

Cezary Dębek\*, Jerzy Walendziewski\*\*

\*Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie, ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów  
Adres do korespondencji: Cezary Dębek (e-mail: cezary.debek@impib.lukasiewicz.gov.pl)

\*\* Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii i Technologii Paliw, ul. Gdańska 7/9, Wrocław

## Właściwości sorpcyjne karbonizatów z pozostałości węglowej z pirolizy opon

Scharakteryzowano właściwości strukturalne dwóch prób węgla popirolitycznego otrzymanego w wyniku niskotemperaturowej pirolizy opon samochodowych. Próby węgla popirolitycznych różniły się warunkami prowadzenia procesu pirolizy. Materiał węglowy z pirolizy opon poddano karbonizacji i zbadano zmiany strukturalne oraz oceniono ich zdolności sorpcyjne w stosunku do związków modelowych: benzenu, *p*-chlorofenolu, błękitu metylenowego oraz czerwieni Kongo. Otrzymane karbonizaty wykazały dużą zdolność sorpcyjną benzenu z roztworu wodnego sięgającą 98%.

**Słowa kluczowe:** piroliza, węgiel popirolityczny, sadza, sorbent, karbonizacja.

## Sorption properties of carbonizates from residual carbon from tire pyrolysis

Structural properties of two samples of pyrolytic carbon obtained as a result of low-temperature pyrolysis of car tires were characterized. The tests of pyrolytic carbon differed in conditions of pyrolysis process. Carbon material from the pyrolysis of tires was carbonized and structural changes were examined and their sorption properties were assessed in relation to model compounds: benzene, *p*-chlorophenol, methylene blue and Congo red. The obtained carbonizates showed high sorption capacity of benzene from aqueous solution reaching 98%.

**Key words:** pyrolysis, pyrolytic carbon, soot, sorbent, carbonization.

### 1. Wprowadzenie

Materiał gumowy (elastomer) to usieciowany w procesie wulkanizacji kauczuk zawierający napełniacze, głównie sadzę techniczną, plastyfikatory, zespół sieciujący i różne związki pomocnicze, np. poprawiające odporność na starzenie cieplno-tlenowe, ozonowe, na palenie. Dzięki wytworzeniu sieci przestrzennej materiał staje się wysoce elastyczny, trwały w szerokim zakresie temperatury i warunków środowiska pracy, nie jest termoplastyczny ani rozpuszczalny, co oznacza, że jego recykling jest trudny, chociaż możliwy. Zużyte wyroby gumowe są więc uciążliwym odpadem i stanowią poważny problem ekologiczny [1–10].

Wśród zużytych wyrobów gumowych przeważają opony samochodowe, stanowiące około 80% odpadów gumowych, stąd w grupie odpadów gumowych są największym problemem środowiskowym. Opona to wielomateriałowy, wielowarstwowy wyrób kompozytowy. Oprócz kauczuków, napełniaczy, plastyfikatorów,

### 1. Introduction

Rubber material (elastomer) is a rubber cross-linked in the process of vulcanization containing fillers, mainly carbon black, plasticizers, cross-linking compound and various auxiliary compounds, e.g. those improving resistance to thermal-oxygen and ozone aging, and fire resistance. By creating a spatial network, the material becomes highly flexible, durable over a wide range of temperatures and working environment conditions, is neither thermoplastic nor soluble, which means that its recycling is difficult, although possible. Therefore, used rubber products are a cumbersome waste and constitute a serious environmental problem [1–10].

Among the worn out rubber products, car tires predominate, making up about 80% of the rubber waste, so in the group of rubber waste they are the biggest environmental problem. The tire is a multi-material, multi-ply composite product. Apart from rubbers,

zespołu sieciującego i związków pomocniczych zawierają stal (kord i drutówka) i wzmocnienia tekstylne (poliamidowe, poliestrowe, wiskozowe) [3–10].

