

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.11.029

玉米秸秆超微粉碎与醇解液化研究*

刘欢 顾邢伟 王雪 韩鲁佳 肖卫华

(中国农业大学工学院, 北京 100083)

摘要: 研究了超微粉碎技术对玉米秸秆结构组成、物化性质和醇解液化的影响。结果表明:随着玉米秸秆粒径的减小,4种粉体的堆积密度由0.11 g/mL逐渐增大到0.41 g/mL,比表面积增大了1.05 m²/g,休止角和滑角也都不同程度增大。采用激光法和扫描电镜分析可知,与普通粉碎相比超微粉碎能显著减小颗粒粒径,使得超微粉的平均粒径达到15.54 μm,由于团聚现象,离散度增大,X射线衍射结果显示超微粉碎破坏了玉米秸秆的晶体结构,结晶度显著减小,由44.72%减小到13.68%,表明超微粉碎能有效改善玉米秸秆的粉体性质。用微波和油浴两种加热方式对玉米秸秆进行液化,微波条件下,仅5 min超微粉液化率已经达到90.37%,而油浴需要近1 h才能达到90%以上,说明微波是一种有效的加热方式;常规油浴条件下,120 min超微粉液化率达到95.30%,而小于0.25 mm的普通粉液化率仅为84.83%,表明超微粉碎可通过增大比表面积和降低结晶度来提高醇解液化率。

关键词: 玉米秸秆 超微粉碎 结构组成 物化性质 醇解液化

中图分类号: X712; S216.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2015)11-0214-07

Ultrafine Grinding and Alcohol Liquefaction for Corn Stover

Liu Huan Gu Xingwei Wang Xue Han Lujia Xiao Weihua

(College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: The aim of this study was to investigate the effect of micronization on the physicochemical properties of corn stover. With the decrease of powders in four different particle sizes, the bulk density changed from 0.11 g/mL to 0.41 g/mL, the surface area increased to 1.05 m²/g, and the angle of repose and slide of corn straw powder increased to varied degrees. Changes of the microstructure and physicochemical characteristics of different powders were assessed by using scanning electron microscopy and X-ray diffractometry. Compared to general powders, with the agglomerates in ultrafine grinding powder and increased size distributions, the ultrafine grinding reduced the particle size and crystallinity of the wheat straw significantly, that means the ultrafine powder diameter was reduced to 15.54 μm, and the crystallinity was reduced from 44.72% to 13.68%. Both of the microwave-assisted and general oil bath heating were carried out in alcohol liquefaction. With the microwave heating, the liquefied yield of ultrafine powder was 90.37% within 5 min, however it needed around 1 h with oil bath heating, which indicated the effectivity of microwaves. With the general oil bath heating, the liquefied yield of ultrafine powder was 95.30% with in 120 min, which was higher than that of common powder (<0.25 mm). The results showed that ultrafine grinding technology could increase the liquefaction extent and rate. In addition, ultrafine grinding could improve liquefied yield by reducing the particle size and crystallinity of the corn stover.

Key words: Corn stover Ultrafine grinding Structural composition Physicochemical properties Alcohol liquefaction

收稿日期: 2015-04-20 修回日期: 2015-05-12

* 国家自然科学基金资助项目(31271611, 31201123)

作者简介: 刘欢, 博士生, 主要从事生物质资源转化利用研究, E-mail: liuhuan19851208@163.com

通讯作者: 肖卫华, 副教授, 博士生导师, 主要从事生物质资源转化利用研究, E-mail: xwhddd@163.com

引言

农作物秸秆来源广泛,是储量丰富的可再生生物质资源^[1]。我国是农业大国,每年各类生物质秸秆产量巨大,其中,玉米秸秆的产量最大,约为 2.2 亿 t^[2],资源特别丰富。目前玉米秸秆最主要的利用途径有:燃料直接燃烧、动物饲料、有机肥料还田、经气化和沼气化用作能源^[3],但依然约近一半的玉米秸秆未得到有效利用被丢弃或焚烧,不仅造成了环境污染,而且对资源是一种严重的浪费^[4]。由于化石能源的不可再生性,以及人类对其巨大的消耗,使化石能源正在走向枯竭,为了实现人类可持续发展的目标,从可再生资源特别是木质生物质生产高附加值化工产品是目前解决资源和能源危机的重要方法^[5]。

