

分类号: _____

密级: _____

U D C: _____

华东理工大学

工程硕士学位论文

高固含量木质纤维素原料预处理及糖化过程流变性质及模拟研究

侯伟亮

指导教师姓名: 鲍杰 教授 华东理工大学生物工程学院

陆启明 总工程师 河南省郸城财鑫集团有限公司

申请学位级别: 硕士 工程领域: 生物工程

论文定稿日期: _____ 论文答辩日期: _____

学位授予单位: 华东理工大学

学位授予日期: _____

答辩委员会主席:

评 阅 人:

作 者 声 明

我郑重声明：本人恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的结果。除文中明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何他人已经发表或撰写过的内容。论文为本人亲自撰写，并对所写内容负责。

论文作者签名：

2016 年 5 月

高固含量木质纤维素原料预处理及糖化过程流变性质及模拟研究

摘要

工业规模下木质纤维素预处理和糖化反应器的设计需要准确地掌握所处理的木质纤维素物系的流变性质，进而使用计算流体力学（CFD）软件建立模型，实现大型反应器的放大设计。目前生物炼制的发展趋势是在高固载量下获得更高的产量，进而降低后续加工成本。以往木质纤维素体系的流变学研究大多仅对较低固含量的水解体系，高固体含量酶水解体系的研究极不充分，而高固体含量预处理体系的流变学研究则是空白。本研究采用干法稀酸预处理和高固体含量酶解糖化方法，对预处理前原始木质纤维素原料、预处理过程中物料性质的连续变化、以及后续糖化过程中木质纤维素体系的物性和流变学性质进行了测定和分析。研究发现，预处理过程中木质纤维素物系的表观粘度与预处理温度有很大关联性，进而对酶水解性能产生了影响；研究首次考察了高固含量预处理过程中物料的流变性质演变，为工业级预处理反应器的设计提供了基础。针对酶解糖化体系，由于糖化过程中高含量固体颗粒的存在，常规流变仪不适合此体系流变测定，本文采用了一种新型的在位扭矩测定方法，通过数学变换将其转化为表观粘度，最终得到幂律模型流变参数，精确测定了糖化过程中醪液的流变性质。在测定以上高固体含量流变参数的基础上，建立了计算流体力学模型，对预处理反应器和糖化反应器进行了模拟，计算得到了具有最优混合效率和最低功耗的预处理和糖化反应器，实现了工业级反应器的优化设计。

关键词：木质纤维素；流变性质；预处理；酶水解；计算流体

Rheological Properties and CFD Simulation of Lignocellulose Biomass During High Solids Content Pretreatment and Hydrolysis

Abstract

Design of industrial scale pretreatment reactors by CFD model requires the accurate physical and rheological parameters of lignocellulose biomass. Nowadays, the tendency of lignocellulose refining is to acquire more produce yield at high solids loading, and reduce the cost of subsequent process. Previous studies mainly investigated the rheological properties of hydrolysis slurry at low solids loading, and the rheology of pretreated material was not studied at the high concentrated lignocellulose. The study measured and analyzed the physical and rheological properties of raw material, the incompletely and completely pretreated material and the hydrolysis slurry based on the dry dilute acid pretreatment and the enzymatic hydrolysis at high solids loading. The apparent viscosity change was closely related to pretreatment temperature, and then affected the consequent enzymatic hydrolysis yield. Furthermore, the study provided the first insight into the evolution of rheological properties during the high solids content pretreatment and established the basis for industrial scale pretreatment reactor design. Due to abundant fiber particles existing hydrolysis slurry, regular rheometers were no longer applicable to high solids content hydrolysate feedstocks. This study reported a new on-site method using the torque meter equipped on hydrolysis reactors for accurate rheological property measurement. The measured torque data were transformed into the apparent viscosity and then the rheological parameters of the power law model after correlation. Based on these measured rheological properties of lignocellulose, this study used CFD model simulate the power consumption and mixing performance of pretreatment reactor and hydrolysis reactor, and designed optimal structure of large scale bioreactors of high solids content hydrolysis system.

Key words: Lignocellulose; Rheological property; Pretreatment; Enzymatic hydrolysis; Computational fluid dynamics

目录

第一章 文献综述.....	1
1.1 生物能源发展趋势.....	1
1.2 木质纤维素体系流变特性.....	2
1.3 高固载量体系流变测定方法.....	3
1.4 计算流体力学.....	4
1.4.1 计算流体力学简介.....	4
1.4.2 计算流体力学在生物行业的应用.....	4
1.5 本课题研究内容与意义.....	6
1.5.1 课题的研究意义.....	6
1.5.2 本课题主要内容.....	7
第二章 预处理过程流变性质研究.....	8
2.1 引言.....	8
2.2 材料与方法.....	8
2.2.1 原始物料组成.....	9
2.3 结果与讨论.....	13
第3章 高固含量糖化体系流变性质测定.....	25
3.1 引言.....	25
3.2 材料与方法.....	25
3.2.1 物料, 试剂与预处理.....	25
3.2.2 酶水解操作.....	25
3.2.3 流变仪测定表观粘度.....	25
3.2.4 在位扭矩法测定表观粘度.....	26
3.3 结果与讨论.....	27
第4章 结论与展望.....	36

4.1 结论.....	36
4.2 展望.....	37
符号.....	38
参考文献.....	40
攻读硕士期间的研究成果.....	46

第一章 文献综述

1.1 生物能源发展趋势

木质纤维素原料作为全球分布最为广泛，最具应用前景的碳水化合物原料，是替代粮食作物的绝好资源^[1]。木质纤维素原料一般转化过程如图 1.1 所示。木质纤维素原料比如玉米秸秆，小麦秸秆及甘蔗渣等首先经过预处理破坏纤维结构进而更有利于酶的水解，而后预处理物料在纤维素酶的作用下水解为单糖包括葡萄糖和木糖等。纤维素酶的生产可通过真菌发酵在工厂在位生产。水解得到单糖在酿酒酵母作用下转化为乙醇，并通过减压精馏等方式实现乙醇的回收及精制，固体部分则可用于木质素的拆分或者焚烧发电等^[2]。

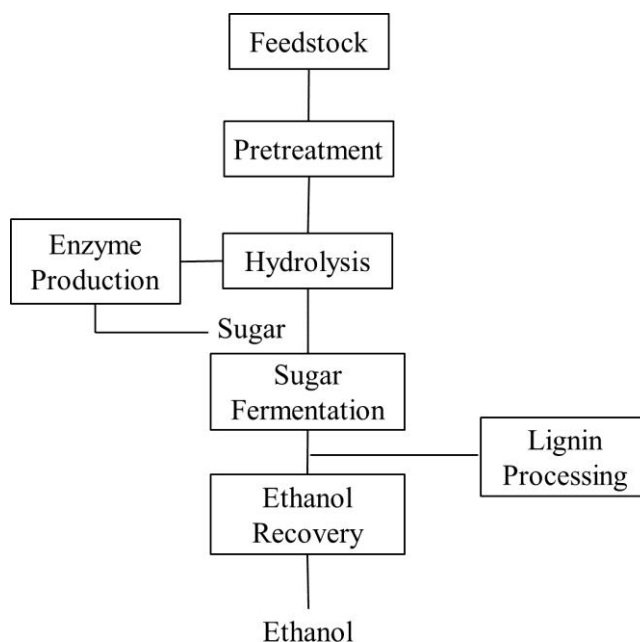


图 1.1 木质纤维素原料转化为燃料乙醇过程

Fig. 1.1 The process of converting lignocellulose to ethanol

为了增加最终发酵乙醇浓度进而降低后续提取精制过程成本，最有效的方式就是在更高固含量条件下进行糖化与发酵^[3,4]。然而，这可能使得木质纤维素醪液更加粘稠进而导致反应器内更低的混合效率，甚至引起乙醇发酵产率的降低^[5]。另外，木质纤维素醪液的粘稠性对工厂的经济效益也具有显著的影响，Knutsen 和 Liberatore^[6]评估了高固含量预处理玉米秸秆浆液粘度和屈服应力的降低对工厂经济效益的影响，并发现醪液粘度降低 25% 可以显著降低 25% 的搅拌功耗，因此为了使糖化更为彻底，设计

高效反应器加快水解进行是非常有必要的。而设计反应器的前提是对木质纤维素原料在高固体含量下的流变特性有深入的了解。

1.2 木质纤维素体系流变特性

生物质转化为糖基燃料和化学品涉及多步热化学和生物化学反应，各个反应步骤间有效的转化需要生物质浆液内热量，催化反应和纤维素酶充分均一性地分布。在高固含量体系，由于浆液更加粘稠并类似于浆糊状，因此反应器内混合，热量和质量传递问题变得更加突出，这些问题的出现使得设计高效低能耗的反应器势在必行。而设计工业级预处理反应器需要精确测定木质纤维素体系的物理和流变性质。原始木质纤维素体系的流变性质表明这种长形软纤维结构的原料体系与一般固液混合体系具有明显的不同，这种显著的差异性使得反应器设计更为困难。

研究表明大部分木质纤维素浆液体系为非牛顿的剪切稀化流体（如图 1.2 所示）。另外，在较低固含量下预处理木质纤维素体系的流变参数已经被很好地进行了表征。Wiman 等^[7]研究了稀酸预处理软木体系在 6-12% 不溶性固含量体系内不溶性固含量，颗粒尺寸分布和酶水解程度对流变性质的影响，并发现其流变性质强烈基于水不溶性固含量。Viamajala 等^[8]测定了稀酸预处理秸秆物料在 10-40% 固含量体系的表观粘度和屈服应力并发现这些参数均随着含水量的增加而增加。Stickel 等^[9]研究了预处理秸秆物料在高达 30% 固含量时的流变性质，并发现此体系具有剪切稀化性质和粘弹性并且其剪切应力明显基于物料浓度。Roche 等^[10]考察了稀酸预处理秸秆在不溶性固含量为 20% 时酶水解体系的流变参数，并发展了一种关联酶水解过程与颗粒浓度和屈服应力间的半经验性关系。这些关于预处理木质纤维素原料流变性质的研究都在相对较低固含量条件下进行，而在此体系物料一直处于液化浆液形态。然而，在不存在液相的极高固含量木质纤维素体系的流变性质研究却鲜有涉及，尽管此体系可以生产出高产量和产率的乙醇^[11]。

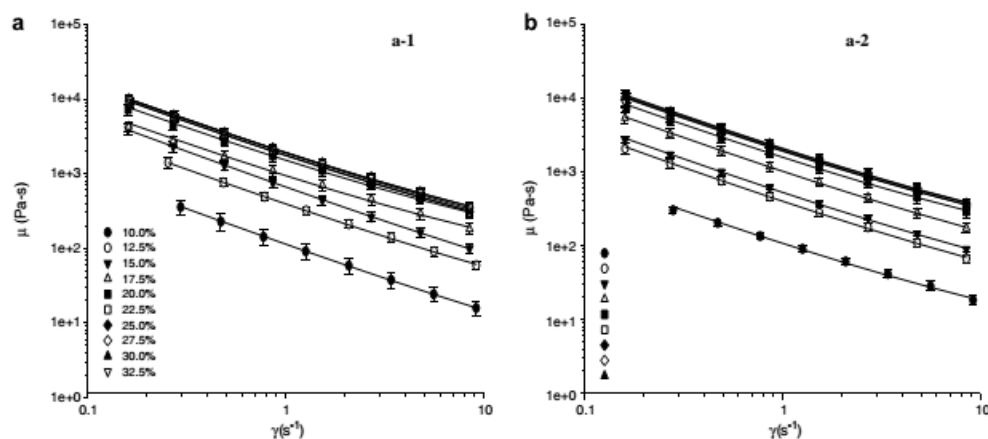


图 1.2 未预处理和 190°C 预处理玉米秸秆浆液表观粘度与剪切速率的关系

Fig 1.2 Apparent viscosity as a function of shear rate for untreated (a) and 190°C dilute acid pretreated (b) corn stover slurries^[8]

一般而言，在原始与预处理木质纤维素原料流变性质间明显的差异是存在的，尤其是在极高固含量预处理过程中。这种差异表明预处理过程中，木质纤维素体系的流变性质发生了重大改变，但从未被考察过。这种情况使得设计具有高效与低能耗的预处理反应器更加困难。

1.3 高固载量体系流变测定方法

设计工业级木质纤维素糖化反应器需要表征水解体系的流变特性^[12-14]。然而，测定这些木质纤维素原料的流变性质是相当困难的。和大多数剪切应力流体类似，生物质浆液倾向于壁面滑移且具有非均一的剪切特性^[15]。这些材料均匀分布着尺寸和纵横比差异均很大的颗粒和纤维。因此，样品的重复性和取样对流变测定均具有很大的影响。叶片式流变仪是测定木质纤维素体系最常用的设备，并且文献报道发现木质纤维素体系具有明显的剪切稀化性质^[16-19]。平板型和螺带搅拌型流变仪也常用于高固含量木质纤维素水解体系流变特性测定，相关文献报道也发现这些木质纤维素体系的表观粘度和屈服应力均随着固含量的增加而增加^[20,21]。其他类型的流变设备也曾用于木质纤维素体系的流变性质测定。Bennington 等^[22]和 Damani^[23]等分别使用一个具有挡板的同心圆筒装置和维森堡流变测角计测定了木浆体系的流变特性。Lavenson 等^[24]采用核磁成像技术作为在线流变仪测定了管道流中速度场并耦合压降测定进而获得了固含量低于 10%的预处理秸秆体系的屈服应力，其测定装置如图 1.3 所示。同时研究也考察了纤维长度，纤维类型，纤维尺寸分布和纤维预处理效果对屈服应力影响。在低固含量水解体系，这些流变仪很适合于水解体系流变性质的测定，但对于高固含量木质纤维素体系，由于非常规的信号响应^[25]和颗粒沉降影响，流变仪测定的流变性质是不

精确的。

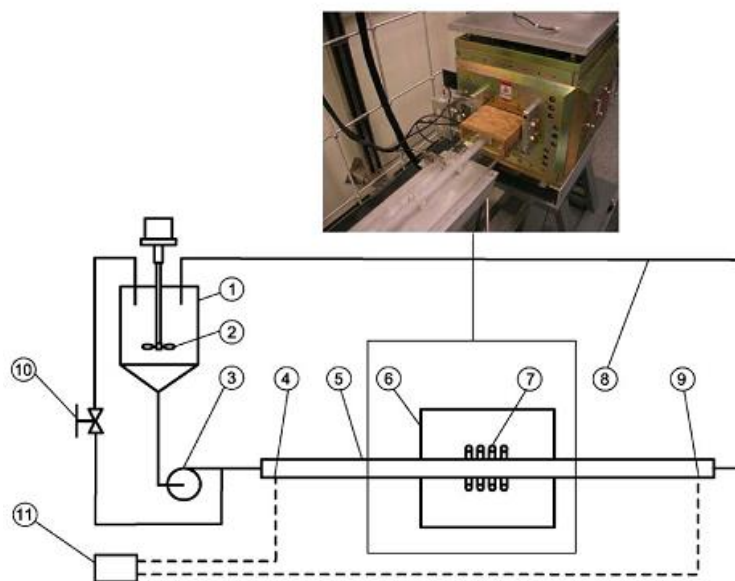


图 1.3 流变测定中的核磁流场成像技术

Fig. 1.3 The magnetic resonance imaging system used in the rheology measurement^[24]

1.4 计算流体力学

1.4.1 计算流体力学简介

计算流体力学（Computational Fluid Dynamics, CFD）是一种可以高效求解空间和瞬态的流场压强，温度，速度和化学反应速率等分布的模拟技术，并被证实在航空航天，化学，机械等行业得到很好的应用。流体的普遍存在和其在不同类型体系的差异性使得流体力学在其他学科应用广泛。在建筑通风方面，工程师已经开始转向 CFD 模拟考察空气的流动并对建筑综合系统进行了评估和设计^[26]。在生物行业，许多研究已经采用 CFD 模拟技术优化了反应器设计，提高了生物转化的效率^[27-30]。一般 CFD 模拟过程包括相关流变数据和物性数据的采集，流场几何构建，网格划分，模型构建及求解，和模拟结果验证等。

1.4.2 计算流体力学在生物行业的应用

从上世纪 90 年代起随着计算机技术与其存储能力的提高，使得 CFD 技术开始迅速发展，并应用于众多领域。如今，CFD 模拟作为一种数值方法用于求解流场流动，质量与热量传递，以及相关的物理和生物化学反应等。

