

УДК 662.8.057.25

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛУКОКСА ИЗ КОФЕЙНОГО ЖМЫХА В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ СИНТЕЗА КАРБИДА КРЕМНИЯ

<sup>1</sup>Губин А.В., <sup>1,2</sup>Ларионов К.Б., <sup>1</sup>Герасимов Р.Д., <sup>1</sup>Пак А.Я.

<sup>1</sup>ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,  
Томск, e-mail: aka2@tpu.ru;

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева»,  
Кемерово

Изучен процесс медленного пиролиза кофейного жмыха с дальнейшим получением полукокса. Содержание летучих соединений исходного образца имело высокое значение ( $V^a = 72,1\%$ ), зольность имела низкие показатели зольности ( $A^d = 1,2\%$ ). Температурный режим для процесса пиролиза, который составил 400–600 °С, предварительно был определен методом термического анализа, проводимого в инертной среде аргона при скорости нагрева 10 °С/мин. Процесс пиролиза организован с использованием цилиндрического реактора, к которому осуществлялся подвод тепла (нагретого до заданной температуры воздуха) для обеспечения косвенного нагрева образца. Для полученных образцов полукокса были определены технические и текстурные характеристики, а также выполнено исследование изменения морфологической структуры частиц. С повышением температуры пиролиза наблюдалось снижение количества образующегося полукокса (с 36,5 до 21,6 мас. %), сопровождающееся ростом степени углеродизации (с 70,4 до 74,4 мас. %) и теплотой сгорания (с 26,4 до 28,2 МДж/кг). Максимальные концентрации образующихся неконденсируемых газофазных соединений для СО составляли 2,3–4,2 об. %, для  $CO_2$  – 0,9–1,7 об. % и  $CH_4$  – 1,3–6,6 об. %. В результате проведения растровой электронной микроскопии установлено, что частицы полукокса имели неоднородную поверхность с присутствием большого количества открытых пор, трещин и каналов. Полученный полукокс также был апробирован в качестве сырья (углерода) для получения карбида кремния плазмохимическим методом.

**Ключевые слова:** полукокс, медленный пиролиз, кофейный жмых, технические характеристики, неконденсируемые газофазные продукты, плазмохимический реактор, карбид кремния

## PRODUKTION OF SEMI-COKE FROM COFFEE MADE AS A RAW MATERIAL FOR SILICON CARBIDE SYNTHESIS

<sup>1</sup>Gubin A.V., <sup>1,2</sup>Larionov K.B., <sup>1</sup>Gerasimov R.D., <sup>1</sup>Pak A.Ya.

<sup>1</sup>National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: aka2@tpu.ru;

<sup>2</sup>T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, Kemerovo

The process of slow pyrolysis of coffee pomace with the production of semi-coke has been studied. The original sample was characterized by a high content of volatile compounds ( $V^a = 72,1\%$ ) and a low ash content ( $A^d = 1,2\%$ ). The temperature range of pyrolysis, which was 400–600 °C, was preliminarily determined by thermal analysis carried out in an inert argon atmosphere at a heating rate of 10 °C/min. To organize the pyrolysis process, a cylindrical reactor was used to which heat was supplied (heated to a given air temperature) to provide indirect heating of the sample. Technical and textural characteristics were determined for the semi-coke samples obtained, and a study was made of changes in the morphological structure of the particles. With an increase in the pyrolysis temperature, a decrease in the amount of forming semi-coke was observed (from 36,5 to 21,6 wt. %), accompanied by an increase in the degree of coalification (from 70,4 to 74,4 wt. %) and the heat of combustion (from 26,4 to 28,2 MJ/kg). The maximum concentrations of the resulting non-condensable gas-phase compounds for CO were 2,3–4,2 vol. %, for  $CO_2$  – 0,9–1,7 vol. % and  $CH_4$  – 1,3–6,6 vol. %. According to scanning electron microscopy, it was found that semi-coke particles had an inhomogeneous surface with a large number of open pores, cracks and channels. The resulting semi-coke was also tested as a raw material (carbon) for the production of silicon carbide by the plasma-chemical method.

