

学校代码: 10251

学 号: 030110952

華東理工大學

硕 士 学 位 论 文

高固体含量下木质纤维素酶解过程
题 目 的计算流体力学模拟及反应器设计

专 业 化学工艺

研究方向 生物炼制

姓 名 安瑞鑫

导 师 鲍杰

定稿时间: 2014 年 5 月 26 日

分类号: TQ352.78 密级: _____

U D C: _____

华东理工大学

学位论文

高固体含量下木质纤维素酶解过程的计算流体力学模拟
及反应器设计

安瑞鑫

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: 化学工艺

论文定稿日期: 2014-04-15 论文答辩日期: 2014-05-23

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 月 日

高固体含量下木质纤维素酶解过程的计算流体力学模拟及反应器设计

摘要

纤维素生物质的酶水解是木质纤维素生物炼制过程中至关重要的环节。酶解过程的效率对于后续生物炼制过程中发酵菌种的生长、产物得率以及过程能耗有很大的影响。为了降低生物乙醇炼制成本，酶解过程需要在高固体含量木质纤维素原料下进行，然而高的固体含量会对反应器内部的物料混合、传质传热等造成很大影响，进而导致反应过程能耗增高、转化率降低。本文对高固体含量(30%)的预处理后玉米秸秆原料在螺带搅拌桨生物反应器中的酶解过程进行了研究。实验中分别从糖浓度变化、不溶固体含量、颗粒粒径分布以及物料流变性质等方面对酶解过程进行了考察。结果表明，随着酶解过程的进行，糖浓度逐渐增高，不溶固体含量逐渐降低，颗粒粒径均分布在 0-500 μm 范围内，并且随着酶解反应的进行粒径逐渐减小。酶解体系为非牛顿剪切稀化流体，并且随着酶解时间的推移，物料的粘稠度逐渐降低，剪切稀化性质逐渐减弱。本文使用计算流体力学软件作为计算工具，对酶解反应过程进行了合理简化，成功地建立了能够有效模拟木质纤维素酶解过程的 CFD 模型；并且尝试在模型中引入流变性质随时间的变化方程来进行酶解过程的动态模拟。本文应用所建的 CFD 模型对螺带搅拌桨的三个结构参数对反应器混合及功耗的影响进行了考察。结果发现， d/D 是对反应器内混合及耗能影响最大的结构参数， d/D 的增大可在一定程度上增强反应器内混合效果，但也会增加搅拌过程功耗。在对搅拌转速的考察中发现，转速对反应器功耗和混合时间的影响受反应器结构以及物料流变性质的影响。总的来看，转速的增大将导致反应器功耗增大，混合时间减少；并且随着转速的增大，转速对于混合的增强效果逐渐减小。在对酶解反应器进行放大时，采用单位体积功率相等的放大准则能够得到较好的效果。本文对玉米秸秆酶解过程的研究以及酶解反应器的计算流体力学模拟为木质纤维素生物炼制的计算模拟奠定了基础，同时也为生物反应器的设计、优化以及工业放大提供了基础研究。

关键词：木质纤维素；酶水解；流变学模型；计算流体力学(CFD)；反应器结构优化

CFD Simulation and Reactor Design for High Solid Content Lignocelluloses Enzyme Hydrolysis

Abstract

Enzyme hydrolysis is a vital part in lignocelluloses bio-refining process. The efficiency of enzyme hydrolysis can have great influence on the growth of bacteria in fermentation, product yield and energy consumption of the downstream process. In order to reduce the cost of bioethanol refining, high solid content of raw material is needed. But high solid loading can cause great influence on mass and heat transfer in the reactor, thus leading to increased reaction process power consumption and low conversion rate. In this paper, the enzyme hydrolysis of high solid content (30%) corn stover in 5L helical ribbon impeller bioreactor was studied. Insoluble solid content, sugar concentration, particle size distribution and rheology property change of the material during enzyme hydrolysis were investigated. The results show that, during the digestion process, sugar concentration increased gradually, while insoluble solid content and particle size decreased. Materials all shows a shear-thinning non Newton behavior and the viscosity reducing gradually during the hydrolysis. Computational fluid dynamics (CFD) was used in this paper, a CFD simulation of enzyme hydrolysis process was established successfully and the rheology property change during the hydrolysis was introduced as an equation for dynamic simulation. The investigation of structure and operating parameters were conducted by using the CFD model. The results show that, d/D is the most important effector in the power consumption and mixing of the reactor. The increase of d/D can lead to increased power consumption and decreased mixing time. The effect of rotation speed is influenced by the structure of the reactor and the properties of material. In general, with the increase of rotation speed, the power consumption increases and mixing time decreases. Moreover, with the increase of rotation speed, its effect on mixing performance also decreased. Finally, in the magnification of the reactor, using equal power per unit volume rule can get better performance. This paper laid a foundation for the CFD simulation of lignocelluloses biorefining process, and provide basic research for the design, optimization and industrialization of bioreactors.

Keywords: Cellulose ethanol, enzyme hydrolysis, CFD simulation, helical ribbon impeller, reactor optimization

目录

前言.....	1
第 1 章 文献综述.....	2
1.1 木质纤维素生物炼制.....	2
1.1.1 原料的前处理.....	3
1.1.2 原料的预处理.....	3
1.1.3 酶解糖化.....	4
1.1.4 发酵.....	4
1.1.5 乙醇的分离.....	4
1.2 木质纤维素乙醇的酶解.....	4
1.3 酶解过程性质测定.....	5
1.4 计算流体力学.....	7
1.4.1 计算流体力学的发展.....	7
1.4.2 计算流体力学的数值模拟.....	7
1.5 课题研究内容与意义.....	9
1.5.1 本课题的主要研究内容.....	9
1.5.2 本课题的意义.....	10
第 2 章 实验材料与方法.....	11
2.1 实验材料与设备.....	11
2.1.1 实验原料.....	11
2.1.2 酶解反应器.....	11
2.1.3 模拟软件.....	12
2.2 实验仪器及试剂.....	12
2.3 实验条件及方法.....	13
2.3.1 酶解反应条件.....	13
2.3.2 物料流变性质测定.....	13
2.3.3 糖浓度分析方法.....	15
2.3.4 CFD 模型建立.....	15
第 3 章 玉米秸秆酶解过程性质变化.....	17
3.1 酶解功率变化.....	17
3.2 糖浓度及不溶固体含量变化.....	18
3.3 酶解物料粒径分布变化.....	19
3.4 玉米秸秆酶解过程流变学性质测定.....	20

第 4 章	CFD 模型的建立及验证	24
4.1	反应器 CFD 模型建立	24
4.1.1	几何模型的绘制	24
4.1.2	几何模型的网格划分	24
4.1.3	边界条件设定及模型计算	26
4.2	酶解过程 CFD 模拟及实验验证	28
第 5 章	反应器结构及操作参数考察	30
5.1	反应器结构参数的考察	30
5.1.1	反应器结构参数对扭矩的影响	31
5.1.2	反应器结构参数对混合时间的影响	33
5.1.3	反应器的最优结构及其验证	35
5.2	反应器操作参数的考察	36
5.2.1	流变性质固定时搅拌转速的影响	36
5.2.1	不同流变性质时搅拌转速的影响	38
5.3	反应器的放大	41
第 6 章	玉米秸秆酶解过程的动态模拟	44
6.1	动态模拟时模型建立方法及模拟条件	44
6.1.1	几何模型建立及网格划分	44
6.1.2	模型求解	45
6.2	粘度模拟	46
6.3	功率模拟	46
6.4	速度场分布	47
6.5	示踪剂浓度分布	48
第 7 章	结论与展望	50
7.1	结论	50
7.2	展望	51
	参考文献	52
	致谢	56

前言

在生物燃料的生产中，木质纤维素生物质被认为是最有发展前景的原料。酶解是木质纤维素炼制过程中至关重要的环节，大部分的纤维素在这一过程中转化为可利用的糖。酶解过程产生的糖能够使同步糖化发酵过程具有一定的初糖浓度，这一方面为发酵菌种的生长提供一定的营养条件，另一方面也可以弥补由于酶解和发酵最佳条件不同而导致的纤维素利用率和糖得率偏低的情况；此外，酶解过程也是物料相态变化（由固态转化为液态）的主要过程，这一过程中物料性质变化较为迅速，反应器功率消耗大、传质混合问题最为突出，并且传质问题对于酶解反应效率的影响也最大。所以，酶解过程的研究对于后续发酵、产物分离及产品得率等都有很重要的意义。特别是为了降低成本在生物炼制过程中使用高的固体含量时，反应器内部的混合及传质传热对酶解过程的影响十分显著。本文主要针对高固体含量的玉米秸秆原料，研究其在酶解过程中的各理化及流变性质变化，并且应用计算流体力学(CFD)软件对酶解过程建模，考察反应器结构及操作参数对于反应过程功耗及混合的影响，为木质纤维素生物乙醇工业化反应器的设计及优化提供建议。

第 1 章 文献综述

世界经济的发展对能源的需求进一步扩大,再加上传统不可再生资源的有限储量使得清洁的可再生资源的开发和利用备受关注,在各种可再生资源中,生物乙醇燃料的研究受到广泛的重视。美国、加拿大以及各欧洲国家分别通过出台一系列政策鼓励和促进生物燃料的发展^{[1][2]}。对我国而言,经济社会的快速发展使得能源成为影响经济增长的重要因素,具 2010 年的统计数据,我国原油消费量已突破 4 亿吨,而其中进口份额占到 2.39 亿吨,我国原油的对外依存度已超过 50%^[3],能源的正常供给对我国的经济政治发展都至关重要。此外,就英国石油报道的一篇文章中指出,按照当前的能源消费速率,全球范围内的能源储备只够消费 40 年^[4],并且随着储量的减少,原油的开采难度逐渐增大,开采成本逐渐升高。所以,生物质能源的发展刻不容缓。

生物质能是太阳能以化学能形式贮存在生物质中的能量形式,粮食作物、森林植物、农作物秸秆等都是常见的生物质能源。生物质能源具有许多其他能源所不具有的特性:首先,生物质能源与化石能源最根本的区别在于它的可再生性,它是植物通过光合作用由太阳能转化而来的,这就决定了生物质能源可以长期并且反复利用。其次,生物质能源属于清洁能源,从碳循环的角度考虑,光合作用将二氧化碳和水合成生物质,而生物质能的利用过程中碳又以二氧化碳的形式排放出去,所以生物质能源的使用可以有效减少碳的净排放量,降低温室效应,具有环境友好性^{[5][6]}。我国是一个农业大国,生物质能源储量丰富且分布广泛,根据我国《可再生能源中长期发展规划》统计,目前我国生物质资源约可转换为 5 亿吨标准煤,并且随着造林面积的扩大和经济社会的发展,这一转换潜力将进一步增大^[7]。此外,从能源的利用角度考虑,生物质能源可以直接燃烧或者经过气化或液化技术形成便于储存和运输的固体、气体和液体燃料,大大提高了燃料的燃烧效率。当然,生物质能源除了其具有的诸多优点之外也有它的不足之处,由于生物炼制过程的复杂性及酶等生物制剂的高价格,生物质能的高成本成为制约其大规模应用的主要限制,因此,通过生物化学等方法降低其生产成本也成为各国科学家研究的热点。

1.1 木质纤维素生物炼制

生物炼制是以生物质为原料生产燃料以及化学品的平台,其主要方式有物理法、热化学法以及生物化学法。生物化学法是利用微生物的发酵作用将生物质转化为乙醇、沼气、乳酸等能源和大宗化学品。生物化学法以其高效的合成能力、温和的反应条件以及污染少、能耗低的特点成为主要的生物炼制方法^[8]。

木质纤维素的生物炼制过程主要包括原料的前处理、预处理、物料的酶解糖化、乙醇发酵以及产物的分离和提纯^[9]等,如图 1.1 所示。

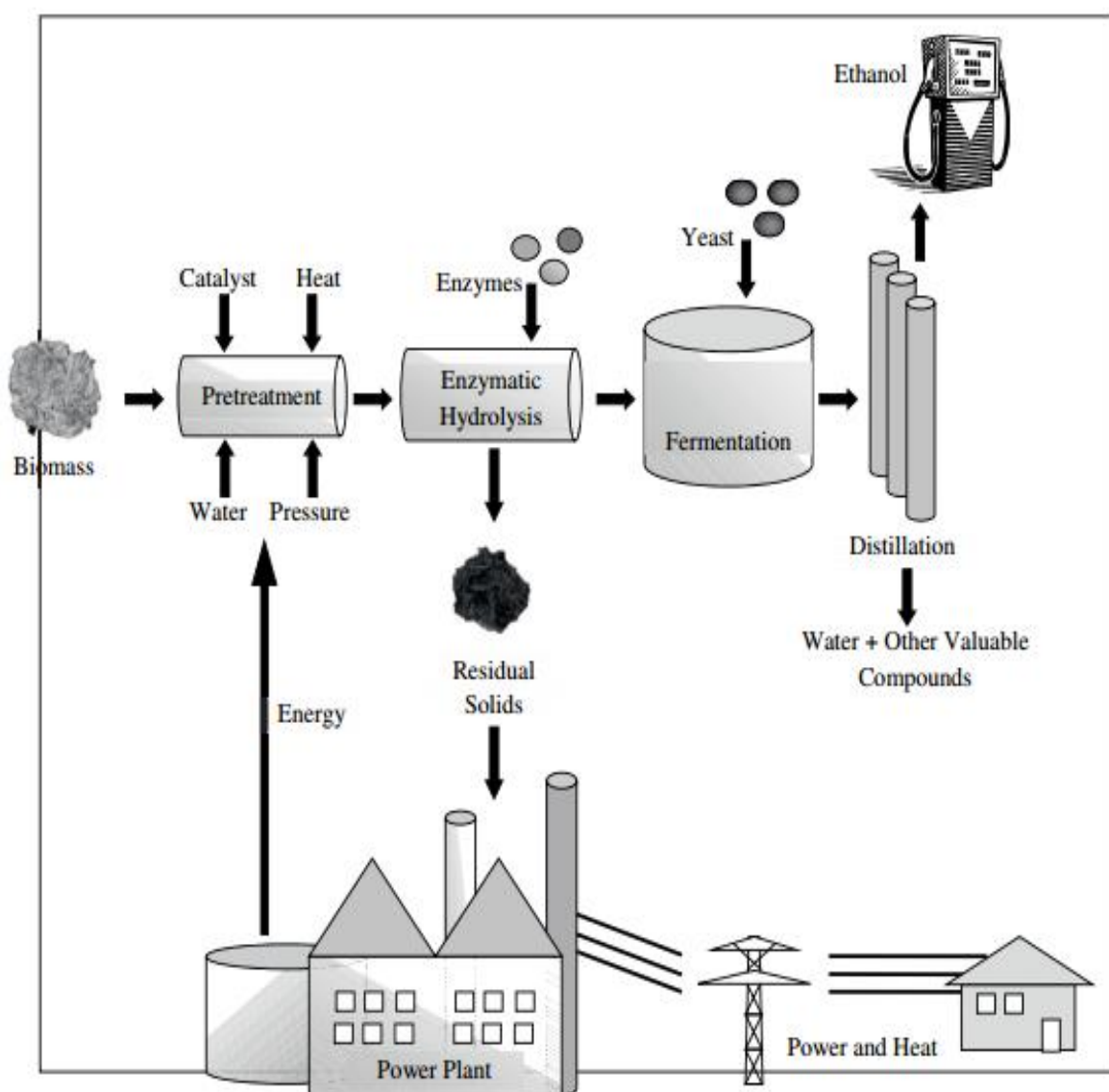


图 1.1 木质纤维素生物炼制过程

Fig 1.1 Schematic of the lignocelluloses biorefinery concept

1.1.1 原料的前处理

木质纤维素原料的前处理主要包括物料的收集、粉碎、清洗、运输以及储存。农作物秸秆需要打捆后运输到工厂，利用机械除尘等方法将物料中的沙砾和灰尘除去，清洗后的秸秆通过压榨、粉碎等方法降低其尺寸，经过前处理的物料需要存放在干燥密封的环境下备用。

1.1.2 原料的预处理

木质纤维素原料的主要组成成分包括木质素、半纤维素以及纤维素。纤维素是生产纤维乙醇时主要被转化的部分，所以，纤维素的可及性决定了生物转化过程的效率。原料的前处理可降低物料颗粒尺寸，但若直接进行酶的催化转化反应将会十分缓慢，所以原料预处理的目的是破坏木质素包裹层，打破纤维素和半纤维素的结合，降低纤维素结晶度，以达到提高酶解效率的目的。常用的预处理方法有蒸汽膨爆法、液态热水法、

碱法预处理、稀酸预处理以及湿氧化预处理等^{[10]-[14]}。此外，由于不同预处理方式的运用，预处理过程中有可能产生对后续酶解发酵过程不利的抑制物，因此生物炼制过程中也常常需要对物料进行脱毒处理。

1.1.3 酶解糖化

木质纤维素原料的酶解过程是利用酶的催化作用使纤维素降解为可利用的单糖的单元操作。产纤维素酶的微生物有真菌、酵母菌和细菌等。典型的真菌分泌的纤维素酶是多种酶的混合物，包括葡聚糖内切酶(ED)、纤维二糖水解酶(CBH)和 β -葡萄糖苷酶(GL)^[15]。纤维素水解生成葡萄糖的过程必须依靠这三组分的协同作用才能完成，单独的都不能有效降解纤维素。

酶解糖化过程的效率及纤维素的转化率对发酵过程菌种的生长以及乙醇的发酵都有很重要的影响。此外，酶解过程是物料由固态逐步液化的过程，物料的状态及性质变化十分显著，由此带来的传质传热以及混合问题也较为突出。特别是目前的研究中，为了进一步降低木质纤维素生物炼制的成本，酶解反应通常需要采用较高的固体含量，而高固体含量的反应将使上述问题更加突出^[16]。综上所述，对于木质纤维素酶解过程的研究对于整个生物炼制过程具有至关重要的意义。

1.1.4 发酵

发酵过程是菌种利用酶解产生的葡萄糖或其他可溶性糖发酵生产乙醇的操作，是木质纤维乙醇的核心环节。木质纤维素生物质发酵的主要工艺有直接发酵、分步水解发酵、同步糖化发酵以及共发酵等^{[17][18][19]}。其中，同步糖化发酵是酶解和发酵放在一个反应器中进行的方式，这种方式可以在一定程度上缓解酶解过程的产物抑制，并且减少设备投资和操作费用，所以应用较为广泛。

1.1.5 乙醇的分离

发酵过程产生的乙醇需要经过分离提纯才能进行下一步的应用，生物炼制过程的乙醇分离通常应用精馏的方法，精馏过程中乙醇作为挥发性物质在气相富集以达到分离的目的^[20]。由于乙醇的分离是一个能耗较大的过程，当发酵醪中乙醇的浓度较低时，精馏过程产生的能耗非常大，这也是生物乙醇经济性不高的一个重要原因。因此，为了在发酵过程中产生高浓度的乙醇，原料就需要使用高的固体含量。

生物炼制过程除了上述五个主要步骤外还涉及废水和废渣的处理和再利用，在此不作详述。

1.2 木质纤维素乙醇的酶解

正如前文所述，对于木质纤维素原料的生物炼制过程，经过预处理的生物质原料需要进行酶解糖化，将生物质解聚为可发酵的糖类，从而进一步转化为生物燃料或者生物化学品。酶解过程生物质的转化率及糖得率对后续的乙醇发酵及产品分离有很大影响，所以，酶解过程的研究对生物炼制过程至关重要^{[20][21]}。木质纤维素生物炼制过程的高成本一直是制约其发展的主要因素，其中，产物分离过程中精馏的成本在总成本中占了相当的比重^{[22][23]}，有研究指出，当乙醇浓度大于等于 4%(w/w)时，精馏即是最经济的分

离方法, 所以为了达到这一乙醇浓度, 酶解过程糖得率不得低于 8%(w/w), 这就要求酶解初始木质纤维素(仅考虑纤维素)加入量大于等于 20%(w/w)^{[16][24]}。此外, 酶解过程固体含量的提高意味着最终糖浓度的提高, 理论上, 高的糖浓度可转化得到高的乙醇浓度^{[25][26]}。高固体含量酶解过程的另一个优势是降低操作及生产成本, 达到相同的产物输出条件下, 高固体含量酶解过程需要的反应器体积小、数量少, 这也可以降低反应器加热及冷却过程的能量需求^{[27][28]}。因此, 高固含量原料的使用被认为是提高木质纤维素生物转化过程经济性的最有效的手段, 也是木质纤维素酶解的必然趋势。但是, 高的固体含量意味着反应器中游离水的减少, 水对于酶解反应有着重要的影响, 一方面水可以作为可溶性的介质, 增加酶解及化学反应的有效性, 为产物的质量传递提供帮助。另一方面, 水可以降低物料的粘度从而降低搅拌物料需要的剪切力, 进而降低混合能耗^{[29][30]}。生物质原料的物理化学性质影响着生物质对水的吸收, 当固体含量接近 20%时, 反应体系中的水几乎全部被吸收, 没有游离水的存在, 物料的表现粘度将有所增大, 生物质的混合变得更加困难。因此, 高固体含量原料的应用对于木质纤维素酶解过程的质量传递、热量传递、混合及功耗都将带来不利的影响^{[31][32]}。所以高固体含量酶解过程的研究有着更为重要的意义。

1.3 酶解过程性质测定

鉴于木质纤维素生物质酶解过程物料性质的复杂变化, 为了对这一过程进行优化, 我们需要对纤维素类悬浮液及其酶解反应过程中的各性质变化进行研究, 找出对反应过程的混合、耗能有重要影响的因素。以往对于纤维素类悬浮液的研究主要集中在纤维形态、长度、生物质浓度以及流变学性质等方面, 其中, 纤维形态及尺寸对纤维间的摩擦作用有很大影响, 进而影响悬浮液中颗粒的沉降以及物料的流变学性质^[33], 而生物质浓度是对纤维悬浮液性质影响最大的因素, 随着生物质浓度的增大, 物料的粘度及屈服应力等都明显增大, 但是, 当生物质浓度达到某一上限时上述性质的变化不再明显^{[34][35]}。

