

膨胀床中 QMA Spherosil LS 介质粒径分布

周小平, 史清洪, 孙彦

(天津大学化工学院生物化工系, 天津 300072)

摘要: 对新型的膨胀床吸附介质 QMA Spherosil LS 在膨胀床内的流体力学性能和粒径分布行为进行了详细的研究。在实验过程中, 通过侧壁设有多个取样口的自制膨胀床装置在线采集床层内部的固液混合物样品, 考察了介质填充高度、流速及料液性质对轴向粒径分布的影响。研究结果表明, 膨胀床内 QMA Spherosil LS 介质的流体力学行为可用 Richardson-Zaki 方程很好地描述。在膨胀床中 QMA Spherosil LS 介质的平均粒径沿轴向存在着明显的变化, 但介质密度无明显的改变; 这种粒径的轴向分布情况受床层的填充高度和流动相速度的影响。在忽略细胞与介质相互作用的条件下, 3% 酵母细胞悬浮液对阴离子交换吸附剂 QMA Spherosil LS 的粒径分级的影响十分有限。

关键词: 膨胀床; 粒径分布; 空隙率

中图分类号: TQ021.1

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2006)05-0703-05

1 前言

膨胀床吸附技术作为一种集成化生物分离技术, 可以将固液分离和生物制品的初步纯化等单元操作合为一体, 即直接从未澄清料液中提取目标产物^[1-3], 从而达到提高效率、降低成本的目的。

有别于填充床吸附, 膨胀床吸附是依靠在高于最低流化速率的流动相流速下精心设计的吸附剂在色谱床层内形成疏松、稳定的介质分布来实现的。这种床层内介质的稳定分布降低了床层内液体的返混程度, 故膨胀床也可视为一种低返混的流化床。吸附介质在膨胀床中的流体力学和吸附性能研究是膨胀床成功应用的前提。目前常用的膨胀床吸附剂为瑞典安玛西亚公司推出的 Streamline 系列介质, 以 6% 琼脂糖包裹石英砂制得。自这类吸附介质推出后, 其流体力学性能和吸附行为已有深入的研究。Willoughby 等^[4]和 Bruce 等^[5]的研究小组各自采用实时取样和保留时间测定的方法考察了商品化 Streamline 介质在膨胀床中的流体力学行为和吸附行为。胡洪波等^[6]发现以 Streamline DEAE 为吸附介质的膨胀床中流体的流动近似平推流, 返混系数受到流体粘度等因素的影响。Tong 等^[7]则进一步发现 Streamline 介质在膨胀床内的粒径分布与膨胀高度之间存在着一定规律, 进而得出了描述膨胀床内 Streamline 介质分布规律的经验关联式。近来, 膨胀床吸附过程中 Streamline 介质与细胞间的相互作用更是受到关注^[8,9]。随着介质合成技术的发展, 先后出现了多种新型的膨胀床吸附介质^[7,10], 从而推动了膨胀床吸附技术的发展。

QMA Spherosil LS 是 Biosepra 公司开发的一种基于

硅胶的阴离子交换介质。表面包裹亲水性聚合物的 QMA Spherosil 介质不仅具有离子交换能力, 还有一定的疏水性, 故表现出不同于琼脂糖介质的吸附性能^[11], 因而具有广泛的应用前景。但国内外尚未见 QMA Spherosil LS 介质在膨胀床吸附过程中流体力学性能的研究报道。本工作采用柱内取样法对此进行研究, 并考察了介质填充高度及流动相性质等因素的影响, 从而为其在膨胀床吸附中的应用提供必要的实验基础。

2 材料及方法

2.1 材料

QMA Spherosil LS 介质购自法国 Biosepra 公司, 其基质为多孔硅胶, 表面共价联接一层硅烷醇薄膜。该介质的体积平均粒径(d_p)为 190 μm , 平均密度 1340 kg/m^3 。新鲜面包酵母购自天津红桥粮油贸易有限公司。甘油及丙酮均为市售, 分析纯。