生物质液化可将木质生物质大分子包括纤维素、半纤维素和木质素降解为液态小分子,这些小分子经提纯可直接作为化学品,或对小分子进行转化,用于制备生物燃料、生物质胶黏剂、模压材料、发泡材料、碳纤维等具有工业意义的化工产品^[6-8]。

木质纤维原料致密复杂的结构及纤维素分子的高度结晶特性^[9],十分不利于液化反应,通过一定的预处理手段,可提高其液化率。木质纤维原料主要的预处理方法有物理法、化学法、生物法和联合处理法等^[10]。超微预处理是通过物料冲击、碰撞、剪切、研磨、分散等手段把原材料粉碎成直径小于 100 μm 的超细粉体^[11],由于原料的尺寸效应和表面效应,使其表现出完全不同的物理、化学和生物学效应^[12-13]。本文将超微粉碎技术运用于玉米秸秆,研究超微粉碎对玉米秸秆的组成结构、理化性质及液化率的影响,以期对生物质秸秆的综合利用提供理论参考。

1 试验材料与方法

1.1 材料与仪器

玉米秸秆,采自中国农业大学上庄试验站。SF130 型锤片式粉碎机(浙江省瑞安市东源医疗设备机械厂);ZM100 型旋风磨(德国 Retsch 公司);高能纳米球磨机(秦皇岛市太极环纳米制品有限公司);LS230 型激光粒度仪(美国 Beckman Coulter 公司);Hitachi - S3400N 型扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司);XRD - 6000 型 X 衍射仪(日本岛津公司);QUADRASORB SI 型全自动比表面和孔隙度分析仪(美国康塔公司);ETHOS T 型微波消解/萃取系统(意大利 Milestone 公司);DKU - 30 型电热恒温油槽(上海精宏实验设备有限公司);分析天平

(瑞士 Metter Toledo 公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 样品制备

将玉米秸秆剪至 4 ~ 5 cm,然后用 SF130 型锤片式粉碎机进行粉碎,筛孔孔径为 1.00 mm,再将粉体用 Retsch ZM100 型旋风磨进行粉碎,分别经 0.50、0.25 mm 筛孔过筛,直至全部过筛。将经过锤片式粉碎机的粉体置于高能纳米球磨机中,干法粉碎 8 h,不添加任何抗结块剂、助磨剂,在粉碎过程中通入循环冷却水,使温度保持在 30℃ 以下。粉碎选用强化不锈钢磨罐,氧化锆球(直径 6 ~ 10 mm)为磨介,球料比 2:1。将获得的样品在 45℃ 下干燥 3 h,置于封口袋中备用。本文将制备的 4 种不同粒径范围的玉米秸秆分别用小于 1.00 mm、小于 0.50 mm、小于 0.25 mm 及超微粉碎表示。

1.2.2 粒径测定

采用美国 Beckman Coulter 公司生产的 LS230 型激光粒度仪测定玉米秸秆的粒径和比表面积。取适量玉米秸秆粉体于离心管中,使用蒸馏水作为分散剂,以超声波对粉体进行分散,取少量于激光粒度仪容器内,测定粒度范围为 0.4 ~ 2 000 μm 。粒径大小用平均粒径表示,粒径均一度用粒度分布离散度^[14]来衡量。离散度为 $(D_{90} - D_{10})/D_{50}$,其中 D_{90} 、 D_{50} 、 D_{10} 分别表示一个样品的累计粒度分布百分数分别达到 90%、50%、10% 时所对应的粒径大小。

1.2.3 比表面积测定

玉米秸秆粉体比表面积测定采用气体吸附 BET 法,参照文献^[15]的方法。用 QUADRASORB SI 全自动比表面和孔隙度分析仪,采用氮气作为吸附质,得到液氮温度下平衡吸附压力和吸附气体量的关系曲线,利用分析软件,依据 BET 理论^[16]对采集数据进行处理得到玉米秸秆的比表面积。

