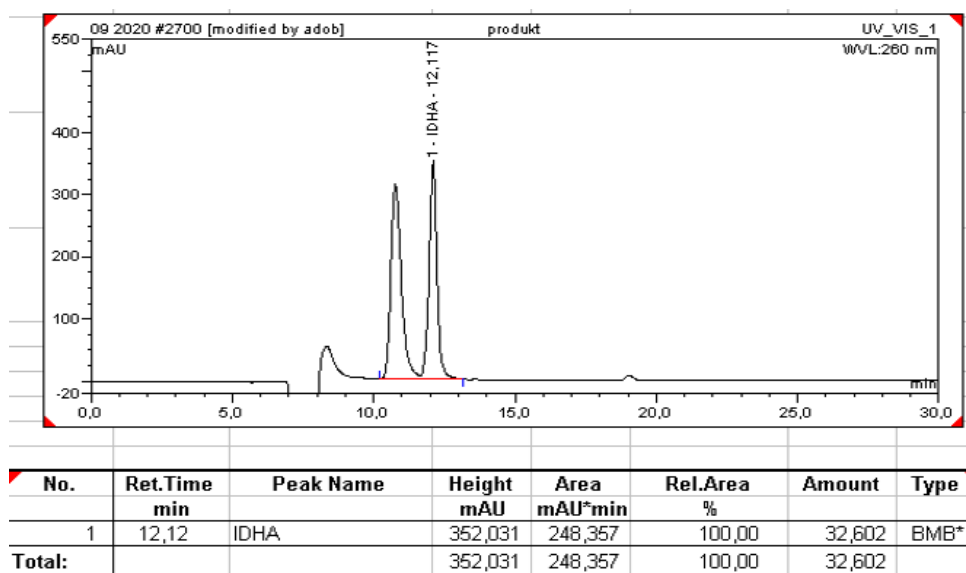
Po wysuszeniu produktu wykonano analizę stężenia cynku za pomocą techniki ICP OES. Zbadano frakcję o wielkości granul 200-900 μm . Wyniki dla nawozu uzyskanego w procesie z wykorzystaniem tensydów (Glucopon GD70 + Synergen G2D) i bez dodatków zostały przedstawione w Tabeli 16. Analizy zostały wykonane zgodnie z wcześniej opisaną metodyką. W celu określenia stężenia czynnika chelatującego próbki analizowano za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej, porównano również produktu po wysuszeniu jak i surowiec (roztwór) do przetworzenia (Rys. 53 i 54). Stosunek molowy Zn do czynnika chelatującego (Zn/IDHA) nie zmienia się dla roztworu i produktu po wysuszeniu i wynosi 1:0,96, co potwierdza brak degradacji czynnika chelatującego podczas procesu FBSG. W celu upewnienia się o zachowaniu funkcjonalności dodatków tensydów w wysuszonych produktach sprawdzono czy występuje pożądaný efekt obniżenia napięcia powierzchniowego i kąta zwilżania, wyniki przedstawiono w Tabeli 17.

Tabela 16. Stężenie Zn w próbkach produktu

Rodzaj próbki	Stężenie [%]
Zn(II)IDHA z tensydami	10,13±0,13
Zn(II)IDHA	9,95±0,21



Rys. 53. Chromatogram surowca przed suszeniem



Rys. 54. Chromatogram produktu po wysuszeniu

Tabela 17. Parametry cieczy przed suszeniem i roztworu granulatu

Próbka	Roztwór surowca przed suszeniem		Roztwór granulatu	
	Napięcie powierzchniowe [mN/m]	Kąt zwilżania [°]	Napięcie powierzchniowe [mN/m]	Kąt zwilżania [°]
Zn(II)IDHA bez tensydów	77,32±0,05	95,14±0,42		
Zn(II)IDHA z tensydami	29,47±0,01	32,59±1,46	28,84±0,17	32,42±1,14

Oprócz przedstawionych powyżej analiz wykonano również test rozpuszczalności otrzymanej próbki granulatu końcowego produktu, mieszczącego się w zakresie wielkości ziaren między 200-900 µm. Oznaczenie wykonano w oparciu o normę OECD 105, która polega na doprowadzeniu do stanu nasycenia, analizie stężenia mikroelementu i przeliczeniu na zawartość suchej masy. Po przeprowadzeniu analizy nie stwierdzono części nierozpuszczalnych, aż do nasycenia roztworu. Szybkość rozpuszczania w stężeniach początkowych i użytkowych jest zadowalająca i nie będzie powodować problemów w warunkach użytkowania.

4.3.4 Optymalizacja parametrów procesowych i metod ich kontroli

Z przeprowadzonych doświadczeń technologicznych oraz z badań laboratoryjnych wynika szereg obserwacji, dających przestrzeń do poprawy tak, aby proces mógł prowadzić wydajniej i bezpieczniej (minimalizując ryzyko wystąpienia suchego lub mokrego gaszenia złoża fluidalnego).

Temperatura suszenia:

W wyniku prowadzonych badań zauważono możliwość stosowania niższej temperatury suszenia dla produktów z dodatkiem tensydów.

Tabela 18. Zawartość cynku w granulowanym produkcie w zależności od temperatury suszenia

Temperatura suszenia [°C]	Stężenie cynku w granulacie [%]
112	10,12 ±0,095
114	9,98±0,083
116	10,1±0,15

Niższa temperatura suszenia pozwala uzyskać produkt z tensydem o wystarczającej ilości wilgoci i odpowiednim stężeniem badanego mikroelementu. Niższa temperatura suszenia

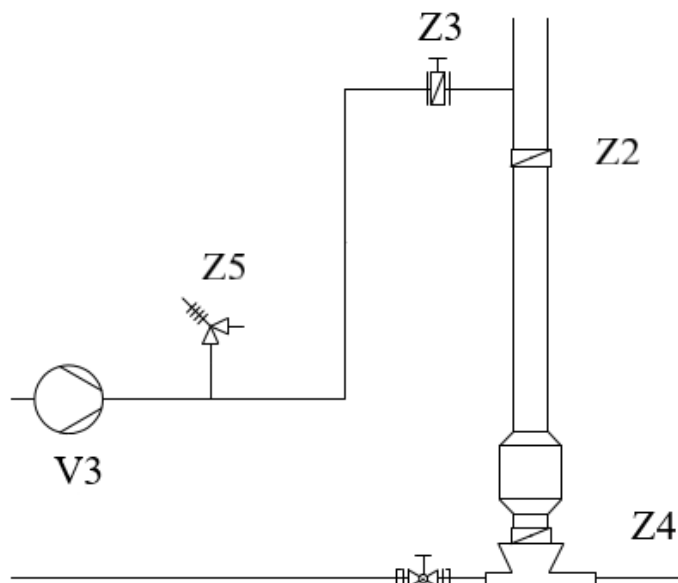
wpływie korzystnie na ograniczenie zużycia paliwa przez zmniejszone zapotrzebowanie na strumień ciepła.

Ciśnienie rozpylania:

W wyniku przeprowadzonych eksperymentów zauważono wpływ użycia tensydów w roztworze suszonym na ciśnienie rozpylania. W celu utrzymania pożądanej wielkości ziarna w złożu fluidalnym wystarczające jest używanie niższego ciśnienia rozpylania (na poziomie 2,5 bar) w porównaniu do ciśnienia powietrza rozpylania roztworu bez dodatku tensydów (3,5 bar).

Regulacja przepływu powietrza selektywnego:

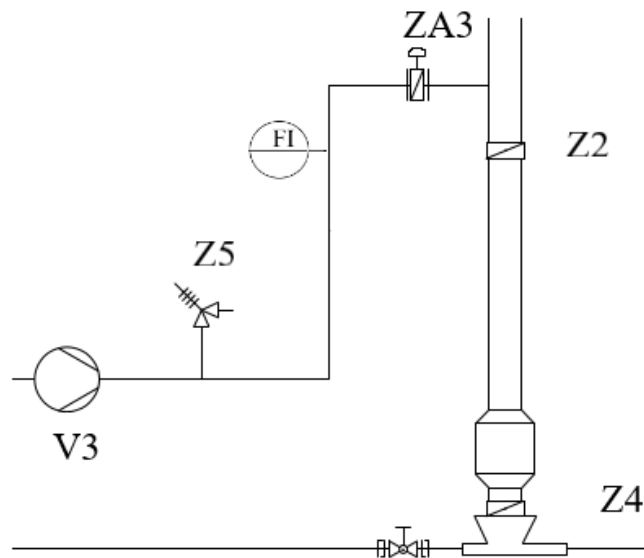
Regulacja strumienia masy mieszaniny granulatu jest istotnym elementem kontroli ilości złoża fluidalnego i tym samym stabilności procesu. W używanych na terenie firmy ADOB instalacjach kontrola polega na ręcznym sterowaniu zaworem typu przepustnica (Z3 na Rys. 55, nadmiar powietrza wydostaje się przez Z5). W ten sposób zmieniano ilość powietrza selektywnego, które wpływa bezpośrednio na ilość granulatu odbieranego z komory suszenia.