2.2 膨胀床装置

实验装置如图 1 所示, 由带有侧取样口的色谱柱 (0.7 $\text{m} \times 26 \text{ mm}$ I.D.)、流体分布器(孔径为 74 μm)、可上下调节的活塞等组成。在膨胀床色谱柱的侧壁上, 沿轴向有 10 个取样口, 各取样口间隔约 5 cm , 底端取样口与底部流体分布器相距 5.2 cm 。各取样口用 704 型硅橡胶(濮阳康达化工厂)密封且密封部分内表面与色谱柱内壁吻合。研究显示, 该膨胀床装置与标准膨胀床 Streamline 25(1.0 $\text{m} \times 25 \text{ mm}$ I.D.)相比, 轴向混合程度相差很小^[7]。进料泵为 BT-200B 型蠕动泵, 购自上海沪西分析仪器厂。连接管线均为内径 2 mm 的塑料管。用 2 mL 医用玻璃注射器及不锈钢针头(50 $\text{mm} \times 2.06 \text{ mm}$ O.D.)

收稿日期: 2005-06-22, 修回日期: 2005-09-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 20025617)

作者简介: 周小平(1977-), 男, 辽宁省丹东市人, 博士研究生; 孙彦, 通讯联系人, E-mail: ysun@tju.edu.cn.

×1.76 mm I.D.)从取样口内抽取固液混合物样品。

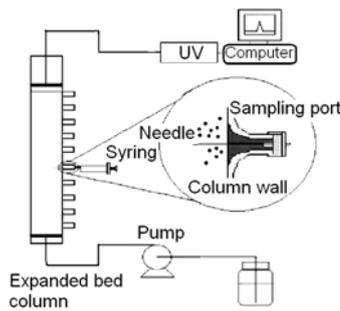


图1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

2.3 取样方法及粒径、空隙率的分析

在 20℃ 条件下, 膨胀床内添加适量 QMA Spherosil LS 介质. 流动相自膨胀床底部泵入引起吸附介质向上膨胀. 待膨胀高度稳定后, 继续流化 30 min, 以消除不稳定流动带来的返混. 将连有注射器的取样针头插入取样口, 抽取固液混合物样品(约 1.5 mL). 样品中介质粒径的测定在 Malvern Mastersizer 2000 粒径分析仪(由 Malvern Instruments 公司提供)上进行. 用体积平均粒径 d_p , d_{10} , d_{50} 及 d_{90} 表征介质的粒径及其分布, 其中 d_{10} , d_{50} 及 d_{90} 分别表示占样品总体积含量 10%, 50% 以及 90% 的介质粒径小于此数值.

局部空隙率按文献[12]的方法进行测定, 取样后的注射器密封并垂直静置 1 h, 然后利用注射器上的刻度直接读取样品的总体积(V_0)及介质的沉降体积(V_s). 本研究中, 实验测定的沉降床空隙率为 0.4, 与文献[4,5]结果一致. 取样口处的局部床层空隙率 ϕ 可由式(1)计算得到:

$$\phi = \frac{0.4V_s + V_0 - V_s}{V_0} \quad (1)$$

为了保证实验数据的可靠性, 每个取样点重复上述操作 3 次以上, 粒径及床层空隙率连续 3 次测定结果误差在 5% 以内.

表1 流动相性质及 Richardson-Zaki 方程拟合值¹⁾

Table 1 Physical properties of liquid phase and the parameter values of Richardson-Zaki correlation

Liquid phase	ρ_L (kg/m ³)	η (MPa·s)	u_t (Exp.) ¹⁾ ($\times 10^{-4}$ m/s)	u_t (Stokes) ²⁾ ($\times 10^{-4}$ m/s)	n ¹⁾	D_L ³⁾ ($\times 10^{-6}$ m ² /s)
Water	1001	1.00	63.1	66.8	4.92	7.4
10% glycerol	1029	1.42	50.1	43.0	5.10	6.7
20% glycerol	1052	1.92	35.4	29.5	5.34	5.0
3% yeast cell	1040	—	48.7	—	5.30	—

Note: 1) Obtained by fitting the bed expansion data to the Richardson-Zaki equation; 2) Calculated from the Stoke's equation; 3) Calculated^[6] from the RTD data obtained by the step-input technique using acetone as the tracer. The settled bed height was 22 cm and the expansion factor (EF) is 2.

