

4.5. fejezet KRISTÁLYOSÍTÁS

Dr. Pécs Miklós



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem,
Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudomány Tanszék



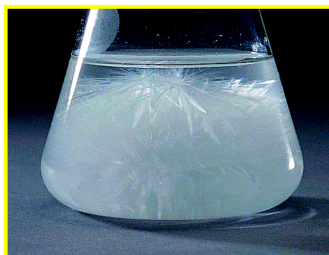
BME Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudomány Tanszék

Kristályosítás

Hasonlít a csapadékképzéshez, mert itt is túltelített oldatból válik ki az anyag. De: itt az anyag rendezett szerkezetű, nem amorf.

A kristályosítás nagyipar, évente sok százezer tonna terméket kristályosítanak. Előnyei: a termék

- nagymértékben tisztított
- jól kezelhető: egyenletes szemcseméret, könnyebb a szűrés, szárítás, anyagmozgatás
- esztétikusabb



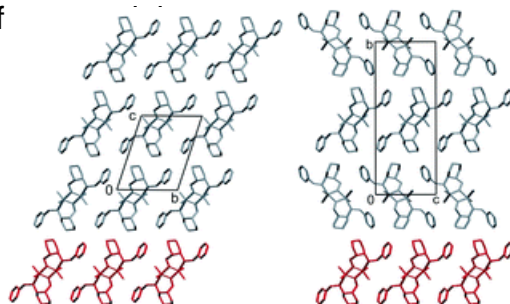
BME Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudomány Tanszék

2

Kristályosítás

A hasonlóság ellenére a kicsapást a koncentráló műveletek közé soroljuk, a kristályosítást pedig a végtisztításhoz. Oka: a kristályosítás során nem csak a víztől szabadulunk meg, hanem nagymértékben tisztul is az anyag. A kristályrácsba csak egyfajlák képesek beépülni. Az egykristály nagyon tiszta, a szennyezések csak a felületen, illetve a zárványokban lehetnek.

Többféle kristályforma



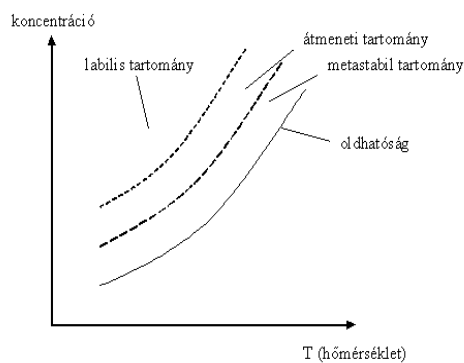
BME Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudomány Tanszék

3

Kristályosítás

A túltelítést általában bepárlás + hűtéssel hozzák létre. A túltelítés mértéke szerint a rendszer viselkedése (gócképződés) többféle lehet:

- metastabil
- átmeneti
- labilis



BME Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudomány Tanszék

4

Nehézségek

Nehéz reprodukálni/léptéknövelni, mert

- Kétfázisú a rendszer (szilárd-folyadék, határfelület)
- Anyag és hőátadás egyszerre megy végbe
- Termodinamikailag labilis rendszert kell reprodukálni
- A mikrokörnyezetet kell reprodukálni, nem a reaktor egészét
- A szennyezéseknek fontos szerepe van



A kristályosítás lépései

Szakaszok:

1. Túltelítés létrehozása (koncentráció+hűtés)
2. Gócképződés
3. Gócnövekedés (diffúzió által limitált)
4. Gócnövekedés (áramlás által limitált)
5. Elválasztás
6. Mosás
7. Szárítás



Gócképződés

Homogén gócképződés: az oldott molekulák a hőmozgás hatására „éppen jól” találkoznak (kicsi az esélye)

A „legkisebb kristály” az elemi cella, legalább annyi molekula kell a góchoz, ahány az elemi cellát alkotja.

Heterogén gócképződés: idegen anyagok felületén (szennyezések, készülék) indul meg a kristályosodás.

