

分类号: _____ 密级: _____

UDC: _____

华东理工大学

学位论文

螺带式搅拌状态下木质纤维素预处理反应器的计算流体力学模拟与设计

张龙平

指导教师姓名: _____ 鲍杰 教授

华东理工大学生物工程学院

申请学位级别: _____ 硕士 _____ 专业名称: _____ 生物化工 _____

论文定稿日期: **2014-5-26** _____ 论文答辩日期: **2014-5-23** _____

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：

2014年5月 日

螺带式搅拌状态下木质纤维素预处理反应器的计算流体力学模拟与设计

摘要

预处理是木质纤维素原料的生物炼制过程中的关键环节。高固含量的干法稀酸预处理工艺极大地降低了水耗和能耗成本，是最具工业应用潜力的预处理技术之一。传统的预处理反应器往往缺乏有效的传热和传质混合，导致高固含量的预处理均一度差、抑制物的生成增加，影响了后续的酶水解和发酵过程。本文首先与在新 20L 螺带搅拌预处理反应器上进行了玉米秸秆原料的干法稀酸预处理实验，验证了螺带搅拌可以提高预处理效果。然后，建立了高固含量物系的表观粘度、有效剪切速率来表征流变性质的流变模型和测定方法，并测定了不同含水量和不同预处理时间的玉米秸秆物系的流变性质，结果表明物系呈现出剪切稀化的非牛顿流体特性，含水量增加和预处理时间的增加都增强了其剪切稀化性质。之后使用 Solidworks、Ansys CFD 和 CFX 等软件构建计算流体力学（CFD）模型，以搅拌功率和混合效率为指标，通过搅拌冷模实验在 5L、50L 和 500L 三个尺度搅拌反应器中验证了流变模型和 CFD 模型的适用性和准确性。最后将建立的 CFD 模型在 2.5m^3 的螺带搅拌预处理反应器中进行了底部结构的设计与桨叶结构参数的优化，为螺带搅拌式搅拌的预处理反应器放大与设计提供了依据。

关键词：木质纤维素原料；干法预处理反应器；流变性质；计算流体力学；螺带搅拌浆

CFD simulation and reactor design of helically agitated pretreatment of lignocellulose biomass

Abstract

Pretreatment is the key step of biorefinery processes from lignocellulose to biofuels and biochemicals. Dry dilute sulfuric acid pretreatment at high solids loading leads to the reduction of waste water and energy consumption, thus is considered with potential of industrial applications. Conventional pretreatment reactors generally are lack of efficient heat and mass transfer mechanism and the pretreatment intensity is not uniformly distributed. The situation leads to the increased inhibitors generation and then affects the subsequent enzymatic hydrolysis and microbial fermentation. In this thesis, firstly, a new pretreatment reactor (20L) equipped with the helical ribbon impeller was applied into the pretreatment of corn stover. The pretreatment efficiency was evaluated, and the results indicate that helically agitated mixing improved the pretreatment efficiency. Secondly, the rheological model to characterize the high solids containing lignocellulose system was developed. The rheological properties of corn stover system with different water content and pretreatment time showed the shear-thinning non-Newtonian fluid, and the increase of water content and pretreatment time enhanced its shear-thinning properties. Thirdly, based on the rheological model, the computational fluid dynamics (CFD) model was established with using Solidworks, Ansys CFD and CFX. The fluid dynamics experiments of corn stover-water mixing at high solids loading were carried out in three reactors with different scales. The calculated power consumption and mixing efficiency by CFD modeling were in good agreements with the experimental results. Finally, the CFD model was applied to the design and structure optimization of the bottom and helical ribbon impeller in the 2.5m³ pretreatment reactor. This study provided a practical method for rheology characterization at high solids loading and developed the CFD model, which could be applied to the design and scale-up of dry pretreatment reactor.

Key words: Lignocellulose biomass; Dry pretreatment reactor; Rheological property; Computational Fluid Dynamics (CFD); Helical ribbon impeller

目录

第 1 章 文献综述.....	1
1.1 生物炼制的发展概况.....	1
1.1.1 生物质能源的发展趋势.....	1
1.1.2 纤维素乙醇的生产工艺与发展概况.....	1
1.2 预处理工艺与反应器.....	3
1.2.1 预处理工艺.....	3
1.2.2 干法稀酸预处理.....	5
1.2.3 木质纤维素的预处理反应器.....	6
1.3 木质纤维素原料的流变学研究概述.....	8
1.4 计算流体力学.....	9
1.4.1 计算流体力学的应用.....	9
1.4.2 计算流体力学的基本原理与求解流程.....	10
1.5 本课题的研究内容和意义.....	11
1.5.1 课题的研究意义.....	11
1.5.2 本课题的主要内容.....	12
第 2 章 螺带式搅拌的预处理试验.....	13
2.1 引言.....	13
2.2 材料与方法.....	13
2.2.1 生物质原料.....	13
2.2.2 螺带式搅拌预处理反应器.....	13
2.2.3 预处理实验方法.....	14
2.2.4 预处理效果的评价.....	14
2.3 结果与讨论.....	15
2.3.1 螺带搅拌对预处理效果的影响.....	15
2.3.2 玉米秸秆的预处理中间过程的组分评价.....	15
2.4 小结.....	17
第 3 章 流变性质的表征.....	19
3.1 引言.....	19
3.2 材料与方法.....	20
3.2.1 材料.....	20
3.2.2 扭矩的测定方法.....	21

3.3 流变模型的构建.....	21
3.3.1 表观粘度的表征.....	22
3.3.2 有效剪切速率的表征.....	24
3.3.3 流变参数的拟合.....	25
3.4 未预处理的玉米秸秆体系流变参数的测定.....	25
3.5 未预处理与预处理玉米秸秆不同掺混比例体系的流变参数测定.....	27
3.6 不同预处理时间的玉米秸秆体系流变参数的测定.....	27
3.7 小结.....	29
第 4 章 螺带反应器 CFD 模型的建立及验证.....	30
4.1 引言.....	30
4.2 冷模实验搅拌功率和混合效率的测定方法.....	30
4.2.1 搅拌功率的测定.....	30
4.2.2 不同尺度搅拌槽玉米秸秆物系与水分的混合效果实验.....	31
4.3 螺带反应器 CFD 模型的建立.....	31
4.3.1 螺带搅拌反应器的几何结构模型.....	31
4.3.2 网格划分和无关性验证.....	32
4.3.3 混合时间的模拟及 CFX 求解方法.....	33
4.4 流变模型的 CFD 模拟与试验验证.....	35
4.4.1 计算模拟功率与试验功率的对比验证.....	35
4.4.2 冷模试验与 CFD 模拟的混合效率验证.....	40
4.4 小结.....	41
第 5 章 2.5m ³ 预处理反应器的 CFD 模拟与设计.....	43
5.1 引言.....	43
5.2 CFD 计算模拟体系与方法.....	43
5.2.1 CFD 模拟体系.....	43
5.2.2 CFD 计算模拟方法.....	44
5.3 螺带搅拌反应器的流场特性.....	44
5.4 反应器的底部结构优化.....	45
5.5 反应器的桨叶结构优化.....	47
5.5.1 桨叶螺距 s 对预处理过程的功率和混合时间的影响.....	47
5.5.2 桨叶直径 d 对预处理过程的功率和混合时间的影响.....	49
5.5.3 桨叶宽度 w 对预处理过程的功率和混合时间的影响.....	50
5.6 小结.....	53
第 6 章 结论与展望.....	54

6.1 结论.....	54
6.2 展望.....	55
符号说明.....	56
参考文献.....	57

第 1 章 文献综述

1.1 生物炼制的发展概况

1.1.1 生物质能源的发展趋势

森林资源、农作物秸秆、禽畜粪便、生活垃圾和能源作物等都是我们最为常见的生物质能源。从世界能源消耗的组成结构上分析,生物质能源仅次于石油、煤炭和天然气三种化石燃料之后,排名第四。然而,资料研究表明,预计在2040年世界的经济总产值将会比2010年翻一倍,全世界总人口会达到90亿之多,因而2040年的全球能源消耗能力至少增加30%~50%^[1],自然界中传统的、不可再生的化石燃料能源储备越来越少,能源危机将会给人类带来巨大的挑战,所以人类的唯一选择就是寻找有效的、可再生的替代能源。

生物炼制之所以引起全球各国的各个研究机构、大型跨国企业甚至是小企业的重视,这是生物质能源具备化石燃料等其他类型能源所不具备的特性。首先,生物质能源是短周期性的、可再生的能源种类,这决定了其可以被人类长期反复利用;其次,生物质能源总量大,仅全球每年光合作用产生的生物质可以达到1700亿吨之多,其能量相当于全球年消耗能量总量的几十倍^[2];此外,生物质能源可以发展为一种低环境污染的工业工艺,传统的化石燃料比如石油、煤炭等含有的硫等成分,燃烧产生的硫化物气体对环境会造成严重的污染,但是生物质能源的炼制可以生产出环境污染气体低含量的清洁能源,比如生物乙醇、生物柴油和氢气等。

目前,全球常见的生物质能源的利用技术^[3,4]大概包括以下几种:(1)直接燃烧技术,(2)生物质气化技术,(3)生物质液化技术,(4)生物转化技术。我国是一个传统农业大国,在农村有着悠久的直接燃烧农作物秸秆、森林木材等来供暖、干燥等日常生活中,但是直接燃烧会产生大量的环境污染气体和对人类有毒有害气体,同时,随着我国城镇化水平的提高,天然气等石化燃料和电力能源逐渐代替之前的使用能源。生物质气化和液化技术的特点在于能够大大地提高生物质能源的燃烧效率,并未根本上解决和直接燃烧技术带来的环境污染问题,而且该技术要求较高的工业设备的投资和原材料的运输等成本^[5]。随着生物技术的快速发展,生物转化技术是被公认为最具应用前景的生物质能源加工技术,全球的科研学者都在积极地研究生物质能源的炼制技术,包括纤维素乙醇、生物柴油等的应用研发。

1.1.2 纤维素乙醇的生产工艺与发展概况

近年来,生物乙醇的发展逐渐被人们所关注,当前生物乙醇主要以淀粉类等为生产底物,作为可再生的、非粮食的木质纤维素原料是生产底物的最佳替代品^[7,8],因此人们不断地投资设备和科研经费来推进纤维素乙醇的研发进展。如图 1.1 所示,纤维素乙醇

的生产工艺流程主要可以概括为以下五个步骤：（1）纤维素原料的前处理，（2）预处理工段，（3）酶水解糖化与发酵工段，（4）产品的回收，（5）后处理工段^[9,10]。

木质纤维素原料的前处理包括原料的收集、除杂后粉碎和储存等，如玉米秸秆原料，从田间收集后集中进行机械除尘和粉碎，一方面能提高后续预处理的效果，同时这也便于原料的运输和储存。预处理工段过程中的一系列物理化学反应会打破木质纤维的粗糙结构和抵抗性，提高了后续酶水解的糖化转化率，如果不经过预处理工段直接进行酶水解，酶催化水解会非常缓慢，转化率也会很低^[11,12]。然而，预处理过程也会产生对酶水解和发酵的抑制性的副产物（如糠醛、乙酸和羟甲基糠醛等等），预处理工艺的好坏直接影响后续的一系列生物转化过程。此外，预处理成本约占整个工艺成本的 18% 左右，因而可以认为预处理工段是纤维素乙醇的生物转化过程中最为基本和重要的环节。

酶水解糖化和发酵是将木质纤维素原料的生物转化为乙醇的环节，该环节主要有 2 个步骤，一是在纤维素酶的作用将预处理后的高聚合度的纤维素原料转化为葡萄糖、木糖等，二是菌种利用这些单糖生物转化为乙醇等化学成分，在实际的研究与生产中有分步糖化与发酵的工艺，也有同步糖化与发酵的生产工艺，两种方法各有优劣，工艺的选择也与实际使用的生物菌种和原料等密切相关^[13,14,15]。生物转化得到纤维素乙醇产品后必须进行回收，将乙醇产品与发酵醪进行分离以及乙醇的后续精馏等。此外，在整个生产工艺中产生的各种废水废液和固体废物必须后处理，废水的循环利用、废液消化处理和固体废物的处理等都是不可或缺的，比如发酵醪残余固体可以送入燃烧室燃烧来发电供能等。

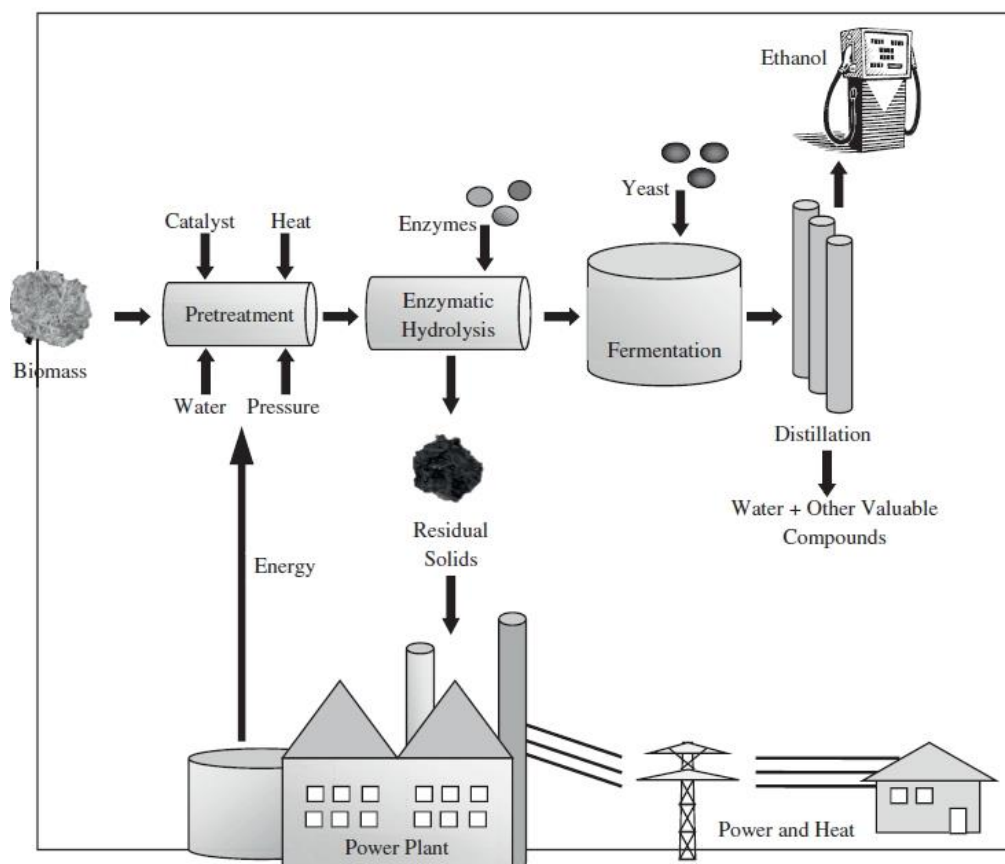
图 1.1 纤维素乙醇的生物炼制过程示意图^[16]

Fig. 1.1 Schematic of the biorefinery process of lignocellulosic ethanol

1.2 预处理工艺与反应器

1.2.1 预处理工艺

木质纤维素生物质原料的主要组分是植物组织细胞壁，由纤维素、半纤维素和木质素等聚合体分子组成，此外，还包括一些类似乙酰基团、矿物金属分子和酚类基团等，多种化学组分构成了复杂的、非均态的三维植物组织结构，具体组分如图1.2所示^[17]。在生物炼制过程中，这些复杂的、致密的植物组织结构很难被微生物直接代谢转化，纤维素、半纤维素和木质素聚合体分子间的相互作用和三维网状结构构成了植物组织自身的自然抵抗性，因此在生物转化前必须经过预处理来打破生物质原料本身的自然抵抗性。

预处理过程将原料中大部分半纤维素中的碳水化合物通过水解反应转化可溶性糖类(如木糖、甘露糖、阿拉伯糖和葡萄糖)，并将半纤维素中的乙酰基释放产生乙酸，反应中通过细胞壁结构的破坏、部分木质素溶解、纤维素结晶度和链长的降低等方式，使木质纤维素结构解构，从而使后续酶水解反应得以高效的进行^[18,19]。同时，预处理技术必然需要综合考虑工艺成本、后续糖化和发酵工艺的可行性和环境问题等因素，使得整个生物炼制的生产工艺可以相互协调，国内外的研究学者已经进行了大量的试验研究来探索和寻找高效、经济且可行性高的预处理方法^[20,21]，这些预处理技术方法归结起来大

概可以分为以下几大类：

(1) 机械预处理：使用机械方法来降低纤维素等的颗粒粒径和结晶度，即通过机械压力的磨碎增加颗粒的比表面积和降低高分子的聚合度，增加原料分子单元上在后续酶水解的酶作用位点，但是该技术方法若要达到较高的糖化水解得率，往往要求极高的能耗投入，在当前能源紧张的环境下和在经济可行性上分析，该方法并不是有效的预处理方式^[22]；

(2) 热预处理：即将生物质原料进行加热高温处理，一般处理温度都要求在150℃以上，在高温条件下半纤维素结构最先被破坏而降解为低聚物甚至单糖，当然也会降解为对后续糖化发酵有抑制作用的副产物，当前最主要的两种热预处理方式为蒸汽爆破预处理和高温液态水预处理，前者一般在容积较大的反应器中以高温高压蒸汽进行高温预处理，然后处理一定的时间后迅速泄压来对生物质原料进行蒸汽爆破预处理，预处理条件为温度在160-290℃之间和反应时间从几秒钟到数分钟不等^[23]；而高温液态水预处理的处理条件在160-230℃和大于5MPa的压力下操作，此外该方式可以控制预处理体系的PH在4到7之间来降低预处理过程中的非特异性降解副产物的生成，缺点即是过程消耗大量的水和能耗；

(3) 碱法预处理：碱法预处理通常使用的碱性催化剂包括氧化钙、氨水和氢氧化钠等，预处理过程在降解半纤维素的同时能处理碱性可溶的木质素组分，木质素组分的降低有利用后续的糖化和发酵工艺，若要除去生物质原料中的这部分木质素往往需要消耗大量水来洗涤；

(4) 稀酸预处理：在生物质能源炼制的研发历史上，稀酸预处理工艺最为被众多研究学者所重视^[24,25]，美国国家可再生能源实验室（NREL，世界上最大规模的纤维素乙醇研发机构）也一直倾向稀酸预处理技术的研发，该预处理技术通常使用稀硫酸作为催化剂在160-220℃和酸用量0.05-5%之间条件下操作，该工艺一般可以回收80-90%的生物质原料中纤维素组分来用于后续的菌体发酵，预处理效果的高效必然也会带来不利因素，在纤维素、半纤维素等组分降解的过程中会产生较多的副产物，如糠醛、乙酸、羟甲基糠醛和酚类等，微生物发酵一般很难承受这些抑制物的毒性，因而预处理之后往往要经过洗涤或者生物脱毒等流程来改善微生物发酵环境，此外，工艺发酵微生物一般对预处理降解产生的木糖的利用率较低，尽管该预处理技术有不足之处，可其工艺的低能耗和水耗效益足显示其工业应用的潜在价值。

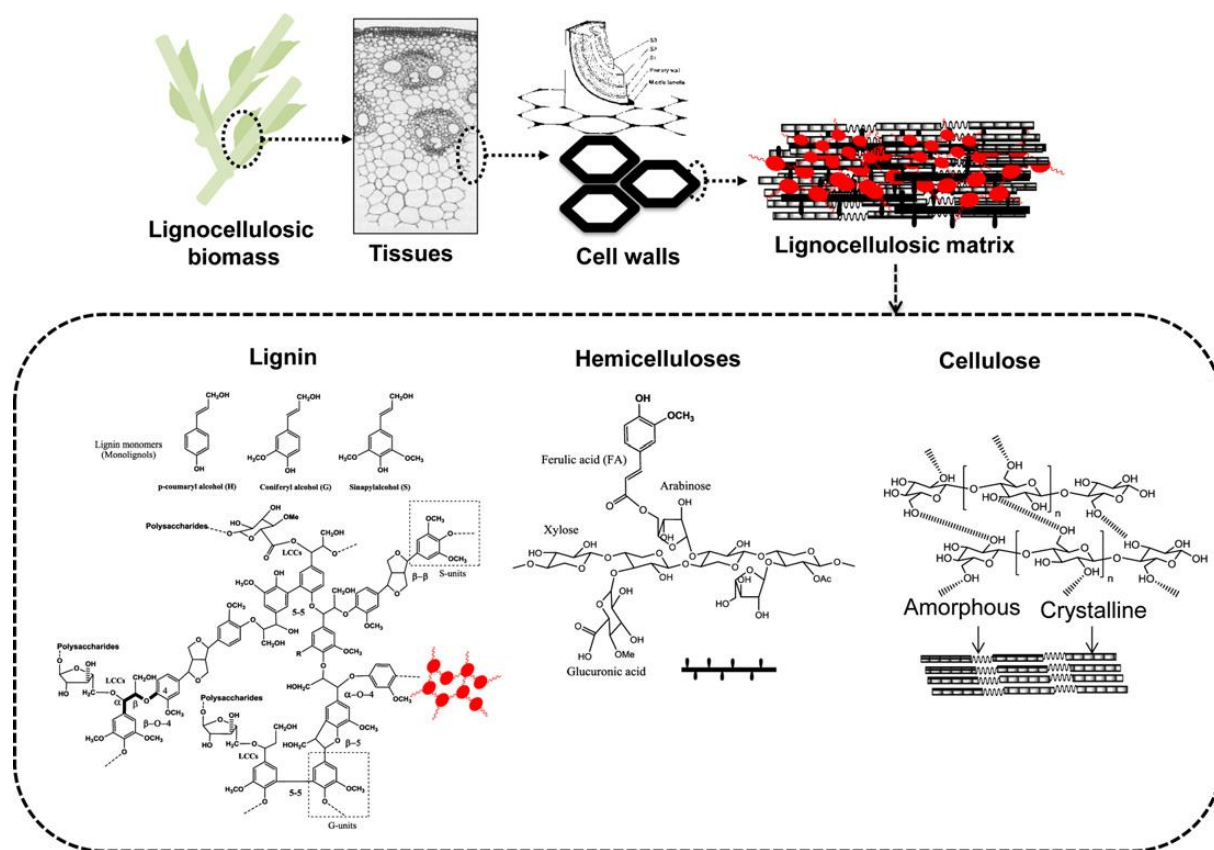


图1.2 木质纤维素生物质的组成结构与组分^[17]

Fig. 1.2 Composition structure and organization of lignocellulosic biomass

1.2.2 干法稀酸预处理

在生物炼制过程中，预处理是以木质纤维素的生物质为原料生物转化生产纤维素乙醇等化学品的过程中的关键工艺。大部分的预处理方法都需要在较高温度下进行，表 1.1 列出了近期文献报道研究中的预处理技术中优化后的操作温度、预处理时间、催化剂用量和水耗量等工艺条件，从中可以看出，大部分的预处理工艺的液固比都在 3 倍以上^[26]，分析和总结当前的预处理技术，主要不足之处有以下几个方面：（1）过程要求大量的水耗，稀酸溶液的质量约为生物质固体的质量的 3-10 倍，因而预处理过程会产生较多的含酸废水；（2）必须消耗大量的高温液态水或者高压蒸汽来保持预处理过程所需要的高温，能耗较大；（3）反应过程也产生了大量的降解产物如呋喃类化合物、可溶性的有机酸（如乙酸）和酚类化合物等，这些副产物都对下游的发酵过程有较强的抑制作用，这些抑制产物必须通过碱化、洗涤、蒸汽剥离和生物脱毒等方法去除^[27]。因此，预处理技术必须降低工艺成本，减少对环境污染的负担。

高固体含量、低能耗水耗的预处理是预处理技术的发展趋势，干法稀酸预处理技术可以降低过程的水耗和能耗，还可以大幅度地降低废水废液的产生，减小预处理过程对环境的负担^[28,29]。同时，预处理工艺必须减少过程对下游生物转化有抑制作用的副产物的生成量，为了达到该目的可以从干法稀酸预处理工艺条件的优化与改善角度进行深入

研究与探索，更为直接和有效的解决路径是优化设计预处理反应器。

表1.1 干法稀酸预处理与其他预处理工艺的对比

Table 1.1 Comparison of dry dilute Sulfur acid and other leading pretreatment technologies

Optimum operating conditions of some of the leading pretreatment technologies that maximize enzymatic digestibility of pretreated corn stover^[28-31]