Wśród metod recyklingu materiałowego ostatnio popularne staje się pozyskiwanie surowców wtórnych w wyniku procesu pirolizy opon. Piroliza to proces rozkładu termicznego substancji prowadzony poprzez poddawanie ich działaniu wysokiej temperatury, bez kontaktu z tlenem i innymi czynnikami utleniającymi. Podczas pirolizy gumy (prowadzonej w zależności od metody w temperaturze 400–700 °C powstają substancje ciekłe (oleje), gazowe i produkty stałe – pozostałość węglowa. Produktów gazowych jest zazwyczaj ok. 10% (głównie lekkie węglowodory, wodór, siarkowodór, tlenek węgla), produkty ciekłe stanowią około 44%, a pozostałość stała około 46% [1–11].

Fracja ciekła składa się z węglowodorów o wysokiej wartości temperatury wrzenia, przeważnie są to węglowodory zawierające od 7 do 20 atomów węgla. Otrzymane produkty ciekłe po frakcjonowaniu i odsiarczeniu mogą mieć zastosowanie jako komponenty cieplowniczych paliw płynnych o zakresie temperatury wrzenia benzyny i olejów opałowych [3, 4, 7]. Znane są też próby wykorzystania ciężkich frakcji węglowodorowych jako plastifikatorów mieszanek kauczukowych [5, 10, 11].

Pozostałość węglowa jest to w zasadzie odzyskana mieszanina różnych gatunków sadzy technicznej używanej do produkcji opon i innych wyrobów gumowych. W wyniku procesu sadza techniczna została termicznie zmodyfikowana i jest zanieczyszczona składnikami mineralnymi (stanowiącymi popiół po spaleniu), olejem, substancjami żywicznymi, drobinami stali oraz związkami siarki [1, 2, 6, 8–11].

W przypadku pirolizy opon pozostałość węglowa zawiera 15–25% zanieczyszczeń mineralnych, które pochodzą ze składników mieszanek kauczukowych: tlenek cynku, kaolin, krzemionka oraz zanieczyszczeń zewnętrznych (piasek). Oprócz tego zwykle zawiera poniżej 10% mas. substancji lotnych (olejów) oraz substancji żywicznych (oligomeryczne, zdegradowane łańcuchy kauczuków). Jeśli proces był prowadzony w zbyt niskiej temperaturze lub zakończony przedwcześnie, sadza może zawierać nawet 25% mas. substancji lotnych i do 10% mas. substancji żywicznych [6, 8–10].

Obecnie najbardziej rozwijanym i pożądanym sposobem zagospodarowania pozostałości węglowej (sadzy popirolitycznej) jest wykorzystanie jej jako zamiennika sadzy technicznej w charakterze napełniacza do gumy oraz jako pigmentu do tworzyw sztucznych. Sadza popirolityczna w porównaniu do sadz technicznych stosowanych w przemyśle gumowym wykazuje zmienioną budowę powierzchni cząstek. Jest znacznie zanieczyszczona, zawiera zaadsorbowane węglowodory oraz istotne ilości związków mineralnych. Jednakże po usunięciu resztek kordu stalowego, odpowiednim zmieleniu, obniżeniu zawartości zanieczyszczeń lotnych oraz normalizacji właściwości może być wykorzystywana w przemyśle gumowym jako napełniacz typu sadzy technicznej [1, 2, 6, 8–10].

fillers, plasticizers, crosslinking compounds and auxiliary compounds they contain steel (cord and wire) and textile reinforcements (polyamide, polyester, viscose) [3–10].

Among the methods of material recycling, the acquisition of recyclable materials through the process of pyrolysis of tires has recently become popular. Pyrolysis is a process of thermal decomposition of substances carried out by subjecting them to high temperatures, but without contact with oxygen and other oxidizing agents. During the pyrolysis of rubber (carried out at temperatures from 400 to 700 °C, depending on the method, liquid substances (oils), gaseous and solid products – the carbon residue – are produced. Gaseous products are usually about 10% (mainly light hydrocarbons, hydrogen, hydrogen sulfide, carbon monoxide), liquid products constitute about 44% and the solid residue about 46% [1–11].

The liquid fraction consists of high boiling point hydrocarbons, mostly with 7 to 20 carbon atoms. The obtained liquid products after fractionation and desulphurization can be used as components of heating liquid fuels with the boiling point range similar to the petrol and heating oil [3, 4, 7]. There are also known attempts to use heavy hydrocarbon fractions as plasticizers of rubber mixtures [5, 10, 11].

