

DOI: <https://doi.org/10.32839/2304-5809/2019-1-65-40>
УДК 622.7

Міхал Бембенек

AGH Науково-технічний університет, м. Краків, Польща

ВИРОБНИЦТВО ГРАНУЛЯНТІВ З ДРІБНОЗЕРНИСТИХ МАТЕРІАЛІВ ПРИ ДОПОМОЗІ ПРОЦЕСУ ДВОСТУПЕНЕВОЇ ГРАНУЛЯЦІЇ

Анотація. Протягом декількох десятиріч спостерігається значний інтерес до одного з типів агломерації тиску, яка полягає в наданні порошкоподібних або дрібнозернистих матеріалів форми, без необхідності підтримувати повторюваність форми. Двоступенева грануляція, так звана суха грануляція є одним з процесів агломерації тиску, завдяки чому гранули певного розміру (зерна) можуть бути отримані з дрібнозернистого матеріалу. Перевагою двоступеневого гранулювання в порівнянні з класичним гранулюванням є можливість поєднання пилу, порошоків, дрібнозернистих матеріалів та їх сумішей зі обмеженою кількістю зволожуючих обов'язкових компонентів, навіть з повним їхнім усуненням. Завдяки своїм перевагам, він отримав визнання в хімічній, фармацевтичній та харчовій промисловості. У статті представлено сучасний стан знань і досліджень з інтеграції дрібнозернистих матеріалів, що проводяться з використанням двоступеневого процесу гранулювання.

Ключові слова: двоступенева грануляція, об'єднання, дрібнозернисті матеріали, злиття, брикетування, агломерація під тиском.

Michał Bembenek

AGH University of Science and Technology, Krakow, Poland

MANUFACTURING OF GRANULES FROM FINE-GRAINED MATERIALS IN DRY GRANULATION PROCESS

Summary. There is a significant interest in a specific type of pressure agglomeration, which from powdery or fine-grained a pieces are formed without having to maintain shape repeatability. Dry granulation is one of the processes of pressure agglomeration in which granules with a defined grain fraction can be obtained from fine-grained material. The advantage of fry granulation compared to classic granulation is the possibility of combining dusts, powders, fine-grained materials and their blends with a considerably limited amount of moisturizing and binding agent to be dispensed, even with complete elimination. Undeniable it has gained recognition in the chemical, pharmaceutical and food industries The article presents the current state of knowledge and research on the integration of fine-grained materials using a dry granulation process.

Keywords: dry granulation, fine grained materials, consolidation, briquetting, pressure agglomeration, compacting, roller press.

Постановка проблеми. У статті представлено сучасні знання та досліджень інтеграції дрібнозернистих матеріалів шляхом двоступеневого гранулювання.

Характеристика процесу двоступеневої грануляції

Дрібнозернисті матеріали можуть бути ущільнені шляхом спікання, грудкування, брикетування чи ущільнення за допомогою двоступеневої грануляції [3; 7; 24]. Кожен з цих методів має свої переваги і недоліки і використовується різними способами. Процес брикетування відрізняє їх від того, що він дозволяє отримувати ущільнений матеріал з високою механічною міцністю і бажаною формою і розмірами. Спіканню не можуть піддаватися певні матеріали через можливість зміни їх хімічного складу (наприклад палива). Грудкування часто включає додавання інших процесів, які поліпшують механічну міцності грудочок з використанням зв'язуючого ресурсу [4; 8]. Протягом десятка років існує значний інтерес до певного типу агломерації тиску, що полягає у наданні порошкоподібним або дрібнозернистим твердим частинкам певної форми, без необхідності підтримувати повторюваність форми. Це пов'язано з розвитком дво-ступеневої грануляції (сухої грануляції) (рис. 1). У цьому процесі насипний матеріал спочатку піддають консолідації після відповідного приготування, а отримані агломерати розтира-

ють і просівають для отримання матеріалу з певною фракцією зерна [5; 8; 12; 15; 18]. Результатом є те, що продукт двоступеневого гранулювання характеризується меншою вологістю і більшою механічною міцністю порівняно з класичними грудками. Безсумнівною перевагою цього процесу є безвідходність, тому що менші зерна, піддаються повторному закріпленню і фрагментації, в той час як понаднормові зерна характерні для розсипання або додавання до зв'язуючої суміші. Розробка двоступеневого процесу грануляції сприяла створенню інтегрованих ущільнюючо-дробильних агрегатів (рис. 2), в яких гранули з певною зерновою фракцією отримували з пилового матеріалу в результаті ущільнення і подальшого прямого дроблення [27; 29].