以往对木质纤维素酶解过程的性质研究主要包括生物质的固体含量、颗粒形态及尺寸分布、酶解糖浓度、酶解过程物料屈服应力及粘度等, 普遍的研究认为, 对木质纤维素类生物质的酶解转化率及流变性质影响较大的因素即为生物质的固体含量, 固体含量的增大会导致生物质酶解过程物料粘度的增大, 对反应器内的传质及传热造成影响^{[36][37]}。Magnus 等^[38]人从不溶固含量、颗粒尺寸分布和酶解程度等方面研究了稀酸预处理后的云杉物料复杂的流动特性, 并且指出, 物料的流变性质与不溶固体含量强烈相关, 但是当固体含量达到 30%-40%之后, 这种相关性逐渐减弱。通过对物料进行机械磨碎可以改变其颗粒尺寸分布, 对磨碎前后的物料流变性质的对比可以发现, 磨碎后的物料具有更高的屈服应力及粘度, 这可能是因为颗粒尺寸分布较窄, 纤维间形成的网络强度更高, 而当颗粒尺寸分布较宽时, 小颗粒在大颗粒的间隙充当了游离水的作用, 降低了纤维间网络的强度。Clare 等^[39]人的研究指出, 木质纤维素原料颗粒尺寸分布及颗粒形态的变化对于酶解效果、物料流变学性质以及生物化学转化都有重要的影响, 并且, 通过预处理的方式改变物料的颗粒尺寸和通过机械研磨改变颗粒尺寸形态对于物料的流变

性质具有不同的影响,通过改进预处理条件降低颗粒尺寸后,物料的酶解效率有所提高并且粘度有所降低,但是机械方式改变物料颗粒尺寸后并不能达到上述效果。

酶解过程物料的流变学性质对于反应器内物料的质量、热量传递以及酶解反应效率都有很大影响,所以流变性质的研究对于酶解过程的考察优化十分重要。而酶解反应过程物料流变学性质的变化又受物料组成、固体含量、颗粒尺寸及形态等因素的多重影响,因此,流变性质的测定也十分复杂,特别是在高固体含量下,酶解反应十分迅速,物料酶解前后性质差异很大,流变性质变化快,再加上木质纤维素浆液的壁面滑移、颗粒沉降以及测量过程中的水分蒸发,流变学性质的准确测定也变得更加困难^{[40][41]}。一般流体的流变学性质测定方法有两种,一种是直接测定,另一种是间接测定^[42]。

直接测量是通过各种流变仪进行粘度等性质的测定。通常的流变仪分为平板型、扭矩型和搅拌型,搅拌粘度计又分为涡轮桨、叶片桨以及螺带桨等多种,各种不同桨叶类型的流变仪在样品的测定范围及类型上都有所不同,扭矩型搅拌仪适于测定极高固含量下物料的流变性质;而对于一般高固含量物料在较高剪切速率下的流变性质测定,平板型粘度计的测定结果更为准确;一般的搅拌桨型粘度仪用于测定物料的动态剪切应力,流变性质的测定也主要针对较低粘度的物料进行^{[43][44][45]}。SVIHLA 等^[46]人分别在配有涡轮桨、叶片桨以及螺带桨的搅拌粘度计中对不同的牛顿流体及非牛顿流体进行了流变性质测量,实验发现,对于中等及较高粘度流体的粘度测定,螺带桨粘度计所测数据相对偏差最小,而叶片及涡轮桨更适于低粘度流体和悬浮液的流变性质测定。平板型粘度计是应用较为广泛的粘度测量仪器,特别是对于容易沉降的悬浮液及较高粘度的流体的性质测定。除此之外,也有文献中应用扭矩型流变仪进行了木质纤维素物料流变性质的测定, Ehrhardt^[41]和 Samaniuk 等^[37]应用扭矩型流变仪对物料的流变性质进行了测定,并通过与其他类型流变仪的测定结果比较后得出,扭矩型流变仪更适合于测定高粘度流体的流变性质。

流变性质的间接测定是不使用流变仪,而通过可测定的参数关联间接得到流体流变学性质的方法,通常流变学性质以流变模型的参数值来表示,常用的非牛顿流体流变学模型有宾汉模型、赫巴模型、卡森模型以及幂律模型等^[47]。前三种模型的模型参数包括稠度系数、流变指数和屈服应力,由于物料的屈服应力也被考虑在内所以模型对于实际物料的性质描述更为准确,但是物料屈服应力的测定也给流变性质测定带来了新的难度。而幂律模型只包含稠度系数及流变指数两个参数,实验测定较为方便,所以在各种模型中幂律模型是应用最广、发展最成熟的流变学模型^[48]。胡忠诚等^[49]人应用搅拌法,通过对不同转速下反应器消耗扭矩值的测定及回归得到了特定物料的流变性质值。而 Prajapati 等^[50]人将非牛顿流体的流变性质通过非牛顿流体赫巴模型进行拟合,并代入到计算流体力学模型中对反应器的结构等参数进行了优化。

对于高固体含量的酶解反应过程流变性质的测定,由于反应过程物料性质差异大且变化速率非常快,通常的单一流变性质测定方法很难准确得到物料的性质,因此酶解过程流变性质变化的测定也较为困难。本文中对于酶解过程的研究也包括其流变学性质的

测定，具体内容将在下文中详细介绍。

1.4 计算流体力学

计算流体力学，又称 CFD，是 Computational Fluid Dynamics 的简称，它是用离散化的数值方法及算法作为基础，来解决涉及流体流动、传热等问题中的一个流体力学分支^[51]。通过计算流体力学（CFD）模拟可以分析并显示流体流动过程中发生的各种现象，预测流体在模拟区域的流动性能，并且通过各种参数的改变和调整得到相应过程反应器的最佳设计参数^[52]。

1.4.1 计算流体力学的发展

计算流体力学的快速发展是从 20 世纪 60 年代开始的，当时 CFD 技术主要被应用于国防和航空航天中飞机等发动机的设计以及核反应堆中温度场分布的考察。20 世纪 80 年代以后，CFD 技术的应用范围逐渐扩大，开始有研究者将其应用到搅拌式反应器等基本的化工单元操作中^[53]。现在，CFD 模拟软件可以考察流体流动的细微结构和发展过程，对流体混合问题进行分析，又因其具有成本低、周期短等优点已经在各研究领域得到广泛应用^[54]。

计算流体力学在对搅拌反应器的模拟方面也经历了一系列的发展，起初对于搅拌反应器的模拟方法主要是黑箱法，即将整个搅拌桨看做一个黑箱，把实验测定的数据直接带入模型中使用。但是由于计算能力有限，黑箱法被限制在二维轴对称模拟范围内，应用范围较窄，并且其准确性主要取决于实验结果的准确性^{[55][56]}。随着计算机技术等的发展，“内外迭代法”，“滑移网格法”等计算方法相继出现，这些方法对于实验结果的依赖变小，也更加独立。Brucato 等^[57]成功地提出了内外迭代法，此方法是在模拟时将搅拌釜分为动区和静区两个部分，动区包括旋转的搅拌桨，而静区包括搅拌桨外部到反应器内壁的区域。计算时先计算动区的流场分布及性质如速度、剪切等，然后以此数据作为初始边界条件对静区进行计算，再将静区的计算结果作为动区的初始条件进行第二次迭代，直到达到收敛要求，计算完成。此后，Luo 等^[58]提出了“多重参考体系法”，即在内外迭代的基础上在动区采用旋转的参考坐标系，而在静区采用静止坐标系，这种方法使得计算量大大降低，因此得到广泛的应用。Masoud 等^[59]应用计算流体力学多重参考体系法对反应器流场进行模拟，并且应用所建立的模型将普通螺带搅拌桨的圆柱形支撑杆优化为平板型，达到了改善反应器中混合的目的。Binxin Wu^[60]用非牛顿流体多重参考体系法模拟比较了六种不同类型的搅拌桨的流场结构，并用多普勒法进行模拟与实验的验证，发现 CFD 模拟能够准确的反应实际流场的流型。

1.4.2 计算流体力学的数值模拟

计算流体力学的常用软件有 Ansys CFX 及 Fluent 等，对于一个特定反应器模型的建立及模拟一般包括 5 个步骤^{[61][64]}（如图 1.2）：

1.4.2.1 几何模型的建立

计算流体力学模拟时，几何模型的建立是按照所要解决的问题对实际反应器结构进

行合理简化后绘制的三维立体模型。模型尺寸可按照实际反应器尺寸或将反应器进行等比例缩放后绘制。几何模型的绘制软件一般有 SolidWorks, Autodesk Inventor 等。

1.4.2.2 网格划分

计算流体力学是将反应器中的质量、动量以及连续性方程进行离散化后进行求解的。所以在模型计算前需要对整个计算区域进行网格划分, 计算时认为每个网格中的质量、动量均一, 物质及能量的传递在网格间进行。因此, 反应器模型网格的划分及网格质量的好坏对于计算结果的准确性有很重要的影响, 所以网格的划分是 CFD 模拟中非常重要的步骤。

1.4.2.3 模型参数及边界条件的设定

经过网格划分的模型在计算前需要对模型参数及边界条件进行设置, 如流体的物理化学性质、流变学性质、转速以及各几何结构间的交界面类型等。模型中所设置的参数值即为模型模拟的初始状态, 在模拟时我们可以根据实验条件对反应器几何结构或操作参数的设定值进行修改, 从而考察不同状态下反应器内的流场或对反应器的结构及操作进行优化。

1.4.2.4 模型的计算

设定好边界参数的模型即可进行模型的求解计算, 计算时首先需要设定计算收敛残差, 即相邻网格间计算结果的差值。计算残差的设定对模型计算的准确性及运算速度都有很重要的影响, 当残差设定较大时, 虽然模型易于收敛且运算速度快, 但是反应器各网格间性质差异较大, 模型中流体的连续性得不到保证, 计算结果不准确; 当模型残差设定过小时, 虽然模拟条件与实际更为接近, 但迭代次数过多, 导致计算误差累积, 并且计算经济性显著下降。综合考虑上述因素, 一般计算时残差设定通常在 10^{-4} 或者更小。当计算结果达到所设定的残差时计算完成。

1.4.2.5 模拟结果的后处理

计算完成后, 我们可以根据所设定的检测参数对计算过程中的各性质变化进行查看, CFD 模拟通常可对反应器内流场速度分布、浓度分布、剪切力及搅拌扭矩消耗等进行考察分析, 当计算前在反应器中加入示踪剂后, 通过监测示踪剂的浓度分布也可对反应器内物料的混合情况进行考察。

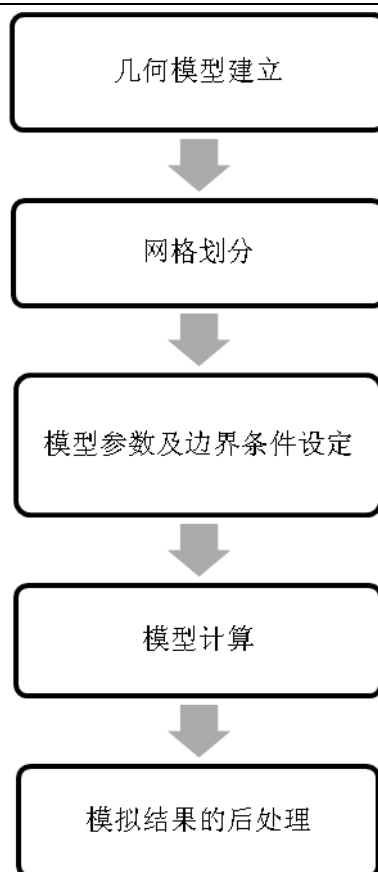


图 1.2 计算流体力学数值模拟过程

Fig. 1.2 CFD simulation procedure

1.5 课题研究内容与意义

1.5.1 本课题的主要研究内容

本课题主要针对木质纤维素乙醇生物炼制过程，以玉米秸秆为原料，研究了高固体含量(30%)下玉米秸秆的酶解过程，并且应用计算流体力学软件对酶解过程建模，考察流体在反应器中的混合性能，对反应过程的结构以及操作参数进行考察和优化，为反应器的设计和放大提供依据。具体研究内容主要包括以下几个方面：

(1) 酶解过程的性质变化测定。性质测定包括不溶固体含量变化、糖浓度变化、颗粒粒径分布、物料粘度变化以及流变学性质的拟合等。

(2) 流变学性质测定方法研究。由于酶解过程的复杂性，流变性质很难通过单一方法测定，针对本体系的酶解反应，本文用流变仪及冷模间接测定方法相结合来进行反应过程的流变学性质测定。

(3) 酶解过程 CFD 模型的建立。模型的建立包括对实际反应过程的合理简化、几何模型的创建、网格划分及网格质量的优化、模型验证等。

(4) 反应器优化。根据所建立的反应器模型，对反应的结构参数如，螺带桨直径比反应器直径(d/D)，螺带桨螺距比螺带桨直径(s/d)以及螺带桨宽度比螺带直径(w/d)进行考察优化。此外，本文还对转速这一操作条件进行了考察，包括特定流变参数下转速对反应器混合及功耗的影响以及流变性质变化时转速的影响。

(5) 酶解反应过程的动态模拟。动态模拟是将酶解过程性质变化以方程形式代入模型中进行计算。模拟中可以输出不同酶解时间反应器内部的速度、浓度、粘度、温度及功耗情况，实现反应过程的连续模拟。

(6) 反应器的放大。针对本文研究的体系，考察和比较不同的传统工业放大方式的可行性。

1.5.2 本课题的意义

本文对木质纤维素原料的酶解过程性质变化进行了研究，对高固体含量酶解过程流变性质的测定提出了可行的解决方法，并且应用非牛顿流体幂律模型对酶解过程的流变性质进行了表征，同时，通过实验测定与计算流体力学的结合成功地建立了酶解过程的 CFD 模型。只需通过流变性质的简单实验测定即可进行 CFD 模拟及反应器内部流场考察，为木质纤维素原料反应过程的模拟奠定了基础。此外，本文还对酶解过程的反应器结构及操作参数进行了优化，提出了改善反应器内混合、降低混合过程功耗的反应器设计思路及操作方式，为木质纤维素燃料的工业应用及反应器放大提供了基础研究。

第 2 章 实验材料与方法

2.1 实验材料与设备

2.1.1 实验原料

本课题所使用的原料为玉米秸秆，购自河南郸城，收获于 2012 年秋季，其纤维素含量 45.08%，半纤维素 36.00%，木质素 15.64%，灰分 3.28%。玉米秸秆经过清洗除尘、烘干、粉碎等步骤后密封待用。

原料预处理：玉米秸秆酶解前需经过稀酸蒸汽预处理，将经过前处理的玉米秸秆与 5% 质量浓度的稀硫酸溶液以固液比 2:1(m/m)进行混合，充分混匀后，在室温下预浸 12 h，预浸后酸用量为每 100 g 干物料含有 2.5 g 硫酸。经过预浸后的物料采用高温蒸汽预处理，预处理温度 185℃，停留时间 3min。

2.1.2 酶解反应器

本文酶解实验所使用的反应器为 5L 平底圆柱形搅拌釜如图 2.1，是由购自上海保兴生物工程设备有限公司的发酵罐改装而成，材质为有机玻璃，配有加热及控温装置，反应器上端为平底封头，配有加料口；反应器内部装有单螺带式搅拌桨，搅拌桨通过圆柱形支撑轴固定于中心搅拌轴上；反应器底部配有 45° 倾角的扫底桨，材质均为不锈钢。中心搅拌轴上装有扭矩信号耦合器（HX-901 型，北京三河燕郊华欣机电有限公司），用以测定反应过程中的扭矩消耗。反应器及搅拌桨几何参数见表 2.1



图 2.1 5L 酶解反应器

Fig. 2.1 5L enzyme hydrolysis bioreactor

反应器结构参数	d/D	w/d	s/d	Nr
	0.9	0.1	0.5	1.5

表 2.1 反应器及搅拌桨几何参数

Table 2.1 Geometry parameters of reactor and helical impeller

注：其中 D 为反应器直径，d 为螺带桨外径，s 为螺带桨螺距，w 为扫底桨宽度，Nr 为螺带桨圈数，单位均为 mm。

2.1.3 模拟软件

本课题中对酶解过程的模拟以及反应器的优化采用的计算流体力学模拟软件为商用 ANSYS CFX 11.0，几何模型的建立使用 Solid Works 2008，网格划分采用 ANSYS ICEM CFD 11.0 进行。

2.2 实验仪器及试剂

本实验中所用的主要仪器及试剂如表 2.2

仪器名称	规格	生产厂家
电子天平	BS423S	北京赛多利斯
立式压力蒸气灭菌器	YXQ-LS-75S II	上海博迅实业有限公司医疗设备厂
气浴恒温振荡器	SHZ-82	金坛亿通电子
超声波脱气机	KWT-100A	科伟达
落地恒温振荡摇床	HZ-9311K	太仓华利达
分光光度计	DU-800	Beckman 公司
高速冷冻离心机	J-26	Beckman 公司
台式低速冷冻离心机	5415R	Eppendorf 公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9203A	上海一恒科学仪器
水槽	ZC	宁波天恒
pH 计	PHS-3C	雷磁
旋转蒸发仪	R205	上海大颜仪器设备有限公司
蒸汽发生器	DZFZ.5Cl	上海蒸源机电
粉碎机	SF-高速粉碎机	上海科太粉碎设备厂
压榨机	无型号	上海大张环保设备有限公司
预处理反应器	2008-F39	上海东亚压力容器制造有限公司
冰箱	BCD-215KA	海尔公司
冰箱	SC-329GA	海尔公司
旋涡混合仪	XW-80A	江苏海门市其林贝尔公司
洁净工作台	100 级 SW-CJ-IBU	上海博迅公司
高效液相色谱	LC-20AD	岛津
超纯水纯化系统	Milli-Q	Millipore 公司
5L 反应器	5L	上海保兴生物设备工程有限公司

98%浓硫酸	GR	上海菲达工贸有限公司
NaOH	AR	上海振兴化工厂
纤维素酶 (酶活为 125.5 FPU/ml)	AR	尤特尔生化有限公司

表 2.2 实验仪器及试剂

Table 2.2 Experiment equipment and reagents

2.3 实验条件及方法

2.3.1 酶解反应条件

本文中的酶解反应原料为预处理后的玉米秸秆，酶解时一次性向反应器中加入预处理后的玉米秸秆 800g，用去离子水调节初始固含量至 30%，加入纤维素酶，酶解糖化开始。酶解过程纤维素酶用量为 15 FPU/g 干固体，反应温度控制在 50℃，用 20% 质量浓度的氢氧化钠溶液调节 pH 至 5.0，设定反应器搅拌转速 150rpm，酶解时间 12 h。

2.3.2 物料流变性质测定

由于玉米秸秆酶解过程中物料物理性质的巨大变化（分散的半固体状态转变为连续的悬浮液态），流变性质的测定很难通过单一的测定方法进行。本文中，玉米秸秆酶解反应过程中物料流变性质的测定采用两种方法结合进行。反应开始时 30% 固含量的物料采用冷模实验的方法进行流变性质的测定，而经过液化后的物料应用流变仪进行流变测定。

冷模法流变测定:

在 5L 反应器中进行冷模实验搅拌-扭矩的测定，首先开启反应器搅拌，将转速调为 50rpm，由于反应器轴间摩擦，扭矩仪读数一直波动，需连续读取空转时的扭矩值 20 个，取其平均值作为转速为 50rpm 时的空载扭矩，然后将转速每隔 10rpm 调整一次，连续读取 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150rpm 不同转速时的扭矩各 20 个分别取平均后作为该转速下的空转扭矩 M_{i0} 。

空转扭矩记录完毕后，将反应器转速重新设置为 50rpm，待读数稳定后加入待测物料，经过一定的混合后连续读取扭矩仪上的示数 20 个，取平均值为此时的扭矩 M 。调节转速，分别读取转速为 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150rpm 时的扭矩各 20 个，取平均值作为该转速下的扭矩值 M_i 。由此可得在转速为 i rpm 时，搅拌物料所消耗的扭矩为 $M_i = M - M_{i0}$ 。

根据试验中得到的不同转速对应的扭矩值，通过幂律模型拟合即可得到我们需要的流变学性质参数 n 和 K_p ，幂律模型基本方程^[62]为

$$\eta_a = K_p \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \tag{1}$$

对此方程两边取对数，可得：

$$\log \eta_a = \log K_p + (n-1) \log \dot{\gamma} \tag{2}$$

其中， $\dot{\gamma}$ 为玉米秸秆物系有效剪切速率，单位 s^{-1} ； η 为物料的表现粘度，单位 Pa.s； K_p 和 n 为模型参数，其中 K_p 为稠度系数， n 为流变指数。

根据 Metzner 和 Otto 等^[63]提出的平均表观粘度的概念, 表观剪切速率 γ 与搅拌转速 N 之间存在以下关联:

$$\gamma = K_s \cdot N \quad (3)$$

其中 K_s 称之为 Metzner 常数, 取决于搅拌浆的形式, 对一个特定的搅拌浆可通过实验求得。Delaplace 等^[48]的研究发现, 在一定的流变指数范围内, K_s 随流变指数的变化很小, 在实际的应用计算中可以忽略不计, 并推导出了螺带型搅拌浆中剪切变稀流体的 K_s 计算关系式, 即公式(4):

$$K_s = \frac{2}{N_r} \frac{S^{2/n}}{S^2} \frac{S_e^2 - 1}{S_e^{2/n} - 1} \frac{C}{\pi^2 (l/d)} \cdot \left[\frac{n}{2-n} \frac{S^{(2/n)-1}}{S-1} \right]^{1/(n-1)} \quad (4)$$

其中 S_e 可通过公式(5)求得,

$$S_e = \frac{D}{d_e} = \frac{D/d}{(D/d) - \frac{2w/d}{\ln\left(\frac{(D/d) - (1-2w/d)}{D/d - 1}\right)}} \quad (5)$$

将方程(2)代入取对数后的幂律模型(1)可得(6):

$$\lg \eta_a = \lg K_p + (n-1) \cdot \lg (K_s \cdot N) \quad (6)$$

当获得两组不同转速下体系的表观粘度时, 上述方程中通过 y 轴的截距即可求得 K_p 的值。而 n 值可以通过将方程(7)变换消去 K_p 得到

$$n - 1 = \frac{\lg \eta_{a1} - \lg \eta_{a2}}{\lg N_1 - \lg N_2} \quad (7)$$

通过上式即可求得 n 值。

流变仪测定:

酶解过程物料的流变性质测定采用流变仪 Anton Paar MCR501, 平板型转子; 测试前将样品在剪切速率 $100s^{-1}$ 下预剪切 1min, 测试时采用变剪切速率的测试方法, 剪切速率变化范围为 $0.1-100s^{-1}$, 测试过程设定剪切速率在 5min 内均匀增大, 通过输出不同剪切速率下的粘度值以进行流变数据的拟合。

流变测试样品准备:

酶解过程中, 在不同时间 (0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 11.0, 12.0 小时) 对反应器内物料取样约 5g 于 25ml 具塞离心管中, 将离心管迅速置于 $100^\circ C$ 的沸水中煮沸 5min, 使样品中的酶在高温下失活, 反应停止; 煮沸后的样品存放于 $4^\circ C$ 冰箱中待检测。

流变数据拟合:

经过流变仪检测后我们可以得到样品在不同剪切速率下所对应的表观粘度值, 流变数据拟合采用非牛顿流体幂律模型 $\eta = K_p \times \gamma^{(n-1)}$, 其中 η 为表观粘度, γ 为剪切速率, K_p 和 n 为模型参数, 其中 K_p 为稠度系数, 其大小表示物料的粘稠情况, K_p 越大表示物料越粘稠; n 为流变指数, 其值反应物料在一定剪切速率下的流变情况, n 值为 1 表示物料为牛顿流体, 粘度不随剪切速率变化而变化; n 值小于 1 则物料为非牛顿剪切稀化流体, 随着剪切速率的增大流体粘度减小, 并且 n 值越小流体剪切稀化的程度越大; n 值大于 1 时为非牛顿剪切增稠流体^{[65][66]}。通过流变测定结果中不同剪切速率对应的粘度变

化, 在对数坐标中以 $\log\gamma$ 为横坐标, $\log\eta$ 为纵坐标进行线性回归, 模型参数 K_p 和 n 可分别通过直线的截距和斜率求得。

2.3.3 糖浓度分析方法

酶解过程中糖浓度的测定采用高效液相色谱法进行分析, 色谱柱为 Bio-rad Aminex HPX-87H 柱, 柱温 65°C , 以 0.005mol/L 稀硫酸为流动相, 流速设定为 0.6mL/min 。糖类浓度梯度标准液经过过滤后以 $50\mu\text{L}$ 进样, 得到标准曲线。样品测定时将实际样品用超纯水稀释 20 倍, 过滤除去样品中的残渣后进入液相色谱, 查看谱图中各物质的峰面积, 并依照标准曲线计算得到样品浓度。

2.3.4 CFD 模型建立

本文对玉米秸秆酶解过程的计算流体力学模拟应用商业软件 Ansys CFX 11.0 进行, 模型中物料的性质采用实验测得的酶解过程性质变化, CFD 模型的建立主要包括实际过程的简化及模型假定、几何模型的建立、模型网格划分、边界条件设定、模型求解以及模拟结果的后处理。

(1) 过程简化及模型假定

本文在对实际酶解反应过程建立 CFD 模型时首先需要对实际过程进行简化, 高固体含量玉米秸秆酶解过程是物料由半固体状态逐渐液化的过程, 物料的组成均为固液混合物, 但固体与液体的比例随酶解时间变化。在本文的计算流体力学模拟时对反应器内物料做了一个大胆的假设, 将固液混合的体系假设为均一的连续流体, 流体的流变性质采用非牛顿幂律模型进行拟合。5L 反应器在实际酶解过程中物料最大装料量为 3L, 所以模拟时反应器模型按照 3L 进行绘制。

(2) 几何模型的建立:

本研究中, 反应器几何模型应用 SolidWork2008 软件进行绘制, 模型尺寸按照实际反应器测量尺寸。几何模型绘制时, 将反应器分为动区和静区两个部分, 动区为搅拌桨所在的区域, 而静区则是螺带桨外沿到壁面这部分没有搅拌桨直接搅拌的区域。

(3) 网格划分:

本文中对于反应器模型的网格划分采用 ANSYS ICEM CFD 软件进行, 划分时为了既兼顾准确性又不致计算量过大, 动区和静区采用不同的网格划分方法, 动区采用四面体网格而静区采用六面体网格。

(4) 边界条件设定:

模拟反应器中搅拌桨及搅拌轴设定为动边界, 壁面无滑移; 动区内搅拌桨及搅拌轴相对于流体是静止的, 而静区内搅拌轴相对于流体处于运动状态。反应器壁面设置为静止壁面且壁面无滑移, 而液面为自由滑移。

(5) 模型求解:

本研究中模型的求解条件为不可压缩流体的等温流动, 方程求解器选用商业计算流体力学 (CFD) 软件包 Ansys CFX 11.0, 求解模式为非定态求解。方程的离散求解采用基于有限元的有限体积法。本文对于旋转体系的模拟采用多重参考坐标系法 (Multiple

Reference Frames Method, MRF) 进行, 动区采用旋转坐标系而静区采用静止坐标系, 计算残差设定在 10^{-4} 。

(6) 反应器模拟结果数据分析:

本文应用 CFD 模型进行反应器模拟后主要分析的结果数据为反应器消耗的总扭矩 (功率) 和混合时间。

反应器总扭矩消耗是将 CFX 计算结果中消耗在螺带搅拌桨 (helical impeller), 支撑轴 (support) 和扫底桨 (sweep impeller) 上的扭矩相加得到的。消耗功率通过 $P=2\pi NM$ 计算得到, 其中 N 为搅拌转速, 单位 rad/s; M 为搅拌消耗扭矩, 单位 N·m。

CFX 求解混合时间过程中, 不同搅拌槽选择在相对一致的位置加入设定好体积的示踪剂, 运动扩散系数取 $1e^{-09}m^2/s$, 在螺带搅拌反应器模型内部选择 12 个特定的监测点, 监测点位置均匀分布在整個反应器中, 监测混合过程中各个监测点示踪剂浓度的响应信息。混合时间定义为各个监测点的示踪剂浓度达到稳态浓度 ($M(t)\leq 5\%$) 所需的时间。

$$M(t) = \frac{|c_i(t) - c_{ave}|}{c_{ave}} \times 100\%$$
$$M(t) \leq 5\%$$

$c_i(t)$ 是 CFD 模型内部不同位置监测点示踪剂浓度, c_{ave} 表示最终混合均匀示踪剂的浓度。

第 3 章 玉米秸秆酶解过程性质变化

根据前文所述，为了便于对玉米秸秆酶解过程进行模拟与优化，我们需要首先对这一过程中物料的性质变化进行了解。本文对 5L 反应器中 30% 固体含量的预处理后玉米秸秆进行了酶解反应的研究，酶解时间选取 12h，这是因为酶解反应的速率、产物得率以及性质变化在 12h 内最为明显，这一过程的酶解研究最具代表性。并且在实际生产中，无论采取哪种糖化发酵方式，物料均需经过一个 12 小时的预酶解过程。本文中分别对 12h 玉米秸秆酶解过程的实际扭矩消耗、糖浓度变化、不溶性固体含量变化、物料粒径分布变化和流变性质变化进行了测定和分析。

玉米秸秆酶解过程是固体物料向糖类液化转化的过程，其实质是物料中的纤维素成分在纤维素内切酶、纤维素外切酶以及纤维二糖酶的联合作用下转化为葡萄糖的过程。对于本文的体系，由于所使用的酶为混合酶，其中含有能够降解半纤维素的木聚糖酶，因此本文的酶解反应中还包括少量木糖的产生。

3.1 酶解功率变化

本文在对酶解过程的考察中首先应用扭矩信号传感设备对 12h 酶解过程中反应器消耗的扭矩进行测定，并通过计算公式 $P=2\pi NM$ 得到反应过程的功率消耗^[67]，其中 N 为搅拌转速，单位 rad/s; M 为搅拌消耗扭矩，单位 N·m。酶解反应功率变化情况如图 3.1

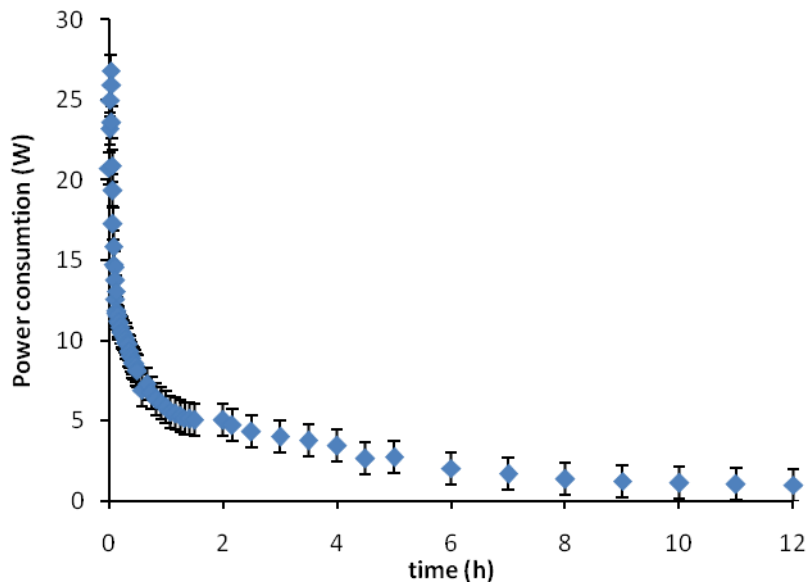


图 3.1 30%固含量玉米秸秆酶解过程功耗变化

Fig 3.1 Power consumption during 12h hydrolysis of 30% corn stover

由酶解功率变化图可以看出，酶解反应开始时反应器消耗的功率最大，此时反应器内物料为半固体状态，搅拌桨的混合主要是克服颗粒间的摩擦力。随着酶的加入，酶解反应迅速进行，物料中固体成分向糖类液化转化，此时糖类在固体间起到了润滑作用，

反应器消耗的功率显著降低；当酶解反应进行两个小时后，反应器消耗扭矩变化趋于缓慢，这说明酶解反应速率已显著降低，反应器内物料的性质变化也逐渐变缓。在剩余的酶解时间内，反应器内物料的各种性质均趋于稳定，反应器搅拌混合所需的功率基本不再变化。

3.2 糖浓度及不溶固体含量变化

玉米秸秆酶解过程中，糖浓度及不溶固体含量的变化如图 3.2 所示

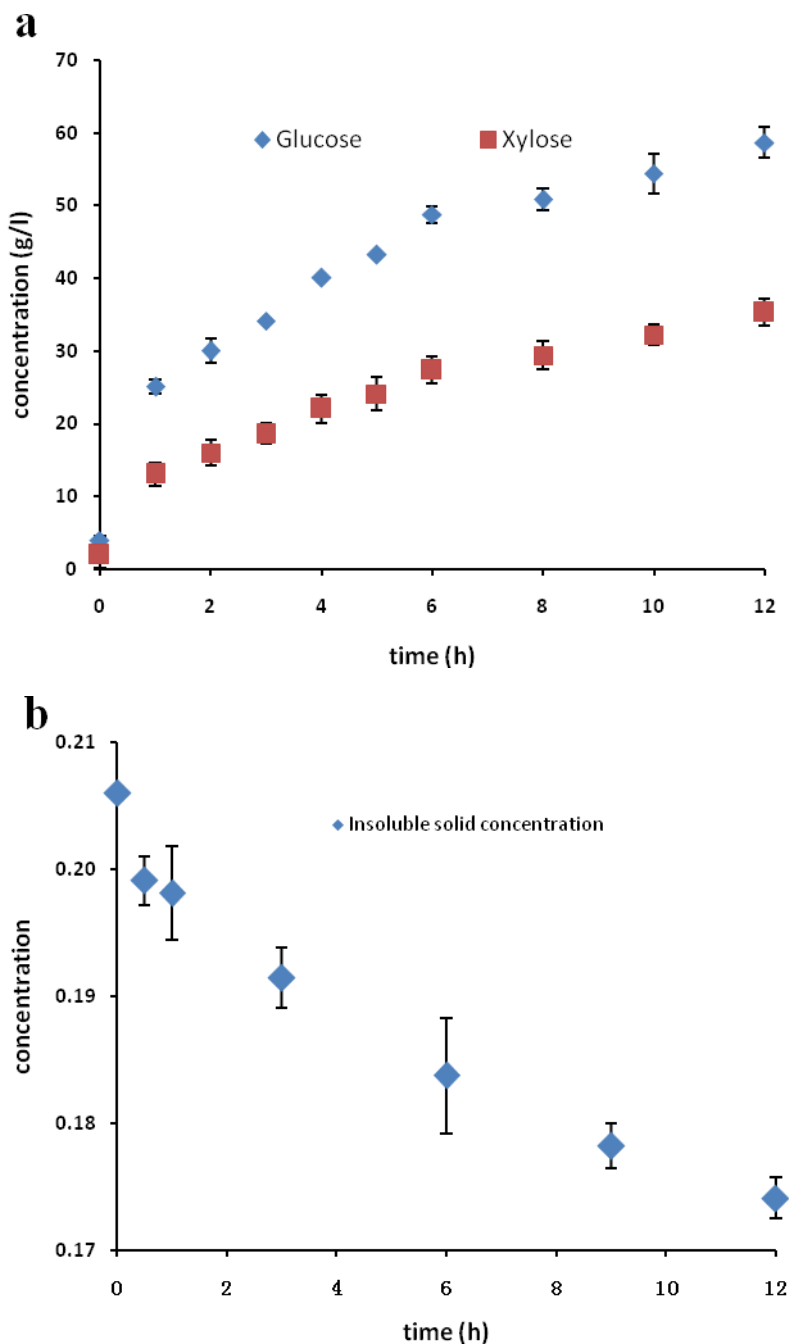


图 3.2 酶解过程(a)糖浓度变化及(b)不溶固体含量变化

Fig 3.2 Sugar concentration (a) and insoluble solid concentration (b) during 12h enzyme hydrolysis

由上图(a)可看出，在 30% 玉米秸秆的 12h 酶解过程中，反应器内的糖浓度逐渐增大，12h 葡萄糖浓度约 60g/l，木糖约 30g/l。并且，在酶解反应初期，糖浓度的增加速率较

快。这说明在反应的初始阶段，大量的固体物料与酶充分接触，酶解速率较快，随着纤维素向糖类的不断转化，糖浓度逐渐增大，产物对酶解反应的抑制逐渐增大，这就导致了酶解速率的下降以及产糖速率的降低。

为了对酶解反应过程物料的变化有进一步的认识，本文还测定了玉米秸秆酶解过程的不溶固体含量变化，如上图(b)。酶解过程不溶固体含量随着时间逐渐降低，与糖浓度的变化相对应，不溶固体含量的降低速率也逐渐减慢。这说明，酶解反应的进行，糖的产物抑制及纤维素酶的不可逆吸附等导致了酶解速率的下降。

值得注意的是，无论是酶解过程的功率还是糖浓度及不溶固体含量的变化，在反应开始的 1h 内都有一个性质的骤变。从反应器消耗功率的角度考虑，导致搅拌功耗显著降低的原因可能是固体颗粒向糖类的转化，即不溶固体的减少；但是从上图的分析可以看出，在酶解过程中总的不溶固体减少量并不显著，所以对于酶解过程固体颗粒的变化还需进行更多考察。

3.3 酶解物料粒径分布变化

为了进一步考察酶解过程影响反应器功耗的主要因素及固体颗粒的变化情况，本文对玉米秸秆酶解过程的物料粒径分布变化进行了测定，结果如图 3.3

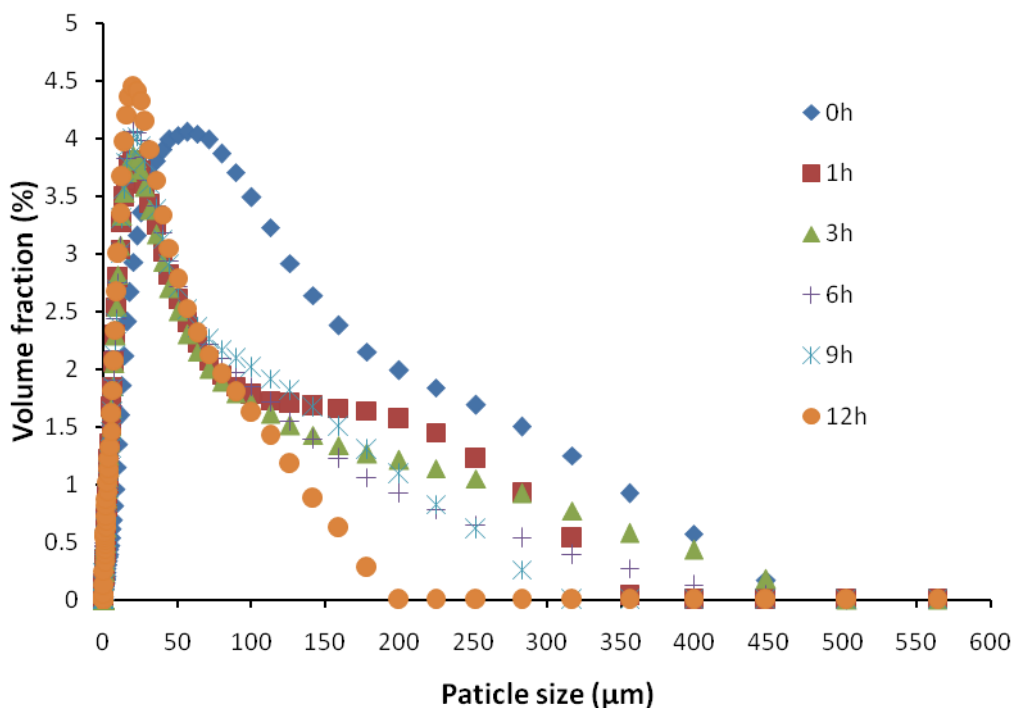


图 3.3 酶解过程固体颗粒尺寸分布变化

Fig 3.3 Particle size distribution during 12h enzyme hydrolysis

通过粒径分布变化图可以看出，玉米秸秆酶解过程中物料的粒径均分布在 0-500 μm 之间，并且随着酶解时间的延长，物料粒径逐渐减小，而且粒径的减小主要是尺寸在 50-500 μm 范围内的颗粒体积分数的减少；特别是在反应开始的 1h 内，粒径在 50-200 μm

范围内的固体颗粒所占体积分数迅速减小，尺寸在 $30\mu\text{m}$ 左右的颗粒所占体积分数逐渐增大。颗粒粒径的变化与糖浓度的增大及不溶固体含量的降低相对应，说明在酶解反应的初始阶段，固体部分的变化不只在固体含量的减少，而且还包括固体颗粒尺寸的降低，反应最初的 1h 之内颗粒尺寸在 $50\text{-}200\mu\text{m}$ 范围内的显著减少也许是酶解过程初始阶段反应器功耗显著降低的另一个重要的因素。

此外，根据图 3.3 所示的粒径分布图，我们可以发现一个有趣的现象，随着玉米秸秆酶解时间的推移，物料中尺寸较大($50\text{-}500\mu\text{m}$)的颗粒逐渐减少，颗粒尺寸分布向 $30\mu\text{m}$ 左右集中，并且在 12h 的酶解过程中颗粒尺寸不再进一步降低。对于这一现象的解释还需要更多的实验研究，但是根据以往的研究经验，玉米秸秆物料的组成及结构、原料的预处理方式和条件、纤维素的分子结构及结晶度、酶与物料的混合与接触等都可能是导致固体颗粒尺寸不能进一步减小的原因。

3.4 玉米秸秆酶解过程流变学性质测定

玉米秸秆酶解过程的混合及反应器功耗都与物料的流变学性质息息相关，所以流变性质的考察对于酶解过程的优化至关重要。由上述的实验研究可以发现，玉米秸秆物料的理化性质有显著的变化，理化性质的变化对于物料的流变性质有很大的影响，并且由于酶解反应的进行，反应器内物料组成也不断变化，因此，流变学性质的变化也十分复杂。本文对玉米秸秆酶解过程的研究中还对 12h 过程物料的流变学性质进行了测定和考察。

由上文中酶解过程物料不溶固体含量、糖浓度、粒径分布等性质的变化可以看出，在酶解过程中物料的性质差异很大，特别是在反应初始的阶段，迅速的酶解反应及物料性质的巨大变化都对流变学性质的测定造成困难，常规的单一流变测定方法很难对整个过程物料性质进行测定，所以，本文针对这一特殊的反应阶段，采用两种流变测定手段相结合的方法来测定物料的性质。

对于反应初的原料，因其固体含量较高，颗粒的摩擦及不均匀分布使得流变仪无法得到稳定可重复的测定数据，所以对于 30% 固含量的玉米秸秆原料，本文采用冷模间接测定法测定其流变性质。玉米秸秆物料属非牛顿流体，本文所应用的流变学模型为幂律模型，求解的模型参数为流变指数 n 和稠度系数 K_p ，具体实验方法见第 2 章。

酶解初始为 30% 固含量玉米秸秆，将物料置于结构已知的 5L 冷模反应器中测定不同转速下搅拌所需的扭矩值，通过计算转化在对数坐标中得到表观粘度与转速的关系如图 3.4

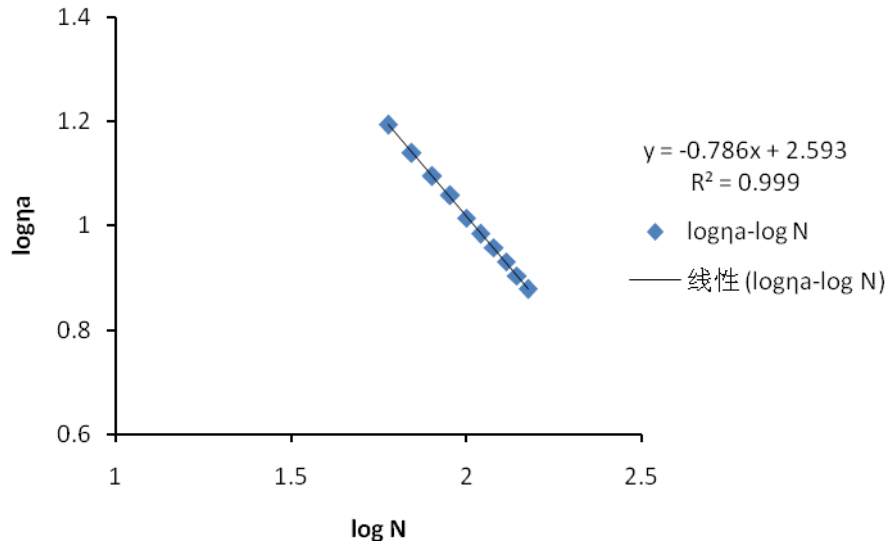


图 3.4 30%玉米秸秆流变指数拟合

Fig 3.4 Power law index number calculation of 30% corn stover

由图 3.4 中数据，将不同转速下 $\log \eta_a$ 对 $\log N$ 的数据进行线性拟合，拟合趋势方程中斜率项为 $n-1$ ，由上图中趋势方程可得 $n=0.214$ 。由非牛顿流体流变指数的参数意义可知，玉米秸秆原料属于非牛顿剪切稀化流体。再将所求得的 n 代入几何参数 K_s 的求解过程，可以得到表观粘度对剪切速率的变化情况，在对数坐标下对其作图，如图 4.4 所示。