1.2.4 扫描电镜分析

采用 Hitachi - S3400N 型扫描电子显微镜对不同粉碎粒度的玉米秸秆表面进行观察,分析粒度分布情况以及颗粒表面状况。取不同粒径的玉米秸秆粉体,在 45℃ 条件下干燥至恒质量。取出少量固定在碳胶带上,喷金后再利用扫描电子显微镜观察照相。

1.2.5 X 射线衍射分析

取适量的干燥至恒质量的 4 种不同粒径范围的玉米秸秆样品于室温下压薄,用 X 衍射仪进行 X 射线衍射分析,X 光管为铜靶,电压为 40 kV,管电流 30 mA,采用 2θ 联动扫描,扫描范围为 $5^\circ \sim 40^\circ$,取样间隔为 0.2° 。采用 Segal 等^[17]的经验法进行结晶度 I 计算

$$I = (I_{002} - I_{am}) / I_{002} \times 100\%$$

式中 I_{002} ——002 面的最大衍射峰强度

I_{am} —— $2\theta = 18^\circ$ 时的衍射峰强度,即无定形区的衍射强度

1.2.6 堆积密度

测量时参照 GB/T 20316.2—2006 方法进行并稍做改动。先将漏斗固定在高度一定的支架上,漏斗正下方放一个 100 mL 质量已知的量筒。用手指将漏斗颈堵住,再将 25 g 左右的玉米秸秆粉体倒入漏斗中直至上缘。然后放开手指让粉体自由流动。流动停止后,用纸板轻轻刮平粉体上沿,读取表面达到水平的体积,并用干净的干布把量筒的外壁擦净,称量量筒和玉米秸秆总质量。试验重复测试 3 次,取 3 次平均值作为测定结果。堆积密度

$$\rho = (m_1 - m_2) / v$$

式中 m_1 ——量筒和玉米秸秆质量, g

m_2 ——量筒质量, g

v ——试样体积, cm^3

1.2.7 休止角和滑角测定

休止角的测定参照文献[18]的方法进行并稍做改动。先将漏斗固定在高度一定的支架上,漏斗正下方放一个直径 D 为 6.5 cm 的培养皿。用手指将漏斗颈堵住,再将 5 g 左右玉米秸秆粉体倒入漏斗中,放开手指让粉体流动,并用搅拌棒慢慢搅拌。待培养皿中粉体溢出,流动停止后 2 min, 测量表面皿中粉体的锥形高度 H 。休止角 $\theta = \arctan(2H/D)$ 。

滑角的测定按照文献[19]的方法进行并稍做改动。称取 5 g 粉体将其置于光滑的玻璃平板上,平板长 l 为 23.5 cm,宽 w 为 15.0 cm,逐渐将板倾斜,直至微粒开始移动,此时记录平板抬起的垂直高度 h 。滑角 $\alpha = \arcsin(h/l)$ 。

1.2.8 玉米秸秆粉体醇解液化方法和液化率测定

1.2.8.1 液化方法

(1) 微波液化

采用意大利 Milestone 公司的 ETHOS T 微波消解/萃取系统,将 4 种不同粒径范围的玉米秸秆进行微波液化。分别称取 5 g 不同粒径的玉米秸秆,放入聚四氟管中,依次加入液化剂乙二醇 25 g、催化剂浓硫酸 0.875 g、搅拌子,在微波功率 600 W、温度 160°C 、保持反应时间 3~30 min、恒速搅拌条件下进行反应,反应完后风冷迅速降温后取出反应产物。

(2) 油浴液化

将不同粒径范围的玉米秸秆采用传统油浴加热方式进行液化反应。分别称取 5 g 不同粒径玉米秸秆,放入耐高温反应罐中,加入液化剂乙二醇 25 g、催化剂浓硫酸 0.875 g,反应温度 160°C ,时间 10~