3.2 以水溶液为流动相时的介质分布

3.2.1 QMA Spherosil LS 的轴向粒径分布

膨胀床中 QMA Spherosil LS 在轴向的粒径分布如

3 结果与讨论

3.1 膨胀床的膨胀特性

图 2 显示出 QMA Spherosil LS 在不同流动相中的膨胀特性. 可以看出, 在粘度不同的流动相中, 膨胀床床层的膨胀高度均随流动相流速的升高而增大, 与之相应的床层平均空隙率也随之增大. 膨胀床内床层空隙率与表观流体流速间的关系可用 Richardson-Zaki 方程^[13]来描述:

$$u = u_t \varepsilon^n \quad (2)$$

其中 n 为 Richardson-Zaki 指数, ε 为床层的平均空隙率. 介质颗粒的终端沉降速率 u_t 可由 Stokes 公式求得:

$$u_t = \frac{d_p^2 g (\rho_p - \rho_L)}{18\eta} \quad (3)$$

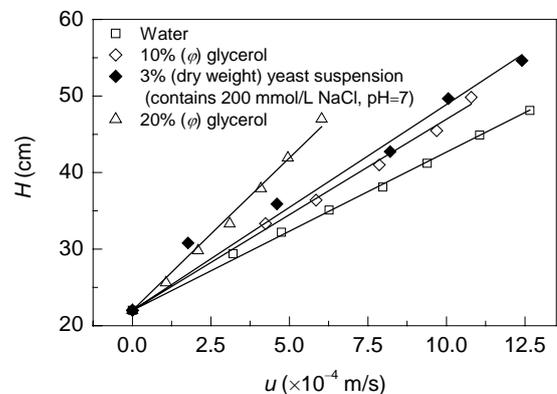


图2 QMA Spherosil LS 的膨胀特性

Fig.2 Bed expansion characteristics for QMA Spherosil LS performing in different liquid phases

表 1 列出了通过实验拟合得到的 Richardson-Zaki 指数. 随着流动相粘度的增加, Richardson-Zaki 指数变化很小. 这与前人^[6,14]在 Streamline 介质中的研究结果相一致. 图 2 中的直线表明由表 1 中参数确定的 Richardson-Zaki 方程可以很好地描述 QMA Spherosil LS 在各类流动相下的膨胀特性.

图 3 所示. 从图可知, 在各填充高度下 Spherosil 介质均在膨胀床中存在着明显的轴向粒径分级, 粒径较大的介质主要分布在床层底部, 而随着床层轴向高度的增加,

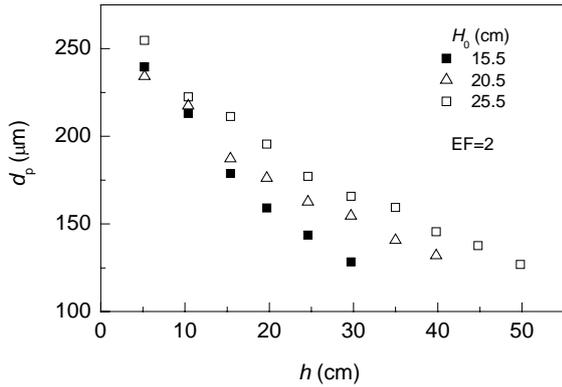


图 3 体积平均粒径在轴向高度上的变化情况
Fig.3 Volume mean diameter as a function of axial height

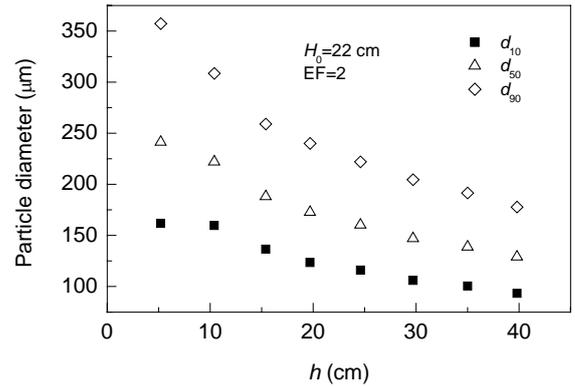


图 4 d_{10} , d_{50} 及 d_{90} 在轴向高度上的变化情况
Fig.4 Plot of change in d_{10} , d_{50} and d_{90} with axial height