Pretreatment type	Temperature (°C)	Reaction time (min)	Chemical loading (g/g dry biomass)	Water loading (g/g dry biomass)
Dry dilute Sulfur acid	175	11	0.025	0.5
Dilute Sulfur acid	160	20	0.015	3
Sulfur dioxide Stream Explosion	190	5	0.03	4
Controlled PH liquid hot water	90	15	-	5.25
ARP (Ammonia)	170	10	1	2.8
Lime (Calcium hydroxide)	55	4 weeks	0.5	10

1.2.3 木质纤维素的预处理反应器

纤维素乙醇的工业化生产的关键在于如何降低整个生产工艺的生产成本，全球众多科研机构的科研学者基本一致认为减小生产工艺中的能耗和水耗是最为有效可行的措施。在以往诸多的研究中，大部分科研学者都关注在对木质纤维素的预处理工艺的优化和下游的糖化发酵工艺改良上，包括提高预处理及糖化发酵的固含量、简化工艺流程降低水耗与能耗等，但很少有研究将预处理工艺的优化与反应器的设计改良相结合来降低整个生物炼制的工艺成本^[32,33]。

关于木质纤维素的预处理反应器，大多数的反应器都是在低固含量下的操作反应釜，这里总结了以前不同的研究学者进行预处理工艺的研究时使用的预处理反应器。

帕尔反应器是国内外研究者在木质纤维素的预处理中最为常用的一种反应釜，在以往的文献中，内部最高的可承受压力为 20MPa，反应釜的容积大小在 300-3750 mL 不等。同时，反应釜内装有平叶型的搅拌桨与冷却系统。Esteghlalian 等^[34]在该类型的反应器中研究了生物质原料为玉米秸秆、柳枝稷和白杨木等稀硫酸的预处理研究，其所使用的反应器容积为 600 mL，固含量约为 10% (w/w)。2002 年，Garrote 等^[35]在容积 3750 mL 的帕尔反应器内进行了玉米芯原料的预处理研究。此外，一些研究者探索使用自行开发的预处理反应器，但这种类型的反应器通常体积较小并且内部无搅拌装置，往往预处理物料的固含量低于 20%^[18]。

基于表 1.1，可以得到，以往的预处理研究通常是低固含量下进行预处理操作的，反应器可以采用普通的六斜叶涡轮式或者无搅拌，但是低固含量即意味着预处理过程的高水耗和能耗；此外，蒸汽爆破预处理方法所使用的反应器一般没有搅拌装置，但是预处理过程要求较高的温度和蒸汽消耗，而可以进行较高固含量的稀酸预处理的反应器往

往为自行开发的，并且其容积通常比较小。比如，2011 年，Zhang 等^[36]为了克服传统的稀硫酸预处理技术中水耗、能耗高的缺点，在自行研发设计的静态预处理反应器上开发出一种高固含量下“干法”稀硫酸的预处理技术，其所使用的反应釜为圆柱形的、无搅拌的静态反应器，这种预处理技术可以较大地降低水耗和能耗，其预处理结束的木质纤维素原料的固体含量约为 50%，可以直接进行下游的高固体含量同步糖化和发酵，该工艺具有较高的工业化应用价值和可行性。

以上所述的预处理反应器都是进行间歇性的预处理工艺，近几年，不少学者逐渐开始研究连续预处理反应器。2013 年，Minhee 等^[37]研究了使用双螺杆推进式的连续预处理反应器进行大麦秸秆的碱法预处理和乙醇发酵，详细反应器的结构示意图如图 1.3 所示，该反应器的预处理工艺优化后的操作条件为 86.61℃、0.58MPa 和 84.79mL/min 连续预处理量，该反应器可以进行连续化的预处理操作，但预处理体系的生物质原料固含量较低，预处理水耗和能耗较高。

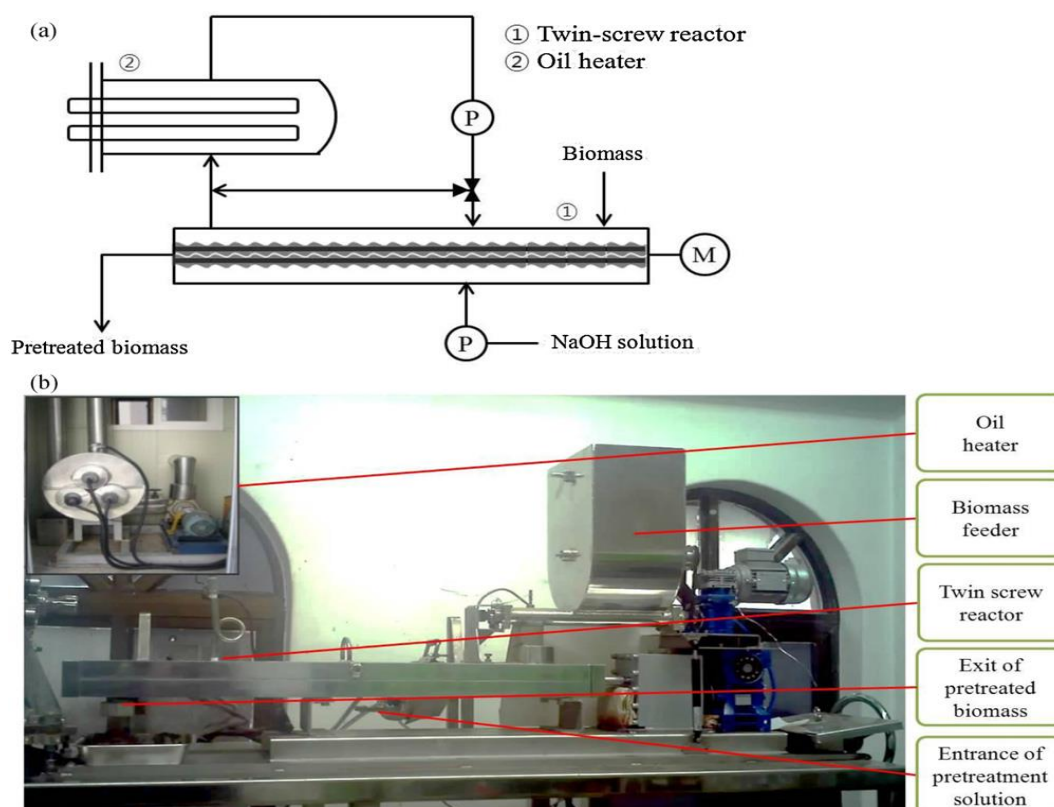


图 1.3 双螺杆推进式的连续预处理反应器的工艺图与图片^[37]

Fig. 1.3 Diagram (a) and photograph (b) of the twin-screw extruder pretreatment reactor

综合对预处理工艺的发展分析，高固体含量的木质纤维素原料的预处理技术是预处理工艺未来的发展趋势^[38]。目前的大多数预处理技术都在含水量很高体系中进行，预处理体系的混合上不是一个特别突出的问题。对于高固含量的预处理体系，传统的预处理反应器一般缺乏有效的传质混合和传热机制^[39]，导致反应器内部预处理强度不均一，造成局部预处理强度不足，后续的酶解效率低下；而局部原料过度降解，生成大量抑制物。

此外，在缺乏有效混合的预处理体系中，高温蒸汽也极其容易在物料中形成空洞，造成预处理重复性差和蒸汽利用效率低等问题。上述问题对于液固比较高的预处理体系（即液体充满反应器的情况），或者在实验室等的小尺度预处理反应器中，表现并不十分严重。但是，当体系液固比极低以至于体系无游离水存在时，或在放大尺度的中试或产业化规模预处理反应器上，则会完全显现。目前木质纤维素预处理技术大多处于实验室规模或中试规模，已有的所谓工业示范由于成本核算上的亏损，仅是不定期运行的装置，并无实际工业生产意义，因此面向实际工业生产的预处理装置和技术尚未被提到一个重要的地位。

因此，开发能够适应在较高固体含量下的木质纤维素原料的预处理反应器具有十分重要的意义，这样不仅可以提高预处理效果和改善下游生物转化效率，还可以极大地降低预处理成本，从工业化的可行性和经济性分析，这对整个生物炼制的工业化发展也是至关重要的。

1.3 木质纤维素原料的流变学研究概述

随着预处理技术的发展，玉米秸秆等以木质纤维素为原料的生产乙醇工艺中的不溶固体的含量在不断的增加，2011 年 NREL 发布的纤维素乙醇生产的过程设计和经济性分析报告中报道其优化后的稀酸预处理固含量达到了 30%，并且还期望提高固含量来减少废水产生和降低水耗^[40]。开发和设计的预处理反应器发展趋势要求其可以高效地对高固含量的木质纤维素原料进行预处理，但是预处理的高固体系意味着反应器内部弱化的传质、传热和混合，而强化传质混合只能通过反应器内部的搅拌来操作，普通的搅拌桨往往只适合低液固比体系的搅拌混合^[41,42]，因而研究趋势迫切要求开发设计能够满足高固含量体系混合指标的、搅拌式的预处理反应器。

对搅拌式的预处理反应器所处理的生物质原料的流变学性质等物化性质的研究和掌握是反应器的开发与工艺设计的基本条件，只有这样才可以有效地设计出合适的搅拌桨，同时能够从提高传热和传质的效率上改善预处理效果，并且优化降低预处理过程的能耗与水耗，从而降低预处理过程的成本。

在以往的对木质纤维素体系的研究中，“拟流体”假设是一种常用的做法，即将离散的木质纤维素固体颗粒或含固相木质纤维素颗粒的浆液视为一种虚拟的连续相流体。Viamajala 等^[43]基于固含量在 10% 至 40% (w/w) 时的未处理和稀酸预处理后玉米秸秆的流变学性质进行了研究，并用卡森模型对该体系进行了表征。Houchin 等^[45]选择使用螺带桨式的流变仪测定了酒糟含固体颗粒的浆液的流变性质。Kemblowski 和 Kristiansen^[46]使用了间接的测量方法对高固含量发酵液的体系进行了流变学性质表征。许多研究者对一个较宽范围的流动速率和质量浓度下纤维悬浮液的流动行为进行了研究，研究设备主要包括带有显微镜的振动杯状粘度计、平板粘度计以及落球粘度计，其中平板粘度计最被广泛应用^[47]。

以往的对木质纤维素体系的流变学的大部分研究集中在预处理后生物质原料的糖化和发酵阶段,报道中的最高固含量不会超过 40%,当固含量达到 30%~40% (w/w) 时,生物质原料的浆液体系就变成了湿的粒状粘稠体系,固含量高于 40% (w/w) 后,游离水则会完全消失,原料会表现得难以进行剪切与混合。目前尚未有对固体含量 50% 以上的木质纤维素体系的流变学性质表征研究报道^[48-53],对于预处理过程的生物质原料的流变学特性研究则相对较少。

对于高固含量预处理技术,预处理后原料的固含量可以高达 50% (w/w) 甚至于更高,木质纤维素的生物质原料中大量纤维状的颗粒较易沉降且粒径分布不均匀,通常基于普通的流变仪来测定流变性质的方法已不再适用。2003 年, Pimenova 与 Hanley 等^[54,55]采用安装有螺带式搅拌桨的流变测定仪,对高固含量玉米秸秆的悬浮液浆的体系表观粘度与剪切速率进行了有效的表征,基于幂律模型拟合了不同固体含量的纤维素浆液的幂律参数。Delaplace 等^[56]研究螺带搅拌桨混合体系对剪切稀化流体混合的功率消耗,通过关联搅拌槽结构参数、搅拌桨尺寸参数等间接测定的方法,建立了可以对剪切变稀的假塑性流体(非牛顿流体)拟合的模型(使用幂律模型),可以较好地拟合高粘度流体的流变性质。

对于搅拌反应器内的高固含量物系,流变性质的间接测量的研究是必然趋势。结合以前研究学者的经验和研究方法,基于已知流变性质的牛顿或非牛顿的校正流体,将搅拌桨结构、搅拌扭矩值、转速、剪切应力和剪切速率等物理量有效的关联起来,间接地去表征高固含量物系的流变性质,本文第 3 章详细地给出了螺带搅拌体系下高固物系的流变性质的间接测定方法。

1.4 计算流体力学

1.4.1 计算流体力学的应用

计算流体力学(Computational Fluid Dynamics, CFD)是以离散化的数值方法和对模拟对象的有限元体积法等为基础,对搅拌体系的流体流动、传质和传热等问题进行模拟表征的力学计算方法。随着计算机软硬件技术和数学计算方法的发展,计算流体力学被广泛地应用到搅拌反应器的开发设计中,尤其是在搅拌反应器的放大设计过程中,计算模拟可以大幅度地降低反应器的开发设计、材料损耗和加工等人力、材料成本,同时有效地缩短反应器开发设计周期。

2010年, Wu等^[57]将CFD模型应用于表征4888m³鸡蛋形的沼气消化池内的机械混合,根据消化体系的不同固含量的非牛顿流体特性在螺旋桨转速400-750rpm范围内进行流型的模拟,通过功率准数和流动准数两个指标在牛顿流体体系下进行模拟和验证,对比两种混合方法(机械桨叶混合和泵循环混合)和两种不同形状消化池(鸡蛋形和圆柱形)的混合性能差异。2011年, Yan等^[58]建立CFD模型对管状环形聚丙烯反应器进行计算模拟与验证,并在反应器内添加引流管的设计,结果表明引流管的添加弱化了内部的湍

流程度，降低了组分的回转速率，更加有利于均匀分布，即意味着优化了实际反应器内部反应效果。2012年，Khongprom等^[59]基于下行式流化床的反应器的轴向气固混合，构建了2-D欧拉-欧拉的气固两相、k-ε湍流的颗粒流模型，并与报道文献中的实验值对比进行验证，模拟结果显示CFD模型可以有效地指导流化床反应器内气固混合比例、操作条件等实际因素的优化。2012年，Martin等^[60]使用CFD模型对高固含量消化体系的机械混合进行模拟计算，研究了螺带桨的设计结构对高固含量体系混合性能的影响，并对比了6种螺带桨叶的传递规律和流型特征，6种桨叶分别是单螺带桨、单锚式桨、窗帘式桨叶、三逆流桨叶、修正高固的双桨叶MHS 3/39°和双斜叶湍流桨。2013年，Janajreh等^[61]有效地进行了生物质原料的下行式气化炉的CFD模拟和实验对比验证，使用拉格朗日颗粒匹配方法、k-ε湍流模型和气固两相模拟，研究对比CFD模拟的温度场分布和实验气化炉的温度分布测定，模拟值略高于实验值，可能是模型本身固相体系表征方法上的不足引起的，此外模型中并没有添加气化中的物理化学反应，该方法有待进一步优化。

计算流体力学可以有效地模拟获得不同反应器内部的搅拌流场、搅拌功率、混合时间甚至是温度场等多种反应器参数信息，在高固物系的搅拌反应器设计中，搅拌功率和混合时间等表征指标被广泛的应用于实际搅拌反应器的开发设计中，这是由于它们是不同的搅拌釜本身结构、不同搅拌桨构型性能评估的最重要指标，本文同样以这两个指标为基础来衡量搅拌反应器的搅拌性能。

1.4.2 计算流体力学的基本原理与求解流程

计算流体力学以动量、质量和能量三大守恒为基础，采用有限元方法处理计算结构和分析，适用于对固体结构、液体结构等流动动力学计算模拟^[62]。CFD数值计算的具体主要控制方程如下：

$$\text{连续方程: } \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho U) = 0 \quad (1-1)$$

$$\text{动量方程: } \frac{\partial (\rho U)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho U U) = \rho g - \nabla P' + \nabla \cdot (\tau) \quad (1-2)$$

$$\tau = \mu((\nabla U + \nabla U^D)) = \frac{2}{3} \nabla \cdot UI \quad (1-3)$$

$$\text{总能量方程: } \frac{\partial (\rho h_{tot})}{\partial t} - \frac{\partial P}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho U h_{tot}) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \nabla \cdot (U \cdot \tau) + U \cdot \rho g + S_E \quad (1-4)$$

$$h_{t, o, \bar{r}} = h + \frac{1}{2} U^2 \quad (1-5)$$

U表示的是时均速度矢量， ρ 表示液体的密度， $\nabla \cdot ()$ 表示对括号中的变量进行散度运算。其中 I表示的是应力张量，g为重力加速度，单位为 $m \cdot s^{-1}$ ，I为单位张量，P为时均压强，h为静态焓值，D为搅拌槽直径 (m)。

流体的混合时间控制方程：

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho U \phi) = \nabla \cdot (\rho D_\phi \nabla \phi) + S_\phi \quad (1-6)$$

$$\phi = \phi / \rho \quad (1-7)$$

ϕ 表示的是示踪剂的单位体积分数, S_ϕ 表示的是源项或者汇项, D_ϕ 是示踪剂在流体中的扩散系数。

基于有限元的计算网格, 有效的边界条件设置、控制残差和离散化计算控制等是计算模拟的准确收敛计算基础。目前, 商业的计算流体力学的主流求解软件为Ansys公司平台下的软件系统, 包括ICEM CFD、CFX和Fluent等, 求解流程一般可以分为以下几个环节: (1) 根据实际模拟结构体系构建几何结构模型, 常用的软件有Solidworks、Gambit等; (2) 使用ICEM CFD对几何模型进行网格划分和优化处理; (3) 基于计算模拟要求在CFX或Fluent软件中设置和优化边界条件、求解条件和问题等, 并进行有效的计算; (4) 对求解结果进行后处理计算与分析。

1.5 本课题的研究内容和意义

1.5.1 课题的研究意义

在木质纤维素的生物加工过程中, 预处理是突破木质纤维素生物质自身保护性屏障的必不可少的手段, 并影响后续的抑制物脱除(脱毒)、酶水解(糖化)、发酵、产物分离、废弃物处理和副产物生成等诸工段的效率。可以认为, 预处理过程是木质纤维素生物炼制中最为关键的环节^[63]。同时, 干法稀酸预处理技术克服了传统预处理工艺中的废液废水问题, 但是, 这同时也导致了预处理过程中木质纤维素原料、稀酸和蒸汽等之间的传质混合, 与低液固比的预处理体系相比, 高固液体系的传热与温度场的均匀分布受限。预处理反应器内进行的过程分为物理化学反应和传递过程, 反应器主要影响原料的流动、传热和传质等传递过程的规律, 进而影响物理化学反应的速率与效果, 从而影响预处理效果。传统的无搅拌混合的静态预处理反应器已经不能满足工艺要求, 高温蒸汽遇固体秸秆颗粒物料冷凝, 木质纤维素原料吸水结团, 进而在反应器中使蒸汽不能均匀分布, 形成温度梯度, 限制了对流传热, 静态反应器的温度场分布不均、反应器中不同位置的木质纤维素原料吸附的稀酸浓度不均一等问题往往会引起预处理效果差异甚至是负作用效果, 即高温高酸浓度区域预处理强度过强导致高浓度抑制物的产生, 低温低酸浓度区域预处理强度过弱导致后续酶水解糖化的低得率, 因而, 该工艺迫切要求预处理体系的强化混合与传质传热。

因此, 本研究结合实验室前期工作开发的螺带型搅拌技术, 有效地建立了预处理体系流变学性能表征方法和计算流体力学(CFD)模拟, 并结合冷模实验与实际预处理试验, 探讨了在极限低水预处理反应器中通过引入螺带型搅拌来强化过程混合、传热和传质以及增加预处理物料的均匀性和可重复性, 并使用CFD计算模拟的方法对螺带式预处

理反应器进行了结构优化设计与放大模拟。

1.5.2 本课题的主要内容

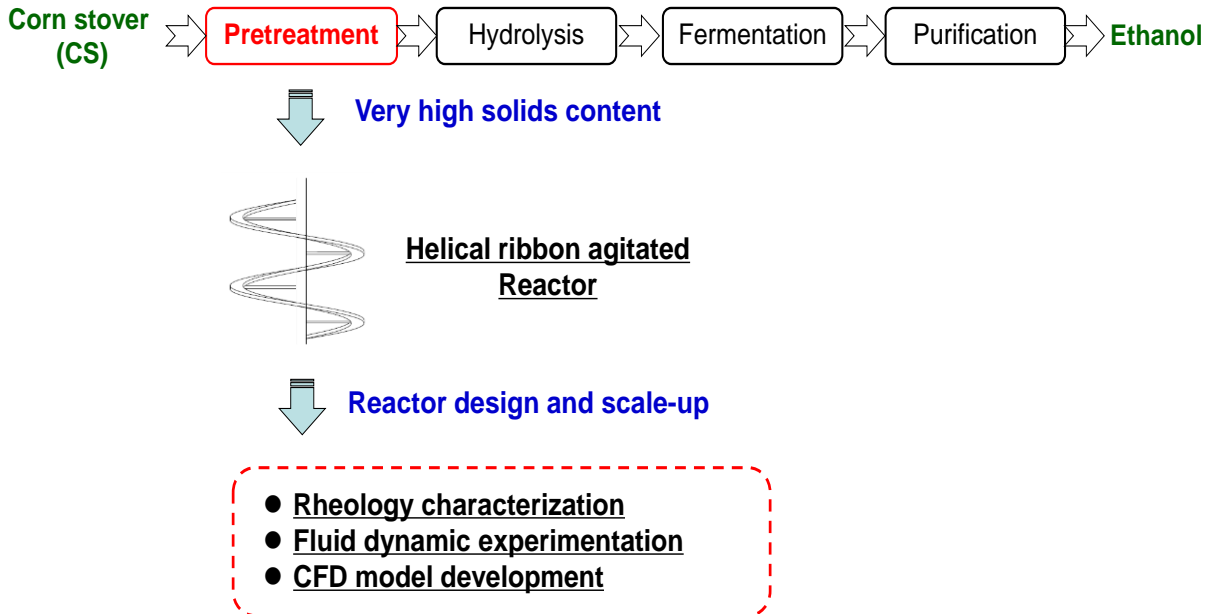


图 1.4 本课题的研究对象和主要研究内容

Fig. 1.4 The specific objectives of this study

本课题的研究对象是高固含量下的玉米秸秆预处理过程，重点在于预处理玉米秸秆物系的流变性质研究和螺带式搅拌预处理反应器的开发设计，如图 1.4 所示，主要的研究内容有以下四个方面：

(1) 本文首先在 20L 螺带式搅拌的预处理反应器中研究了螺带搅拌的添加对干法稀酸预处理效果的影响，并研究了预处理升温过程中的玉米秸秆组分变化；

(2) 将已知固含量玉米秸秆物系假设为连续的拟流体，对预处理木质纤维素的流变学性质表征方法进行了改进，使用间接的测量方法获得了较准确的高固含量玉米秸秆体系的流变学性质参数；

(3) 建立了螺带式搅拌干式稀酸预处理的混合过程的 CFD 模型，并从搅拌功率和混合时间两个重要参数上对比了不同尺度搅拌槽的冷模实验数据与 CFD 模型的模拟结果，验证了所建立的 CFD 模型的可靠性；

(4) 基于流变模型和 CFD 模型，进行了 2.5m^3 尺度的螺带式搅拌预处理反应器的底部结构、桨叶参数的优化设计，为带有螺带搅拌的干式预处理反应器的设计和放大提供了理论支持。

第 2 章 螺带式搅拌的预处理试验

2.1 引言

在众多的预处理方法中，稀酸预处理工艺被广泛应用，但是传统的稀酸预处理一般是在高液固比体系下操作的，在预处理过程中会产生大量的废水废液。预处理废水废液的产生会提高工艺的成本和增加环境负担，尤其是在发展中国家的生物炼制区域，对工业废水废液的处理设施不齐全等会引起更为严重的环境问题。

本实验室之前的研究已经创新性地提出低液固比的“干法稀酸预处理”工艺，该工艺可以有效地解决传统稀酸预处理方法的废水废液问题。这种干法稀酸预处理在起始预处理原料的固液比约为2:1，预处理终点的原料固液比约为1:1，预处理的工艺流程大致如下：少量的稀硫酸酸液与木质纤维素原料进行混合而被其吸附，之后将原料全部加入到预处理反应器中按照预处理工艺方法进行预处理，此外，在整个预处理过程中，木质纤维素原料始终保持着分散的松散颗粒状，预处理前后的原料体系几乎不存在游离水，即无废液废水的“干进干出”的预处理技术。然而，静态反应器中的高固含量下稀酸预处理往往会产生不同预处理批次的均一性、重复性较差的问题，更主要的是对下游糖化发酵的抑制物产生量较高，比如糠醛、羟甲基糠醛和乙酸等，因此，我们可以考虑以搅拌强化混合来提高预处理效果。

本章主要研究了在新型螺带式搅拌的预处理反应器内进行的玉米秸秆干法稀酸预处理实验，并与之前静态反应器预处理的效果进行对比，同时还考察了螺带搅拌的预处理过程中的玉米秸秆组分及抑制物产生量等的变化规律。

2.2 材料与方法

2.2.1 生物质原料

预处理与以及后续章节中的冷模实验所使用的生物质原料为玉米秸秆（Corn stover, CS），收获于中国吉林省（2011年），初步洗涤之后在105℃烘箱中烘干至恒重，接着由SF-300型锤式粉碎机（上海市科太粉碎设备厂）粉碎，秸秆粒径为1-10mm，放入真空袋内保存备用。

2.2.2 螺带式搅拌预处理反应器

本实验室新型的螺带式搅拌预处理反应器的预处理工作体积约为20L（260mm内径，400mm高），详细结构如图2.1所示，单螺带式搅拌桨在顶部电机的驱动下可以对反应器内部进行有效地混合，该反应器是自行设计后由山东烟台科立设备有限公司加工生产的。此外，干法稀酸预处理过程所使用的蒸汽发生器（DZFZ4.5C）购自上海市天神设备有限公司，其可以在预处理实验中持续地提供2.1-2.5MPa的高温蒸汽。

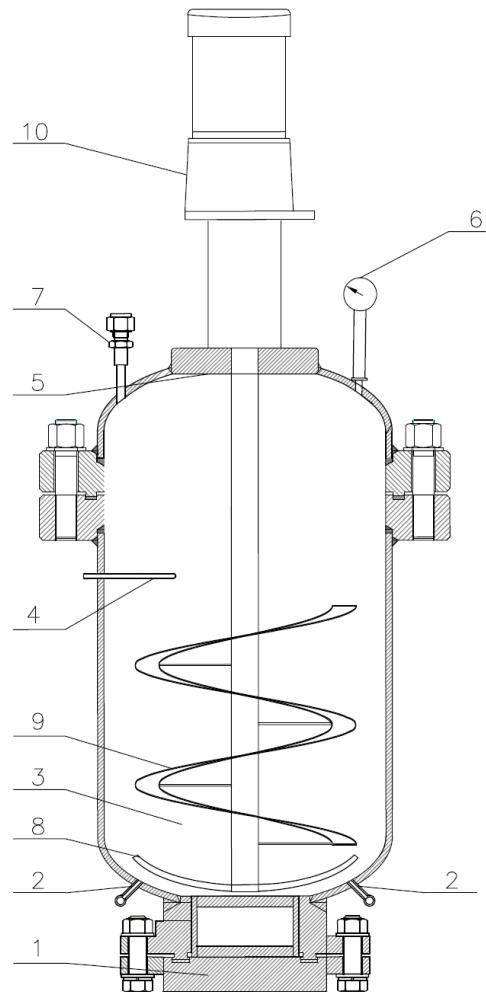


图 2.1 螺带式搅拌的 20L 预处理反应器结构图

Fig. 2.1 Schematic drawings of the dry pretreatment reactor with elically agitated mechanism. (a) Reactor equipped with helical ribbon impeller with the inner volume of 20 L; (b) Reactor without agitation apparatus with the inner volume of 10 L. 1-Product outlet; 2-Steam inlet; 3-Pretreatment vessel; 4-Thermocouple; 5-Cap of the reactor; 6-Pressure gage; 7-Inert air outlet; 8-Anchor stirrer; 9-Helical ribbon stirrer; 10-Electric motor for driving the helical ribbon impeller.