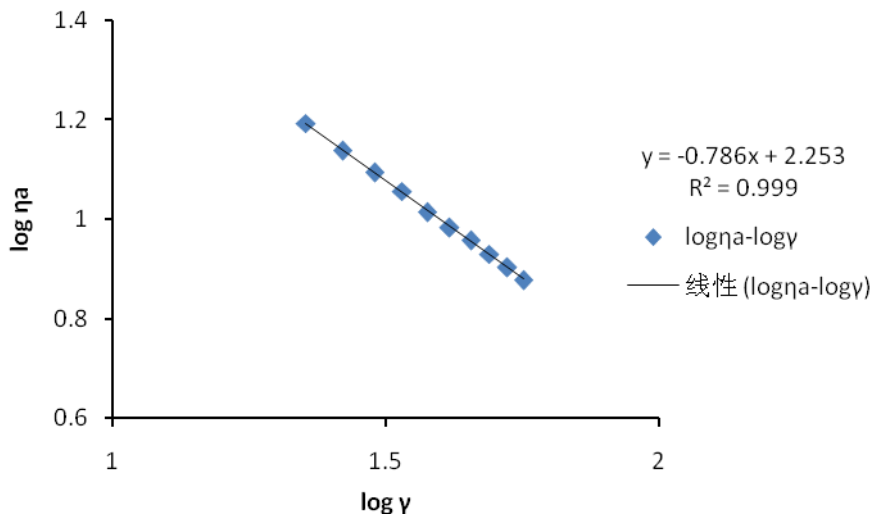


图 3.5 30%玉米秸秆稠度系数拟合

Fig 3.5 Consistency number calculation of 30% corn stover

将上图 $\log \eta_a$ 对 $\log \gamma$ 的直线拟合方程的截距值为 K_p 以 10 为底的对数值，所以由此可以求得幂律模型中稠度系数项 $K_p=179$ 。

由于冷模法测定流变性质需要在物料性质固定的情况下进行，而酶解反应开始后，

玉米秸秆物料迅速液化，物料性质随时间的变化使我们无法在酶解过程中应用冷模的方法测定其流变学性质，所以，对于反应开始后的物料流变性质的测定本文采用流变仪进行直接测定。

流变仪测定方法为平板型转子变剪切速率法。变剪切速率可以有两种方式，一种是剪切增大，如在一定剪切测定范围内（如 $0-100\text{ s}^{-1}$ ）剪切速率由 0.1 s^{-1} 增大到 100 s^{-1} 过程中测定不同剪切速率对应的表观粘度；另一种是剪切降低，即剪切速率由 100 s^{-1} 减小到 0.1 s^{-1} ，测定此过程不同剪切速率下的表观粘度。J.-C. Gabelle^[43]等人的研究中使用剪切降低的方式对里氏木霉菌体进行流变性质测定可以得到更稳定的数据，而对于本文所研究的体系，我们分别使用两种剪切方式对物料性质进行测定比较，发现使用剪切速率降低的方法测定流变性质得到的数据并不稳定，而剪切速率增大的方式可以得到较为稳定的数据。这可能是因为玉米秸秆物料较强的剪切稀化性质，经过一个剪切增大的阶段后物料性质的变化较大且变化无规律，因此导致剪切降低段的测定数据可重复性差，测定结果不准确。

所以，本文在使用流变仪测定时采用剪切速率增大的方法。分别在酶解过程的 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 11.0, 12.0 小时取样进行流变性质的测定，由流变仪测定得到的数据为不同剪切速率下的表观粘度值，现以酶解 1h 的数据为例，粘度随剪切速率的变化关系如图 3.6

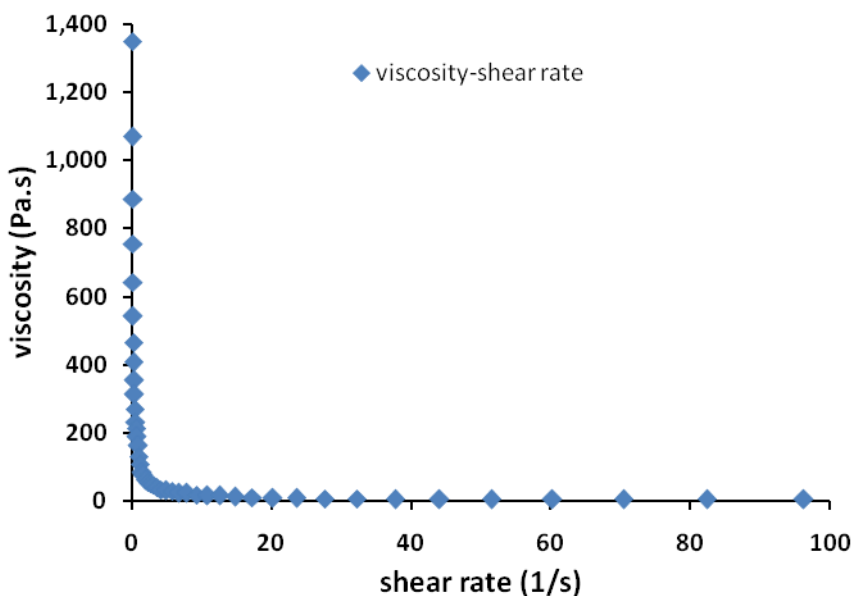


图 3.6 流变仪测定时粘度随剪切速率的变化情况（1h 样品）

Fig 3.6 Viscosity to shear rate in rheology measurement (1 h sample)

通过图 3.6 可以看出，玉米秸秆物料在剪切速率增大的过程中粘度下降的非常迅速，这说明玉米秸秆物料属于非牛顿剪切稀化流体，并且具有较强的剪切稀化性质。对流变仪测定数据的幂律模型拟合是通过将上图中剪切速率及粘度取对数作图，利用所得直线的斜率和截距求得 n 和 K_p 。酶解过程不同时间的物料流变性质拟合均通过此方法进行，

现得到 12h 酶解过程幂律模型拟合后的流变性质结果如图 3.7

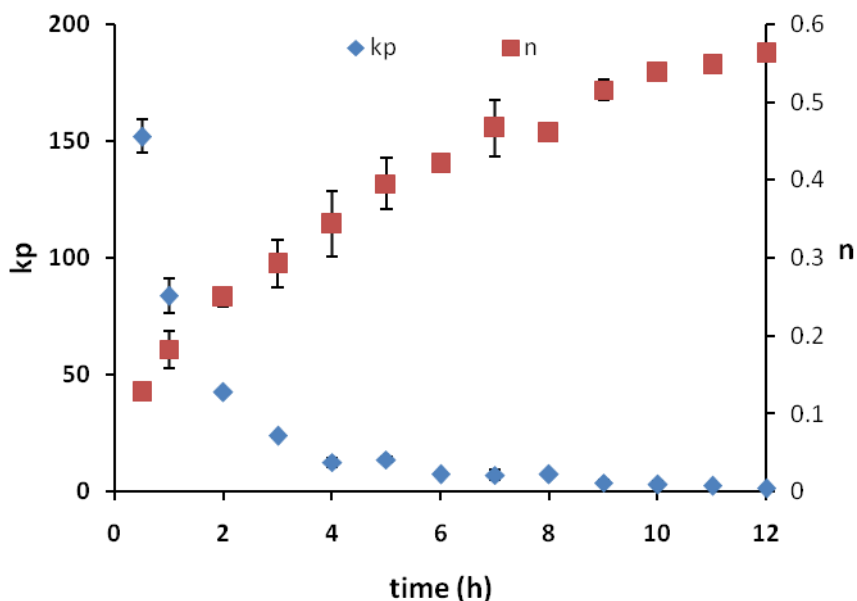


图 3.7 酶解过程物料流变性质变化

Fig 3.7 Rheology property change during 12h enzyme hydrolysis

由图 3.7 可看出，在玉米秸秆酶解过程中，物料的稠度系数 K_p 随酶解时间的推移而逐渐降低，这说明玉米秸秆酶解过程物料粘稠程度逐渐降低，通过与初始材料的性质比较可以看出，在反应初期，流体的稠度下降最快，流变性质的变化与不溶性固体含量、糖类及颗粒粒径的变化相应，说明酶解过程中物料流变学性质的变化与理化性质的变化息息相关。物料稠度在反应初期的迅速变化可能是由固体及糖类变化转化的结果导致的，固体颗粒的减少、颗粒粒径的降低再加上糖类在颗粒间起到的润滑作用使得颗粒间相互作用力减小，即表现出粘稠性降低的特点。

此外，通过上图也可以看出，在 12h 的酶解过程中，物料流变指数 n 有逐渐增大的趋势，但是在整个酶解过程中 n 值均小于 1，这说明玉米秸秆在酶解过程中始终为剪切稀化流体，并且随着酶解反应的进行，流体剪切稀化的程度逐渐减弱。分析原因，在反应物系中，初始原料属非牛顿物系，糖类属于牛顿流体，在酶解反应过程中，随着固体向糖类的催化转化，混合物系表现出剪切稀化程度降低的趋势，即物系性质越来越接近牛顿流体。

综合上述分析，我们可以看出，玉米秸秆酶解过程物料流变性质的变化主要取决于不溶固体的减少以及固体颗粒中尺寸较大颗粒的减少。在酶解过程中，物系一直属于非牛顿剪切稀化流体，并且随着反应的进行，物料的粘性逐渐降低，剪切稀化强度逐渐减弱。

第 4 章 CFD 模型的建立及验证

CFD 模型的建立对于研究酶解过程反应器设计、优化及放大都是一种非常重要的手段，通过上一章的研究我们得到了 30% 固含量玉米秸秆酶解过程的性质变化，其中，流变性质是 CFD 建模中必不可少的性质参数。按照一般计算流体力学模拟流程，本文中对于酶解过程的模拟也包括几何模型的建立、模型网格划分、边界条件的设定及模型计算、模拟结果后处理等。

4.1 反应器 CFD 模型建立

4.1.1 几何模型的绘制

本文中，几何模型是按照实际测定尺寸绘制的，文中的冷模及酶解实验均是在经改装后的 5L 螺带搅拌发酵罐中进行的，其主要尺寸规格如第二章所示。绘图软件应用 Solid Works 2008，反应器模型绘制时将主要搅拌构件所在的区域划分为动区，而近壁面的区域单独绘制为静区，反应器中主要搅拌构件的几何模型如图 4.1 所示

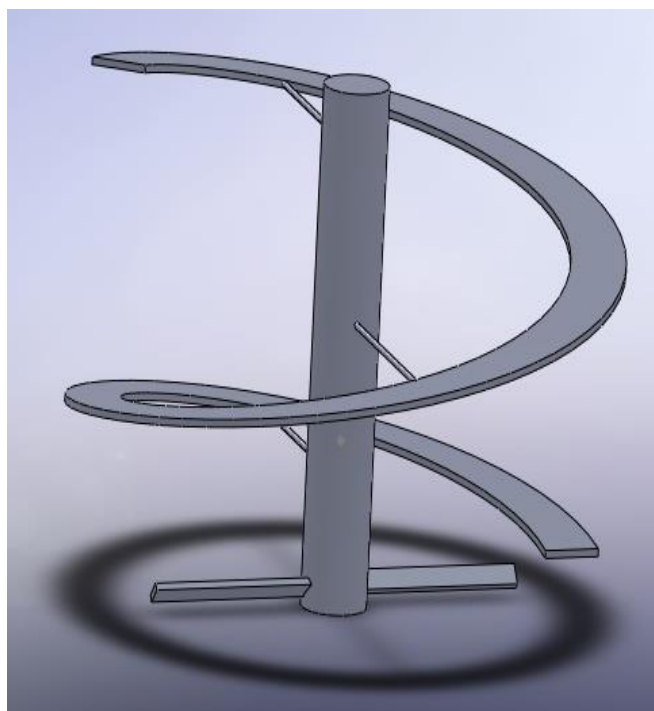


图 4.1 5L 螺带搅拌桨反应器的几何结构

Fig 4.1 Geometry structure of 5L helical impeller bioreactor

4.1.2 几何模型的网格划分

模型几何结构建立中将反应器分为动区和静区两个部分，在网格划分部分也将动区和静区的网格分别划分后组合在一起。考虑到动区中复杂构件的网格划分难度，动区使用四面体网格划分法，而静区则使用六面体的规则划分方法。反应器的网格划分情况如图 4.2 所示

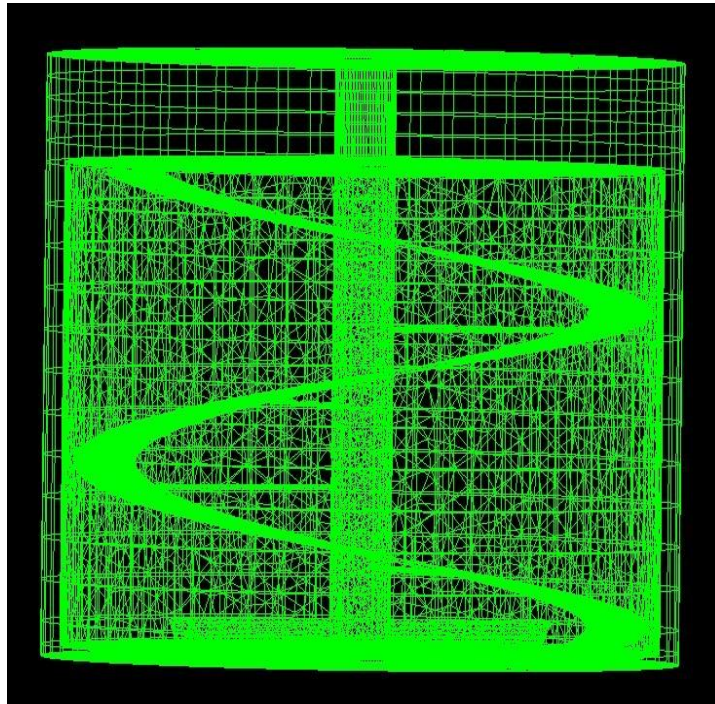


图 4.2 反应器的网格划分

Fig 4.2 Mesh generation for bioreactor

在计算流体力学模拟中，我们使用有限元的有限体积法对离散方程进行求解，每一个网格相当于一个计算单元，在此单元内流体的性质保持均一，所以计算网格的大小对于模型的计算量以及计算结果的准确性有很大的影响。当网格划分的尺寸较小，划分较为细致时，划分区域内流体性质的连续性较好，离散求解的迭代次数多，求解结果与实际的连续流体结果更为相近；但是由于网格尺寸较小，同样的反应器体积内网格数多，这就导致计算耗时长，过程经济性下降；并且由于迭代次数多，每次迭代的残差积累使得计算误差增大。当网格尺寸较大时，网格数相对较少，计算精度有所降低，计算效率提高。所以，对于一个特定反应器的模拟而言，网格数目的优化对于反应器的有效模拟十分重要。本文中从功率准数的角度对计算结果进行了网格尺寸的优化，以求在保证准确性的前提下降低网格数量，减少计算量。由于反应器内结构部件较多，网格优化时将几何尺寸大小相近的结构分为一组，设置一定的网格尺寸，本文中对不同结构网格尺寸的分组及网格大小的考察范围如表 4.1 所示

Mesh size for parts	Max size
Axis, helical impeller, sweep impeller	5-8
Inner top, inner wall, inner bottom	10-18
supports	2,3
Top, wall, bottom	20-50

表 4.1 反应器各部分的网格尺寸范围

Table 4.1 Mesh size range for each part of the reactor

在模型网格尺寸的优化时，反应器尺寸均为实际测量尺寸，计算时设定反应器内流体具有固定粘度 $\mu=4.6\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，转速 $100\text{r}/\text{min}$ 。在考察过程中分别对不同网格划分大小时模

型的功率准数进行计算比较, 得出保证计算准确性时反应器的最佳网格划分大小如表 4.2。在本文的所有 5L 反应器 CFD 模型中, 网格尺寸的划分均按照下表所列的尺寸比例进行。

Mesh size for parts	Max size
Axis, helical impeller, sweep impeller	7
Inner top, inner wall, inner bottom	15
supports	2
Top, wall, bottom	30

表 4.2 优化后的反应器各部分网格尺寸

Table 4.2 Optimized mesh size for each parts of the reactor

4.1.3 边界条件设定及模型计算

本文中计算流体力学模型的求解选用商业计算流体力学软件 ANSYS CFX 11.0 进行, 对于方程的离散求解方法采用基于有限元的有限体积法。对于本文中带有搅拌的旋转体系采用多重参考坐标法 (Multiple Reference Frames Method, MRF), 即动区采用旋转坐标系, 而静区采用静止坐标系法。模型的迭代计算中, 本文设定计算残差为 10^{-4} 。

模型边界条件的设置中, 螺带桨等搅拌构件及搅拌轴设定为动边界, 壁面无滑移; 而静区内反应器的壁面设定为静止壁面, 壁面无滑移。

本文的模型计算所要考察的主要参数为搅拌功耗和混合时间, 软件计算中可以直接得到各搅拌构件所消耗的扭矩值, 搅拌功耗可以通过各扭矩值相加后经简单公式计算得到。混合时间的考察需要在反应器中加入一定量的示踪剂, 示踪剂不影响反应器内的流体混合形态, 并且随着搅拌逐步扩散到整个反应器内。同时, 在反应器的不同部位设置示踪剂浓度的监测点, 监测点会实时监测该位置示踪剂含量的变化, 当示踪剂的浓度在各监测点达到均一时认为反应器内流体混合均匀, 而此过程需要的时间即为混合时间。在本文中, 示踪剂的浓度均一是指各监测点的浓度达到最终浓度的 $\pm 5\%$ 范围内所需要的时间。

4.1.3.1 示踪剂位置及加入量

在本实验室以往的研究中对反应模型中示踪剂的加入位置及加入量做了考察^[68], 实验结果表明, 示踪剂的加入位置及加入量对于反应器中混合时间的判定均无影响, 所以在本研究的模型中, 如果有示踪剂的真是实验对照, 则模型示踪剂位置以真是实验的位置为准, 如果没有实验对照, 则示踪剂选取在反应器的上方加入。示踪剂的加入量设定为边长约 10mm 的立方体。

4.1.3.2 监测点位置

反应器内示踪剂的浓度需要通过不同位置的监测点来实时检测, 所以监测点的位置选择对于搅拌反应器中混合时间的判定非常重要, 对于位置及含量相同的示踪剂, 不同位置的监测点检测出的响应曲线会有很大差别, 为了能够了解整个反应器中不同位置的混合情况, 本文在整个反应器中选去了 12 个不同位置的监测点, 监测点位置如图 4.3 所示, 图中每一个十字代表一个监测点。监测点从下到上分别命名为 monitor1-12。

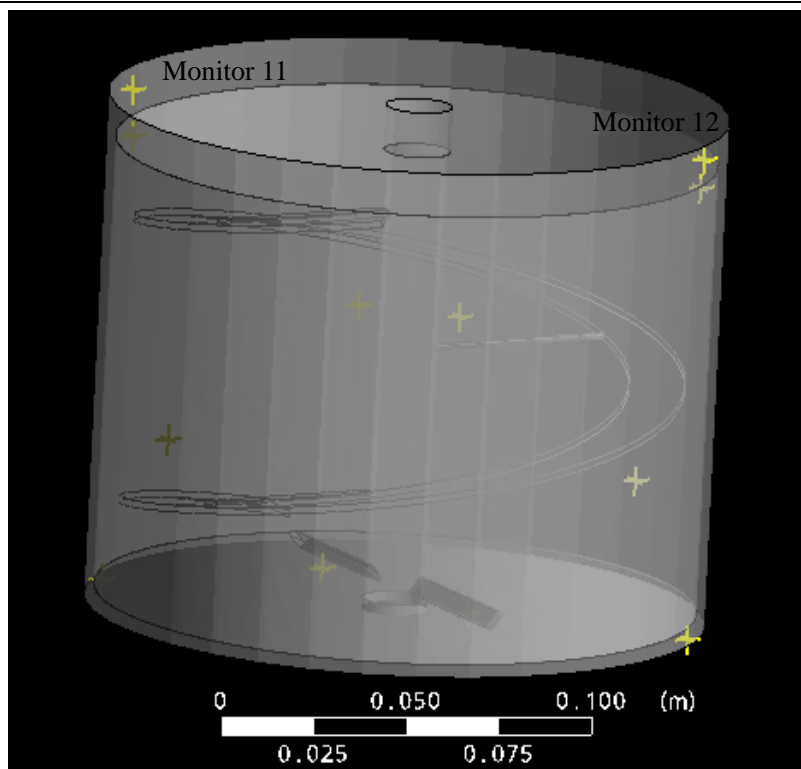


图 4.3 5L 反应器中不同的监测点分布

Fig 4.3 different monitor points in 5L bioreactor

在一定流变性质及转速下对上述模型进行计算可以得到不同监测点示踪剂浓度达到稳定所需要的时间，如图 4.4 所示。

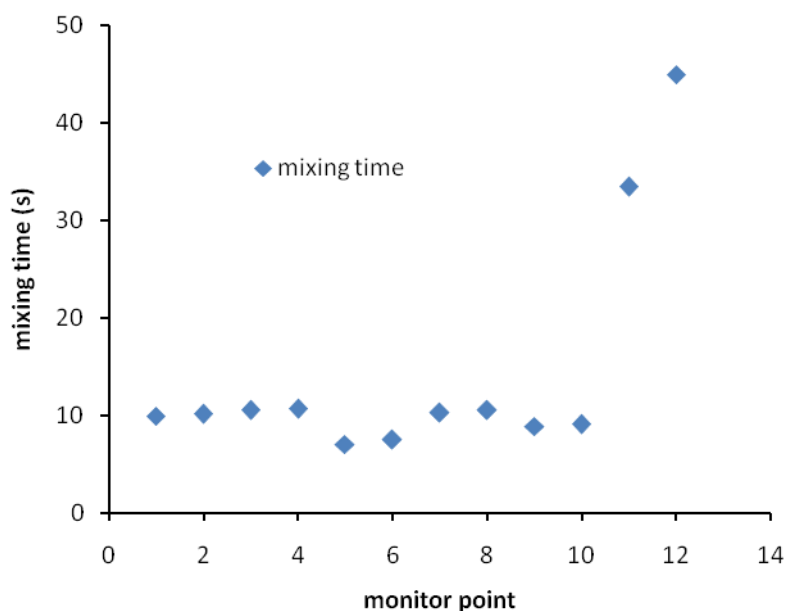


图 4.4 12 个不同监测点的混合时间分布

Fig 4.4 Mixing time of 12 different monitor point

通过不同位置监测点的混合时间可以看出，前十个监测点在混合时间上并没有显著的差异，在反应器底部到动区的整个区域内，无论监测点的位置如何，示踪剂浓度均在 10s 左右达到均一；但监测点 11、12 则需要较长的混合时间，由上图中监测点位置可知，

监测点 11、12 分别为反应器最上端的两个监测点，它们属于反应器的静区中，处于反应器中搅拌桨没有直接作用的区域，所以混合较差。根据上图各监测点的混合时间差异我们也可发现，不同监测点的示踪剂浓度均有所差异，所以单一监测点的示踪剂浓度及混合时间无法代表整个反应器的混合效果，对于反应器混合情况的考察我们需要对各个监测点的浓度及混合时间进行综合考虑。并且在混合时间的考察中，较难混合的区域如监测点 11、12 所在位置必须设置监测点。