The carbon residue is basically a recovered mixture of different types of carbon black used in the production of tires and other rubber products. As a result of the process, carbon black has been thermally modified and is contaminated with mineral components (constituting ash after burning), oil, resinous substances, steel particles and sulphur compounds [1, 2, 6, 8–11].

In the case of tire pyrolysis, the carbon residue contains 15–25% of mineral impurities, which come from rubber compounds: zinc oxide, kaolin, silica and external impurities (sand). In addition, it usually contains less than 10% by weight of volatile substances (oils) and resinous substances (oligomeric, degraded rubber chains). If the process was conducted at too low temperature or finished prematurely, carbon black may contain up to 25% wt. of volatile substances and up to 10% wt. of resinous substances [6, 8–10].

Currently, the most developed and desirable way of utilizing the carbon residue (pyrolytic carbon black) is to use it instead of a traditionally produced carbon black as a filler for rubber and pigment for plastics. Pyrolytic carbon black in comparison to technical carbon black used in the rubber industry shows a changed surface structure of particles. It is significantly contaminated, contains absorbed hydrocarbons and significant amounts of mineral compounds. However, after removal of steel cord residues, appropriate grinding, reduction of volatile impurities and normalization of properties can be used in the rubber industry as a filler of carbon black type [1, 2, 6, 8–10].

Another of the proposed applications of pyrolytic carbon is to obtain sorbents. The publications state

Innym z proponowanych zastosowań węgla popirolitycznego jest otrzymywanie sorbentów. W publikacjach podano, że w procesie aktywacji pozostałości węglowej z opon otrzymuje się sorbenty zawierające szersze mikro- i mezopory, wykazujące dużą skuteczność oczyszczania stężonych roztworów (500 mg/l) benzenu, błękitu metylenowego i czerwieni Kongo, w mniejszym stopniu *p*-chlorofenolu [6, 12–16].

Celem niniejszej pracy było zbadanie możliwości zastosowania pozostałości węglowej, uzyskanej w różnych warunkach termicznych procesu pirolizy całych opon samochodowych, jako surowca do otrzymywania sorbentów w wyniku procesu karbonizacji.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Obiekt badań

Obiektem badań były dwie, niezależne próby pozostałości węglowej uzyskane w procesie pirolizy opon samochodów osobowych i dostawczych.

Pierwsza próba została otrzymana w procesie o temp. ok. 380 °C do zaprzestania wydzielania produktów lotnych termicznego rozkładu części organicznych opon. Węgiel popirolityczny oczyszczono mechanicznie i magnetycznie od części metalowych (drutówki i kordu opon). Materiał oznaczono jako WP1.

Druga próba otrzymana była w procesie prowadzonym w temp. ok. 380 °C do zaprzestania wydzielania produktów lotnych, a następnie w temperaturze podwyższonej do ok. 500 °C, również do zaprzestania wydzielania produktów lotnych. Podobnie jak poprzednio otrzymany węgiel popirolityczny oczyszczono mechanicznie i magnetycznie od części metalowych (drutówki i kordu opon). Materiał oznaczono jako WP2.

### 2.2. Karbonizacja

Zadaniem karbonizacji jest dalsza rozbudowa struktury porowatej materiału węglowego poprzez pirolizę jego mniej stabilnej części w podwyższonej temperaturze. Proces karbonizacji prowadzono w pionowym piecu wyposażonym w układ regulacji temperatury i szybkości ogrzewania próbki oraz ilości i szybkości przepływu gazu obojętnego (argonu). Karbonizacji poddawano 40 g próbki węgla popirolitycznego w temperaturze 600 °C. Próbki ogrzewano do założonej temperatury z szybkością 5 °C/min przy przepływie argonu z szybkością 30 l/godzinę. W docelowej temperaturze próbki przetrzymywano przez 1 godzinę. Otrzymane karbonizaty węgla popirolitycznych

that in the process of activating the carbon residue from tires, sorbents containing wider micro- and mesopores are obtained, showing high efficiency of purification of concentrated solutions (500 mg/l) of benzene, methylene blue and Congo red and to a lesser extent *p*-chlorophenol [6, 12–16].