在生物行业，Piogou 和 Morchain^[31] 采用一个耦合了流体动力学和群体平衡方程的 CFD 模型预测了工业级生物反应器内生物群体性行为，并发现这种双向耦合方法显著提高了乙酸发酵生产的预测精度。Laakkonen 等^[32]采用 CFD 模拟考察了好氧发酵过程中的气液质量传递和全流场生物反应速度，并发展了一种具有 42 个亚区域的流体

动力学模型对黄原胶发酵全程进行了模拟。研究成功预测了不同操作条件对发酵过程瞬态和空间变化的气泡尺寸分布，质量传递系数，溶氧浓度和黄原胶生产速率等的影响。Gunjal 和 Ranade^[33]发展了一种 CFD 模型模拟了实验规模及工业规模反应器内的流场和反应。此模型的发展有助于更好地理解空隙分布，颗粒特征及反应器规模对全流场反应的影响，并且模型预测结果也得到了很好的实验验证。

另外，CFD 模拟在评估反应器内搅拌方面也具有很好的应用^[34, 35]。对反应器内搅拌模拟研究表明桨叶形式和流动方向可显著影响混合效果，并且上升流比下降流混合效果更好^[36]。Wu^[37]采用大涡模拟研究了厌氧发酵罐内非牛顿流体的机械混合情况（如图 1.4 所示），并分别比较了三个亚网格模型的精度：（1）Smagorinsky–Lilly 模型，（2）壁面适应的涡粘流模型和（3）运动能量传递（KET）模型。比较搅拌功耗和流动数据表明所有的亚网格模型都具有很好的预测，相对而言 KET 模型预测结果最好。同时研究也对六个雷诺平均的 N-S 湍流方程进行了评估，并与大涡模拟进行了比较。Yu 等^[38]考察了厌氧反应器中机械混合情况并发现螺带式桨叶在高固含量反应器中具有更好的混合效果，且功耗需求也最小。研究也曾考察气升式反应器内的流场和混合情况，并使用示踪剂监测了反应器内的混合时间，结果表明内循环式气升式反应器内有时存在瞬态的震荡行为^[39]。Mudde 和 Van^[40]使用 CFD 模拟设计和调节了气升式反应器的构造。Karim 等^[41]使用 CFD 模拟改变了流场特性并通过修改反应器几何结构减少了滞止区的存在。

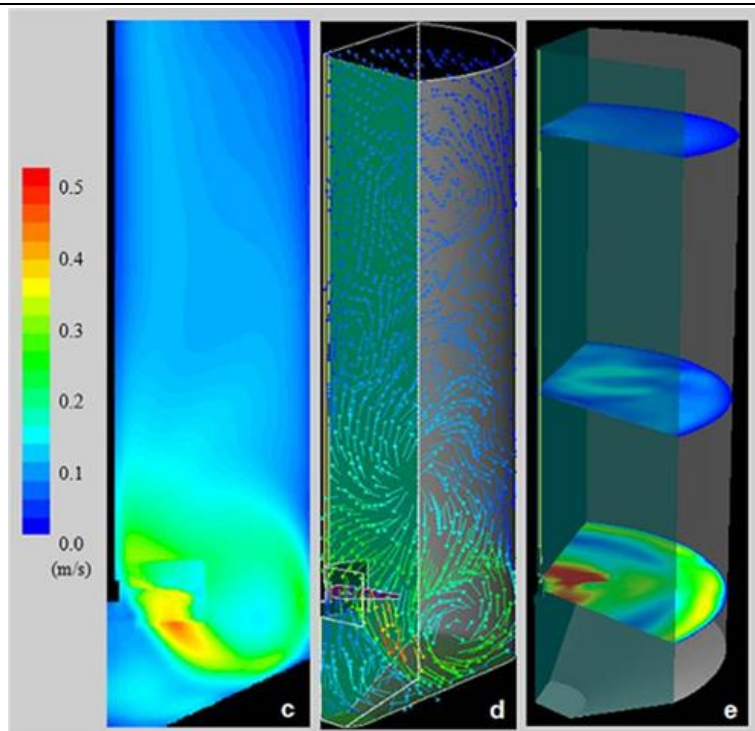


图 1.4 厌氧反应器内稳态流场分布

Fig. 1.4 Flow patterns after data sampling for time statistics in anaerobic digester^[37]

CFD 模拟在木质纤维素体系也具有很好的应用。Carvajal 等^[42]使用 CFD 模拟研究了芦竹浆液酶水解过程中流变性质的演变, 并发现赫-巴模型可以很好地用于表征此木质纤维素醪液的流变性质, 并且模拟结果与文献结果具有很好的一致性。He 等^[43]采用 CFD 模拟的方法比较了两种预处理反应器结构对木质纤维素预处理效果的影响, 并发现螺带式搅拌反应器不仅能够显著提高混合效果而且降低了预处理过程中抑制物的产生。Zhang 等^[44]采用 CFD 模拟研究了高固含量木质纤维素体系在螺带式搅拌反应器内的混合时间和功耗情况, 并得到了实验验证。

1.5 本课题研究内容与意义

1.5.1 课题的研究意义

目前木质纤维素生物炼制的发展方向是生产高糖浓度基的化学品, 而这就需要采用更高固含量进行原料预处理及糖化。目前大部分流变学研究仅涉及低固含量下的预处理物料, 而在干式稀酸预处理过程中其初始固含量高达 67%, 预处理后物料固含量为 50%, 在如此高固含量体系下木质纤维素原料的流变特性从未被表征, 但其对考察预处理过程物性变化, 流变演变及温度和停留时间对其的影响具有重要意义, 且是预处理反应器设计的基础。而在糖化体系, 低固含量下木质纤维素糖化流变特性已有很多报道, 而高固含量条件下由于颗粒倾注, 壁面滑移和沉降等影响, 其流变特性测定较为困难, 因此有必要选用更为合适的测定方法, 进而考察并分析高固糖化过程中流

变特性与物理和化学性质变化间的关系，并进而为糖化反应器设计提供参考。

1.5.2 本课题主要内容

本课题主要对高固含量木质纤维素体系预处理前后，预处理过程及糖化过程中的流变性质进行了研究，并进行相应的反应器设计，具体研究内容包括：

- (1) 对超高固体含量条件下预处理前后玉米秸秆和小麦秸秆的流变性质进行测定，进而考察其在不同搅拌转速下物料剪切稀化的性质，并采用幂律模型进行表征；
- (2) 考察在干式稀酸预处理过程中木质纤维素原料物理和流变性质演变，并研究了温度对预处理效果和物料流变性质演变的影响，进而基于测定流变性质采用 CFD 模拟对预处理反应器进行了优化；
- (3) 对高固含量玉米秸秆糖化过程中流变性质演变进行了考察，同时研究糖浓度，不溶性固含量和颗粒尺寸等与流变性质的关系，并发展出了一种新型在位法测定高固含量物料的表观粘度，而这种方法也可以应用于其他高粘稠性物料体系。同时研究基于精确测定得到高固含量下糖化醪液流变特性优化了糖化反应器设计。

第二章 预处理过程流变性质研究

2.1 引言

木质纤维素的预处理过程破坏了木质素的结构,使得纤维素晶体结构发生改变并部分水解了半纤维素,这个过程是木质纤维素生物炼制生产生物燃料和生物基化学品的关键步骤。最先进的预处理技术倾向于高固条件下进行,进而降低废水生成和蒸汽消耗。当预处理反应器中物料固含量达到 50-70%时,少量的水和蒸汽消耗可迅速并完全地被秸秆体系吸收,而此物料体系完全由固体颗粒和纤维构成。这种干式预处理方式产生的预处理原料流变特性与低固体含量下的预处理液浆体系特性完全不同。目前,大部分木质纤维素流变学研究仅限于较低固含量条件下进行。

Um 和 Handey^[45]考察了 10-20%固含量浓度范围内膳食纤维水解过程中表观粘度,屈服应力和剪切速率间的关系,并基于测定流变参数采用 CFD 模拟研究了反应器的不同混合效果对糖浓度的影响。木质纤维素的流变性质也可影响物料的糖化效果和可泵性。Rosgaard 等^[46]则对预处理后大麦秆在 5-15%固含量范围内的糖化过程中粘度与固载量和糖化效果等的关系进行了研究,并发现纤维素原料在迅速水解过程中总是伴随着粘稠性的快速降低,但当再次添加底物或者底物和酶时,醪液粘稠性会随着增加,而酶水解效率暂时降低。Daraban 等^[47]研究了两种预处理方式对 20%固含量条件下木屑流变性质和可流动性的影响,发现相比于木屑水原油混合体系,热处理能够显著降低浆液的粘度,提高其可流动性。因此考察高固含量条件下木质纤维素醪液流变性质,进而研究其对反应器混合效果,糖化效率及可流动性的影响是非常有必要的。

本研究主要表征了木质纤维素原料体系和干式稀酸预处理过程中物料体系的流变性质的演变,及预处理后物料的流变性质。为了表征预处理过程物料流变性质的演变,预处理操作在不同时刻停止,然后完全和不完全预处理的秸秆被用于测定流变参数进而表征预处理过程中流变性质的演变。研究发现,表观粘度的改变对预处理温度具有很大的关联性,并进而影响了酶水解得率。因此从流变性质变化角度看,温度是维持一定的预处理效率所必须的。本研究把动态的流变参数固定于幂律模型体系,并建立了 CFD 模型用于工业级高固含量预处理反应器的设计。进而发现原始和预处理的玉米和小麦秸秆表观粘度均随着固含量的增加而增加,这一性状明显不同于固体颗粒与液体体系。本研究首次揭示了高固含量预处理反应过程中流变性质的演变并为工业化生物反应器的设计提供了基础。

2.2 材料与amp;方法

2.2.1 原始物料组成

玉米秸秆和小麦秸秆都是收获于 2012 年秋的中国河南省郸城市。原始物料组成使用 NREL LAP 方法^[48,49]测定。小麦秸秆分别含有 41.3%和 31.9%的纤维素和半纤维素。玉米秸秆分别含有 36.18%和 19.83%的纤维素和半纤维素。

原料经过清洗去除灰尘，石块并烘干后使用粉碎机粉碎最后通过一个具有 10mm 直径的筛网进行过滤。粉碎后的原料储存于塑料袋中备用。

2.2.2 物性测定

粉碎后物料的颗粒尺寸分布采用标准筛测定。研究使用的八个标准筛，分别为：10 目，10-20 目，20-40 目，40-60 目，60-80 目，80-100 目和超过 100 目的筛网，其对应的平均颗粒尺寸直径分别为 2mm, 1.42mm, 0.63mm, 0.34mm, 0.21mm, 0.17mm, 和 0.15mm。

原始和预处理物料都是经过充分混合得到 0%，30%，50%和 70%含水量的物料，然后在直径为 120mm 的 1000mL 量筒中测定其堆积密度。任何一个样品都是在一定体积下测定其质量，并进行三次重复实验进而采用质量体积比计算其平均堆积密度。

2.2.3 酶和试剂

纤维素酶尤特尔#6 购买自湖南尤特尔生物有限公司（中国湖南省岳阳市）。根据 NREL LAP-006^[50]和 Ghose^[51]方法测定得到的滤纸酶活和纤维二糖酶活分别为 135FPU/g 和 344CBU/g。通过使用以牛血清蛋白作为蛋白标准的 Bradford 分析法测定得到的蛋白含量为 90mg/g。

所有的化学试剂包括硫酸，氢氧化钠，碳酸钙和柠檬酸均购买自林峰化学试剂有限公司（中国上海）。四环素购买自西格玛有限公司。

2.2.4 预处理操作

玉米秸秆和小麦秸秆的预处理采用干式稀酸预处理方式^[52, 53]进行。简单地说，1400g 干玉米秸秆（或者 1200g 小麦秸秆）和 700g 稀硫酸溶液（或者 600g）共同添加到 20L 螺带式反应器中，并在 50rpm 条件下搅拌 3 分钟。当 1.6MPa 热蒸气开始注入混合均一的秸秆体系时，预处理操作正式开始，整个预处理操作过程持续 11 分钟。在开始的 3 分钟内，物料被加热到 150 度；在第二个 3 分钟内，温度从 150 度上升到预处理所需温度 175 度；在最后的 5 分钟内，温度一直维持在 175 度。为了考察预处理过程中物料物理和流变性质的演变，预处理操作在 3 个时间点停止操作，其时间点分别为预处理开始后 3 分钟，5 分钟和 11 分钟时。预处理物料从反应器中放出到收集盒子中。

最终预处理后物料固含量大约为 50%，并且由于木质纤维素原料极强的吸水能力，预处理物料中没有游离水的存在。预处理后玉米秸秆固体部分含有 38.18%的纤维素和

2.13%的半纤维素，预处理后小麦秸秆的固体部分含有 45.39%的纤维素和 3.83%的半纤维素。

2.2.5 流变性质测定

在高固含量下原始和预处理物料均处于固体颗粒状态因此其表观粘度不可用常规流变仪测定。本研究采用一个装备有扭矩仪的 5L 螺带式反应器测定原始和预处理物料的表观粘度。反应器的工作体积，直径，桨叶直径和桨叶总高分别为 3L，168mm,151mm 和 114mm。其中，电机装备在桨叶顶部形成轴向搅拌流，扭矩仪 HX-901（中国北京机械电子有限公司）装备于反应器中测定搅拌扭矩。一般存在于搅拌体系的物料剪切迁移现象的影响不被考虑在此种表观粘度测定方法中。另外，搅拌过程机械摩擦导致的温度变化影响也是被忽略的。在测定过程中任一搅拌速率条件下的扭矩值均每 5 秒记录一次并持续记录 8-10 分钟。空转条件下的扭矩记录为 T_{i0} 。添加物料于反应器中后扭矩记录为 T_i 。真实混合扭矩定义为 $M=T_i-T_{i0}$ 。

由于预处理过程中物料堆积密度的增加表明木质纤维素原料是可以压缩的，但是在特定预处理时刻，其被假设是不可压缩的连续性流体。在层流状态下^[54]，无纲量的功率准数 N_p 可由雷诺数 Re_m 表征：

$$N_p = C \times Re_m^x \quad (2-1)$$

其中 C 是独立于流体性质的反应器几何参数， x 是无纲量因子。在此反应器^[44]中测定的 C 和 x 分别为 147.12 和 -1。在层流状态下的非牛顿流体体系的雷诺数 Re_m 和不同搅拌转速下的功率准数 N_p 可由公式（2）和（3）计算得到^[55, 56]。本研究中这些物料混合体系的最大雷诺数为 16.93，表明层流条件假设是可行的。

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 d^5} = \frac{2\pi N M}{\rho N^3 d^5} = \frac{2\pi M}{\rho N^2 d^5} \quad (2-2)$$

$$Re_m = \frac{\rho N d^2}{\eta_a} \quad (2-3)$$

其中 P 是搅拌功耗（W）， ρ 是流体密度（kg/m³）， N 是搅拌转速（rev/s）， d 是搅拌直径， η_a 是表观粘度（Pa.s）。

结合公式 1-3 可以得到如下的表观粘度表达式：

$$\eta_a = \frac{2\pi M}{C N d^3} = \frac{\pi M}{73.56 N d^3} \quad (2-4)$$

预处理物料的假塑性可以由幂律模型很好地描述，其中 K_p 为稠度系数（Pa.s ^{n} ）， n 是无纲量幂律指数， $\dot{\gamma}$ 是表观剪切速率（s⁻¹）^[57-59]。线性的幂律模型如公式 5 所示：

$$\begin{aligned} \log_{10} \eta_a &= \log_{10} K_p + (n-1) \log_{10} (K_s \times N) \\ &= [\log_{10} K_p + (n-1) \log_{10} K_s] + (n-1) \log_{10} N \end{aligned} \quad (2-5)$$

其中剪切速率 $\gamma = K_s \times N$, N 是搅拌速率 (rev/s), K_s 是 Metzner 常数, 可以由公式 6 和 7 表达^[60]:

$$K_s = \frac{2}{N_r} \frac{S^{2/n}}{S^2} \frac{S_e^2 - 1}{S_e^{2/n} - 1} \frac{C}{\pi^2 (l/d)} \left[\frac{n}{2-n} \frac{S^{(2/n)-1}}{S-1} \right]^{1/(n-1)} \quad (2-6)$$

$$S_e = \frac{D}{d_e} = \frac{S}{S - \frac{2w/d}{\ln\left(\frac{S - (1-2w/d)}{S-1}\right)}} \quad (2-7)$$

其中 S 是螺带桨的直径比 (D/d), w 是螺带宽度 (m), d 是桨叶直径 (m), l 是浸入液体的螺带高度 (m), D 是反应器直径 (m), N_r 是螺带桨叶的数量。