4.2 酶解过程 CFD 模拟及实验验证

上文中，我们测定得到了酶解过程不同时间的流变学性质，并且以非牛顿幂律模型的参数形式对其进行表达，在 CFD 模型中通过流变模型参数 K_p 和 n 的输入即可对特定性质下流体在反应器中的流动混合情况进行模拟。本文中，我们按照实际酶解反应器建立了 5L 螺带搅拌的 CFD 模型，模型条件与实际酶解反应条件相同，物料性质应用不同时间测定的幂律模型参数 K_p 和 n 来计算，并且通过对比模拟及实际反应的功率消耗来验证 CFD 模型的准确性。模拟过程设定搅拌转速为 150rpm，温度控制为 50℃。30% 玉米秸秆酶解过程 CFD 模拟功耗与实际反应测定功耗的对比结果如图 4.5 所示

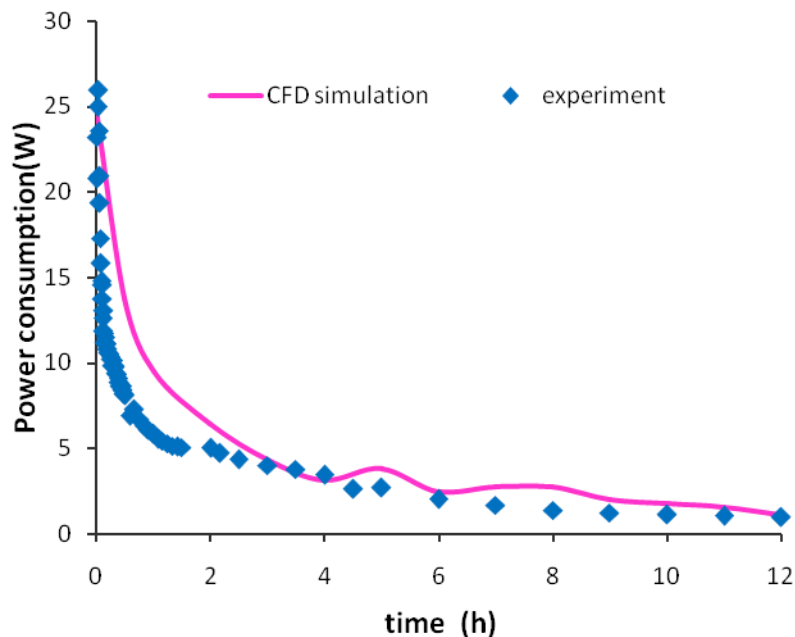


图 4.5 酶解过程中 CFD 模拟功耗与实际反应测定功耗对比

Fig 4.5 Power consumption comparison between CFD simulation and experiment during 12h hydrolysis

由图 4.5 的功率消耗对比结果可以看出，酶解过程功耗的 CFD 模拟值的变化趋势与实验测定值具有很好的一致性。本文所建立的酶解过程模型能够有效准确的进行酶解反应器内部流体的性质考察。在酶解反应初期，反应器消耗的功率很大并且随着酶解反应的进行功率消耗迅速下降，到反应的中后期功耗下降比较缓慢，并逐渐趋于稳定值。

模拟功率在变化趋势上与实际过程十分相近，但数值上略大于实验值，导致模拟值偏大的原因有很多，例如，在应用流变仪对酶解物料的流变性质进行测定时，样品在待测前需要在沸水中煮沸 5min 以使酶解反应停止，但煮沸过程会使样品中的水分部分蒸

出，导致物料粘稠度略有增加，所以测定的流变性质值可能较实际偏大，而粘度的增大也会导致模拟时功耗的增大。此外，在实际酶解过程中，随着反应的进行反应器内物料体积会逐渐减小，特别在反应的初始阶段物料体积变化最快，体积的减小使反应器搅拌浆所要带动的物料量减少，消耗在搅拌浆上的功耗也会相应减少；但是在 CFD 模拟时，为了保证模拟过程的一致性，模型中并没有逐渐减小物料的体积，而是认为在整个玉米秸秆酶解的 12h 内反应器内物料量不变，所以，CFD 模型中搅拌浆所需带动的物料较实际反应系多，计算得到的功耗也会偏大。

综上实验结果所述，本文成功地建立了螺带搅拌反应器中的酶解反应 CFD 模拟方法，通过对反应过程中物料流变学性质的测定即可对反应过程的功耗、混合及流动情况进行分析。这一方法不仅可以应用到玉米秸秆原料酶解过程的模拟和反应器结构及操作参数的优化，也可应用到其他物料的反应模拟及反应器优化中。

第 5 章 反应器结构及操作参数考察

对于高固体含量玉米秸秆的酶解过程，反应器内的搅拌桨需选择具有轴向混合功能的桨叶，根据文献报道以及本实验室的研究经验^[69]，对于高固含量玉米秸秆体系的混合，螺带搅拌桨反应器较为合适。所以本文对于高固含量玉米秸秆酶解过程的研究均使用 5L 螺带搅拌反应器进行，并且为了加强反应器底部物料的混合，在反应器底部装有一对具有 45° 倾角的斜叶扫底桨，这两种桨叶的配合可以使反应器内物料达到更好的混合效果。

5.1 反应器结构参数的考察

对于螺带搅拌反应器，在反应器结构的设计中对物料混合传质影响最大的即是螺带搅拌桨的结构；所以，本文对反应器的考察首先从螺带桨的结构来进行。在螺带搅拌桨的设计参数中，螺带桨直径比反应器直径 (d/D)，螺带桨螺距比螺带桨直径 (s/d) 以及螺带桨宽度比螺带直径 (w/d) 是最重要的参数^[70]。因此，本文主要针对这三个反应器结构参数对模型中两个输出结果（扭矩和混合时间）进行了考察。文中三参数的实验设计采用响应曲面分析软件 Design expert 进行，三个参数的考察范围如表 5.1 所示

Structure parameter	Range
d/D	0.75-0.95
s/d	0.4-0.6
w/d	0.05-0.15

表 5.1 三个结构参数的考察范围

Table 5.1 Size range of three structure parameters

经过响应曲面软件分析后，我们可以得到较为简洁的实验设计方案，对于本体系的三参数实验设计如表 5.2 所示

	d/D	s/d	w/d
1	0.85	0.5	0.1
2	0.85	0.45	0.1
3	0.95	0.6	0.05
4	0.95	0.4	0.05
5	0.85	0.5	0.125
6	0.95	0.6	0.15
7	0.75	0.4	0.05
8	0.75	0.4	0.15

9	0.85	0.55	0.1
10	0.75	0.6	0.05
11	0.95	0.4	0.15
12	0.75	0.6	0.15
13	0.9	0.5	0.1
14	0.85	0.5	0.075
15	0.8	0.5	0.1

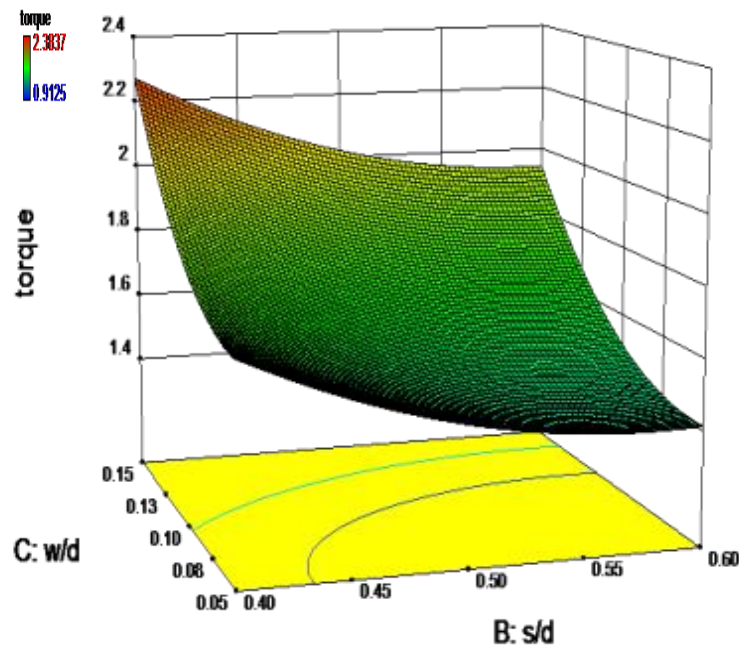
表 5.2 结构优化的实验设计方案

Table 5.2 experiment design for structure optimization

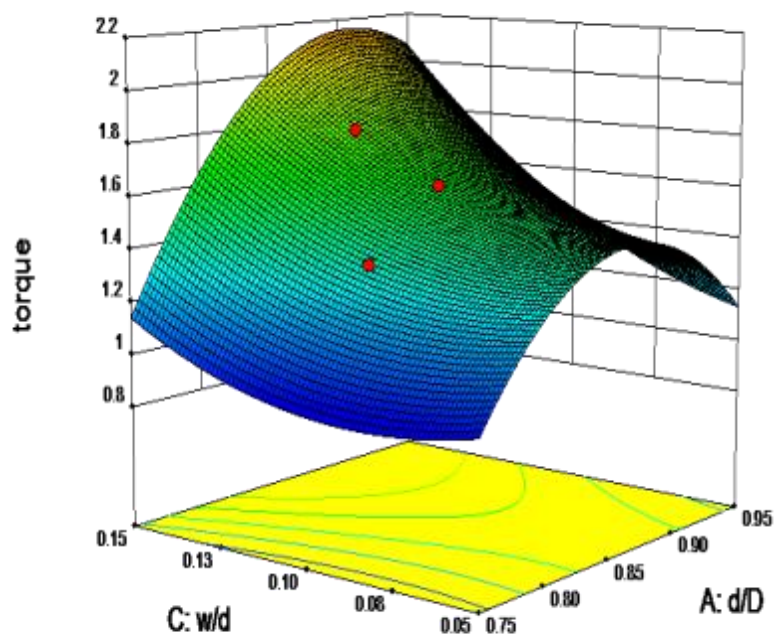
上表所示即为不同结构比例下的 15 组实验方案，按照上表所示的比例绘制不同的反应器结构模型，考察不同结构对扭矩（功耗）和混合时间的影响。在结构考察中，反应器内物料性质固定，均采用初始 30% 固含量玉米秸秆的流变参数值 $K_p=179$, $n=0.214$ ，搅拌转速设定为 150rpm。将不同结构比例时的计算结果进行响应面结果分析，可分别得到各结构参数对反应器消耗扭矩（功耗）和混合时间的影响。

5.1.1 反应器结构参数对扭矩的影响

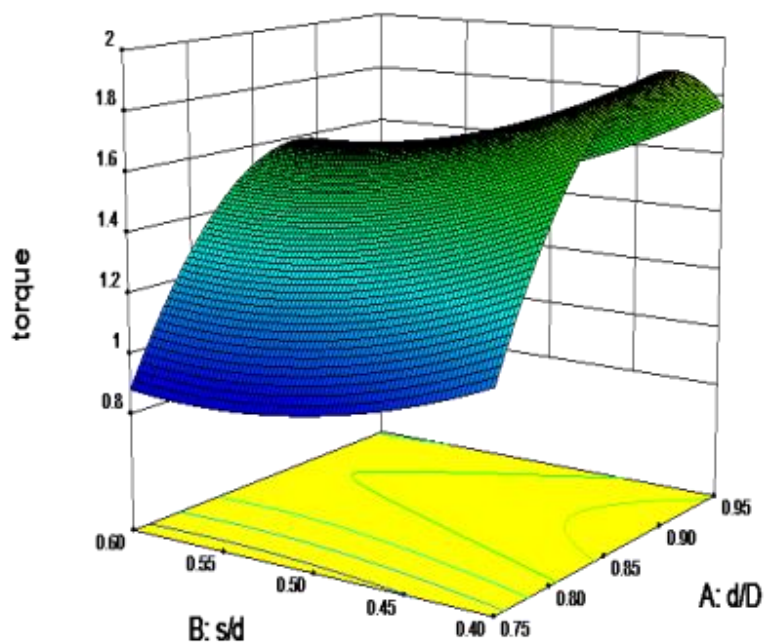
将不同结构比例的计算结果进行响应曲面分析后可得到结构参数对反应器扭矩消耗的影响，如图 5.1



a



b



c

图 5.1 各结构参数对于扭矩的影响 a, $d/D=0.85$ 时 w/d 和 s/d 的影响; b, $s/d=0.5$ 时 w/d 和 d/D 的影响; c, $w/d=0.1$ 时 s/d 和 d/D 的影响

Fig 5.1 The impact of structure parameters on torque. a, the impact of w/d and s/d , $d/D=0.85$; b, the impact of w/d and d/D , $s/d=0.5$; c, the impact of s/d and d/D , $w/d=0.1$

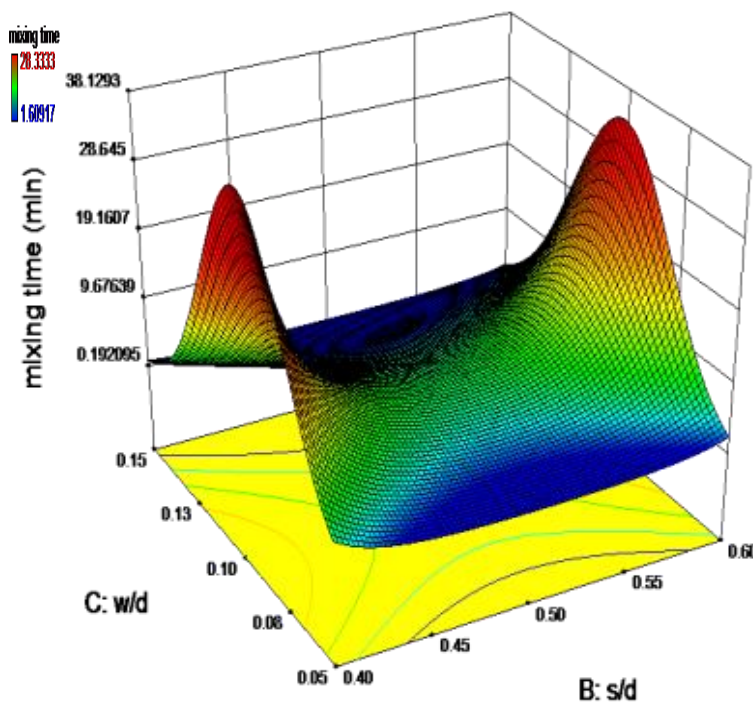
由上图各结构参数对扭矩的影响可以看出, 在本文所研究的三个结构参数中, d/D 的变化对反应器功率消耗(扭矩)的影响最大。在 d/D 由 0.75 到 0.95 的增大过程中,

相同体系下反应器消耗的扭矩先增大后略有减小，约在 d/D 为 0.9 时反应器消耗的扭矩值最大。反应器扭矩的大小在某种程度上可以反映搅拌桨在混合中的作用大小，根据上述结果，在 d/D 逐渐增大的过程中，螺带搅拌桨在反应器的混合中所起的作用逐渐增大，反应器内的混合情况变好；但是当 d/D 的值超过 0.9 后，反应器扭矩消耗有所降低，这可能是因为当 d/D 进一步增大时，螺带搅拌桨距反应器壁面的距离很小，这虽然对近壁面的流体混合作用较强，但是靠近搅拌轴区域的流体由于距离螺带桨较远，搅拌速率和混合效果都会降低，这就导致了反应器内部搅拌桨作用总体上的降低以及扭矩消耗的略微减小。

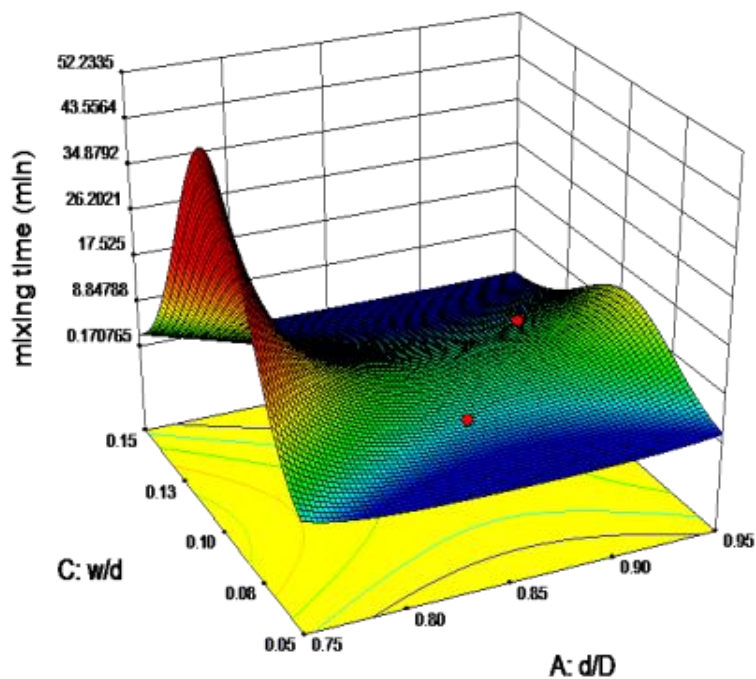
根据上图 a 可以看出，随着螺带桨宽度 w/d 由 0.05 向 0.15 增大的过程中，反应器消耗的扭矩逐渐增大，但总体来看 w/d 的变化对于反应器扭矩的影响较小。对于螺带桨螺距 s/d 这一参数，随着 s/d 由 0.4 到 0.6 的增大过程，反应器消耗的扭矩逐渐减少。根据以上规律我们可以看出，在特定反应器的结构设计中，混合情况相差不大时，若要降低反应器的功率消耗，应当在合理范围内尽量减小 d/D 和 w/d 的值，而适当增大 s/d 的值。

5.1.2 反应器结构参数对混合时间的影响

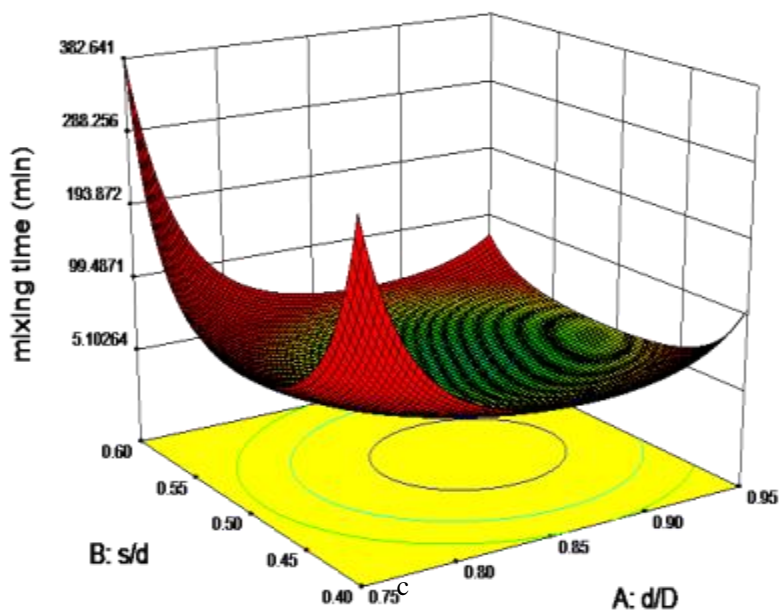
反应器消耗的扭矩可以作为评价反应过程耗能的指标，而反应器内混合情况的好坏则可通过混合时间来进行表征，正如上文所述，当各个监测点的示踪剂浓度均达到最终浓度的 $\pm 5\%$ 时的时间为混合该性质物料所需的混合时间，对于一定性质的物料，混合时间越短说明反应器的混合效果越好，本文中三个结构参数对于混合时间的影响如图 5.2 所示



a



b



c

图 5.2 结构参数对于混合时间的影响 a, $d/D=0.85$ 时 w/d 和 s/d 的影响; b, $s/d=0.5$ 时 w/d 和 d/D 的影响; c, $w/d=0.1$ 时 s/d 和 d/D 的影响

Fig 5.2 The impact of structure parameters on mixing time. a, the impact of w/d and s/d , $d/D=0.85$; b, the impact of w/d and d/D , $s/d=0.5$; c, the impact of s/d and d/D , $w/d=0.1$

在 CFD 模拟中, 混合时间可以用来表征反应器内的混合情况, 特定的反应器结构及操作条件下, 混合时间越短说明反应器内的物料混合情况越好。由上图可知, 在本文考察的三个结构参数中, d/D 的变化对反应器的混合影响也最大, 在本文的考察范围内

(0.75-0.95)，随着 d/D 的增大，混合时间呈现先减小后增大的趋势， d/D 的值在 0.9 附近时混合时间最小。结合上文中 d/D 对于反应器扭矩消耗的影响我们可以看出，当反应器内搅拌消耗的扭矩较大即螺带桨的搅拌作用较强时，反应器内的混合情况较好，混合时间相对较短。但是， d/D 的增大对于混合的增强作用是有限的，当 d/D 的值过大时，螺带桨的位置更接近反应器壁面，搅拌桨对反应器内近轴处流体混合作用的减弱将导致整个反应器混合效果的下降。又因为反应器内混合效果的增强必然需要消耗更多的功耗，所以，对于搅拌反应器的设计，我们需要将混合效果与混合成本进行综合考虑。

由上图的结果可以看出，在其他条件相同时，螺距 s/d 越接近 0.5，反应器中物料的混合时间越小，混合情况越好；因此，基于对反应器混合及功耗的双重考虑，在反应器设计时建议 s/d 值在 0.5 附近。相对于其他两个结构参数而言， w/d 的变化对于反应器内的混合影响较小，随着 w/d 的增大，混合时间具有先增大后减小的趋势，但混合时间总体差异不大。

综合以上结构参数对混合时间的影响结果可得，对于本文中的玉米秸秆体系，为了优化反应器内的混合，螺带桨直径 d/D 应在合理范围内选取较大值，而 s/d 的值最好在 0.5 附近， w/d 对于功耗及混合的影响都相对较小，可以不作为主要考察的结构条件。

本文中对于高固体含量的玉米秸秆酶解反应器的结构进行了考察，对反应器的设计及结构的优化给出了意见，但是，本文中结构参数的影响规律不仅可以用于本体系的反应器设计及优化，对高固体含量下其他木质纤维素类生物质的反应器设计同样具有重要的参考价值。

5.1.3 反应器的最优结构及其验证

响应曲面软件在给出各结构参数的影响曲面的同时也可以综合扭矩和混合时间给出结构比例的最优值，对于本体系，软件给出的最优结构值为 $d/D=0.88$ ， $s/d=0.5$ ， $w/d=0.15$ ；为了验证相应曲面分析的准确性，本文按照最优结构值进行相应模型的计算验证。由于 d/D 是对扭矩和混合时间影响最大的因素，所以在最优结构值的验证时本文选取 d/D 为 0.85、0.88 以及 0.9 三个值，而 $s/d=0.5$ ， $w/d=0.15$ 进行模拟比较，模型计算结果如下表 5.3 所示

d/D	0.85	0.88	0.9
Power consumption(W)	31.7	32..2	32.1
Mixing time(s)	82	110.4	253.7