2.2.3 预处理实验方法

玉米秸秆和稀硫酸溶液在固液质量比 2:1 的条件下混合后在室温 (18-25 °C) 下预浸 12h, 在每批次预处理实验中将混合后的玉米秸秆加入到螺带式搅拌预处理反应器中, 加入量恒定为 2100g, 加料过程中螺带搅拌的转速选定为 50rpm。预处理的蒸汽流速控制以温度变化为基准来保证每批次预处理的均一性, 升温速率为 6min 从 100 °C 升至 175 °C, 达到预处理温度后根据实验设计需要在最终温度下确定恒温保留时间, 预处理温度和时间条件达到后迅速释放反应器内部的蒸汽, 最后在反应器底部放出预处理后的玉米秸秆 (Pretreated corn stover, PCS) 物料。

2.2.4 预处理效果的评价

玉米秸秆的预处理效果评价分为以下几个方面: (1) 测定原料的纤维素、半纤维素

等组分含量（使用两步酸解法）；（2）酶水解的糖化评价，条件为 50°C 下 15FPU/g DS（DS，秸秆干重）、5%（w/w）固含量、PH4.8 和 150rpm 水解 72h 后测定水解液的组分；（3）HPLC 测定抑制物的浓度。评价的测定方法^[64,65]是依据 NREL prorocol LAP-009 进行操作的，以酶水解后得到的总葡萄糖单糖的质量除以原料干重中的纤维素总葡聚糖的量来进行纤维素转化率的计算。

2.3 结果与讨论

2.3.1 螺带搅拌对预处理效果的影响

本节在新型的螺带式搅拌预处理反应器内对玉米秸秆进行了干法稀酸预处理，酸用量为 2.5%，玉米秸秆和稀酸溶液的固液比控制在 2:1，保留时间 3min，这些预处理条件均与本实验室原先的静态预处理反应器的操作条件相同，而新反应器的螺带搅拌转速选择 50rpm。从纤维素转化率、主要抑制物浓度等评价角度，对比了两种反应器的预处理性能，如表 2.1 所示。从表的结果分析可以看出，新搅拌预处理反应器在 185 °C 温度下达到了 86.11% 的纤维素转化率，略高于静态反应器 190 °C 的预处理转化率，但预处理温度降低了 5 °C，这表明螺带搅拌的添加一方面增强了预处理效果，另一方面搅拌的强化混合、传热与传质使得预处理过程的能耗有所降低。同时，对比抑制物糠醛、羟甲基糠醛和乙酸的浓度差异，可以明显地看出新预处理反应器有效地降低预处理过程中的抑制性副产物的产生量，这可能是因为螺带搅拌浆可以增加反应器内的轴向混合，降低了内部不同区域的温度梯度差异，减少因局部温度过高等因素产生的抑制物量。

表 2.1 螺带搅拌与静态的预处理反应器的预处理效果对比

Pretreatment conditions	Cellulose conversion (%)	Inhibitors in the pretreated CS (mg/g DS)		
		Furfural	HMF	Acetate
No pretreatment	18.93	-	-	-
In helically agitated reactor				
Case 1: 185 °C, 2.5%, 3 min	86.11 ± 0.14	6.32 ± 0.41	1.74 ± 0.24	8.13 ± 0.52
In no agitation reactor				
Case 2: 190 °C, 2.5%, 3 min	85.10	9.03	2.18	12.01

The data in the pretreatment conditions column indicate the pretreatment temperature, the acid dosage, and residual time, respectively.

2.3.2 玉米秸秆的预处理中间过程的组分评价

干法稀酸预处理技术是以稀酸作为催化剂，过程逐渐升温达到一定温度和保留时间，木质纤维素原料的半纤维素组分会被大量降解低聚糖或单糖等小分子，纤维素组分小部分被降解且其结晶度降低，原料组分中大量乙酰基团被降解而生产乙酸，当然预处理强度过强会导致抑制物糠醛等浓度的增加。因而，基于新型的螺带式搅拌预处理反应器，本实验室对预处理操作条件进行了试验优化，并综合预处理效果、水耗和能耗等因

素，最终评价确定了优化后的预处理操作条件：2.5%稀硫酸用量、固液比 2:1、螺带搅拌转速 50rpm 以及 6min 从 100 °C 升温至 175°C 并在 175 °C 保留 5min（预处理总时间 11min）。

本节主要考察了优化条件下的预处理中间过程的玉米秸秆组分变化和抑制物浓度的变化规律，并为后续章节的预处理过程物系的流变参数测定和反应器的模拟设计与优化提供中间过程的组分说明。预处理过程的时间节点依次选择了 0min、3min、6min、9min 和 11min，具体的纤维素和半纤维素组分如图 2.2 所示，不同时间节点的抑制物浓度如图 2.3 所示。

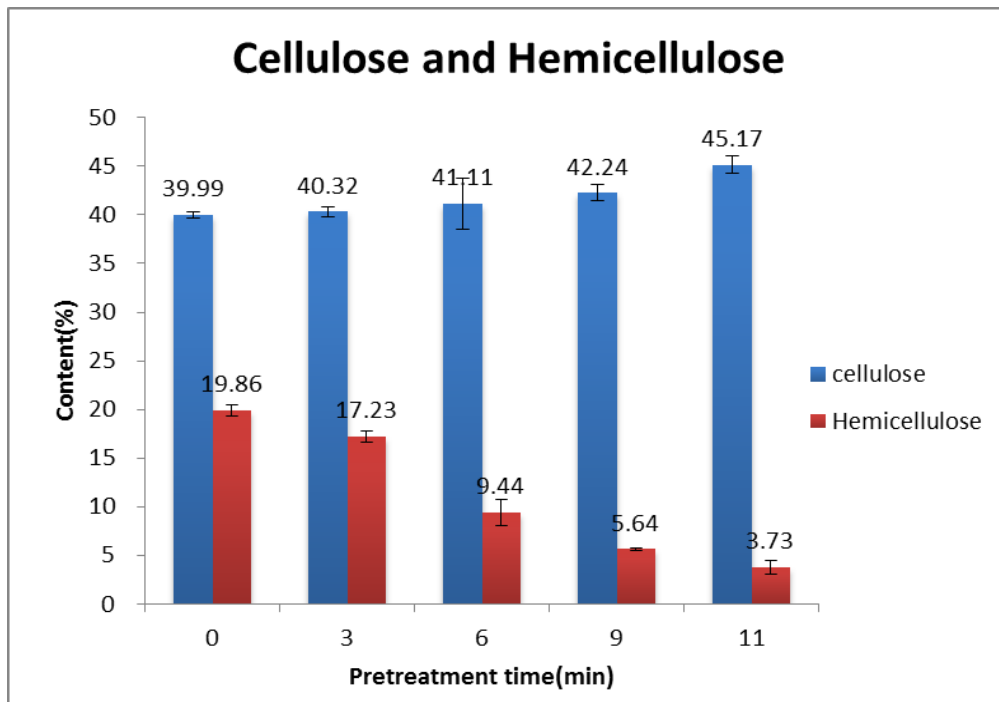


图 2.2 玉米秸秆预处理过程的纤维素和半纤维素组分的变化

Fig. 2.2 Change of the content of cellulose and hemicellulose in pretreated corn stover

图 2.2 中表示预处理时间 0min、3min、6min、9min 和 11min 节点下玉米秸秆的纤维素（Cellulose）组分和半纤维素（Hemicellulose）组分的变化，未经过预处理的玉米秸秆的纤维素含量约为 40%，半纤维素含量约为 20%，随着预处理时间的增加，玉米秸秆原料的纤维素组分逐渐增加，半纤维素组分降低，这表明预处理过程中半纤维素结构被大量降解，纤维素组分占总组分的质量比例逐渐增加，达到预处理终点时，玉米秸秆原料的纤维素和半纤维素组分分别达到 45.17% 和 3.73%。

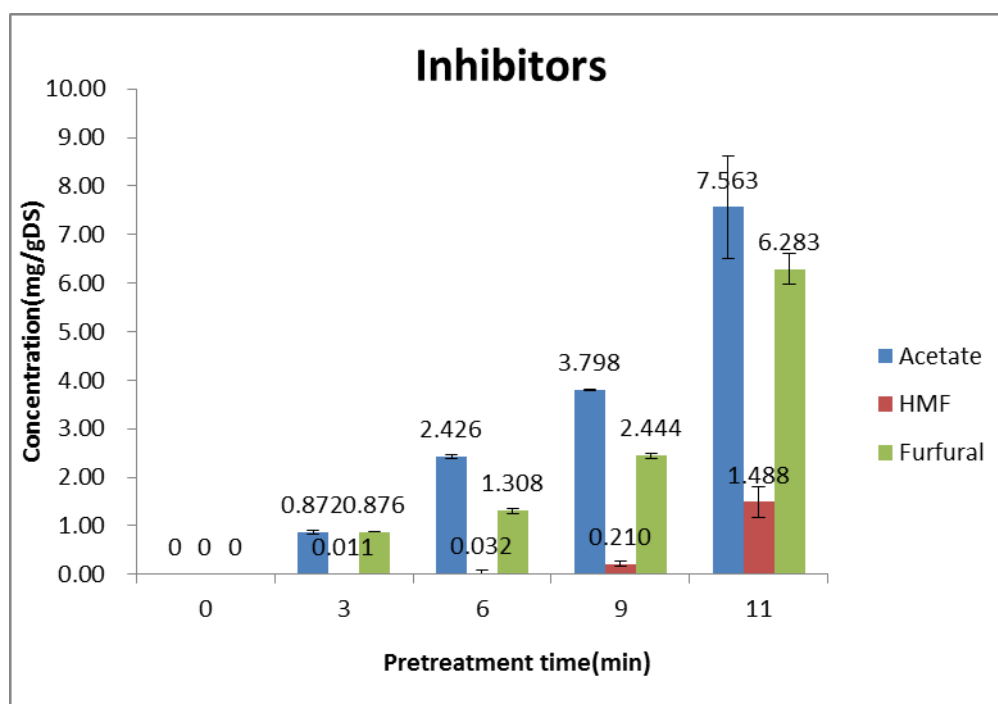


图 2.3 玉米秸秆预处理过程的三种抑制物浓度的变化

Fig. 2.3 Change of the content of inhibitors in the pretreatment process of corn stover

图 2.3 所示的为预处理时间 0min、3min、6min、9min 和 11min 节点下玉米秸秆中的乙酸 (Acetate)、羟甲基糠醛 (HMF) 和糠醛三种抑制物浓度的组分变化, 对比不同时间节点的抑制物浓度变化趋势可以得到, 随着预处理时间的增加, 玉米秸秆原料中的三种抑制物含量逐渐增加, 羟甲基糠醛的含量较其他两种抑制物低, 抑制物浓度的增加趋势表明在预处理的前 6min, 三种抑制物浓度的增加较为缓慢, 9min 之后抑制物浓度的增加显著, 因而可以得到, 玉米秸秆的预处理过程中抑制物的产生时间段主要集中在预处理后期。

2.4 小结

干法稀酸预处理工艺迫切要求预处理反应器内部混合、传质和传热的强化, 预处理过程中玉米秸秆原料的高固含量体系增加了搅拌桨叶的设计难度, 低能耗且能有效地混合高固体体系的搅拌桨叶是搅拌预处理反应器的设计标准, 也是生物质能源炼制过程的必然要求。近年来, 在食品化工、沼气发酵等诸多领域, 螺带式搅拌桨被广泛地应用, 尤其是在高粘度体系的搅拌混合方面的应用较多, 研究表明在高粘度体系中螺带搅拌桨具有能耗低、混合性能高的特点。2012 年, Wu 等^[66]在高固含量的粪肥消化反应池体系中, 使用 CFD 模型研究了 6 种不同的搅拌桨叶的混合性能, 结果表明螺带式搅拌桨的低能耗、高混合效果的优点。本实验室创新性地尝试将单螺带式搅拌桨叶引入预处理反应器中, 希望通过螺带式搅拌与预处理工艺的优化相结合来提高干法稀酸预处理效果, 并且能有效地降低抑制物的产生量。本章节以玉米秸秆为生物质原料, 对比了新型的螺带搅

拌式预处理反应器与原先静态反应器的预处理效果差异，同时还研究了预处理过程中不同时间节点的玉米秸秆组分的变化以及主要三种抑制物浓度的变化趋势，主要有以下结论：

（1）基于玉米秸秆的干法稀酸预处理实验，在其他固液比、稀酸用量等预处理操作条件相同情况下，研究对比螺带搅拌预处理反应器与静态反应器的预处理效果，前者在 185℃ 下的纤维素转化率达到 86.11%（高于静态反应器 190℃ 的转化率），此外，搅拌预处理的三种主要抑制物的浓度也明显降低，这表明螺带搅拌有效地强化反应器的混合、传质与传热，提高了预处理效果；

（2）在优化的预处理工艺条件下，研究了预处理过程中不同时间节点的玉米秸秆物料的组分变化和抑制物浓度的变化规律，同时这也为后续章节的预处理过程的计算流体力学模拟体系（玉米秸秆物系）的工艺和组分作了说明。

第 3 章 流变性质的表征

3.1 引言

在第 2 章中,研究了在 20L 新型的螺带搅拌式预处理反应器进行了玉米秸秆原料的干法稀酸预处理,玉米秸秆起始的预处理固液比为 2:1,并分析了预处理过程中生物质原料的组分和抑制物含量的变化规律。但是,我们仅仅是得到了 20L 实验室尺度反应器的预处理数据,随着预处理反应器尺度的放大,螺带搅拌桨的混合对预处理效果的影响如何,如何合理地进行反应器的结构设计、放大以及桨叶的优化设计等,这些问题都是有待于之后的进一步研究。

2011 年, Wiman 等^[67]研究了稀酸预处理的软木云杉木屑生物质原料的流变学性质,考察了不溶固含量、纤维颗粒的粒径分布和酶水解等因素对流变学性质的影响,并使用幂律模型表征屈服应力、粘度等流变学物理量。2011 年, Lavenson 等^[68]使用流动过程的磁共振成像技术结合到流变学的测定方法中,对固含量 5-12% (w/w) 的预处理后的玉米秸秆悬浮液进行了屈服应力的测定,但该方法并不是完全成熟,对流变学的表征存在一些不足。当然,体系的固含量增加必然导致流变学性质表征方法的可行性和准确性降低,可是,如果我们仅仅从搅拌对体系进行传质、混合角度去表征其性质,只从搅拌的功率损耗和混合效果方面去考察表征方法的准确确定,假设固体颗粒与液体介质为连续体,那么可以将复杂体系大大地简化,即将复杂体系简化为连续的“拟流体”。

流体的粘度是量度流体介质粘滞力的物理量,可以理解为流体在流动过程中分子间产生的摩擦阻力。在我们所开发的干法玉米秸秆预处理技术中,预处理前后的不溶固含量高于 40%,该玉米秸秆体系颗粒间的游离水几乎不存在了。严格意义上来讲,该玉米秸秆体系并不存在流体粘度,我们赋予其流体介质的简化,实质上是将颗粒之间的摩擦力简化为流体分子之间的粘滞力。



图 3.1 流变性质的研究路线

Fig. 3.1 Research route of rheological properties

本章的研究路线如图 3.1 所示,首先详细地阐述了螺带式搅拌体系的表观粘度、有效剪切速率的表征方法,并建立高固含量体系的流变学表征方法和幂律流变模型,之后对本实验室使用的玉米秸秆进行流变学性质的表征,分别测定了不同含水量梯度的玉米

秸秆物系和预处理过程的不同时间节点的玉米秸秆物系两大类的流变参数。此外，在第 4 章中将测定的流变参数应用于 CFD 模型计算，并验证了流变模型的准确性。

3.2 材料与方法

3.2.1 材料

在本章中，首先使用两种校用流体对冷模螺带搅拌反应器进行了桨叶结构参数进行了测定，详细的测定计算方法见本章 3.2.3 小节。标准流体玉米糖浆（Corn Syrup）购自上海好成食品发展有限公司，甘油（Glycerol）购自上海凌锋化学试剂有限公司，两种标准流体的流变性质如表 3.1 所示，是在旋转的 ARES 流变仪（TA Instruments, Inc., New Castle, DE）上相应温度下测定的。

表 3.1 校用牛顿流体的流变性质

Table 3.1 Rheological properties of the reference Newtonian fluids

Fluids	Newtonian fluid	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	K_{pl} (Pa s)
1	Corn syrup	25.0	6.687
2	Corn syrup	31.0	3.168
3	Glycerol	23.0	1.200
4	Glycerol	27.0	0.844

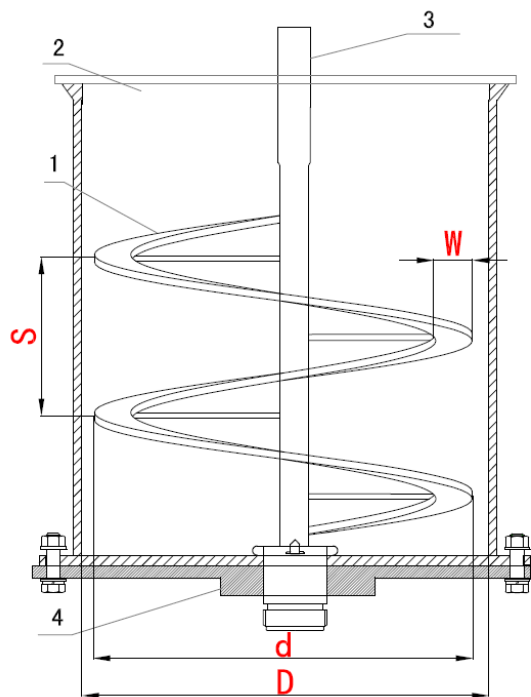


图 3.2 螺带搅拌的冷模反应器结构示意图

1-单螺带搅拌桨，2-搅拌物系加料口，3-驱动螺带的搅拌轴，4-搅拌物系出料口

Fig. 3.2 Schematic diagram of the mock-up reactor with helical impeller

1-Single helical ribbon impeller, 2-Material inlet, 3-Agitating shaft for driving the helical ribbon impeller, 4-Material outlet.

流变参数表征的测定实验使用的冷模搅拌反应器装配的螺带搅拌桨结构示意图如

图 3.2 所示，搅拌反应器的具体几何结构尺寸见表 3.1，表中列出 3 个不同尺度（5L，50L 和 500L）的冷模搅拌反应器（Reactor A, Reactor B 和 Reactor C），本章节的流变参数表征实验均在 Reactor A 上进行，第 4 章的冷模实验验证和 CFD 模拟使用了 3 个反应器。

表 3.2 冷模反应器的具体几何尺寸

Table 3.2 Geometry parameters of mock-up experiments reactors

Reactor type	Volume (L)	D (mm)	d/D (-)	w/d (-)	s/d (-)	N _r (-)
A	5.0	170	0.90	0.10	0.5	1
B	50.0	384	0.90	0.10	0.5	1
C	500.0	786	0.90	0.10	0.5	1

D is the inner-diameter of the reactor, w is the thickness of the helical impeller, s is the pitch size of the helical impeller, N_r is the coil number of the helical impeller.