Перевагою цих машин є перш за все, їх компактність і реалізація процесів злиття та подрібнення в одному пристрої. Однак слід зазначити, що їхнім недоліком є низька ефективність. Для отримання високої якості будуються технологічні лінії для двоступеневого процесу гранулювання. Приклад такої лінії показаний на рисунку 3.

Двоступеневе гранулювання у фармацевтичній промисловості

Гранулянт, отриманий при двоступеневій грануляції, часто використовують у фармацевтичній промисловості, як важливий процес для виготовлення продукту у виробництві препаратів

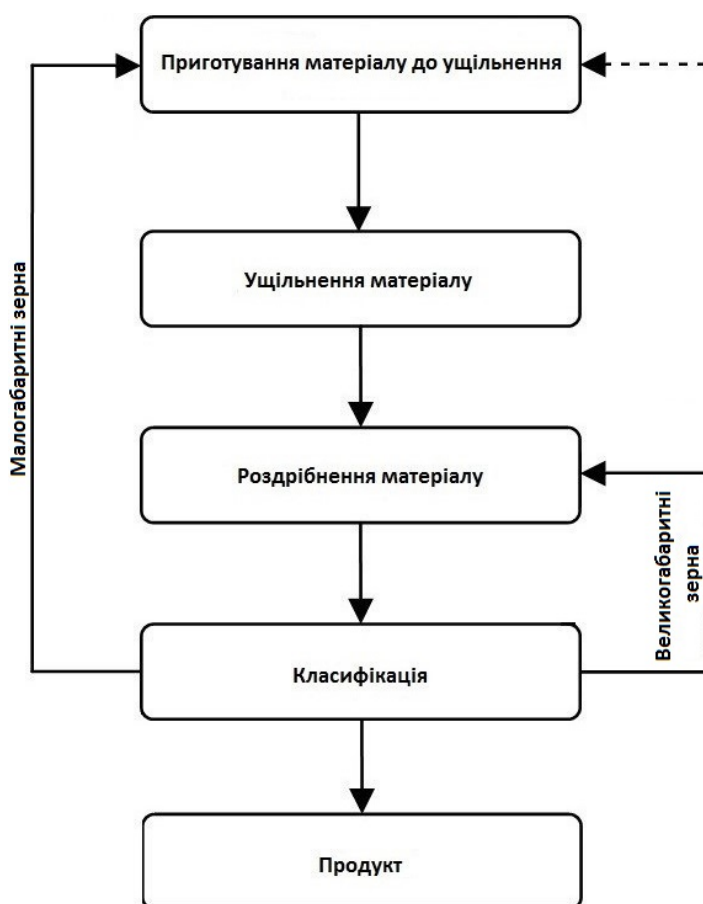


Рис. 1. Схема процесу двоступеневої грануляції сипучого матеріалу

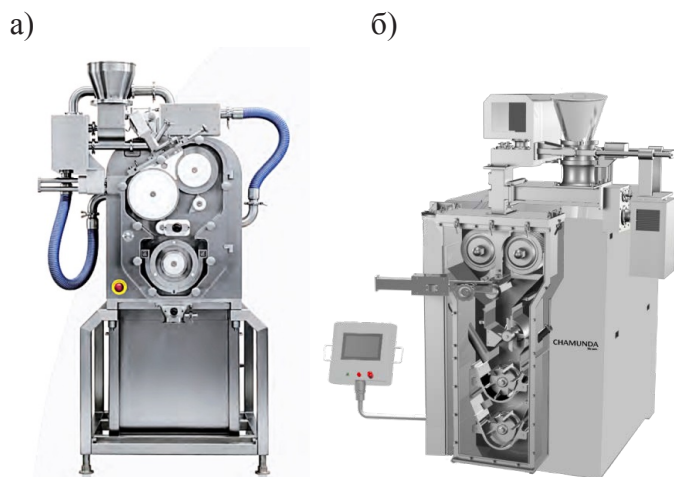


Рис. 2. Вид систем ущільнення та подрібнення, що використовуються в машинах, призначених для двоступеневого гранулювання: а) Gerteis Maschinen [29], б) Chamunda Estate [27]

[2; 7; 17; 23]. Високий ступінь фрагментації матеріалів, що служать наповнювачами або носіями лікарських засобів, їх низька насипна щільність вказує на неможливість досягнення високого рівня ущільнення, що роблять їх непридатними для таблетування [2; 16]. Тому їх піддають двоступеневому процесу гранулювання, отримуючи тим самим проміжний продукт з більш високою насипною щільністю і більш низьким ступенем

ущільнення під час таблетування. Використання такого процесу виготовлення дозволяє покращити роботу таблеткового преса, полегшує подачу матеріалу, а також зменшити тиск при виготовленні препаратів [9; 16]. Але існують також деякі недоліки. Як показали дослідження, проведені на карбонаті магнію зі збільшенням ступеня ущільнення зведеного матеріалу, з якого виходить гранулянт, міцність при стисканні таблеток зменшується [9; 22]. Результати експериментів, проведені також у цьому відношенні на ібупрофен, довели що гранулянти повинні вироблятися при низьких одиничних тисках [20]. Слід також мати на увазі, як свідчать дослідження, проведені на суміші мікрокристалічної целюлози і теофіліну, механічна міцність таблеток, отриманих з вихідного матеріалу, вища ніж міцність