表 5.3 最优结构的验证

Table 5.3 Verification of optimized structure

由上表的数据可以看出，不同 d/D 的模型计算所得的功耗并无显著差别，但混合时间有所不同，软件所给的最优 $d/D=0.88$ 时的混合时间计算结果并不是最小值，而 d/D 为 0.85 时所得的混合时间最小。虽然响应曲面软件给出的最优值在数值上并不是模型计算的最小值，但其与最小值相差不大，并且模型计算的最小值也出现在最优值的附近。

所以,本文中响应曲面对于最优结构的分析结果虽然不能非常准确的反应实际模拟的情况,但是对于各考察参数对结果的影响规律分析还是可靠准确的。所以,本文对于结构参数的考察能够为反应器的结构设计提供思路,同时,经过以上验证,我们得到了反应器几何结构的较优值为 $d/D=0.85$, $s/d=0.5$, $w/d=0.15$ 。

5.2 反应器操作参数的考察

在玉米秸秆酶解过程中,影响酶解反应的操作参数有很多,如物料的加入方式、加入量、反应温度以及搅拌转速等。但是从反应器的角度出发,对反应器消耗功耗及物料混合影响较大的操作参数即是反应器的搅拌转速了,所以本文在对反应器的考察中还对搅拌转速这一操作条件进行了模拟研究。

5.2.1 流变性质固定时搅拌转速的影响

本文考察了搅拌转速这一操作条件对反应器功耗及混合效果的影响,在转速的考察中首先固定反应器中流体的流变性质,本实验中采用酶解初始 30%固含量的玉米秸秆原料的流变性质参数 ($K_p=179$, $n=0.214$) 进行模拟,反应器的结构参数采用较优的结构值 ($d/D=0.85$, $s/d=0.5$, $w/d=0.15$) 以及混合较差的结构比例 ($d/D=0.75$, $s/d=0.6$, $w/d=0.15$) 两种。这不仅可以比较不同反应器结构下转速对于功耗及混合的作用,也可以进一步考察反应器结构的优化在反应器设计中所起的作用。转速的考察范围为 80-250rpm。

本文对于搅拌转速的考察分别从反应器消耗功率、混合时间以及混合耗能三个方面进行,混合耗能是一定性质的物料在反应器中达到混合均匀的时间内消耗的总能量,即混合耗能=混合功率×混合时间;混合耗能综合了反应器消耗功率和混合时间两个因素,所以,混合耗能的大小可以反映特定性质物料在一定结构及操作条件下反应器内混合情况的总体水平。

两种结构比例下不同转速对于反应器功率的影响情况如图 5.3 所示

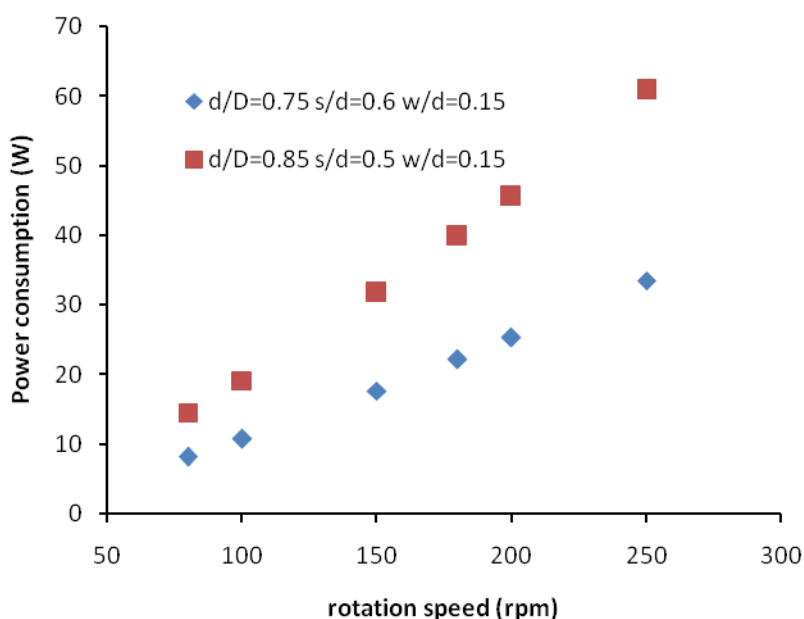


图 5.3 搅拌转速对于反应器功耗的影响

Fig 5.3 The impact of rotation speed on power consumption

由上图结果可以看出，无论对于哪种结构比例，当反应器搅拌转速逐渐增大时，反应器的功率消耗也随之增大。通过对比不同反应器结构相同搅拌转速下的反应器功耗值可发现，较优的反应器结构所需要消耗的功率较大。

搅拌转速对于反应器内流体混合时间的影响情况如下图 5.4 所示

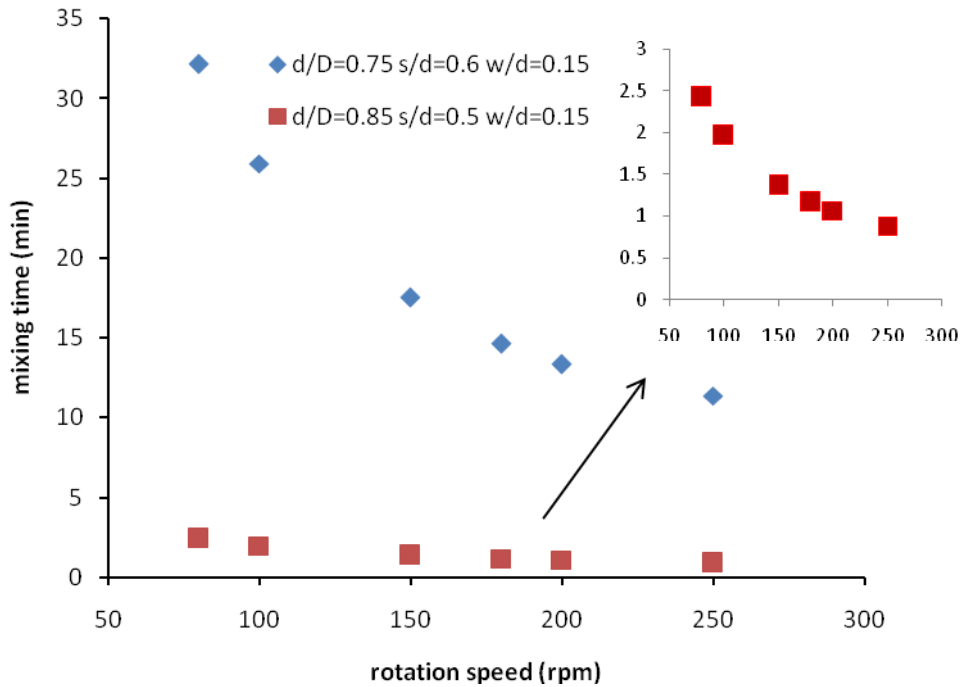


图 5.4 搅拌转速对混合时间的影响

Fig 5.4 The impact of rotation speed on mixing time

由图 5.4 可知，对于两种结构比例的反应器模型，随着反应器搅拌转速的增大，混合一定性质物料所需的混合时间都逐渐减少，并且随着搅拌转速的增大，转速对于混合时间的减小作用逐渐减弱，当搅拌转速大于 180rpm 后转速对于混合时间的影响已不大。所以，基于上述搅拌转速对反应器功耗的影响，反应器转速的设定不宜超过 180rpm。此外，图中两种结构下混合时间的大小具有很大差异，较优结构时混合相同性质物料所需的混合时间明显较小，这充分体现了结构优化对于反应器的重要作用。

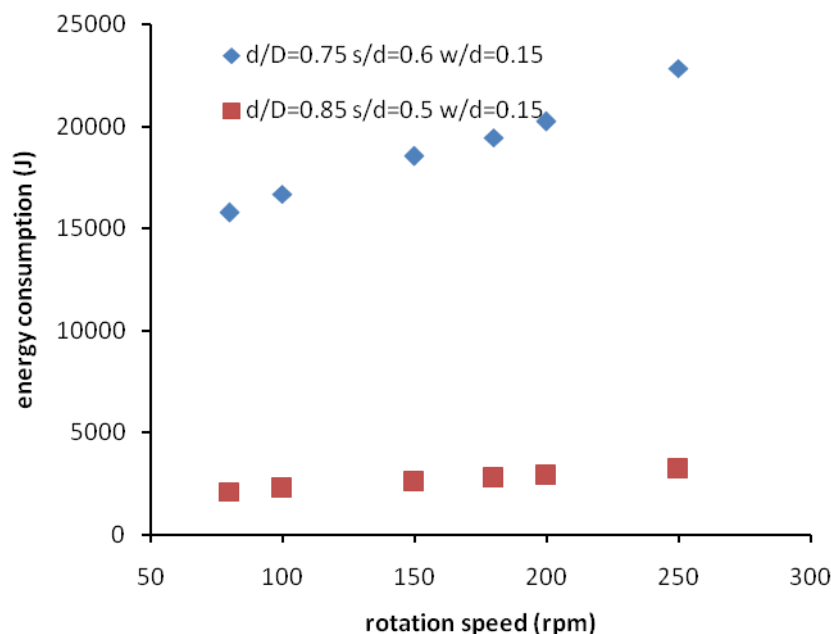


图 5.5 搅拌转速对混合过程耗能的影响

Fig.5.5 The impact of rotation speed on energy consumption

由上图结果可以看出，当反应器结构比例较差时，一定性质的物料在反应器内的混合耗能随着搅拌转速的增大而有所增加，但是在最优结构比例下，转速的增大对于反应器混合过程耗能的影响并不大，这就说明搅拌转速与反应器几何结构相比并不是最重要的影响因素，当反应器结构适当时，综合反应器功耗及混合效果考虑，混合过程对于转速的要求不高，可以充分考虑其他影响反应的因素进行设定。通过比较上图中两种结构比例反应器的混合能耗可以看出，优化后的反应器在混合相同物料时，无论转速大小，其混合均匀所消耗的能量都远小于结构较差的情况。因此，结构的设计对于反应器具有最为重要的意义。

综上实验结果所示，对于一定性质物料的混合，转速对于反应内功耗及混合的影响依赖于反应器的结构，总体来看，转速的增大对反应器内流体的混合有利，但会增大反应器的输出功耗。所以，在实际反应时，搅拌转速的设定需要综合各方面的因素进行考虑。

5.2.1 不同流变性质时搅拌转速的影响

根据上文中对转速的考察我们发现，搅拌转速对于反应器消耗功率及混合时间的影响受反应器结构的制约。由于在玉米秸秆酶解反应时，物料的组成及性质一直处于不断变化中，所以考察不同流变性质下转速的影响对于我们优化整个酶解过程反应器的操作有着重要的意义。

本文中对于不同流变性质的物料在不同转速下的反应器功耗、混合时间以及混合耗能进行了考察，使用的流变性质参数为 30% 玉米秸秆酶解过程中不同阶段具有代表性的数据进行幂律模型拟合的结果，如表 5.4 所示

流变模型参数	K_p	n
0-1h	107.5	0.163
1-3h	37.7	0.241
3-12h	9.89	0.428

表 5.4 酶解过程不同阶段物料流变性质

Table 5.4 Rheology properties during enzyme hydrolysis

本文分别对这三组流变参数值在特定反应器结构 ($d/D=0.85$, $s/d=0.5$, $w/d=0.15$) 的 5L 反应器模型中考察了转速的影响, 转速考察范围为 80-250rpm。三种流变性质下转速对于反应器功耗的影响如图 5.6 所示

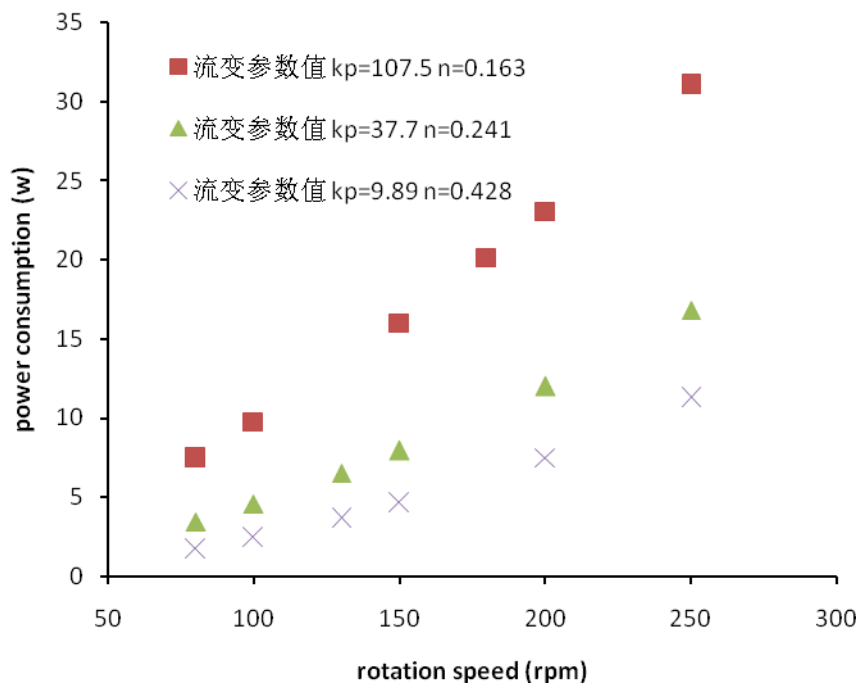


图 5.6 不同流变性质时搅拌转速对反应器功耗的影响

Fig 5.6 The impact of rotation speed on power consumption at different rheology properties

根据上图结果我们可以看出, 当反应器结构一定时, 在不同的流变性质下随着搅拌转速的增大, 反应器混合消耗的功率逐渐增大; 并且随着物料粘稠程度(K_p)的降低, 搅拌转速对于反应器搅拌所需功耗的影响略有减小。这说明, 当反应器内物料较粘稠时, 搅拌速率对于物料混合所起的作用较大; 而当物料粘度较低时, 搅拌转速对混合效果的影响相对较小。此外, 通过上图不同流变性质的功率值可以看出, 流变参数中流变指数 n 的变化对于反应器功率的影响相对较小。

本文中, 相同反应器结构下, 转速对不同流变性质物料在反应器中混合均匀所需要的时间的影响情况如下图 5.7 所示

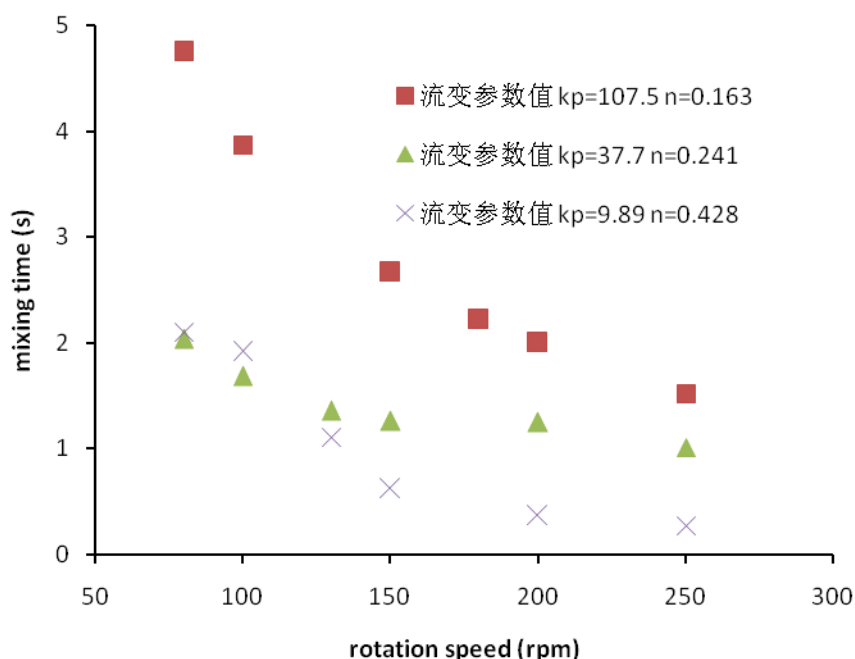


图 5.7 不同流变性质时搅拌转速对混合时间的影响

Fig 5.7 The impact of rotation speed on mixing time at different rheology properties

由上图搅拌转速对于混合时间的影响情况可以看出，在反应器结构及搅拌转速均相同时，比较三种流体性质物料的混合时间可以看出，无论对于哪种流变性质的物料，搅拌转速的增大都会使混合时间有所降低，并且随着搅拌转速的增大，转速对于混合时间的影响逐渐减弱。并且随着流体粘稠度的降低，搅拌转速对于混合时间的影响也在减弱。这就提示我们，在玉米秸秆酶解过程中，随着反应的进行，物料的粘稠度逐渐降低，反应器的操作可以采用逐渐降低搅拌转速的方式，这样可以既保证反应器的混合效果又降低反应过程的功耗。

此外，虽然总体上随着物料粘稠度 (K_p) 的降低，反应器内物料达到混合均匀所需的时间呈现降低的趋势。但由第 2, 3 组流变参数值对应的混合时间数据可以看出，在搅拌转速较低时，粘稠度小 (即 K_p 小)，混合时间未必较低。这一现象可能是受流变指数 n 的影响，本文中虽然物料的流变指数 n 都小于 1，但是当 n 值较大时，流体的剪切稀化性质较弱，在较低转速下流体的剪切稀化并不明显，所以即便 K_p 值较小，混合此种性质的物料所需要的混合时间也较长。这就说明，流变性质的两个参数都对混合时间有较大影响。

如前文所述，搅拌桨在混合过程所耗的能量能够综合反映反应器的混合性能，本文中混合不同流变性质物料时转速对于混合耗能的影响情况如下图 5.8

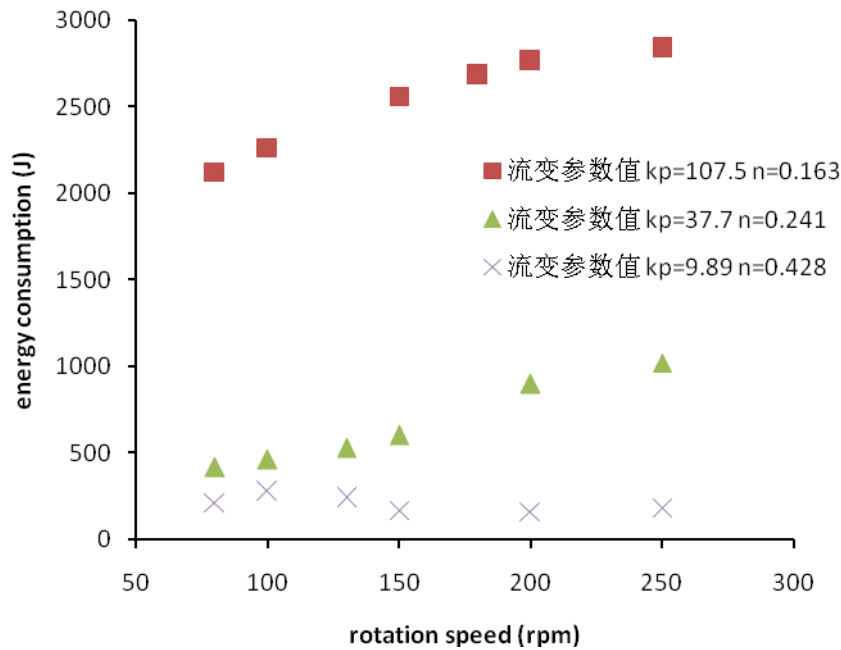


图 5.8 不同流变性质时搅拌转速对于混合过程能耗的影响

Fig 5.8 The impact of rotation speed on energy consumption in mixing at different rheology properties

由上图可知，对于流变参数 1 和 2，混合过程的能耗随着搅拌转速的增大而逐渐增大，但是当物料粘稠度较小时，转速的变化对于混合过程耗能几乎没有影响，这就说明，当酶解反应进行到后期时，物料粘度很小，转速对反应器内物料混合的影响可以忽略，此时的酶解反应可以在很低的转速或者无搅拌状态下进行。此外，通过三种参数的不同混合能耗可以看出，在流体性质的两个参数中，对耗能影响较大的是流体的稠度，流变指数的影响相对较小。

通过这一部分的实验比较可以看出，无论对于何种流变性质的物料，转速的增大均导致反应器功耗的增加、混合时间的减少以及混合能耗的增大。但是，当物料粘稠度较大时，搅拌转速对各计算结果的影响较为明显；当物料粘度较低时，转速可不作为主要影响反应器混合效果的参数。对于酶解反应等过程，物料粘度随着反应时间逐渐降低，因此，反应器的操作中逐渐降低搅拌转速，以达到节约反应能耗、提高反应经济性的目的。

5.3 反应器的放大

本文对于玉米秸秆酶解过程反应器的结构及操作参数的考察都是为其工业化及反应器放大提供基础。一般的化工过程中，反应器的放大要求固定某一比例系数进行，通常以相同的单位体积搅拌功率 P/V ，搅拌器末端线速度 nd ，体积溶氧系数 kla ，单位体积液体的搅拌循环流量 F/V ，搅拌雷诺数 Re 等参数作为放大准则^[71]。而对于生物反应过程反应器的放大，最常用的放大准则为单位体积搅拌功率、搅拌器末端线速度和体积溶氧系数^{[72][73]}。对于本文的体系，反应过程没有气体参与，所以本文分别以相同单位体积功率 P/V 和相同搅拌器末端线速度 nd 对本文中的 5L 反应器进行放大尝试，并且对这

两种反应器的放大准则进行比较。

通常以 P/V 相等进行反应器放大时，随着反应器体积的增大，搅拌器末端线速度提高，反应器中单位体积内流体的循环量减少，剪切作用增强。但由于单位体积流体循环量减少，流体在反应器中的翻转次数减少，使得混合时间增长。

以搅拌器末端线速度 nd 相等进行反应器放大时，反应器的单位体积搅拌功率显著下降，所以导致混合时间增长。但是，这种混合效果的降低可通过适当调整反应器的搅拌转速和反应器直径的关系来使单位体积功率不至于下降太多。

本文在反应器放大的尝试中计算了一定流变性质的物料在反应器体积分别为 5L、50L、500L、1.5m³、15m³ 以及 150m³ 下不同 d/D (0.8, 0.85, 0.9, 0.95) 时的混合情况。在以相同单位体积搅拌功率为放大准则时，设定单位体积功率为 300w/m³，不同反应器体积下物料混合均匀所需的混合时间如图 5.9