介质的平均粒径迅速减小. 这种介质平均粒径沿轴向的分布趋势与报道的 Streamline 介质结果一致^[7]. 进一步考察介质 d_{10} , d_{50} 和 d_{90} 随轴向高度(h)的变化情况, 结果如图 4 所示. 从中不难看出, 在靠近膨胀床床层底部, 介质粒径分布比较宽, 表现为在 5.2 cm 高度处 $d_{90}-d_{10}$ 差值为 195.5 μm ; 随着轴向高度的升高, 介质的粒径分布逐渐减小, 在 39.8 cm 高度处 $d_{90}-d_{10}$ 差值减小到 84.4 μm . 上述实验结果表明, 膨胀床内介质粒径分布随轴向高度的增加而变得更加窄小. 这种底部宽粒径分布主要是由膨胀床底部较高的返混程度所导致的^[5]. 同样, 研究结果显示, 床层内 Spherosil 介质的平均密度随轴向升高的变化很小, 整个床层内介质平均密度的变化仅在 1350~1330 kg/m^3 间. 由此可见, Spherosil 介质在床层内粒径分布规律与 Streamline 介质很类似, Tong 等^[7]认为 Streamline 介质在膨胀床内的分布是与介质的材料和制备过程相关的.

3.2.2 介质填充高度对轴向粒径分布的影响

本工作考察了 QMA Spherosil LS 介质填充高度对床层内粒径分布和流体力学性能的影响, 结果如图 3 和 5 所示. 由图 3 可以看出, 虽然介质的填充高度从 15.5 cm 到 25.5 cm 不等, 但在恒定的床层膨胀比条件下, 沿床层轴向方向上介质的局部平均粒径分布基本处于 $(129\pm 2.6)\sim(242\pm 10.6)$ μm 之间. 这表明在相同的膨胀比下, 介质填充高度的增加使介质的局部平均粒径随轴向高度的变化率 $d(d_p)/dh$ 有增加的趋势, 表明介质的分级现象加剧. 此外, 膨胀床的膨胀特性与介质填充高度的关系也表明相同的结果. 图 5 中的 Bo 为 Bodenstein 准数, 表示膨胀床内流体的混合程度, 由下式给出:

$$Bo = uH/\varepsilon D_L \quad (4)$$

从图 5 可以看出, 膨胀床的 Bo 值随介质填充高度

的增加而升高. 而 Bo 值的增加意味着床层内轴向返混程度的降低, 因此介质分级现象随填充高度的增加而更加显著^[7].

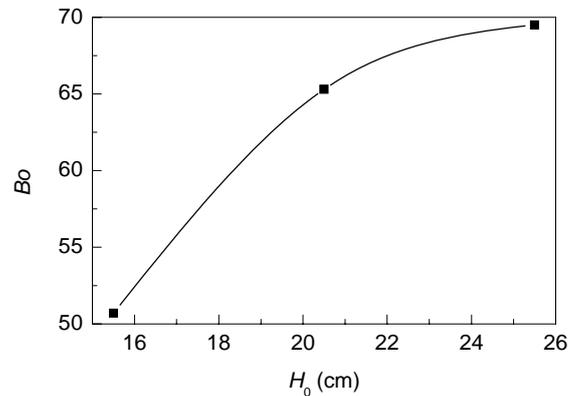


图 5 填充高度对 Bo 的影响
Fig.5 Effect of settled bed height on Bo at a superficial velocity of 10.2×10^{-4} m/s

3.2.3 流速对轴向粒径分布的影响

表观流速是一个影响混合的重要参数. 图 6 给出了介质填充高度为 25.5 cm 时不同流速下膨胀床内介质粒径沿轴向的分布情况. 通过实验不难发现, 在同一床层高度下, 随着流速的升高, 介质粒径增大. 膨胀床中表观流速的增加一方面导致轴向扩散系数增大, 混合程度加强; 另一方面也加快了液相的主体流动, 使液相流动更接近平推流. 本实验结果显示表观流速的增加同样导致 Bo 值的升高(数据未列出), 与此前的实验结果是一致的^[7]. 说明床层的返混程度随表观流速的增大而降低. 由此可见, 在较高的表观流速下, 主体流动的作用占据主导地位. 上述实验结果与 Streamline 及其他介质的研究结果是吻合的^[7].