Másodlagos gócképződés: a már meglévő kristályok ütközése, dörzsölődése során apró szilánkok válnak le, amelyek gócként viselkednek.

Nehezen reprodukálható – a megoldás: oltókristályok alkalmazása



Gócképződés

Gócképződés sebessége:

$$\frac{dN}{dt} = k \cdot (c - c^*)^i$$

Ahol: i – empirikus paraméter (keverés, molekulaszám)

Hőfokfüggés: Arrhénus egyenlet szerint



Gócnövekedés

Diffúziós gócnövekedés: mint a csapadékképzésnél, a Fick törvénnyel írható le.

$$\frac{dM}{dt} = k \cdot A \cdot (c - c^*)$$

ahol: k – tömegátviteli együttható (D, ρ, η)

M – a kristály tömege

A – a kristály felülete



BME Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudomány Tanszék

9

Gócképződés - gócnövekedés

Ha a szokásos labor technikával a telített oldatot szoba-hőmérsékleten hosszabb ideig állni hagyjuk, akkor:

- lassan, minimális túltelítés alakul ki, $(c - c^*)$ kicsi
- nagyon kevés góc alakul ki, kevés kristály lesz
- nincs keverés = diffúziós gócnövekedés, lassú, de van idejük nagyra nőni



Ez szép, de nem ipari módszer.



BME Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudomány Tanszék

10



Gócnövekedés

Konvekciós gócnövekedés: analóg a csapadékképzéssel, de a k paramétert kétfelé bontjuk

$$\frac{dM}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{1}{\kappa}} \cdot A \cdot (c - c^*)$$

Ahol: k – az áramlásra jellemző állandó, a keveréstől és az oldat tulajdonságaitól függ

κ – a felületi reakciósebességi állandó, csak a hőmérséklettől függ

Ellenállás jellegű mennyiségek, reciprok összegzés



A kristály jellemző mérete

A fenti egyenletben problémát okoz, hogy a kristály felülete is folyamatosan változik. Ezért bevezetjük a kristály „jellemző hosszát”

$$l = \frac{l^3}{l^2} = \frac{V}{A/6} = \frac{6 \cdot M}{\rho \cdot A}$$

Ez kockarácsokra pontosan igaz, más kristályformákra bevezették az alaktényezőket:

Φ_v – térfogati alaktényező

$$M = \rho \cdot l^3 \cdot \Phi_v$$

Φ_a – felületi alaktényező

$$A = 6 \cdot l^2 \cdot \Phi_a$$

Értékük kockarács esetén = 1



A kristály jellemző mérete

Visszahelyettesítve a növekedési egyenletbe:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{d(\rho \cdot l^3 \cdot \Phi_v)}{dt} = 6 \cdot \Phi_a \cdot l^2 \cdot \frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{1}{\kappa}} \cdot (c - c^*)$$

Egyszerűsítve a következő alakot kapjuk:

$$\frac{dl}{dt} = \left(\frac{6 \cdot \Phi_a}{\Phi_v \cdot \rho} \right) \cdot \frac{l}{\frac{1}{k} + \frac{1}{\kappa}} \cdot (c - c^*) = k_g \cdot (c - c^*) = G$$

Azaz a lineáris növekedési sebesség nem függ a kristály méretétől.



A kristály jellemző mérete



Ha a növekedési sebesség nem függ a kristály méretétől, akkor a kis kristályok „beérik” a nagyokat → egységesednek

méret			tömeg			méretarány		tömegarány	
1	2	10	1	8	1 000	2	10	8	1 000
2	3	11	8	27	1 331	1,50	5,50	3,38	166,38
5	6	14	125	216	2 744	1,20	2,80	1,73	21,95
10	11	19	1 000	1 331	6 859	1,10	1,90	1,33	6,86
15	16	24	3 375	4 096	13 824	1,07	1,60	1,21	4,10
20	21	29	8 000	9 261	24 389	1,05	1,45	1,16	3,05