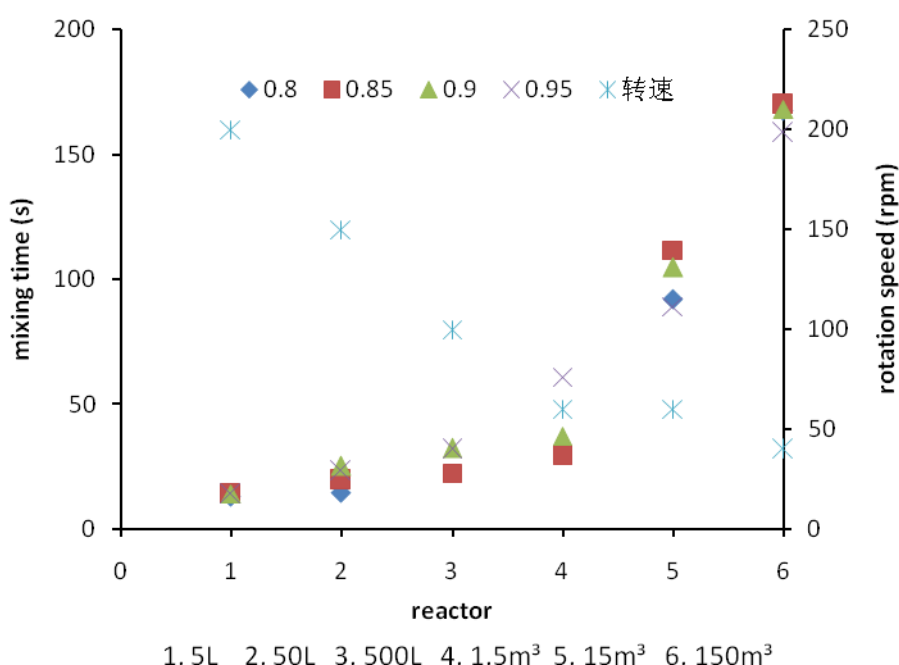


图 5.9 以相同 P/V 放大时不同体积反应器的混合时间

Fig 5.9 mixing time in different reactor volume (same P/V)

根据上图所示，当以相同单位体积功耗作为放大准则时，无论反应器的结构 (d/D) 如何，随着反应器体积的增大，混合一定性质物料所需的混合时间都有所增加。在反应器体积小于等于 1.5m³ 时，不同体积反应器的混合时间相差不大，说明利用此准则进行放大能够保证反应器的混合效果，当反应器体积进一步增大到 15 和 150m³ 后，反应器混合时间有所增大，这种情况一方面与反应器中流体循环数的减少有关，另一方面也可能是反应器其他结构参数的影响导致的。所以，对于反应器的放大，特别是放大到较大的体积，我们需要同时对反应器的其他结构及操作参数进行调整以保证其混合效果。此外，在以相同单位体积功耗为放大准则时，随着反应器体积的增大，搅拌转速需要随之降低。

当以相同搅拌器末端线速度 (nd) 为放大准则时, 不同反应器体积的混合时间情况如下图 5.10

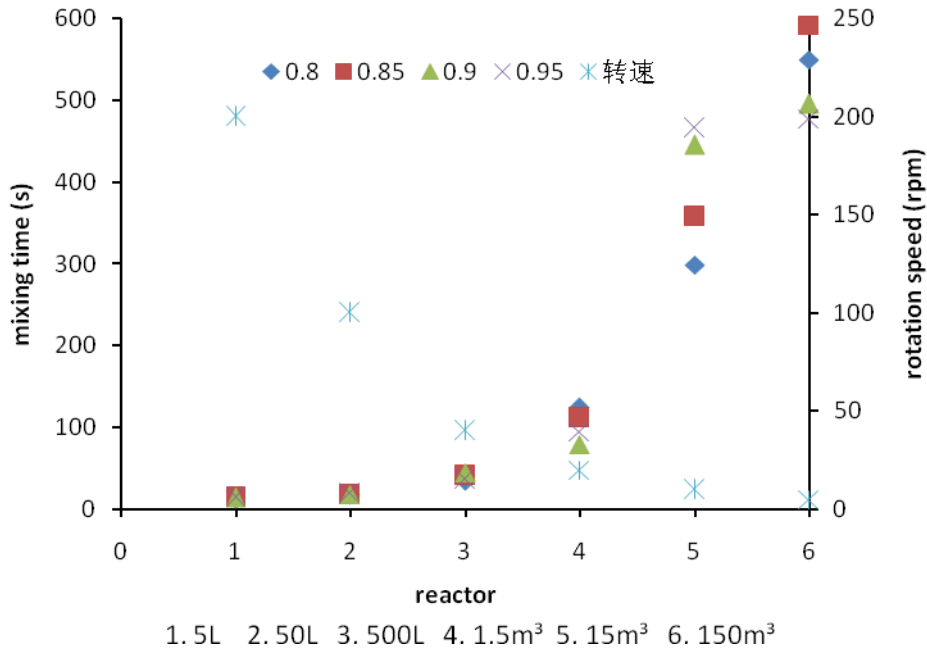


图 5.10 以相同 nd 放大时不同体积反应器的混合时间

Fig 5.10 Mixing time in different reactor volume (same nd)

当以搅拌桨末端线速度 (nd) 相同为放大准则时, 随着反应器体积的增大, 搅拌桨直径也在增大, 搅拌转速必须逐渐降低以保证不同反应器有相同的 nd 值。当反应器体积小于等于 500L 时, 不同反应器的混合时间差异不大; 但是当反应器体积进一步增大时, 相同物料的混合所需的时间显著增大, 并且相同体积不同反应器结构 (d/D) 时的混合时间也有差异, 但结构对混合时间的影响没有规律。

比较两种不同的放大准则下反应器混合情况的变化可以看出, 以相同单位体积功率进行放大效果更好。当以相同 nd 为准进行放大时, 随着反应器体积的增大, 反应器的混合效果显著下降, 这时需要对反应器其他结构及操作参数进行更多的调整才能满足一定物料的混合要求; 而以相同 P/V 放大时, 反应器体积的增大对物料混合的影响并不大, 即使在 150m³ 的体积下也能保证一定的混合效果。所以, 针对本文的研究体系, 在反应器的放大时应优先考虑以相同单位体积功率作为放大准则。

第 6 章 玉米秸秆酶解过程的动态模拟

在本文前部分所述的所有 CFD 模拟中，我们应用不同时间流变性质的离散点代入 CFD 模型中进行玉米秸秆酶解过程的模拟，任意模型中物料的流变性质均保持一致，流变性质的值由非牛顿幂律模型参数值唯一确定，不同流变性质物料的模拟分别通过不同的模型计算得到。在这一部分，本文尝试在 CFD 模拟中通过引用外加程序的方式将玉米秸秆酶解过程的流变性质变化以方程的形式输入到模型中，模型计算时，任意时间反应器内的物料都有与之对应的流变性质值，酶解反应过程的性质变化可以在一个模型中体现，从而实现酶解反应过程的动态模拟。在反应器参数的考察中，动态模拟可以实时输出反应器内部速度场、示踪剂浓度以及反应器消耗扭矩值等结果，对酶解反应过程中反应器内部的流场进行更加细致全面的分析。

在流变性质的动态模拟时，首先要对玉米秸秆酶解反应过程不同时间的流变性质进行测定，并将测定结果进行幂律模型拟合，最终将模型参数 k_p 和 n 对酶解时间的变化情况以方程的形式表示。在 CFD 模型建立时，通过在模型中嵌入流变性质对时间的变化方程来达到酶解过程的动态模拟。所以，玉米秸秆酶解过程的动态拟合主要包括酶解过程流体性质的测定、流变模型参数的方程拟合以及模型条件的设定与计算。

酶解过程流体性质的测定在前文中已有详细的介绍，动态模拟时使用的流体流变性质即为 30% 玉米秸秆酶解过程测定的性质变化， K_p 和 n 随时间的变化如图 3.7 所示，对于两个流变参数的方程拟合，本文中尝试了指数、多项式等多种方程形式，通过比较可以发现，多项式的拟合形式能够更加准确的表示整个 12h 的酶解过程。

6.1 动态模拟时模型建立方法及模拟条件

6.1.1 几何模型建立及网格划分

动态模拟时几何模型的建立应用 Autodesk Inventor 软件，将反应器模型分成静区和动区两个部分，动区为搅拌桨可直接搅拌的区域；静区为近反应器壁面，远离搅拌桨的区域。模型尺寸为实际测量的 5L 反应器尺寸。在本文的模型中，为了保证计算精度、节约计算时间，反应器模型建立时搅拌桨采用无厚度方法。如图 6.1 所示。网格划分采用 ICEM CFD 软件进行，划分时动区采用四面体网格而静区采用六面体网格，网格类型为非结构网格。网格大小参见第 3 章中优化后的网格尺寸。

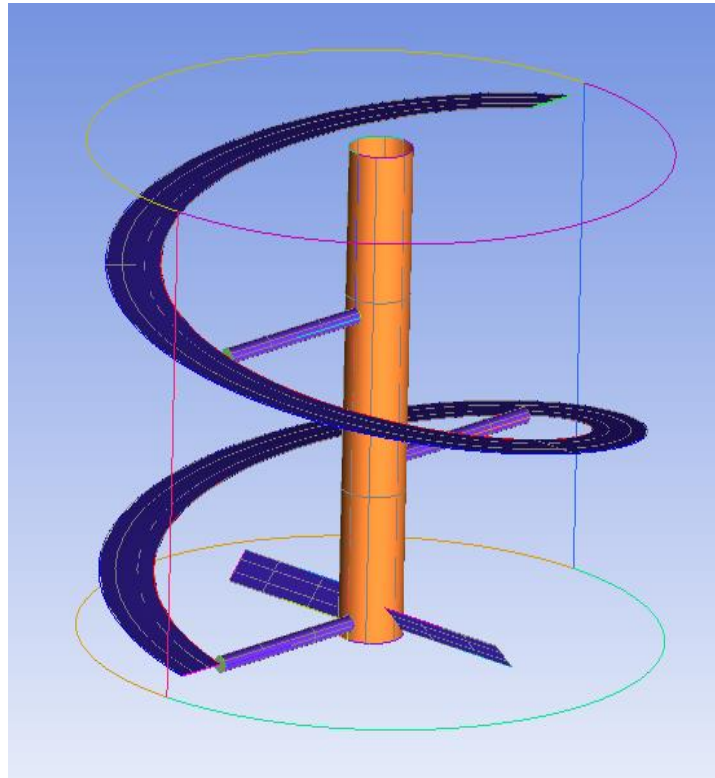


图 6.1 动态模拟几何模型

Fig 6.1 Geography structure of continuous simulation of enzyme hydrolysis

6.1.2 模型求解

本文使用商业软件 Fluent 14.0 进行动态模型的求解计算，求解类型为瞬态计算，粘度设置采用自定义类型，将本文中酶解流变性质测定得到幂律模型参数 n 和 K_p 随时间变化方程以 udf 文件导入粘度设置中，选取计算类型为二阶迎风。在模型的计算中，为防止计算过程因收敛而中断，计算精度设置为 10^{-8} 。在混合时间模拟时，选取乙醇作为示踪剂，在整个反应器范围内设置 24 个监测点，监测点类型为点平均。为了保证计算准确度并提高效率，计算步长及迭代次数随反应时间变化，初始阶段步长较短，迭代次数多；反应后期可将步长增大，迭代次数减少，以提高计算效率。本文中计算步长、步数设计如表 6.1 所示

计算时间(min)	计算步长(s)	总步数
0-2	0.05	2400
2-92	1.5	6000
92-720	6	12300

表 6.1 动态模拟计算步长设计

Table 6.1 step size design for continuous CFD simulation

根据以上模型设置，本文对 30% 玉米秸秆酶解过程进行了动态模拟尝试，模型计算中分别对酶解过程物料粘度变化、反应器消耗功率变化、反应器速度分布、示踪剂浓度分布等做了考察，并且通过将 CFD 模拟结果与实际反应过程测定的粘度及功率变化情

况相比较，验证了模型准确性。

6.2 粘度模拟

本文动态模拟计算中，粘度随酶解时间的变化及实验与模拟粘度对比情况如图 6.2 所示

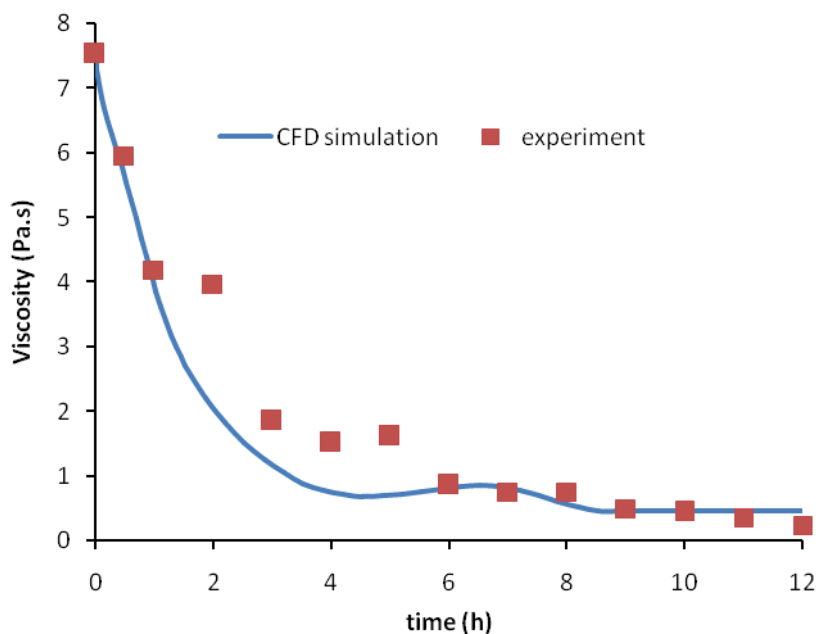


图 6.2 酶解过程中动态模拟粘度与实验测定粘度对比

Fig 6.2 Viscosity comparison between CFD and experiment

根据上图的粘度变化情况可以看出，酶解反应过程粘度呈逐渐下降的趋势，当酶解反应进行 9 小时之后，物料的粘度基本不再降低。动态模拟结果与实际反应粘度测定结果的变化趋势具有很好的一致性。这说明本文提出的动态模拟能够较准确的对酶解反应过程进行模拟。

6.3 功率模拟

玉米秸秆酶解过程反应器功率的动态模拟与实验对比情况如下图 6.3 所示

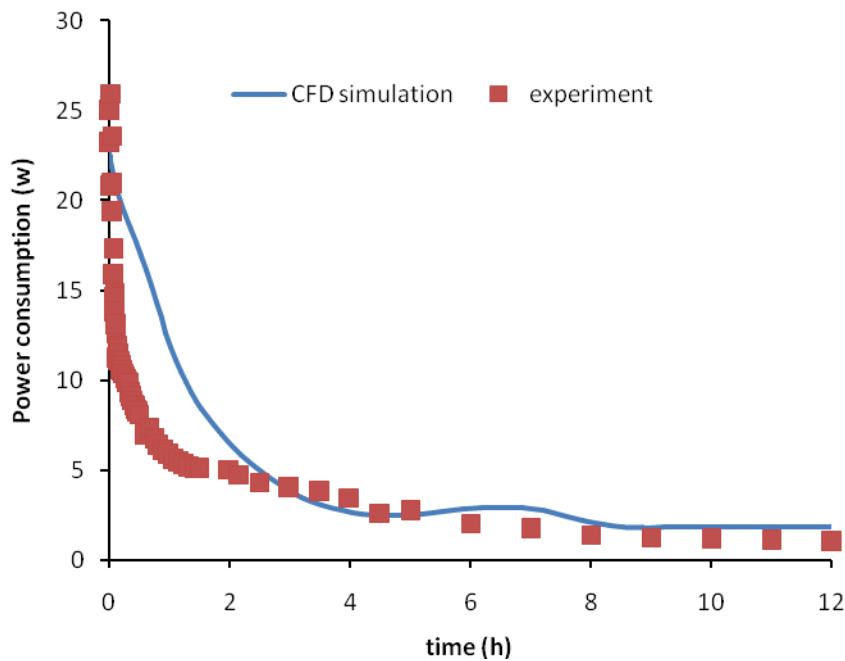


图 6.3 酶解过程动态模拟反应器功耗与实验测定功耗对比

Fig 6.3 Power consumption comparison between CFD and experiment

由图 6.3 可看出，对于酶解过程反应器功率消耗，动态模拟计算结果在总体变化趋势上与实验测定值相符，这再次说明本文中的动态拟合模型能够对酶解反应过程进行较为准确的模拟。但是在反应初期，动态模拟时功率的下降较实际过程缓慢，但是由图 6.2 的粘度变化情况可以看出，模拟过程粘度的降低并不比实际过程缓慢，所以导致模拟功率与实际偏差的原因可能是模型的简化以及计算条件的设定，而流体性质测定和拟合的影响相对较小。在实际酶解过程中，反应的进行伴随着物料体积的缩小，实际反应搅拌的物料量减少，导致搅拌功率的降低；而模拟中酶解过程反应器体积一定，所以模拟过程搅拌浆带动的物料较实际多，搅拌所需功率自然偏大。此外，模型计算时不同的计算步长、边界设定都会对计算结果的准确度和精度产生影响，这些因素的影响方式及大小还需要在今后的研究中进行摸索。

6.4 速度场分布

动态模拟时，我们可以对酶解不同时间的反应器流场情况进行考察，本文中考察了不同酶解时间反应器的速度分布情况，如图 6.4

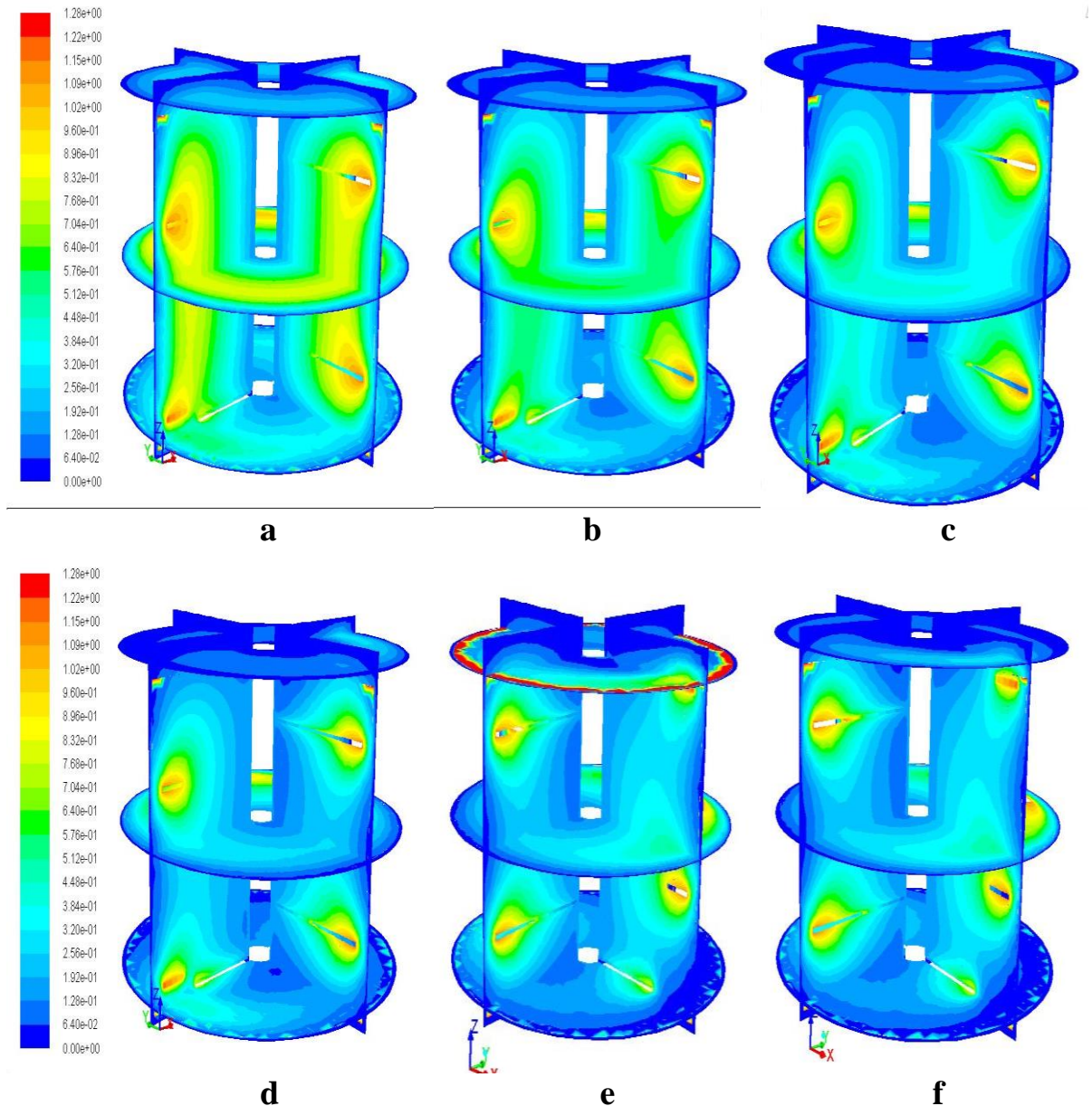


图 6.4 酶解过程中反应器内速度分布情况

Fig 6.4 Velocity distribution in the bioreactor during enzyme hydrolysis (a, 0s. b, 0.5s. c, 1s. d, 5s. e, 15s. f, 60s)

由上图中速度分布随时间的变化情况可以看出，在玉米秸秆酶解过程中，螺带搅拌桨对于初始较粘稠物料的混合作用较大，反应器中流体流动速度较大，混合效果较好；随着酶解时间的延长，物料粘稠度降低，速度分布减弱，螺带搅拌桨所起的搅拌混合效果也逐渐减弱。反应开始后约 15s，通过分析反应器内物料的示踪剂浓度分布可以发现反应器内物料以达到均匀混合，此时及之后的反应时间里反应器内的速度分布不再发生变化。