120 min,反应完后风冷迅速降温。

1.2.8.2 液化率测定

将液化后的混合物用过量的二氧六环和水的混合溶液(二氧六环与水的体积比为 4:1)充分溶解,溶解后的产物用布氏漏斗抽滤,用二氧六环和水的混合溶液反复冲洗残渣,直至滤液无色为止。将残渣连同滤纸放入烘箱中于 105°C 干燥称量。液化率

$$Y = (1 - M_1/M_0) \times 100\%$$

式中 M_1 ——液化产物中残渣质量, g

M_0 ——液化过程中所用原料质量, g

2 结果与讨论

2.1 玉米秸秆粉体的组成结构表征

2.1.1 粒度的测定

粉体的粒度(Particle size)指粉体颗粒所占空间的线性尺寸,是粉体材料重要的技术指标之一。颗粒的大小是粉体材料重要的物性特性表征量,通常用粒度表示。采用激光法测得玉米秸秆的粒径分布。激光粒度方法是目前测定粉体粒径一个常用的方法,能够直观地反映出粉体的粒度累计分布图以及平均粒径。测得的玉米秸秆平均粒径和离散度如表 1 所示。

表 1 玉米秸秆粉体平均粒径及离散度

Tab.1 Average particle diameters and size distributions of corn straw powders

粒度参数	小于 1.00 mm	小于 0.50 mm	小于 0.25 mm	超微粉碎
平均粒径/ μm	511.90	394.05	184.61	15.54
离散度	2.73	2.64	2.47	3.98

由表 1 可知,随着秸秆粉碎程度的增大,平均粒径减小,经过超微粉碎后,玉米秸秆的平均粒径仅为 15.54 μm ,说明秸秆经超微粉碎后,能有效减小其粉体平均粒度。粉体的离散度表示粒度分布范围,离散度越小表示粒度分布范围越窄,随着粉碎程度增大,离散度减小,说明过大或过小的颗粒越少,粒度分布范围越集中^[20],当玉米秸秆经超微粉碎后,其粒度分布离散度在增大,是由于部分粉体在超微粉碎时发生团聚现象,因分子间力大于破碎力而发生团聚,形成部分大颗粒,致使离散度变大^[21]。

2.1.2 扫描电镜分析

采用扫描电子显微镜观察 4 种不同粒径的玉米秸秆,放大 200 倍,各原料的 SEM 图像如图 1 所示。

禾本科植物的纤维细胞主要生长在维管束和纤维组织带中,维管束组织主要由纤维、导管和筛管等组成^[22]。对比扫描电镜图片发现,小于 1.00 mm 的玉米秸秆还有较多的维管束和导管结构,当粉碎至

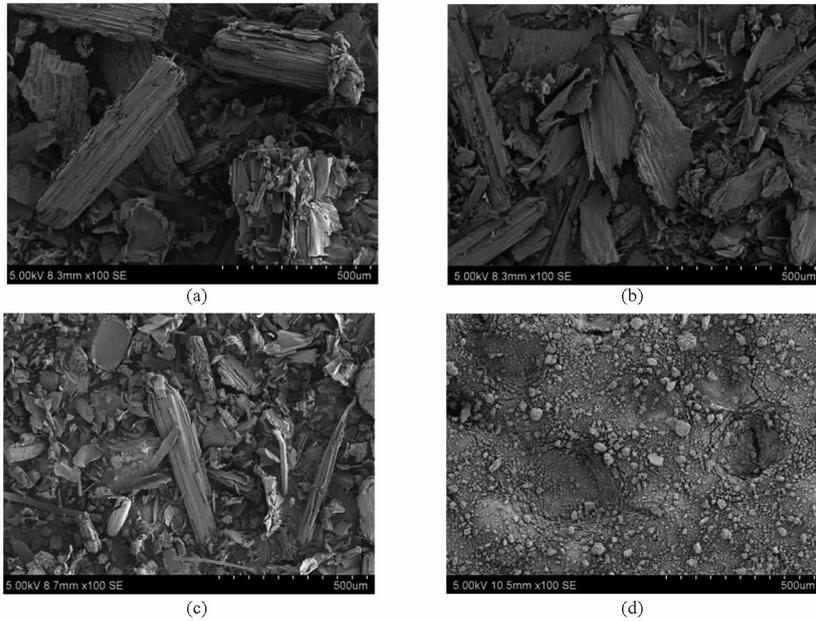


图 1 玉米秸秆的扫描电镜图像

Fig. 1 SEM images of corn straw powders in different particle sizes

(a) 小于 1.00 mm (b) 小于 0.50 mm (c) 小于 0.25 mm (d) 超微粉碎

小于 0.50 mm, 维管束和导管结构被破坏, 呈片状多孔结构, 露出维管束及薄壁细胞内壁结构, 当粉碎至小于 0.25 mm, 片状多孔结构大都被破坏, 显出不同种类的细胞壁残片。经高能纳米球磨粉碎后的玉米秸秆粉体, 多孔网状结构、片状结构和导管结构都消失了, 无法观察到纤维结构, 所有的细胞壁物质基本全呈现出颗粒状, 并观察到明显的团聚现象, 同时, 也可以直观地看出超微粉碎后玉米秸秆的粒径比常规粉碎明显减小。

