

DOI: 10.19951/j.cnki.1672-9331.20220824001

文章编号: 1672-9331(2024)02-0016-08

引用格式: 田红, 徐美越, 杨扬, 等. 咖啡渣和去油咖啡渣热解特性的试验研究[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2024, 21(2): 16-23.

Citation: TIAN Hong, XU Meiyue, YANG Yang, et al. Experimental study on pyrolysis characteristics of spent coffee grounds and defatted coffee grounds[J]. J Changsha Univ Sci Tech (Nat Sci), 2024, 21(2): 16-23.

## 咖啡渣和去油咖啡渣热解特性的试验研究

田红<sup>1</sup>, 徐美越<sup>1</sup>, 杨扬<sup>2</sup>, 成珊<sup>1</sup>, 周通<sup>1</sup>

(1. 长沙理工大学 能源与动力工程学院, 湖南 长沙 410114;

2. 华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘要:**【目的】研究咖啡渣(spent coffee grounds, SCG)和去油咖啡渣(defatted coffee grounds, DCG)的热解特性并计算其热解动力学参数, 分析两者在不同温度下热解三相产物的变化规律, 实现废弃咖啡渣的二次利用。【方法】采用管式炉、热重(thermogravimetry, TG)试验和热裂解-气相色谱-质谱联用仪(pyrolysis-gas chromatography mass spectrometer, Py-GC-MS)开展了热解产物分布和热解特性的研究, 采用 Flynn-Wall-Ozawa(FWO)法计算了热解动力学参数。【结果】热重分析结果表明, SCG和DCG热解可分为4个阶段, 主要热解温度范围为200~400℃, 并且在300℃左右时失重率最大, 升温速率可促进热解反应的进行。动力学计算结果表明, 当转化率由0.1提高至0.7时, SCG和DCG的活化能均随之不断升高, 转化率由0.7提高至0.9时, 两者活化能均随之有所下降; SCG和DCG的平均活化能分别为293.58和307.86 kJ/mol。Py-GC-MS分析表明, SCG主要热解产物包括芳香族、酚类、醛类等化合物, DCG主要热解产物包括醛类、酚类、杂环类、酯类等化合物, 在热解阶段, 随着热解温度的升高, 芳香族、酚类、杂环类化合物相对含量减少, 醛类化合物相对含量先增加后减少。管式炉热解试验结果表明, SCG的热解产物中生物油产率较高, DCG的热解产物中焦炭产率较高。【结论】SCG和DCG在合适的温度下进行热解, 有利于酚类、芳香族化合物等重要工业原料的回收, 实现其高值化利用。

**关键词:** 咖啡渣; 热解特性; 热解产物; 热重分析; Py-GC-MS; 热解动力学

中图分类号: TQ131.1; TK6

文献标志码: A

## Experimental study on pyrolysis characteristics of spent coffee grounds and defatted coffee grounds

TIAN Hong<sup>1</sup>, XU Meiyue<sup>1</sup>, YANG Yang<sup>2</sup>, CHENG Shan<sup>1</sup>, ZHOU Tong<sup>1</sup>

(1. School of Energy and Power Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China;

2. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** [Purposes] The pyrolysis characteristics of spent coffee grounds (SCG) and defatted coffee grounds (DCG) were studied, and their pyrolysis kinetic parameters were calculated. The three-phase products of pyrolysis at different temperatures were analyzed to realize the secondary utilization of waste coffee grounds. [Methods] The distribution and characteristics of pyrolysis products were studied by tube furnace, thermogravimetric (TG) experiment and gas

收稿日期: 2022-08-24; 修回日期: 2022-08-30; 接受日期: 2022-08-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51706022, 52006016); 湖南省教育厅重点项目(20A004); 湖南省自然科学基金资助项目(2021JJ40573); 长沙市自然科学基金资助项目(KQ2202202)

通信作者: 田红(1977—)(ORCID: 0000-0002-2625-6392), 女, 副教授, 主要从事能源高效利用及清洁燃烧关键技术方面的研究。E-mail: tianh1103@163.com

投稿网址: <http://csjgxbzk.csust.edu.cn/cslgdxzbzk/home>

chromatography-mass spectrometry (Py-GC-MS). The kinetic parameters of pyrolysis were calculated by Flynn-Wall-Ozawa (FWO) method. **[Findings]** The results of thermogravimetric analysis showed that the pyrolysis of SCG and DCG could be divided into four stages. The heating rate can promote the progress of the pyrolysis reaction. As shown in the kinetic calculation results, the activation energy had increased continuously when the conversion ratio is increased from 0.1 to 0.7. And the activation energy had decreased when the conversion ratio is increased from 0.7 to 0.9, the activation energy decreases. The average activation energy of SCG and DCG are 293.58 kJ/mol and 307.86 kJ/mol, respectively. Py-GC-MS analysis showed that the main pyrolysis products of SCG could be roughly divided into aromatics, phenols, aldehydes and other compounds, and the main pyrolysis products of DCG could be roughly divided into aldehydes, phenols and heterocycles. In the pyrolysis stage, with the increasing of pyrolysis temperature, the relative content of aromatic, phenolic and heterocyclic compounds decreased, and the relative content of aldehyde compounds firstly increased and then decreased. The results of the tube furnace pyrolysis experiments showed that the yield of bio-oil in the pyrolysis product of SCG was higher, and the yield of coke in the pyrolysis product of DCG was higher. **[Conclusions]** The pyrolysis of SCG and DCG at a suitable temperature is beneficial to the recovery of important industrial raw materials such as phenol and aromatic compounds, and realizes their high-value utilization.