6.5 示踪剂浓度分布

为了对酶解反应过程流体混合均匀所需要的混合时间进行考察，本文在动态模拟的反应器中加入一定体积的示踪剂，示踪剂加入位置为反应器的中上部，现将反应过程示

踪剂浓度的变化情况列于图 6.5

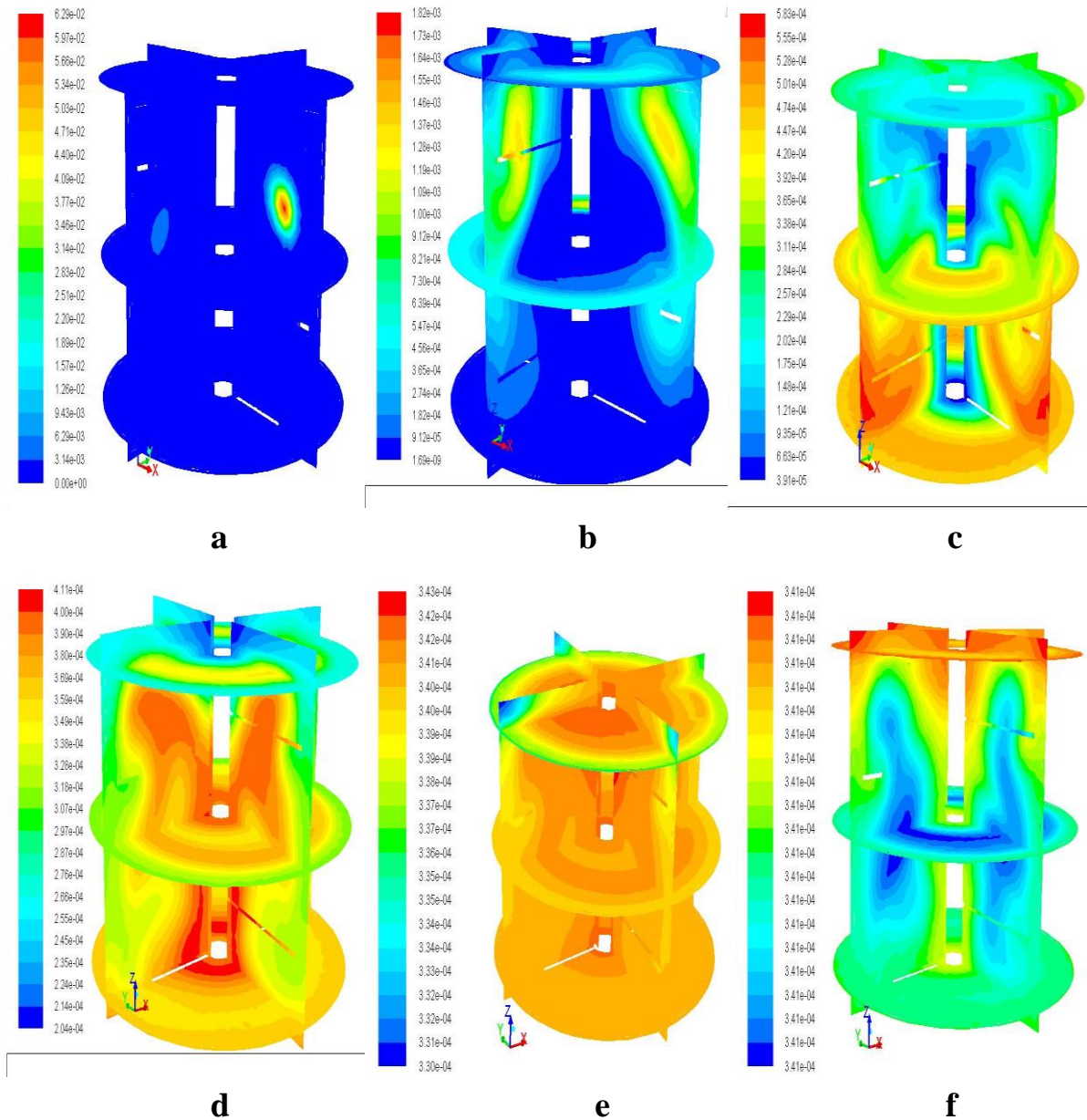


图 6.5 酶解过程中反应器内示踪剂浓度分布情况

Fig 6.5 Tracer concentration in the bioreactor during enzyme hydrolysis (a, 0s. b, 2s. c, 5s. d, 9s. e, 15s. f, 60s)

根据图 6.5 所示，初始时刻，示踪剂在一定位置加入，反应器其他部位示踪剂浓度为 0，随着反应器内流体的混合，示踪剂逐渐向全反应器扩散，并且浓度有所降低。本模拟中，流体的混合时间约为 15s，从上图中也可以看出，15s 之后反应器内示踪剂浓度不再变化。

综合以上动态模拟结果，本文成功地建立了螺带搅拌反应器中的玉米秸秆酶解过程的动态 CFD 模拟方法，但是本文的动态模型还需要进行更多的研究及优化来提高模型模拟准确性。此外，通过反应器内速度场及示踪剂浓度场分布可以看出螺带搅拌桨在混合时所起的作用，当反应器内部混合达到均匀后，速度场及浓度场分布均不再发生变化。

第 7 章 结论与展望

7.1 结论

本文主要针对 30% 玉米秸秆酶解过程进行性质变化的研究以及反应器的计算流体力学模拟, 本文成功的建立了酶解反应器的计算流体力学模型, 并且通过此模型对反应器的结构参数、操作参数以及放大准则进行了研究, 在本文的最后章节还对玉米秸秆酶解过程进行了动态模拟尝试。本文的研究可得到如下结论:

1. 30% 玉米秸秆酶解过程中, 反应器消耗的搅拌功率逐渐降低, 不溶固体含量逐渐降低, 固体物料颗粒尺寸逐渐降低, 糖浓度逐渐升高, 反应器内物料粘度逐渐降低, 并且这些变化在酶解初期更为显著。
2. 玉米秸秆酶解过程物料的流变性质可以用非牛顿幂律模型进行很好的描述, 酶解过程中, 稠度系数 k_p 有明显下降趋势, 说明随着酶解反应的进行物料粘稠度逐渐降低。在整个反应过程中 n 值均小于 1, 并且随酶解时间 n 值有增大的趋势。这说明在 12h 的酶解过程中, 反应物料均表现为非牛顿剪切稀化流体, 并且剪切稀化的程度随时间逐渐减弱。
3. 对玉米秸秆酶解过程物料粒径分布主要集中在 0-500 μm 范围内, 酶解过程主要是尺寸较大颗粒的逐渐减少。酶解反应初期, 尺寸分布在 50-200 μm 范围内的颗粒所占的体积分数显著减少。
4. 玉米秸秆酶解过程初期物料流变性质的显著变化可能主要受物料中不溶固体含量的减少以及颗粒尺寸的降低所影响。
5. 本文成功地建立了螺带搅拌反应器中的酶解反应 CFD 模拟方法, 通过对反应过程中物料流变学性质的测定即可对反应过程的功耗、混合及流动情况进行 CFD 模拟分析。
6. 监测点的选取对于混合时间的判定有很大影响, 所以混合时间的模拟应在全反应器中的不同位置设定多个监测点, 混合时间应为各监测点混合均匀的时间。
7. 本文通过考察三个结构参数对反应器扭矩和混合时间的影响可以看出, d/D 是对反应器内混合及功耗影响最大的参数。对于本体系的反应器而言, 在其他条件相同时, 减小 d/D 和 w/d , 增大 s/d 有利于降低过程功耗; 而当 d/D 接近 0.85, s/d 接近 0.5 时反应器内混合较优。
8. 搅拌转速对于反应器功耗及混合时间的影响受反应器结构以及物料流变性质的影响, 总体来看, 搅拌转速的增大将导致反应器功耗的增大以及混合所需时间的减少。并且, 随着搅拌转速的增大, 转速对于反应器混合的影响逐渐减小。当反应器结构较优或者粘稠度较低时, 转速的增大对于混合效果的增强作用也不明显。
9. 对于酶解反应等过程, 物料粘度随着反应时间逐渐降低, 因此, 反应器的操作中可以通过逐渐降低搅拌转速, 以达到节约反应能耗、提高反应经济性的目的。
10. 对于本文中高固体含量玉米秸秆酶解过程的反应器放大, 应用单位体积功率相等的

放大准则较好。因为此时，随着反应器体积的增大，这种放大准则依然能够保证反应器的混合效果。

7.2 展望

本文的研究所得出的结论为实际木质纤维素酶解过程反应器的设计、放大以及实验操作方法提供了思路。根据本文中的实验现象，对未来木质纤维素酶解过程的研究提出几点意见：

1. 本文 30% 玉米秸秆酶解过程中颗粒尺寸随酶解时间逐渐降低，但是当颗粒粒径降低到 20-30 μm 后不再继续降低，对于这一现象产生的原因以及颗粒粒径对于酶解效率及得率的影响可以进行进一步的研究和考察。

2. 本文对于高固含量酶解反应过程流变性质的测定采用两种测定方法相结合进行，但是由于不同测定方法的测定原理、样品处理等都存在差异，不同方法虽然都能够准确的对样品的流变性质进行测定，但测定结果的分析比较存在一定问题。因此，在今后对酶解过程流变学性质的测定时，希望可以从测定方法以及仪器等方面着手，争取采用一种方法对酶解过程的性质变化进行测定。

3. 本文中，酶解过程的动态拟合虽然已经可以很好的反映实际过程的变化规律，但是初始阶段物料性质的变化仍与实际过程有一定差距，在今后的研究中，可以从酶解物料性质测定、参数拟合以及模型计算条件设定等方面对动态模拟结果进行优化。

参考文献

- [1] B Hahn-Hagerdal, M Galbe, M F Gorwa-Grauslund, G Liden and G Zacchi. Bio-ethanol-fuel of tomorrow from the residues of today. *TRENDS in Biotechnology*. 2006, 24(12): 549-556
- [2] Galbe M, Zacchi G. Pretreatment of lignocellulosic materials for efficient bioethanol production. *Adv Biochem Eng Biotechnol*. 2007, 10(8): 4851-4861
- [3] 范英, 吴方卫, 张锦华. 经济持续增长和能源安全背景下液态生物质燃料的发展研究. 2012, 8: 18-28
- [4] Britain Petroleum Ltd. BP energy outlook to 2050. 2010
- [5] Escobar J C , Lora E S , Venturini O J , et al. Biofuels: Environment, technology and food security. *Renew Sustain Energy Rev*. 2009, 13: 1275-1287
- [6] Galbe M, Sassner P, Wingren A, Zacchi G. Process engineering economics of biotechnol production. *Adv Biotechnol Eng Biotechnol*. 2007, 96: 862-870
- [7] 可再生能源中长期发展规划. 2007, 9
- [8] Lynd L R, Laser M S, Dale M E, Hamilton R, Himmel M, Keller M, McMillan J D, Sheehan J, Wyman C E. How biotech can transform biofuels. *Nat Biotechnol*. 2008, 26: 169-172
- [9] Verma G, Nigam P, Singh D, et al. Bio-conversion of starch to ethanol in a single step process by coculture of amylolytic yeasts and *saccharomyces cerevisiae*. *Bioresour Technol*. 2000, 72: 261-266
- [10] Millet M A, Baker A J, Scatter L D. Physical and chemical pretreatment for enhancing cellulose saccharification. *Biotechnol Bioengin Symp*. 1976, 6: 125-153
- [11] 罗鹏, 刘忠. 用木质纤维素原料生产乙醇的预处理工艺. *酿酒科技*. 2005, 123(8): 42-47
- [12] Lissens G, Klinken H, Vestraete W, et al. Wet Oxidation Pretreatment of Woody Yard Waste: Parameter Optimization and Enzymatic Digestibility for Production. *Chem Technol Biotechnol*. 2004, 79(8): 889-895
- [13] Felby C, Klinken H B, Olsen H S, et al. Ethanol from Wheat Straw Cellulose by Wet Oxidation Pretreatment and Simultaneous Saccharification and Fermentation. *ACS Symp Ser*. 2003, 855: 157-174
- [14] Varga E, Schmidt A S, Reczey K, et al. Pretreatment of Corn Stover Using Wet Oxidation to Enhance Enzymatic Digestibility. *Appl Biochem Biotechnol*. 2003, 104(1): 37-50
- [15] 冯彪. 工业纤维素酶的测定和比较. *无锡轻工业学院学报*. 1994, 13(4): 323—325
- [16] Alicia A, Modenbach S, Nokes E. Enzymatic hydrolysis of biomass at high-solids loadings - A review. *Biomass and Bioenergy*. 2013, 56: 526-544
- [17] 林建强. 纤维素糖化发酵工艺. *生物产业技术*. 2008, 6: 44-47
- [18] Insu Park, Ilsup Kim, Kyunghee Kang, Hoyong Sohn, Inkoo Rhee, Ingyol Jin, Hansu Jang. Cellulose ethanol production from waste newsprint by simultaneous saccharification and fermentation using *Saccharomyces cerevisiae* KNU5377. *Process Biochemistry*. 2010, 45: 487-492
- [19] 崔永强, 林燕, 华鑫怡, 孔海南. 木质纤维素为原料的燃料乙醇发酵技术研究进展. *化*

工进展. 2010, 29(10): 1868-1876

[20] Leland M. Separation technologies for the recovery and dehydration of alcohols from fermentation broths. *Biofuels Bioprod Bioref.* 2008, 2: 553-588

[21] M López-Abelairas, T A Lu-Chau, J M Lema. Enhanced Saccharification of Biologically Pretreated Wheat Straw for Ethanol Production. *Appl Biochem Biotechnol.* 2013, 169: 1147-1159

[22] Humbird D, Mohagheghi A, Dowe N, Schell D J. Economic impact of total solids loading on enzymatic hydrolysis of dilute acid pretreated corn stover. *Biotechnol Prog.* 2010, 26: 1245-1251

[23] Kristensen J B, Felby C, Jorgensen H. Determining yields in high solids enzymatic hydrolysis of biomass. *Appl Biochem Biotechnol.* 2009, 2:156-557

[24] Larsen J, Petersen M O, Thirup L, Li H W, Iversen F K. The IBUS processe – lignocellulose bioethanol close to a commercial reality. *Chem Eng Technol.* 2008, 31(5): 765-772

[25] Hodge D B, Karim M N, Schell D J, McMillan J D. Soluble and insoluble solids contributions to high-solids enzymatic hydrolysis of lignocellulose. *Bioresour Technol.* 2008, 99(18): 8940-8948

[26] 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. *Biotechnol Bioeng.* 2009, 104(2): 290-300

[27] Banerjee S, Mudliar S, Sen R, Giri B, Satpute D, Chakrabarti T, et al. Commercializing lignocellulosic bioethanol: technology bottlenecks and possible remedies. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr.* 2010, 4(1): 77-93

[28] 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. *Appl Biochem Biotechnol.* 2008, 145: 29-38

[29] X Zhao, A Elliston, S.R.A Collins, et al. Enzymatic saccharification of duckweed (*Lemna minor*) biomass without thermophysical pretreatment. *Biomass and Bioenergy.* 2012, 47: 354-361

[30] Michael E, Himmel, et al. Biomass recalcitrance: Engineering plants and Enzymes for Biofuels production. *Scientists and Engineers.* 2007, 315(5813): 804-807

[31] Henning Jørgensen, Jakob Vibe-Pedersen, Jan Larsen, Claus Felby. Liquefaction of Lignocellulose at High-Solid Concentrations. *Biotechnology and Bioengineering.* 2007, 96(5): 862-870

[32] Yulin Zhao, Ying Wang, J Y Zhu, Art Ragauskas, Yulin Deng. Enhanced Enzymatic Hydrolysis of Spruce by Alkaline Pretreatment at Low Temperature. *Biotechnology and Bioengineering.* 2008, 99(6): 1320-1328

[33] E J Tozzi, D M Lavenson, M J McCarthy, R L Powell. Effect of fiber length, flow rate, and concentration on velocity profiles of cellulosic fiber suspension. *Acta Mechanica.* 2013, 224(10): 2301-2310

[34] Jonathan J. Stickel and Robert L. Powell. Fluid mechanics and rheology of dense suspensions. *Annu Rev Fluid Mech.* 2005, 37: 129-149

[35] Chingyi Chang, Robert L Powell. Hydrodynamic transport properties of concentrated suspensions. *AIChE Journal.* 2002, 48(11): 2475-2480

[36] Mahdi Vaezi, Vivek Pandey, Amit Kumar, Souvik Bhattacharyya. Lignocellulosic biomass particle shape and size distribution analysis using digital image processing for pipeline hydro-transportation. *Biosystems Engineering.* 2013, 114: 97-112

- [37] J R Samaniuk, J Wang, T W Root, C T Scott, D J Klingenberg. Rheology of concentrated biomass. *Korea-Australia Rheology Journal*. 2011, 23(4): 237-245
- [38] Magnus Wiman, Benny Palmqvist, Eva Tornberg, Gunnar Liden. Rheological Characterization of Dilute Acid Pretreated Softwood. *Biotechnology and Bioengineering*. 2011, 108(5): 1031-1041
- [39] Clare J Dibble, Tatyana A Shatova, Jennie L Jorgenson, Jonathan J Stickel. Particle Morphology Characterization and Manipulation in Biomass Slurries and the Effect on Rheological Properties and Enzymatic Conversion. *Biotechnol Prog*. 2011, 27(6): 1751-1759
- [40] Sridhar Viamajala, James D, Mc Millan, Daniel J Schell, Richard T Elander. Rheology of corn stover slurries at high solids concentrations-Effects of saccharification and particle size. *Bioresource Technology*. 2009, 100: 925-934
- [41] M R Ehrhardt, T O Monz, T W Root, et al. Rheology of dilute acid hydrolyzed corn stover at high solids concentration. *Appl Biochem Biotechnol*. 2010, 160: 1102-1115
- [42] Jonathan J Stickel, Jeffrey S Knutsen, Matthew W Liberatore, et al. Rheology measurements of a biomass slurry: an inter-laboratory study. *Rheol Acta*. 2009, 48: 1005-1015
- [43] J C Gabelle, E Jourdier, R B Licht, et al. 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
- [44] Angel Wileman, Altan Ozkan, Halil Berberogul. Rheology properties of algae slurries for minimizing harvesting energy requirements in biofuel production. *Bioresource Technology*. 2012, 104: 432-439
- [45] B Derakhshandeh, R J Kerekes, S G Hatzikiriakos, C.P.J Bennington. Rheology of pulp fibre suspensions: A critical review. *Chemical Engineering Science*. 2011, 66: 3460-3470
- [46] C Kurt Svihla, Sundeep N Dronawat, Jennifer A Donnelly, et al. Measurement of the steady-state shear characteristics of filamentous suspensions using turbine, vane, and helical impellers. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 1997, 375: 63-65
- [47] Danilo Carvajal, Daniele L Marchisio, Samir Bensaid, Debora Fino. Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulosic Biomasses via CFD and Experiments. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012, 51: 7518-7525
- [48] Guillaume Delaplace, Romuald Guerin, Jean-Claude Leuliet, R P Chhabra. 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
- [49] 胡忠诚, 肖人卓, 时钧. 搅拌法测定非牛顿流体流变特性的研究. *南京化工学院学报*. 1990, 12(1)
- [50] Poonam Prajapati, Farhad Ein-Mozaffari. CFD Investigation of the Mixing of Yield Pseudoplastic Fluids with Anchor Impellers. *Chem Eng Technol*. 2009, 32(8), 1211-1218
- [51] 李万平. 计算流体力学. 华中科技大学. 2004
- [52] 章本照, 印建安, 张宏基. 流体力学数值方法. 机械工业出版社. 2003
- [53] 江体乾. 化工流变学. 华东理工大学出版社. 2004
- [54] Barailler F, Heniche M, Tanguy P A. CFD analysis of a rotor-stator mixer with viscous fluids. *Chemical Engineering Science*. 2006, 61(9): 2888-2894
- [55] G K Patterson. *Simulating turbulent-field mixers and reactors*. Academic Press. 1975
- [56] C K Harris, D Roekaerets. *Computational fluid dynamics for chemical reactor Engineering*. *Chemical Engineering Science*. 1996, 51(10): 1569-1594

- [57] A Brucato, M CioFalo. Numerical prediction of flow fields in baffled stirred vessels: A comparison of alternative modeling approaches. *Chemical Engineering Science*. 1998, 53(21): 3653-3684
- [58] J Y Luo, R Issa. Prediction of impeller induced flows in mixing vessels using multiple frames of reference. *Institute of Chemical Engineers Symposium series*. 1994, 136: 549-556
- [59] Masoud Rahimi, Aso Kakekhani, Ammar Abdulaziz Alsairafi. Experimental and computational fluid dynamic (CFD) studies on mixing characteristics of a modified helical ribbon impeller. *Korean J Chem Eng*. 2010, 27(4): 1150-1158
- [60] Binxin Wu. CFD Simulation of Mixing for High-Solids Anaerobic Digestion. *Biotechnology and Bioengineering*. 2011, 102(2): 1012-1018
- [61] CFX Help. Ansys Inc
- [62] 丁绪淮, 周理. 液体搅拌. 化学工业出版社. 1983
- [63] Metzner A B, Otto R E. Agitation of non-Newtonian fluids. *Aiche Journal*. 1957, 3(1): 3-10
- [64] 郭武辉, 潘家祯. 计算流体力学用于搅拌器流场研究以及结构设计. *化学工程*. 2009, 37(9): 20-23
- [65] Calderbank P H, Moo-Young M B. The prediction of power consumption in the agitation of non-Newtonian fluids. *Chemical Engineering Research and Design*. 1959, 37 (a): 26-33
- [66] Metzner A B, Feehs R H, Ramos H L, et al. Agitation of viscous Newtonian and non-Newtonian fluids. *Aiche Journal*. 1961, 7(1): 3-9
- [67] 钟丽, 黄雄斌, 贾志刚. 用 CFD 研究搅拌器的功率曲线. *北京化工大学学报*. 2003, 30(5): 4-7
- [68] 邢恒维. 高固体含量木质纤维素同步糖化与乙醇发酵的过程放大研究. 华东理工大学. 2012
- [69] Jian Zhang, Deqiang Chu, Juan Huang, Zhanchun Yu, Gance Dai, Jie Bao. Simultaneous Saccharification and Ethanol Fermentation at High Corn Stover Solid Loading in a Helical Stirring Bioreactor. *Biotechnology and Bioengineering*. 2010, 105(4): 718-728
- [70] 倪邦庆. 不同 s/d 下的双螺带搅拌釜内部流场的可视化研究. *化学工程与装备*. 2009, 3: 27-30
- [71] 肖冬光. 机械搅拌生物反应器放大问题讨论. *天津轻工业学院学报*. 1991, 2
- [72] 银建中, 程绍杰, 贾凌云, 银建伟. 生物反应器放大因素与方法研究. *化工装备技术*. 2009, 30(1)
- [73] 黄娟, 戴干策. 纤维素酶水解反应器的开发与放大. *化工进展*. 2012, 31

致谢

本论文是在导师鲍杰教授的悉心指导下完成的，他在学术上认真严谨，工作上兢兢业业，为我课题实验的研究和论文的完成付出了很多心血。在此向鲍老师表达我真挚的谢意！

特别感谢张建老师对我实验的指导和帮助，感谢胡凤仙副教授、高秋强老师对我实验和生活方面的帮助。

感谢邢恒维师兄、李传航师兄、包艳文师兄、何燕青师兄、张龙平以及侯伟亮在实验中对我的帮助，没有他们对实验的付出，我的工作就不可能有快速的进展。感谢王霞、顾翰琦、冉红、孟佼、肖雁秋、吴倩、张鹏、刘刚、刘克、张宏森、王娟、雷成、孙娇娥、易霞、罗紫臣、高小创、邱忠洋等实验室同学在实验以及生活中给予的帮助。

同时特别感谢我的父母对我的养育之恩，以及一直以来对我的鼓励和帮助，使我顺利完成学业。

最后，还要向所有关心我的老师、同学、亲戚、朋友表示衷心的感谢！