The aim of this work was to investigate the possibility of using the carbon residue, obtained under various thermal conditions from the process of pyrolysis of whole car tires, as a raw material for obtaining sorbents as a result of the carbonization process.

## 2. Experimental part

### 2.1. Subject of study

The subject of the research were two independent samples of carbon residues obtained in the process of pyrolysis of passenger car and commercial vehicle tires.

The first one was obtained in the process of about 380 °C up to stop the release of volatile products of thermal decomposition of organic parts of tires. The pyrolytic carbon was mechanically and magnetically separated from metal parts (tire wires and cords). This material was marked as WP1.

The second sample was obtained by a process conducted at a temperature of about 380 °C up to stop the emission of volatile products and then at a temperature raised to about 500 °C also up to stop the release of volatile products. Similarly to the sample mentioned above, it was mechanically and magnetically cleaned from metal parts (wire and tire cords). This material was marked as WP2.

### 2.2. Carbonization

The task of carbonization is to further develop the structure of porous carbon material by pyrolysis of its less stable part at increased temperature. The carbonization process was carried out in a vertical furnace equipped with a system for regulating the temperature and rate of sample heating and the amount and rate of inert gas (argon) flow. 40 g of pyrolytic carbon sample was carbonized at 600 °C. The samples were heated to this temperature at 5 °C/min at an argon flow rate of 30 l/h. At the target temperature the samples were kept for 1 hour. The obtained pyrolytic coal carbonizates WP1 and WP2 were marked respectively: WP1-Kar600 and WP2-Kar600. The samples of carbonizates were stored in tightly closed glass containers.

WP1 i WP2 oznaczono odpowiednio symbolami: WP-1-Kar600 i WP2-Kar600. Próbkę karbonizatów przechowywano w szczelnie zamkniętych pojemnikach szklanych.

### 2.3. Metody badawcze

**Zawartość siarki** – oznaczono z wodnego roztworu zaabsorbowanych produktów spalania próbek w aparacie Wickbolda QCs V5. Zawartość zaadsorbowanej siarki w wodzie w postaci jonów  $\text{SO}_4^{2-}$  oznaczano, stosując testy kuwetowe LCK 153 (zakres oznaczeń 40–150 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$ ) oraz LKC 353 (zakres oznaczenia 150–900 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$ ) firmy Hach Lange GmbH.

**Zawartość popiołu** oznaczano wg ASTM D1506:1999.

**Gęstość nasypową** oznaczano wg ASTM D 1513:1999.

**Liczbę metylenową** badanych materiałów oznaczono wg PN-82/C-97555.03. Liczba metylenowa (LM) jest jednym z najważniejszych parametrów oceny zdolności sorpcyjnych i odbarwiających węgla aktywnych. LM jest to ilość  $\text{cm}^3$  0,12-procentowego wodnego roztworu błękitu metylenowego odbarwionego przez 0,2 g węgla aktywnego.

**Parametry struktury porowatej.** Charakterystykę teksturalną próbek określono z izoterm adsorpcji/desorpcji azotu w 77 K. Pomiar wykonano przy pomocy aparatu Autosorb 1C firmy Quantachrome. Próbkę przed pomiarem poddawano odgazowaniu w temperaturze 150 °C pod zmniejszonym ciśnieniem, w czasie zapewniającym całkowite usunięcie wody oraz zaabsorbowanych organicznych substancji.

Powierzchnię właściwą badanych materiałów ( $S_{\text{BET}}$ ) określono zgodnie z teorią adsorpcji wielowarstwowej Brunauera–Emmetta–Teller (BET). Objętość mikroporów określano, wykorzystując wykres *t-plot* zgodnie z metodą de Boera. Całkowitą objętość porów ( $V_{\text{CALK}}$ ) określano przy założeniu, że przy ciśnieniach względnych ( $p/p_0$ ) bliskich jedności wszystkie pory są wypełnione ciekłym adsorbatem [17–19].

Średni rozmiar porów (*average pore diameter* – APD) określono przy założeniu, że pory, które nie są wypełniane poniżej ciśnienia względnego równego jedności, nie wnoszą dużego wkładu do całkowitej objętości porów i powierzchni badanego materiału, przy założeniu cylindrycznego kształtu porów. Rozkład rozmiaru porów oznaczano z krzywej desorpcji, wykorzystując model Baretta–Joynera–Halendy (BJH). Model ten opiera się na założeniu, że przy początkowym ciśnieniu względnym ( $p/p_0$ ) bliskim jedności wszystkie pory są wypełnione cieczą [17–19].