**Keywords:** semi-coke, slow pyrolysis, coffee pomace, technical characteristics, non-condensable gas-phase products, plasma-chemical reactor, silicon carbide

Цель исследования – оценка возможности получения карбида кремния из полукокса, полученного при медленном пиролизе кофейного жмыха.

В настоящее время сложно представить жизнь человека без кофе. Кофе занимает второе место в мире по объемам международных сделок после нефтяной отрасли [1]. Кофейные напитки становятся все более популярными по всему миру с каждым днем. Из-за роста спроса на кофе увеличивается и количество образующихся отходов в виде

кофейного жмыха (отжима кофемашин) и одноразовой посуды.

Кофейные отходы могут вызывать мутагенность, которая остается в выщелоченном экстракте после захоронения на свалках и системах водоснабжения. Кофе, выбрасываемый в окружающую среду, может представлять опасность для здоровья человека и окружающей среды, помимо этого представляет токсичность для водных организмов [2].

Одним из применений кофейного жмыха является его использование в виде удо-

брений для домашних хозяйств [3]. Также кофейный жмых может быть преобразован в топливо [4] или сорбент различного назначения [5, 6]. Содержание в кофейном жмыхе липидов достигает около 15 %, что делает его теплотворную способность выше, чем у других видов биомассы. Это делает отходы кофе привлекательными в качестве возобновляемого источника энергии [7]. Альтернативными направлениями использования данного материала являются отрасли, связанные с производством косметических продуктов, полимерных пленок, пористых материалов, биокерамики (SiC) и т.д. [8].

Одним из современных способов преобразования отходов является технология пиролиза, основанная на термическом разложении сырья без доступа кислорода с получением вариативного (по агрегатному состоянию) набора продуктов [9, 10]. В исследовании [11] установлено, что температура и темп подвода греющей среды являются важными факторами, влияющими на качество продуктов. Медленный пиролиз (скорость нагрева 5–80 °C/мин) с длительным временным интервалом при низком интервале температур (400–600 °C) является более предпочтительным для карбонизации (получения полукокса (около 35 мас. %)).

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования получения полукокса методом медленного пиролиза кофейного жмыха и его апробации в качестве сырья для синтеза карбида кремния плазмохимическим методом.

#### Материалы и методы исследования

В качестве исходного сырья был использован кофейный жмых. Предварительно образец измельчался с помощью ножевой мельницы и фракционировался на ситах с размером ячейки менее 1 мм. Технические характеристики (влажность, зольность, со-

держание летучих веществ) исходного образца были определены в соответствии с ГОСТ Р 52911-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение общей влаги», ГОСТ 11022-95 «Методы определения зольности», ГОСТ Р 55660-2013 «Определение выхода летучих веществ». Элементный состав образца был определен с применением анализатора Flash 2000 CHNS (Thermo Fisher Scientific, США).

Исходный образец брикета характеризуется низким значением зольности  $A^a = 1,2\%$  и высоким содержанием летучих веществ  $V^a = 72,1\%$ , что соответствует характеристикам используемого сырья. На рис. 1 представлены микрофотографии частиц исходного образца. Для получения микрофотографий использовался растровый электронный микроскоп JSM-6000C (JEOL, Япония). Из рис. 1 видно, что представленные частицы характеризуются неправильной формой и имеют неоднородную поверхность с наличием большого количества керн.

Определение оптимального температурного интервала проведения процесса пиролиза образца кофейного жмыха осуществлено с применением термического анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Germany). Скорость нагрева при проведении анализа составляла 10 °C/мин до температуры 1000 °C в потоке инертной среды аргона. Скорость газового потока составляла 150 мл/мин. Масса образца – 15 мг ( $\pm 0,1$  мг). Все эксперименты проводились в условиях атмосферного давления.

Экспериментальное исследование процесса пиролиза кофейного жмыха было выполнено с помощью лабораторного стенда, принципиальная схема и принцип действия которого представлены в нашей предыдущей работе [12]. Процесс пиролиза проводился при температурах греющей среды  $T = 400\text{--}600$  °C с использованием продувочного газа – азота с расходом 0,3 л/мин.