таблеток, виготовлених з гранул, і зменшується зі збільшенням середнього діаметра зерна [13]. Експериментальне багаторазове злиття того ж матеріалу [6] показало, що його значне ущільнення спостерігається тільки для наступного ущільнення, а зі збільшення кількості матеріалу, що проходить через зону ущільнення, погіршується його здатність до таблетування. Доведено також, що велика структурна поверхня зерен підвищує механічну міцність таблеток [9]. Вибір правильно підбраного сполучника має великий вплив на якість гранульованого продукту. Правильно підібрана вологість матеріалу полегшує розподіл сполучних речовин, зменшує кількість грануляту і покращує механічну міцність виробленої продукції [15; 23]. Використовуючи двоступеневу грануляцію, структуру лікарських засобів, особливо тих, що містять компоненти, які є важко розчинними у воді, наприклад, напроксен, ніфедипін і карбамазепін, можна уніфікувати без необхідності їх об'єднання в гарячому або холодному розчиннику [19]. Крім фізико-хімічних властивостей матеріалу, на механічну міцність грануляту впливають і параметри процесу консолідації, такі як швидкість валків і розмір зазору між ними [22; 25]. Дослідження, проведені на карбонаті кальцію довели, що для деяких матеріалів їхні особливості мають більший вплив на якість грануляту, ніж правильно підібрані параметри процесу консолідації [1].

Двоступеневе гранулювання в хімічній промисловості

Двоступеневий метод грануляції також використовується в хімічній промисловості для виробництва багатокомпонентних добрив [5; 18]. Компоненти пилового характеру з яких вони виробляються, не дозволяють їм безпосереднє використання в сільськогосподарському виробництві. Тому потрібно створити готову суміш у вигляді грудок або брикетів, а потім їх подрібнити для отримання точно визначеної зернової фракції [8; 18]. Дослідження, спрямовані на отримання гранулянту показали, що потреба в енергії для злиття становить близько 30 кВт · год / Мг при отриманні близько 50% гранул розміром 2,0-4,0 мм [18]. У більшості випадків показник інтегрованого матеріалу підвищує його