3.2.2 扭矩的测定方法

冷模搅拌的反应器 Reactor A 中将 HX-901 型的扭矩测定仪（北京三河燕郊华欣机电有限公司）安装在马达与搅拌轴之间。搅拌混合均一后，在不同转速下读取未加物料空载时扭矩测定仪的读数，每隔 5s 读取一个读数，连续读取 30 个，取均值并记录为 T_{i0} ；然后加入物料或流体溶液，控制温度，读取扭矩测定仪的读数，也是每 5s 读取一个读数连续读取 30 个，去均值记录为 T_i ，若为玉米秸秆物系，其加料量为 150g 生物质原料的干重，加料量略高于搅拌桨高度（我们进行过不同加料量的混合实验确定该加料量较优），测定的搅拌转速梯度为 50、60、70、80、90、100、110、120 和 130rpm，螺带搅拌桨的扭矩值 M_2 由公式（3-1）计算得到：

$$M_2 = T_i - T_{i0} \quad (3-1)$$

T_{i0} 和 T_i 分别为空载和加载物料时的扭矩测定值（N m）。

由公式(3-2)计算得到不同实验条件下螺带搅拌桨的搅拌功率：

$$P = (T_i - T_{i0}) \times 2\pi \times v / 60 \quad (3-2)$$

其中 P 为螺带搅拌桨叶的搅拌功率（W）；v 为搅拌转速（rpm）。

3.3 流变模型的构建

在中低的剪切速率范围下，我们可以用两个参数的幂律模型来表征流体的流变学性质，如式（3-3）

$$\tau = K_{pl} \gamma^n \quad (3-3)$$

式中： τ —剪切应力，kg/m³； γ —剪切速率，s⁻¹；

K_{pl} —稠度系数，Pa Sⁿ⁻¹；

n —流变指数，无量纲；

稠度系数 K_{pl} 和流变指数 n 都是流变学常数，稠度系数 K_{pl} 表示流体粘性的大小，值越大，流体的粘性越大，反之越小。流变指数 n 表示流体的非牛顿型的程度，也就是流体剪切稀化、稠化的程度， $n=1$ 时，为牛顿流体； $0<n<1$ 时，表示剪切变稀的流体， n 越小，表示其剪切稀化程度越强； $n>1$ ，表示剪切稠化的流体。

由于非牛顿流体的变粘度特性，在进行搅拌槽及其搅拌桨等的设计和搅拌功率的计算时引起较多问题。为了有效地表征流体在变剪切速率下的变粘度，引入了非牛顿流体“表观粘度”的概念^[69-71]。在装有恒定型式搅拌桨的搅拌槽中，剪切速率并不是恒定的，是随着搅拌槽的半径方向而改变的，Metzner 和 Otto 等^[72]提出整个搅拌槽的有效剪切速率 γ_{eff} ，而表观粘度 η_a 则表示为 $d\tau/d\gamma_{eff}$ ，即变剪切速率下的表观粘度，因此可以得到非牛顿流体幂律模型的表现粘度表达式：

$$\eta_a = K_{pl} \gamma_{eff}^{n-1} \quad (3-4)$$

$$\text{两边取对数得到：} \lg \eta_a = \lg K_{pl} + (n-1) \cdot \lg \gamma_{eff} \quad (3-5)$$

式 (3-5) 中，测定得到不同的有效剪切速率 γ_{eff} 和表观粘度 η_a 之后，就可以非牛顿流体的幂律模型参数 K_{pl} 和 n 。

3.3.1 表观粘度的表征

搅拌功率是搅拌槽中对流体介质进行有规律的机械搅拌所损耗的功率体现，功率损耗不仅包括电机和搅拌器等本身的搅拌过程机械耗散，更主要的搅拌桨克服流体介质的粘滞力或物系的摩擦阻力而驱动其在搅拌槽内有规律的循环产生的功率消耗。

在恒定的搅拌槽中，自身搅拌过程的机械耗散是搅拌反应器本身性能，而搅拌功率的主要来源是克服搅拌物系阻力做功，这与所搅拌的介质物性参数、搅拌槽的结构参数、搅拌桨的几何参数和搅拌转速相关，然而对于同一搅拌槽这些结构参数都是一致的，因此搅拌功率的大小只决定于所搅拌的介质物性参数。本研究的研究对象为高固玉米秸秆体系，对其在搅拌槽中被搅拌驱动混合时的物性参数的表征方法一直存在诸多问题，为了建立这些变量因素和搅拌功率的关系，这里我们赋予其流体的表观粘度 η_a 的概念，并采用因次分析等方法构建表观粘度与搅拌系统的结构参数、搅拌转速、介质物性参数的关系分析模型。

对于固定结构的搅拌槽，在无挡板条件下，搅拌雷诺数 Re_m 小于 300（本文的搅拌体系测定得到的最大搅拌雷诺数为 259.78，是 50%含水量玉米秸秆在 500L 搅拌槽中 110rpm 转速下计算得到的），搅拌体系处于层流流区，搅拌功率准数 N_p 可以表示为搅拌雷诺数的因次函数^[73]，如下 (3-6)

$$N_p = C \times Re_m^x \quad (3-6)$$

对 (3-6) 两边取对数可以得到 (3-7)

$$\lg N_p = \lg C + x \cdot \lg Re_m \quad (3-7)$$

C 表示搅拌槽的几何结构和尺寸参数变量数群, x 是无量纲的因次数。

层流条件下^[74], 搅拌槽的搅拌雷诺数 Re_m 可以表示为式 (3-8)

$$Re_m = \frac{\rho N d^2}{\mu} \quad (3-8)$$

对于非牛顿流体, 式 (3-8) 可以转化为式 (3-9)

$$Re_m = \frac{\rho N d^2}{\eta_a} \quad (3-9)$$

ρ 表示流体体系的密度 (kg/m^3), N 是搅拌桨转速 (rev/s), d 是搅拌直径 (m), μ 是流体的粘度 (Pa s), η_a 则是高固体体系的非牛顿流体的表观粘度 (Pa s)。

同时, 搅拌功率准数 N_p 也可以用式 (3-10) 计算^[75]:

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 d^5} \quad (3-10)$$

P 表示搅拌桨功率 (W), 而搅拌桨功率可以由式 (3-11) 计算得到:

$$P = 2\pi N M \quad (3-11)$$

M 表示搅拌桨的测定扭矩值 (N m), 将式 (3-11) 导入式 (3-10) 计算可以得到:

$$N_p = \frac{P}{\rho N^3 d^5} = \frac{2\pi N M}{\rho N^3 d^5} = \frac{2\pi M}{\rho N d^2} \quad (3-12)$$

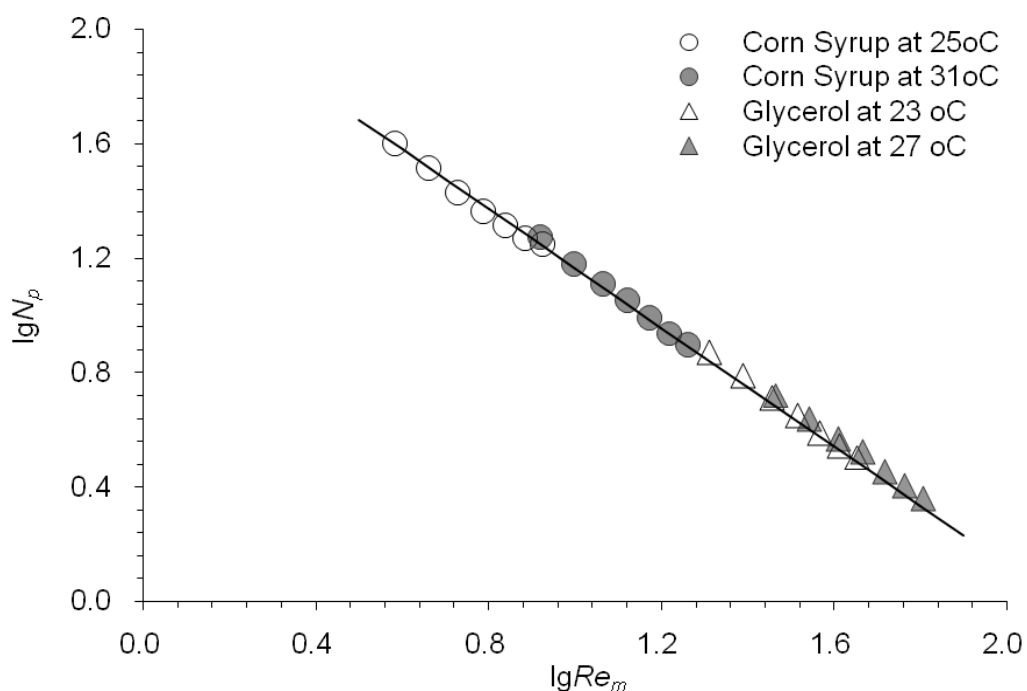


图 3.3 螺带搅拌反应器 A 的 $N_p - Re_m$ 功率曲线

Fig. 3.2 Logarithmic graphs of power number N_p versus Reynolds number Re_m in Reactor A

在螺带搅拌 Reactor A 中测定玉米糖浆和甘油两种不同牛顿流体的搅拌雷诺数和功率准数,之后应用到式(3-6)进行参数的拟合计算,如图 3.3 所示,不同流体的 $\lg N_p - \lg Re_m$ 都表现出较好的线性关系,并拟合计算得到 $x=-1$ 和 $C=147.12$ 。因而,式(3-6)可以简化为式(3-13)

$$N_p = \frac{147.12}{Re_m} \quad (3-13)$$

联立式(3-9)(3-12)和(3-13)可以计算得到式(3-14)

$$\eta_a = \frac{2\pi M}{CNd^3} = \frac{\pi M}{73.56Nd^3} \quad (3-14)$$

综合上述,基于螺带式搅拌槽反应器,构建了高固含量非牛顿流体体系的幂律数值方法的计算模型,模型中计算不同搅拌转速下的有效剪切速率和表观粘度后即可求解出两个幂律参数—稠度系数 K_{pl} 和流变指数 n 。

3.3.2 有效剪切速率的表征

本研究对象为高固含量的玉米秸秆木质纤维素体系,冷模实验中其表现出典型的非牛顿流体特性,即体系粘度随着剪切速率的变化而变化,因此,在搅拌槽中如螺带搅拌浆的驱动下流体的粘度会随桨叶的剪切速率不同而改变。

在恒定搅拌器条件下, Metzner 和 Otto 等验证了搅拌槽的有效剪切速率与其搅拌器的搅拌转速成线性关系,如式

$$\gamma_{eff} = K_s \cdot N \quad (3-15)$$

式中 K_s 为 Metzner 常数,其值取决于搅拌槽的结构参数,是搅拌槽及其搅拌桨结构形式的特征变量,在特定的搅拌系统下可以通过实验测定得到。尽管这种有效剪切速率是种非常简化的处理,但是这种方法在后续的研究学者中得到了广泛的应用,并且在搅拌槽搅拌功率等计算过程中表现出其简便和相对准确的特性。

然而,在后续研究学者的研究中证明 Metzner 常数并不是完全取决于搅拌槽及其搅拌桨的结构,其值也与流体介质的性质相关。Delaplace 等^[56]研究中表明,在流变指数的较小范围内 ($0.45 < n < 0.75$) Metzner 常数的变化很小,可以忽略不计,而在这个范围之外其值与搅拌槽及其搅拌桨的结构和流体介质的流变指数相关,并且推导和验证了螺带型搅拌桨的剪切稀化非牛顿流体体系的 Metzner 常数的计算关系式,如式(3-16)

$$K_s = \frac{2}{N_r} \frac{S^{2-n}}{S^2} \frac{S_e^2 - 1}{S_e^{2n} - 1} \frac{C}{\pi} \left[\frac{n}{-2n} \frac{S^{(n-1)}}{S-1} \right]^{1/n} \quad (3-16)$$

其中 S_e 有式(3-17)求得:

$$S_e = \frac{D}{d_e} = \frac{D/d}{(D/d) - \frac{2w/d}{\ln \left[\frac{(D/d) - (1 - 2w/d)}{(D/d) - 1} \right]}} \quad (3-17)$$

式 (3-16) 和 (3-17) 中, D 是搅拌槽内径 (m), d 是螺带搅拌桨直径 (m), S 为 D/d 的比率, n 是流变指数, w 是螺带桨宽度 (m), l 是螺带桨浸入高度 (m), N_r 是螺带桨螺带数, 此外搅拌槽和搅拌桨参数必须满足以下条件: $N_r=1$ 或 $2, 0.025 < D/d < 0.263$, $0.084 < w/d < 0.223$, $0.35 < s/d < 2.15$ 。

3.3.3 流变参数的拟合

根据上述的表观粘度和有效剪切速率的表征, 对于恒定的搅拌体系, 结合幂律模型可以拟合得到幂律模型的流变参数, 即将式 (3-15) 代入式 (3-5) 可以得到

$$\lg \eta_a = \lg K_{pl} + (n-1) \lg (\dot{\gamma}) \quad (3-18)$$

基于式 (3-18), 在不同搅拌转速 (N_1, N_2) 下测定流体介质的表观粘度并进行线性拟合可以计算得到流变指数, 如式

$$n-1 = \frac{\lg \eta_{a1} - \lg \eta_{a2}}{\lg K_s \cdot N_1 - \lg K_s (N_2)} = \frac{\lg \eta_{a1} - \lg \eta_{a2}}{\lg N_1 - \lg N_2} \quad (3-19)$$

式 (3-10) 求解出流变指数后即可进一步计算稠度系数 K_{pl} , 因此该数值方法的计算模型可以间接测定并拟合出幂律模型的流变性质参数。

3.4 未预处理的玉米秸秆体系流变参数的测定

通过前面的幂律数值方法的计算模型, 可以在螺带搅拌反应器中间接测定搅拌物系的不同剪切速率下的表观粘度和有效剪切速率, 从而可以进一步拟合出幂律模型参数。基于木质纤维素预处理体系, 对不同含水量的玉米秸秆 (未预处理) 性质的研究旨在考察在预处理初始时玉米秸秆体系的含水量对该体系流变性质的影响, 这有利于与实际预处理工艺结合并指导预处理操作方案的优化。

在本章前面部分我们详细的阐述了如何通过间接方法测定高固含量玉米秸秆体系的幂律模型流变参数, 本小节研究测定了不同含水量下的未预处理的玉米秸秆流变参数, 不同含水量梯度为 0%、10%、20%、30%、40%、50%、60%。

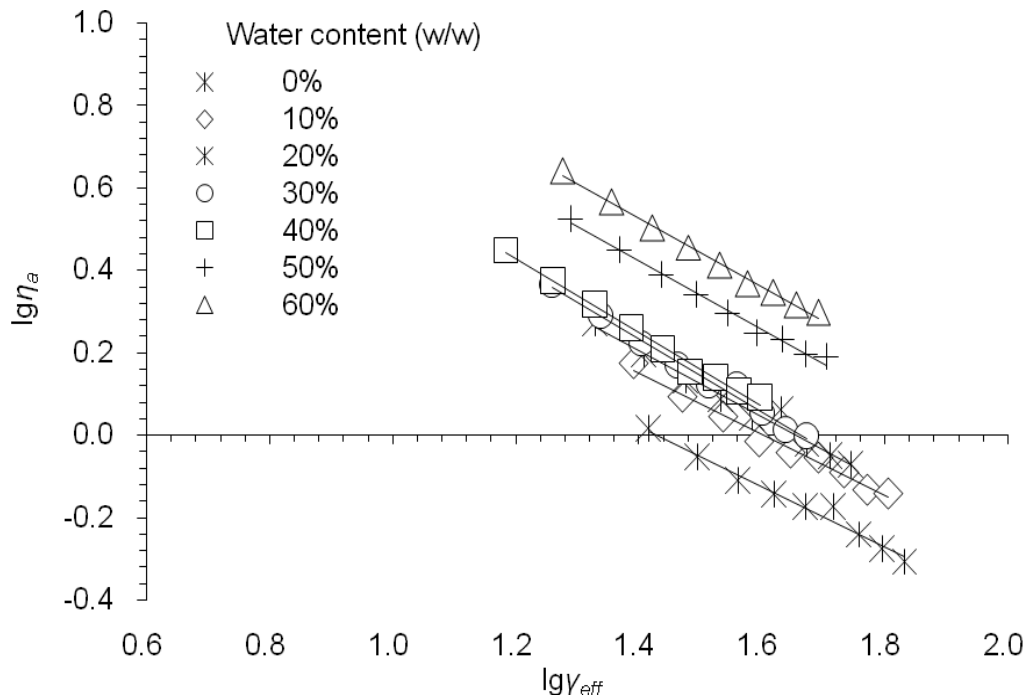


图3.4 不同含水量下的玉米秸秆体系流变参数的拟合

Fig. 3.4 Logarithmic of the apparent viscosity η_a as a function of logarithmic of the apparent shear rate $\dot{\gamma}_{eff}$

图3.4表示不同含水量下的玉米秸秆在双对数坐标中不同有效剪切速率下的表观粘度值，通过趋势线的拟合可以得到流变指数和稠度系数。

表3.3 不同含水量下的玉米秸秆体系的幂律模型流变参数

Table 3.3 Parameters of power law model in different water content of CS

Water content (% , w/w)	n (-)	K_{pl} (Pa s ⁿ)
0	0.425 ± 0.010	5.914 ± 0.337
10	0.356 ± 0.027	12.078 ± 1.165
20	0.261 ± 0.027	17.990 ± 2.153
30	0.204 ± 0.012	21.419 ± 1.440
40	0.168 ± 0.021	27.188 ± 1.322
50	0.225 ± 0.011	32.041 ± 1.200
60	0.215 ± 0.026	41.197 ± 1.757

表 3.3 列出了含水量 0% 至 60% 的 7 个不同梯度下的流变参数，结合实际冷模实验和拟合的流变参数，分析可以得到：（1）随着剪切速率的增加，玉米秸秆物系表现出明显的非牛顿流体剪切稀化的性质，而在试验中观察到随着转速的增加，在几乎没有游离水存在的物系中，搅拌槽物料的高度增加，这表明玉米秸秆颗粒之间的空隙变大，意味着颗粒之间相互碰撞与摩擦力减小，定量地表现为表观粘度的降低；（2）流变指数 n 值介于 0 到 0.5 之间，发现随着玉米秸秆物系含水量的增加，流变指数 n 呈现出逐渐降低后趋于稳定的趋势，这表明高固含量的玉米秸秆体系表现出非牛顿假塑性流体的性质；这和 Dunaway 等^[76]测定高固含量玉米秸秆的悬浮液的流变性质所得到的规律相符合。

此外, 本玉米秸秆体系的稠度系数 K_{pl} 随含水量的增加而逐渐增加, 也就是物系的剪切稀化性质增强、粘滞力的增加, 这是因为在含水量增加的过程中, 颗粒吸水膨胀增强, 同时使得较小颗粒粘附到较大颗粒的粘附度增加, 这种性质的改变也会导致随着剪切速率的增加物系颗粒之间及物系与桨叶的摩擦力增加的速率降低, 即表观粘度的降低速率增加或者说是剪切稀化程度增加; 同时, 当含水量增加一定程度物系的这种吸水膨胀性和粘附度趋于稳定, 并略微有自由水的剩余, 从而物系其剪切稀化性质也趋于稳定。

综合以上结果, 可以表明在螺带搅拌槽反应器 A 中可以对不同含水量的玉米秸秆物系进行有效的幂律模型流变参数的测定, 并探索了含水量的变化对玉米秸秆体系流变性质的影响规律。

3.5 未预处理与预处理玉米秸秆不同掺混比例体系的流变参数测定

为了进一步考察玉米秸秆在预处理过程中流变性质的变化, 本小节通过将未预处理的与预处理后的玉米秸秆物系按一定质量比梯度进行掺混, 然后测定其幂律模型流变参数, 掺混的方法是将未预处理的玉米秸秆 (与酸液混合后的固液比2:1, 预处理起始加料状态) 与预处理后的玉米秸秆 (含水量54.00%) 混合, 保持每梯度混合的玉米秸秆总干重恒定, 混合梯度为0%、30%、50%、70%、100% (预处理后的玉米秸秆所占的质量比)。

表3.4 未预处理与预处理玉米秸秆不同掺混比例体系的幂律模型流变参数

Table 3.4 Parameters of power law model of pretreated corn stover/corn stover mixing system

Mixing ration (%)	Water content (%,w/w)	n (-)	K_{pl} (Pa s ⁿ)
0	33.30	0.221±0.026	20.271±0.013
30	39.50	0.204±0.011	21.445±1.260
50	43.70	0.193±0.007	23.915±1.474
70	47.80	0.174±0.015	28.412±3.158
100	54.00	0.173±0.021	19.634±2.873

Mixing ration represent the ration of pretreated corn stover and unpretreated corn stover(w/w).

表 3.4 是未预处理与预处理的玉米秸秆不同掺混比例体系测定的幂律模型流变参数。可以得到, 随着体系中预处理后的玉米秸秆所占比例的增加, 流变指数表现出逐渐降低的趋势, 即剪切稀化性质的增强, 但变化的幅度较小, 这与体系含水量的增加极其相关; 稠度系数表现出增加的趋势, 但完全预处理后的体系稠度系数反而有所降低, 这可能是预处理后的玉米秸秆体系粒径大幅度降低, 搅拌混合过程颗粒之间的摩擦阻力降低引起粘滞力的降低。该方法测定的流变参数可以与下一小节的测定结果形成对比来进一步说明预处理过程的流变性质变化。

3.6 不同预处理时间的玉米秸秆体系流变参数的测定

基于本实验室的实际预处理工艺, 预处理过程中玉米秸秆体系的流变性质变化的研

究是在不同预处理时间的单一变量操作条件下进行的，不同的预处理时间即是不同预处理强度的体现。

在本章前面部分我们详细的阐述了如何通过间接方法测定高固含量玉米秸秆体系的幂律模型流变参数，本章 3.4 小节中考察了不同含水量下的玉米秸秆性质。然而，本实验室的干法高温稀酸预处理技术的优化工艺是预处理初始固液比 2:1、螺带搅拌转速 50rpm，预处理时间为 6min 从 100℃升温至 175℃，之后 175℃保留 5min，预处理之后玉米秸秆物料的含水量在 50%左右。基于该预处理工艺，本小节研究测定了不同预处理时间条件下的预处理玉米秸秆的流变参数，不同时间节点为 0min、3min、5min、9min、11min。

表 3.5 不同预处理时间下的玉米秸秆的幂律模型流变参数

Table 3.5 Parameters of power law mode in different pretreatment time of PCS

Time (min)	Temperature (°C)	Water content (%,w/w)	n (-)	K_{pl} (Pa s ⁿ)
0	0	33.30	0.221±0.026	20.271±0.013
3	156	36.40	0.241±0.014	25.535±2.154
6	175	47.51	0.201±0.008	28.542±1.054
9	175	53.13	0.189±0.011	29.121±3.542
11	175	54.00	0.173±0.021	19.634±2.873

表 3.4 表示的是预处理过程中不同预处理时间条件下的幂律模型参数的具体数值和预处理玉米秸秆体系的含水量。可以看出，流变参数的变化规律与不同掺混比例法测定的结果很接近，随着预处理时间的增加，玉米秸秆体系的含水量逐渐增加，预处理时间达到 9min 之后的含水量有略微的增加；稠度系数 K_{pl} 随着预处理时间的增加而增加，这说明预处理过程增加了玉米秸秆的粘性，这可能是因为玉米秸秆颗粒过程中吸水而改变了颗粒的表面性质；但是，预处理温度达到 175℃后，预处理保留时间从 3min 增加到 5min，玉米秸秆体系的含水量几乎没有增加，稠度系数反而降低，这与实际玉米秸秆体系的性质变化相关，预处理时间从 9min 增加到 11min 时，玉米秸秆颗粒体系的松散堆积密度降低，即在螺带搅拌驱动下整体物系与桨叶之间的作用力接触面积降低，因而表现地表现为其粘滞力的降低。

不同预处理时间的玉米秸秆体系的流变指数变化不大，随预处理时间的增加， n 值有略微的降低，变化范围在 0.17 与 0.24 之间，与 3.3.1 小节中未预处理的玉米秸秆流变性质相比，表现为较强的剪切稀化性质，这是因为干法高温稀酸预处理工艺打破了木质纤维素致密的晶体结构，降低了玉米秸秆颗粒的粒径大小，与未预处理的秸秆颗粒相比，颗粒与颗粒之间、颗粒与螺带桨叶的摩擦粘滞力降低，从而使其在螺带搅拌驱动下随着剪切速率的增加而表观粘度的增加速率降低，最终表现出更强的剪切稀化性质。

3.7 小结

为了可以定量地表征在第 2 章中螺带搅拌体系下的高固含量玉米秸秆物系的混合特性表现出来, 并建立数学模型使用计算机软件对该预处理反应器体系进行模拟, 考虑到在传质过程中该物系颗粒之间摩擦阻力与流体分子间粘性力具有相近的功效, 本章借鉴了非牛顿流体研究中关于剪切体系的表观粘度的概念, 同时, 将这种螺带搅拌混合的高固含量玉米秸秆体系虚拟假设为一种连续的“拟流体”, 并赋予其高固体体系“表观粘度”。此外, 参考以前研究学者的方法, 基于螺带搅拌槽中测定不同剪切速率下的实际扭矩为依据, 并结合经验公式, 综合剪切速率、搅拌扭矩、搅拌反应器结构参数和搅拌转速等因素, 选择幂律模型对体系进行流变性质的有效表征。

(1) 建立了螺带搅拌混合的高固含量木质纤维素物系的表观粘度、有效剪切速率及幂律模型的流变参数的间接测定方法, 该方法可以应用于其他生物质原料物系的流变性质的表征;

(2) 对于未经过预处理的玉米秸秆体系, 其表现出剪切稀化的非牛顿流体特性, 不同含水量 (0%-60%) 对玉米秸秆的流变性质影响明显, 含水量的增加会引起稠度系数的增加, 但流变指数表现为先降低后稳定的趋势, 即剪切稀化特性先增加后稳定的趋势;

(3) 同未预处理与预处理的玉米秸秆不同掺混比例测定的流变参数相比, 预处理过程中的不同时间节点的玉米秸秆物系流变性质与其非常接近, 过程流变性质变化幅度不大, 流变指数 n 值降低至 0.17, 与未预处理玉米秸秆相比, 其剪切稀化性质有所增强, 这与预处理过程对其结构的破坏和化学组分的改变等因素相关。