对于特定的搅拌反应器和流体, n 和 K_s 都是常数。 n 通过使用不同搅拌转速和其对应的表观粘度值经线性幂律模型 (公式 5) 计算得到。 K_s 根据公式 6 和 7 使用 n 值计算得到, 稠度系数 K_p 则根据公式 5 的截距计算得到。

2.2.6 预处理物料酶水解评价

玉米秸秆和小麦秸秆的预处理效率均使用 NREL LAP-009 方法^[61]以酶水解方法评定。称取干重为 1g 的完全和不完全预处理物料于 100ml 三角瓶中, 而后添加 10ml 去离子水并采用 5M NaOH 溶液调节 pH 至 4.8, 并使用 80 μ l 四环素溶液防止染菌。之后添加适量 0.1M 柠檬酸缓冲溶液调节固含量至 5% (w/w)。酶水解所需添加纤维素酶量为 20FPU/g 干物料。酶水解反应在 50 $^{\circ}$ C 和 150rpm 条件下水解 72h。玉米秸秆和小麦秸秆的纤维素转化率分别为 97.88% 和 96.14%。水解葡萄糖得率计算如下:

$$\text{葡萄糖得率 (\%)} = \frac{[\text{Glucose}] \times V}{1.111 \times [\text{Biomass}] \times d_g} \times 100\% \quad (2-8)$$

2.2.7 CFD 模拟

一个商用的网格生成软件 ICEM CFD 14.0 (Ansys Inc.) 用于生成反应器的三维网格并在 Fluent 软件中运行求解, 反应器网格采用结构和非结构网格进行划分, 如图 2.1 所示。数值模型使用多参考系模型表征, 其中桨叶搅拌区设定为动区并采用非结构网格进行划分, 其他区域设定为静区采用结构网格进行划分。液体的上表面定义为自由边界, 无滑移边界用于表征其他壁面。模型求解采用隐式压力基求解, 并基于如下假设:

- (1) 定义材料作为层流条件下的不可压缩型非牛顿流体单相流体, 忽略化学反应和蒸汽影响;

- (2) 忽略温度对混合时间和功耗影响;
- (3) 计算混合时间的迭代残差设定为 1×10^{-4} ;
- (4) 示踪剂与物料具有相同的物性, 示踪剂的浓度在注射区为 1, 其他区域设定为 0。

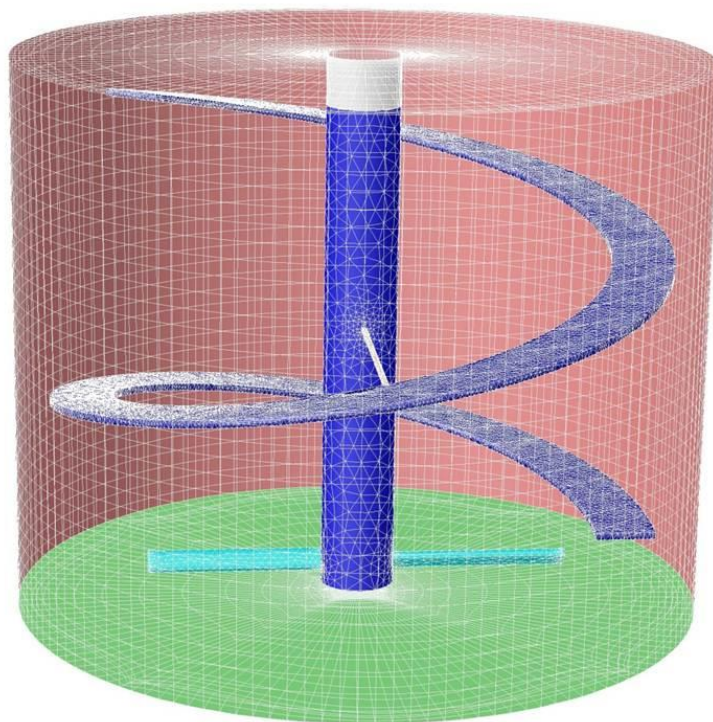


图 2.1 反应器网格结构

Fig. 2.1 The mesh generation of reactor

为了评估不同几何结构的混合效率, 同化率定义如下:

$$M(t) = \frac{|c_i(t) - c_{ave}|}{c_{ave}} \times 100\% \quad (2-9)$$

其中 $c_i(t)$ 是示踪剂浓度, c_{ave} 是全流场平均示踪剂浓度。混合时间定义为 $M(t) \leq 5\%$ 所需的时间。基于示踪剂浓度的混合时间模拟如图 2.2 所示。

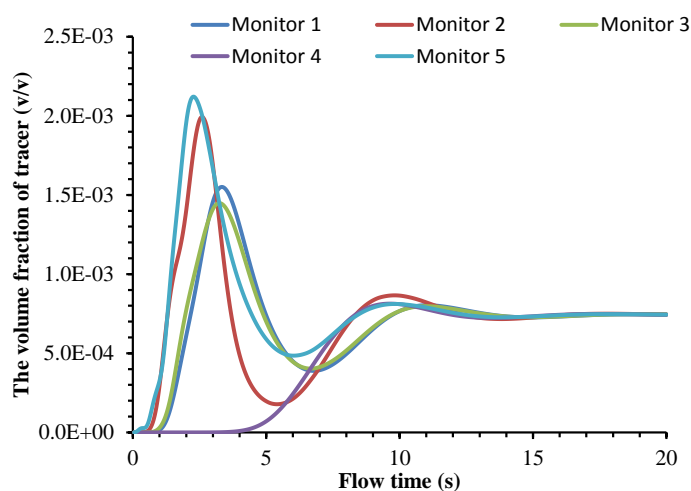


图 2.2 CFD 模拟监测得到示踪剂浓度的变化趋势

Fig. 2.2 The evolution of the mass fraction of tracer simulated by CFD

预处理反应器是具有椭圆封头的内部承压设备，根据压力容器设计手册选取 S30408 不锈钢作为壁面材料。研究对能够直接影响混合效率和功耗的椭圆封头高度，螺带螺距，桨叶直径和螺带宽度都进行了 CFD 模拟优化。

2.3 结果与讨论

2.3.1 原始和预处理木质纤维素物料的物理和流变特性

木质纤维素生物质的堆积密度决定预处理反应器的承载能力。图 3a 展示了预处理前后玉米和小麦秸秆在含水量为 0-70% 范围内的堆积密度变化。含水量范围的选择基于高固含量预处理实际操作过程，并且当含水量超过 70% 在反应器底部出现了大量游离水。这与无游离水存在的环境友好型的干式稀酸预处理过程相冲突。研究表明在不同含水量下预处理后玉米秸秆的单位干重堆积密度大约均是原始玉米秸秆的 2 倍。小麦秸秆堆积密度也表现出了相似的趋势。此结果表明木质纤维素原料可以在收集地点进行预处理而后转运到生物炼制工厂，通过此工艺方式可显著降低运输成本。预处理后堆积密度的增加可以通过比较预处理前后物料的颗粒尺寸分布证实（图 2.3b）。无论小麦秸秆或玉米秸秆，及是否预处理，物料堆积密度均随着含水量的增加而降低，其原因可能是高固含量下纤维膨胀造成的。

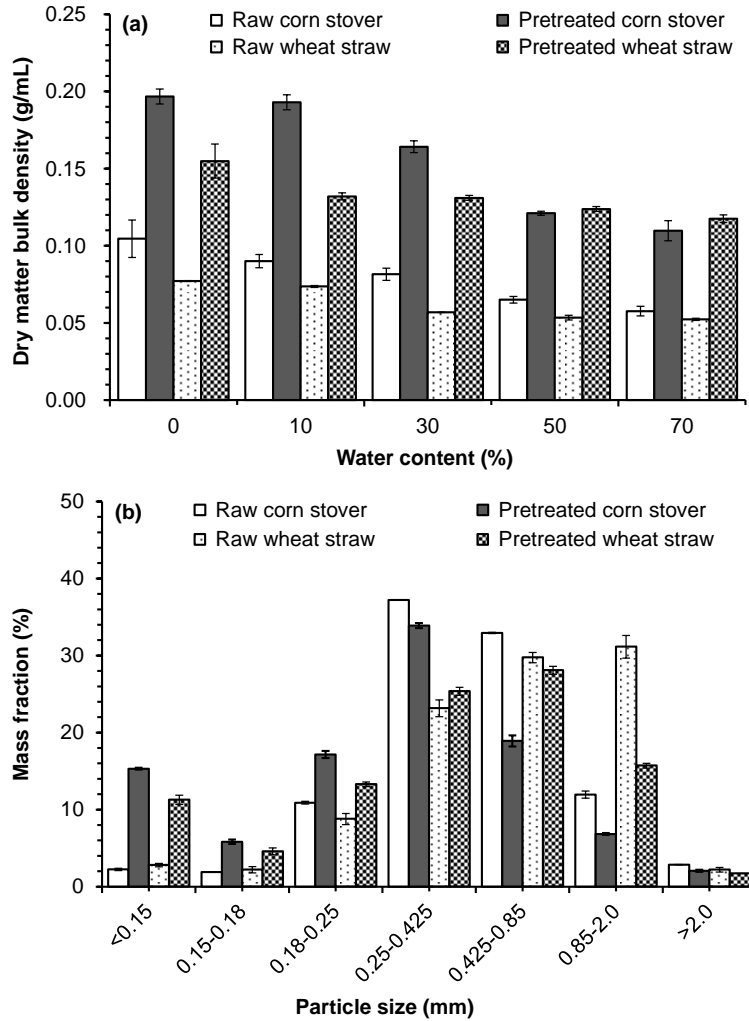
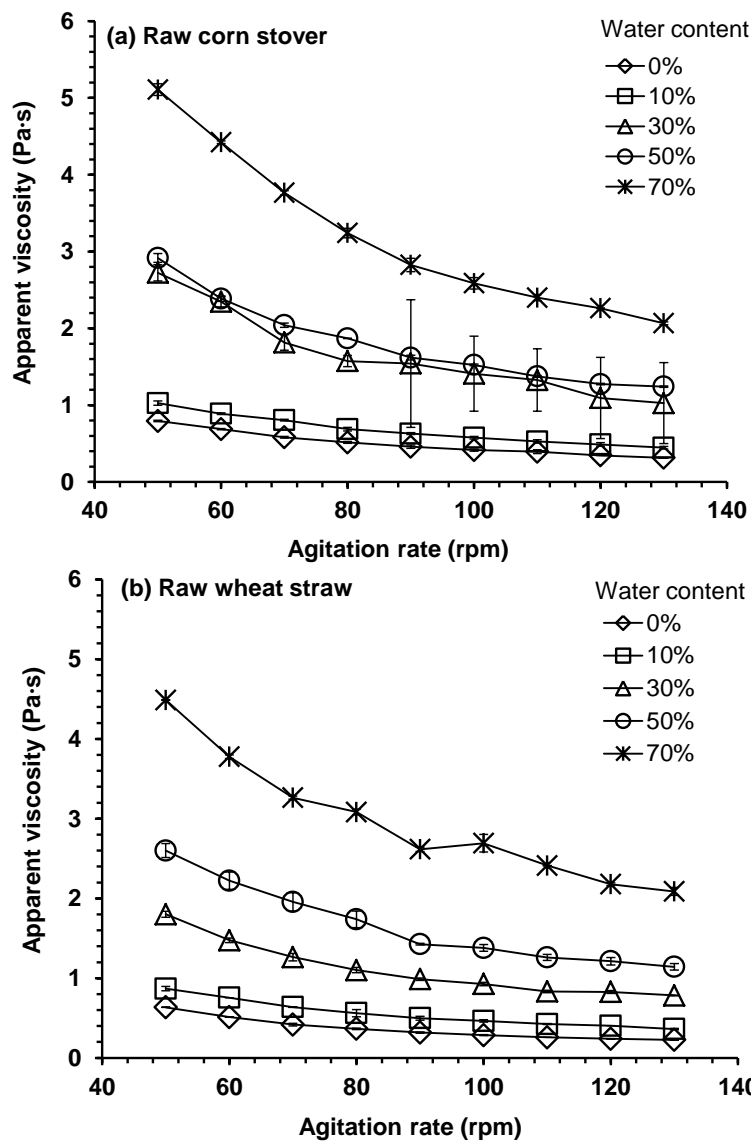


图 2.3 玉米秸秆和小麦秸秆单位干重堆积密度 (a) 和颗粒尺寸分布 (b)

Fig. 2.3 Dry matter bulk density (a) and particle size distribution (b) of corn stover and wheat straw

基于测定扭矩值，本研究计算了预处理前后物料在不同含水量条件下的表观粘度值（图 2.4）。预处理前（图 2.4a,b）和后（图 2.4c,d）玉米秸秆和小麦秸秆表观粘度值在不同搅拌转速下均随着含水量的增加而增加。这种现象明显不同于固体颗粒与水体系粘度变化趋势，在此体系由于水增加导致的润滑作用使得表观粘度显著降低^[52]。秸秆体系的这种现象可以由木质纤维素原料独特的性质解释：玉米秸秆，小麦秸秆或者其他木质纤维素生物质的纤维颗粒不是严格意义上的固体，而能够迅速吸收超过自身 10 倍干重的水分。因此，自由水并不存在于秸秆混合体系并且其也不能够起到润滑剂的作用。相反，缠绕的长纤维使得网状结构更为复杂，并阻碍了纤维颗粒的移动，纤维也随着含水量的增加而膨胀，并增加了颗粒间的摩擦。对于预处理后的玉米和小麦秸秆，由半纤维素水解产生的寡糖和单糖可能起到粘合剂的作用，而不是润滑剂。进而，在粘性浆液中纤维颗粒以类似方式增强了结构间的交联。结果就是含水量的增加

导致了表观粘度的增加，直到含水量的增加导致自由水的出现，但此含水量范围并不在高固含量预处理工艺中考察。



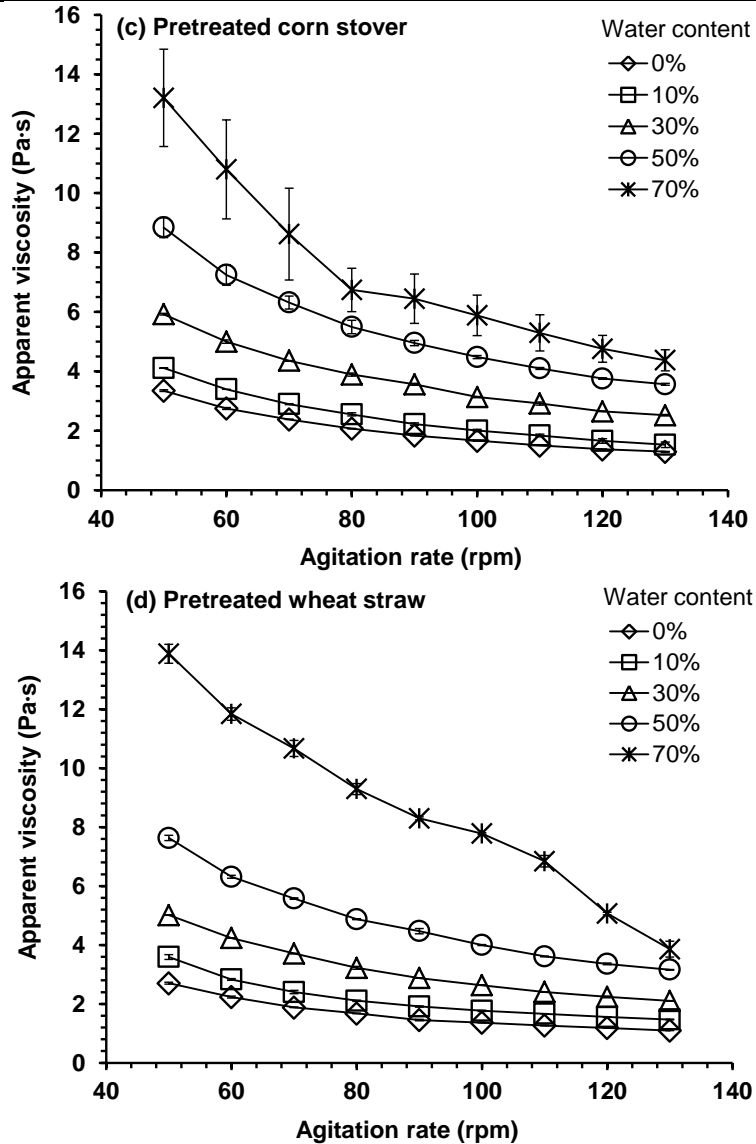


图 2.4 不同含水量和搅拌转速下原始玉米秸秆 (a) 和小麦秸秆 (b) 及预处理玉米秸秆 (c) 和小麦秸秆(d)表观粘度值

Fig. 2.4 Apparent viscosity of raw corn stover (a), raw wheat straw (b), pretreated corn stover (c), and pretreated wheat straw (d) with varied water contents and agitation rates