2.1.3 X 射线衍射分析

任何一种晶态物质都有自己独特的 X 射线衍射图, 用 X 射线衍射法可测定不同粒径玉米秸秆的结晶度, 图 2 是 4 种粒径秸秆的 X 射线衍射图谱。由图可知, 玉米秸秆在 2θ 为 22.2° 附近有一个极大峰值, 这是主结晶峰(002)的极大衍射峰, 但超微粉碎后, 玉米秸秆在该处的峰值明显下降, 半峰宽增宽, 经 Segal 经验法结晶度计算, 粒径范围小于 1.00 mm、小于 0.50 mm、小于 0.25 mm、超微粉碎的结晶度分别为 44.72%、47.41%、40.46%、13.68%, 超微粉碎的玉米秸秆结晶度比常规粉碎明显减小, 晶体的有序化程度降低, 在 2θ 为 16.5° 处的衍射峰几乎消失, X 衍射图以及结晶度计算清楚地说明超微粉碎对玉米秸秆的晶体结构有大的影响, 由此可得到较低结晶度的纤维素或结晶区完全被破坏的纤维素晶体结构。晶体结构的破坏有利于化学试剂与纤维素的接触, 提高化学试剂对秸秆的可及度, 从而有利于秸秆的进一步处理^[23]。

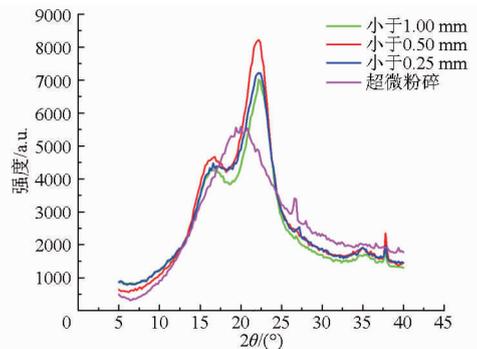


图 2 玉米秸秆粉体的 X 衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction spectra of corn straw powders in different particle sizes

2.2 玉米秸秆粉体的物化性质测定

2.2.1 堆积密度测定

4 种不同粒径玉米秸秆堆积密度测定表明, 粒度范围在小于 1.00 mm 到小于 0.25 mm 的堆积密度变化不大, 仅从 0.11 g/mL 变化到了 0.12 g/mL, 整体有增大趋势, 当玉米秸秆经超微后, 其堆积密度增大到 0.41 g/mL, 也就是说玉米秸秆经超微粉碎后能显著增大其表观密度, 这是因为当玉米秸秆粉碎粒度较小时, 比表面积增大, 通过扫描电镜观察后认为当玉米秸秆粉碎粒度较小时, 颗粒间明显观察到团聚现象, 这使超微粉碎后, 颗粒间隙减小, 粉体堆积更紧密。其粉体更加均匀, 颗粒间隙减小, 这种变化导致粉体堆积密度增大, 即单位体积秸秆的质量在增大。

2.2.2 比表面积测定

粉体的比表面积与其在吸附、溶解和催化等场

合的应用性能有着密切的关系^[24],因此测定超微粉体比表面积有其重要意义。由表2看出,随着玉米秸秆粉碎程度的增大,比表面积整体呈增大趋势,但并不显著,但经超微处理后,粉体的比表面积明显增大,较大的比表面积可增大与反应溶剂及催化剂的接触,使反应加速。并且,超微粉体由于体积变化,比表面积变化通常具备重要的表面效应,这种表面效应是由于超微粉体的表面原子与内部原子相比,受到的原子力不对称,导致原子表面能增加,超微粉体为了减小比表面自由能而自发产生团聚,这由扫描电镜观察结果也可以明显看出团聚现象。