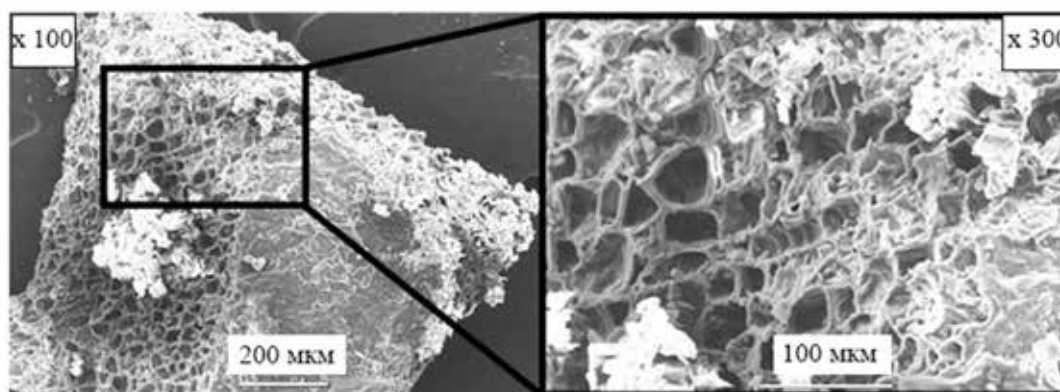


Рис. 1. Снимки РЭМ частиц исходного образца кофейного жмыха

Также в процессе пиролиза проводился анализ состава ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ) образующихся неконденсируемых газофазных соединений. Процесс пиролиза считался завершённым по окончании выделения газофазных соединений из реактора пиролиза кофейного жмыха. Контроль изменения массы осуществлялся посредством прямого взвешивания на аналитических весах исходного образца и полученного по завершению процесса пиролиза (при различных температурах  $T_g$ ) образцов полукокса.

Полученные образцы полукокса перед проведением аналитических исследований были измельчены и фракционированы на ситах с размером ячеек менее 80 мкм.

Технические характеристики образцов полукокса (зольность, содержание летучих веществ, влажность) определены в соответствии со стандартными методиками, аналогичными, как и для исходного образца. Определение теплоты сгорания осуществлялось в соответствии с ГОСТ 147-2013 «Определение высшей теплоты сгорания и расчет низшей теплоты сгорания».

Содержание углерода, водорода, азота и серы определяли с использованием анализатора Flash 2000 CHNS (Thermo Fisher Scientific, США). Исследование морфологических характеристик было выполнено с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM JSM-6000C (JEOL, Япония). Удельную поверхность и размер пор измеряли с помощью анализатора удельной поверхности и пористости 3P sync 220A (3P Instruments, Германия).

Для получения карбида кремния была подготовлена шихта из полукокса (полученного при температуре 600 °C) и кремния с чистотой 99,99 % и размером частиц 5 мкм в соотношении 1:2. Для создания однородной смеси шихту предварительно смешивали в шаровой мельнице MM 500 nano (Retsch, Германия) в течение 25 мин при частоте 25 Гц.

Экспериментальные исследования синтеза карбида кремния проводились на лабораторном плазмохимическом реакторе струйного типа. В качестве плазмообразующего газа использовали азот. Полученную смесь помещали в графитовый тигель размерами 40x30 мм и толщиной стенок 5 мм. Для предотвращения выдувания смеси и попадания кислорода помещенный порошок накрывался графитовым картоном толщиной 0,8 мм. Нагрев производился в течение 3 мин, параметры плазмотрона составляли  $I = 40 \text{ A}$ ,  $U = 100 \text{ В}$ .

Далее по результатам синтеза полученный порошок карбида кремния был исследован методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии.

### Результаты исследования и их обсуждение

Результаты термического анализа исходного образца кофейного жмыха представлены на рис. 2.

Таблица 1

Характеристики исходного образца

Характеристика	Значение
Летучие вещества $V^a$ , %	72,1
Влажность $W^a$ , %	10,3
Зольность $A^d$ , %	1,2
Элементный состав <sup>d</sup> , мас. %	
C	48,5
H	7,2
N	2,2
S	0,2
O	40,7

Примечание. а – аналитическая масса, d – сухая масса.