预处理后玉米秸秆的表观粘度 (图 2.4c) 在特定含水量和搅拌转速下大约是预处理前的(图 2.4a)三倍。与预处理前玉米秸秆类似, 预处理后玉米秸秆表观粘度在不同搅拌转速下均随着含水量的增加而增加, 并在不同含水量下均随着搅拌转速的增加而降低 (图 2.4b,d)。预处理后小麦秸秆的表观粘度在不同含水量 (图 2.4d) 和搅拌转速 (2.4c) 下的变化趋势均与玉米秸秆类似。另外, 玉米秸秆的表观粘度 (预处理前和预处理后) 较小麦秸秆均较高。

在任一含水量下, 玉米秸秆和小麦秸秆的表观粘度均随着搅拌转速的增加而降低, 表明玉米秸秆和小麦秸秆 (预处理前和预处理后) 均是剪切稀化的非牛顿流体。

图 2.5 所示为计算得到的玉米秸秆和小麦秸秆幂律指数 n 和稠度系数 K_p 。 n 值的测定范围为 0.05-0.30，表明秸秆体系具有典型的剪切稀化性质。 K_p 值随着含水量的增加表明其剪切稀化性质更强烈。原料在反应器上的贴壁现象在更高含水量下更为明显证实了粘稠性随着含水量增加的事实。相比于原始物料，预处理后物料的 n 值变小， K_p 值变大，此结果与上述对表观粘度的分析是非常一致的。

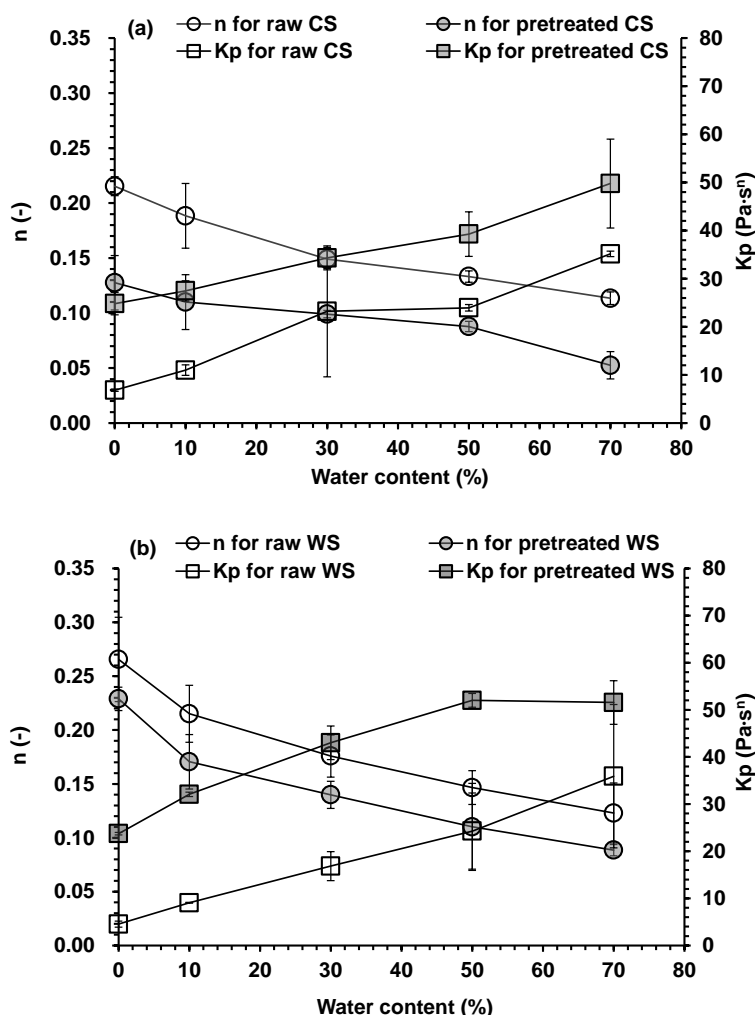


图 2.5 不同含水量下原始和预处理玉米秸秆 (a) 及小麦秸秆 (b) 流变参数测定

Fig. 2.5 Determination of rheological parameters of raw and pretreated corn stover (a), as well as raw and pretreated wheat straw (b) at different water contents

这些结果表明高固含量预处理不仅改变物料的化学和物理性质也明显改变了其流变性质。并且这些物料的流变性质可以采用非牛顿流体幂律模型进行描述。

2.3.2 预处理过程中流变性质演变和其 CFD 模拟

为了优化预处理反应器的设计，研究记录了高固含量预处理过程中流变性质的演变。通过在三个不同时间点（3 分钟，6 分钟和 11 分钟）停止蒸汽注入释放反应器压力进而停止预处理反应的进行释放出未完全预处理物料进行流变性质测定及预处理效率评价。

研究表明, 由于对注入蒸汽的吸收, 预处理后秸秆含水量从开始预处理时的 33% 上升到了 54% (图 2.6)。并且物料堆积密度随着预处理进行明显增加。玉米秸秆表观粘度在升温到 175 度过程中缓慢增加, 而后在维持 175 度 5 分钟过程中迅速增加 (图 2.7a)。并且稠度系数 K_p 与表观粘度具有相同的变化趋势。另一方面, 幂律指数 n 在初始的 3 分钟内几乎维持不变, 并在温度维持在 175 度过程中迅速降低, 这表明秸秆的剪切稀化性质明显增强。此结果表明玉米秸秆的流变性质显著依赖于预处理温度。在稳定低于 150 度时, 流变性质基本维持不变, 但当温度达到并维持在 175 度过程中, 流变性质迅速改变。预处理玉米秸秆的水解产率变化也具有类似趋势, 这也预示着从流变学角度考虑, 有效的预处理应该在一定高温条件下进行。

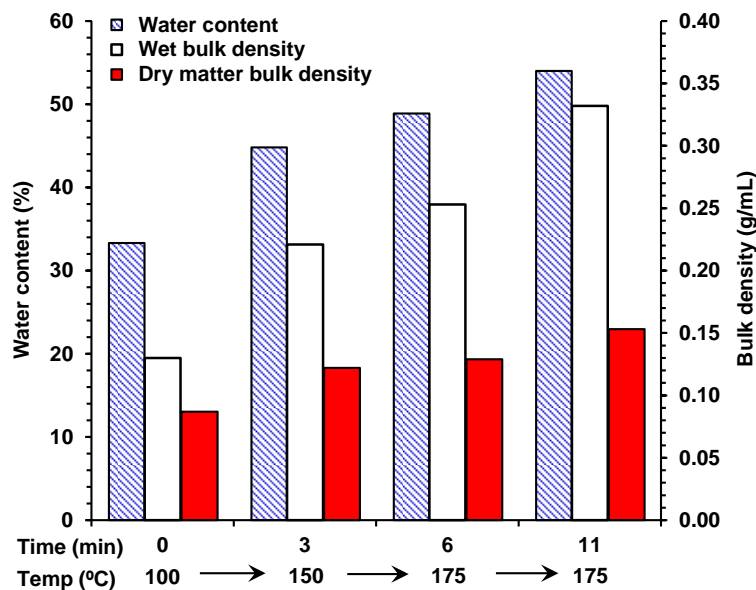


图 2.6 干式稀酸预处理过程中玉米秸秆物性参数演变

Fig. 2.6 Physical properties evolution of corn stover during the dry dilute acid pretreatment

原则上说, 预处理温度和时间都能够影响木质纤维素原料流变性质变化, 但当前研究表明温度对流变性质具有更大的影响。图 2.7 表明在预处理前 3 分钟和第二个 3 分钟过程中表观粘度的变化都是有限的。在温度维持在 175 度过程中, 表观粘度变化显著。有趣的是, 水解产率并不是很好地与流变性质变化相一致: 在预处理前 6 分钟, 表观粘度变化有限但水解产率却明显增加, 同时在预处理后 5 分钟内, 表观粘度极大改变, 但是水解产率并没有显著增加。一般而言, 物料流变性质改变预示着其结构的改变。在预处理木质纤维素水解中, 水解产率的重要改变发生在流变性质变化前, 预示着在酶水解过程中, 物料结构的改变导致水解产率显著的观点是适合的。

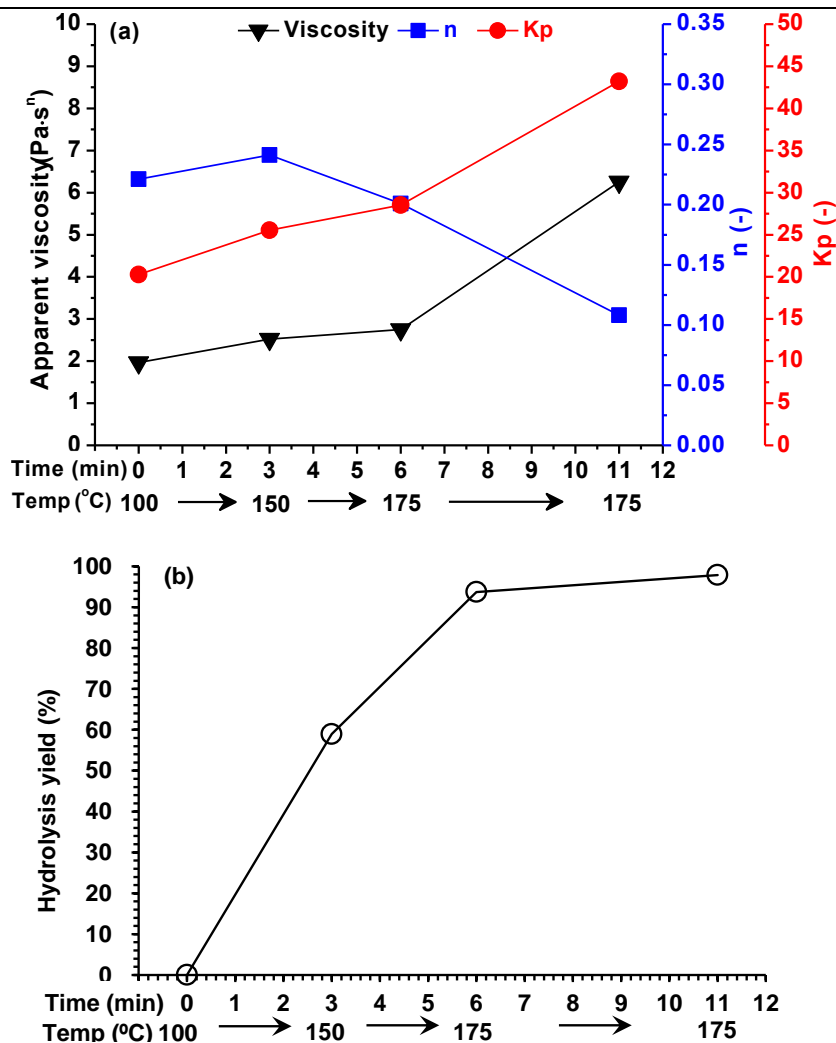


图 2.7 干式稀酸预处理过程中玉米秸秆流变性质和水解得率演变

Fig. 2.7 Rheological properties evolution (a) and hydrolysis yield (b) of corn stover during the dry dilute acid pretreatment

预处理过程演变通过基于流变参数的 CFD 模型进行模拟。反应器尺寸假设为具有 2.5m^3 容积的工业水平预处理反应器。任意时刻的功耗，混合时间和速度场分布都是被计算的（图 2.8）。在预处理过程中，随着堆积密度的增加，玉米秸秆堆积体积迅速降低，并直到大约是初始时刻体积的一半。随着预处理操作进行，单位体积功耗明显增加并且混合时间迅速降低。在预处理初始阶段，堆积密度和粘度都相对较低，因而尽管其流场速率较高，但其搅拌功耗是更低的。在预处理结束时刻，增加的粘稠性和秸秆体积的降低导致了功耗的增加及混合时间的降低。此结果表明在早期预处理过程中当温度低于一定水平（175 度对于本研究中的玉米秸秆，但对于其他生物质可能是不同的）时，预处理效率是较低的，蒸汽的使用仅被用于补偿热量损失并增加含水量。因此，更高传热效率可能更有助于预处理效率的提高及蒸汽能耗的损失。

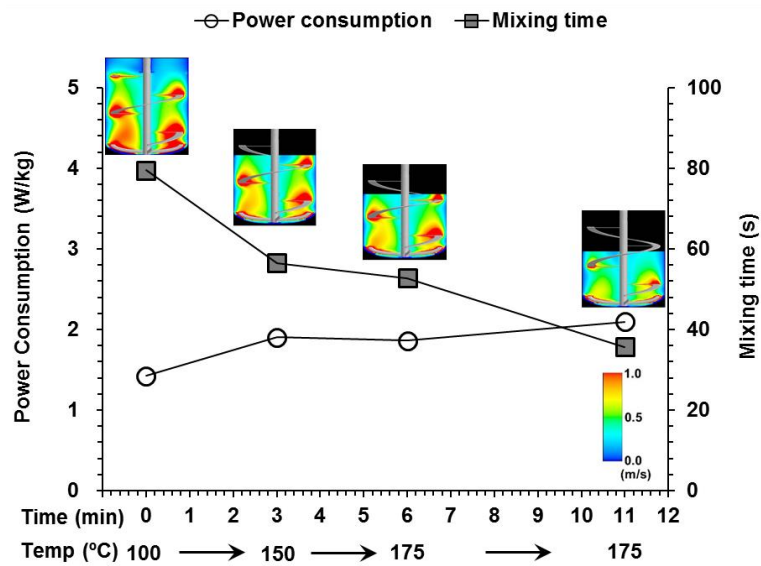
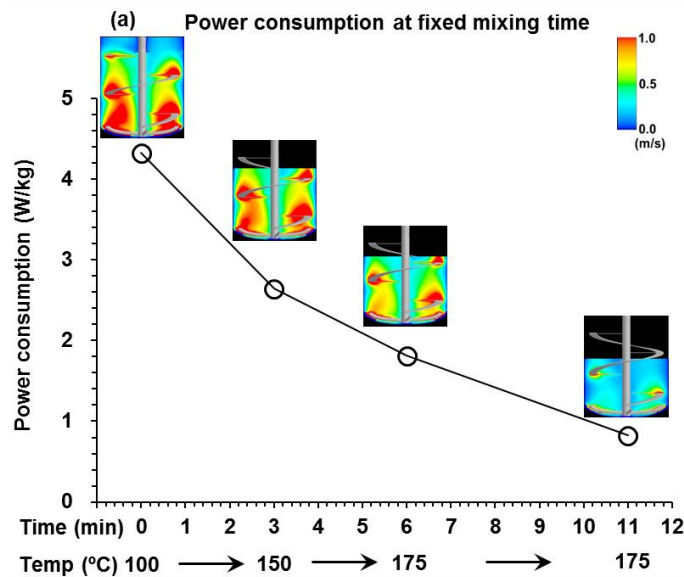


图 2.8 2.5m³ 螺带式搅拌反应器内干式稀酸预处理过程中玉米秸秆功耗和混合演变
 Fig. 2.8 Evolution of power consumption and mixing time of corn stover during dry dilute acid pretreatment in the 2.5 m³ helically stirred reactor

为了展示预处理过程中混合效率的改变，研究计算了固定混合时间时的功耗和固定功耗时的混合时间（图 2.9）。随着预处理过程中物料物理和化学性质的改变，固定混合时间时的计算得到的功耗显著降低（图 2.9a）。随着预处理的进行，固定功耗计算得到的混合时间也是降低的，但是趋势并不是很明显。此结果表明预处理反应器中的螺带搅拌提供了很好的搅拌，因此功耗应该是反应器优化过程中主要考虑的因素。



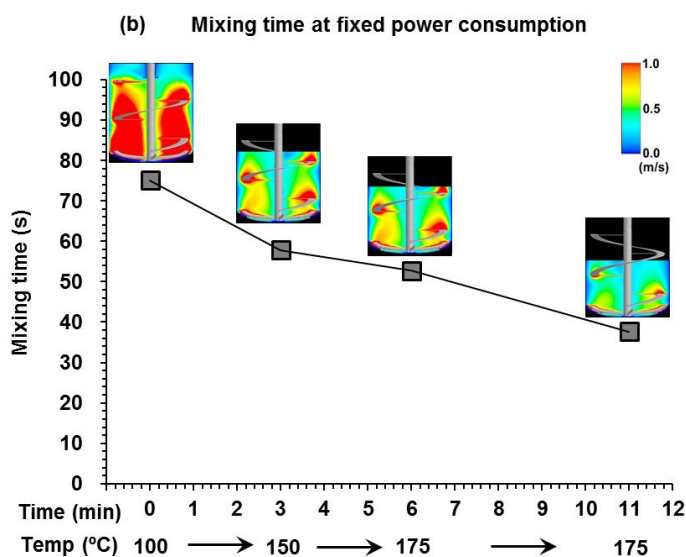


图 2.9 2.5m³ 预处理反应器内干式稀酸预处理过程中 CFD 模拟得到一定混合时间（50s）条件下功耗和一定功耗（1.8W/kg）下混合时间演变

Fig. 2.9 CFD calculation of the power consumption at the fixed mixing time (50s) and the mixing time at the fixed power consumption (1.8W/kg) of corn stover during dry dilute acid pretreatment in the 2.5 m³ helically stirred reactor