第 4 章 螺带反应器 CFD 模型的建立及验证

4.1 引言

螺带式搅拌预处理反应器是一种新型的强化预处理过程混合效果的反应器，极大地提高了反应器内的传质、传热及混合，提高了玉米秸秆预处理效果。但是，在实验室条件下，预处理反应器后续优化设计和桨叶结构优化中很难通过试验得到大量的试验数据，并且试验需要大量的研究经费和试验周期，近年来，随着计算机技术的高速发展，计算流体力学（CFD）已被广泛应用于搅拌反应器设计和优化的计算模拟中，CFD 模拟可以有效地模拟并表征搅拌反应器的混合过程。

针对高粘度流体的搅拌及混合，以往研究学者大多使用桨叶外径较大的搅拌桨，如锚式桨、斜叶桨等，另外就是相对来说能耗较低的螺带桨。而高粘度流体体系的混合流动往往处于层流区或者过渡流区，在特种化学品、医药和涂料等生产中，对于这种粘性体系的搅拌和混合通常是间歇或者连续的操作方式，搅拌功耗和混合性能是表征搅拌桨叶性能的重要指标。已有很多文献和研究表明，螺带搅拌桨对于这种流区的高粘牛顿或非牛顿流体的搅拌混合是非常合适的。

近年来对搅拌反应器的高粘度流体进行 CFD 模拟的研究引起越来越多的研究学者的关注。然而，在螺带搅拌桨形式下的混合体系往往是复杂体系，固液复杂体系是最为普遍的一种混合体系，特别是高固含量体系的混合表征与模拟，构成了极大的挑战。

在第 2 章中详细地讨论了本研究所使用的在单螺带搅拌桨混合下的预处理反应器中进行干法高温稀酸预处理工艺，第 3 章中赋予高固含量的玉米秸秆物系表观粘度，并对该“拟流体”构建了流变性质的数值方法表征模型和测定其幂律模型参数。基于之前 2 章研究内容，本章旨在建立合理的搅拌反应器的 CFD 模型，CFD 模型中的搅拌体系流变性质使用了第 3 章中测定的未预处理玉米秸秆的流变参数和不同预处理时间节点的流变参数，然后以螺带搅拌的搅拌功率和混合性能等指标，结合冷模实验验证模型的准确性和适用性，希望此应用可以指导螺带式预处理反应器的设计和开发中。

4.2 冷模实验搅拌功率和混合效率的测定方法

4.2.1 搅拌功率的测定

冷模实验的搅拌功率测定同第 3 章 3.2.2 的方法相近，测定设定搅拌转速下的扭矩平均值，然后按公式（3-2）计算得到实际的搅拌功率。由于扭矩传感器、电机和搅拌轴三者并不是在搅拌转动过程中完全同心，以及搅拌物系的高固含量等因素，扭矩的读数存在少许波动，因而实验中的扭矩取 30 次读数均值的处理方法可以保证其测定值的准确性。此外，在三个不同尺度（5L, 50L 和 500L）的搅拌反应器中进行玉米秸秆物系的搅拌混合实验，保持物料的干重添加量按体积比例放大而增加。每次实验进行 3-8 次

重复，测定的实际搅拌功率与后续的 CFD 模拟功率进行对比验证。

4.2.2 不同尺度搅拌槽玉米秸秆物系与水分的混合效果实验

由于玉米秸秆本身性质的限制，在搅拌混合实验中很难找到对其体系混合时间进行有效表征的方法，因而本冷模实验中以玉米秸秆的含水量作为表征混合效果的指标。首先向冷模反应器中加入干玉米秸秆并开启搅拌，然后在取样点正上方位置加入定量去离子水（控制为 50% 含水量）。分别在不同时刻在搅拌槽螺带桨中部内侧取样，对样品称重，记为 m_1 ；在 105°C 下烘干至恒重，称重，记为 m_2 ；承载样品的玻璃平板质量记为 m_0 。每次取样量约为 2.0 g，取样时间段为 720s，每次试验至少两次重复，Reactor B 和 Reactor C 进行 6-8 次重复试验。所取样品的含水量由公式 (4-1) 计算得到：

$$W\% = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad (4-1)$$

将不同时刻样品的含水量归一化（除以物系最总含水量）后绘制试验示踪剂监测点浓度变化图，便于与 CFD 模拟监测点示踪剂响应曲线对比。

4.3 螺带反应器 CFD 模型的建立

对螺带搅拌反应器的搅拌槽进行计算流体力学 (CFD) 模拟计算过程，可以分为 4 个步骤：(1) 根据冷模试验中实际搅拌槽的尺寸参数使用几何设计软件 Solidworks 2010 (Dassault Inc., France) 构建几何结构模型；(2) 使用 ICEM CFD 11.0 (Ansys Inc., US) 对几何模型进行网格划分；(3) 前处理构建 CFX 计算模型并求解计算；(4) 对 CFX 计算结果进行后处理分析。

4.3.1 螺带搅拌反应器的几何结构模型

本研究使用 Solidworks 2010 软件建立搅拌系统的几何结构模型，螺带搅拌槽的具体结构如图 4.1 所示。

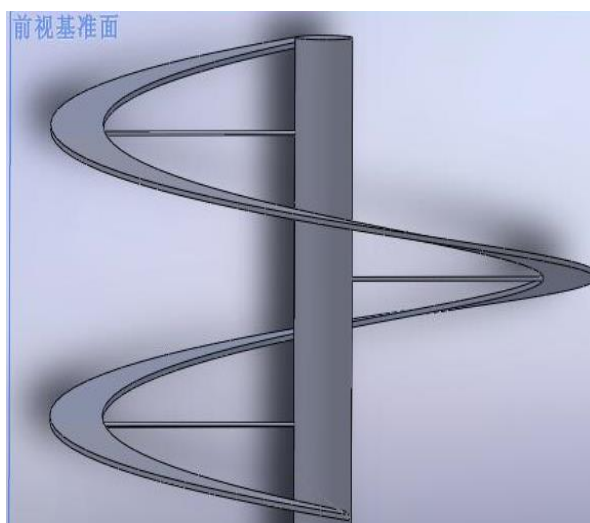


图 4.1 Solidworks 构建螺带搅拌反应器的三维几何模型

Fig. 4.1 3D geometric model of the reactor with helical impeller

不同尺度（5L，50L，500L）的三种冷模反应器和螺带搅拌桨叶的几何尺寸参数如表 3.2 所示，模型中的所有尺寸均与冷模试验所使用的搅拌系统尺寸参数保持一致。

4.3.2 网格划分和无关性验证

CFD 模拟求解计算中几何结构模型的划分网格是影响 CFD 计算结果和计算成本的重要因素，而网格大小与数目是模型本身最基本的因素之一。

为了能够构建 CFD 模型求解计算得到在物理意义和试验数值上都相对准确可信的计算结果，必须检验网格大小与数目对研究模拟体系的准确度验证，即根据重要的参数变量检验 CFD 模型计算模拟相对误差，并考虑实际计算时间等成本因素，确定网格划分的无关性验证结果。

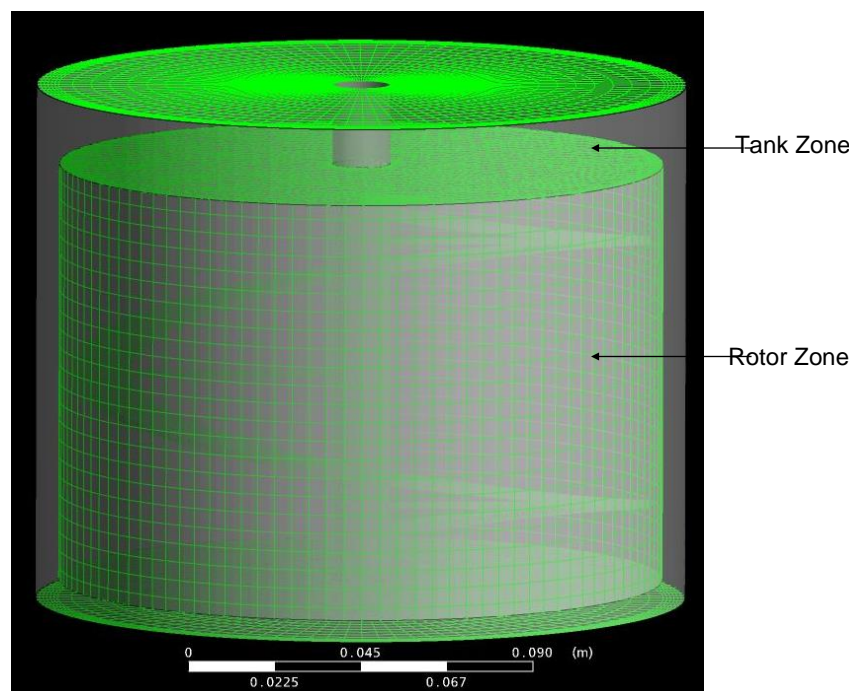


图 4.2 ICEM CFD 中动区和静区的网格划分

Fig. 4.2 Grids resolution of rotor and tank zone in ICEM CFD

本小节以 5L、50 L 和 500 L 三个冷模反应器搅拌槽为研究对象(结构参数见表 3.2)。采用 ICEM CFD 软件对搅拌槽进行网格划分，动区为非结构化四面体网格，静区为六面体网格。图 4.2 表示本研究的冷模螺带搅拌反应器搅拌槽的网格划分示意图。本试验使用第 3 章所述的牛顿流体玉米糖浆（25℃，6.687Pa s，密度 1350kg/m³）为流体对象对搅拌槽的网格进行了网格无关性验证，以功率准数 N_p 为参考对象，功率准数的计算式见式 (3-10)，三个不同搅拌槽分别采用了 3 种梯度的不同数目的网格，5L、50L 和 500L 功率准数的模拟结果与试验值在不同网格划分下的结果如表 4.1 所示。

不同网格划分情况下功率准数的差别非常小，CFD 模拟的功率准数与实验的功率准数偏差都在 3%-5%之内，这也表明 3 个不同尺度的 CFD 模拟搅拌体系的计算在设计网格数最小梯度下已经较为准确。D.A. Deglon (2006) 等对 CFD 计算模拟结果的准确性

与网格质量、离散化程度要求相关性研究表明，只有当湍流程度较大的流场要求较高的网格质量和离散化程度^[47]。而在本研究中的计算得到的最大搅拌雷诺数 Re_m 小于 300，即搅拌体系都处于层流区域，同时考虑到网格数目较大会引起计算周期增加，因而综合考虑计算准确性和成本等因素，我们最终决定选择的中等质量与离散化的 CFD 网格数目为 167515（5L）、182452（50L）和 510246（500L）进行后面的计算，CFD 模型中计算流体的流动模型选用幂律模型，流变参数选用第 3 章测定得到幂律参数。

表 4.1 网格无关性验证及其对功率准数的影响

Table 4.1 Grids independence validation and effect of elements on the power number

Case		Elements	N_{p-sim}	$(N_{p-sim}-N_{p-exp})/N_{p-exp}$
Reactor A	1	89387	41.47	4.83%
	2	167515	41.36	4.55%
	3	326738	41.25	4.17%
Reactor B	1	102754	25.75	4.32%
	2	182452	25.58	3.65%
	3	293645	25.40	2.93%
Reactor C	1	347852	6.86	4.98%
	2	510246	6.80	4.12%
	3	864751	6.74	3.25%

Element is the number of CFD grid cells for each model. N_{p-sim} is the value N_p of CFD simulation, N_{p-exp} is the value N_p of experiments.

4.3.3 混合时间的模拟及 CFX 求解方法

本研究的方程求解是基于计算流体力学软件 Ansys CFX11.0，采用基于有限元的有限体积法对本构方程进行离散，对于搅拌桨叶的旋转体系，模拟的计算方法选用多重参考坐标系法（Multiple Reference Frames Method, MRF）来处理旋转的动区（Rotor zone）与静区（Tank zone）之间的相互作用，计算的残差设定为 10^{-4} ，该残差要求可以保证计算的准确性。模型的边界条件设置如下：搅拌桨与搅拌轴选定为动边界，壁面定为无滑移；搅拌桨和动区之内的搅拌轴相对于动区内流体为静止的，静区之内的搅拌轴相对静区内的流体是运动的，即搅拌桨区域的动区为旋转的参考坐标系，外部区域为静止坐标；搅拌槽壁面为静止无滑移壁面，液面为自由滑移。求解条件的假设为：不考虑温度变化，流体不可压缩，混合时间的计算使用非定态求解方式时，示踪剂与搅拌流体体系物性相同，且不与其发生反应，示踪剂初始注入区域浓度为 1，其他区域浓度为 0。

混合时间被经常与搅拌功率综合在一起来评价反应器的搅拌混合效率，CFD 计算模拟可以得到搅拌器的搅拌功率，并与实际测定的搅拌功率进行对照验证，但是以往的很多研究表明混合时间的模拟及其试验测定的方法和技术与搅拌体系的流体性质有着密不可分关联，很多搅拌流体介质的混合时间无法直接测定。在本研究的高固含量玉米秸秆体系中，我们采用监测所监测点的含水量变化来表征搅拌反应器的混合效率。同时，在 CFX 混合时间的模拟是通过在搅拌反应器模型中注入示踪剂（示踪剂位置与试验去离子水的添加位置相似），示踪剂会随搅拌的进行逐渐扩散混合，在搅拌反应器的不同

位置定义不同监测点 (monitor) 来监测示踪剂浓度的变化规律, 当所有监测点的归一化浓度 (归一化浓度是指该监测点的示踪剂浓度除以最终混合均匀的监测点示踪剂浓度所得到的无量纲数值) 都位于 95%~105% 的置信区间, 我们将此时的时间点定义为全反应器的混合时间, 归一化浓度和混合时间的定义如式:

$$M(t) = \frac{|c_i(t) - c_{ave}|}{c_{ave}} \times 100\% \quad (4-1)$$

$$M(t) \leq 5\%$$

$C_i(t)$ 表示监测点的示踪剂浓度, C_{ave} 是所有流体域的最终混合均匀的示踪剂浓度, 混合时间以所有监测点 C_i 的示踪剂浓度达到该置信区间为准来计算。

为了充分地监测到整个搅拌反应器区域不同位置的实际混合情况, CFX 求解模型中选择了 12 个不同的监测点来监测流体域的示踪剂浓度变化, 当搅拌反应器的比例放大时, 监测点的位置按比例几何放大来进行选择。同时, 基于试验中去离子水添加位置设定示踪剂加入位置, 根据不同体积的搅拌反应器, 示踪剂的加入量按以下标准: 5L 反应器加入量为边长 10mm 的正方体, 50L 设定为 21.5mm 的正方体, 500L 加入量为 46.4mm 的正方体。在 CFX 求解过程中, 不同监测点的示踪剂浓度变化如图 4.3 所示, 该图表示的是 5L 搅拌反应器的不同位置监测点的混合情况, 随着搅拌时间的增加, 示踪剂从加入位置逐渐通过混合传质和扩散到其他流体域位置, 不同位置的示踪剂浓度差异也渐渐降低, 最终所有监测点的示踪剂浓度达到均一化水平。

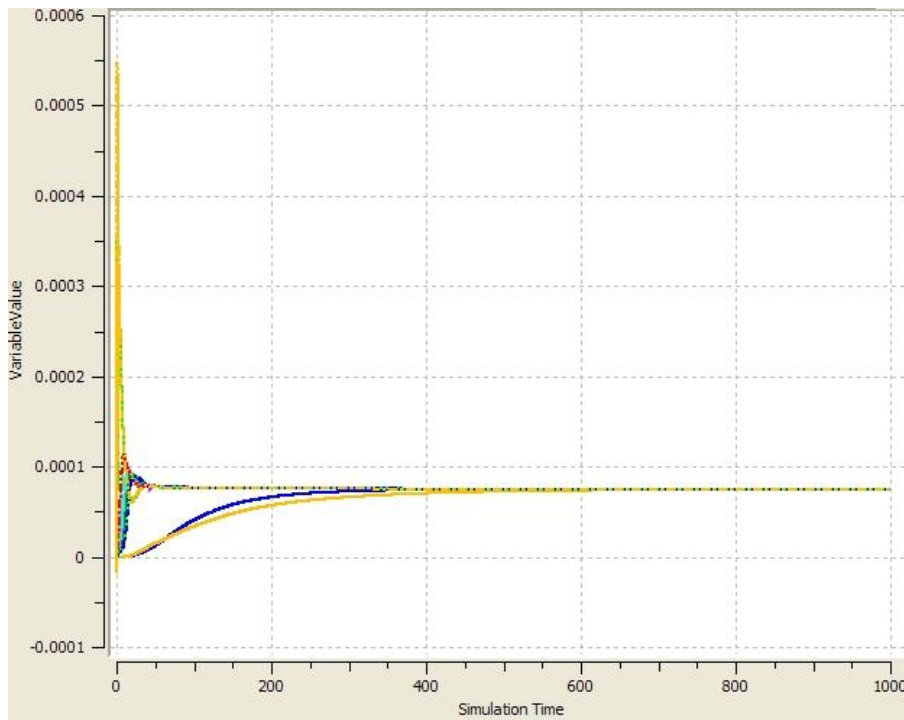


图 4.3 CFX 模型模拟混合中 12 个不同监测点的示踪剂变化趋势

Fig. 4.3 Tracer response curve of 12 different monitor points in CFD simulation of the mixing process

在螺带搅拌反应器中的搅拌混合下，玉米秸秆生物质原料物系的本身性质限制了对其搅拌混合时间的有效表征，因而我们以混合效率为指标进行了干玉米秸秆与水的混合实验，并与 CFD 模型模拟的监测点示踪剂浓度的变化趋势进行对比验证，混合实验中以玉米秸秆的含水量为表征指标来表现搅拌混合的效率，同时，CFD 模型中的示踪剂监测点与实验取样点的位置相同，具体的示踪剂加入位置和监测点取样点如图 4.4 所示。

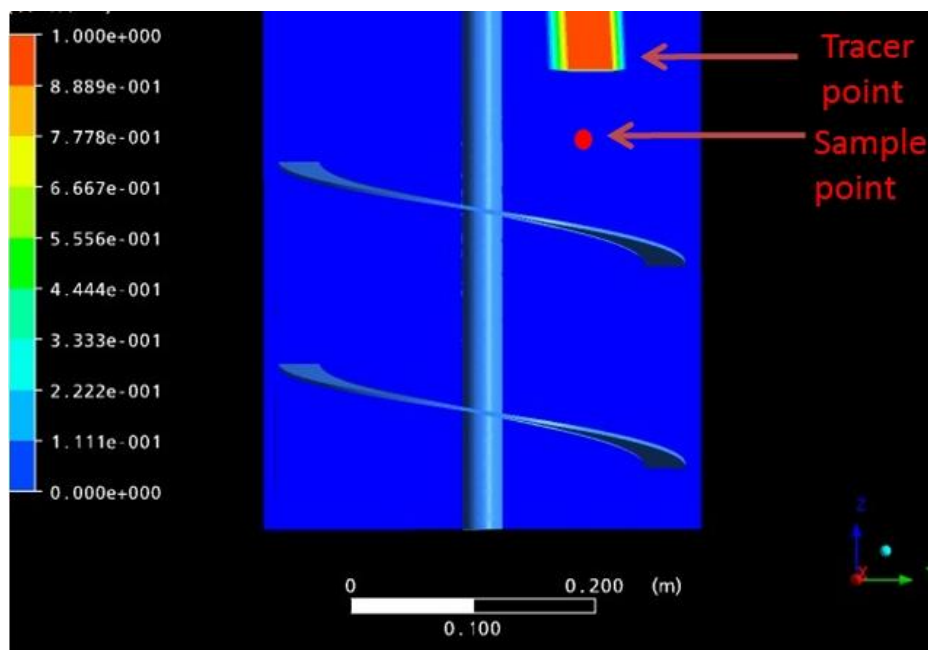


图 4.4 CFD 模型中的示踪剂加入以及监测取样点的位置

Fig. 4.4 Tracer location and sample point in CFD model

4.4 流变模型的 CFD 模拟与试验验证

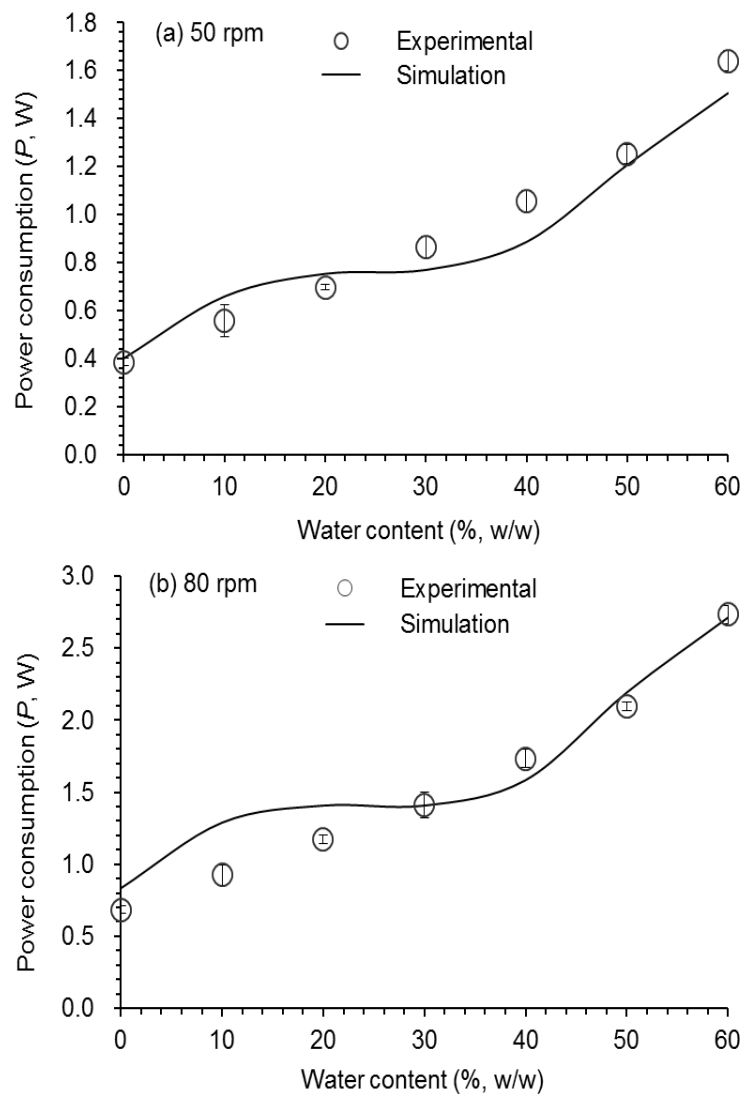
4.4.1 计算模拟功率与试验功率的对比验证

为了研究验证第 3 章建立的不同含水量玉米秸秆（未预处理）和不同预处理时间节点玉米秸秆的流变模型参数的准确性，本节将所得到的幂律模型参数（表 3.3 和表 3.5）代入到建立 CFD 模型进行搅拌功率的模拟与冷模试验验证。

图 4.4 表示在 5L 搅拌反应器 A 中，不同含水量的玉米秸秆物系（未预处理）在 3 个不同梯度搅拌转速下的冷模试验搅拌功率值与计算流体力学（CFD）模拟功率值的对比，其中功率值的计算是按式（3-14）计算得到的。搅拌物系含水量梯度为 0%、10%、20%、30%、40%、50% 和 60%，然后在 3 个不同梯度的搅拌转速 50rpm、80rpm 和 100rpm 下分别试验测定和模拟搅拌功率。

可以看到，在 5L 搅拌反应器 A 中，不同搅拌转速下冷模试验测定的搅拌功率均随着玉米秸秆的含水量增加而增加，CFD 模拟的功率也具有相同的变化规律，同时，CFD 模拟功率与试验搅拌功率均能保持较高的吻合程度。其中，在玉米秸秆含水量 10% 和 20% 下的最大偏差在 15% 左右，其他含水量下的相对偏差都较小。这说明，在 5L 螺带

式搅拌反应器中，第 3 章中测定的不同含水量玉米秸秆的幂律模型流变参数可以较好地应用于模拟预测螺带搅拌反应器中高固含量体系的搅拌功率以及功率值的变化功率趋势。



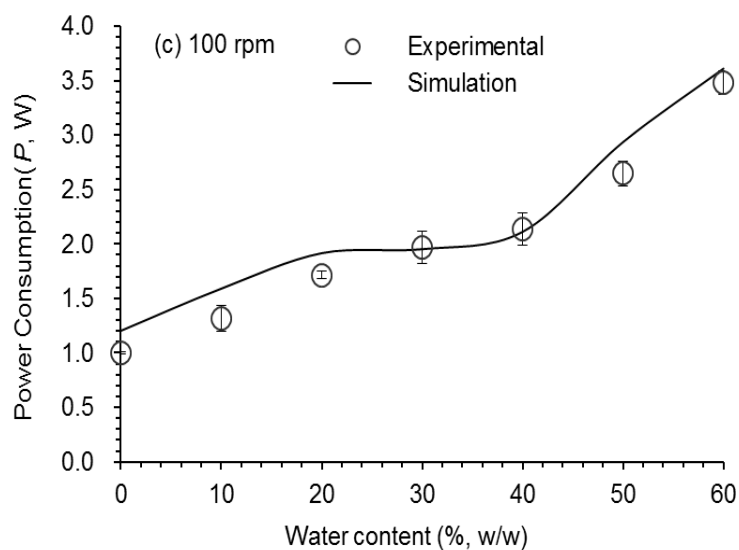


图 4.4 5L 反应器中不同含水量下玉米秸秆（未预处理）的试验功率与 CFD 模拟对比

Fig. 4.4 Comparison of the power consumption between CFD simulations and the mock-up experiments. Conditions: corn stover with different water content (from 0% to 60%), agitation rate at (a) 50 rpm, (b) 80 rpm, and (c) 100 rpm in Reactor A.