**Key words:** spent coffee ground; pyrolytic property; pyrolysis product; thermogravimetric analysis; Py-GC-MS; pyrolysis kinetic

**Foundation item:** Projects (51706022, 52006016) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (20A004) supported by Key Project of Education Department of Hunan Province; Project (2021JJ40573) supported by Natural Science Foundation of Hunan Province; Project (KQ2202202) supported by Natural Science Foundation of Changsha

**Corresponding author:** TIAN Hong (1977—) (ORCID: 0000-0002-2625-6392), female, associate professor, research interesting: the key technologies for efficient energy utilization and clean combustion.

E-mail: tianh1103@163.com

## 0 引言

咖啡凭借其良好的抗疲劳和提神功能,已成为世界上最受欢迎的饮品之一。据统计,全世界每年至少消费4 000亿杯咖啡,并且消费量仍然以每年1.5%的速率增长。研究表明,人们对咖啡豆的利用率极低,仅有0.2%的咖啡豆被利用,其余99.8%的咖啡豆作为废弃物(咖啡渣)被浪费<sup>[1]</sup>。焚烧和填埋是最常用的咖啡渣处理方式,但这不仅浪费了资源和土地,还造成环境的严重污染。因此,以高效、绿色、创新、经济的方式回收并利用咖啡渣,既可变废为宝,又有利于社会的可持续发展。

热解技术是将生物质原料转化为清洁能源和化工产品的关键技术之一。热解产物主要包括热解液(热解油和热解水)、可燃气体及热解焦<sup>[2]</sup>。

学者们采用管式炉研究了生物质热解三相产物的分布。ZABANIOTOU等<sup>[2]</sup>采用不同反应器(管式炉和丝网反应器)研究了5种木质纤维素残渣在500℃下热解的三相产物产率,结果表明,丝网反应器热解会产生更多的富氢气体,而管式炉则有利于液体产品的产生。CHANDRASEKARAN等<sup>[3]</sup>利用管式炉研究了不同热解温度(400、500、600℃)对胡桃木热解产物的影响,结果表明,随着热解温度的升高,胡桃木热解的三相产物中焦炭和生物油的产率受到抑制,气体产率增加。KAPOOR等<sup>[4]</sup>利用管式炉在500℃下进行了生物质热解试验,结果表明,生物油产率为30%~48%(质量分数),热解气体产率为20%~34%(质量分数),生物炭产率为24%~36%(质量分数)。生物质热解得到的三相产物在400~600℃的反应温度下发生明显变化,这意味着400~600℃这一温度区间对生物质热解产物的分布有重要影响。

国内外学者利用热重(thermogravimetry, TG)分析仪开展了咖啡渣(spent coffee grounds, SCG)热解的相关研究。FERMOSO等<sup>[5]</sup>研究了咖啡渣在5~100 °C/min升温速率下的热解过程, TG分析结果表明, 咖啡渣各组分最大转化速率随升温速率成线性增加。KELKAR等<sup>[6]</sup>采用螺旋输送反应器研究了热解温度和停留时间对咖啡渣热解的影响, 研究结果表明, 当生物质的停留时间减少时, 生物油产率随之提高, 而焦炭产率则有所降低。

此外, 动力学分析是研究生物质热化学转化机理的重要方法, 通过动力学分析获得的热解反应动力学参数对于判断热解反应机理和影响因素以及优化反应条件具有重要意义。然而, 在热分析动力学研究中, 采用不同动力学分析方法及不同最概然反应机理函数, 所求得的动力学参数差别较大。为此, 根据不同的试验条件, 需要选取合适的动力学模型。POLAT等<sup>[7]</sup>利用Flynn-Wall-Ozawa(FWO)法计算了咖啡渣热解过程中的动力学参数, 结果表明, 试验数据与动力学模型拟合良好, 该方法适用于活化能的测定。

为了更高效地利用生物质, 通常利用热裂解-气相色谱-质谱联用技术(pyrolysis-gas chromatography mass spectrometer, Py-GC-MS)对其热解产物进行分析。KTORI等<sup>[1]</sup>研究了热解温度对咖啡渣热解过程的影响, 研究结果表明, 当热解温度为540 °C时, 热解油产率最大, 热解气产率达到了9%, 炭产率达到了29%(质量分数); 当热解温度为700 °C时, 热解气产率达到了29%(质量分