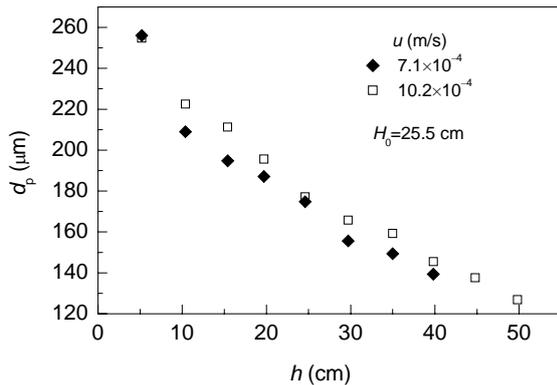


图6 流体流速对轴向粒径分布的影响

Fig.6 Effect of liquid velocity on axial size distribution

3.3 流动相为酵母细胞悬浮液时膨胀床的粒径及空隙率分布

进一步研究了酵母悬浮液为流动相条件下膨胀床的膨胀特性. 研究显示, 在 NaCl 浓度为 0.2 mol/L 时, 酵母细胞与介质的相互作用可以忽略(结果未列出). 在此环境中, 图 7 比较了水溶液及 3% 酵母细胞悬浮液流动相中不同填充高度下膨胀床内介质轴向粒径分布和床层的空隙率. 实验中, 床层的填充高度为 15.5 及 20.5 cm, 膨胀比均为 2. 由图可见, 2 种流动相条件下介质在轴向的粒径分布相差很小. 这说明在忽略细胞与介质相互作用的前提下, 料液的变化对介质粒径分级影响较小, 从而验证了 Lin 等^[9]的观点. 另一方面, 图 7 显示出空隙率随轴向高度的变化趋势, 即膨胀床的局部空隙率随轴向高度的增加而增大. 该结果与文献[4,5,12,13]的报道是一致的. 图 7 还显示在上述两种流动相条件下, 空隙率分布在床层下半部分基本一致; 而在床层上半部分, 以酵母细胞悬浮液为流动相的床层空隙率与水作流动相相比稍大一些. 由此看出, 在忽略细胞与介质相互作用的前提下, 流动相的切换(由水溶液切换为酵母

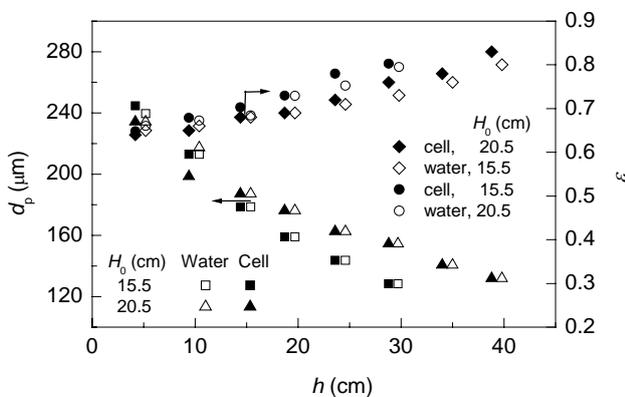


图7 3%酵母悬浮液中的粒径分布及空隙率分布

Fig.7 The axial size and voidage distributions in 3% (dry weight) yeast suspension

细胞悬浮液)对膨胀床中介质粒径分布和膨胀性能的影响是有限的.

4 结论

采用管壁上设有取样口的膨胀床装置, 研究了 QMA Spherosil LS 介质在膨胀床内轴向的粒径分布情况. 考察了介质填充高度、流速及料液性质等因素对轴向粒径分布的影响, 研究结果表明:

(1) 膨胀床内 QMA Spherosil LS 介质的膨胀高度随流动相流速的升高而增大, 可以用 Richardson-Zaki 方程很好地描述.

(2) 在膨胀床中 QMA Spherosil LS 介质的平均粒径沿轴向方向存在着明显的变化, 同时由于床层底部存在较高的返混现象, 因此床层底部的介质粒径分布比较宽.

(3) 对于 QMA Spherosil LS 介质, 床层的填充高度和流动相速度的增大均加剧了粒径分级现象.

(4) 在忽略细胞与介质相互作用的条件下, 3% 酵母细胞悬浮液对阴离子交换吸附剂 QMA Spherosil LS 的粒径分级影响十分有限.