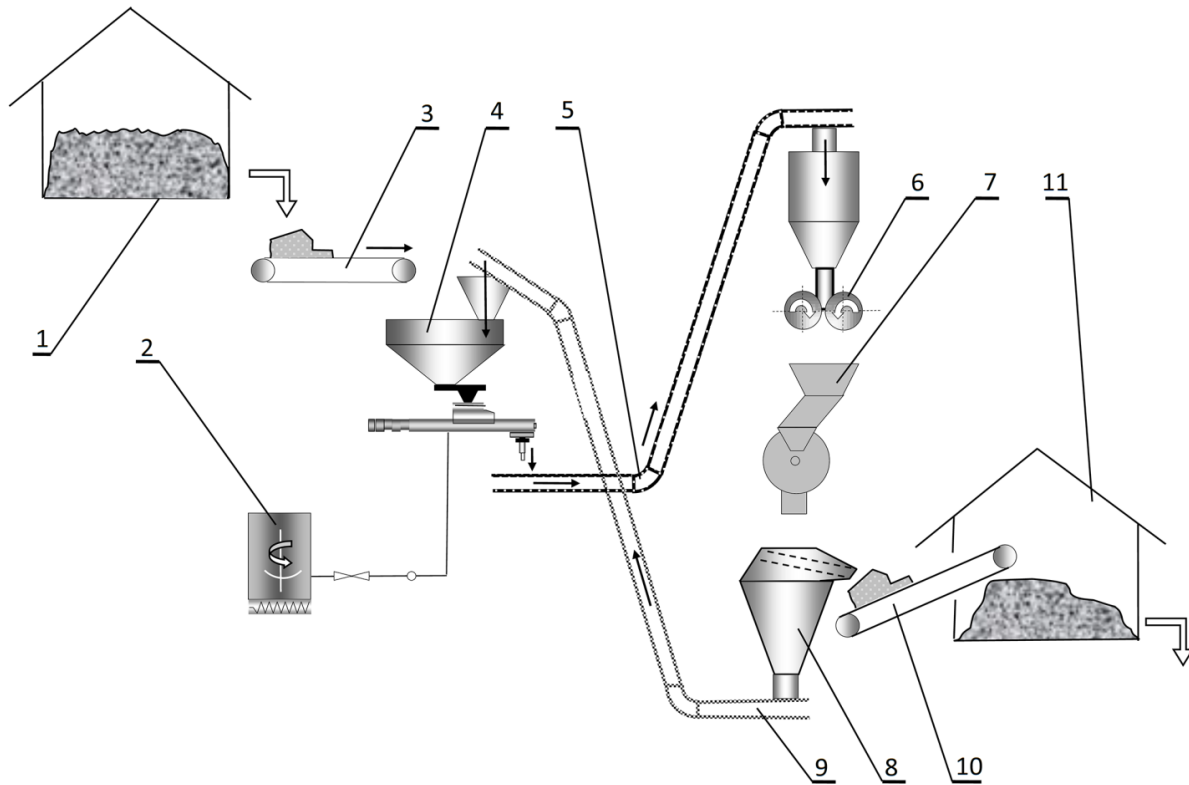


Рис. 3. Схема технологічної лінії для виробництва кальцію методом двоступеневої грануляції [11]

1 – сховище з покрівлею, 2 – резервуар з в'язкими компонентами, 3 – стрічковий конвеєр, 4 – змішувач, 5 – ковшовий транспортер, 6 – вальцовий прес, 7 – засипач, 8 – сепаратор, 9 – ковшовий елеватор, просівальний конвеєр, 10 – стрічковий конвеєр до одержання закладеної фракції, 11 – зберігання готового матеріалу

механічну міцність, що може переводитися у відтік потрібної гарнульної фракції. У дослідженні двоступеневого процесу грануляції, проведеного по змішуванню трьох добрив: сульфатних, фосфорних і азотних добрив з вологістю 3,3%, було показано, що процес створення консолідованого матеріалу позитивно впливає на підвищення механічної міцності та збільшення врожайності заданої фракції зерна більш ніж на 10% [12]. У власних дослідженнях, виконаних в умовах двоступеневої грануляції на різних матеріалах, включаючи промислові добрива, було показано, що при подрібненні продуктів для більш високого виходу дрібнозернистого зерна необхідно використовувати високі швидкості руху сита або решітки дрібних дробильних пристроїв, а для отримати більш товстих зернових фракцій, потрібно використовувати нижчі швидкості руху.