Rys. 55. Wycinek schematu odbioru selektywnego wysuszonego produktu

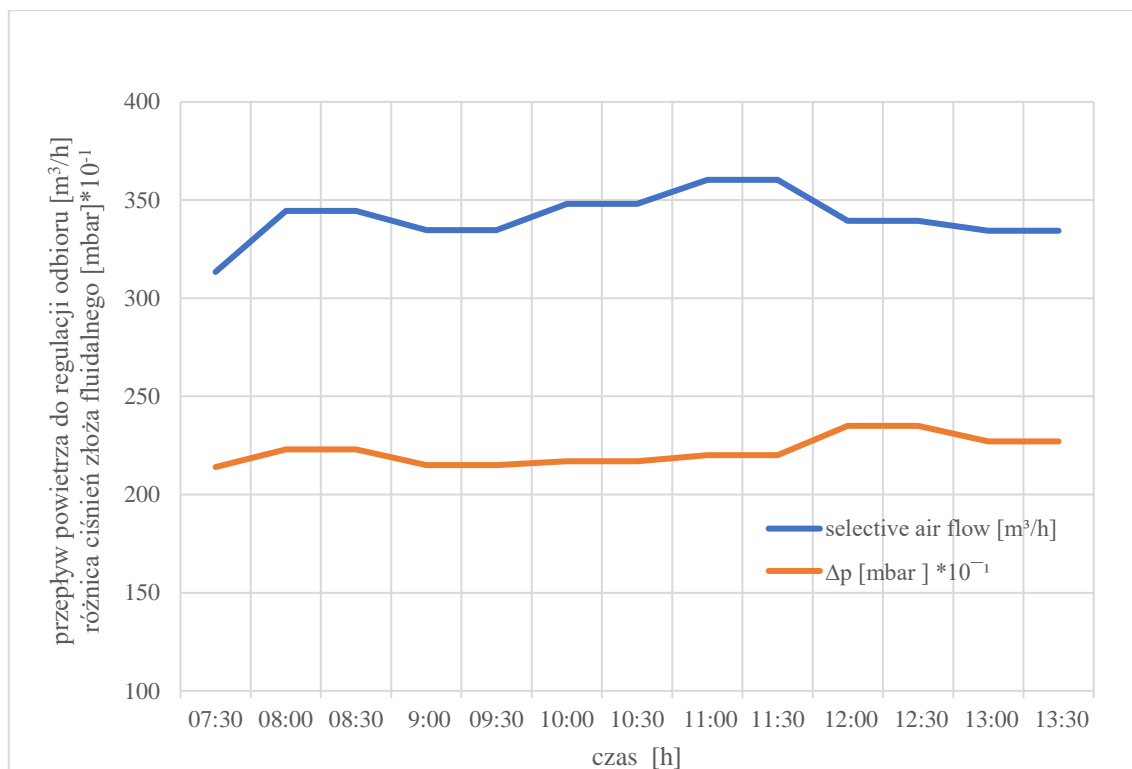
W trakcie przeprowadzanych eksperymentów uwydatniło się znaczenie tego układu sterowania procesem. Jego dokładność i powtarzalność mają bardzo duże znaczenie dla

stabilności procesu. Zaproponowano nowe urządzenia do kontroli ilości powietrza wylotowego (Rys. 56). Przez dołożenie układu sterującego pracą zaworu ZA3 i czujnika przepływu FI powietrza pomiędzy dmuchawą powietrza V3 a zaworem ZA3, zyskamy na dokładności w nastawach powietrza selektywnego. Jednocześnie zastosowane zmiany dają możliwość rozwinięcia układu sterowania na dużo bardziej niezależny od operatora.



Rys. 56. Wycinek schematu układu kontroli odbioru strumienia wysuszonego granulatu z zaproponowanymi ulepszeniami

Poniżej przedstawiono przykład zastosowania opisanego wyżej sterowania ilością powietrza selektywnego, gdzie zmiana ilości powietrza procesowego wpływa na rozkład wielkości ziaren frakcji, które tworzą złożę fluidalne).



Rys. 57. Zmiana przepływu powietrza selektywnego i oporów złoża w czasie

Zaproponowane zmiany wpływają znacząco na ograniczenie możliwych luk w elementach kontroli procesu FBSG.

Zaproponowany schemat suszenia i granulacji Zn(II)IDHA

W następstwie przeprowadzonych doświadczeń zaproponowano schemat procesu suszenia i granulacji Zn(II)IDHA z tensydami i bez dodatków. Optymalna temperatura suszenia dla produktu z tensydami wynosi 112°C, dla produktu bez tensydów 116°C. Stosowanie wskazanych tutaj parametrów wraz z kontrolą rozkładu wielkości ziaren na złożu fluidalnym umożliwia prowadzenie stabilnego procesu suszenia i granulacji na tego typu instalacji. Wsad początkowy (tzw. „zaszczepka”) powinien wynosić 180-200 kg. Zaleca się uruchomienie procesu od nadawy wynoszącej 200 dm³/h i równomierne rozprowadzenie cieczy na poszczególne dysze z niewielką różnicą między przepływami (± 5 dm³/h). Właściwy rozkład ziaren w stabilnym złożu fluidalnym przedstawia się następująco: 5-10% pyłu (ziaren poniżej 200 μ m), 60-75% ziaren w zakresie 200-900 μ m, 15-35% nadziarna (granul powyżej 900 μ m). Strumień nadawy powinno się podnosić średnio co 30 minut po rozpoczęciu recyrkulacji pyłu przez młyn do wartości końcowej ok. 360 dm³/h. Po osiągnięciu tej wielkości nadawy powinno się dążyć do

uzyskania stabilnego złoża fluidalnego. W wypadku spełnieniu tego warunku można zwiększyć nadawę do 380 dm³/h. Opracowane parametry suszenia i granulacji podano w Tabeli 19.

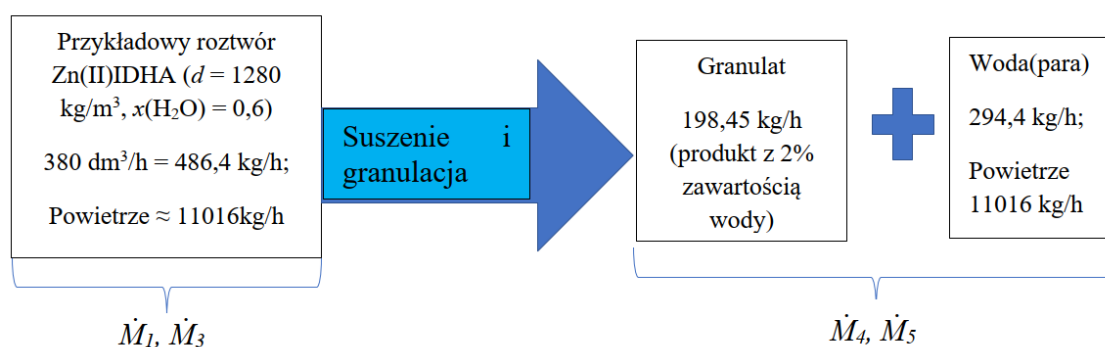
Tabela 19. Optymalne parametry suszenia i granulacji Zn(II)IDHA z tensydami i bez dodatków

Przepływ surowca [dm ³ /h]	Ciśnienie powietrza [bar]		Przepływ powietrza m ³ /h	Różnica temperatur [°C]
	Z tensydem	Bez tensydu		
200	2,0	2,2-2,5	10500	10-15
220	2,0-2,2	2,2-2,5	10700	10-15
240	2,2	2,2-2,5	10700	10-15
260	2,2	2,2-2,5	10700	15-20
280	2,2-2,4	2,5-3,0	11000	15-20
300	2,2-2,4	2,5-3,0	11000	15-20
320	2,2-2,4	2,5-3,0	11200	20-23
340	2,2-2,5	2,8-3,3	11200	20-23
360	2,4-2,7	3-3,3	11200-11400	23-25
380	2,4-2,7	3,2-3,5	11400-11600	23-25

Zmniejszenie emisji dwutlenku węgla i redukcja kosztów przez zastosowanie wymiennik

W procesie wykorzystywane jest gorące powietrze jako czynnik suszący, jak również do transportu ciała stałego w procesie fluidyzacji. Powietrze służące do procesów suszenia i granulacji jest zasysane z zewnątrz przez wentylator. Po przejściu przez filtr wpada do nagrzewnicy, gdzie osiąga żadaną temperaturę. Paliwem wykorzystywanym do ogrzania powietrza jest olej opałowy lekki. Gorące powietrze wlatując do granulatora przechodzi po kolei przez: sito, złożo fluidalne (cząstki stałe surowca suszonego) i filtry znajdujące się w górnej części granulatora. Następnie powietrze wylotowe przepływa przez wentylator wyciągowy i uwalniane jest do atmosfery.

Bilans materiałowy dla stanu ustalonego (stabilne złożo fluidalne, strumienie masy \dot{M}_1 , \dot{M}_3 są równe strumieniom masy \dot{M}_4 , \dot{M}_5 na wyjściu z układu):



Podane ilości powietrza są przybliżone (nie bierze się pod uwagę ilości powietrza wchodzącego do instalacji, przy rozpylaniu cieczy oraz wilgotności powietrza).

Bilans cieplny procesu suszenia i granulacji:

- Bez wymiennika ciepła

Parametry do obliczeń:

T_p – temperatura początkowa: 15 [°C];

T_k – temperatura końcowa: 170 [°C];

V – przepływ objętościowy: 11600 [m³/h];

ρ_g – gęstość powietrza w warunkach pomiaru: 0,96 [kg/m³];

C_p – ciepło właściwe: 4200 dla wody, 1880 dla pary wodnej, 1000 dla ciała stałego; [kJ/(kg·K)]

H_g – entalpia powietrza wylotowego [J/kg] (odczytana z wykresu Moliera [97]);
 strumień ciepła obliczony przez pomnożenie entalpi i masy powietrza wylotowego w odniesieniu do godziny; strumień ciepła powietrza wlotowego został policzony na podstawie wzoru (15)

Tabela 20. Bilans cieplny dla omawianego procesu suszenia i granulacji

Nazwa procesów jednostkowych	Strumień cieplny na wejściu do układu [J/h *10 ⁶]	Strumień cieplny na wyjściu z układu [J/h *10 ⁶]
Ciepło generowane w nagrzewnicy przez spalanie paliwa	1771	-
Ciepło zużywane na podgrzanie ciała stałego	-	6
Ciepło na podgrzanie masy wody	-	58
Ciepło potrzebne do odparowania wody	-	658
Ciepło powietrza wylotowego	-	1571
Suma	1771	1635
Straty ciepła		136

Biorąc pod uwagę zasadę zachowania energii można zakładać przybliżone wartości strat ciepła wynoszące 8% w odniesieniu do wchodzącego strumienia ciepła.

- Z wymiennikiem ciepła

Proponuję się wykorzystanie kanałowych wymienników umiejscowionych na wejściu zimnego powietrza i na wyjściu gorących spalin z suszarni. Czynnikiem obiegowym jest woda z glikolem. Temperatura powietrza wylotowego (wynosi 55°C), a wydajność pompy czynnika obiegowego 18 m³/h.



Rys. 58. Schemat Sankeya dla instalacji z wymiennikiem ciepła (bez uwzględnienia możliwych strat ciepła do otoczenia)

Określenie zysku cieplnego z zastosowania wymiennika ciepła (uproszczone obliczenia na podstawie zużycia oleju w instalacji testowej):

Zużycie oleju na ogrzanie mas powietrza potrzebnych do procesu przy nadawie rzędu 380 dm³/h wynosi średnio 47-48 dm³/h, co daje 1771 MJ/h bez zastosowanie zawrotu ciepła.

1. Zysk cieplny z zastosowania płytowego wymiennika ciepła, czynnik obiegowy glikol/woda (50/50% v/v/), szacunek teoretyczny.