Из рис. 2 видно, что изменение массы исследуемого образца кофейного жмыха составило около 67 %, что находится в хорошей корреляции с представленными выше значениями содержания влаги и выхода летучих соединений (табл. 1). Начальная температура интенсивного термического разложения  $T_d$  составляет 240 °C. Конечная  $T_f$  – 540 °C.

В целом процесс термического преобразования исследуемого образца в данном температурном интервале можно связать с разложением основных структурных компонентов биомассы: гемицеллюлоза (200–370 °C), целлюлоза (275–400 °C) и в меньшей степени лигнина (свыше 400 °C) [13]. Таким образом, основная часть потери массы (240–340 °C) обусловлена преимущественно пиролизом гемицеллюлозы ( $\Delta m = 33,4 \text{ мас. \%}$ ) и целлюлозы (340–400 °C с  $\Delta m = 13,3 \text{ мас. \%}$ ). Остаточное разложение лигнина в температурном интервале 400–540 °C составило около 9,2 мас. %. Полученный остаток состоит из углерода и золы.

На рис. 3 представлена зависимость изменения массового выхода образующегося полукокса от температуры греющей среды ( $T_g = 400\text{--}600 \text{ °C}$ ).

С увеличением температуры греющей среды ( $T_g = 400\text{--}600 \text{ °C}$ ) наблюдается снижение массы выхода образующегося полукокса на 14,9 мас. % ( $m_n^{400 \text{ °C}}$  и  $m_n^{600 \text{ °C}} = 36,5$  и 21,6 мас. % соответственно). При этом наиболее интенсивное изменение массы ( $\Delta m_n = 13,4 \text{ мас. \%}$ ) наблюдается в случае роста температуры  $T_g$  с 400 до 500 °C.

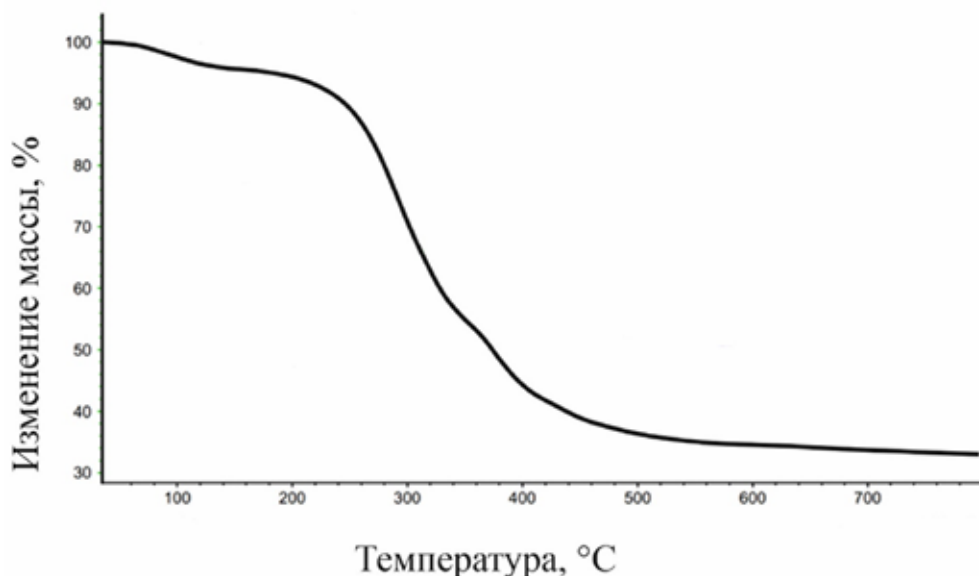


Рис. 2. Данные ТГ термического разложения образца кофейного жмыха в инертной среде. Аргон – 150 мл/мин, скорость нагрева – 10 °С/мин, масса навески ≈15 мг