Двоступеневе гранулювання в енергетиці

Спосіб двоступеневого гранулювання може також виробляти високоякісний сорбент до десульфурації горіння в псевдозрідженому шарі печі [10; 11]. Вихідний матеріал може являти собою порошокподібний гідроксид кальцію, який при додаванні до води починає інтегруватися, а пізніше його подрібнюють і просівають, щоб отримати відповідну потрібну фракцію. Отриманий шляхом двоступеневої грануляції, сорбент у вигляді частинок кальцію характеризується розширеною структурою, яка включає в себе значне збільшення його питомої площі поверхні, ніж у вихідного матеріалу [10]. Гідроксид кальцію відбирають з матеріалів, які важко об'єднуються,

тому проводяться дослідження з метою розробки методів його брикетування [3]. В останні роки дослідження також проводяться з утворенням композитного сорбенту для одночасного видалення оксидів сірки та оксидів азоту. Наше дослідження з добавки субзерн (рис. 1) проводилось з гідроксидом кальцію для двоступеневої грануляції, але показало істотні відмінності в потребі енерговіддачі, тому для процесу інтеграції непотрібно використовувати субзернисте злиття.

Двоступеневе гранулювання в утилізації відходів

У процесі реалізації різних технологічних процесів утворюються відходи. Надзвичайно важливо, щоб ці відходи можна було використати як альтернативу в інших галузях виробництва. До відходів зокрема відносяться: відходи пофільтрацій, FGD гіпс з установок десульфуризації відпрацьованих газів, пил з газоочисних установок, зола від спалювання твердого палива, включаючи біомасу, тощо. Прикладом є група відходів, які можуть бути мінеральними добривами [4; 12]. Особливо цінними з точки зору можливості використання в сільському господарстві, садівництві або лісовому господарстві є відходи, що містять велику кількість магнію, калію, фосфору, кальцію, а також сірку, що не містить шкідливих речовин і металів. Випробування, проведені на різних сумішах фільтруючих шлаків, показали, що гранули можуть бути отримані з використанням двоступеневої грануляції, які мають відповідне з'єднання та розчиняються у воді [14]. Іншим відходом, який можна використовувати в сільському

господарстві, є зола від спалювання біомаси. Завдяки високому вмісту оксиду кальцію до 35%, він може бути успішно використаний для зневоднення ґрунту. Отримані в власних дослідженнях методом двоступеневої грануляції, гранули з попелу від спалювання біомаси характеризувалися високою механічною міцністю і високою стійкістю до розчинення у воді. Згідно з припущеннями, причиною такого стану є утворення сильних пуцоланових зв'язків внаслідок присутності оксиду кальцію та діоксиду кремнію в золі [14]. Іншим цінним відходом є гіпс FGD, що являє двоводний купорос кальцію, чистота якого складає 95%. Спочатку природний гіпс використовувався в сільському господарстві, але витрати на його отримання та транспортування поставили під сумнів прибутковість цього підприємства. Розробка методу десульфуризації димових газів та його широке застосування в різних галузях промисловості призвело до появи легкодоступних і дешевих синтетичних відходів гіпсу. Найчастіше з точки зору використання в сільському господарстві його властивості кращі порівняно з природним матеріалом [28]. Отже, гіпс знову став об'єктом інтересу для вчених, що проводять дослідження в галузі вирощування рослин і фермерів [26]. Це одна з небагатьох сировин, яка позитивно працює у всіх трьох аспектах вирощування рослин: поліпшення, селекціонування та харчування [21]. Наші власні дослідження довели, що за допомогою двоступеневого процесу гранулювання гранули можуть бути виготовлені з гіпсу FGD, розмір зерна і склад яких підходить для удобрення ґрунту.