表2 玉米秸秆粉体的比表面积

Tab.2 Specific surface area of corn straw

powders in different particle sizes m^2/g

粒径范围	小于 1.00 mm	小于 0.50 mm	小于 0.25 mm	超微粉碎
比表面积	1.27	1.45	1.64	2.32

2.2.3 休止角和滑角测定

休止角和滑角可以反映粉体流动性的变化,休止角和滑角越大,粉体的流动性越差,反之,则粉体的流动性越好^[19]。不同粒径玉米秸秆的休止角和滑角见表3,由表可看出,随着粒度减小,其粉体的休止角和滑角在增大,表明粉体的流动性在变差。这是因为粉体粒度越小,颗粒比表面积增大,表面聚合力 and 黏着力也在相应增大,颗粒发生团聚现象致使流动性变差。

表3 不同粒径玉米秸秆的休止角和滑角

Tab.3 Angle of repose and slide of corn straw

powders in different particle sizes ($^{\circ}$)

流动性参数	小于 1.00 mm	小于 0.50 mm	小于 0.25 mm	超微粉碎
休止角	45.02	46.11	39.31	56.72
滑角	35.08	36.13	37.84	42.48

2.3 玉米秸秆粉体的醇解液化

2.3.1 微波液化的液化率

4种不同粒径玉米秸秆经微波液化的液化率随反应时间变化如图3所示。由图可知,液化率随着玉米秸秆粉体粒度减小而增大,反应初期,随时间延长,液化率迅速增高,特别是经超微粉碎后,5 min 液化率就已经达到 90.37%,其原因可能是玉米秸秆经超微处理后,粒度显著减小,比表面积增大,提供了与催化剂更多的结合位点,并且,由X射线衍射结果可知,超微处理后,晶体结构被破坏,这将有利于化学试剂与纤维素的接触,提高化学试剂对秸秆的可及度,导致纤维素与溶剂和催化剂接触更充分,

反应速度加快。15 min 后,超微粉液化率增长缓慢,可能是由于玉米秸秆在经高能纳米球磨粉碎过程中,在不断由磨介施加的压缩、剪切、弯曲和延伸等作用下,强烈的机械作用使部分秸秆颗粒的纤维基质严重损坏,导致液化效率降低。随着液化时间的延长,部分活泼的液化产物在强酸作用下的二次缩合反应速度加快,形成了大分子难溶物腐殖质,从而提高了残渣得率^[25],反应时间 25 min 之后,液化率急剧回落。

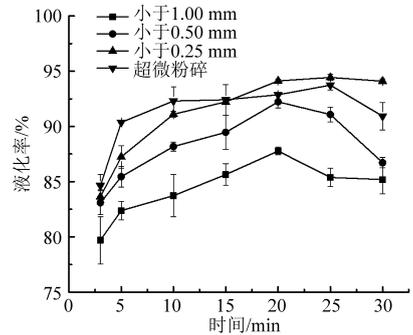


图3 不同粒径玉米秸秆粉体的微波液化率

Fig.3 Microwave liquefaction yield of corn straw powders in different particle sizes

2.3.2 油浴液化的液化率

微波加热条件下,超微粉碎与小于 0.25 mm 玉米秸秆 15 min 后的液化率相近,为此,用常规油浴的方法进一步探讨 2 种粒径秸秆的醇解液化率。由图4可知,随着液化时间延长,2种粒径秸秆液化率逐渐增大,在 10 min 时,由于传统油浴传热速度较慢,2种粒径的秸秆粉体液化率大体一致,随着时间延长,液化反应速率加快,超微粉体液化率明显高于小于 0.25 mm 玉米秸秆,当液化时间为 120 min 时,超微秸秆液化率达到 95.30%,而小于 0.25 mm 液化率仅为 84.83%,进一步说明玉米秸秆经超微粉碎后,由于超微粉碎后的尺寸效应和表面效应,提高了其液化率。传统油浴加热比微波加热液化反应时间长,超微粉碎在微波加热条件下液化 5 min 就达