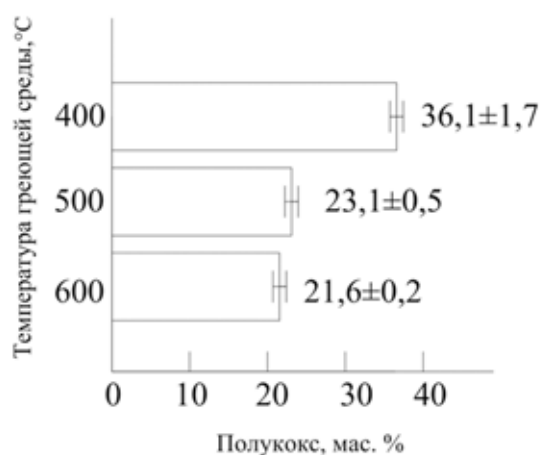


Рис. 3. Зависимость изменения массового значения получаемого полукокса от температуры греющей среды

Данная зависимость находится в хорошей корреляции с результатами термического анализа, представленными на рис. 2. С повышением температуры греющей среды от 500 до 600 °С можно видеть менее интенсивное изменение массового выхода полукокса, что связано с небольшим количеством содержащегося лигнина в составе исследуемого образца.

На рис. 4 приведены зависимости изменения количественного состава неконденсируемых газопазных продуктов пиролиза

(CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) от времени, полученных при различных температурах греющей среды.

В табл. 2 представлены технические характеристики и элементный состав образцов полукокса, полученных в результате пиролиза кофейного жмыха, в зависимости от температуры греющей среды ( $T_g = 400\text{--}600\text{ °C}$ ).

С увеличением температуры греющей среды ( $T_g = 400\text{--}600\text{ °C}$ ) наблюдается линейное увеличение содержания углерода (средний относительный прирост 5,6 %) и значения низшей теплоты сгорания (средний относительный прирост 6,8 %). В целом определенные зависимости изменения технических характеристик и элементного состава коррелируют с данными, представленными на рис. 3.

Таким образом, сравнительно высокое значение  $Q_f^r$  и низкое содержание зольности, летучих веществ и серы делают данный вид полукокса очень привлекательным видом топлива для энергетического использования или сырья для приготовления пищи [14]. Согласно [15] высокое отношение C/N вызывает иммобилизацию микробов в неорганическом азоте. Следовательно, данный полукокс может обладать хорошей способностью удерживать питательные вещества, что может быть полезным в сельскохозяйственной деятельности при выращивании различных культур.

Результаты растровой электронной микроскопии частиц исследуемых образцов полукокса представлены на рис. 5.