Oznaczenia wykorzystane w przeprowadzeniu bilansu:

T_p – temperatura początkowa: 50 [°C];

T_k – temperatura końcowa: 43 [°C];

V – przepływ objętościowy: 18 [m³/h];

ρ – gęstość: 1,06 [kg/m³];

C_p – ciepło właściwe: 3,38 [kJ/(kg·K)];

Q – strumień ciepła [MJ/h].

Wartość opałowa 1 dm³ oleju opałowego lekkiego 36,6 MJ

$$\dot{Q} = V \cdot \rho \cdot C_p \cdot (T_k - T_p) = 451,4 \text{ MJ/h}$$

Ta energia w przeliczeniu na olej opałowy powinna dać zysk 12,33 dm³/h (przy założeniu 100% sprawności wymiennika). Przy sprawności wymiennika ciepła rzędu 90% zysk

cieplny pozostanie na poziomie ≈ 400 MJ/h, co powinno pozwolić zmniejszyć spalanie o $11 \text{ dm}^3/\text{h}$

2. Z powyższych danych wynika zysk cieplny przy zastosowaniu wymiennika ciepła rzędu 23% w ilości zużytego oleju (36 vs. $47 \text{ dm}^3/\text{h}$).
3. Uproszczona kalkulacja zużycia lekkiego oleju opałowego w ciągu roku.
Zakładając 300 dni pracy instalacji w trybie 24 godzinnym:
 - Zużycie oleju z wymiennikiem ciepła równe będzie 259200 dm^3
 - Zużycie oleju bez wymiennika ciepła 338400 dm^3Co daje roczny zysk na poziomie 79200 dm^3 , co przeliczając przez przykładową cenę oleju opałowego lekkiego ($3,5 \text{ PLN}/\text{dm}^3$) daje nam oszczędność $277\,200$ PLN w skali roku.
4. Aspekt ekologiczny związany z mniejszą emisją wynikającą ze spalania paliw.

Wartość emisji dwutlenku węgla, według Instytutu Ochrony Środowiska (Państwowy Instytut Badawczy), powiązana z otrzymaniem 1 GJ energii cieplnej ze spalania oleju opałowego wynosi $74,10 \text{ kg CO}_2$.¹

- W przypadku zastosowania wymiennika ciepła rocznie przewidywane zużycie na poziomie $9486720 \text{ MJ}/\text{rok}$, co odpowiada $702,96 \text{ t CO}_2$ rocznie;
- W przypadku nie stosowania wymiennika ciepła spodziewane zużycie wyniesie 338400 l co przekłada się na emisję $917,76 \text{ t CO}_2$ rocznie.

Wykorzystując instalację do suszenia i granulacji z wymiennikiem ciepła zmniejszamy koszty związane ze spalaniem oleju i zmniejszamy emisję dwutlenku węgla do atmosfery o średnio $214,8 \text{ t}$ w ciągu roku.

- Numeryczny model granulacji

Dla złoża fluidalnego działającego w trybie ciągłym można zastosować ogólne równanie bilansu populacji (PBE). Rozważmy działanie instalacji przedstawionej na Rys. 22, gdzie odbierane (\dot{n}_{out}) z procesu granulki są przesiewane i dzielone na trzy różne frakcje: gotowy produkt ($\dot{n}_{produkt}$), nadziarno (\dot{n}_{nadz}) oraz podziarno (\dot{n}_{podz}). Frakcje

¹ Wartości opałowe (WO) i wskaźniki emisji CO₂ (WE) w roku 2014 do raportowania w ramach Systemu Handlu Uprawnieniami do Emisji za rok 2017

powyżej i poniżej rozmiaru finalnego produktu są zwracane do granulatora po mieleniu (\dot{n}_{mill}). Równanie można zapisać następująco:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \dot{n}_{growth} + \dot{n}_{agg} + \dot{n}_{mill} + \dot{n}_{nuc} - \dot{n}_{out} \quad (22)$$

Parametr $n(L)$ reprezentuje gęstość populacji na podstawie całkowitej liczby granulek w złożu, G to tempo ich wzrostu spowodowana powlekaniami, co oznacza powiększenie się przez aglomerację \dot{n}_{agg} . Termin ten uwzględnia również wewnętrzną nukleację (\dot{n}_{nuc}) spowodowaną nadmiernym rozpylaniem (ang. *overspray*) i ścieraniem.

Tempo wzrostu granul wynikające z pokrywania i zestalania kolejnych warstw zawiesiny rozpylonej na złożu (\dot{m}_{susp}) jest zazwyczaj niezależne od rozmiaru i jest wyrażona jako:

$$\dot{n}_{growth} = -G \frac{\partial n}{\partial L} \quad (23)$$

$$G = \frac{2(1-x_{liq})\dot{m}_{susp}}{\rho_{solute}A_{p,tot}} \quad (24)$$

W tym równaniu x_{liq} to zawartość wody w zawieszynie rozpylonej na złożu z masowym przepływem \dot{m}_{susp} , ρ_{solute} to gęstość substancji rozpuszczonej, a $A_{p,tot}$ to całkowita powierzchnia cząstek ciała stałego.

Niektóre krople wysychają przed dotarciem do powierzchni granulek w złożu, przyczyniając się do nukleacji. Modyfikacja równania (23) wygląda wtedy następująco:

$$G = \frac{2(1-b)(1-x_{liq})\dot{m}_{susp}}{\rho_{solute}A_{p,tot}} \quad (25)$$

W tym przypadku b to frakcja rozpylonego roztworu przyczyniająca się do nukleacji poprzez rozpylanie cieczy w taki sposób, że nie zwilża ona powierzchni drobin ciała stałego (ang. *overspray*) są to wysuszone krople. Nukleację dla tego zjawiska można wyrazić jako:

$$B_{overspray} = \frac{6b(1-x_{liq})\dot{m}_{susp}}{\pi L_0 \rho_{solute}} \delta(L - L_0) \quad (26)$$

W tym wyrażeniu L_0 to średnica wysuszonej kropli, a δ to funkcja delta diraca.

Dalsza modyfikacje równań (23) i (25) polegają na uwzględnieniu mechanizmu ścierania wewnątrz obszaru powstawania nowych drobin ciała stałego [98]. Ta korekta uwzględnia przeciwny efekt powiększania się cząstek na prędkość wzrostu G , powodując, że

wyrażenie na wewnętrzną nukleację uwzględnia zarówno nadrozpylanie (ang. *overspray*), jak i ścieranie.

$$\dot{n}_{nuc,int} = B_{overspray} + B_{attrition} \quad (27)$$

Aglomeracja jest opisana przez model, który uwzględnia rozmiar cząstek L [99], a w tym konkretnym przypadku, średnicę cząstek d :

$$\dot{n}_{agg} = B_{agg} - D_{agg} \quad (28)$$

$$B_{agg} = \frac{L^2}{2} \int_0^L \frac{\beta\left(\left(L^3 - \lambda^3\right)^{1/3}, \lambda\right) \cdot n\left(\left(L^3 - \lambda^3\right)^{1/3}, \lambda\right) \cdot n(\lambda)}{\left(L^3 - \lambda^3\right)^{2/3}} d\lambda \quad (29)$$

$$D_{agg} = n(\lambda) \int_0^\infty \beta(L, \lambda) \cdot n(\lambda) d\lambda \quad (30)$$

Gdzie λ jest zmienną całkowania, a $\beta(L, \lambda)$ jest jądrem koalescencji, zawierającym informacje o prawdopodobieństwie tworzenia nowych aglomeratów. Ogólnie rzecz biorąc, jest to iloczyn dwóch składowych, tj. stałej szybkości agregacji, $\beta_0(t)$, i członu zależnego od wielkości cząstek $\beta^*(L_x, L_y)$. W oparciu o wcześniejsze badania dotyczące procesu granulacji wsadowej nawozów [62], w tym badaniu zastosowano jądro energii kinetycznej ekwipartycji (EKE, ang. *equipartition kinetic energy*) do opisanie członu zależnego od wielkości cząstek:

$$\beta^*(L_x, L_y) = (L_x + L_y)^2 \sqrt{\frac{1}{L_x^3} + \frac{1}{L_y^3}} \quad (31)$$

Biorąc pod uwagę ciągłość procesu granulacji, zależność od czasu została pominięta wtedy $\beta_0(t) = \beta_0$.

Strumień granul \dot{n}_{out} usuwanych z instalacji można opisać za pomocą wzoru:

$$\dot{n}_{out} = Kn \quad (32)$$

Gdzie K jest stałą określającą tempo usuwania cząstek z granulatora uwzględniającą charakter sosowanej metody regulacji ilości strumienia opuszczającego instalację.

Po uwzględnieniu wielkości granul które są usuwane z instalacji oraz charakterystyki stabilnego procesu FBSG, gdzie strumień produktu \dot{m}_{prod} odbieranego z instalacji musi być równy strumieniowi dozowanego surowca, wtedy:

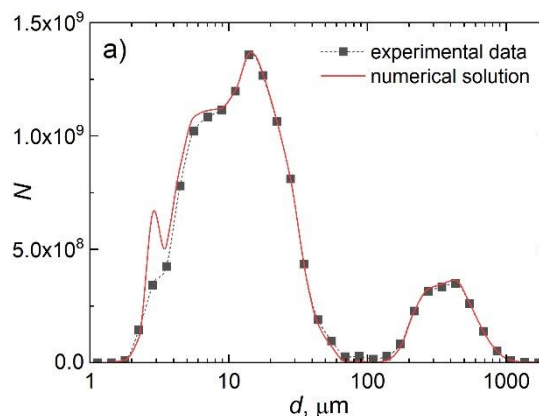
$$(1 - x_{liq})\dot{m}_{susp} = \dot{m}_{solute} = \dot{m}_{prod} \quad (33)$$

Biorąc pod uwagę założenie o kulistym kształcie i jednolitej gęstości ciała stałego, oraz pomijalną ilość bardzo małych drobin, można założyć, że granule mają to samo prawdopodobieństwo opuszczenia instalacji, co daje:

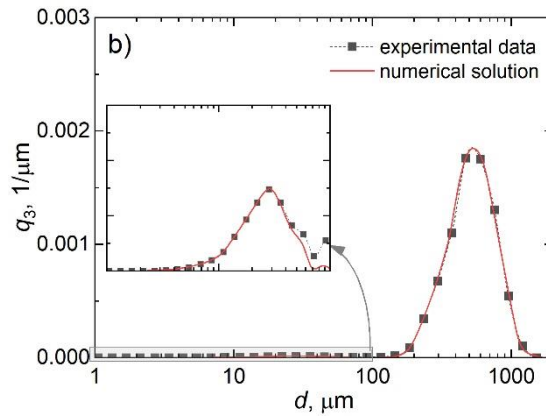
$$K = \frac{\dot{m}_{solute}}{\frac{\pi}{6}\rho_{solute} \int_0^{\infty} L^3 T_2 (1-T_1) n dL} \quad (34)$$

Wynika z tego, że parametrem który należy wyznaczyć na podstawie danych eksperymentalnych jest stała tzw. kernel aglomeracji β_0 . Estymacja parametrów została przeprowadzona w programie Matlab poprzez korelację między rozkładem wielkości cząstek (PSD) obliczonym przy użyciu zdyskretyzowanego PBE, zgodnie z metodologią zaproponowaną w literaturze, a eksperymentalnym PSD. Procedura estymacji parametrów została zaimplementowana przy użyciu funkcji *fmsearch* z wybudowaną funkcją *fsolve*.