**Sorpcja benzenu, *p*-chlorofenolu i barwników z roztworu wodnego.** Badania obejmowały próby sorpcji czerwieni Kongo, błękitu metylenowego, benzenu i *p*-chlorofenolu z roztworu wodnego.

### 2.3. Research methods

**Sulphur content** was determined in aqueous solution of absorbed combustion products in Wickbold QCs V5 apparatus. Sulphur content in water in the form of  $\text{SO}_4^{2-}$  ions was determined using LCK 153 cuvette tests (content range 40–150 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$ ) and LKC 353 (content range 150–900 mg  $\text{SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$ ) by Hach Lange GmbH.

**Ash content** was determined according to ASTM D1506:1999.

The **bulk density** was determined according to ASTM D 1513:1999.

The **methylene number** of the materials tested was determined according to PN-82/C-97555.03. The methylene number (LM) is one of the most important parameters for the evaluation of the sorption and decolorizing properties of active carbons. LM is the amount of  $\text{cm}^3$  of 12% aqueous solution of methylene blue discolored by 0.2 g of active carbon.

**Porous structure parameters.** Texture characteristics of the samples were determined from nitrogen adsorption/desorption isotherms in 77 K. The measurements were made with the Autosorb 1C apparatus from Quantachrome. Before the measurement, the sample was degassed at 150 °C under reduced pressure, at a time ensuring complete removal of water and absorbed organic substances.

The **specific surfaces** of the materials tested ( $S_{\text{BET}}$ ) were determined according to Brunauer–Emmett–Teller's theory of multilayer adsorption (BET). The volume of micropores was determined using a *t-plot* diagram according to the de Boer method. The total pore volume ( $V_{\text{CALK}}$ ) was determined assuming that at relative pressures ( $p/p_0$ ) close to 1 all pores are filled with liquid adsorbate [17–19].

The **average pore diameter** – APD was determined on the assumption that pores that are not filled below a relative pressure equal to 1 do not make a large contribution to the total pore volume and surface area of the test material, assuming a cylindrical pore shape. The pore size distribution was determined from the desorption curve using the Barrett, Joyner and Halenda (BJH) model. This model is based on the assumption that with the initial relative pressure ( $p/p_0$ ) close to 1 all pores are filled with liquid [17–19].

**Sorption of benzene, *p*-chlorophenol and dyes from aqueous solution.** The research included attempts at sorption of Congo red, methylene blue, benzene and *p*-chlorophenol from an aqueous solution.

The **efficiency of phenol removal from aqueous solutions** of the samples was tested by adding 0.1 g of the material sample to 50  $\text{cm}^3$  of the model effluent: Congo red, methylene blue, benzene and *p*-chlorophenol aqueous solution of about 500 mg/ $\text{dm}^3$ . The system was mixed at a rate of 200 rpm at room temperature for up to 1440 minutes, taking solution samples for analysis after 10, 30, 90, 150, 290 and 1470 minutes.

Efektywność usuwania fenolu z roztworów wodnych próbek badano, dodając 0,1 g próbki materiału do 50 cm<sup>3</sup> ścieku modelowego, wodnego roztworu czerwieni Kongo, błękitu metylenowego, benzenu i *p*-chlorofenolu o stężeniu ok. 500 mg/dm<sup>3</sup>. Układ mieszano z szybkością 200 rpm w temperaturze pokojowej przez okres do 1440 minut, pobierając próbki roztworu do analizy po 10, 30, 90, 150, 290 i 1470 minutach.

### 3. Wyniki badań i ich omówienie

#### 3.1. Właściwości surowej pozostałości węglowej

Węgiel popirolityczny oznaczony jako WP1 zawierał 9,2% mas. popiołu i 1,47% mas. siarki, gęstość nasypowa węgla wynosiła 0,7705 g/cm<sup>3</sup>.