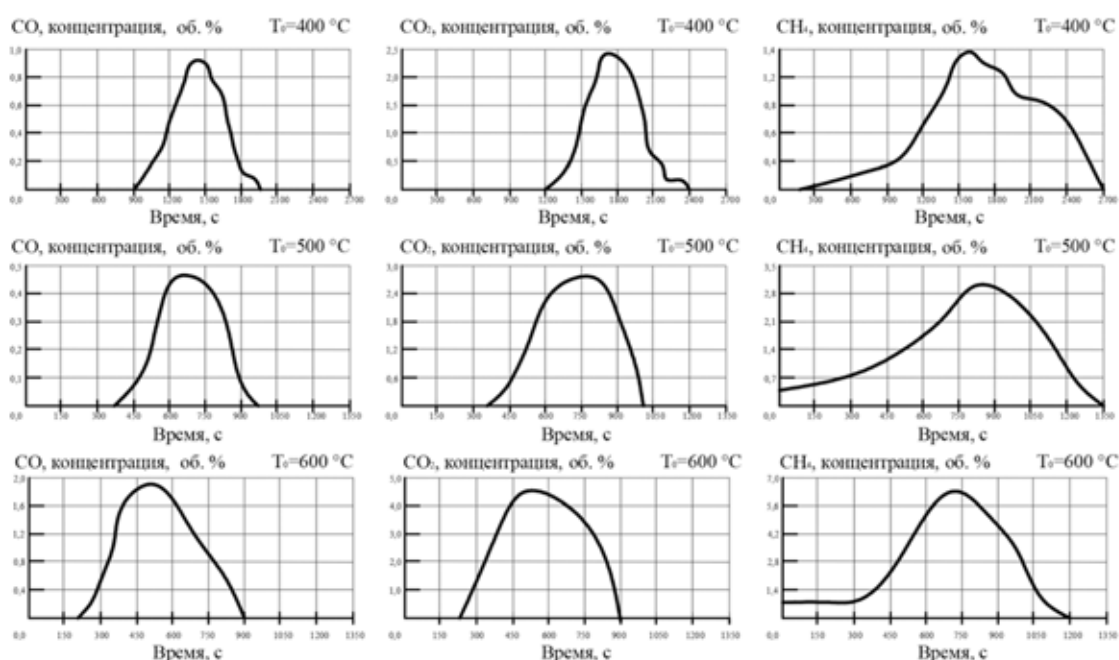


Рис. 4. Зависимость изменения концентрации образующихся соединений  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  в неконденсируемых газофазных продуктах пиролиза кофейного жмыха при различных температурах греющей среды ( $T_g = 400-600\text{ }^\circ\text{C}$ )

Таблица 2

Характеристики полученных образцов полукокса

Параметр	Температура греющей среды $T_g$ , $^\circ\text{C}$		
	400 $^\circ\text{C}$	500 $^\circ\text{C}$	600 $^\circ\text{C}$
Технические характеристики			
Зольность $A^d$ , мас. %	3,9	6,0	6,3
Влажность $W_T$ , мас. %	2,8	4,6	2,8
Низшая теплота сгорания $Q_i^r$ , МДж/кг	26,4	27,9	28,2
Летучие вещества $V^a$ , %	52,7	20,7	18,9
Размер пор, нм	8,5	17,1	17,5
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	2,0	4,6	5,0
Элементный состав <sup>d</sup> , мас. %			
C	70,4	72,7	74,4
H	5,9	3,8	3,4
N	3,1	3,3	3,3
S	менее 0,1	менее 0,1	менее 0,1
O	20,5	14,1	12,5

Примечание. <sup>a</sup> – аналитическая масса, <sup>d</sup> – сухая масса.

В результате проведения процесса пиролиза кофейного жмыха при различных температурах греющей среды, для образующегося полукокса значительного изменения морфологии поверхности частиц не наблюдается. При этом частицы полукокса характеризуются неправильной фор-

мой, неоднородной поверхностной структурой с наличием углублений и каналов. Таким образом, температурная активация не способствует существенному увеличению удельной поверхности частиц, что также подтверждается данными текстурных характеристик (табл. 2).