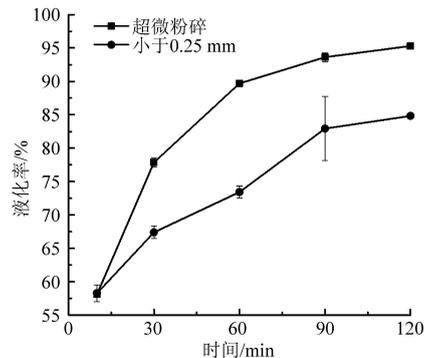


图4 不同粒径玉米秸秆粉体的油浴液化率

Fig.4 Oil-bath heating liquefaction yield of corn straw powders in different particle sizes

到 90% 以上的液化率, 而油浴需要接近 1 h, 表明微波是一种有效的加热方式。

3 结束语

随着秸秆粉碎程度的增大, 4 种粉体粒径逐渐减小, 由 511.90 μm 减小到 394.05 μm 、184.61 μm 、15.54 μm , 由此可知, 通过高能纳米球磨机粉碎的玉米秸秆超微粉, 平均粒径小于 20 μm , 达到超微粉级别。随 4 种粉体粒径的减小, 堆积密度由 0.11 g/mL 逐渐增大到 0.41 g/mL, 比表面积增大了 1.05 m^2/g 、休止角和滑角也都不同程度增大。经超微粉碎后粉体颗粒粒度减小, 比表面积增大, 颗粒与溶剂和催化剂接触将会更充分。超微粉碎过程中, 由于团聚现象, 形成部分大颗粒, 导致离

散度增大。X 射线衍射结果显示超微破坏了玉米秸秆的晶体结构, 结晶度显著减小, 由 44.72% 减小到 13.68%, 而晶体结构的破坏, 可增大与溶剂的可及度。采用微波和油浴 2 种加热方式对玉米秸秆进行醇解液化, 微波条件下, 在 5 min 超微粉液化率已经达到 90.37%, 油浴需要近 1 h 才能达到 90% 以上, 表明微波是一种有效的加热方式, 采用油浴的方式, 放大了超微粉和普通粉之间的液化率的差异, 120 min 时超微粉液化率已达到 95.30%, 而小于 0.25 mm 的普通粉液化率仅为 84.83%。超微粉碎能有效改善秸秆粉体性质, 加快液化反应速率, 并通过增大比表面积和降低结晶度来显著提高液化率, 是一种有效的物理前处理方法。

参 考 文 献

- 1 Sánchez Ó J, Cardona C A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(13):5270–5295.
- 2 梁英, 梁凌云, 徐凤英, 等. 玉米秸秆液化工艺研究[J]. *安徽农业科学*, 2009, 37(27):13428–13429.
Liang Ying, Liang Lingyun, Xu Fengying, et al. Study of the liquefaction technology of corn stalks[J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2009, 37(27):13428–13429. (in Chinese)
- 3 刘玉环, 王应宽, 阮榕生. 玉米秸秆常压快速液化最佳工艺参数研究[J]. *农业机械学报*, 2012, 43(8):110–115.
Liu Yuhuan, Wang Yingkuan, Ruan Roger. Optimization of processing parameters for rapid liquefaction of corn stover under atmospheric pressure[J]. *Transactions of Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2012, 43(8):110–115. (in Chinese)
- 4 刘研萍, 方刚, 党锋. NaOH 和 H_2O_2 预处理对玉米秸秆厌氧消化的影响[J]. *农业工程学报*, 2011, 27(12):260–263.
Liu Yanping, Fang Gang, Dang Feng. Effect of NaOH and H_2O_2 pretreatment on corn straw anaerobic digestion[J]. *Transactions of the CSAE*, 2011, 27(12):260–263. (in Chinese)
- 5 王军, 张春鹏. 5-羟甲基糠醛制备及应用的研究进展[J]. *化工进展*, 2008, 27(5):702–707.
Wang Jun, Zhang Chunpeng. Advances in production and application of 5-hydroxymethyl furfural[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2008, 27(5):702–707. (in Chinese)
- 6 林鹿, 何北海. 木质生物质转化高附加值化学品[J]. *化工进展*, 2007, 19(7–8):1207–1216.
Lin Lu, He Beihai. High-value chemicals from lignocellulosic biomass[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2007, 19(7–8):1207–1216. (in Chinese)
- 7 赵广杰, 张求慧. 木质生物质的液化及其产物的高效利用研究进展[J]. *生物质化学工程*, 2008, 42(6):29–36.
Zhao Guangjie, Zhang Qiuhui. Research progress of liquefaction and effective utilization of woody biomass[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2008, 42(6):29–36. (in Chinese)
- 8 肖卫华, 李振宁, 牛文娟, 等. 玉米秸微波液化合成可生物降解聚氨酯泡沫研究[J]. *农业机械学报*, 2013, 44(3):124–128.
Xiao Weihua, Li Zhenning, Niu Wenjuan, et al. Biodegradable polyurethane foam with liquefied product from corn stover[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2013, 44(3):124–128. (in Chinese)
- 9 高振华, 邱明伟. 生物质材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- 10 Galbe M, Zacchi G. Pretreatment of lignocellulosic materials for efficient bioethanol production [J]. *Advances in Biochemistry Engineering /Biotechnology*, 2007, 108: 41–65.
- 11 荆艳艳, 岳建芝. 超微玉米秸秆光合产氢响应面法优化研究[J]. *太阳能学报*, 2014, 35(1):14–18.
Jing Yanyan, Yue Jianzhi. The optimization on ultramicro cornstalk photostalk photosynthetic bacteria hydrogen production by response surface methodology[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2014, 35(1): 14–18. (in Chinese)
- 12 Paakko M, Ankerfors M, Kosonen H, et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels[J]. *Biomacromolecules*, 2007, 8(6): 321–334.
- 13 Alemdar A, Sain M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues—wheat straw and soy hulls[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(6): 1664–1671.
- 14 Silva G G, Couturier M, Berrin J G, et al. Effects of grinding processes on enzymatic degradation of wheat straw[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 103(1): 192–200.