数), 而热解油和炭的产率分别达到了20%和26%(质量分数)。SOTOUDEH NIA等<sup>[8]</sup>采用Py-GC-MS研究了热解温度对瓦楞纸板热解产物的影响, 结果表明, 当热解温度为350 °C时, 热解油中含有大量的左旋葡聚糖, 表明该温度下瓦楞纸板的热解产品适合被进一步加工成燃料。BENSIDHOM等<sup>[9]</sup>通过Py-GC-MS分析了枣椰叶柄的热解产物, 结果表明, 当热解温度为450 °C时, 目标产物左旋葡聚糖的含量较高, 热解过程的经济效益较好。

本文对比研究了SCG和去油咖啡渣(defatted coffee grounds, DCG)的热解特性, 利用管式炉分析SCG和DCG热解三相产物的分布特性, 利用TG分析仪研究SCG和DCG的热解过程, 利用Py-GC-MS研究SCG和DCG的热解产物。以期在深入了解SCG和DCG热解特性的基础上, 为SCG和DCG的开发和高效利用提供理论指导。

## 1 材料与试验

### 1.1 仪器和试剂

咖啡渣收集自湖南省长沙市某咖啡店, 去油咖啡渣由咖啡渣制取。将咖啡渣和去油咖啡渣进行充分研磨, 采用Vario Macro元素分析仪(德国Elementar公司生产)对原料进行元素分析, 得到的元素分析和工业分析结果见表1。试验使用的高纯N<sub>2</sub>(体积分数为99.999%)和高纯He(体积分数为99.999%)由湖南博彬气体有限公司提供。

表1 咖啡渣和去油咖啡渣的工业分析、元素分析及低位热值

Table 1 Proximate, ultimate analysis and low calorific value of SCG and DCG

样品	工业分析/%				元素分析/%					低位热值/(MJ·kg <sup>-1</sup> )
	w(水分)	w(挥发分)	w(灰分)	w(固定碳)	w(C)	w(H)	w(O*)	w(N)	w(S)	
SCG	6.98	64.94	7.05	21.30	56.10	7.20	34.00	2.40	0.14	21.30
DCG	6.04	65.88	9.20	18.88	51.80	6.30	38.80	2.80	0.17	20.80

注: 表中工业分析使用的是空干基; 元素分析使用的是干燥无灰基; \*表示数据由差减法得到。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 管式炉热解试验

本研究采用OTF-1200X型卧式管式炉(合肥科晶材料技术有限公司)进行热解试验。每次试验前, 在系统内先通N<sub>2</sub>进行吹扫, 以营造惰性氛围, 试验过程中N<sub>2</sub>的流量保持在200 mL/min。待管式炉以恒定的升温速率20 °C/min升高至目标热解温度(400、500和600 °C)并保持稳定后, 迅速将装有约2 g试样的石英坩埚推入反应器中央恒温

区段, 热解时间为15 min。

试验结束后, 待石英坩埚冷却至室温, 取出生物炭并称其质量。在本研究中, 生物炭产量的计算结果中包含了积碳量的数据; 对试验前后的U形管进行称重, 其差值为生物油的产量; 气体产量则通过差减法得到。对每一组管式炉进行3次平行试验, 试验结果取3次试验结果的平均值, 为减少试验误差对结果的影响, 确保3次试验结果与平均值之差小于3%。

### 1.2.2 热重分析

本研究采用STA449F3型常压热重分析仪(德国NETZSCH公司生产)进行非等温热重试验。载气为高纯N<sub>2</sub>,流量设置为40 mL/min,以维持惰性环境。试验前,将样品放置于(105±5)℃干燥箱中干燥24 h,消除水分对试验的影响。试验所有样品质量为(10±0.5) mg,升温速率分别为5、10、20℃/min,从室温升至900℃,并保持10 min。

### 1.2.3 动力学分析

本文采用等转化率法中的FWO法<sup>[10]</sup>对SCG和DCG在5、10和20℃/min升温速率下的热解动力学特性进行研究。

本文所采用的FWO法基于式(1),如下所示:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

式中: $\alpha$ 为转化率; $A$ 为频率因子,s<sup>-1</sup>; $T$ 为绝对温度,K; $t$ 为反应时间,s; $R$ 为气体常数,其值为8.314 5 J/(mol·K); $E$ 为活化能,kJ/mol; $f(\alpha)$ 为反应机理函数。

对式(1)进行积分得到式(2),如下所示:

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dt \quad (2)$$

式中: $\beta$ 为线性升温过程中的升温速率。

由式(1)~(2)可得式(3),如下所示:

$$\ln \beta = -1.052 \frac{E}{RT} \quad (3)$$

绘制 $\ln \beta \sim 1/T$ 关系图并进行线性拟合,由拟合直线的斜率和截距可求出频率因子和活化能。

### 1.2.4 Py-GC-MS

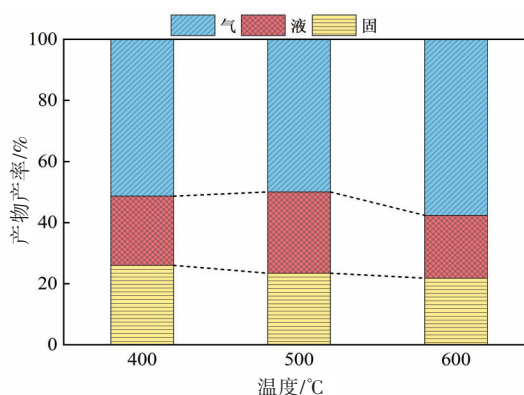
在使用Py-GC-MS进行快速热解试验过程中,采用Pyroprobe 5200型高温高压裂解仪(美国CDS公司生产)对原料进行热解,并通过GCMS-QP2010 Ultra气相色谱/质谱联用仪(日本岛津公司生产)对热解的产物进行分析。热解温度分别为400、500、600℃,以高纯He为载气,色谱柱为Rtx-5(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。进样口温度为300℃,初始柱温度为50℃,保持5 min后以10℃/min的升温速率升到300℃,并保持10 min。分流比为50:1,控制总流量为54.1 mL/min。电子轰击质谱(electron ionization-mass spectrometry, EI-MS)的扫描范围为35~500  $m/z$  ( $m$ 为离子的质量,以相对原子质量为单位计; $z$ 为电荷,以电子电量为单位计),扫描时间间隔为0.3 s, EI离子源能量为70 eV。

每次试验时样品的进样量为2 mg,通过测量石英管中样品的长度来避免进样量偏差对试验结果造成的影响。将样品装入热解反应管,在150℃氦气中预热5 min,至热解温度(400、500、600℃)后保持10 s,在Py-GC-MS联用仪上进行热解产物分析。

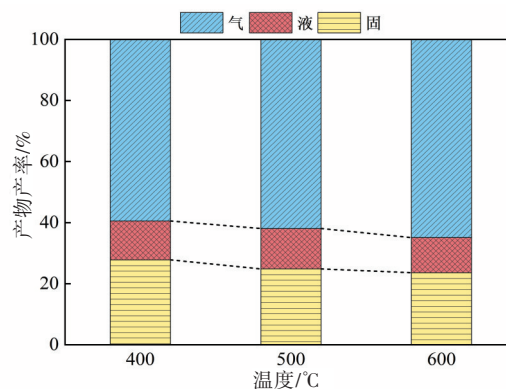
## 2 结果

### 2.1 管式炉热解试验

图1所示为SCG和DCG在不同热解温度(400、500、600℃)下的管式炉热解三相产物产率。从图1可以看出,随着热解温度的升高,SCG热解产物的气体产率先基本不变后增加,焦炭产率不断降低,这可能是因为二次分解反应或在较高温度下挥发性物质发生了气化。对于生物油,当热解温度从400℃升高至600℃时,产率呈先增后减的趋势,并在500℃时达到最大值27%。这可能



(a) SCG



(b) DCG

图1 不同热解温度下SCG和DCG热解的三相产物产率  
Fig. 1 Three-phase product yield of SCG and DCG pyrolysis at different pyrolysis temperatures



是因为高温促进了咖啡渣热解中间产物的二次热解,重油和焦炭中的一些大分子产物继续分解,使气体产率增加,生物油和焦炭的产率减少。对于DCG,其热解产物的气体产率和焦炭产率的变化趋势分别与SCG热解产物的气体产率和焦炭产率的大致相同。

另外,DCG在不同温度下热解得到的气相和固相产物都要比SCG得到的多,这是由于DCG的挥发分和灰分比SCG的多。当热解温度升高时,DCG热解产物中生物油的产率先不变后减少,焦炭产率较大,气相最大。这是因为DCG是由SCG压实处理后得到的,在处理过程中,部分水分和轻质生物油流失,导致在同一热解温度下,DCG热解产物中液相生物油的产率要明显比SCG的小<sup>[11]</sup>。

## 2.2 热重分析

不同升温速率下SCG和DCG热解的TG和微商热重(derivative thermogravimetry, DTG)曲线如图2所示。在不同的升温速率下,两者热解结束时的残余量变化不大,SCG和DCG的失重率分别为81.12%和75.85%。SCG的失重率比DCG的稍大,这与管式炉的试验结果是一致的。

从TG曲线可以看出,SCG和DCG热解均可分为4个阶段:第一阶段为干燥失水阶段(温度小于150℃),包括样品本身含有的水分以及内部结合水的析出,该阶段水分析出率约为5.00%~10.00%;第二阶段为过渡阶段(温度为150~<220℃),在该阶段TG曲线出现了一个“平台”的形状,失重率在0.50%~2.00%,这是由于热解温度较低的半纤维素开始热解,并产生了少量的CO和CO<sub>2</sub>等小分子气体;第三阶段为主热解阶段(温度为220~400℃),在该阶段失重率最大,约为50.00%~61.00%,TG曲线急速下降,DTG曲线出现了明显的失重峰,这是由于热解时大量的挥发分

以CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>O等形式被释放出来<sup>[12]</sup>;第四阶段为炭化阶段(温度大于400℃),在该阶段主要是木质素发生热解及残留物发生深度热解反应<sup>[13]</sup>,TG曲线缓慢下降,DTG曲线趋向平缓,失重率约为11.00%~12.00%。值得注意的是,SCG的水分比DCG的多,导致SCG在第一阶段的失重比DCG的大,第一阶段是4个失重阶段中区别最明显的阶段,这说明DCG中除去的主要是水分。

不同升温速率下SCG和DCG热解温度分界点及各阶段的失重率见表2。由表2可以看出,随着升温速率的增大,SCG和DCG热解的最大转化速率急剧增加,并且当升温速率为20℃/min时,SCG和DCG的热解具有促进作用,并且随着升温速率

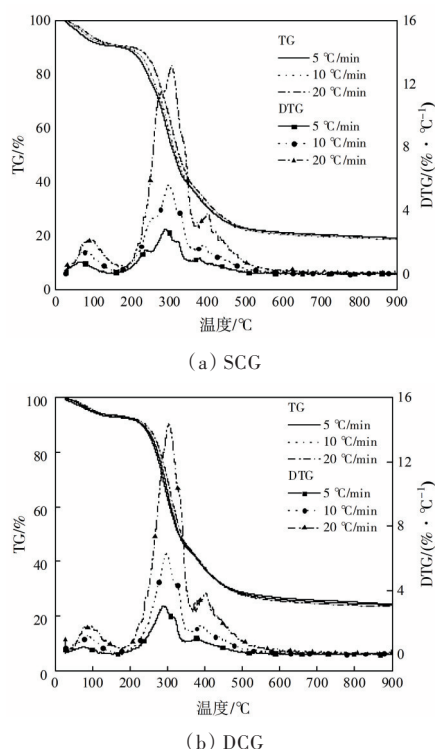


图2 不同升温速率下SCG和DCG的热解TG与DTG曲线  
Fig. 2 TG and DTG analysis of pyrolysis of SCG and DCG

表2 不同升温速率下SCG和DCG热解温度分界点及各阶段的失重率

Table 2 Temperature demarcation point and mass loss rate for pyrolysis stages of SCG and DCG

样品	升温速率/(℃·min <sup>-1</sup> )	T/℃			W/%				(dα/dt) <sub>max</sub> /(%·min <sup>-1</sup> )
		T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	W <sub>1</sub>	W <sub>2</sub>	W <sub>3</sub>	W <sub>4</sub>	
SCG	5	266.0	375.8	716.0	9.35	0.85	59.22	11.31	2.66
	10	280.4	384.8	737.6	9.51	0.89	59.85	11.83	5.63
	20	296.6	411.8	762.8	9.62	1.18	60.88	11.00	13.15
DCG	5	260.6	384.8	734.0	5.25	0.65	58.70	11.05	3.05
	10	282.2	393.8	750.2	5.72	0.68	59.92	11.36	6.30
	20	302.0	415.4	773.6	6.11	0.69	60.81	11.94	14.44

注: T<sub>1</sub>为过渡阶段转化速率最初接近于0时的温度; T<sub>2</sub>为主热解起始温度; T<sub>3</sub>为主热解结束温度或炭化阶段起始温度; W<sub>1</sub>~W<sub>4</sub>为各阶段的失重率; (dα/dt)<sub>max</sub>为最大转化速率。

的增大,反应过程中的热传递可能会出现滞后<sup>[14]</sup>,进而使得  $T_1$ 、 $T_2$  和  $T_3$  向高温侧移动,  $W_3$  阶段的失重率也有所增加。

### 2.3 动力学分析

本研究根据 SCG 和 DCG 在不同升温速率下的 TG 与 DTG 数据,采用 FWO 法对 SCG 和 DCG 进行研究,并对转化率为 0.1~0.9 的活化能进行拟合计算。表 3 为不同转化率时用 FWO 法拟合得到的活化能及决定系数。由表 3 可知,FWO 法拟合曲线的决定系数( $R^2$ )均在 0.9 以上,表明线性拟合程度较高,DCG 曲线的拟合度比 SCG 的高;活化能  $E$  随转化率  $\alpha$  的增加呈上升趋势,这表明在热解反应过程中可能存在单步反应<sup>[12]</sup>。

表 3 不同转化率时用 FWO 法拟合到的活化能及决定系数

Table 3 Activation energy and determination coefficient fitted by FWO method at different conversion rates

样品	$\alpha$	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$R^2$	样品	$\alpha$	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$R^2$
SCG	0.1	212.35	0.88	DCG	0.1	243.93	0.99
	0.2	287.90	0.92		0.2	257.91	0.99
	0.3	290.97	0.97		0.3	266.62	0.99
	0.4	292.20	0.98		0.4	283.07	0.99
	0.5	305.53	0.97		0.5	309.46	0.98
	0.6	312.76	0.99		0.6	330.32	0.98
	0.7	372.57	0.98		0.7	459.34	0.96
	0.8	291.87	0.99		0.8	332.77	0.99
	0.9	276.10	0.99		0.9	287.32	0.89