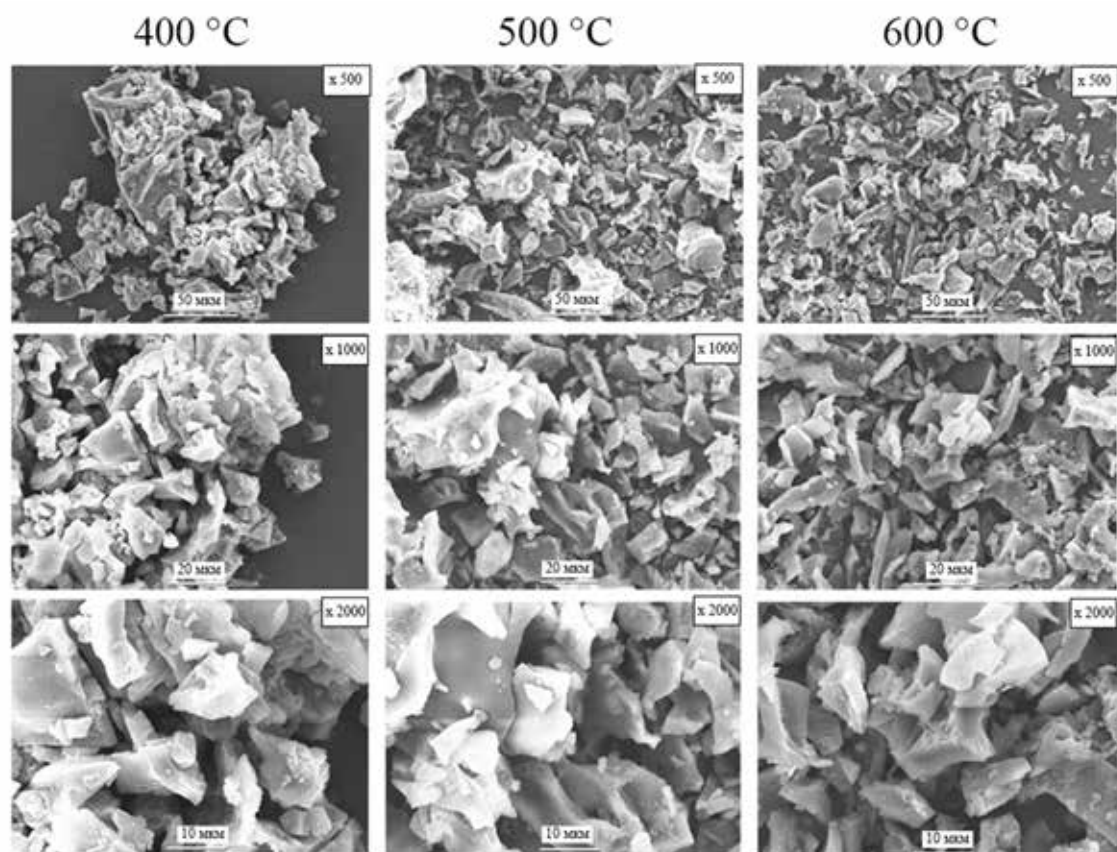


Рис. 6. Рентгенограмма полученного образца карбида кремния

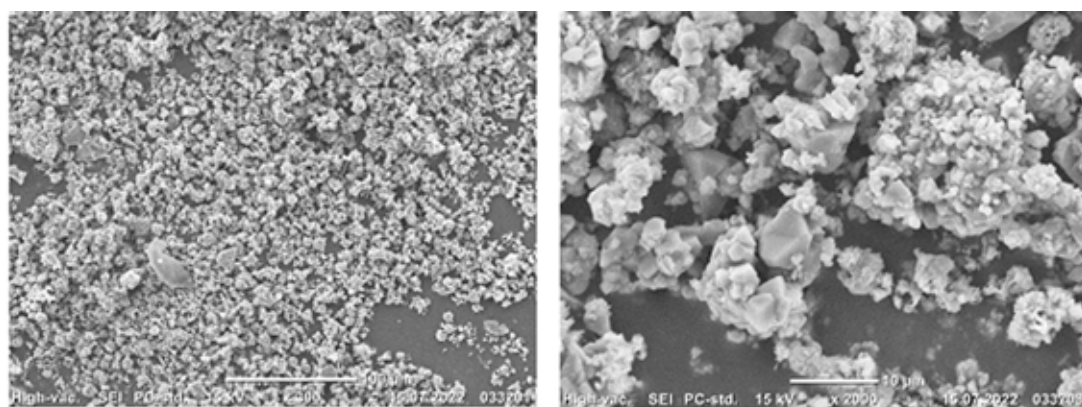


Рис. 7. Морфология частиц полученного образца карбида кремния

По результатам экспериментальных исследований плазмохимического синтеза карбида кремния был получен порошок, имеющий ярко-зеленый цвет на поверхности и светло-зеленый на дне тигля.

На рис. 6 представлена рентгенограмма синтезированного порошка карбида кремния. По данным результатам можно сделать вывод, что чистота получаемого карбида кремния близка к 99 %, при этом предпо-

жительно часть карбида кремния составляет политип 6H, помимо этого есть признаки некоторой аморфности полученного материала.

Результаты сканирующей электронной микроскопии полученного образца представлены на рис. 7.

На снимках можно видеть, что порошок имеет кубические частицы размером 5–15 мкм. При этом некоторые частицы имеют аморфную структуру.

### Заключение

Выполнено экспериментальное исследование процесса медленного пиролиза кофейного жмыха. Процесс был реализован с помощью цилиндрического реактора с косвенным нагревом продуваемым инертным газом (азот). Температурный режим процесса пиролиза составлял 400–600 °С (шаг 100 °С).

По результатам исследования установлено, что с ростом температуры греющей среды  $T_g$  (от 400 до 600 °С) уменьшается значение массы получаемого углеродного остатка (с 36,5 до 21,6 мас. % от исходной массы образца). Также с ростом температуры  $T_g$  возрастала степень углекислотности получаемых образцов полукокса (с 70,4 до 74,4 %) и, как следствие, значение теплоты сгорания (от 26,4 до 28,2 МДж/кг). При этом температура  $T_g$  не оказывала существенного воздействия на изменение морфологии частиц полукокса и их текстурных характеристик.