Numeryczne rozwiązanie PBE wymaga jego dyskretyzacji, która w pierwszym etapie polega na podzieleniu cząstek na wstępnie zdefiniowaną liczbę klas średnic/komórek, z których każda zawiera określoną liczbę cząstek, N . Po numerycznym określeniu N odpowiadającego każdej klasie, wynik ten można przekształcić w rozkład gęstości objętościowej lub liczbowej. Rys. 59 i Rys. 60 przedstawiają porównanie eksperymentalnej i numerycznie wyznaczonej liczby cząstek N , w każdej dyskretnej klasie średnicy (Rys. 59 i odpowiadające im rozkłady gęstości objętościowej, q_3 (Rys. 60)).



Rys. 59. Dopasowanie krzywej rozkładu liczbowego wielkości ziaren wyznaczonej eksperymentalnie z wynikami uzyskanymi z przedstawionego modelu



Rys. 60. Dopasowanie krzywej rozkładu objętościowego wielkości ziaren wyznaczonego eksperymentalnie z wynikami uzyskanymi z przedstawionego modelu

Przedstawione krzywe zostały obliczone poprzez dopasowanie modelu do danych eksperymentalnych w celu uzyskania brakującego parametru β_0 . Wyznaczona za pomocą procedury optymalizacji wartość szybkości agregacji jądra EKE wyniosła $\beta_0=2,657 \cdot 10^{-12}$, z odpowiadającą wartością szybkości odpływu $K=2,946 \cdot 10^{-4}$ 1/s. Rys. 60 pokazuje, że z wyjątkiem pewnych niedokładności w zakresie małych średnic, model oparty na PBE działa zaskakująco dobrze. Niedokładność ta może wynikać z założeń przyjętych dla drobin, tj. zaniedbania zarodkowania z nadmiernego rozpylania lub ścierania, lub założenia jednolitego prawdopodobieństwa usunięcia cząstek ze złoża fluidalnego, w tym drobin. Wyniki dotyczące numerycznego modelu granulacji były opublikowane w pracy, w której jestem współautorem [81].

5 Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone eksperymenty pozwoliły potwierdzić możliwość prowadzenia stabilnego procesu suszenia i granulacji Zn(II)IDHA przy pomocy zastosowanej technologii i urządzeń. Zaproponowane zmiany polegające na zastosowaniu rekuperacji ciepła z procesu i automatycznego sterowania strumieniem powietrza selektywnego pozwalają na zmniejszenie kosztów prowadzenia procesu, zmniejszenie ryzyka wystąpienia niechcianych fluktuacji złoża fluidalnego, co razem z odpowiednią konserwacją i utrzymaniem urządzeń w odpowiednim stanie technicznym przyczyni się do zwiększenia stabilności procesu. Stan ustalony - stabilny w przypadku tak złożonego procesu ciągłego jest kluczowym wymogiem do wytworzenia produktu zgodnego ze specyfikacją. Uzyskane wyniki pozwalają wyznaczyć optymalne warunki procesu suszenia i granulacji w złożu fluidalnym w celu uzyskania produktu o zadawalających właściwościach fizycznych: gęstości nasypowej, stężenia cynku w produkcie końcowym, czy z przeprowadzonych wcześniej badań pozwalających wyznaczyć właściwą prędkość obrotową młyna.

Dodatkowo wyliczono potencjał suszenia η , który jest wartością charakterystyczną opisującą wilgotność powietrza procesowego. Porównuje on stan powietrza wlotowego i wylotowego w odniesieniu do stanu nasycenia, gdzie Y_{sat} to bezwzględna zawartość wody w powietrzu w stanie nasycenia, a Y_{in} i Y_{out} to bezwzględne zawartości wody odpowiednio w powietrzu wlotowym i wylotowym.

$$\eta = \frac{Y_{sat} - Y_{out}}{Y_{sat} - Y_{in}} \quad (35)$$

Bezwymiarowy potencjał suszenia (η) jest stosunkiem niewykorzystanej pojemności suszącej powietrza do maksymalnej możliwej do odparowania ilości wody. W przypadku, gdy zawartość wilgoci na wylocie będzie bliska zeru, potencjał suszenia będzie dążył do jedności. Jeśli gaz jest nasycony parą wodną potencjał suszenia wyniesie zero. Ponadto $1-\eta$ można interpretować jako wydajność suszenia, która pokazuje stopień wykorzystania możliwości instalacji w danych parametrach; wartość 0 oznacza brak odparowywania wody, 1 mówi o osiągnięciu punktu nasycenia parą wodną w powietrzu wylotowym. Wartość potencjału suszenia w przypadku omawianych prób gdy osiągnięto stan stabilny złoża, wyniósł 0,29, biorąc pod uwagę wydajność suszenia w ujęciu procentowym, osiągamy wartość ponad 70% co jest wielkością zadawalającą.

Zaproponowane zmiany usprawniające kontrolę niektórych parametrów procesu FBSG umożliwiają w przyszłości pracę nad zautomatyzowaniem kontroli procesu. Uzupełnienie systemu o czujnik pomiaru wielkości cząstek stałych wychodzących z komory suszarniczej, po przetworzeniu informacji przez odpowiednie oprogramowanie, dałoby możliwość sterowania ilością powietrza selektywnego i tym samym kontrolę procesu bez udziału decyzji człowieka.

Metoda badawcza związana z wyznaczaniem temperatury suszenia przy pomocy termograwimetru sprzężonego z kalorymetrem różnicowym może być stosowana w przypadkach wyznaczania temperatury suszenia dla nowych produktów. Ma szanse przyczynić się do skrócenia czasu potrzebnego do wdrażania nowych produktów w skali przemysłowej. Poprzez zmniejszenie ilości nieudanych prób związanych z zaburzaniem fluidyzacji przez niedosuszenie surowca i minimalizację ilości postojów, podczas wdrażania nowych produktów, ma szanse przyspieszyć proces optymalizacji produkcji nowych produktów oraz zmniejszyć zużycie wody potrzebnej na mycie instalacji.

Zaletą opracowanego modelu teoretycznego jest to, że obejmuje on ograniczoną liczbę parametrów, które trzeba wyznaczyć na podstawie wyników eksperymentalnych. Dokładność wyników numerycznych uzyskanych w tym badaniu można niewątpliwie poprawić poprzez włączenie do modelu dodatkowych mechanizmów zarodkowania, takich jak nadmierne rozpylanie lub ścieranie. To samo dotyczy dokładniejszego opisu mechanizmu klasyfikacji granulek usuwanych ze złoża. Kwestie te wymagają jednak dodatkowych prac o charakterze zarówno eksperymentalnym, jak i obliczeniowych i będą przedmiotem dalszych badań.

6 Ocena możliwości implementacji badań

Przeprowadzone badania w trakcie realizacji programu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego „Doktorat wdrożeniowy” mają bezpośrednie przełożenie na technologię suszenia i granulacji nawozu Zn(II)IDHA, pokazują szerokie spektrum aspektów zarówno technologicznych jak i charakterystykę fizykochemiczną wybranego nawozu. Osiągnięcie wydajności produkcji na poziomie 4600 kg/24 h wpasowują się należycie w cele postawione w niniejszej pracy i z pewnością znajdą zastosowanie w stosowanym procesie w firmie PPC ADOB. Pokazany w pracy tok badawczy może być zaadaptowany do innych nawozów mikroelementowych i wpłynie z pewnością na

przyspieszenie wdrażania nowych produktów i pozwoli nadążyć za zmieniającym się zapotrzebowaniem rynku na nawozy specjalistyczne.

Granulowany nawóz mikroelementowy ADOB Zn(ID)IDHA

<https://adob.com.pl/product/adob-zn-idha-10/>) jest już produkowany z wykorzystaniem wyników uzyskanych podczas realizacji niniejszej pracy. Także przy opracowywaniu technologii suszenia i granulacji innych nawozów mikrogranulowanych z portfolio firmy ADOB posłużono się wypracowaną metodologią, wiedzą i doświadczeniem.

Nawozy jednoskładnikowe • Mikrogranulowane chelaty ADOB® IDHA

ADOB® 2.0 Zn IDHA - 10%



Charakterystyka

ADOB® 2.0 Zn IDHA - 10% to jednoskładnikowy nawóz dolistny o zawartości cynku (Zn) 10% w formie chelatu cynku. Nawóz w postaci mikrogranulatu o wyrównanych i wolnych od zanieczyszczeń mikrogranulach, nie jest higroskopijny, nie zbryla się, jest wolny od pyłów, całkowicie i szybko rozpuszcza się w wodzie. Cynk schelatowany jest nowoczesnym, biodegradowalnym czynnikiem chelatującym **IDHA**, dzięki czemu jest łatwo i szybko dostępny dla roślin. Innowacyjna **technologia 2.0** poprawia przyswajalność cynku przez rośliny i zwiększa efektywność działania nawozu.

ADOB® 2.0 Zn IDHA - 10% szybko i efektywnie zaopatruje rośliny w cynk i zapobiega występowaniu niedoborów tego składnika w roślinach. Nawóz zwiększa mrozoodporność roślin, efektywność nawożenia azotem, wielkość i jakość plonu. Rekomendowany do prewencyjnego i interwencyjnego nawożenia upraw rolniczych, warzywniczych i sadowniczych szczególnie wrażliwych na niedobór cynku. Nawóz można stosować także do fertygacji.

ADOB® 2.0 Zn IDHA - 10% dopuszczony jest do stosowania w rolnictwie ekologicznym. Nr certyfikatu - NE/561/2021.