2.3.3 结构设计和工业级预处理反应器优化

本研究采用测定得到预处理过程中物料流变性质基于 CFD 模拟设计优化 2.5m³ 工业级预处理反应器。研究通过考察不同结构条件下反应器的搅拌功耗和混合效果，进而对预处理反应器的结构进行了设计，其结构参数如图 2.10 所示。

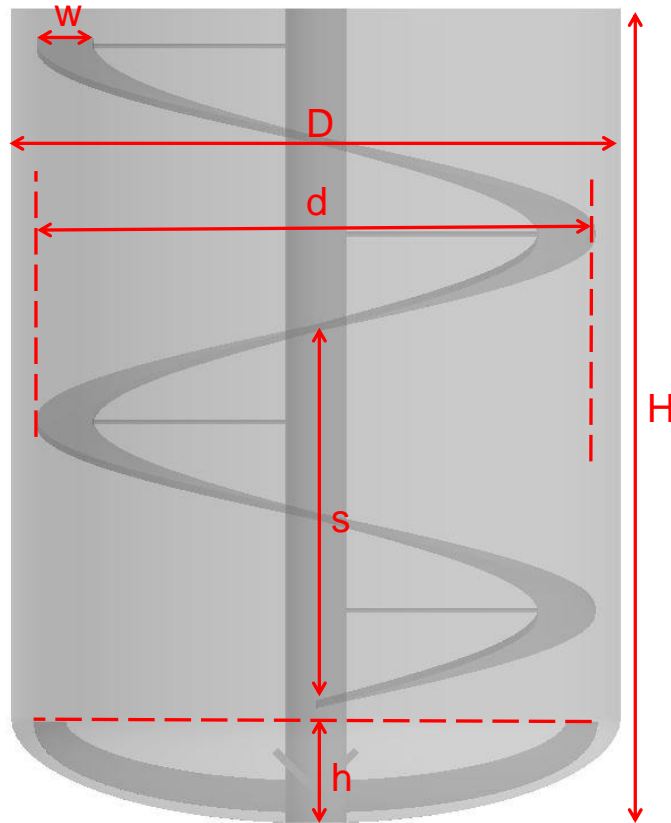
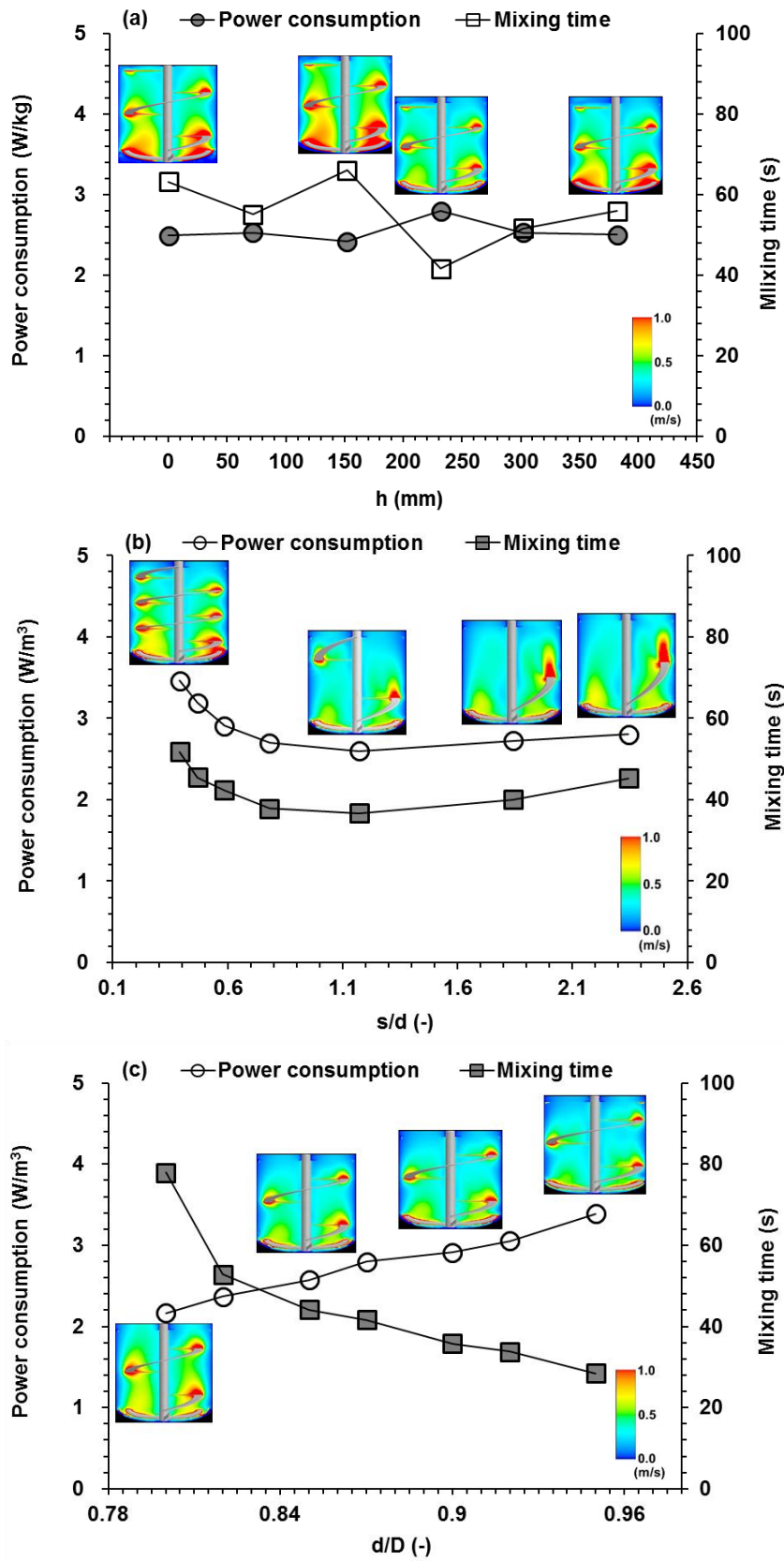


图 2.10 2.5m³ 螺带式预处理反应器几何结构，其中：H，混合秸秆醪液高度；D，反应器直径；d，桨叶直径；w，螺带宽度；s，螺距；h，反应器封头高度

Fig. 2.10 Geometrical structure of the model pretreatment reactor with 2.5 cubic meters equipped with helical ribbon impeller. H, height of the corn stover mixing slurry; D, reactor diameter; d, impeller diameter; w, ribbon width; s, pitch of the helical ribbon impeller; h, camber height of tank

研究表明随着反应器椭圆封头高度 (h) 的改变，反应器功耗和混合时间并没有明显的改变 (图 2.11a)。考虑压力容器实际建造限制，高度 h 为 232mm 被认为是最佳的结构设计。随着螺距 (s) 与桨叶直径 (d) 在 0.4-0.8 范围内的增加，功耗和混合时间均明显降低，同时在比值为 1.2-2.4 范围内保持不变或者轻微增加，因此较为优化的 s/d 值是存在于 0.8-1.2 的比值范围内的 (图 2.11b)。随着桨叶直径 (d) 与反应器直径 (D) 比在 0.8-0.95 范围内的增加，反应器搅拌功耗迅速升高但混合时间明显降低 (图 2.11c)。并且搅拌直径的增加导致了高的剪切速率并易引起物料贴壁现象的产生，因此 d/D 比值在 0.9-0.92 范围作为被优化的反应器结构参数。另外，随着螺带宽度 (w) 与桨叶直径 (d) 比值的增加搅拌功耗明显增加，但混合时间先增加后降低，因此存在合适的 w/d 比值，研究选取 0.1-0.15 范围作为优化参数。综合考虑功耗，混合效率，物料贴壁现象和技术可行性，本研究基于 CFD 模拟优化得到了 2.5m³ 工业级反应器的结构参数。此研究方法为工业级预处理反应器设计提供了重要的参考，也可用于其他木质纤维素原料预处理，糖化或者发酵反应器的设计与优化。



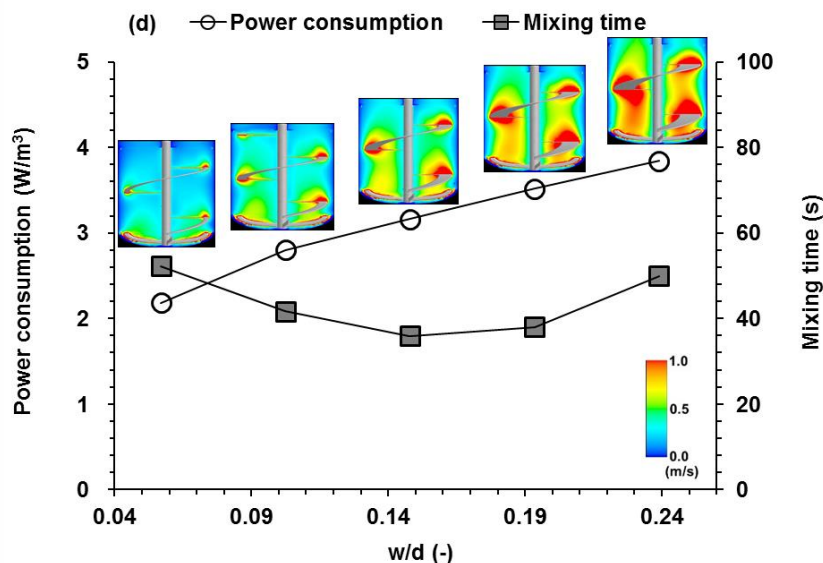


图 2.11 随着反应器结构改变的功耗和混合时间演变：(a) 随着封头高 (h) 改变，(b) 随着螺带螺距 (s) 改变，(c) 随着螺带直径 (d) 改变，(d) 随着螺带宽度 (w) 改变

Fig. 2.11 Power consumption and mixing time with the changing structure parameters. (a) with changing camber height h , (b) with changing pitch of the helical ribbon impeller s , (c) with changing impeller diameter d , and (d) changing ribbon width w

2.4 小结

本研究测定了两种木质纤维素原料小麦秸秆和玉米秸秆高固含量预处理前后物理和流变性质的变化。同时考察了预处理过程中物料流变性质演变与酶水解得率和预处理时间的关联性，并基于测定得到流变参数采用 CFD 模拟对工业级螺带使搅拌预处理反应器的结构进行了优化。并得出如下结论：

- 1) 在相同含水量条件下，预处理后物料的堆积密度显著增加，平均颗粒尺寸明显降低，这表明采用预处理后对原料进行运输可以显著降低生产成本。相比较而言，小麦秸秆的堆积密度要大于玉米秸秆（无论预处理前或后）。
- 2) 预处理前后木质纤维素原料的表观粘度均随着含水量的增加而增加，这种现象与一般的固体颗粒和水体系具有明显的差异。同时发现预处理后物料粘稠性显著增加，比较两种木质纤维素原料可知预处理前后小麦秸秆表观粘度都比均较低。
- 3) 研究表明随着预处理的进行物料堆积密度越来越大，粘稠性也越来越强，并同时伴随着含水量的增加。同时发现温度是影响物料流变性质和酶水解效率的关键因素。CFD 模拟表明，在预处理过程中，功耗应该作为反应器优化的主要考察因素。
- 4) 研究成功建立预处理过程 CFD 模型，基于此并综合考虑最小功耗，最佳混合效果和贴壁现象等进而对工业级预处理反应器进行了优化设计。

第3章 高固含量糖化体系流变性质测定

3.1 引言

设计工业级木质纤维素糖化反应器需要表征水解体系的流变特性^[62-64]。在实际应用中,为了获得高浓度可发酵糖或者高产量乙醇发酵液,高固载量是必要的^[65-68]。一般而言,常规粘度计,毛细管粘度计和落球式粘度计均适合于牛顿流体,但是对于一些未知的非牛顿流体测定很困难,尤其是对于木质纤维素体系,其应用性显著降低。常规流变测定是使用装备有锥板,同轴圆筒或者平板的流变仪或者粘度计进行。但没有任何经典方法可适用于包括大量颗粒,悬浮物,滑移影响和时间依赖型复杂流体的流变特性测定。虽然装备有混合机械比如锚和桨叶的流变仪可以克服悬浮问题和滑移造成的误差。但是对于木质纤维素浆液体系,测定主要问题是非均一化,棉絮形态^[69]和颗粒倾注^[70-72]造成的影响。因此,常规流变仪测定的流变性质是不精确的。

另外,在木质纤维素酶水解这个特殊的体系,流变性质的迅速变化对流变测定也具有重要影响。过去研究均表明随着木质纤维素酶水解的进行醪液粘度随之降低^[73,74]。Nguyen 等^[75]总结了先前研究在不同条件下的糖化过程流变数据发现木质纤维素醪液的流变性质具有很大的离散性。这表明由于水解体系流变性质的复杂性,测定准确性受到了很大影响,其影响因素包括酶活性,底物特性,实验条件及测定方法等。

本研究采用一种新型在位扭矩方法准确测定了30%固含量木质纤维素糖化体系流变性质的演变。并考察了糖化过程中流变性质变化与糖浓度,不溶固含量和颗粒粒径等的关联性。同时测定得到流变数据也被用于水解反应器 CFD 模型的建立及反应器设计优化。本研究为高固含量水解或发酵体系流变性质测定提供了一种新的方法。

3.2 材料与方法

3.2.1 物料,试剂与预处理

参见第2章2.2材料与方法部分。

3.2.2 酶水解操作

酶水解在内径为166mm和高度为240mm的装备有螺带式桨叶的5L反应器中进行^[22]。预处理物料在30%固含量,15FPU/DM酶载量和50°C温度条件下糖化12h。通过自动补碱功能,糖化过程pH一直维持在5.0。

3.2.3 流变仪测定表观粘度

5mL水解液周期性地从反应器中取出于密封管中快速煮沸5min以使酶失活。然

后样品表观粘度使用装备有平板结构的 Anton Paar MCR501 流变仪进行测定。测定过程中, 样品首先在 100s^{-1} 剪切速率下预剪切 1min, 然后在不同剪切速率下测定表观粘度以固定流变参数。

3.2.4 在位扭矩法测定表观粘度

预处理物料和高固含量水解液的混合扭矩使用装备在 5L 反应器上的扭矩仪 (HX-901, 华信机械电子有限公司) 测定 (如图 3.1 所示)。对于预处理秸秆的扭矩测定, 在不同搅拌转速 (50-150rpm) 下的扭矩数据每 5s 记录一次并持续 1min, 而酶水解过程中水解液的扭矩数据仅在特定的 150rpm 转速下记录。当不添加物料时测定的空转扭矩定义为 T_{i0} 。装备物料后测定扭矩定义为 T_i 。混合扭矩定义为 $M=T_i-T_{i0}$ 。



图 3.1 装备扭矩仪的 5L 糖化反应器

Fig. 3.1 The 5L enzyme hydrolysis reactor equipped with a torque meter

表观粘度 η_a 根据张等^[44]方法测定计算得到。简单说, 无量纲功率准数 N_p 与雷诺数 Re_m 关联为 $N_p = C \cdot Re_m^x$, 其中 C 是独立于流变性质的反应器几何参数, x 是无量纲

因子, 在本反应器^[44]中其值分别为 $C=147.12$, $x=-1$ 。雷诺数 Re_m 通过公式 $Re_m = \frac{\rho Nd^2}{\eta_a}$

计算得到, 其中 ρ 是流体密度 (kg/m^3), N 是搅拌转速 (rev/s), d 是桨叶直径 (m), η_a 是表观粘度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)。而 N_p 可通过公式 $N_p = C \cdot Re_m^x = \frac{147.12\eta_a}{\rho Nd^2}$ 计算得到。