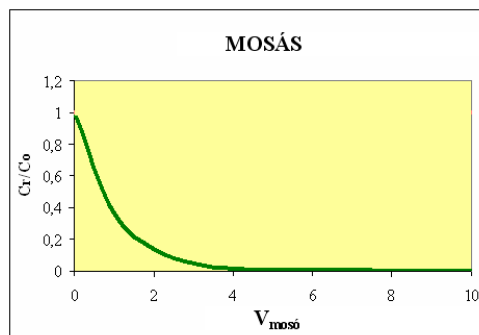


BME Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudomány Tanszék

15

További lépések

5. Elválasztás (szilárd-folyadék)
6. Mosás – a kristály felületén maradó anyalúg eltávolítása



7. Szárítás



BME Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudomány Tanszék

16

Kristályosítás ipari léptékben

Ipari léptékben sok, lehetőleg egyforma kristályra van szükségünk, gyorsan és olcsón. Ehhez:

$$\frac{dl}{dt} = k_g \cdot (c - c^*) = G$$

- sok góc legyen = oltókristály alkalmazása
- nagy (és állandó) hajtóerő/tútelítés
- a k_g érték is legyen nagy



Kristályosítás ipari léptékben

Szakaszos kristályosítás

A növekedés sebessége a tútelítés mértékétől függ,

$$\frac{dl}{dt} = k_g \cdot (c - c^*) = G$$

- ez pedig változik a folyamat során, mert fogy az oldatban lévő anyag
- változhat a hőmérséklet (c^*)

A cél az állandó növekedési sebesség → olyan mértékben kell hűteni, hogy az kompenzálja a kiválás miatti koncentráció csökkenést.

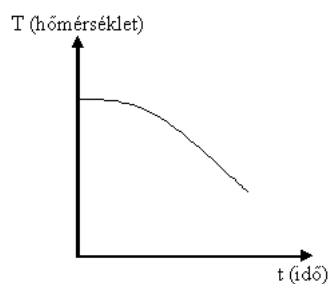


Kristályosítás ipari léptékben

Ehhez ismerni kell a telítés – hőmérséklet görbét, és annak meredekségét (dc^*/dT).

A hőfokprofil hosszú levezetés után:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{3 \cdot G \cdot M_0}{\left(\frac{dc^*}{dT}\right) \cdot V \cdot l_0^3} \cdot (l_0 + G \cdot t)^2$$