- nawóz CE
- mikrogranulat
- schelatowany **IDHA**
- cynk schelatowany w 100%
- biodegradacja
- technologia 2.0
- unikatowa jakość
- szybka rozpuszczalność



Opakowania: 2, 10 kg

Skład

Skład - ADOB® 2.0 Zn IDHA - 10%

Składniki pokarmowe	Symbol	Zawartość [% wagowe]	Forma
Cynk	Zn	10,0	schelatowany przez IDHA

Stabilność frakcji schelatowanej w zakresie pH od 4 do 9.



Przedsiębiorstwo
Produkcyjno-Consultingowe
ADOB Sp. z o.o.

ul. Kołodzieja 11
61-070 Poznań, PL
tel.: +48 61 650 31 66

email: office@adob.com.pl
www.adob.com.pl

Dział sprzedaży
tel.: +48 61 878 04 01
email: kolodzieja@adob.com.pl



7 Spis literary

- [1] Sangeetha, V. J., Dutta, S., Moses, J. A., & Anandharamakrishnan, C. (2022). Zinc nutrition and human health: Overview and implications. *eFood*, 3(5), e17. <https://doi.org/10.1002/efd2.17>
- [2] Maret, W. (2017). Zinc in cellular regulation: The nature and significance of “zinc signals”. *International Journal of Molecular Sciences*, 18(11), 2285. <https://doi.org/10.3390/ijms18112285>
- [3] Andreini, C., Banci, L., Bertini, I., & Rosato, A. (2006). Counting the zinc-proteins encoded in the human genome. *Journal of Proteome Research*, 5(1), 196–201. <https://doi.org/10.1021/pr050361j>
- [4] Maywald, M., & Rink, L. (2022). Zinc in human health and infectious diseases. *Biomolecules*, 12(12), 1748. <https://doi.org/10.3390/biom12121748>
- [5] Lee, S. R., Noh, S. J., Pronto, J. R., Jeong, Y. J., Kim, H. K., Song, I. S., Xu, Z., Kwon, H. Y., Kang, S. C., Sohn, E.-H., Ko, K. S., Rhee, B. D., Kim, N., & Han, J. (2015). The critical roles of zinc: Beyond impact on myocardial signaling. *The Korean Journal of Physiology & Pharmacology*, 19(5), -389. <https://doi.org/10.4196/kjpp.2015.19.5.389>
- [6] Roohani, N., Hurrell, R.F., Kelishadi, R., & Schulin, R. (2013). Zinc and its importance for human health: An integrative review. *Journal of Research in Medical Sciences*, 18, 144 – 157.
- [7] Bitirim, C. V. (2021). The role of zinc transporter proteins as predictive and prognostic biomarkers of hepatocellular cancer. *PeerJ*, 9, e12314. <https://doi.org/10.7717/peerj.12314>
- [8] Wessels, I., Maywald, M., & Rink, L. (2017). Zinc as a gatekeeper of immune function. *Nutrients*, 9(12), 1286. <https://doi.org/10.3390/nu9121286>
- [9] National Institutes of Health. Zinc, Fact Sheet for Health Professionals. Available online: <https://ods.od.nih.gov/factsheets/Zinc-HealthProfessional/> (accessed on 6 October 2022).
- [10] Chao, H., Chang, Y., & Huang, W. (2018). Cut-off serum zinc concentration affecting the appetite, growth, and nutrition status of undernourished children supplemented with zinc. *Nutrition in Clinical Practice*, 33(5), 701–710. <https://doi.org/10.1002/ncp.10079>
- [11] Alloway, B. J. (2008). *Zinc in Soils and Crop Nutrition*. IZA and IFA, Belgium and France

- [12] Alsafran, M., Usman, K., Ahmed, B., Rizwan, M., Saleem, M. H., & Al Jabri, H. (2022). Understanding the phytoremediation mechanisms of potentially toxic elements: A proteomic overview of recent advances. *Frontiers in Plant Science*, *13*, 881242. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.881242>
- [13] Hamzah Saleem, M., Usman, K., Rizwan, M., Al Jabri, H., & Alsafran, M. (2022). Functions and strategies for enhancing zinc availability in plants for sustainable agriculture. *Frontiers in Plant Science*, *13*, 1033092. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.1033092>
- [14] Zaheer, I. E., Ali, S., Saleem, M. H., Ali, M., Riaz, M., Javed, S., Sehar, A., Abbas, Z., Rizwan, M., El-Sheikh, M. A., & Alyemeni, M. N. (2020). Interactive role of zinc and iron lysine on *Spinacia oleracea* L. growth, photosynthesis and antioxidant capacity irrigated with tannery wastewater. *Physiology and Molecular Biology of Plants*, *26*(12), 2435–2452. <https://doi.org/10.1007/s12298-020-00912-0>
- [15] Kareem, H. A., Hassan, M. U., Zain, M., Irshad, A., Shakoor, N., Saleem, S., Niu, J., Skalicky, M., Chen, Z., Guo, Z., & Wang, Q. (2022). Nanosized zinc oxide (N-ZnO) particles pretreatment to alfalfa seedlings alleviate heat-induced morpho-physiological and ultrastructural damages. *Environmental Pollution*, *303*, 119069. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119069>
- [16] Sharma, C. P. (2006). *Plant micronutrients*. Science Publishers, Jersey
- [17] Stanton, C., Sanders, D., Krämer, U., & Podar, D. (2022). Zinc in plants: Integrating homeostasis and biofortification. *Molecular Plant*, *15*(1), 65–85. <https://doi.org/10.1016/j.molp.2021.12.008>
- [18] Alloway, B. J. (2009). Soil factors associated with zinc deficiency in crops and humans. *Environmental Geochemistry and Health*, *31*(5), 537–548. <https://doi.org/10.1007/s10653-009-9255-4>
- [19] Marschner, H. (1995). *Mineral nutrition of higher plants* (2nd edition). Academic Press, London
- [20] Kamaral, C., Neate, S. M., Gunasinghe, N., Milham, P. J., Paterson, D. J., Kopittke, P. M., & Seneweera, S. (2022). Genetic biofortification of wheat with zinc: Opportunities to fine-tune zinc uptake, transport and grain loading. *Physiologia Plantarum*, *174*(1), e13612. <https://doi.org/10.1111/ppl.13612>
- [21] Gupta, N., Ram, H., & Kumar, B. (2016). Mechanism of Zinc absorption in plants: Uptake, transport, translocation and accumulation. *Reviews in*

- Environmental Science and Bio/Technology*, 15(1), 89–109.
<https://doi.org/10.1007/s11157-016-9390-1>
- [22] Molnár, Á., Papp, M., Zoltán Kovács, D., Béteky, P., Oláh, D., Feigl, G., Szöllösi, R., Rázga, Z., Ördög, A., Erdei, L., Rónavári, A., Kónya, Z., & Kolbert, Z. (2020). Nitro-oxidative signalling induced by chemically synthesized zinc oxide nanoparticles (ZnO nps) in Brassica species. *Chemosphere*, 251, 126419. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126419>
- [23] Page, V., & Feller, U. (2015). Heavy metals in crop plants: Transport and redistribution processes on the whole plant level. *Agronomy*, 5(3), 447–463. <https://doi.org/10.3390/agronomy5030447>
- [24] Pramsöhler, M., Lichtenberger, E., & Neuner, G. (2022). Seasonal xylem sap acidification is governed by tree phenology, temperature and elevation of growing site. *Plants*, 11(15), 2058. <https://doi.org/10.3390/plants11152058>
- [25] Flis, P., Ouerdane, L., Grillet, L., Curie, C., Mari, S., & Lobinski, R. (2016). Inventory of metal complexes circulating in plant fluids: A reliable method based on HPLC coupled with dual elemental and high-resolution molecular mass spectrometric detection. *New Phytologist*, 211(3), 1129–1141. <https://doi.org/10.1111/nph.13964>
- [26] Sondergaard, T. E., Schulz, A., & Palmgren, M. G. (2004). Energization of transport processes in plants. Roles of the plasma membrane h⁺-atpase. *Plant Physiology*, 136(1), 2475–2482. <https://doi.org/10.1104/pp.104.048231>
- [27] Kirkby, E. A., & Römheld, V. (2004). *Micronutrients in plant physiology: functions uptake and mobility*. The International Fertiliser Society.
- [28] Duffy, B. (2007). *Zinc and plant disease*. In: *Mineral nutrition and plant disease*. The American Phytopathological Society. 155–175.
- [29] Fageria, N. K., Baligar, V. C., & Li, Y. C. (2008). The Role of Nutrient Efficient Plants in Improving Crop Yields in the Twenty First Century. *Journal of Plant Nutrition*, 31(6), 1121–1157. <https://doi.org/10.1080/01904160802116068>
- [30] Constable, E. C. (1995). *Metals and ligand reactivity: An introduction to the organic chemistry of metal complexes* (1stEd.). Wiley, Hoboken <https://doi.org/10.1002/3527603999>
- [31] Lawrance, G. A. (2013). *Introduction to coordination chemistry*. Wiley, Hoboken
- [32] Crabtree, R. H. (2005). *The organometallic chemistry of the transition metals* (1. wyd.). Wiley. <https://doi.org/10.1002/0471718769>

- [33] Nowack, B., & VanBriesen, J. M. (Eds.). (2005). *Biogeochemistry of chelating agents* (T. 910). American Chemical Society, Washington
<https://doi.org/10.1021/bk-2005-0910>
- [34] Asemave, K. (2018). Greener chelators for recovery of metals and other applications. *Organic & Medicinal Chemistry International Journal*, 6(4), 555694
<https://doi.org/10.19080/OMCIJ.2018.06.555694>
- [35] Bland, A., Greiner, E., Zhang, E., & Kumamoto, T. (2017). *Chemical Economics Handbook—Chelating Agents*.
<https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/ci/products/chelating-agents-chemical-economics-handbook.html> (dostęp 10.10.2023)
- [36] _Stanisławska-Głubiak, E., & Korzeniowska, J. (2020). Analiza rynku nawozów mikroelementowych na tle potrzeb nawożenia mikroelementami w Polsce. *Studia i Raporty IUNG-PIB*, 63(17). 145–161.
<https://doi.org/10.26114/SIR.IUNG.2020.63.10>
- [37] Rutkowska., A. (2016). Biostymulatory w nowoczesnej uprawie roślin. *Studia i Raporty IUNG-PIB*, (48)2. 65-80.
<https://doi.org/10.26114/SIR.IUNG.2016.48.05>
- [38] Regulation (EU) 2019/1009 of the European Parliament and of the Council of 5 June 2019 laying down rules on the making available on the market of EU fertilising products and amending Regulations (EC) No 1069/2009 and (EC) No 1107/2009 and repealing Regulation (EC) No 2003/2003 (Text with EEA relevance)
- [39] Knez, M., & Stangoulis, J. C. R. (2023). Dietary Zn deficiency, the current situation and potential solutions. *Nutrition Research Reviews*, 36(2), 199–215.
<https://doi.org/10.1017/S0954422421000342>
- [40] Bouis, H. E., & Saltzman, A. (2017). Improving nutrition through biofortification: A review of evidence from HarvestPlus, 2003 through 2016. *Global Food Security*, 12, 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.gfs.2017.01.009>
- [41] Cakmak, I., Pfeiffer, W. H., & McClafferty, B. (2010). Review: Biofortification of durum wheat with zinc and iron. *Cereal Chemistry*, 87(1), 10–20.
<https://doi.org/10.1094/CCHEM-87-1-0010>
- [42] Heim, A. (2012). Granulacja – proces wciąż ważny. *Chemik*, 66(5), 356–359.
- [43] Nishii, K., Horio, M.,(2007) *Dry granulation*, In: Salman, A. D., Hounslow, M.J., Seville, J. P. K.(Eds.) *Granulation* (Handbook of Powder Technology, Vol. 11),