Висновки і пропозиції. Двоступеневе гранулювання порівняно з іншими методами агломерації є відносно новим процесом. У цьому процесі об'ємний матеріал спочатку піддають консолідації після відповідного приготування і згодом отримуються агломерати, які розтирають і просівають для отримання матеріалу з певною фракцією зерна. Гранулят, отриманий цим способом, має багато переваг. Стаття показує, що цей процес зустрічається у багатьох галузях. Це викликає інтерес до розвитку цієї технології та проведення багатьох досліджень, пов'язаних з даною проблемою. Однією з галузей, де використовується двоступеневе гранулювання, є фармацевтична промисловість. Це одна з основних операцій, яка використовується для приготування лікарських засобів. Використання двостадійної грануляції також дозволяє проводити підготовку до поводження з відходами у вигляді фільтруючих шламів, гіпсу FGD або золи. Це дозволяє виробляти з них добрива. Проведені дослідження підтвердили можливість використання двостадійного гранулювання пилових і дрібнозернистих матеріалів з метою отримання продуктів, важливих для захисту навколишнього середовища. Інтерес викликає підвищення якості сорбенту кальцію, досягнення якого дотепер було можливим лише через складні і дорогі хімічні методи. Можна вважати, що через великий інтерес до цього процесу дослідження в цьому відношенні будуть продовжені. Передбачається, що вони будуть спрямовані на зниження енергоємності цього процесу.

Список літератури:

1. Bacher C., Olsen P.M., Bertelsen P., Sonnergaard J.M. Improving the compaction properties of roller compacted calcium carbonate. *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 342, Issues 1-2, 2007, 115-123.
2. Baseer A., Hassan F., Hassan S.M.F., Jabeen S., Israr F., Murtaza G., Haque N. Physico-chemical comparison of famotidine tablets prepared via dry granulation and direct compression techniques. *Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol. 26, No. 3, 2013, 439-443.
3. Bembenek M. Badania i perspektywy nowych obszarów stosowania pras walcowych. *Przemysł Chemiczny*, t. 96 nr 9, 2017, 1845-1847. [Дослідження та перспективи нових напрямів використання рулонних пресів].
4. Biskupski A., Picher W. Metody granulacji stosowane w krajowych wytwórniach nawozów oraz własności uzyskiwanych produktów. *Chemik* nr 9, 2008, 398-408. [Методи грануляції використовуються на вітчизняних фабриках добрив і властивості отриманих продуктів].
5. Borowik M., Rusek P., Oleksiak S., Igras J., Karsznia M. Badania nad technologią otrzymywania nawozów typu NS metodą kompaktowania. *Przemysł Chemiczny*, t. 92, nr 4, 2013, 527-530. [Дослідження технології отримання NS-добрив шляхом ущільнення].
6. Bultmann J.M. Multiple compaction of microcrystalline cellulose in a roller compactor. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, vol. 54, 2002, 59-64.
7. Dehont F.R., Hervieu P.M., Jerome E., Delacourte A., Guyot J.C. Briquetting and Granulation by Compaction: A New Granulator-compactor for the Pharmaceutical Industry. *Drug Development and Industrial*, Vol. 15, Issues 14-16, 2008, 2245-2263.
8. Flore K., Schoenherr M., Feise H. Aspects of granulation in the chemical industry. *Powder Technology*, vol. 189, 2009, 327-331.
9. Freitag F., Kleinebudde P. How do roll compaction/dry granulation affect the tableting behavior of inorganic materials? Comparison of four magnesium carbonates. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 19, 2003, 281-289.
10. Gara P., Wisła-Walsh E. Development of composite calcium hydroxide sorbent in mechanical operations and evaluation of its basic sorption properties. *E3S Web of Conferences*, 2017 Vol. 14 art. no. 02030, 1-10.
11. Gara P. Badania nad doborem parametrów scalania i rozdrabniania wodorotlenku wapnia w celu otrzymania specyficznego sorbentu. *Praca doktorska, AGH Kraków*, 2005. [Дослідження з підбору параметрів для ущільнення і подрібнення гідроксиду кальцію з метою отримання специфічного сорбенту].
12. Gara P. Badania procesu dwustopniowej granulacji drobnodziarnistych odpadów. *Przemysł Chemiczny*, t. 94, nr 9, 2015, 1509-1511. [Дослідження процесу двостадійного гранулювання дрібнозернистих відходів].
13. Herting M.G., Kleinebudde P. Roll compaction/dry granulation: Effect of raw material particle size on granule and tablet properties. *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 338, 2007, 110-118.
14. Hryniewicz M., Bembenek M. Analysis of the producibility of mineral fertilizers from industrial waste. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering*, Vol. 62, nr 1, 2017, 43-47.