另一方面, 在搅拌反应器中 N_p 可经由公式 $N_p = \frac{P}{\rho N^3 d^5}$ 计算得到^[42], 其中功耗 $P(\text{w})$ 可使用公式 $P = 2\pi NM$ 进行表征。结合两个功率准数 N_p 通过测定参数扭矩 M , 搅拌转速 N 和桨叶直径可以计算得到表观粘度 η_a 的表达式:

$$\eta_a = \frac{2\pi M}{CNd^3} = \frac{\pi M}{73.56Nd^3} \quad (3-1)$$

3.2.5 葡萄糖和木糖浓度测定

葡萄糖和木糖浓度采用高效液相色谱 (LC-20AD 泵, RID-10A 示差折光检测器) 进行定量分析。样品在 13000rpm 条件下离心 5min 后取上清稀释 100 倍后使用 $0.22\mu\text{m}$ 孔径滤膜进行过滤而后测定。其中测定条件: 5mM 稀硫酸作为流动相, 流速设定为 0.6ml/min , 柱温为 65°C 。测定时间为 17min, 进样量为 $20\mu\text{l}$ 。

3.2.6 颗粒尺寸分布测定

糖化过程中颗粒尺寸分布采用 Mastersizer 2000 激光粒度分析仪(英国, 伍斯特郡) 测定。其检测条件是在 633nm 波长使用 He-Ne 激光器测定 20s。检测范围是 $0.02\text{-}2000\mu\text{m}$ 。每次取样样品首先经过稀释并超声后进行测定。

3.2.7 CFD 模型

参见第 2 章 2.2 材料与方法部分

3.3 结果与讨论

3.3.1 预处理玉米秸秆水解液流变参数测定

稀酸预处理玉米秸秆在 30% 固含量条件下水解 12h (图 3.2)。随着水解的进行, 葡萄糖和木糖浓度 (图 3.2a) 迅速增加, 不溶性固含量 (图 3.2b) 和颗粒尺寸 (图 3.2c) 均明显降低。为了进行流变性质测定, 在方法章节介绍的两种方法均被采用。常规方法是从反应器中取出样品而后在流变仪上进行测定。但由于初始阶段水解液含有太多的固体颗粒一般流变仪不能测定其流变参数, 因此水解 30min 后才取样使用流变仪测定其流变参数。相反, 使用装备于反应器上扭矩仪进行在位测定的方法仅需实时测定反应器上的混合扭矩进而转化为表观粘度即可表征其流变性质 (图 3.3)。因此在整个测定过程中无需取样, 并且糖化初始时刻样品的流变参数也是可以测定的。当在糖化后期大颗粒被水解后, 在位扭矩法测定的表观粘度与流变仪测定结果具有很好的一致

性。由于前期水解过程（0-2h）中高浓度颗粒影响了流变仪的精度，因此两种方法测定结果具有差异性。此结果表明在位扭矩法可很好地应用于高固含量水解体系表观粘度的测定，并且此方法也可作为相似体系的一般测定方法使用。

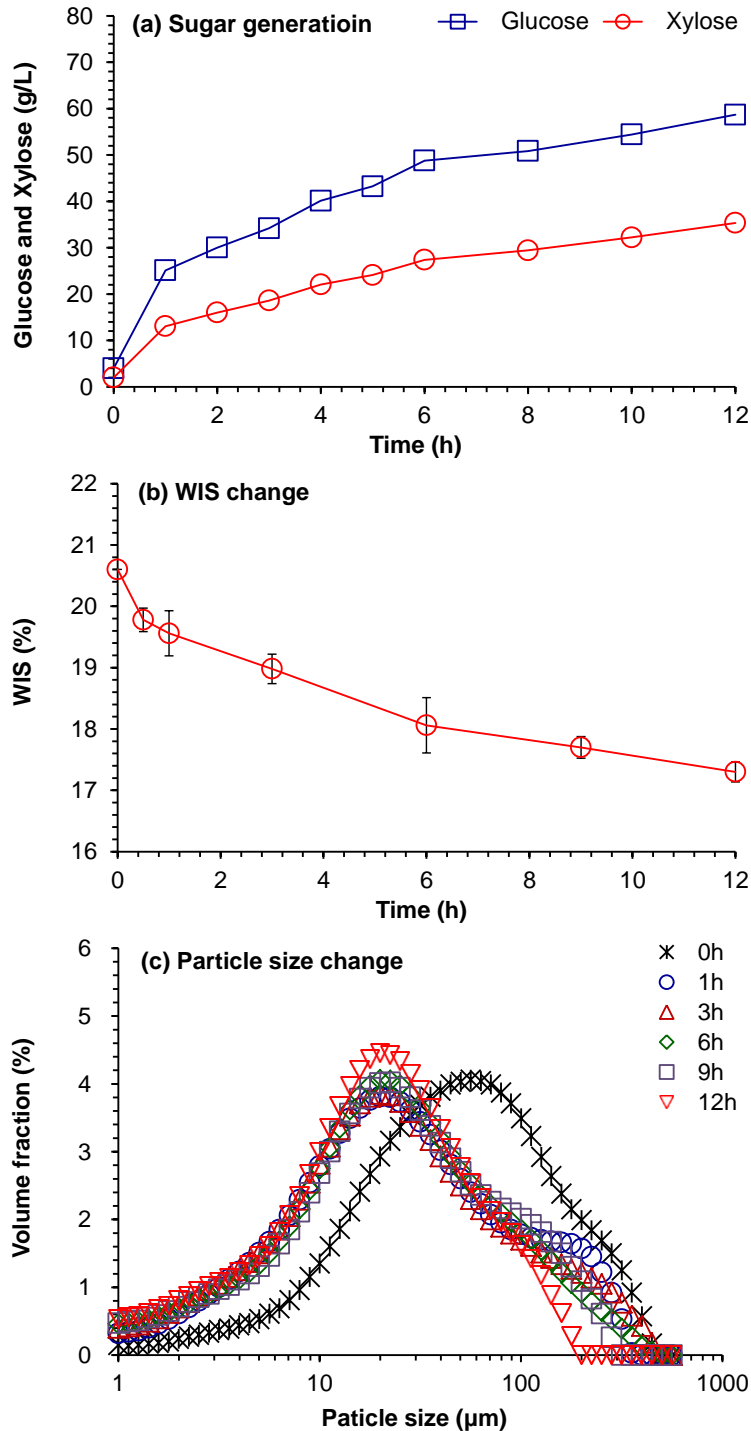


图 3.2 干式稀酸预处理后玉米秸秆酶水解。(a) 葡萄糖和木糖；(b) 不溶性固含量；(c) 颗粒尺寸分布

Fig. 3.2 Enzymatic hydrolysis of dry dilute acid pretreated corn stover. (a) Glucose and xylose; (b) insoluble solids; (c) particle size distribution

两种方法测定得到的表观粘度（图 3.3）表明在早期糖化过程（前 1h）中玉米秸秆表观粘度迅速降低，而后变化较为缓慢。表观粘度变化趋势与糖浓度和不溶性固含量并没有明显的对应关系，但与颗粒尺寸分布变化类似。并且颗粒尺寸在糖化前 1h 变化迅速，而后基本维持相对稳定。已经有大量文献报告强调颗粒尺寸分布对颗粒悬浮浆液体系流变特性的影响^[76-81]。在多分散悬浮体系，小颗粒可以取代水填补大颗粒间的空洞，这种效果增加了自由水的量进而降低了大颗粒间的交联，产生了稀化的效果。因此，具有更宽颗粒尺寸分布的悬浮液可能具有更低的剪切应力和表观粘度^[82-84]。故而可知，在高固含量木质纤维素水解过程中随着平均颗粒尺寸的降低，大量小颗粒填补了大颗粒间空缺，进而降低了糖化醪液的粘稠性。

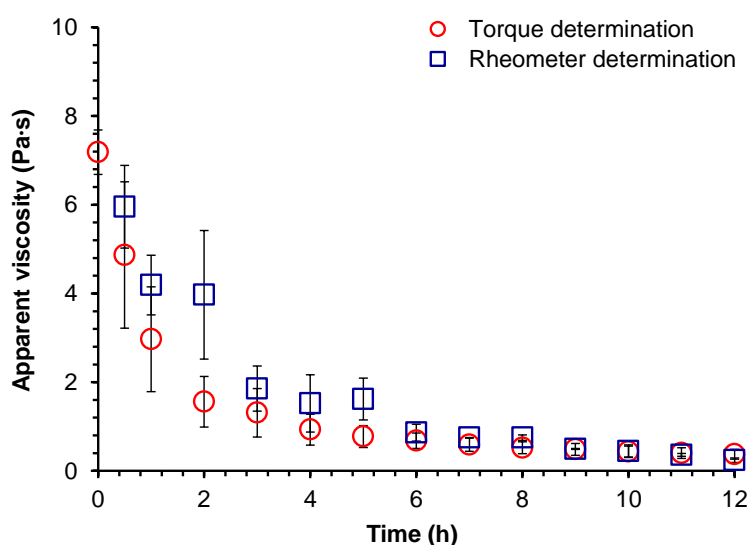


图 3.3 在位扭矩法和流变仪测定得到的预处理玉米秸秆在 150rpm 搅拌转速条件下水解过程中表观粘度演变

Fig. 3.3 Time course of apparent viscosity of pretreated corn stover during hydrolysis. Measured by both the on-site torque method and on rheometer at the agitation rate of 150 rpm

3.3.2 流变参数计算和 CFD 模型

玉米秸秆物料在不同水解时刻的流变参数都是采用在位扭矩法和流变仪在不同剪切速率下测定得到的（图 3.4）。研究发现在任一水解阶段物料均具有明显的剪切稀化性质，因而也证实预处理玉米秸秆和水解醪液均为非牛顿流体。测定得到的表观粘度进而可以使用幂律模型 $\eta_a = K_p \cdot \gamma^{(n-1)}$ 进行表征。模型参数稠度系数 K_p 和无纲量幂律指数 n 通过如下过程计算得到：

根据 Metzner 和 Otto^[85]层流条件下的剪切速率 γ (s^{-1}) 可通过搅拌转速 N 表征 $\gamma = K_s N$, 结合公式 $\eta_a = K_p \cdot \gamma^{(n-1)}$ 可以得到 K_p 和 n 的计算公式：

$$\begin{aligned} \log_{10} \eta_a &= \log_{10} K_p + (n-1) \cdot \log_{10} (K_s \cdot N) \\ &= [\log_{10} K_p + (n-1) \cdot \log_{10} K_s] + (n-1) \cdot \log_{10} N \end{aligned} \quad (2)$$

其中表观粘度 η_a 可通过公式 (1) $\eta_a = \frac{\pi M}{73.56 N d^3}$ 计算得到。幂律指数 n 在 0-0.45 范围内时^[26], 对于螺带式反应器 Metzner 常数 K_s 可经如下公式计算得到:

$$K_s = \frac{2}{N_r} \frac{S^{2/n}}{S^2} \frac{S_e^2 - 1}{S_e^{2/n} - 1} \frac{C}{\pi^2 (l/d)} \left[\frac{n}{2-n} \frac{S^{(2/n)-1}}{S-1} \right]^{1/(n-1)} \quad (3)$$

$$\text{其中 } S_e = \frac{D}{d_e} = \frac{S}{S - \frac{2w/d}{\log_{10} \left[\frac{S - (1 - 2w/d)}{S - 1} \right]}} \quad (4)$$

其中 S 是螺带桨叶的直径比 (D/d), w 是螺带宽度 (m), d 是桨叶直径 (m), l 是浸入螺带高度 (m), D 是反应器直径 (m), N_r 是螺带数。

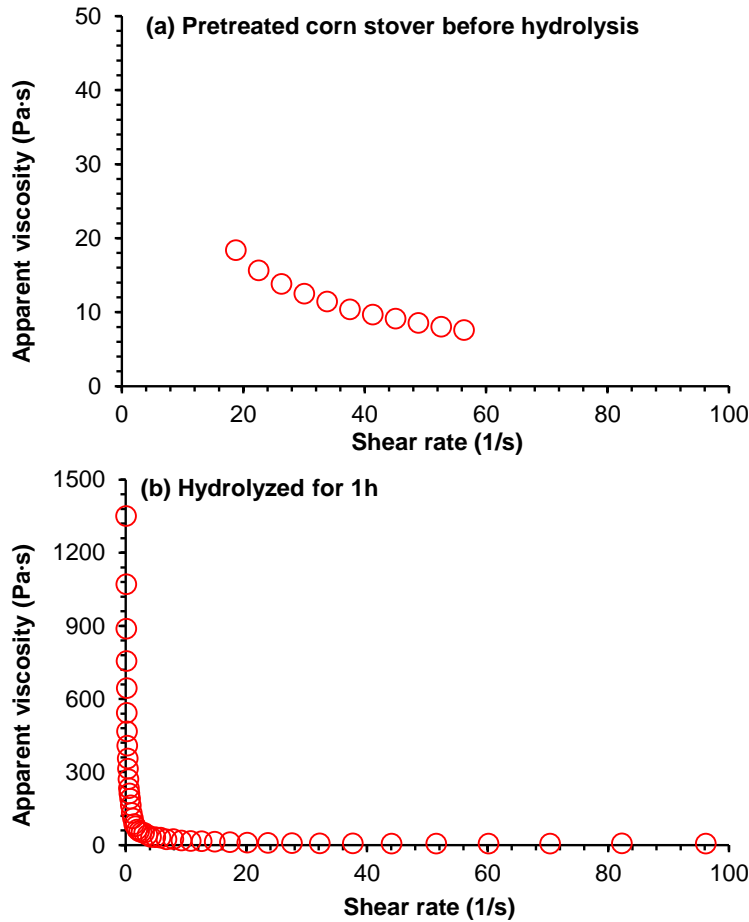


图 3.4 由在位扭矩法 (a) 和流变仪 (b) 测定得到的表观粘度随着剪切速率的改变

Fig. 3.4 Apparent viscosity under changing shear rate measured by the on-site method (a) and on rheometer (b)

幂律指数 n 通过公式 (2) 的斜率计算得到。Metzner 常数 K_s 通过结合 n 值的公式 (3-4) 计算得到, 此时稠度系数 K_p 可由公式 (2) 的截距求得。不同时刻计算得到的 K_p 和 n 值展示在表 3.1 中, 其中 0h 时刻的数据由在位扭矩法测定, 其他数据采用流变仪测定。实验室规模 5L 和工业规模 2.5m^3 反应器的 CFD 模拟均基于测定得到的流变数据。研究表明, CFD 模拟得到的功耗与实验数据具有很好的一致性 (图 3.5), 这表明测定得到的流变数据满足高固含量水解体系功耗计算的需求。整个玉米秸秆水解过程混合能耗采用 origin8.0 进行拟合。计算得到的单位干重功耗大约为 0.075kWh , 并且此数据可用于评估大规模反应器的混合能耗。

表 3.1 高固含量酶水解过程中预处理玉米秸秆流变性质演变

Table 3.1 Rheological property change of pretreated corn stover at high solids content during enzymatic hydrolysis

Determination method	Hydrolysis time (h)	n (-)	K_p (Pa.s ⁿ)
On-site torque method	0	0.214	179
	0.5	0.128	151
	1	0.183	83.7
	2	0.249	42.6
	3	0.293	23.7
	4	0.344	12.6
Rheometer method	5	0.340	13.8
	6	0.421	7.45
	7	0.467	7.10
	8	0.460	7.20
	9	0.516	3.90
	10	0.538	3.00
	11	0.548	2.55
	12	0.563	1.35

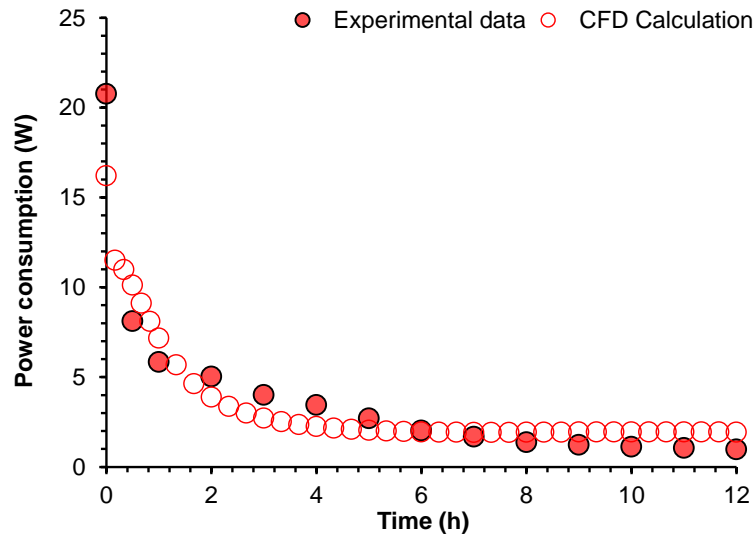


图 3.5 由扭矩测定计算和 CFD 模拟得到预处理玉米秸秆水解过程功耗比较

Fig. 3.5 Power consumption of the hydrolysis of pretreated corn stover calculated by torque measurement and CFD simulation