- Elsevier Science B.V., Amsterdam, Pages 289-322, [https://doi.org/10.1016/S0167-3785\(07\)80041-8](https://doi.org/10.1016/S0167-3785(07)80041-8).
- [44] Litster, J., Ennis, B. (2004). Introduction. In: *The Science and Engineering of Granulation Processes* (Particle Technology Series), (Vol. 15). Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-017-0546-2_1
- [45] Litster, J., Ennis, B. (2004). *The Science and Engineering of Granulation Processes* (Particle Technology Series), (Vol. 9). Springer, Dordrecht https://doi.org/10.1007/978-94-017-0546-2_1
- [46] Salman, A. D., Hounslow, M., & Seville, J. P. *Granulation* (Handbook of Powder Technology, (Vol. 11) Elsevier science B.V., Amsterdam.
- [47] Kunii D., & Levenspiel O.(1991), Introduction, *Fluidization Engineering* (2nd ed), Butterworth-Heinemann, Stoneham, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-050664-7.50007-X>
- [48] Couderc, J. P. (1985), *Incipient fluidization and particulate systems*. In: Davidson, J. F., Clift, R., Harrison, D., (eds.), *Fluidization*. Academic Press, London, 1 – 46
- [49] Clift, R., Grace, J. (1985), *Continuous bubbling and slugging*, In: Davidson, J. F., Clift, R., Harrison (eds.) *Fluidization*. Academic Press, London, 73–132.
- [50] Perry R. H. (1997), *Perry's Chemical Engineers Handbook* (7th ed.), McGraw-Hill, New York.
- [51] Alobaid, F., Almohammed, N., Massoudi Farid, M., May, J., Rößger, P., Richter, A., & Epple, B. (2022). Progress in CFD Simulations of Fluidized Beds for Chemical and Energy Process Engineering. *Progress in Energy and Combustion Science*, 91, 100930. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100930>
- [52] Heinrich, S., & Tsotsas, E., (2023). Materiały z kursu “*Fundamentals and applications in drying, Granulation and agglomeration* Nov. 6-9, 2023”
- [53] Yang W.C (2003), *Handbook of fluidization and fluid-particle systems*, Marcel Dekker, New York.
- [54] Geldart, D. (1973). Types of gas fluidization, *Powder Technology*, 7(5), 285–292. [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(73\)80037-3](https://doi.org/10.1016/0032-5910(73)80037-3).
- [55] Maronga, S. J., & Wnukowski, P. (1998). The use of humidity and temperature profiles in optimizing the size of fluidized bed in a coating process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 37(5), 423–432. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(98\)00050-6](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(98)00050-6)

- [56] Grünewald, G., Westhoff, B. & Kind M. (2010). Fluidized bed spray granulation: nucleation studies with steady-state experiments. *Drying Technology*, 28, 349–360. <http://doi.org/10.1080/07373931003641495>
- [57] Suresh, P., Sreedhar, I., Vaidhiswaran, R., & Venugopal, A. (2017). A comprehensive review on process and engineering aspects of pharmaceutical wet granulation. *Chemical Engineering Journal*, 328, 785–815 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.091>
- [58] Rieck, C., Bück, A. & Tsotsas, E. (2020). Estimation of the dominant size enlargement mechanisms in spray fluidized bed process. *AIChE Journal* 66, e16920. <http://doi.org/10.1002/aic.16920>
- [59] Iveson, S.M., Litster, J.D., Hapgood, K., & Ennis, B.J. (2001). Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review. *Powder Technology*. 117, 3–39. [http://doi.org/10.1016/S0032-5910\(01\)00313-8](http://doi.org/10.1016/S0032-5910(01)00313-8)
- [60] Anantharaman, A., Cocco, R. A., & Chew, J. W. (2018). Evaluation of correlations for minimum fluidization velocity (Umf) in gas-solid fluidization. *Powder Technology*, 323, 454–485). <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.10.016>
- [61] Burggraeve, A., Monteyne, T., Vervaet, C., Remon, J.P., & De Beer, T. (2013). Process analytical tools for monitoring, understanding, and control of pharmaceutical fluidized bed granulation: A review. *European Journal Pharmaceutical and Biopharmaceutics*. 83, 2–15. <http://doi.org/10.1016/j.ejpb.2012.09.008>
- [62] Michałek, B., Ochowiak, M., Bizon, K., Włodarczak, S., Krupińska, A., Matuszak, M., Boroń, D., Gierczyk, B. & Olszewski R. (2021). Effect of adding surfactants to a solution of fertilizer on the granulation process. *Energies*, 14(22), 7557. <http://doi.org/10.3390/en14227557>
- [63] Askarishahi, M., Maus, M., Schröder, D., Slade, D., Martinetz, M., & Jajcevic, D. (2020). Mechanistic modelling of fluid bed granulation, Part I: Agglomeration in pilot scale process. *International Journal of Pharmaceutics*. 573, 118837 <http://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2019.118837>
- [64] Askarishahi, M., Salehi, N.-S., Maus, M., Schröder, D., Slade, D. & Jajcevic, D. (2020). Mechanistic modelling of fluid bed granulation, Part II: Eased process development via degree of wetness., *International Journal of Pharmaceutics*. 572, 118836. <http://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2019.118836>

- [65] Saleh, K. & Guigon P. (2007). Coating and encapsulation processes in powder technology. In Salman, A.D., Hounslow, M.J. & Seville, J.P.K. (Eds.), *Granulation*, Elsevier, Amsterdam, 323–375.
- [66] Litster, J., Ennis, B. (2004). *The Science and Engineering of Granulation Processes*. (Particle Technology Series), (Vol. 15). Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-017-0546-2_1
- [67] Stevens, P.J. (1994). Formulation of sprays to improve the efficacy of foliar fertilisers. *New Zeland Journal of Forestry Science*. 24, 27–34
- [68] Januszkiewicz, K., Mrozek-Niećko, A., & Różański, J. (2019). Effect of surfactants and leaf surface morphology on the evaporation time and coverage area of ZnIDHA. *Plant Soil* 434, 93-105 <http://doi.org/10.1007/s11104-018-3785-4>
- [69] Gavan, A., Iurian, S., Casian, T., Porfire, A., Porav, S., Voina, I., Oprea, A., & Tomuta, I. (2020). Fluidised bed granulation of two APIs: QbD approach and development of a NIR in-line monitoring method. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 15(4), 506–517 <https://doi.org/10.1016/j.ajps.2019.03.003>
- [70] PN-EN 15950:2010. Oznaczanie kwasu N-(1,2-dikarboksyetylo)-D,L-asparaginowego (kwasu iminodibursztynowego, IDHA) za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC).
- [71] PN-EN 12048:1999. Nawozy stałe i środki wapnujące. Oznaczanie zawartości wilgoci.
- [72] PN-EN ISO 7837:2011. Nawozy sztuczne – oznaczanie gęstości nasypowej (luźnej) nawozów drobnoziarnistych.
- [73] PN-EN 1237. Nawozy sztuczne – oznaczanie gęstości nasypowej ubijanej.
- [74] Pinto, I. S., Neto, I. F., & Soares, H. M. (2014). Biodegradable chelating agents for industrial, domestic, and agricultural applications--a review. *Environmental science and pollution research international*, 21(20), 11893–11906. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2592-6>
- [75] <https://adob.com.pl/nawozenie-dolistne-roslin/> (dostęp 12.05.2024)
- [76] Broniarz-Press, L., Woziwodzki, Sz., Różański, J. (2001) *Inżynieria chemiczna i procesowa: materiały pomocnicze cz. II*

- [77] Parikh, D. M. (2005). Handbook of pharmaceutical granulation technology. Handbook of Pharmaceutical Granulation Technology, (2nd Ed.), Taylor & Francis, Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/9780849354953>
- [78] Leuenberger, H. (2001). New trends in the production of pharmaceutical granules: batch versus continuous processing. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 52(3), 289–296. [https://doi.org/10.1016/S0939-6411\(01\)00199-0](https://doi.org/10.1016/S0939-6411(01)00199-0)
- [79] Ennis, B.J., Tardos, G., & Pfeffer, R. (1991), A microlevel-based characterization of granulation phenomena, *Powder Technology*. 65 257–272, <https://doi.org/10.1016/0032>
- [80] K. Terrazas-Velarde, M. Peglow, E. Tsotsas, Investigation of the kinetics of fluidized bed spray agglomeration based on stochastic methods, *Journal of American Institute of Chemical Engineers* 57 (2011) 3012–3026, <https://doi.org/10.1002/aic.12506>
- [81] Michałek, B., Bizon, K., Gierczyk, B., Wilk, T., & Rapp, M. (2023). Influence of drying and granulation process conditions on the characteristics of micronutrient chelates granules. *Polish Journal of Chemical Technology*, 25(3), 40–49. <https://doi.org/10.2478/pjct-2023-0023>
- [82] Brusko, V., Garifullin, B., Geniyatullina, G., Kuryntseva, P., Galieva, G., Galitskaya, P., Selivanovskaya S., and Ayrat M. Dimiev, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 71(41), 14979–14988, <http://doi.org/10.1021/acs.jafc.3c03500>
- [83] Hemati, M., Cherif, R., Saleh, K., Pont, V. (2003). Fluidized bed coating and granulation: influence of process-related variables and physicochemical properties on the growth kinetics. *Powder Technology*, 130, 18–34. [http://doi.org/10.1016/S0032-5910\(02\)00221-8](http://doi.org/10.1016/S0032-5910(02)00221-8)
- [84] Zank, J., Kind, M. & Schlünder, E.-U. (2001). Particle growth in a continuously operated fluidized bed granulator. *Drying Technology*, 19, 1755–1772. <http://doi.org/10.1081/DRT-100107271>.
- [85] Hussain, M., Kumar, J., Peglow, M., & Tsotsas, E. (2014). On two-compartment population balance modeling of spray fluidized bed agglomeration. *Computers and Chemical Engineering*, 61, 185–202. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2013.11.003>