5L 搅拌反应器搅拌功率的 CFD 模拟与试验值可以较好地吻合，那么随着反应器体积的增加，CFD 模拟是否还能保持较高的准确性，因而我们进行了 3 个不同尺度的搅拌反应器 A、B 和 C 的冷模试验和模拟验证。冷模试验和 CFD 模拟都是以 50% 含水量下的玉米秸秆为搅拌体系，搅拌转速梯度从 50rpm 增加到 110rpm，在 500L 搅拌反应器中由于转速增加 90rpm 时功率较大，如果再增加转速会损坏搅拌反应器的电机和转轴，因而试验搅拌转速最高为 90rpm。

如图 4.5 所示，在 5L、50L 和 500L 搅拌反应器中，冷模试验测定的搅拌功率均随搅拌转速的增加而明显增加，CFD 模拟的功率值也保持相同的递增规律，同时 3 个不同尺度的 CFD 模拟与试验值均保持较高的吻合程度。在 500L 搅拌反应器的冷模试验测定时，由于反应器体积较大，扭矩仪测定值的波动较大，试验功率的相对误差也比较小。但是，在试验转速范围内，CFD 模拟功率与试验功率仍能保持较好的吻合。

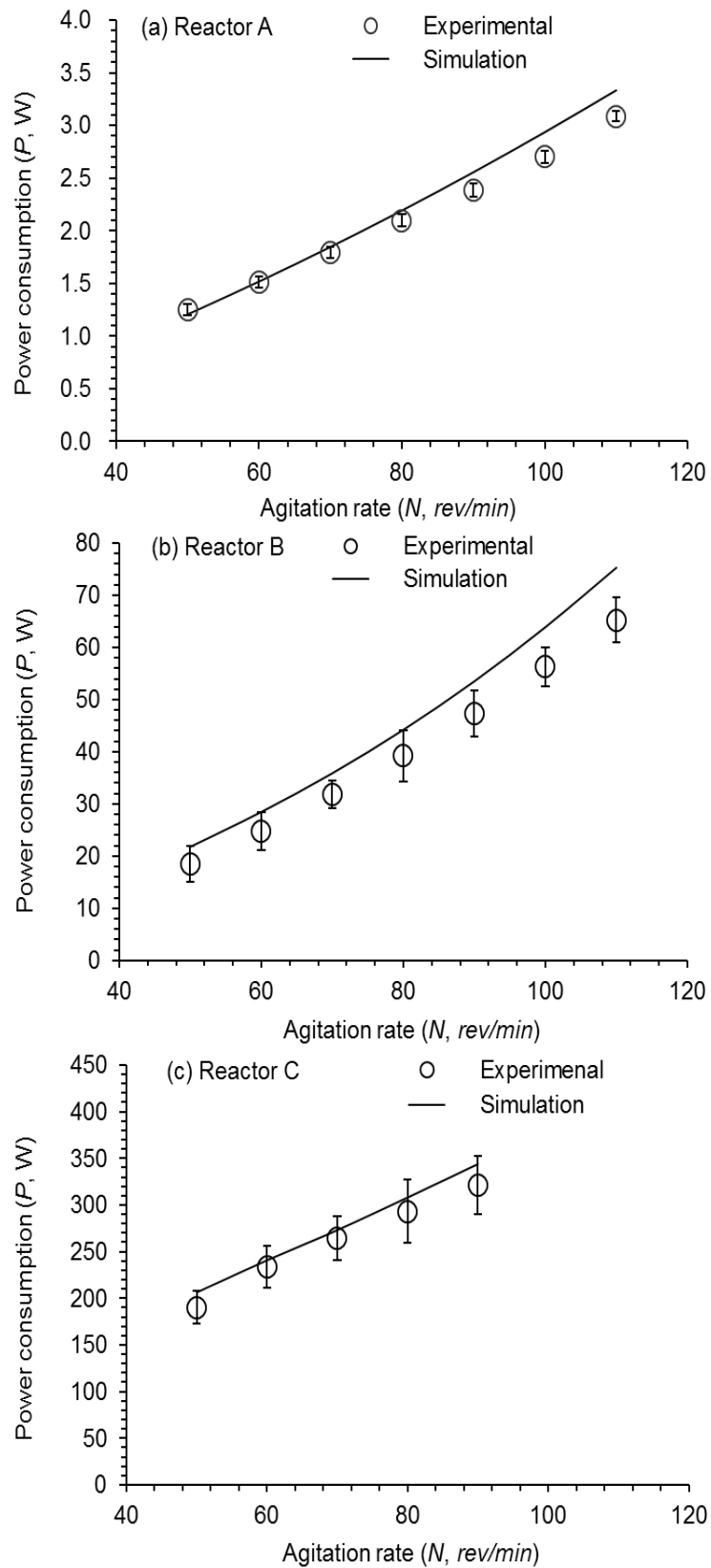


图 4.5 不同尺度的搅拌反应器内 50%含水玉米秸秆（未预处理）的实验功率与 CFD 模拟验证
Fig. 4.5 Comparison of the power consumption between CFD simulations and the mock-up experiments in the three mock-up reactors. Conditions: corn stover with 50% water content.

上述两部分是对预处理前的玉米秸秆在不同含水量和不同尺度搅拌反应器上的搅拌功率的冷模实验与 CFD 模拟的对比验证，对于实际预处理过程体系，我们同样验证了稀酸预处理过程不同时间节点的玉米秸秆物系在 Reactor A 和 Reactor B 上的功率验证，结果如图 4.6 所示。分析对比可以看到，随着预处理时间的增加，无论是实验测定的搅拌功率值还是 CFD 模拟功率值，都保持着搅拌功率逐渐递增后降低的趋势，而搅拌功率的变化幅度不大。同时，在两个不同尺度的搅拌反应器上进行的 CFD 模拟与实际测定的搅拌功率都较为吻合，Reactor B 的误差较 Reactor A 的略微大些，但是误差都在可以承受的范围之内。此外，本研究未在更大尺度 500L 搅拌反应器上进行预处理过程物料的搅拌功率测定，这是由于该尺度下的实验要求大量的玉米秸秆预处理物料，耗费的人力和物力。综上可以表明，本研究得到的预处理过程玉米秸秆物料流变性质表征结果可以有效地应用于搅拌功率的 CFD 模拟中。

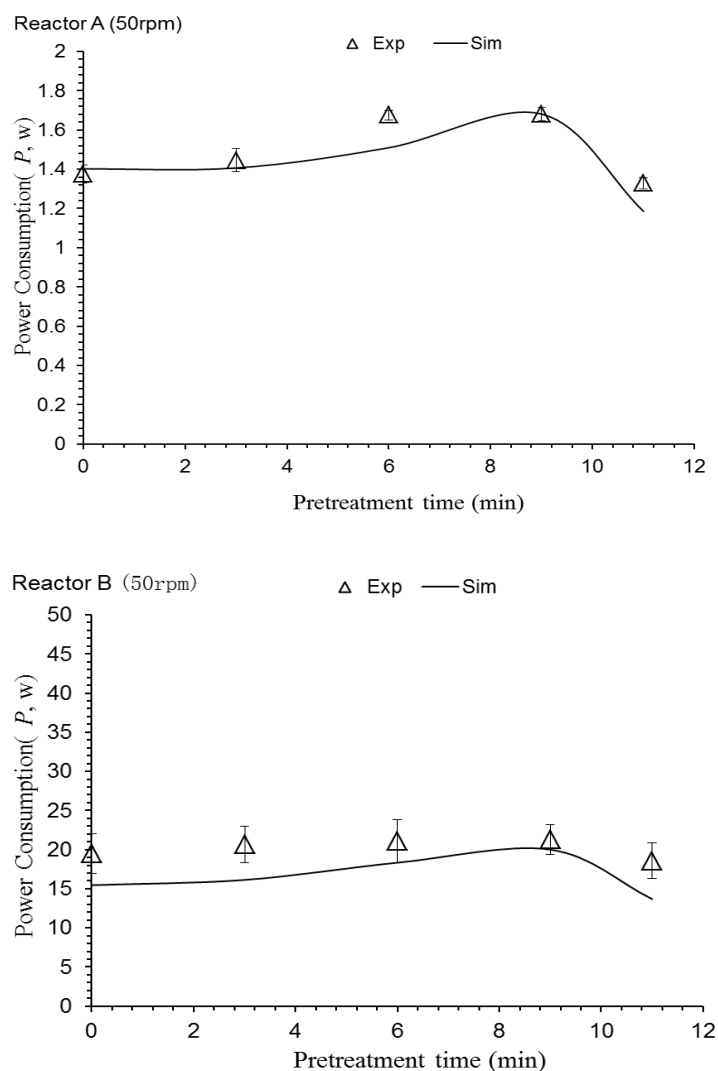


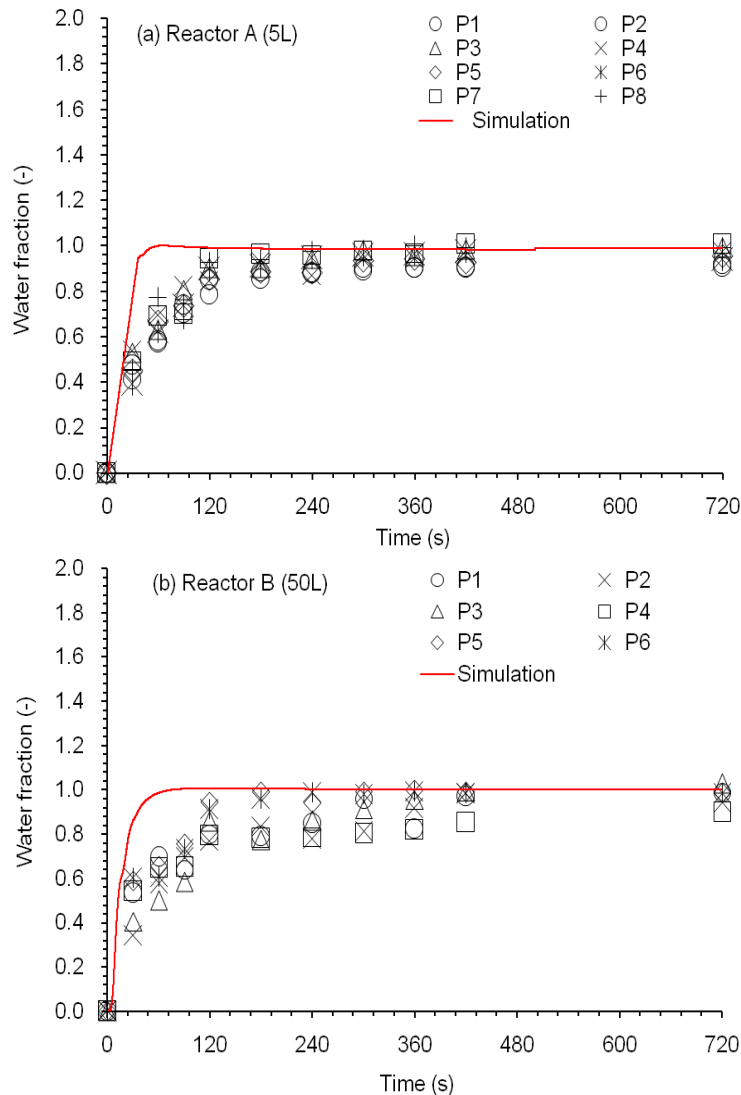
图 4.6 不同尺度的搅拌反应器内预处理过程玉米秸秆的实验功率和 CFD 模拟验证

Fig. 4.6 Comparison of the power consumption between CFD simulations and the mock-up experiments in the two mock-up reactors. Conditions: the pretreatment process (0, 3, 6, 9, 11min), 50rpm.

4.4.2 冷模试验与 CFD 模拟的混合效率验证

在搅拌反应器性能的研究中, 搅拌功率是反应器搅拌结构的操作功耗与混合的重要因素指标, 上一小节中 CFD 模拟的搅拌功率与实际试验值可以较好吻合, 但是这并不能直接表征搅拌反应器的混合性能。混合时间是评价搅拌混合性能好坏的最重要有效参数之一, 该参数能反映出实际搅拌混合过程中流体介质的传质效果, 但是由于本研究对象为高固含量的玉米秸秆体系, 物系的高固含量和颜色较深等物理性质导致试验中常规的混合时间的测定方法失效, 因而我们设计了搅拌混合的混合效率验证试验。

混合效率试验是通过监测搅拌反应器中固定监测点的不同时刻玉米秸秆体系的含水量变化趋势, 并与 CFD 模型相同位置的监测点的示踪剂含量的变化相对比, CFD 模型中使用的是未预处理的 50% 含水玉米秸秆的流变参数。同时, 为了增加混合效率验证的可信度, 我们分别在 5L、50L 和 500L 搅拌反应器中进行了有效的玉米秸秆与水分混合的重复试验。



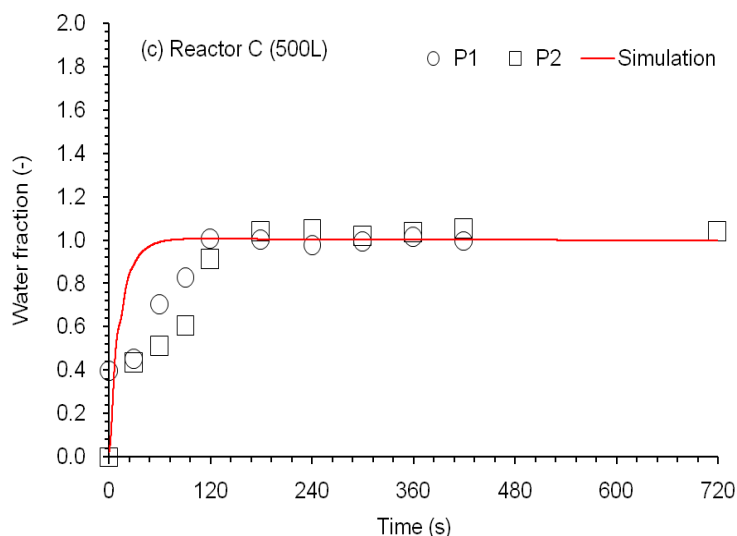


图 4.6 CFD 模拟的监测点示踪剂浓度变化趋势与试验监测点含水量变化趋势对比

Fig. 4.6 Comparison of response curves between CFD simulations and mixing experiments. CFD models monitored the tracer concentration at the same location with sampling, and experiments monitored the water fraction of CS during mixing. Both the concentration of CFD simulations and experiments were normalized by dividing the final concentration. All the agitation rate was 50 rpm, which was equal to the actual pretreatment, P1~P8 were different repeated experiments.

图 4.6 表示在 5L、50L 和 500L 三个不同尺度的搅拌反应器中监测点的玉米秸秆含水量变化趋势与 CFD 模拟监测点示踪剂浓度变化趋势的对比。为了能够直观地比较，含水量和示踪剂浓度的监测值都进行归一化处理（即除以最终混合均匀的含水量或者示踪剂浓度）。分析对比趋势变化，在搅拌混合的初始阶段，CFD 模拟的混合效率略高于实际试验混合，这是因为 CFD 模拟监测点示踪剂浓度的变化趋势是监测该位置质点的浓度变化，而试验中测定的则为该位置质点的小体积空间玉米秸秆的平均含水量，试验混合效率必然低于 CFD 模拟。但是，考察整个过程的混合效率对比，不同尺度搅拌反应器均在 120~180s 达到混合均匀，整体过程的 CFD 模拟趋势与试验含水量变化趋势可以较好地混合。这也就说明基于第 3 章流变模型构建的 CFD 模拟可以较好地预测螺带搅拌反应器的混合效率，可以应用于后续的 CFD 模拟搅拌反应器的结构与桨叶结构优化。

4.4 小结

基于第 3 章间接法测定的玉米秸秆物系的流变性质，在三个不同尺度的螺带搅拌反应器中，本章对该流变模型进行了有效的冷模实验与 CFD 模拟对比验证。

(1) 首先使用 Solidworks、Ansys 软件的 ICEM CFD 和 CFX 构建了三个不同尺度的螺带搅拌反应器的计算流体力学模型，并以 2 种牛顿流体的功率准数进行了 CFD 模型验证；

(2) 以螺带搅拌桨的搅拌功率为指标，对比了不同尺度反应器内的冷模实验与 CFD 模拟功率值的差异，有效地验证了获得的不同含水量下玉米秸秆和不同预处理时间的玉

米秸秆物系的流变参数的可信度与准确性；

(3) 为了考察螺带搅拌桨的混合效率，我们以玉米秸秆含水量为指标进行了干玉米秸秆与水的混合实验，并将取样点含水量的变化趋势与CFD模型中模拟监测点示踪剂浓度的响应曲线对比，结果表明两者的混合趋势较为吻合。

第 5 章 2.5m³ 预处理反应器的 CFD 模拟与设计

5.1 引言

在第2章阐述了本实验室的干法高温稀酸预处理技术，并已在实验室条件下实施了20L螺带式搅拌预处理反应器的有效运作，为后续的生物质能源的炼制提供原料。然而，伴随着生物质能源炼制技术的发展和逐渐成熟，20L体系的螺带式搅拌反应器远远达不到工业化尺度的预处理反应器的标准，同时由于预处理工段是生物质能源炼制过程最上游的和基础环节，工艺的放大迫切要求对预处理反应器进行放大设计和加工。

搅拌式预处理反应器尺度的放大，反应釜内部的传质混合与传热的要求必然会增加。如果随着反应器尺度的增加，反应釜的混合性能降低，木质纤维素原料的预处理效果会大幅度降低。那么在预处理工艺的放大过程中则会引起工艺放大的可行性和适用性受到极大的限制。因此，干法稀酸预处理工艺的放大研究必须建立在预处理反应器的有效放大基础上，对预处理反应器的CFD计算模拟与放大是降低放大成本、缩短反应器设计周期的有效方法。

在第3章和第4章中分别详细地讨论了如何构建高固含量玉米秸秆体系及预处理过程物系的流变模型和螺带式搅拌反应器的CFD模型与试验验证。因而，基于上述的CFD模型构建方法和预处理过程物系的流变参数，本章在考虑实际预处理压力温度和操作工艺等条件下，对2.5m³尺度的螺带式搅拌的预处理反应器进行了CFD模拟与设计，以搅拌功率和混合时间两个重要指标参数为对比参考因素，主要在反应器底部结构和螺带搅拌桨叶几何参数方面对螺带式预处理反应器进行有效模拟与设计，为预处理反应器设计与放大提供数据支持。

5.2 CFD 计算模拟体系与方法

5.2.1 CFD 模拟体系

本章CFD计算模拟放大的2.5m³螺带式搅拌预处理反应器中所使用的搅拌体系是基于本研究中干法稀酸预处理过程的5个不同时间节点的玉米秸秆，模型中使用的是该玉米秸秆体系的流变性质，具体流变参数如表3.4所示。

5.2.2 CFD 计算模拟方法

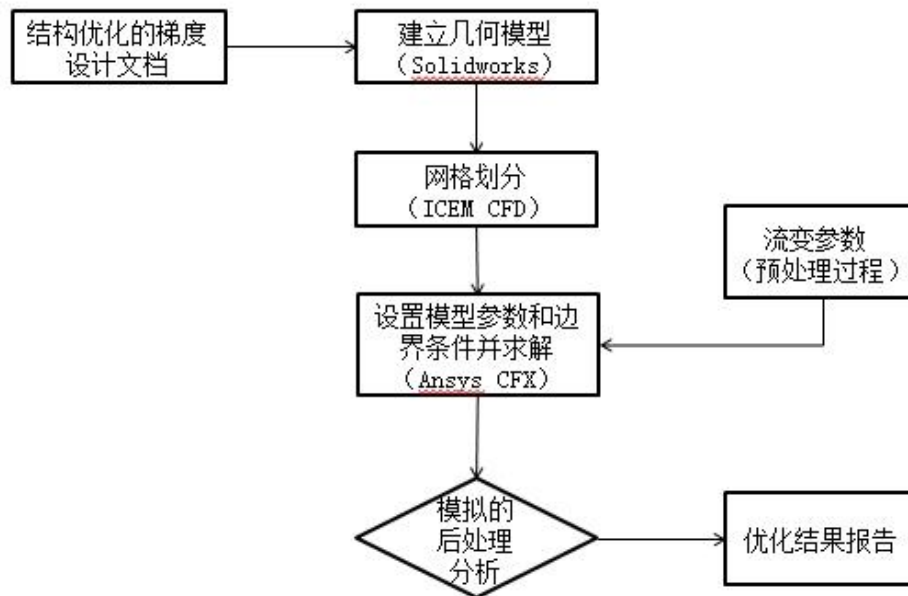


图5.1 预处理反应器的CFD计算模拟与放大的流程图

Fig. 5.1 Flow chart of CFD simulation and scale-up on the pretreatment reactor

预处理反应器的CFD计算模拟放大与结构优化的流程如图5.1所示，所使用的软件以及计算方法与第4章中所述相同，在进行底部结构计算式参考压力容器设计国家标准2012。反应器结构优化与搅拌桨叶结构参数优化时以混合性能为主要指标，并综合考虑搅拌功率、实际稀酸预处理工艺和操作条件等因素。

5.3 螺带搅拌反应器的流场特性

本研究所选择的螺带式搅拌预处理反应器的几何立体结构为普遍的圆筒形结构，内部的搅拌桨型式是主区域的单螺带式搅拌桨和底部的组合桨，该桨叶驱动下的流型可以在图5.2所示CFD模拟的流场速度分布图直观地看到。如图所示，单螺带桨叶浆叶驱动的全局循环为在螺带桨叶内部区域流体被驱动而上升流动，在搅拌轴附近下降流，在螺带桨叶内部边缘伴有局部的微循环混合，当然这也是剪切最强的区域，这些交界处形成的二次扰流可以更加有效地增强混合效果，总体上看单螺带桨叶的流型特征为轴向较强的混合（尤其在桨叶轴附近），这种流型的传质方式非常有利于高固含量、高粘度体系的混合。

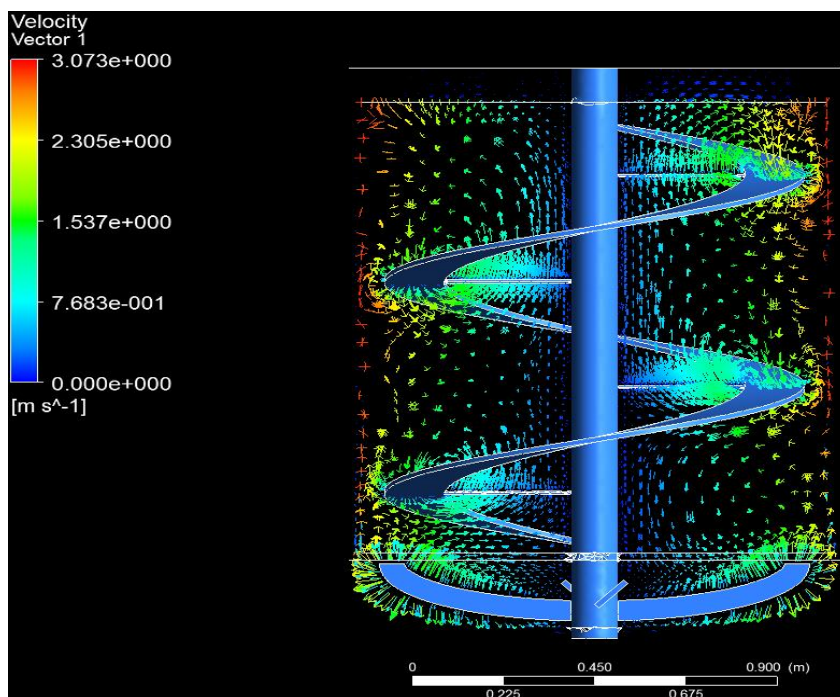


图 5.2 搅拌反应器内由组合螺带桨产生的速度分布和流场流型

Fig. 5.2 Velocity profile and fluid field in the reactor stirred by helical ribbon impeller