Általában az elején lapos, aztán meredekebben csökken



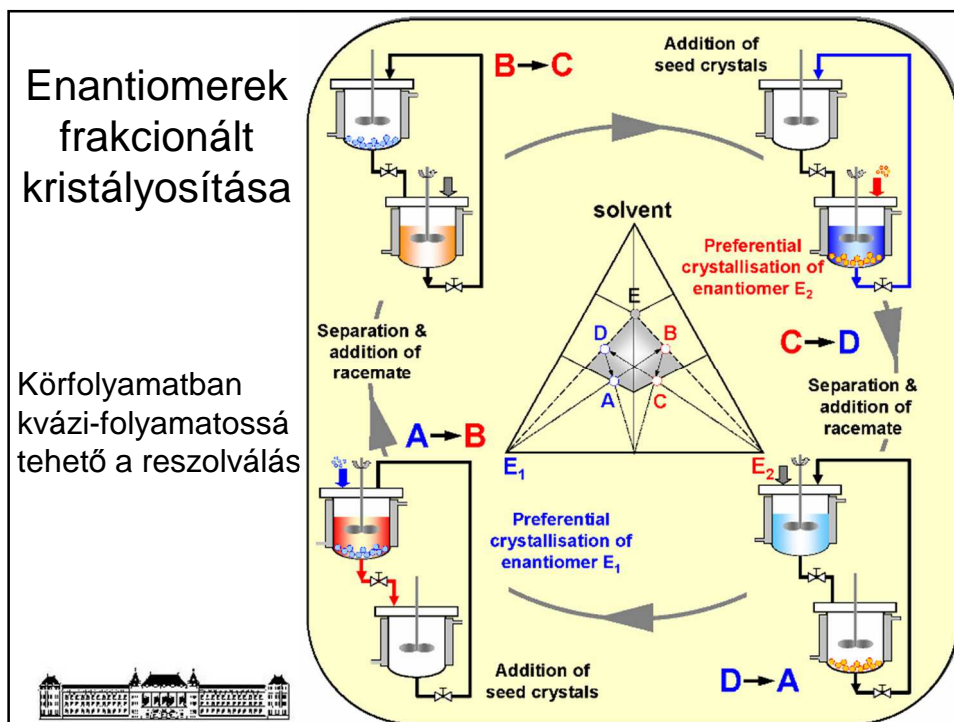
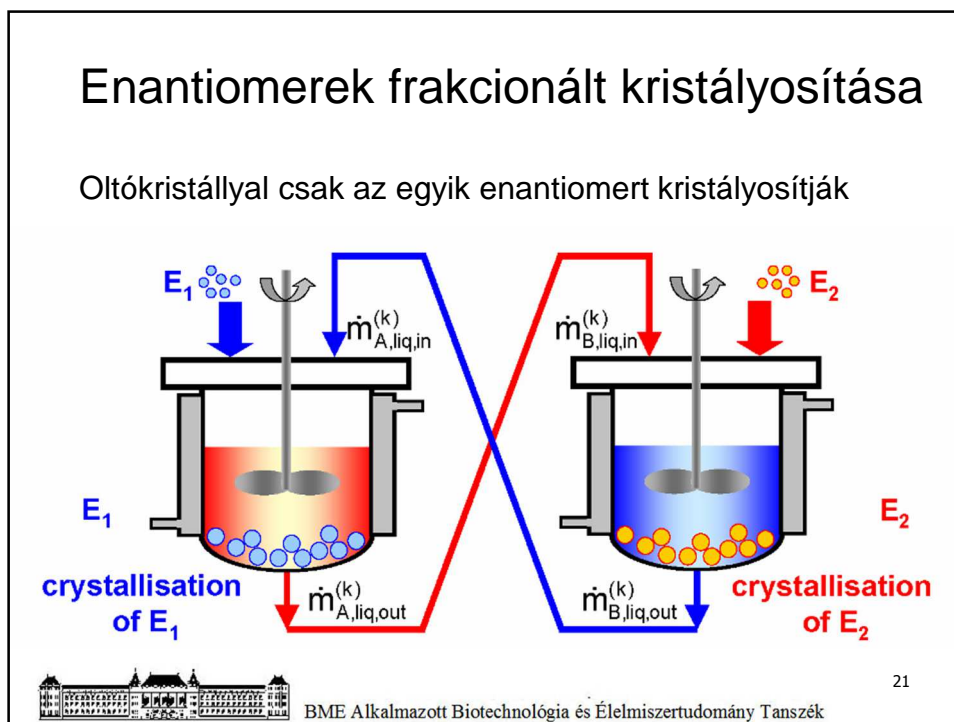
Kristályosítás ipari léptékben

A keverés hatása:

- | | |
|---------------------------|-----------------------------------|
| 1. Túltelítés (=hűtés) | kell keverés a hőátadáshoz |
| 2. Gócképződés | nincs hatása |
| 3. Diffúziós gócnövekedés | nincs hatása, de a hűtés-hez kell |
| 4. Áramlási gócnövekedés | mérsékelt keverés |

→ végig állandó mérsékelt keverést alkalmaznak.