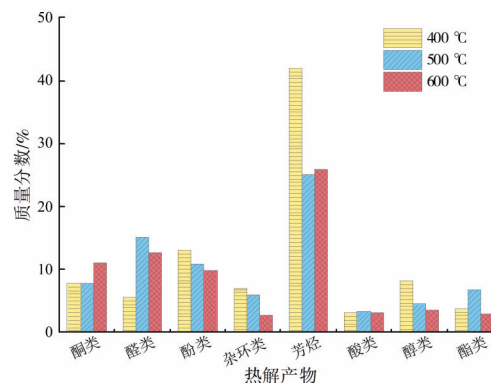
由表 3 可知,当转化率从 0.1 提高到 0.7 时,SCG 的活化能从 212.35 kJ/mol 增加到 372.57 kJ/mol;当转化率从 0.7 提高到 0.9 时,其活化能从 372.57 kJ/mol 下降到 276.10 kJ/mol。咖啡渣主要由纤维素、半纤维素和木质素构成<sup>[15]</sup>。当转化率从 0.1 提高到 0.2 时,反应活化能急剧上升,这是由于在该区间内半纤维素主链开始热解,反应所需的活化能急剧增加<sup>[16]</sup>。当转化率从 0.2 提高到 0.3 时,活化能增加十分缓慢,这是由于半纤维素热解即将完毕,纤维素侧链开始热解<sup>[16]</sup>。当转化率从 0.3 提高到 0.7 时,纤维素处于主热解阶段,开始发生解聚反应并生成活性纤维素,使反应活化能显著增加<sup>[15]</sup>,且当转化率为 0.7 时活化能达到峰值,这是由于木质素具有紧密的三维网状结构,其热解需要较高的活化能,因此,该转化率区间内的活化能急剧增加且明显高于纤维素和半纤维素热解所需的活化能,这表明木质素最难热解,其次为纤维素和半纤维

素。当转化率从 0.7 提高到 0.9 时,反应活化能呈下降趋势,这是由于随着热解温度的升高,灰分中的一些无机盐开始和生物质中的组分发生反应或者作为催化剂促进生物质热解<sup>[16]</sup>。

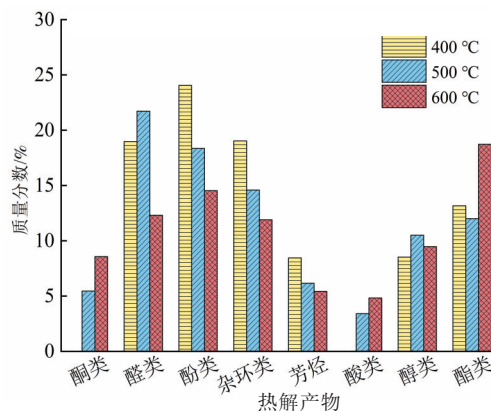
动力学分析的结果表明,SCG 和 DCG 热解的活化能与转化率之间关系的变化趋势基本相同,都是在转化率为 0.7 时达到峰值,分别为 372.57、459.34 kJ/mol。对比图 2 可以发现,虽然 DCG 转化速率的峰值比 SCG 的要大,但是前者 DTG 呈现出来的失重区间要比后者的更窄,这说明 SCG 相比 DCG 更容易热解。

### 2.4 Py-GC-MS 分析

本研究采用 Py-GC-MS 分析了 SCG 和 DCG 在不同热解温度下热解产物的分布规律。设定热解温度分别为 400、500、600 °C,得到色谱总离子流谱图和质谱数据。以总离子流谱图为依据,采用面积归一化法计算出各峰峰面积的相对含量,并对产物进行定性分析。图 3 为不同热解温度下 SCG 和 DCG 的产物分布。



(a) SCG



(b) DCG

图 3 不同热解温度下 SCG 和 DCG 热解产物分布  
Fig. 3 Product distribution of SCG and DCG pyrolysis at different pyrolysis temperatures

由图3可以看出,SCG的主要热解产物为芳香族、酚类、醛类及少量的酮类和杂环类化合物;DCG的主要热解产物为醛类、酚类、杂环类、酯类及少量的醇类、芳香族化合物。对于SCG的热解产物而言,芳香族化合物占比最大,随着热解温度的升高,芳香族化合物质量分数从42%下降到25%,热解温度为400℃时,开始有丁苯、戊基苯等产物生成。这是由于SCG热解生成的自由基之间反应加剧,产生了大量的 $H_2$ 、 $CH_4$ 等小分子气体<sup>[17]</sup>。芳香族化合物是重要的有机化工基础原料,热解温度为400℃时芳香族化合物产量最高,若在实际生产过程中合理地调控温度,使SCG在400℃下快速热解,则可得到大量芳香族化合物。酚类化合物主要源于木质素苯丙烷单元结构的侧链和苯环的C—C键和 $\beta$ -O-4。在SCG和DCG的热解产物中,酚类的质量分数均随着热解温度的升高而有所下降,分别从13.01%、24.06%下降到9.75%、14.54%。酚类在热解温度为400℃时的质量分数最大,若在400℃时对酚类进行回收,能够提高其回收效率。酚类化合物可以广泛地应用于工业造纸行业<sup>[18]</sup>。