15. Hryniewicz M., Bembek M., Gara P. Dobór układu zagęszczania prasy walcowej do scalania materiału w dwustopniowej granulacji. *Chemik: nauka – technika – rynek*, R. 61, nr 9, 2008, 425-428. [Підбір системи ущільнення роликів для ущільнення матеріалу в двостадійному грануляції].
16. Inghelbrecht S., Remon J.P. Reducing dust and improving granule and tablet quality in the roller compaction process. *International Journal of Pharmaceutics*,. 171, 1998, vol 195-206.
17. Kleinebudde P. Roll compaction/dry granulation: Pharmaceutical applications. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, Vol. 58, Issue 2, 2004, 317-326.
18. Kosturkiewicz B., Janewicz A., Hryniewicz M. Granulacja dwustopniowa nawozów mineralnych. *Przemysł Chemiczny*, t. 96, nr 9, 2017, 1873-1876. [Двостадійне гранулювання мінеральних добрив].
19. Mitchell S., Reynolds T., Dasbach T. A compaction process to enhance dissolution of poorly water-soluble drugs using hydroxypropyl methylcellulose. *International Journal of Pharmaceutics* 2003, Vol. 250, 3-11.
20. Patel S., Kaushal A.M., Bansal A.K. Compaction behavior of roller compacted ibuprofen. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 2008, Vol. 69, 743-749.
21. Presley D.A., Kenney I. Impacts of gypsum as a soil amendment on clayey soils. *Agronomy e-Updates*, No. 345, 2012, 1-5.
22. Rambali B., Baert L., Jans E., Massart D.L. Influence of the roll compactor parameter settings and the compression pressure on the buccal bio-adhesive tablet properties. *International Journal of Pharmaceutics* 2001, Vol. 220, 129-140.
23. Santl M., Ilić I., Vrečer F., Baumgartner S. A compressibility and compactibility study of real tableting mixtures: The impact of wet and dry granulation versus a direct tableting mixture. *International Journal of Pharmaceutics*, Vol. 414, Issues 1-2, 2011, 131-139.
24. Teng Y., Qiu Z., Wen H. Systematical approach of formulation and process development using roller compaction. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, vol. 73, 2009, 219-229.
25. Weyenberg W., Vermeire A., Vandervoort J., Remon J.P., Ludwig A. Effects of roller compaction settings on the preparation of bioadhesive granules and ocular minitables. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, Vol. 59, 2005, 527-536.
26. URL: <https://www.agprofessional.com/article/impacts-gypsum-soil-amendment-clayey-soils>, stan z dnia 23.01.2019.
27. URL: <http://www.chamunda.in/roller-compactor-dry-granulation-compactor-pharma/>, stan z dnia 23.01.2019.
28. URL: <http://www.croplife.com/crop-inputs/micronutrients/the-role-of-gypsum-in-agriculture-5-key-benefits-you-should-know>, stan z dnia 23.01.2019.
29. URL: <http://www.gerteis.com/en/products/minipactor>, stan z dnia 23.01.2019.