- [86] Kapur, P.C. & Fuerstenau D.W. (1969). Coalescence model for granulation. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 8, 56–62. <http://doi.org/10.1021/i260029a010>
- [87] Breuer, M. & Almohammed, N. (2015). Modelling and simulation of particle agglomeration in turbulent flows using a hard-sphere model with deterministic collision detection and enhanced structure models. *International Journal of Multiphase Flow*, 73, 171–206. <http://doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2015.03.018>
- [88] PN-EN 50281-2-1:2002. Urządzenia elektryczne do stosowania w obecności pyłów palnych. Część 2-1 Metody badania – Metody oznaczania minimalnej temperatury zapłonu.
- [89] PN-EN 61241-14:2005. Urządzenia elektryczne do stosowania w obecności pyłu palnego – Część 14: dobór i instalacja.
- [90] Samborska K., Choromańska A., Witrowa-Rajchert D., & Bakier S. (2011). Suszenie rozpyłowe miodu pszczelego z maltodekstryną. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego*, 1, 19–23
- [91] Bone D. P. (1987) *Practical Applications of Water Activity and Moisture Relations in Foods*. In: Rockland, & Beuchat, L. R. (Eds). *Water Activity: Theory and Applications to Food*, Marcel Dekker Inc., New York, 369–395.
- [92] Carter, B. P., Galloway, M. T., Campbell, G. S., & Carter, A. H. (2015). The critical water activity from dynamic dewpoint isotherms as an indicator of pre-mix powder stability. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 9(4). <https://doi.org/10.1007/s11694-015-9256-1>
- [93] Sułek, A., Domian, E. (2012). Sensitivity to caking of spray dried emulsion stabilized with milk proteins. *Acta Agrophysica.*, 19(3), 663–671.
- [94] Palzer, S. (2011). Agglomeration of pharmaceutical, detergent, chemical and food powders - Similarities and differences of materials and processes. *Powder Technology*, 206(1–2), 2–17. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.05.006>
- [95] Palzer, S. (2005). The effect of glass transition on the desired and undesired agglomeration of amorphous food powders. *Chemical Engineering Science*, 60(14), 3959–3968. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.02.015>
- [96] PN-EN 16963. Nawozy, oznaczanie boru, kobaltu, miedzi, żelaza, manganu, molibdenu i cynku metodą ICP-AES.

- [97] Lampinen, M., Assad M. E. H., & Curd, E. F. (2001). Physical fundamentals. In: Goodfellow, H., & Tahiti, E. (Eds.), *Industrial Ventilation Design Guidebook*. Elsevier, San Diego 41–171.. <https://doi.org/10.1016/b978-012289676-7/50007-2>
- [98] Hounslow, M.J. (1990). A discretized population balance for continuous systems at steady state. *Journal of American Institute of Chemical Engineers* 36, 106–116. <http://doi.org/10.1002/aic.690360113>
- [99] Cronin, K., Ortiz, F.J., Ring, D., & Zhang, F. (2021). A new-time dependent rate constant of coalescence kernel for modelling of fluidized bed granulation. *Powder Technology*, 379, 321–334. <http://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.10.083>
- [100] Otto, R., Dürr, R. & Kienle, A. (2023). Stability of combined continuous granulation and agglomeration processes in a fluidized bed with sieve-mill-recycle. *Processes* 11, 473. <http://doi.org/10.3390/pr1102047>

8 Spis rysunków:

Rys. 1. Funkcje jonów Zn^{+2} w organizmie człowieka [5]	13
Rys. 2. Skutki niedoboru Zn i zalecane dzienne spożycie w różnych etapach życia człowieka [1].....	14
Rys. 3. Schemat transportu Zn^{2+} w roślinie [13]	18
Rys. 4. Potencjalne rozwiązanie niedopasowania geometrii liganda i wolnych orbitali atomu centralnego obejmuje w dużej mierze (ale nie wyłącznie) dostosowanie odległości między atomem metalu a atomami donorowymi oraz kątów wokół atomu metalu [31].	20
Rys. 5. Przykłady pierścieni chelatowych od trzech do siedmiu członów [31].....	21
Rys. 6. Zmiana trwałości kompleksów dla różnych dwuwartościowych jonów metali w zależności od rozmiaru pierścienia chelatowego dla O,O-chelatów z ligandami dikarboksylianowymi: szczawiowymi (ox, pierścień pięcioczłonowy), malonianowymi (mal, sześcioczłonowy) i bursztynianowymi (suc, siedmioczłonowy) [31].....	22
Rys. 7. Rejony występowania niedoborów cynku [39]	24
Rys. 8 Fazy fluidyzacji [50].....	31
Rys. 9 Stany fluidyzacji (wg Rys. 8) jako funkcja zależności spadku ciśnienia wywołanego przez złożę fluidalne od prędkości przepływu gazu; (—) – empiryczny przebieg krzywej, (---) – model dla idealnie sferycznych drobin ciała stałego [51]	31
Rys. 10 Klasyfikacja Geldarta drobin ciała stałego [54]	33
Rys. 11. Przykład wzorca ruchu cząstek ciała stałego w głębokim pęcherzykowym złożu fluidalnym [47]	35
Rys. 12. Strefy zaproponowane przez Maronga i Wnukowski w komorze ze złożem fluidalnym z dyszą rozpylającą na górze [55]	35
Rys. 13. Przykład efektu obniżenia temperatury na złożu fluidalnym z natryskiem cieczy	37
Rys. 14 Procesy granulacji na mokro w złożu fluidalnym [45].....	39
Rys. 15. Diagram Ishikawy przedstawiający parametry i czynniki wpływające na właściwości granul [69].....	41
Rys. 16 Krzywe kalibracyjne dla Zn	47
Rys. 17. Zależność prędkości liniowej gazu od wysokości w komorze granulatora.....	55
Rys. 18. Element rozpylający dyszy dwucieczowej	56
Rys. 19. Zasada atomizacji cieczy na zewnątrz stosowanych dysz dwucieczowych	57
Rys. 20 Schemat mechanizmu kolizji dwóch kolistych cząstek.....	57

Rys. 21. Struktura przestrzenna chelatu Zn(II)IDHA.....	60
Rys. 22. Schemat instalacji pilotażowej typu granulator stosowanej w eksperymentach	61
Rys. 23. Drobnny pył przedostający się pod dystrybutor gazu	64
Rys. 24. Zdjęcie zrobione po zatrzymaniu instalacji - – pył na dnie dennicy	64
Rys. 25. Termogram suszenia Zn(II)IDHA wraz ze efektami cieplnymi w trakcie ogrzewania.....	67
Rys. 26. Termogram przedstawiający analizę roztworu do suszenia Zn(II)IDHA (dodatkowo z krzywą DTG)	67
Rys. 27. Termogram roztworu Mn(II)EDTA	68
Rys. 28. Termogram roztworu Zn(II)EDTA	69
Rys. 29. Porównanie krzywych DTA roztworów Zn(II)IDHA bez dodatków (—) i z domieszką tensydów: Agnique PG 8105-G (---) i GlucoPON GD70/Synergen G2D (---)	70
Rys. 30. Zależność średnich wielkości otrzymanych granul od ciśnienia rozpylania.....	73
Rys. 31. Wpływ ciśnienia rozpylania cieczy na średnią wielkość cząstek stałych dla roztworu Zn(II)IDHA z dodatkiem tensydów	74
Rys. 32. Wpływ prędkości mielenia w procesie suszenia i granulacji Zn(II)IDHA (z dodatkiem tensydów) na rozkład wielkości ziaren; przed zwiększeniem (po lewej) i po zwiększeniu (po prawej) prędkości obrotowej młyna, kolory oznaczają różne serie prób.	76
Rys. 33. Wpływ prędkości obrotowej młyna na rozkład wielkości ziaren; porównanie wyników otrzymanych analizą sitową i metodą analizy obrazu.....	77
Rys. 34. Zmiana wybranych parametrów w czasie podczas eksperymentu ze zmianą prędkości obrotowej młyna: 1 – obciążenie młyna [%]; 2 – temperatura powietrza wlotowego [°C]; 3 – temperatura powietrza wlotowego [°C]; 5 – ciśnienie rozpylania [bar]; 6 – opory złoża fluidalnego [mbar]; 7 – nadawa [l/h]; 8 – przepływ powietrza procesowego [m ³ /h × 10 ⁻²].....	77
Rys. 35. Niedrożny młyn w wyniku niestabilności procesu i wzrostu strumienia mielonego materiału (powyżej 190 kg/h)	78
Rys. 36. Termogram granulatu Zn(II)IDHA (frakcja 200-900 μm): (—) – czysty kompleks, (---) – produkt z dodatkiem tensydu.....	80