5.4 反应器的底部结构优化

本实验室的干法高温稀酸预处理优化工艺操作是 175°C 、 $1.3\sim 1.4\text{MPa}$ 的温度和压力条件，反应器即是一种低压的压力容器，此外，预处理玉米秸秆物系的流动性较差会影响实际预处理后出料，因而在反应器加工与设计过程中必须考虑反应器底部结构对设计加工、搅拌混合效果、出料和工艺设计等的影响。

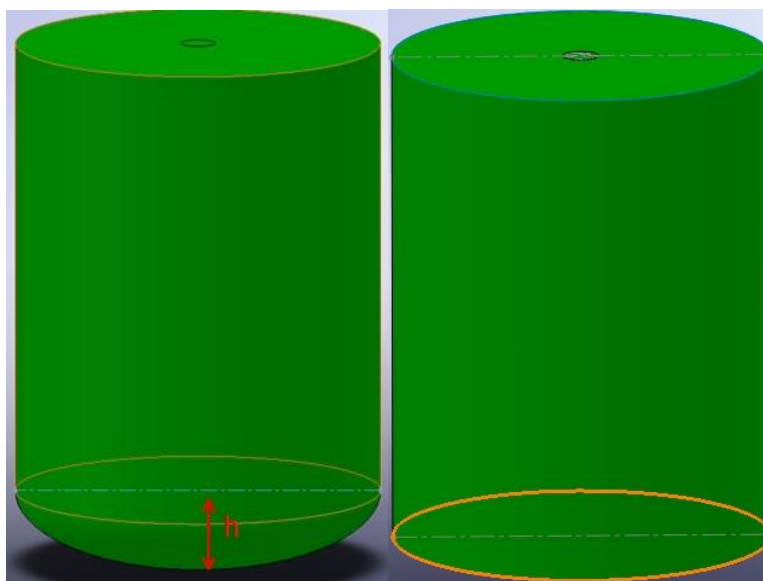


图 5.3 2.5m^3 预处理反应器的椭圆封底和平底的结构示意图

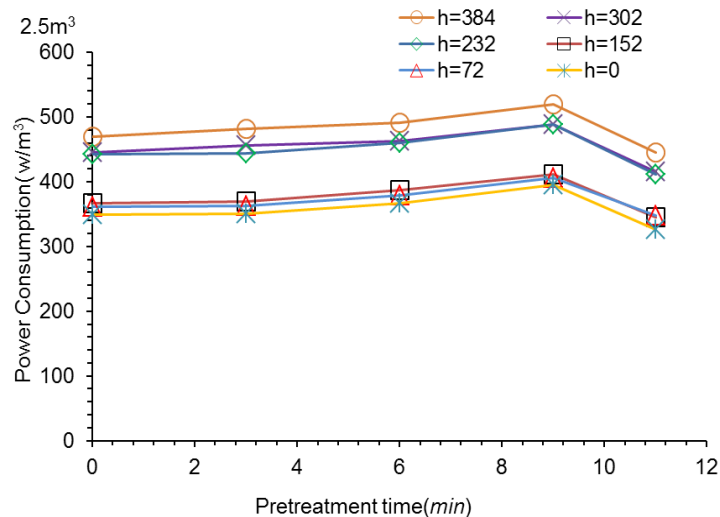
Fig. 5.3 Schematic drawings of the pretreatment reactor with elliptical bottom or flat bottom

预处理反应器是内压式反应器，内压式结构的底部结构加工一般采用凸形封头或平盖封头，其中凸形封头通常包括椭圆形封头、半球形封头与碟形封头等。同时，本预处理反应器应用于稀酸干法预处理，反应釜必须具备较好的耐高温、耐酸性能。综合考虑国内实际的设备生产条件和通用设计方法，基于压力容器设计GB2012的标准，底部结构使用椭圆封头设计，封头材料选用GB24511的S30408奥氏体的不锈钢材料，工作温度小于250度，焊接接头系数0.85。然而，底部椭圆封头的设计加工要求选择定量地选择封头弧高，底部弧高直接影响到整体搅拌体系的混合效果，因而我们将底部弧高作为主要参数来进行设计与考察。对于2.5m³预处理反应器的设计，几何结构如图5.3所示，具体尺寸如下：直径D=1206mm，椭圆封头弧高h。本小节主要考察计算了椭圆封头的加工设计参数，结合搅拌功率和混合时间指标，进行了不同弧高下反应器的CFD模拟对比。

表 5.1 不同底部弧高 (h) 的椭圆封头的计算参数

Table 5.1 The parameters of elliptical bottom with different arc height (h)

GB2012	h=0	h=72	h=152	h=232	h=302	h=384
形状系数 K	∞	12.01	2.96	1.46	1.00	0.74
计算厚度(mm)	∞	125.14	30.84	15.21	10.42	7.71
计算压力(MPa)	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78	1.78



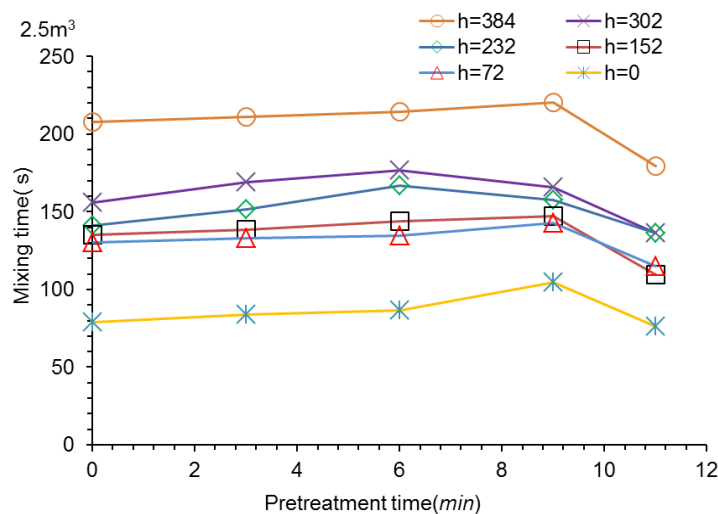


图5.4 2.5m³螺带搅拌反应器中底部椭圆封头的不同弧高(h)对预处理过程的单位体积搅拌功率和混合时间的影响(预处理过程的流变参数, 50rpm)

Fig. 5.4 Effect of h on the power consumption per volume and mixing time of the pretreatment process in the 2.5 m³ helically stirred reactor. (50rpm)

基于压力容器设计计算, 随着底部弧高的增加, 椭圆封头的内压受力面增加, 因而材料所需厚度逐渐降低, 材料厚度应与实际反应器釜体材料的厚度相近, 因而底部封头的厚度不适宜太厚。同时, 对不同弧高的圆底结构反应器进行不同梯度的CFD模拟结果, 弧底高度梯度为0-72-152-232-302-384mm, 考察其对单位体积功率和混合时间的影响, 如图5.4所示, 随着弧高的增加底部桨叶功率明显增加混合时间增加, 单位体积功率有所增加, 混合效率降低, 这说明反应釜底部椭圆封头的弧高增加会引起整体搅拌混合效率的降低, 可能是由于底部弧高增加会导致底部搅拌物系的循环速率降低, 弱化了主螺带桨的轴向流对底部的混合性能。但是, 底部椭圆封头的弧度太高会使得材料厚度的增加, 综合考察实际反应器加工与设计、材料消耗和预处理工艺进出料等因素, 确定选择h=232mm的弧高, 椭圆封头的钢材厚度必须大于15.21mm, 同时, 该弧高作为后续桨叶结构优化的底部结构基准弧高。

5.5 反应器的桨叶结构优化

在恒定的搅拌反应器中, 与对应搅拌釜的内径D和高度H, 单螺带搅拌桨叶重要的几何结构参数包括: 螺带桨螺距s、桨叶直径d、桨叶宽度w。基于前面章节构建的预处理过程的流变模型, 并结合CFD计算模拟的方法, 本章节研究了在2.5m³尺度下这3个桨叶结构参数的变化对搅拌反应器的单位体积搅拌功率和混合时间的影响, 并结合CFD模拟的流场速度分布等分析桨叶的优化特性。

5.5.1 桨叶螺距 s 对预处理过程的功率和混合时间的影响

如图5.5中所示, s是螺带搅拌桨叶的螺距, H是整个搅拌反应器内的装料或液位高

度（在本研究中，预处理反应器的设计有效体积为总体积的80%，即H为80%总体积的水平高度）。

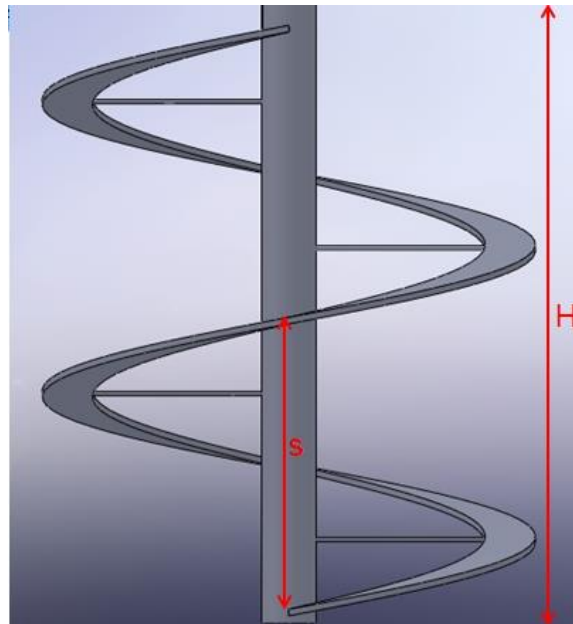


图 5.5 螺带搅拌桨叶的螺距 s 和反应器的整体高度 H

Fig. 5.5 Screw pitch of the helical impeller and height of the reactor

图5.6中表示的为，基于预处理过程不同时间节点的流变性质，在恒定螺带桨叶总高度下，CFD模拟对比的螺带桨叶螺距 s/H 梯度为0.22-0.27-0.32-0.37-0.42-0.47，螺带圈数依次为3.36-2.74-2.31-2.01-1.76-1.57，考察了桨叶螺距的变化对搅拌反应器的单位体积功率和混合时间的影响。分析图可以得到，随着 s/H 的增加，预处理过程的单位体积功率降低，混合时间先降低后增加， $s/H=0.32$ 和 0.37 的单位体积功率和混合时间差别不显著， $s/H=0.37$ 略优。同时，螺距较小时单位体积功率较大，而混合时间却是最长，当螺距增加到 $s/H=0.47$ 时，功率较小而混合时间并不是最小的，这说明在该尺度反应器中，螺距 s/H 存在优化值，在该螺距的小范围内的螺带搅拌桨叶的搅拌性能最佳。螺距对搅拌性能的优化可能存在以下原因：在螺距较小（ $s/H=0.22$ ）时，螺带圈数大而引起桨叶叶片和搅拌物系的接触面积的增加，摩擦阻力增加，搅拌功率相对有所增加，从而传质效果有所增强；但是，与螺距较大的桨叶相比，恒定的螺带搅拌转速搅拌产生的轴向速度场必然随着螺距的增加而增加，这意味着搅拌反应器内物系的循环速率提高，因而综合两方面因素，螺距的结构参数存在一个中间的较优值，该取值的小范围内搅拌桨的搅拌性能最优。

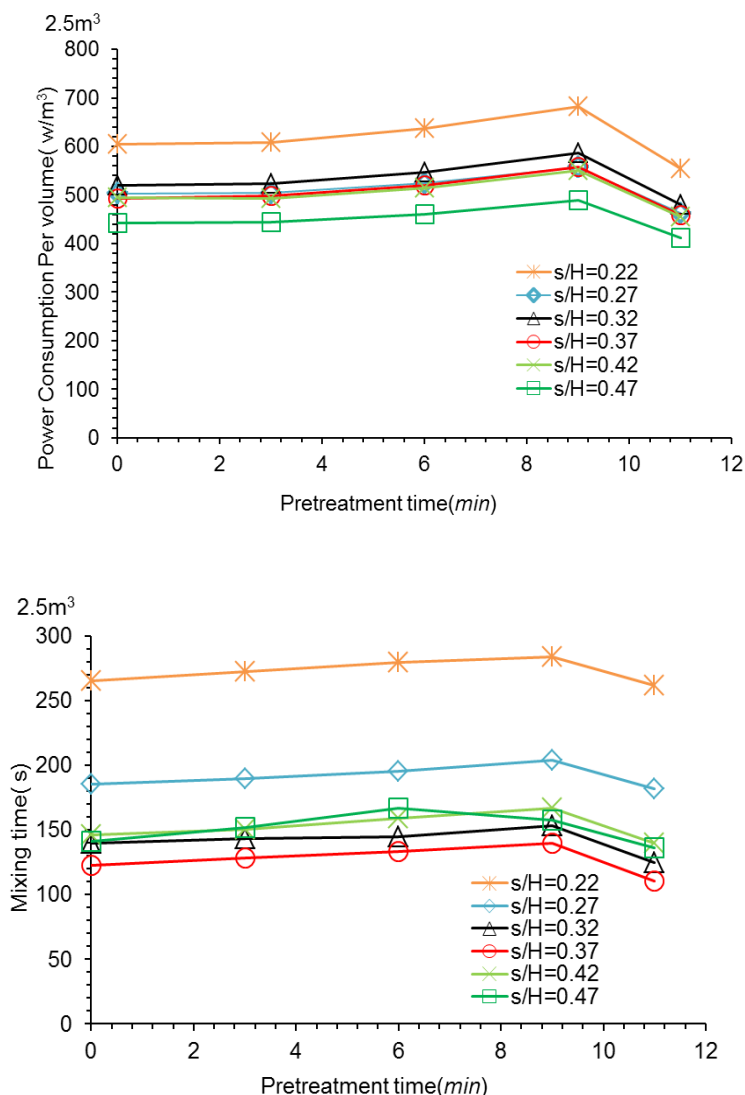


图5.6 2.5m³螺带搅拌反应器中不同螺距 (s/H) 对预处理过程的单位体积搅拌功率和混合时间的影响 (预处理过程的流变参数, 50rpm)

Fig. 5.6 Effect of s/H on the power consumption per volume and mixing time of the pretreatment process in the 2.5 m³ helically stirred reactor. (50rpm)

5.5.2 桨叶直径 d 对预处理过程的功率和混合时间的影响

图5.7中表示的是随着螺带桨叶的直径d和反应器内径D的比例增加, 在2.5m³预处理反应器内预处理过程的单位体积功率和混合时间的变化趋势。

螺带桨直径d/D梯度为0.80-0.82-0.85-0.87-0.90-0.92-0.95, d/D的增加, 搅拌消耗的单位体积功率逐渐增加, 增加的幅度不大, 这是因为随搅拌桨叶直径的增加, 搅拌浆产生的剪切速率会增加, 从而增加了单位体积功率的消耗。

随着桨叶剪切速率的增加, 搅拌桨叶的混合性能应该会更优, 但是由图5.6可以看到, 混合时间表现为先降低后增加的趋势, d/D=0.95时, 其混合时间反而比d/D=0.87和0.90

的大, $d/D=0.87$ 的混合时间最低, 分析原因, 这可能是桨叶直径的增加引起剪切速率的增加, 主要是增加搅拌桨叶的径向流动及微循环, 而螺带桨叶主要是轴向的大循环, 因而螺带直径增加强化了桨叶附近的径向流动及微循环也会导致搅拌轴附近等离螺带桨叶较远区域的轴向流动减弱, 但是可以得到中间的较优值, 混合时间的结果显示该反应器和搅拌物系下 $d/D=0.87$ 时, 桨叶搅拌性能最优。

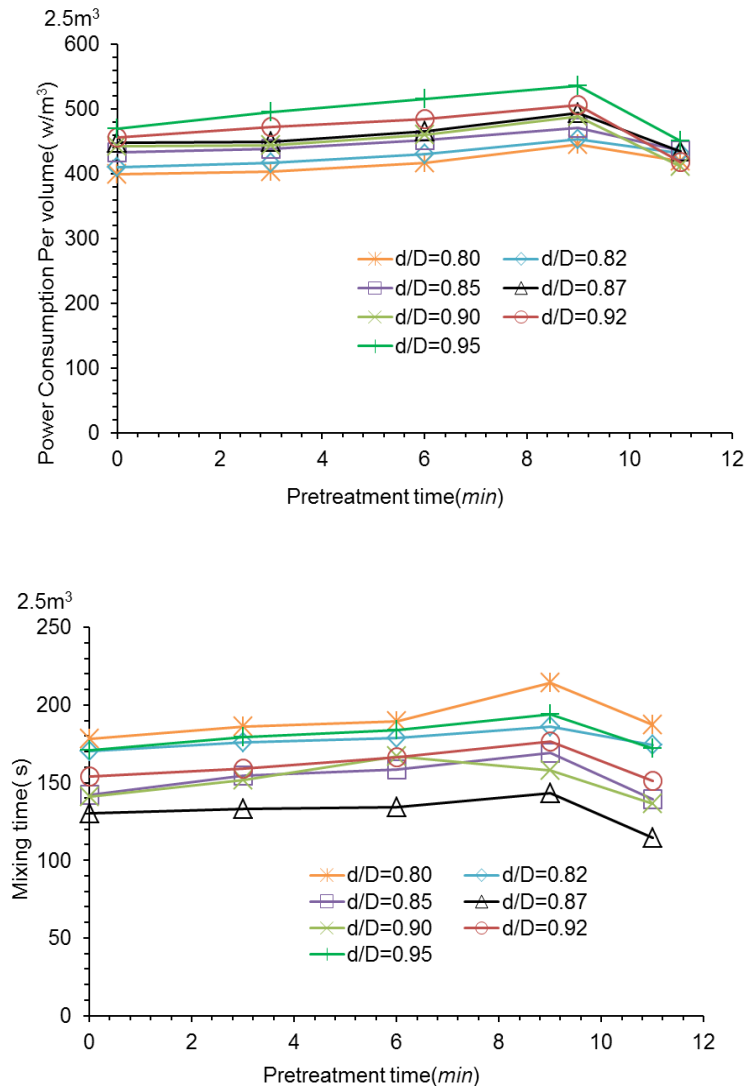


图5.7 $2.5m^3$ 螺带搅拌反应器中不同螺带直径 (d/D) 对预处理过程的单位体积搅拌功率和混合时间的影响 (预处理过程的流变参数, 50rpm)

Fig. 5.7 Effect of d/D on the power consumption per volume and mixing time of the pretreatment process in the $2.5 m^3$ helically stirred reactor. (50rpm)

5.5.3 桨叶宽度 w 对预处理过程的功率和混合时间的影响

图5.8中表示的是随着螺带桨叶的宽度 w 和反应器内径 D 的比例增加, 在尺度 $2.5m^3$ 预处理反应器内预处理过程的单位体积功率和混合时间的变化趋势。

螺带桨的桨叶宽度 w/D 梯度为0.05-0.09-0.13-0.17-0.21，随着 w/D 的增加，搅拌消耗的单位体积功率逐渐增加，因为在其他结构参数恒定下，桨叶宽度的增加必然引起螺带桨叶与搅拌物系的作用面积增加，因而螺带桨叶的轴向上升流动会明显增加，从而增加了单位体积功率的消耗。

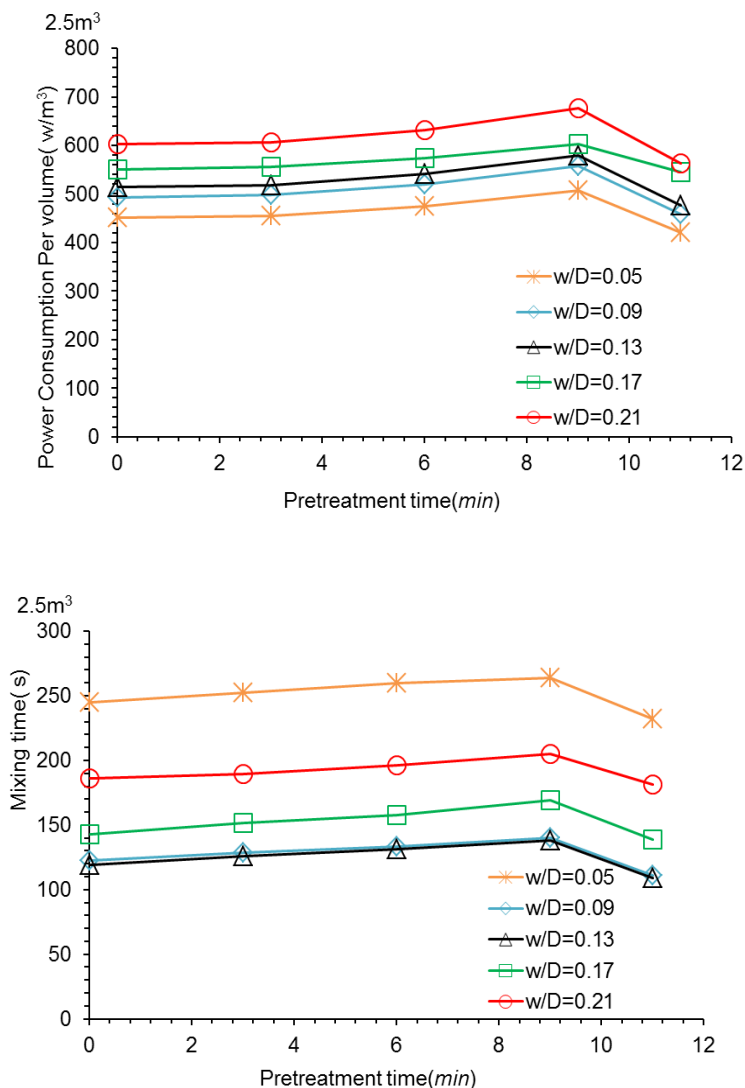


图5.8 2.5m³螺带搅拌反应器中不同桨叶宽度 (w/D) 对预处理过程的单位体积搅拌功率和混合时间的影响 (预处理过程的流变参数, 50rpm)

Fig. 5.8 Effect of w/D on the power consumption per volume and mixing time of the pretreatment process in the 2.5 m³ helically stirred reactor. (50rpm)

桨叶宽度的增加会引起搅拌的轴向流动增强，搅拌桨叶的混合性能应该会更优，但是由图5.8可以看到，混合时间表现为先降低后增加的趋势， $w/D=0.09$ 和 $w/D=0.13$ 时，两者的混合时间相当，但其反而比 $w/D=0.21$ 小。在此，对比了图5.9所示的速度场分布和流场流型，可以发现 $w/D=0.05$ 、0.13和0.21三者的轴向流动、径向流动和微循环存在在明

显的差异, $w/D=0.05$ 时的轴向流动最弱, 特别是在螺带桨叶的叶片之间的轴向流较其他两者的该区域流动弱化较大, 因而其混合效果最差; 同时, 对比 $w/D=0.13$ 和 $w/D=0.21$ 的速度场分布和流型可以看到, 桨叶宽度较大的搅拌驱动下, 其螺带桨叶的叶片之间的轴向流型非常单一, 是快速的轴向上升流, 桨叶外缘的速度场也相对偏弱, 而 $w/D=0.13$ 的桨叶结构下其桨叶叶片间的流场表现得更为协调, 轴向流与径向的微循环分布更为合理, 同时考虑到预处理过程体系的高固、高表观粘度性, 其传质混合本身就较慢, 过强的轴向流桨叶反而不适合。因而, 综合考虑混合、流场分布等因素, $w/D=0.13$ 为较优。