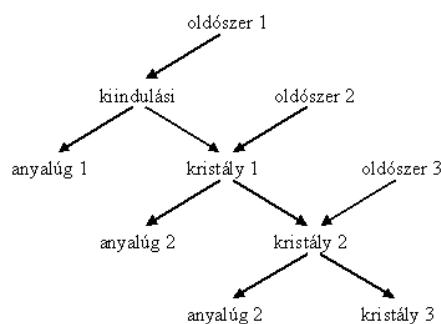


Egyszerű ismételt átkristályosítás

A tisztítási faktor: $E_A = \frac{\text{Anyag}_a\text{ kristályban}}{\text{Anyag}_a\text{ anyalúgban}}$

A kihozatal az ismétléssel romlik:

$$y = \left(\frac{E_A}{1 + E_A} \right)^n$$

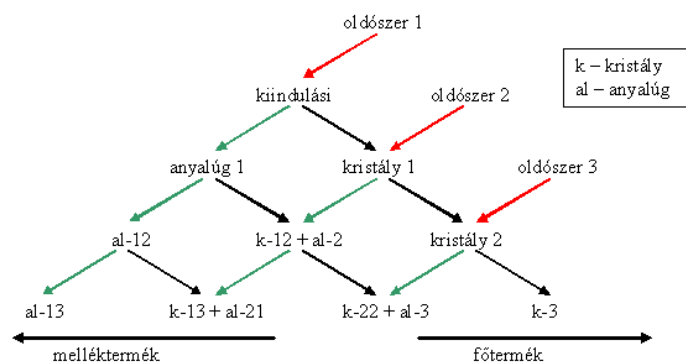


BME Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudomány Tanszék

23

Frakcionált átkristályosítás

Az anyalúgokat is feldolgozzuk. Akkor van értelme, ha két értékes terméket választunk el egymástól.



BME Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudomány Tanszék

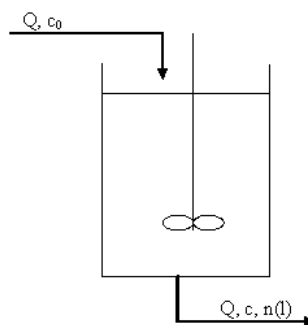
24

Folytonos kristályosítás

Állandó betáplálással és hőmérsékleten állandósult állapot alakul ki. Nem szükséges oltókristály, a kristályok méretét a tartózkodási idő szabja meg.

$$l_D = \frac{3 \cdot G \cdot V}{Q}$$

Nehéz szabályozni, csak nagy (tonnás) léptékben alkalmazzák



Fehérjék kristályosítása

Ritkán ipari, inkább egy nagy kristály a cél (Röntgen-diffrakció)

A túltelítést nagyon lassan kell létrehozni (hetek) = kevés góc, hosszú növekedési idő

A túltelítést a csapadékképzésnél bevált agyagokkal hoz-zák létre

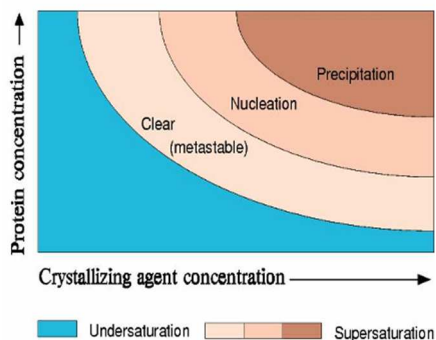
Pepecselős babramunka, inkább empíria, mint egzakt tudomány



Fehérjék kristályosítása - batch

Egy edényben egyszerre beadagolják az optimált mennyiségű kicsapószert és állni hagyják. A metastabil tartományban (lassú gócképződés) a kicsapódás helyett lassú kristályosodás indulhat meg.

Nagyobb mennyiségeknél alkalmazzák, sok, változó méretű kristályt ad.