随着热解温度的升高,SCG和DCG热解产物中的杂环类化合物发生开环反应,向醛类、酮类等小分子物质转变<sup>[17]</sup>。因此,当温度从400℃升高到600℃时,SCG和DCG热解产物中的杂环化合物的质量分数均有所下降,分别从6.87%、19.04%下降到2.67%、11.91%;小分子物质的质量分数总体上升,其中酮类化合物的质量分数分别从7.84%、0.00%上升到10.93%、8.57%。醛类物质主要为SCG和DCG中糖类物质的热解产物及还原糖与氨基物质进行Maillard反应的产物<sup>[19]</sup>。当温度从400℃升高到600℃时,SCG和DCG热解产物中的醛类化合物的质量分数均呈先上升后下降的趋势,其中SCG热解产物中的醛类化合物的质量分数先从5.62%上升至15.16%后降至12.73%,DCG热解产物中醛类化合物的质量分数先从18.98%上升至21.73%后降至12.32%。这是由于随着热解温度的升高,糖类物质热解反应更加剧烈,进而生成了更多的醛类化合物,同时这些性质活泼的化合物又进一步脱水生成酮类化合物<sup>[16]</sup>;随着热解温度的继续升高,环状的醛类化合物侧链断开并伴随着 $CO_2$ 等气体的生成,导致醛类物质的质量分数逐渐下降。

### 3 结论

1) 管式炉试验表明,在400、500、600℃3种热解温度下,SCG和DCG焦油产率均呈先增后减的趋势,其中SCG焦油产率在500℃时达到峰值(27%),这一温度段有利于生物柴油的制备。提高升温速率可以促进反应的进行,当升温速率为20℃/min时,SCG和DCG的转化速率分别达到13.15%/min和14.44%/min。另外,DCG热解产物中焦炭产率较高,可用于制备活性炭以吸附天然气和沼气中的 $CH_4$ 、 $CO_2$ 、 $NO_x$ 等杂质。

2) 热重试验结果表明,SCG和DCG热解可分为4个阶段,主要热解温度范围为220~400℃,最大失重峰位于300℃附近。

3) 热解反应动力学计算结果表明,SCG和DCG的平均活化能分别为293.58、307.86 kJ/mol。

2) Py-GC-MS的分析结果表明,在热解温度为400℃时,SCG热解产物中芳香族化合物的产率最大,DCG热解产物中含有丰富的酚和醛,这为化工原料的生产与制取提供了一定依据。

### [参考文献]

- [1] KTORI R, KAMATEROU P, ZABANIOTOU A. Spent coffee grounds valorization through pyrolysis for energy and materials production in the concept of circular economy [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5 (14): 27582–27588. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.09.078.
- [2] ZABANIOTOU A, IOANNIDOU O, ANTONAKOU E, et al. Experimental study of pyrolysis for potential energy, hydrogen and carbon material production from lignocellulosic biomass [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33 (10): 2433–2444. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.02.080.
- [3] CHANDRASEKARAN A, RAMACHANDRAN S, SUBBIAH S. Modeling, experimental validation and optimization of *Prosopis juliflora* fuelwood pyrolysis in fixed-bed tubular reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 264: 66–77. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.05.013.
- [4] KAPOOR L, MOHAMMAD A, JHA J M, et al. Biofuel production using fast pyrolysis of various plant waste biomasses in fixed bed and twin-screw reactors [J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, 46 (13): 19278–19286. DOI: 10.1002/er.7904.
- [5] FERMOSE J, MAŠEK O. Thermochemical decomposition of coffee ground residues by TG-MS: a kinetic study [J]. *Journal of Analytical and Applied*