为了对酶解不同时间的反应器内混合情况进行考察,本文中采用 CFD 模型模拟了不同酶解时刻反应器的速度分布情况,如图 3.6 所示可知,在玉米秸秆酶解过程中随着酶解时间的延长,物料粘稠性越来越弱,剪切稀化能力越来越强,因此流场速度逐渐增加,螺带桨叶周围速度更高,其所起的搅拌混合效果也更好,但由于表观粘度的降低,其搅拌功耗反而更低。总之,本研究成功地建立了螺带式反应器中内木质纤维素体系的 CFD 模拟方法,并得到了实验的验证。并基于此本研究将对酶水解反应器结构进行优化。

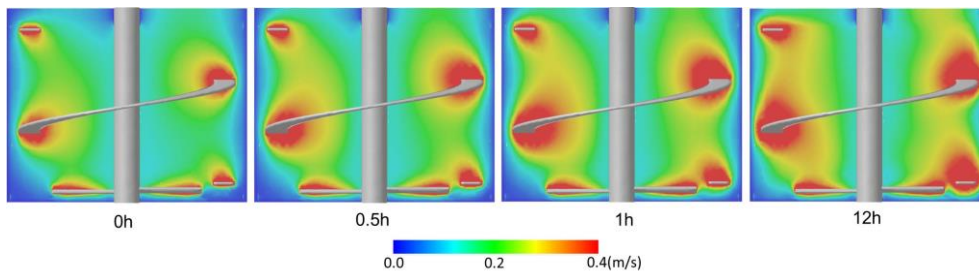


图 3.6 不同酶水解时刻反应器内速度场分布

Fig. 3.6 Velocity distribution of corn stover slurry at the different enzymatic hydrolysis times in the bioreactor

基于最小功耗和混合时间,研究采用 CFD 模拟设计了不同水解反应器(图 3.7)。一般而言,两种尺寸反应器(5L 和 2.5m^3)单位质量功耗是相似的,但是 2.5m^3 反应器的混合时间在不同几何尺寸下均为 5L 反应器中的数倍。这与原始秸秆的混合性能非常类似。研究表明随着桨叶直径(d)的降低,混合时间随着降低直到 d 与反应器直

径 (D) 比值达到 0.85, 而功耗则一直随着 d/D 比值的增加而增加 (图 3.7a 和 3.7d)。另外, 随着螺带桨叶螺距 (s) 的增加, 反应器功耗和混合时间均具有降低的趋势, 并且 s 与桨叶直径 (d) 比值在 0.8 时反应器的混合时间最小 (图 3.7b 和 3.7e)。同时, 桨叶宽度 (w) 的增加导致了功耗的增加和混合时间的降低 (图 3.7c 和 3.7f)。平衡能耗和混合性能, 2.5m^3 反应器合适的结构参数是 d/D 为 0.8-0.9, s/d 为 0.7-0.9, w/d 是 0.1-0.2。设计得到的反应器参数将在商业化的工厂进行木质纤维素水解放大实验时进行验证。

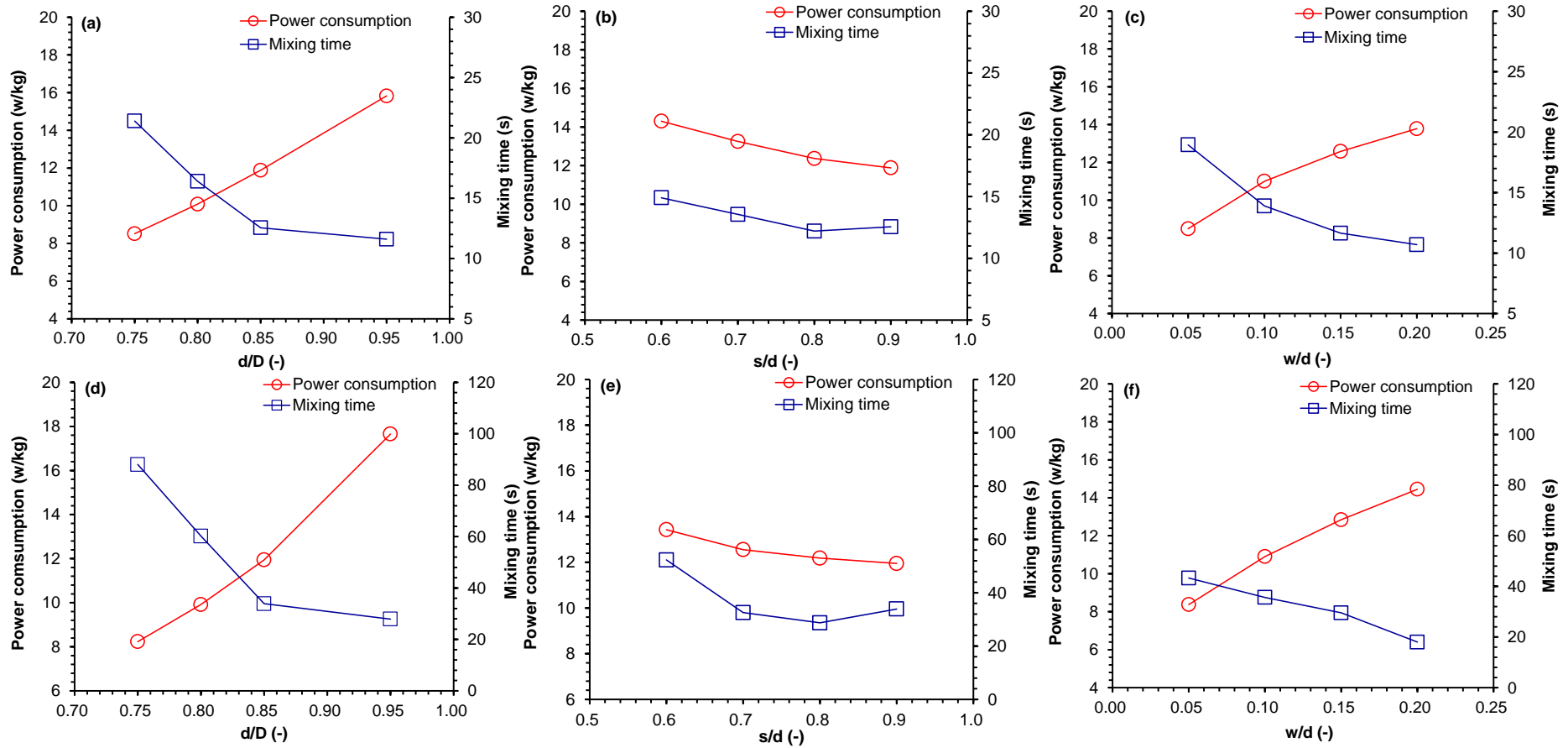


图 3.7 基于 5L (a, b, c) 和 2.5m³ (d, e, f) 反应器最小功耗和混合时间而进行的反应器设计

Fig.3.7 Geometry design of hydrolysis bioreactors based minimum power consumption and mixing time in the scale of 5 liters (a, b and c) and 2.5 m³ (d, e and f)

3.4 小结

本研究考察了 30% 固含量玉米秸秆水解过程中流变性质演变，并得出如下结论：

- 1) 本研究发展了一种新型在位扭矩测定方法成功表征了高固含量木质纤维素原料糖化过程中流变性质的演变，其进而克服了由于取样，固体沉降等对测定的影响。此方法也可用于其他高粘性体系糖化或者发酵过程流变性质测定。
- 2) 研究分析了糖化过程预处理玉米秸秆流变性质演变与其他物理和化学性质变化的关系，进而发现糖浓度和不溶固含量的变化与流变性质演变没有很明显的关联，而颗粒尺寸的降低与秸秆醪液稀化具有很好的一致性，这表明可间接表明随着水解的进行，纤维素酶慢慢水解了秸秆颗粒上的纤维素使得颗粒尺寸变小，进而导致粘稠性降低。
- 3) 流变测定得到的数据被进一步用于 CFD 模型的建立，模拟得到糖化过程中功耗均得到了实验验证。同时研究也发现醪液粘稠性的降低对流场分布具有显著影响。研究进而基于最低功耗和最佳混合效果优化了 2.5m^3 高固含量木质纤维素糖化反应器。

第4章 结论与展望

4.1 结论

本研究考察了极高固含量条件下预处理前后木质纤维原料的流变和物理特性及预处理过程中流变性质演变,同时也对木质纤维素原料糖化过程中流变性质变化进行了研究。并基于测定得到流变参数分别对预处理反应器和糖化反应器进行了优化。研究结论总结如下:

- (1) 预处理后物料颗粒尺寸明显降低,相比于玉米秸秆,小麦秸秆颗粒尺寸在预处理前后均较大。
- (2) 比较预处理前后单位干重堆积密度变化可知,无论预处理前后小麦秸秆堆积密度均低于玉米秸秆,这可以通过预处理前后颗粒尺寸变化得到验证。
- (3) 预处理前后物料在不同含水量下均具有剪切稀化的非牛顿流体性质,并且其粘稠性均随着含水量的增加而增加。预处理后物料稠度系数 K_p 明显增加而幂律指数 n 显著降低,表明预处理可增加木质纤维素原料的粘稠性,但剪切稀化性质变弱。
- (4) 在预处理过程中,随着预处理的进行玉米秸秆的含水量,堆积密度,表观粘度和水解得率均随之增加,并进而导致预处理反应器混合时间的降低及功耗的增加。综合考察温度和预处理时间对物料物理和流变性质影响发现,温度是影响物料流变性质和酶水解得率的关键因素。
- (5) 研究基于测定得到木质纤维素原料流变性质成功建立了预处理反应器 CFD 模型,并从功耗和混合性能对不同反应器结构进行了考察,研究表明封头高度对反应器性能影响不是很大,并分别优化了反应器的螺带桨叶螺距,螺带宽度和桨叶直径。
- (6) 研究采用了一种新型在位扭矩法测定了木质纤维素原料糖化过程中流变性质演变,进而消除了由于取样,测定时间延迟,壁面滑移等操作系统误差对测定的影响。
- (7) 随着糖化的进行,糖浓度显著增加而不溶固含量明显降低。在前 2h 糖化过程中物料表观粘度下降最快,而后缓慢降低,这种变化趋势与颗粒尺寸的降低类似,表明颗粒尺寸可能是影响木质纤维素醪液的主要影响因素之一。
- (8) 研究基于测定得到醪液糖化过程流变参数,采用 CFD 模拟的方法模拟了糖化过程中功耗的变化并得到了实验结果的证实,表明本研究构建的 CFD 模型是非常适合此木质纤维素体系的。
- (9) 基于 CFD 模拟本研究分别优化了两种规模糖化反应器的结构,并发现不同尺寸

反应器单位质量功耗相差不大，而 2.5 m^3 反应器的混合时间在相同结构下要远大于 5L 反应器。

4.2 展望

本研究研究了预处理前后，预处理过程中及糖化过程中木质纤维素原料体系的流变性质，并成功采用 CFD 模拟的方法分别优化了预处理和糖化反应器。而对于木质纤维素流变体系仍有很多课题有待研究：

- (1) 不同于一般发酵体系，在高固含量木质纤维素乙醇发酵体系，由于其较高的固含量，使得发酵过程中菌体代谢产生大量 CO_2 尾气无法得到有效释放，进而造成严重的冲罐现象，影响发酵的正常进行和降低了反应器的工作体积。因此，考察其发酵过程中流变性质变化，进而采取合适的消泡策略是相当有必要的。
- (2) 采用在位扭矩法考察木质纤维素原料在发酵过程中流变性质的演变，比如：乳酸发酵，葡萄糖发酵和柠檬酸发酵等。进而研究在相同木质纤维素体系下，发酵产物的生成是否对流变特性具有显著影响。
- (3) 基于测定得到流变性质及相关物性参数，对木质纤维素发酵体系构建 CFD 模型，进行不同发酵体系反应器的优化与设计。
- (4) 考察不同木质纤维原料在干式稀酸预处理，氨纤维膨爆预处理和热水预处理等，糖化和发酵过程中流变性质的差异性，比如：甘蔗渣，玉米芯和烟杆等。

符号

d	搅拌桨直径, m
D	反应器内径, m
C	几何结构数群参数
H	反应器封头高, m
K_{pl}	稠度系数, Pa s ⁿ
K_s	Metzner 常数
l	螺带桨叶浸入高度, m
M	扭矩, N m
T_i	在转速为 i rpm 条件下的载物扭矩 (N.m)
T_{io}	在转速 i rpm 条件下的空转扭矩 (N.m)
n	流变指数
N	搅拌转速, rev/s
N_p	无量纲的功率准数
N_r	螺带桨数量
P	功耗 (w)
Re_m	搅拌雷诺数
s	螺带桨叶的螺距, m
w	螺带桨叶宽度 m
x	无纲量因子

γ	有效剪切速率, s^{-1}
η_a	表观粘度, Pa s
ρ	密度, kg/m^3

参考文献

- [1] Bhatia L, Johri S, Ahmad R. An economic and ecological perspective of ethanol production from renewable agro waste: a review. *AMB Express*. 2012, 2: 65
- [2] Tolan J S. Iogen's process for producing ethanol from cellulosic biomass. *Clean Technology Environment Policy*. 2002, 3: 339-345
- [3] Hoyer K, Galbe M, Zacchi G. The effect of prehydrolysis and improved mixing on high-solids batch simultaneous saccharification and fermentation of spruce to ethanol. *Process Biochemistry*. 2013, 48: 289-293
- [4] Galbe, M, Sassner, P, Wingren, A, Zacchi, G. Process engineering economics of bioethanol production. In: Olsson L, editor. *Biofuels*. 2007, p 303-327
- [5] Hoyer K, Galbe M, Zacchi G. Production of fuel ethanol from softwood by simultaneous saccharification and fermentation at high dry matter content. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2009, 84: 570-577
- [6] Knutsen J S, Liberatore M W. Rheology modification and enzyme kinetics of high-solids cellulosic slurries: an economic analysis. *Energy and Fuels*. 2010, 24: 6506-6512
- [7] Wiman, M, Palmqvist, B, Tornberg, E, Liden, Gunnar. Rheological characterization of dilute acid pretreated softwood. *Biotechnology and Bioengineering*. 2011, 108: 1031-1041
- [8] Viamajala S, McMillan, D J, Schell, D J, Elander, R T. Rheology of corn stover slurries at high solids concentrations - Effects of saccharification and particle size, *Bioresource Technology*. 2009, 100: 925-934
- [9] Stickel, J J, Knutsen, J S, Liberatore, M W, Luu, W, Bousfield, D W, Klingenberg, D J, Scott, C T, Root, T W, Ehrhardt, M R, Monz, T O. Rheology measurements of a biomass slurry: an inter-laboratory study. *Rheologica Acta*. 2009, 48: 1005-1015
- [10] Roche, C M, Dibble, C J, Knutsen, J S, Stickel, J J, Liberatore, M W. Particle concentration and yield stress of biomass slurries during enzymatic hydrolysis at high-solids loadings. *Biotechnology and Bioengineering*. 2009, 104: 290-300
- [11] Qureshi, A S, Zhang, J, Bao, J. High ethanol fermentation performance of the dry dilute acid pretreated corn stover by an evolutionarily adapted *Saccharomyces cerevisiae* strain. *Bioresource Technology*. 2015, 189: 399-404
- [12] Geddes C C, Peterson J J, Mullinnix M T, Svoronos S A, Shanmugam K T, Ingram L O. Optimizing cellulase usage for improved mixing and rheological properties of acid-pretreated sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*. 2010, 101: 9128-9136
- [13] Wu, B.X. Computational fluid dynamics investigation of turbulence models for non-Newtonian fluid flow in anaerobic digesters. *Environmental Science &*