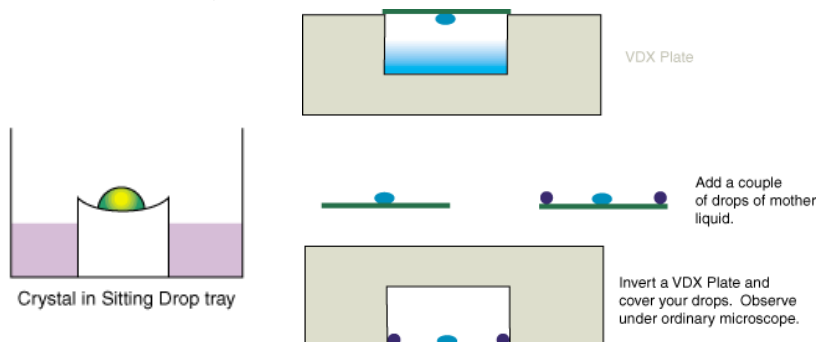


BME Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudomány Tanszék

27

Diffúziós technikák

Gőzdiffúzió: két folyadék(csepp) zárt térben a gőztéren keresztül érintkeznek (pl. acetone és puffer). Összetételük fokozatosan kiegyenlítődik, a polaritás lassan változik.



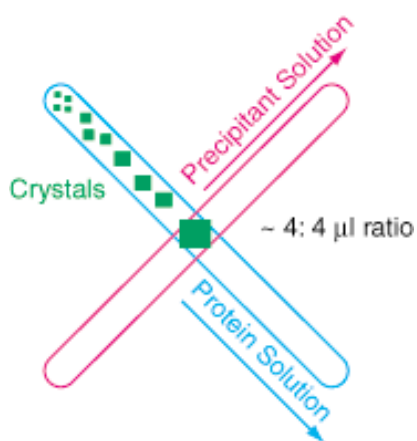
BME Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudomány Tanszék

28

Diffúziós technikák

Folyadékdiffúziós technikák

- Dializáló membránon át
- Folyadékcseppben:
Mikroszkóp alatt, zárt térben a fehérje és a kicsapó oldat egy-egy cseppjével kereszt alakot alakítanak ki. A találkozási pontnál (szembediffúzió) alakulnak ki a nagy kristályok.



Diffúziós technikák

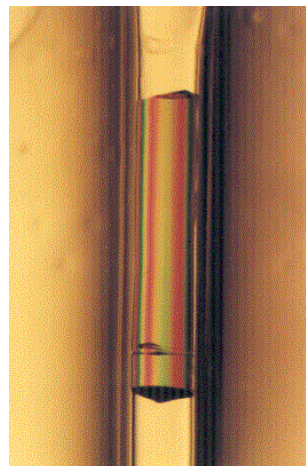
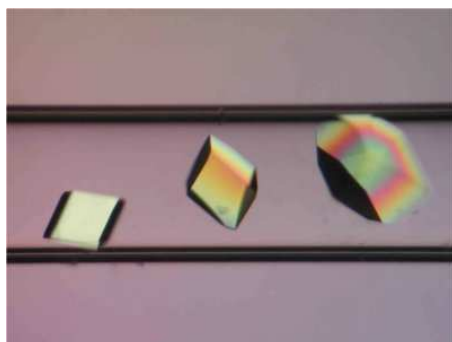
Folyadékdiffúziós technikák kapillárisban

A géldiffúzió igen lassúvá teszi a koncentráció-változásokat



Folyadékdifúzió kapillárisban

Lizozim kristályok



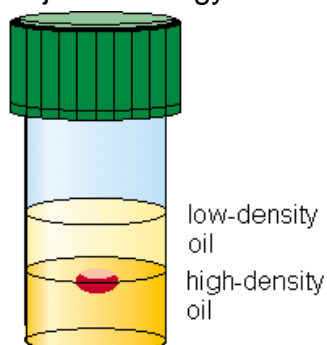
BME Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudomány Tanszék

31

Mikrogravitációs kristálynövesztés

A gravitáció a konvekciós áramlásokkal zavarja a kristályok növekedését. A kristályosítás sokkal jobban megy csökkentett gravitáció mellett.

- Űrprogramok
- „Lebegtetett” cseppekkel két olajréteg között



BME Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudomány Tanszék

32