- Pyrolysis, 2017, 130: 358–367. DOI: 10.1016/j. jaap. 2017.12.007.
- [6] KELKAR S, SAFFRON C M, CHAI L, et al. Pyrolysis of spent coffee grounds using a screw-conveyor reactor [J]. Fuel Processing Technology, 2015, 137: 170–178. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.04.006.
- [7] POLAT S, SAYAN P. Assessment of the thermal pyrolysis characteristics and kinetic parameters of spent coffee waste: a TGA-MS study [J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2023, 45 (1): 74–87. DOI: 10.1080/15567036.2020.1736693.
- [8] SOTOUDEHNIA F, BABA RABIU A, ALAYAT A, et al. Characterization of bio-oil and biochar from pyrolysis of waste corrugated cardboard [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2020, 145: 104722. DOI: 10.1016/j.jaap.2019.104722.
- [9] BENSIDHOM G, ARABIOURRUTIA M, BEN HASSEN TRABELSI A, et al. Fast pyrolysis of date palm biomass using Py-GCMS [J]. Journal of the Energy Institute, 2021, 99: 229–239. DOI: 10.1016/j.joei.2021.09.012.
- [10] 张学飞, 邢献军, 糜梦星, 等. 厨余垃圾及其水热炭燃烧特性与动力学研究 [J]. 太阳能学报, 2020, 41(6): 128–135. DOI: 10.19912/j.0254-0096.2020.06.018.
- ZHANG Xuefei, XING Xianjun, MI Mengxing, et al. Study on combustion characteristics and kinetics of food waste and its hydrochars [J]. Acta Energaie Solaris Sinica, 2020, 41 (6): 128–135. DOI: 10.19912/j.0254-0096.2020.06.018.
- [11] 孙士权, 刘青芝, 王云波, 等. 餐厨垃圾发酵产微生物油脂的原液预处理 [J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2016, 13(1): 99–104. DOI: 10.3969/j. issn.1672-9331.2016.01.016.
- SUN Shiquan, LIU Qingzhi, WANG Yunbo, et al. The pretreatment of the raw liquor of kitchen garbage ferment to produce microbial oil [J]. Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science), 2016, 13 (1): 99–104. DOI: 10.3969/j. issn.1672-9331.2016.01.016.
- [12] 叶托, 陈冬林, 田红, 等. 芒荻类植物的燃烧特性及动力学分析 [J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2017, 14 (4): 90–95. DOI: 10.3969/j. issn. 1672-9331.2017.04.014.
- YE Tuo, CHEN Donglin, TIAN Hong, et al. Combustion characteristics and kinetic analysis of miscanthus and triarrhena [J]. Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science), 2017, 14 (4): 90–95. DOI: 10.3969/j. issn. 1672-9331.2017.04.014.
- [13] 刘素敏, 杨海平, 胡俊豪, 等. 典型木质素气化动力学及产物析出特性 [J]. 燃料化学学报, 2022, 50 (4): 428–435. DOI: 10.19906/j.cnki.jfct.2021087.
- LIU Sumin, YANG Haiping, HU Junhao, et al. Study on gasification kinetics and product characteristics of typical lignin [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2022, 50(4): 428–435. DOI: 10.19906/j.cnki.jfct.2021087.
- [14] 鄢晓忠, 邓彬, 徐慧芳, 等. 钙基添加剂对典型烟煤热解特性的影响 [J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2019, 16(2): 86–92. DOI: 10.3969/j.issn.1672-9331.2019.02.014.
- YAN Xiaozhong, DENG Bin, XU Huifang, et al. Effects of Ca-based additives on pyrolysis characteristics of typical bituminous coals [J]. Journal of Changsha University of Science & Technology (Natural Science), 2019, 16 (2): 86–92. DOI: 10.3969/j. issn. 1672-9331.2019.02.014.
- [15] 胡硕, 王维维, 张丽, 等. 不同烟草材料的热裂解行为研究 [J]. 广州化工, 2019, 47(9): 76–81, 103. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9677.2019.09.029.
- HU Shuo, WANG Weiwei, ZHANG Li, et al. Study on pyrolysis behavior of different tobacco materials [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2019, 47 (9): 76–81, 103. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9677.2019.09.029.
- [16] RIJO B, SOARES DIAS A P, RAMOS M, et al. Catalyzed pyrolysis of coffee and tea wastes [J]. Energy, 2021, 235: 121252. DOI: 10.1016/j. energy. 2021. 121252.
- [17] XING H R, YAYLAYAN V. Investigation of thermochemical properties of mechanochemically generated glucose-histidine Maillard reaction mixtures [J]. European Food Research and Technology, 2021, 247 (1): 111–120. DOI: 10.1007/s00217-020-03611-y.
- [18] 范洪刚, 赵丹丹, 顾菁, 等. 生物质三组分二元混合热解特性研究 [J]. 化工学报, 2021, 72(7): 3788–3800. DOI: 10.11949/0438-1157.20201876.
- FAN Honggang, ZHAO Dandan, GU Jing, et al. Study on the pyrolysis characteristics of binary mixture of biomass three-component [J]. CIESC Journal, 2021, 72 (7): 3788–3800. DOI: 10.11949/0438-1157.20201876.
- [19] 张婕, 赵会纳, 朱文静, 等. 烘烤前后烟叶葡萄糖和氨基酸及 Amadori 化合物含量的差异分析 [J]. 烟草科技, 2021, 54 (11): 25–31. DOI: 10.16135/j. issn1002-0861.2020.0315.
- ZHANG Jie, ZHAO Huina, ZHU Wenjing, et al. Variance analysis on glucose, free amino acids and Amadori compounds in tobacco leaves before and after flue-curing [J]. Tobacco Science & Technology, 2021, 54 (11): 25–31. DOI: 10.16135/j. issn1002-0861.2020. 0315.

(责任编辑:石月珍;校对:赵冰 刘平;英文编辑:彭卓寅)