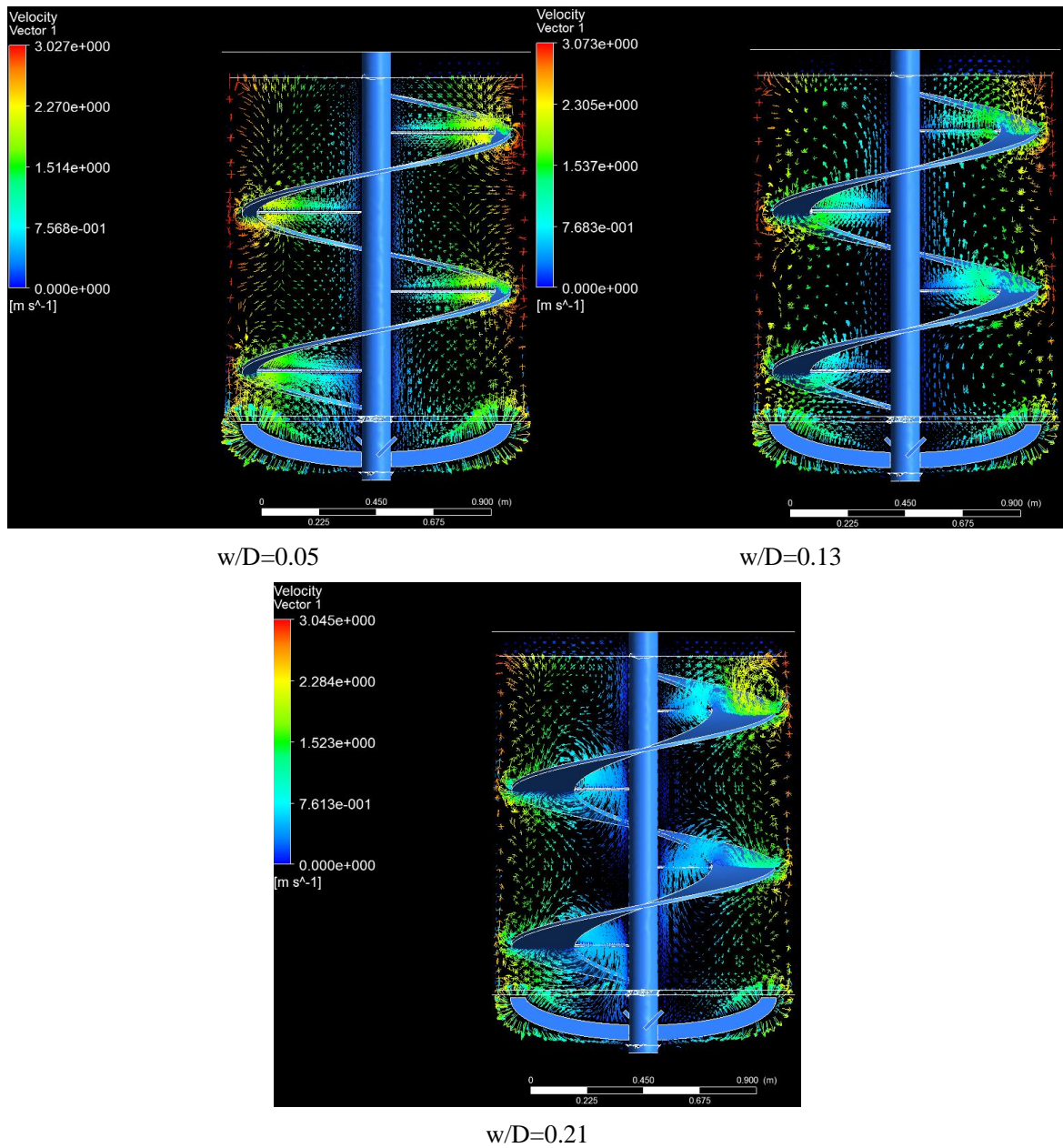


图 5.9 w/D 增大时, 速度场分布和流场流型的变化

Fig. 5.9 Change of Velocity profile and fluid field in the reactor as w/D increases

5.6 小结

本章使用计算流体力学模拟的方法进行了 2.5m^3 螺带搅拌反应器中的底部结构和螺带桨叶结构参数对预处理过程的单位体积功率和混合时间两个指标的影响进行了一定的研究,结果如下:

(1) 螺带桨流场的CFD模拟分析: 桨叶驱动的全局循环为在螺带桨叶内部区域流体被驱动而上升流动, 在搅拌轴附近下降流, 螺带桨叶边缘产生较强的径向流和剪切, 桨叶叶片之间及边缘伴有局部的微循环混合, 总体上看单螺带桨叶的流型特征为轴向较强的混合, 该流型说明桨叶比较适合易沉降、高固含量和高粘度体系的混合;

(2) 2.5m^3 螺带搅拌的预处理反应器的底部结构优化: 综合本实验室的稀酸预处理工艺条件、压力容器设计标准、CFD计算模拟和材料加工消耗等, 确定选择弧高 $h=232\text{mm}$ 的椭圆底部封头, 封头的钢材(S30408不锈钢)厚度必须大于 15.21mm ;

(3) 基于玉米秸秆的干法稀酸预处理技术和CFD计算模拟方法, 以搅拌功率和混合时间为指标, 重点考察在预处理十几分钟过程的搅拌混合性能, 2.5m^3 螺带搅拌的预处理反应器的搅拌桨叶优化结构确定为: $s/H=0.37$, $d/D=0.87$ 和 $w/D=0.13$ 。

第 6 章 结论与展望

6.1 结论

(1) 基于玉米秸秆的干法稀酸预处理工艺, 在固液比、稀酸用量等预处理操作条件相同情况下, 研究对比螺带搅拌预处理反应器与静态反应器的预处理效果, 前者在 185 °C 下的纤维素转化率达到 86.11% (高于静态反应器 190 °C 的转化率), 同时, 搅拌预处理的三种主要抑制物 (糠醛、羟甲基糠醛和乙酸) 的浓度也明显降低, 这表明螺带搅拌可以强化反应器的混合、传质与传热, 降低能耗和提高预处理效果。

(2) 在优化的稀酸预处理工艺下, 研究了预处理过程中不同时间节点 (0-11min) 的玉米秸秆物料的组分变化和抑制物浓度的变化规律, 同时这也为预处理过程体系的计算流体力学模拟作了其化学组分的说明。

(3) 构建了螺带式搅拌的高固含量玉米秸秆物系的表观粘度、有效剪切速率的表征方法, 并建立幂律模型的流变参数的间接测定方法, 该方法可以应用于其他木质纤维素原料物系的流变性质的表征。

(2) 流变性质的表征结果表明: 对于未经过预处理的玉米秸秆体系, 其表现出剪切稀化的非牛顿流体特性, 不同含水量 (0%-60%) 对玉米秸秆的流变性质影响显著, 含水量的增加会引起稠度系数的增加, 但流变指数表现为先降低后稳定的趋势, 即存在剪切稀化特性先增加后稳定的趋势。

(3) 流变参数的测定结果表明: 干法稀酸预处理过程中的不同时间节点的玉米秸秆物系的流变性质变化不明显, 流变指数 n 值略降低至 0.17, 与未预处理玉米秸秆相比, 其剪切稀化性质有所增强, 这与预处理过程对其结构的破坏和化学组分的改变等因素相关。

(4) 使用Solidworks、Ansys软件的ICEM CFD和CFX构建了三个不同尺度 (5L, 50L 和 500L) 的螺带搅拌反应器的计算流体力学模型, 以功率准数 N_p 为指标, 使用玉米糖浆和甘油这两种牛顿流体进行了CFD模型网格无关性分析和模拟验证。

(5) 以螺带搅拌桨的搅拌功率为指标, 对比了不同尺度反应器内的实际冷模实验与CFD模拟功率值的差异, 有效地验证了获得的不同含水量下玉米秸秆和不同预处理时间的玉米秸秆物系幂律流变参数的可信度与准确性。

(6) 为了考察螺带搅拌桨的混合效率, 我们以玉米秸秆含水量为指标进行了三个不同尺度螺带搅拌反应器的干玉米秸秆与水的混合实验, 并将取样点含水量的变化趋势与CFD模型中模拟监测点示踪剂浓度的响应曲线对比, 结果表明两者的混合趋势较为吻合。

(7) 螺带浆流场的CFD模拟分析: 桨叶驱动的全局循环为在螺带桨叶内部区域流体被驱动而上升流动, 在搅拌轴附近下降流, 螺带桨叶边缘产生较强的径向流和剪切,

桨叶叶片之间及边缘伴有局部的微循环混合,总体上看单螺带桨叶的流型特征为轴向较强的混合,该流型说明桨叶比较适合易沉降、高固含量和高粘度体系的混合。

(8) 2.5m³螺带搅拌的预处理反应器的底部结构优化:综合本实验室的稀酸预处理工艺条件、压力容器设计标准、CFD计算模拟和材料加工消耗等,确定选择弧高 $h=232\text{mm}$ 的椭圆底部封头,封头的钢材(S30408不锈钢)厚度必须大于15.21mm。

(9) 基于玉米秸秆的干法稀酸预处理技术和CFD计算模拟方法,以搅拌功率和混合时间为指标,重点考察在预处理十几分钟过程的搅拌混合性能,2.5m³螺带搅拌的预处理反应器的搅拌桨叶优化结构确定为: $s/H=0.37$, $d/D=0.87$ 和 $w/D=0.13$ 。

6.2 展望

本文在干法稀酸预处理反应器中引入螺带搅拌来强化传热与传质混合,提高了玉米秸秆的预处理效果,降低了预处理产生的抑制物含量;以搅拌功率和混合效率为指标,构建和验证了高固木质纤维素体系的流变参数表征模型,并应用于计算流体力学的计算模拟,最后将建立的CFD模型在2.5m³的螺带搅拌预处理反应器中进行了底部结构的设计与桨叶结构参数的优化,为搅拌式的预处理反应器放大与设计提供了一定的依据。在后续的预处理技术及反应器的研究中,可以以添加预处理反应、搅拌传热等实际因素来优化CFD模型,从而更为有效的、准确地指导反应器的设计和放大。

符号说明

d	搅拌桨直径, m
D	反应器内径, m
C	几何结构数群参数
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
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
Re_m	搅拌雷诺数
S	螺带桨叶的螺距, m
N_{p-exp}	功率准数的实验值
N_{p-sim}	功率准数的 CFD 模拟值
w	螺带桨叶宽度 m
γ_{eff}	有效剪切速率, s ⁻¹
μ	流体粘度, Pa s
η_a	表观粘度, Pa s
ρ	密度, kg/m ³

参考文献

- [1] Vishnu M, Mala R. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals and biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2012, 38: 522-550
- [2] 刘荣章. 我国生物质能源开发技术与策略. *中国农业科技导报*. 2006, 8(4): 40-45
- [3] Osvalda S, Riccardo C, Piero S. A thermogravimetric study of nonfossil solid fuels. *Oxidative Pyrolysis and Char Combustion*. 2002, 34 (10): 89-96
- [4] Tillman D A. A Biomass cofiring, the technology, the experience, the combustion consequences. *Biomass and Bioenergy*. 2009, 9 (3): 2370-2379
- [5] Jarvinen T, Alakangas E. Cofiring of biomass-evaluation of fuel procurement and handling in selected existing plants and exchange of information. Finland: VTT Energy. 2001, 45 (5): 276-281
- [6] Sandor D, Wallace R, Peterson S, 2008. *Understanding the Growth of the Cellulosic Ethanol Industry*.
- [7] Lynd L R. Overview and evaluation of fuel ethanol from cellulosic biomass: technology, economics, the environment, and policy. *Annual Review of Energy and the Environment*. 1996, 21 (1): 403-465
- [8] Wyman C. *Handbook on bioethanol: production and utilization*. CRC, 1996
- [9] Yang B, Wyman C E. Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol. *Biofuels Bioproducts and Biorefining*. 2008, 2 (1): 26-40.
- [10] Galbe M, Gorwa-Grauslund M F, Zacchi G. Bio-ethanol-the fuel of tomorrow from the residues of today. *Trends in Biotechnology*. 2006, 24 (12): 549-556
- [11] Galbe M, Zacchi G. Pretreatment of lignocellulosic materials for efficient bioethanol production. *Adv. Biochem. Engineering Biotechnology*. 2007, 108, 41-65
- [12] Hendriks A, Zeeman G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*. 2009, 100 (1): 10-18
- [13] Zhang J, Chu D Q, Huang J, Yu Z C, Dai G C, Bao J. Simultaneous saccharification and ethanol fermentation at high corn stover solids loading in a helical stirring bioreactor. *Biotechnology Bioengineering*. 2010, 105: 718-728
- [14] Liu W, Wang Y M, Yu Z C, Bao J. Simultaneous saccharification and microbial lipid fermentation of corn stover by oleaginous yeast *Trichosporon cutaneum*. *Bioresource Technology*. 2012, 118: 13-18
- [15] Saha B C, Iten L B, Cotta M A, Wu Y V. Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol. *Process Biochemical*. 2005, 40:

3693-3700

- [16] Modenbach A A, Nokes S E. Enzymatic hydrolysis of biomass at high-solids loadings-A review. *Biomass and Bioenergy*. 2013, 56: 526-544
- [17] Barakat A, Vries H d, Rouau X. Dry fractionation process as an important step in current and future lignocellulose biorefineries: A review. *Bioresource Technology*. 2013, 134: 362-373
- [18] Zhang J, Wang X S, Chu D Q, He Y Q, Bao J. Dry pretreatment of lignocellulose with extremely low steam and water usage for bioethanol production. *Bioresource Technology*. 2011, 102: 4480-4488
- [19] Jacqueta N, Vanderghema C, Danthineb S, *et al*. Influence of steam explosion on physicochemical properties and hydrolysis rate of pure cellulose fibers. *Bioresource Technology*. 2012, 121: 221-227
- [20] Wyman C E, Dale B E, Elander R T, Holtzapple M, Ladisch M R, Lee Y Y. Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. *Bioresource Technology*. 2005, 96: 1959-1966
- [21] Humbird D, Davis R, Tao L, Kinchin C, Hsu D, Aden A, 2011. Process design and economics for biochemical conversion of lignocellulosic biomass to ethanol: dilute-acid pretreatment and enzymatic hydrolysis of corn stover. National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO
- [22] Chang S, Zhao Z L, Zheng A Q, Li Z M, *et al*. Effect of hydrothermal pretreatment on pro-oil produced from fast pyrolysis of eucalyptus wood in a fluidized bed reactor. *Bioresource Technology*. 2013, 138: 321-328
- [23] Li H Q, Li C L, Sand T, Xu J. Pretreatment on *Miscanthus lutarioriparius* by liquid hot water for efficient ethanol. *Biotechnology for Biofuels*. 2013, 6:76
- [24] Torget R, Walter P, Himmel M, *et al*. Dilute-acid pretreatment of corn residues and short-rotation woody crops. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 1991, 28 (1): 75-86
- [25] Tucker M P, Kim K H, Newman M M, *et al*. Effects of temperature and moisture on dilute-acid steam explosion pretreatment of corn stover and cellulase enzyme digestibility. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2003, 105 (1): 165-177
- [26] Schell D J, Farmer J, Newman M, *et al*. Dilute-sulfuric acid pretreatment of corn stover in pilot-scale reactor. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2003, 105 (1): 69-85
- [27] Wyman C E. What is (and is not) vital to advancing cellulosic ethanol. *Trends in Biotechnology*. 2007, 25 (4): 153-157
- [28] Ohgren K, Galbe M, Zacchi G. Optimization of steam pretreatment of SO₂-impregnated corn stover for fuel ethanol production. *App. Biochemical Biotechnology*. 2005, 124: 1055-1067.
- [29] Wyman C E, Dale B E, Elander R T, Hpltzapple M T, Ladisch M R, Lee Y Y. Comparative sugar recovery data from laboratory scale application of leading pretreatment

- technologies to corn stover. *Bioresource Technology*. 2005, 96: 2026-2032
- [30] Wyman C, Kumar R, Dale B, Elander R, Holtzaple M, Ladisch M, Lee Y, Moniruuzzaman M, Saddler J. Comparative data for enzymatic digestion of corn stover and poplar wood after pretreatment by leading technologies. *In AICHE. Annual Meeting*; San Francisco, California; 2006
- [31] Ohgren K, Bura R, Saddler j, Zacchi G. Effect of hemicellulose and ligin removal on enzymatic hydrolysis of steam pretreated corn stover. *Bioresource Technology*. 2007, 98: 2503-2510
- [32] Kristensen J B, Felby C, Jørgensen H. Determining yields in high solids enzymatic hydrolysis of biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2009, 156 (1): 127-132
- [33] Wingren A, Galbe M, Zacchi G. Techno-Economic Evaluation of Producing Ethanol from Softwood: Comparison of SSF and SHF and Identification of Bottlenecks. *Biotechnology Progress*. 2003, 19 (4): 1109-1117
- [34] Esteghlalian A, Hashimoto A G, Fenske J J, *et al.* Modeling and optimization of the dilute sulfuric acid pretreatment of corn stover, poplar and switchgrass. *Bioresource Technology*. 1997, 59 (2): 129-136
- [35] Garrote G, Domínguez H, Parajó J C. Autohydrolysis of corncob: study of non-isothermal operation for xylooligosaccharide production. *Journal of Food Engineering*. 2002, 52 (3): 211-218
- [36] 张建. 木质纤维素原料生物转化生产纤维素乙醇过程的关键技术研究. 华东理工大学, 2011
- [37] Han M, Kang K E, Kim Y, Choi G. High efficiency bioethanol production from barley straw using a continuous pretreatment reactor. *Process Biochemistry*. 2013, 48: 488-495
- [38] Zhu Y, Lee Y Y, Elander R T. Dilute-acid pretreatment of corn stover using a high-solids percolation reactor. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2004, 117 (2): 103-114
- [39] Yan L, Zhang H, Chen J, *et al.* Dilute sulfuric acid cycle spray flow-through pretreatment of corn stover for enhancement of sugar recovery. *Bioresource Technology*. 2009, 100 (5): 1803-1808
- [40] Humbird D, Davis R, Tao L, Kinchin C, Hsu D, Aden A. Dilute-Acid Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover. *Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol*. National Renewable Energy Laboratory Golden, Colorado, 2011
- [41] Mohagheghi A, Tucher M, Grohmann K, Wyman C. High solids simultaneous saccharification and fermentation of pretreated wheat straw to ethanol. *Appl Biochemical Biotechnology*. 1992, 33: 67-81

- [42] Zhang J, Chu D Q, Huang J, *et al.* Simultaneous saccharification and ethanol fermentation at high corn stover solids loading in a helical stirring bioreactor. *Biotechnology and Bioengineering*. 2010, 105 (4): 718-728
- [43] Viamajala K, 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
- [44] Kim J S, Lee Y Y, Torget R.W. Cellulose hydrolysis under extremely low sulfuric acid and high-temperature conditions. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2001, 91 (1): 331-340
- [45] Houchin T L, Hanley T R. Measurement of rheology of distiller's grain slurries using a helical impeller viscometer. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2004, 114 (1): 723-732
- [46] Kembrowski Z, Kristiansen B. Rheometry of fermentation liquids. *Biotechnology Bioengineering*. 1986, 28: 1474-1483
- [47] Derakhshandeh B, Kerekes R J, Hatzikiriakos S J, Bennington C P J. Rheology of pulp fibre suspensions: A critical review. *Chemical Engineering Science*. 2011, 66: 3460-3470
- [48] Knutsen J, Liberatore M. Rheology of high-solids biomass slurries for biorefinery applications [J]. *Journal of Rheology*. 2009, 53(4): 877-893
- [49] Powell R. Rheology of suspensions of rodlike particles [J]. *Journal of Statistical Physics*. 1991, 62(5-6): 1073-1094
- [50] Stickel J, Powell R. Fluid mechanics and rheology of dense suspensions [J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*. 2005, 37: 129-149
- [52] Nguyen Q, Boger D. Measuring the flow properties of yield stress fluids [J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*. 1992, 24: 47-88
- [53] Wiman M, Palmqvist B, Tornberg E, Liden G. Rheological characterization of dilute acid pretreated softwood [J]. *Biotechnology and Bioengineering*. 2011, 108(5): 1031-1041.
- [54] Pimenova N, Hanley T. Measurement of rheological properties of corn stover suspensions [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 2003, 106(1-3): 383-392
- [55] Pimenova N, Hanley T. Effect of corn stover concentration on rheological characteristics[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2004, 114(1-3): 347-360
- [56] Delaplace G, Guerin R, Leuliet J, 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
- [57] Wu B X. CFD simulation of mixing in egg-shaped anaerobic digesters. *Water Research*. 2010, 44:1507-1519
- [58] Yan W C, Shi D P, Luo Z H, Lu Y H. Three-dimensional CFD study of liquid-solid flow behaviors in tubular loop polymerization reactors: The effect of guide vane. *Chemical*

- Engineering Science. 2011, 66: 4127-4137
- [59] Khongprom P, Aimdilokwong A, Limtrakul S, Vatanatham T, Ramachandran P A. Axial gas and solids mixing in a down flow circulating fluidized bed reactor based on CFD simulation. Chemical Engineering Science. 2012, 73: 8-19
- [60] Martin R, Paul W C. Flow and mixing performance in helical ribbon mixers Chemical Engineering Science. 2012(84): 382-398
- [61] Janajreh I, Shrah M A. Numerical and experimental investigation of downdraft gasification of wood chips. Energy conversion and Management. 2013, 65: 783-792
- [62] 李万平 著. 计算流体力学. 华中科技大学出版社, 2004
- [63] Yang B, Wyman C. Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol. Biofuels Bioproducts and Biorefining. 2008, 2(1): 26-40
- [64] Sluiter A, Hames B, Ruiz R, Scarlat C, Sluiter J, Templeton D, Crocker D, 2008a. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO
- [65] Sluiter A, Hames B, Ruiz R, Scarlata C, Sluiter J, Templeton D, 2008b. Determination of sugars, byproducts, and degradation products in liquid fraction process samples. National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO
- [66] Wu B X. CFD simulation of mixing for high-solids anaerobic digestion. Biotechnology Bioengineering. 2012, 109: 2116-2126
- [67] Wiman M, Palmqvist B, Tornberg E, Liden G. Rheological Characterization of Dilute acid pretreated softwood. Biotechnology Bioengineering. 2011, 108: 1031-1041
- [68] Lavenson D M, Tozzi E J, McCarthy M J, Powell R L. Yield stress of pretreated corn stover suspensions using magnetic resonance imaging. Biotechnology Bioengineering. 2011, 108: 2312-2319
- [69] Ranade V V, Bourne J R, Joshi J B. Fluid mechanics and blending in agitated tanks. Chemical Engineering Science. 1991, 46: 1883-1893
- [70] Stickel J J, Powell R L. Fluid mechanics and rheology of dense suspensions. Annual Review of Fluid Mechanics. 2005, 37: 129-149
- [71] Gabelle J C, Jourdier E, Licht R B, Chaabane F B, Henaut I, Morchain J, Augier F. Impact of rheology on the mass transfer coefficient during the growth phase of *Trichoderma reesei* in stirred bioreactors. Chemical Engineering Science. 2012, 75: 408-417
- [72] Metzner A B, Otto R E. Agitation of non-Newtonian fluids. AIChE Journal. 1957, 3: 3-10
- [73] 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
- [74] Chen Y R. Impeller power consumption in mixing livestock manure slurries. Trans. ASAE. 1981, 24: 187-192
- [75] Paul E L, Atiemo-Obeng V A, Kresta S M, 2004. Handbook of industrial mixing. Nex Jersey, John Wiley Sons
- [76] 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

致谢

本论文的研究课题是在鲍杰教授三年的悉心指导下完成的，鲍老师治学严谨，学识渊博，对学生的亲切关怀和谆谆教诲深刻地影响着我，让我受益匪浅，在此谨向鲍老师致以诚挚的谢意和崇高的敬意！

其次，感谢张建老师、高秋强老师对我课题研究以及生活上的指导和关心，帮助我度过实验和生活中的各种难关。

感谢在课题研究上给予我帮助的安瑞鑫、何燕青、刘刚、刘克、冉红等实验室同学，感谢他们提供的无私帮助与关怀。

感谢我的好哥们周生果、白方敏和丁少鹏，来自五湖四海的我们在华理相聚，是你们的那份包容和兄弟情谊让我在寝室找到了家的温馨。

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。

回想这三年的光阴，我的心情难以平静，从进实验室开始我的课题到此刻完成论文，有太多帮助过我的师兄师姐、同学、朋友和学校工作人员，在此请接受我最为诚挚的谢意。