Rys. 37. Krzywe DSC z zaznaczonymi przemianami cieplnymi w zakresie temperatur 20-300°C dla próbek granulatu Zn(II): (—) – czysty kompleks, (—) – produkt z dodatkiem tensydów	80
Rys. 38. Chromatogramy prądu jonowego dla wybranych wartości <i>m/z</i> produktów uwalnianych podczas ogrzewania granulatu Zn(II)IDHA bez dodatku tensydu (krzywe DSC-TG-QMS), zakres temperatury 20-300°C.....	81
Rys. 39. Chromatogramy prądu jonowego dla wybranych wartości <i>m/z</i> produktów uwalnianych podczas ogrzewania granulatu Zn(II)IDHA z dodatkiem tensydu (krzywe DSC-TG-QMS), zakres temperatury 20-300°C.....	81
Rys. 40. Gęstości nasypowe wybranych frakcji granul bez i z dodatkiem tensydów	82
Rys. 41. Zależność zawartości wilgoci od wielkości frakcji granulatu	86
Rys. 42. Krzywe adsorpcji i desorpcji wody na granulacie Zn(II)IDHA (frakcja 200-900 μm).....	87
Rys. 43. Fotografie próbek nawozu mineralnego Zn(II)IDHA przed (po lewej) i po rejestracji izotermy adsorpcji wody (po prawej)	88
Rys. 44. Krzywa adsorpcji i desorpcji wody przez Zn(II)IDHA (frakcja poniżej 200 μm)	89
Rys. 45. Fotografie próbek nawozu mineralnego Zn(II)IDHA (frakcja poniżej 200 μm) przed (po lewej) i po rejestracji izotermy adsorpcji wody (po prawej) krzywych sorpcji	89
Rys. 46. Krzywe absorpcji i desorpcji wody dla próbki granulatu Zn(II)IDHA z dodatkiem tensydów (frakcja 200-900 μm).....	90
Rys. 47. Fotografie próbek nawozu Zn(II)IDHA z dodatkiem tensydów (frakcja 200-900 μm) przed (po lewej) i po rejestracji izotermy adsorpcji wody (po prawej)	90
Rys. 48. Krzywe adsorpcji i desorpcji wody dla próbki Zn(II)IDHA z dodatkiem tensydów (frakcja poniżej 200 μm)	91
Rys. 49. Fotografie próbek facji pylistej (<200 μm) Zn(II)IDHA z dodatkiem tensydów przed (po lewej) i po rejestracji izotermy adsorpcji wody (po prawej)	91
Rys. 50. Dyfraktogramy próbek granulatu	93
Rys. 51. Nałożone dyfraktogramy próbek Zn(II)IDHA z dodatkiem tensydów (2.0) i bez	93
Rys. 52. Dyfraktogramy czynnika chelatującego i Zn(II)IDHA z tensydami (—)	94
Rys. 53. Chromatogram surowca przed suszeniem	95
Rys. 54. Chromatogram produktu po wysuszeniu	95

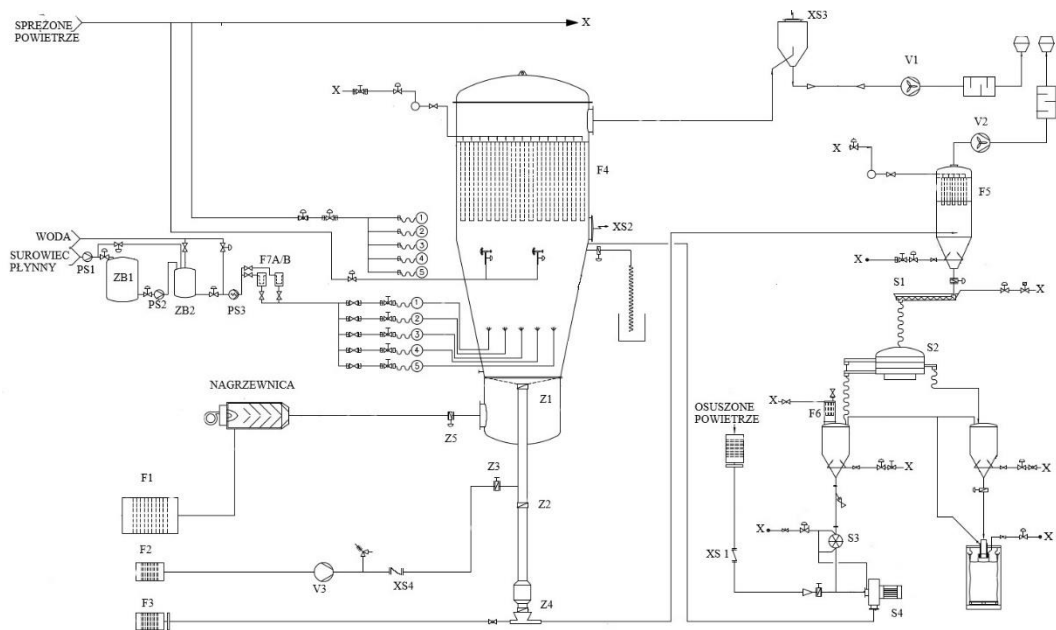
Rys. 55. Wycinek schematu odbioru selektywnego wysuszonego produktu	97
Rys. 56. Wycinek schematu układu kontroli odbioru strumienia wysuszonego granulatu z zaproponowanymi ulepszeniami	98
Rys. 57. Zmiana przepływu powietrza selektywnego i oporów złoża w czasie	99
Rys. 58. Schemat Sankeya dla instalacji z wymiennikiem ciepła (bez uwzględnienia możliwych strat ciepła do otoczenia).....	102
Rys. 59. Dopasowanie krzywej rozkładu liczbowego wielkości ziaren wyznaczonej eksperymentalnie z wynikami uzyskanymi z przedstawionego modelu	106
Rys. 60. Dopasowanie krzywej rozkładu objętościowego wielkości ziaren wyznaczonego eksperymentalnie z wynikami uzyskanymi z przedstawionego modelu	107

9 Spis tabel:

Tabela 1. Zalety granulacji	28
Tabela 2. Metody powiększania cząstek stałych i ich zastosowania	29
Tabela 3 Dane liczbowe charakteryzujące termogram Zn(II)IDHA dla poszczególnych etapów odparowania wody	68
Tabela 4. Dane liczbowe termogramu Mn(II)EDTA.....	69
Tabela 5. Dane liczbowe termogramów Zn(II)EDTA (kolory odpowiadają barwom krzywych na Rys. 28.....	70
Tabela 6. Wartości liczbowe krzywych TG opisywanych przemian dla roztworu Zn(II)IDHA w obecności tensydów (kolory odpowiadają użytym na termogramach na Rys. 29	71
Tabela 7. Zmiana średniej wielkości granul w odniesieniu do zmiany wielkości złoża fluidalnego	72
Tabela 8. Wpływ ciśnienia rozpylania na zmianę średniej wielkości cząstek na złożu fluidalnym.....	73
Tabela 9. Wpływ ciśnienia rozpylania na zmianę średniej wielkości cząstek na złożu fluidalnym dla roztworów zawierających dodatek tensydu.....	74
Tabela 10. Gęstości nasypowe poszczególnych frakcji granulatu Zn(II)IDHA.....	83
Tabela 11. Współczynnik Hausnera (HR) i indeks Carra (CI) dla poszczególnych frakcji granulatu	84
Tabela 12. Gęstość szkieletowa granulatu (ρ_s) Zn(II)IDHA bez dodatku tensydu	85
Tabela 13. Gęstość szkieletowa granul Zn(II)IDHA z tensydami	85
Tabela 14. Zawartość wilgoci dla różnych wielkości frakcji granulatu	86

Tabela 15. Wyniki pomiarów aktywności wody badanych próbek.....	91
Tabela 16. Stężenie Zn w próbkach produktu	95
Tabela 17. Parametry cieczy przed suszeniem i roztworu granulatu.....	96
Tabela 18. Zawartość cynku w granulowanym produkcie w zależności od temperatury suszenia.....	96
Tabela 19. Optymalne parametry suszenia i granulacji Zn(II)IDHA z tensydami i bez dodatków.....	100
Tabela 20. Bilans cieplny dla omawianego procesu suszenia i granulacji	101

Aneks



Oznaczenia na schemacie instalacji badawczej:

F1,F2 , F3: filtry zimnego powietrza

F4: filtr workowy powietrza procesowego

F5, F6: filtr workowy powietrza od transportu pneumatycznego

F7(A,B): filtry workowe ciekłego surowca

PS1, PS2: pompa surowca ciekłego

PS3: pompa dozująca surowiec do komory suszarniczej

S1: podajnik ślimakowy

S2: odsiewarka rotacyjna

S3: podajnik typu „celka”

S4: młyn obrotowy

Z1,2 ,4 ,5: zawory automatyczne typu przepustnica

Z3: zawór ręczny

V1, 2, 3: wentylator

X: miejsce przyłącza sprężonego powietrza

XS1, 2, 3, 4: zabezpieczenia przed skutkami wybuchu, (1,4 zawór typu „Ventex”; 2 ,3 kłapa odprężająca ciśnienie wybuchu)

Dorobek naukowy

Działalność naukowa:

Opublikowane prace naukowe (autor; współautor):

- 1) Michałek, B., Bizon, K., Gierczyk, B., Wilk, T., & Rapp, M. (2023). Influence of drying and granulation process conditions on the characteristics of micronutrient chelates granules. *Polish Journal of Chemical Technology*, 25(3), 40–49. <https://doi.org/10.2478/pjct-2023-0023>
- 2) Michałek, B., Ochowiak, M., Bizon, K., Włodarczak, S., Krupińska, A., Matuszak, M., Boroń, D., Gierczyk, B. & Olszewski R. (2021). Effect of adding surfactants to a solution of fertilizer on the granulation process. *Energies*, 14(22), 7557. <http://doi.org/10.3390/en14227557>
- 3) Pavlenko, I., Ochowiak, M., Agarwal, P., Olszewski, R., Michałek, B., Kurpińska, A. (2021) Improvement of Mathematical Model for Sedimentation Process. *Energies*, 14(15) [http://doi: 10.3390/en14154561](http://doi:10.3390/en14154561)
- 4) Pavlenko, I., Sklabinskyi, V., Doligalski, M., Ochowiak, M., Mrugalski, M., Liaposhenko, O., Skydanenko, M., Ivanov, V., Włodarczak S., Woziwodzki S., Kruszelnicka I., Ginter, D., Olszewski, R., Michałek B. (2020) the Mathematical Model for Secondary Breakup of Dropping Liquid. *Energies* 13(6078). <http://10.3390/en13226078>

Konferencje naukowe (referaty, autor, współautor)

- 1) Metody otrzymywania nawozów granulowanych, 45. Międzynarodowe Seminarium Naukowo – Techniczne „Chemistry for Agriculture” 21 – 24 listopad 2021, Karpacz Bernard Michałek
- 2) Physical and chemical compatibility and stability of agrochemicals – mixtures of micronutrient fertilizers and plant protection products
XIV Międzynarodowe Sympozjum Mikroelementy w rolnictwie i środowisku
22-25.05.2022 Wrocław
mgr inż. Tomasz Wilk, mgr Bernard Michałek, Prof. UAM dr hab. Magdalena Rap
- 3) Suszenie i granulacja chelatów mikroelementowych, X Kongres Technologii Chemicznej, 11-14.05.2022 Wrocław, Bernard Michałek, Tomasz Wilk

- 4) Suszenie i granulacja chelatów kwasu iminodibursztynowego w złożu fluidalnym, Seminarium Praktyczne Aspekty Inżynierii Chemicznej PAIC 2022, Zaniemyśl, 7-8 czerwca 2022 Bernard Michałek
- 5) Influence of drying and granulation process conditions the characteristics of micronutrient chelates granules, 24 Polish Conference of Chemical and Process Engineering, 13-16 June, 2023, Szczecin, Bernard Michałek, Katarzyna Bizon, Tomasz Wilk.