符号表:

Bo	Bodenstein 准数	D_L	轴向扩散系数 (m^2/s)
d_p	体积平均粒径 (μm)		
d_{10}, d_{50}, d_{90}	占样品总体积含量 10%, 50% 及 90% 的介质粒径小于此数值 (μm)		
EF	膨胀比	h	轴向高度 (cm)
H_0	填充高度 (cm)	n	Richardson-Zaki 指数
u	表观线速度 (m/s)		
u_t	介质颗粒的终端沉降速率 (m/s)		
V_0, V_s	样品的总体积及沉降层体积 (mL)		
ϵ	平均空隙率	η	粘度 (MPa·s)
ϕ	局部空隙率		
ρ_p, ρ_L	介质及流动相的密度 (kg/m^3)		

参考文献:

- [1] Artolozaga M J, Jonas R, Schneider A L, et al. One Step Purification of Galactosidase from *Kluyveromyces Marxianus* CDB 002 Using Streamline DEAE [J]. *Bioseparation*, 1998, 7: 137-143.
- [2] Clemmitt R H, Chase H A. Immobilised Metal Affinity Chromatography of β -galactosidase from Unclarified *Escherichia Coli* Homogenates Using Expanded Bed Adsorption [J]. *J. Chromatogr. A*, 2000, 874: 27-43.
- [3] Clemmitt R H, Chase H A. Impact of Operating Variables on the Expanded Bed Adsorption of *Saccharomyces cerevisiae* Cells Using a Concanavalin A Derivatized Perfluorocarbon [J]. *Biotechnol. Bioeng.*, 2003, 82(5): 506-516.
- [4] Willoughby N A, Hjorth R, Titchener-Hooker J R. Experimental Measurement of Particle Size Distribution and Voidage in an Expanded Bed Adsorption System [J]. *Biotechnol. Bioeng.*, 2000, 69: 648-653.
- [5] Bruce L J, Chase H A. Hydrodynamics and Adsorption Behavior within an Expanded Bed Adsorption Column Studied Using in-bed Sampling [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2001, 56: 3149-3162.
- [6] 胡洪波, 林东强, 叶子坚, 等. 膨胀床的膨胀特征和流体混合性

- 能 [J]. 高校化学工程学报, 2000, 14: 139–144.
- [7] Tong X D, Sun Y. Particle Size and Density Distributions of Two Dense Matrices in an Expanded Bed System [J]. *J. Chromatogr. A*, 2002, 977: 173–183.
- [8] Fernández-Lahore H M, Kleef R, Kula M R, et al. The Influence of Complex Biological Feedstock on the Fluidization and Bed Stability in Expanded Bed Adsorption [J]. *Biotechnol. Bioeng.*, 1999, 64: 484–496.
- [9] Lin D Q, Kula M R, Liten A, et al. Stability of Expanded Beds during the Application of Crude Feedstock [J]. *Biotechnol. Bioeng.*, 2003, 81: 21–26.
- [10] Zhou X P, Shi Q H, Bai S, et al. Dense Pellicular Agarose-glass Beads for Expanded Bed Application: Flow Hydrodynamics and Solid Phase Classifications [J]. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2004, 12(2): 310–314.
- [11] Lu X, Zhao D, Su Z. Purification of Hemoglobin by Ion Exchange Chromatography in Flow-through Mode with PEG as an Escort [J]. *Artif. Cells, Blood Substitutes, Immobilization Biotechnol.*, 2004, 32(2): 209–227.
- [12] Yun J X, Yao S J, Lin D Q, et al. Modeling Axial Distributions of Adsorbent Particle Size and Local Voidage in Expanded Bed [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2004, 59: 449–457.
- [13] Al-Dibouni M R, Garside J. Particle Mixing and Classification in Liquid Fluidized Beds [J]. *Trans IChemE*, 1979, 57: 94–103.
- [14] Chang Y K, Chase H A. The Effect of the Degree of Bed Expansion on Adsorption Performance [J]. *Biotechnol. Bioeng.*, 1996, 49: 512–526.

Hydrodynamic Characteristics of QMA Spherosil LS in an Expanded Bed

ZHOU Xiao-ping, SHI Qing-hong, SUN Yan

(Dept. Biochem. Eng., Sch. Chem. Eng. & Technol., Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The bed expansion and size distribution of ion-exchanger, QMA Spherosil LS, were extensively investigated in a glass column (26 mm I.D.) modified by side ports, and the influences of packed bed height, flow velocity and nature of feedstock were discussed. The results suggested that the characteristics of bed expansion could be well described by Richardson–Zaki Equation. The QMA Spherosil LS had a significant size distribution along the axial direction of column, but a relative uniform density. The classification was changed with the packed bed height and flow velocity. Regardless of the interaction between yeast cell and adsorbent, the classification of the adsorbents varied little in the transition from aqueous buffer to biomass containing feedstock.

Key words: expanded bed; particle size distribution; bed voidage