Анализ состава образующихся неконденсируемых газофазных соединений при процессе пиролиза показал наличие CO (2,3–4,2 об. %), CO<sub>2</sub> (0,9–1,7 об. %) и CH<sub>4</sub> (1,3–6,6 об. %).

В том числе была проведена апробация образца полукокса (полученного при  $T_g = 600$  °С) в плазмохимическом реакторе с целью оценки возможности синтеза карбида кремния. По данным рентгенофазового анализа установлено, что порошок, полученный в результате плазменного воздействия, соответствует фазе SiC (более 99 %), что подтверждает возможность использования в качестве углеродного сырья полукокса, термически преобразованный из кофейного жмыха.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSWW-2022-0018).*

### Список литературы

1. Калашникова Д.В., Кафтулина Ю.А. Современное состояние рынка кофе в России. Новосибирск, 2015. P. 152–163.

2. Fernandes A.S. et al. Impacts of discarded coffee waste on human and environmental health. *Ecotoxicol Environ Saf.* Academic Press. 2017. Vol. 141. P. 30–36.

3. Щемелина Т.Н. Получение биоудобрения на основе отхода кофейного производства – кофейной шелухи // III Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Технологии переработки отходов с получением новой продукции». 2021. С. 170–172.

4. Вирабян Д.Г., Войтик В.И., Сергиенко О.И. Кофейный жмых как источник биологически активных веществ и биоэнергии // Альманах научных работ молодых учёных XLIX научной и учебно-методической конференции Университета ИТМО. Т. 1. 2018. P. 30–34.

5. Клемшов Д.В., Новиков М.С. Использование отработанных кофейных отходов в качестве сорбционного материала для очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов // Современные технологии в строительстве. Теория и практика. 2017. С. 395–401.

6. Фам Ткань Минь, Лебедева О.Е. О возможности использования отходов кофе в сорбционной очистке воды от красителей // Энерго- и ресурсосберегающие экологически чистые химико-технологические процессы защиты окружающей среды. 2015. С. 136–141.

7. Mussatto S.I. et al. Production, Composition, Application of Coffee and Its Industrial Residues. *Food and Bioprocess Technology.* 2011. Vol. 4. No. 5. P. 661–672.

8. Busch P.F., França Holanda J.N. Potential use of coffee grounds waste to produce dense/porous bi-layered red floor tiles. *Open Ceramics.* Elsevier B.V. 2022. Vol. 9.

9. Gorshkov A.S. et al. Analysis of the physicochemical characteristics of biochar obtained by the slow pyrolysis of a nut shell in a nitrogen atmosphere. 2021. 18 p.

10. Ларионов К.Б., Янковский С.А., Губин В.Е., Старовойт А.Г., Слюсарский К.В., Улько А.А., Таспарян Г.Д. Получение брикетированного полукокса из древесных отходов методом стадийного низкотемпературного пиролиза // Кокс и химия. 2020. Vol. 12. P. 40–48.

11. Zhang Z.X., Wu J., Chen W.F. Review on preparation and application of biochar. *Advanced Materials Research.* Trans Tech Publications, 2014. Vol. 898. P. 456–460.

12. Gorshkov A. et al. Analysis of the physicochemical characteristics of biochar obtained by slow pyrolysis of nut shells in a nitrogen atmosphere. *Energies (Basel).* MDPI. 2021. Vol. 14. No. 23. P. 18.

13. Moreira K.C.C.S.R. et al. Thermokinetic study of macadamia carpel pyrolysis using thermogravimetric analysis. *Canadian Journal of Chemical Engineering.* John Wiley and Sons Inc, 2022. Vol. 100. No. 3. P. 577–587.

14. Vicente E.D. et al. Particulate and gaseous emissions from charcoal combustion in barbecue grills. *Fuel Processing Technology.* Elsevier B.V. 2018. Vol. 176. P. 296–306.

15. Singh B., Singh B.P., Cowie A.L. Characterisation and evaluation of biochars for their application as a soil amendment. *Australian Journal of Soil Research.* 2010. Vol. 48. No. 6–7. P. 516–525.