- Technology. 2010, 44: 8989-8995
- [14] Wu, B X. CFD simulation of mixing for high-solids anaerobic digestion. *Biotechnology and Bioengineering*. 2012, 109: 2116-2126
- [15] Bertola V, Bertrand F, Tabuteau H, Bonn D, Coussot P. Wall slip and yielding in pasty materials. *Journal of Rheology*. 2003, 47(5): 1211–1226
- [16] Du, J, Zhang, F Z, Li, Y Y, Zhang, H M, Liang, J R, Zheng, H B, Huang, H. Enzymatic liquefaction and saccharification of pretreated corn stover at high-solids concentrations in a horizontal rotating bioreactor. *Bioprocess and Biosystem Engineering*. 2014, 37: 173-181
- [17] Dasari, R K, Dunaway, K, Berson, R E. A scraped surface bioreactor for enzymatic saccharification of pretreated corn stover slurries. *Energy & Fuels*. 2009, 23: 492-497
- [18] Dunaway, K W, Dasari, R K, Bennett, N G, Berson R E. Characterization of changes in viscosity and insoluble solids content during enzymatic saccharification of pretreated corn stover slurries. *Bioresource Technology*. 2010, 101(10): 3575-3582
- [19] Viamajala, S, McMillan, J D, Schell, D J, Elander, R T. Rheology of corn stover slurries at high solids concentrations –Effects of saccharification and particle size. *Bioresource Technology*. 2009, 100: 925-934
- [20] Pimenova, N V, Hanley, T R. Measurement of rheological properties of corn stover suspensions. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2003, 105: 383-392
- [21] Pimenova, N V, Hanley, T R. Effect of corn stover concentration on rheological characteristics. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2004, 114: 347-360
- [22] Bennington C P J, Kerekes R J, Grace J R. The yield stress of fibre suspensions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1990, 68: 748-757
- [23] Damani R, Powell R L. Viscoelastic characterization of medium consistency pulp suspensions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1993, 71: 676-684
- [24] Lavenson, M D, Tozzi, E J, McCarthy, M J, Powell, R L. Yield stress of pretreated corn stover suspensions using magnetic resonance imaging. *Biotechnology and Bioengineering*. 2011, 108: 2312-2319
- [25] Ehrhardt, M R, Monz, T O, Root, T W, Connelly, R K, Scott, C T, Klingenberg, D J. Rheology of dilute acid hydrolyzed corn stover at high solids concentration. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2010, 160: 1102-1115
- [26] Sorensen, D N, Nielsen, P V. Quality control of computational fluid dynamics in indoor environments. *Indoor Air*. 2003, 13: 2–17
- [27] Karim K, Varma R, Vesvikar M, Al-Dahhan M H. Flow pattern visualization of a simulated digester. *Water Research*. 2004, 38:3659–3670
- [28] Karim K, Klasson K T, Hoffmann R, Drescher S R, DePaoli D W, Al-Dahhan M H. Anaerobic digestion of animal waste: Effect of mixing. *Bioresource Technology*. 2005a, 96:1607–1612
- [29] Karim K, Hoffmann R, Klasson K T, Al-Dahhan M H. Anaerobic digestion of animal

- waste: Waste strength versus impact of mixing. *Bioresource Technology*. 2005b, 96:1771–1781
- [30] Karim K, Hoffmann R, Klasson K T, Al-Dahhan M H. Anaerobic digestion of animal waste: Effect of mode of mixing. *Water Research*. 2005c, 39:3597–3606
- [31] Pigou M, Morchain J. Investigating the interactions between physical and biological heterogeneities in bioreactors using compartment, population balance and metabolic models. *Chemical Engineering Science*. 2015, 126: 267-282
- [32] Laakonen M, Moilanen P, Alopaeus V, Aittamaa J. Dynamic modeling of local reaction conditions in an agitated aerobic fermenter. *AIChE Journal*. 2006, 52(5): 1673-1689
- [33] Gunjal P R, Ranade V V. Modeling of laboratory and commercial scale hydro-processing reactors using CFD. *Chemical Engineering Science*. 2007, 62: 5512–5526
- [34] Bridgeman, J. Computational fluid dynamics modelling of sewage sludge mixing in an anaerobic digester. *Advances in Engineering Software*. 2012, 44: 54–62
- [35] Joshi, J B, Nere, N K, Rane, C V, Murthy, B N, Mathpati, C S, Patwardhan, A W, Ranade, V V. CFD simulation of stirred tanks: comparison of turbulence models. Part I: Radial flow impellers. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2011, 89: 23–82
- [36] Aubin, J, Fletcher, D F, Xuereb, C. Modeling turbulent flow in stirred tanks with CFD: the influence of the modeling approach, turbulence model and numerical scheme. *Experimental, Thermal and Fluid Science*. 2004, 28: 431–445
- [37] Wu B X. Large eddy simulation of mechanical mixing in anaerobic digesters. *Biotechnology and Bioengineering*. 2012, 109:804-812
- [38] Yu, L, Ma, J, Chen, S. Numerical simulation of mechanical mixing in high solid anaerobic digester. *Bioresource Technology*. 2011, 102: 1012–1018
- [39] Terashima, M, Goel, R, Komatsu, K, Yasui, H, Takahashi, H, Li, Y Y, Noike, T. Bioresource technology CFD simulation of mixing in anaerobic digesters. *Bioresource Technology*. 2009, 100: 2228–2233
- [40] Mudde, R F, Van Den Akker, H E A. 2D and 3D simulations of an internal airlift loop reactor on the basis of a two-fluid model. *Chemical Engineering Science*. 2001, 56: 6351–6358
- [41] Karim, K, Thoma, G J, Al-Dahhan, M. Gas-lift digester configuration effects on mixing effectiveness. *Water Research*. 2007, 41: 3051–3060
- [42] Carvajal, D, Marchisio, D L, Bensaid, S, Fino, D. Enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomasses via CFD and experiments. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010, 51: 7518-7525
- [43] He, Y Q, Zhang, L P, Zhang, J, Bao, J. Helically agitated mixing in dry dilute acid pretreatment enhances the bioconversion of corn stover into ethanol. *Biotechnology*

- for Biofuels.2014, 7, 1
- [44] Zhang, L P, Zhang, J, Li, C H, Bao, J. Rheological characterization and CFD modeling of corn stover-water mixing system at high solids loading for dilute acid pretreatment. *Biochemical Engineering Journal*. 2014, 90: 324-332
- [45] Um B H, Hanley T R. A comparison of simple rheological parameters and simulation data for *Zymomonas mobilis* fermentation broths with high substrate loading in a 3-L bioreactor. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2008, 145(1/3): 29–38
- [46] Rosgaard L, Andric P, Dam-Johansen K, Pedersen S, Meyer A S. Effects of substrate loading on enzymatic hydrolysis and viscosity of pretreated barley straw. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2007, 143: 27–40
- [47] Daraban I M, Rosendahl L A, Pedersen T H. Pretreatment methods to obtain pumpable high solid loading wood-water slurries for continuous hydrothermal liquefaction systems. *Biomass and Bioenergy*. 2015, 81: 437-443
- [48] Sluiter, A, Hames, B, Ruiz, R, Scarlata, C, Sluiter, J, Templeton, D, Crocker, D, 2008. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass, Laboratory Analytical Procedure (LAP). National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO
- [49] Sluiter, A, Hames, B, Ruiz, R, Scarlata, C, Sluiter, J, Templeton D, 2008. Determination of sugars, byproducts, and degradation products in liquid fraction process samples, Laboratory Analytical Procedure (LAP). National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO
- [50] Adney, B, Baker, J, 1996. Measurement of cellulase activities, Laboratory Analytical Procedure (LAP-006). National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO
- [51] Ghose, T K. Measurement of cellulase activities. *Pure and Applied Chemistry*.1987, 59: 257-268
- [52] He, Y Q, Zhang, J, Bao, J. Dry dilute acid pretreatment by co-currently feeding of corn stover feedstock and dilute acid solution without impregnation. *Bioresource Technology*. 2014, 158: 360-364
- [53] Zhang, J, Wang, X, Chu, D, He, Y, Bao, J. Dry pretreatment of lignocellulose with extremely low steam and water usage for bioethanol production. *Bioresource Technology*. 2011, 102: 4480-4488
- [54] Carreau, P J, Chhabra, R P, Cheng, J. Effect of rheological properties on power consumption with helical ribbon agitators. *AIChE Journal*.1993, 39: 1421-1430
- [55] Chen, Y R. Impeller power consumption in mixing livestock manure slurries, *Transaction of The ASAE*. 1981, 24: 187-192
- [56] Paul, E L, Atiemo-Obeng, V A, Kresta, S M, 2004. *Handbook of industrial mixing*. Wiley, New York.
- [57] Dasari, R K, Dunaway, K, Berson, R E. A scraped surface bioreactor for enzymatic saccharification of pretreated corn stover slurries. *Energy & Fuels*. 2009, 23: 492-497
- [58] Du, J, Zhang, F Z, Li, Y Y, Zhang, H M, Liang, J R, Zheng, H B, Huang, H.

- Enzymatic liquefaction and saccharification of pretreated corn stover at high-solids concentrations in a horizontal rotating bioreactor. *Bioprocess and Biosystems Engineering*. 2014, 37: 173-181
- [59] Dunaway, K W, Dasari, R K, Bennett, N G, Berson, R E. Characterization of changes in viscosity and insoluble solids content during enzymatic saccharification of pretreated corn stover slurries. *Bioresource Technology*. 2010, 101: 3575-3582
- [60] Delaplace, G, Guerin, R, Leuliet, J C, Chhabra, R P. An analytical model for the prediction of power consumption for shear-thinning fluids with helical ribbon and helical screw ribbon impellers. *Chemical Engineering Science*. 2006, 61: 3250-3259
- [61] Brown, L, Torget, R, 1996. Enzymatic saccharification of lignocellulosic biomass, Laboratory Analytical Procedure (LAP-009). National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO
- [62] Pereira L T C, Pereira L T C, Teixeira R S S, Bon E P D, Freitas S P. Sugarcane bagasse enzymatic hydrolysis: rheological data as criteria for impeller selection. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*. 2011, 38(8): 901-907
- [63] Blanco A, Negro C, Fuente E, Tijero J. Rotor selection for a searle-type device to study the rheology of paper pulp suspensions. *Chemical Engineering Process*. 2006, 46: 37-44
- [64] Palmqvist B, Liden G. Torque measurements reveal large process differences between materials during high solid enzymatic hydrolysis of pretreated lignocellulose. *Biotechnology of Biofuels*. 2012, 5:57
- [65] Modenbach, A A, Nokes S E. The use of high-solids loadings in biomass pretreatment-A review. *Biotechnology and Bioengineering*. 2012, 109: 1430-1442
- [66] Zhang, J, Hou, W L, Bao, J. Reactors for high solid loading pretreatment of pretreatment of lignocellulosic biomass. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*. 2015, 152: 75-90
- [67] Zhang, J, Wang, X, Chu, D, He, Y, Bao, J. Dry pretreatment of lignocellulose with extremely low steam and water usage for bioethanol production. *Bioresource Technology*. 2011, 102(6): 4480-8
- [68] Zhang, J, Chu, D, Huang, J, Yu, Z, Dai, G, Bao, J. Simultaneous saccharification and ethanol fermentation at high corn stover solids loading in a helical stirring bioreactor. *Biotechnology and Bioengineering*. 2010, 105(4): 718-728
- [69] Chen B, Tatsumi D, Matsumoto T. Fiber orientation and flow properties of pulp fiber suspensions under shear flow conditions. *Fiber*. 2003, 59(12):471-478
- [70] Nguyen T C, Anne-Archard D, Coma V, Cameleyre X, Lombard E, Binet C, Nouhen A, To K A, Fillaudeau L. In situ rheometry of concentrated cellulose fibre suspensions and relationships with enzymatic hydrolysis. *Bioresource Technology*. 2013, 133:563-572.
- [71] Nguyen Q D, Boger D V. Measuring the flow properties of yield stress fluids. *Annual*

- Review of Fluid Mechanics. 1992, 24: 47–88
- [72] Barnes H A. Thixotropy—A review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 1997, 70(1–2): 1–33.
- [73] Dasari R K, Berson R E. The effect of particle size on hydrolysis reaction rates and rheological properties in cellulosic slurries. *Applied Biochemistry Biotechnology*. 2007, 137: 289–299.
- [74] Szijarto N, Siika-Aho M, Sontag-Strohm T, Viikari L. Liquefaction of hydrothermally pretreated wheat straw at high-solids content by purified *Trichoderma* enzymes. *Bioresource Technology*. 2011, 102(2): 1968–1974.
- [75] Nguyen T C, Anne-Archard D, Fillaudeau L. Rheology of lignocellulose suspensions and impact of hydrolysis: a review. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*. 2015, 149: 325–357
- [76] Yang M C, Scriven L E, Macosko C W. Some rheological measurements on magnetic iron oxide suspensions in silicone oil. *Journal of Rheology*. 1986, 30(5): 1015–1029
- [77] Greenwood R, Luckham P F, Gregory T. Minimising the viscosity of concentrated dispersions by using bimodal particle size distributions. *Colloids and Surfaces A*. 1998, 144(1–3): 139–147
- [78] He M, Wang Y, Forssberg E. Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: A review. *Powder Technology*. 2004, 147(1–3): 94–112
- [79] Logos C, Nguyen Q D. Effect of particle size on the flow properties of a South Australian coal-water slurry. *Powder Technology*. 1996, 88(1): 55–58
- [80] Wildemuth C, Williams M. A new interpretation of viscosity and yield stress in dense slurries: Coal and other irregular particles. *Rheologica Acta*. 1985, 24(1): 75–91
- [81] Roh N-S, Shin D-H, Kim D-C, Kim J-D. Rheological behaviour of coal-water mixtures. 1. Effects of coal type, loading and particle size. *Fuel*. 1995, 74(8): 1220–1225
- [82] Chang C, Powell R L. Effect of particle size distributions on the rheology of concentrated bimodal suspensions. *Journal of Rheology*. 1994, 38(1): 85–98
- [83] Luckham P F, Ukeje M A. Effect of particle size distribution on the rheology of dispersed systems. *Journal of Colloid Interface Science*. 1999, 220(2): 347–356
- [84] Poslinski A J, Ryan M E, Gupta R K, Seshadri S G, Frechette F J. Rheological behavior of filled polymeric systems II. The effect of abimodal size distribution of particulates. *Journal of Rheology*. 1998, 32(8): 751–771
- [85] Metzner, A.B., Otto, R.E. Agitation of non-Newtonian fluids. *AIChE Journal*. 1957,3: 3-10

攻读硕士期间的研究成果

发表论文:

- [1] **Weiliang Hou**, Longping Zhang, Jian Zhang, Jie Bao*. Rheology evolution and CFD modeling of lignocellulose biomass during extremely high solids content pretreatment. **Biochemical Engineering Journal**, 2016, 106: 412–419.
- [2] **Weiliang Hou**, Ruixin An, Jian Zhang, Jie Bao*. On-site measurement and modeling of rheological property of corn stover hydrolysate at high solids content. **Biochemical Engineering Journal**, 2016, 107: 61-65.
- [3] Jian Zhang, **Weiliang Hou**, Jie Bao*. Reactors for High Solid Loading Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. **Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology**, 2016, 152: 75-90.

专利申请:

- [1] 鲍杰, **侯伟亮**, 张建: 一种在高固体含量木质纤维素同步糖化与发酵中消除泡沫的方法。申请日: 2015.11.28, 申请号: 201510849048.4

学术会议论文:

- [1] **Weiliang Hou**, Ke Liu, Jian Zhang, Jie Bao. 2015. Foaming simulation in ethanol fermentation of high solids lignocellulose feedstock. **Poster, The 8th Sino-US Joint Conference of Chemical Engineering, October 12-16, 2015, Shanghai, China.**
- [2] **侯伟亮**, 张龙平, 张建, 鲍杰. 2015. 极高固含量预处理过程木质纤维素原料的流变性质演变及 CFD 模拟. **上海市研究生学术论坛生物化工专场, 2015, 7.20-22, 中国. 上海.**

致谢

在本论文的完成过程中，我收获颇多，不仅学到了一些作为生物化工专业研究人员所需的基本技能，更重要的是认识到在这个领域从业所需的科学精神和基本素养。

首先感谢鲍杰教授的细心指导，鲍老师渊博的知识，严谨的治学态度及认真负责的精神深深影响着我。在课题研究方向上，鲍老师给予了我很大自由度，使我有幸接触到计算流体力学方面的工程研究。这不仅对我硕士研究工作具有很大的意义，也为我今后科研及工作拓宽了道路。在此向鲍老师致以我最衷心的感谢！

其次，感谢张老师在这期间对我的帮助，尤其是在研究指导中张老师对我帮助很大。而在生活中张老师也对我倍加照顾。另外，也非常感谢高老师在实验室对我的帮助与指导。

感谢张龙平和安瑞鑫师兄在我刚进实验室时教会我基本的 CFD 模拟操作及相关的实验技能，没有这些基本的技术，就没有我三年的小小成绩。

感谢我的父母和所有家人，你们这 20 多年来无微不至的关怀和默默的支持，才使我顺利完成了学业，在此祝你们永远健健康康。

回想这三年，有太多的人帮助过我，藉此论文完成之际，请接受我真挚的感谢！