- 15 Zhao Xiaoyan, Yang Zaibin, Gai Guosheng, et al. Effect of superfine grinding on properties of ginger powder[J]. *Journal of Food Engineering*, 2009, 91(2): 217 – 222.
- 16 Sousa J, Sousa A, Podczeczek F, et al. Factors influencing the physical characteristics of pellets obtained by extrusion-spheronization[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2002, 232(1 – 2): 91 – 106.
- 17 Segal L, Creely J J, Martin Jr A E, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffract meter[J]. *Textile Research Journal*, 1959, 29(10): 786 – 794.
- 18 Taser O F, Altuntas E, Ozgoz E. Physical properties of Hungarian and common vetch seeds[J]. *Journal of Applied Sciences*, 2005, 5(2): 323 – 326.
- 19 Ileleji K E, Zhou B. The angle of repose of bulk corn stover particles[J]. *Powder Technology*, 2008, 187(2): 110 – 118.
- 20 李状, 朱德明, 李积华. 振动超微粉碎对毛竹笋干物化特性的影响[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(3): 259 – 263.
Li Zhuang, Zhu Deming, Li Jihua. Influence of micronization on physicochemical properties of dried moso-bamboo shoots[J]. *Transactions of the CSAE*, 2014, 30(3): 259 – 263. (in Chinese)
- 21 李成华, 曹龙奎. 振动磨超微粉碎黑木耳的试验研究[J]. *农业工程学报*, 2008, 24(4): 246 – 250.
Li Chenghua, Cao Longkui. Experiment study on superfine pulverizing of black agarics with vibration ball mill[J]. *Transactions of the CSAE*, 2008, 24(4): 246 – 250. (in Chinese)
- 22 詹怀宇, 李志强, 蔡再生. 纤维化学与物理[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- 23 Jin Shengying, Chen Hongzhang. Superfine grinding of steam-exploded rice straw and its enzymatic hydrolysis[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2006, 30(3): 225 – 230.
- 24 岳建芝. 超微化秸秆粉体物理微观结构及光合生物产氢实验研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2011.
Yue Jianzhi. Properties, microstructures of ultrafine straw powder and hydrogen production from it by photosynthetic bacteria[D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2011. (in Chinese)
- 25 郑怀玉. 木质生物质醇解液化的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2014.
Zheng Huaiyu. Study on alcoholysis liquefaction of woody biomass [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2014. (in Chinese)