Drugi materiał węglowy oznaczony jako WP2 zawierał 13,2% mas. popiołu i 0,97% mas. siarki, a jego gęstość nasypowa wynosiła 0,6768 g/cm<sup>3</sup>. Większa zawartość popiołu i nieco mniejsza zawartość siarki w WP2 niż w WP1 wynika z pogłębionego rozkładu substancji organicznej i dodatkowego prażenia WP2 w temperaturze 500 °C.

Zawartość substancji nieorganicznych w węglu popirolitycznym jest oczywista, ponieważ wiele składników mieszanek gumowych ma w tym udział (np. tlenek cynku). W niektórych oponach samochodowych stosuje się dodatek krzemionki, która powiększa ilość popiołu. Pod uwagę należy wziąć również niedoskonałość oczyszczenia opon z piachu przed pirolizą, a także usunięcia części metalowych z węgla popirolitycznego.

Z uwagi na dużą zawartość substancji mineralnej w węglu popirolitycznym, materiał ten można zaliczyć do materiałów mineralno-węglowych, stąd też w procesie karbonizacji wyjściowych surowców należy się liczyć z dalszym zwiększeniem substancji mineralnej w otrzymywanych karbonizatach, co może skutkować obniżeniem ich zdolności sorpcyjnych w porównaniu do preparatów (sorbentów) bezpopiołowych. Wskazane zatem byłoby przynajmniej częściowe odpopielanie (demineralizacja) wyjściowych surowców. Poprawiłoby to zdolności sorpcyjne tych materiałów i rozszerzyłoby znacznie zakres ich stosowalności.

W tabeli 1 przedstawiono parametry struktury porowatej pozostałości węglowej obu próbek, natomiast na rysunku 1 przedstawiono kształt izoterm sorpcji-desorpcji azotu w 77 K dla próbek węgla popirolitycznych odpowiednio: WP1 i WP2, a na rysunku 2 dystrybucję rozmiaru porów w badanych próbkach.

Otrzymane izotermy sorpcji-desorpcji azotu (zbliżone do typu III) wskazują, że wyjściowe surowce węglowe są materiałami mezo- i makroporowatymi (rys. 1).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Properties of raw carbon residue

Pyrolytic carbon WP1 contained 9.2 wt. % of ash and 1.47 wt. % of sulphur, the bulk density was 0.7705 g/cm<sup>3</sup>.

The second carbon material WP2 contained 13.2 wt. % of ash and 0.97 wt. % of sulphur and its bulk density was 0.6768 g/cm<sup>3</sup>. Higher ash content and slightly lower sulphur content in WP2 than in WP1 results from deepened decomposition of organic matter and higher sulphur removal in case of WP2 due to additional roasting at 500 °C.

The content of inorganic substances in pyrolytic carbon is obvious, as many components of rubber mixtures contribute to this (e.g. zinc oxide). Some car tires use the addition of silica, which increases the amount of ash. It is also necessary to take into account the imperfection of cleaning tires from sand before pyrolysis and removing metal parts from the pyrolytic carbon.

Due to the high content of mineral substance in pyrolytic carbon, this material can be classified as a mineral-carbon material, therefore, in the process of carbonization of the initial raw materials, a further increase of mineral substance in the obtained carbonizates should be expected, which may result in a decrease of their sorption capacity compared to ash-free preparations (sorbents). Therefore, at least partial ash removal (demineralisation) of the initial raw materials would be recommended. This would improve the sorption capacity of these materials and significantly extend their applicability.

Table 1 shows the parameters of the porous structure of the carbon residue of both samples, while Figure 1 shows the shape of the nitrogen sorption-desorption isotherm in 77 K for carbon samples respectively: WP1 and WP2, and in Figure 2 the pore size distribution in the tested samples.

The obtained isotherms of nitrogen sorption-desorption (similar to type III) indicate that the initial carbon raw materials are meso- and macroporous (Fig. 1).

The raw materials have a small  $S_{BET}$  surface area: WP1 – 10 m<sup>2</sup>/g and WP2 – 23 m<sup>2</sup>/g, accordingly (Table 1). The total pore volume of WP2, however, is relatively large, amounting to 0.3720 cm<sup>3</sup>/g. This carbon is characterized by a large volume of meso-pores – 0.2465 cm<sup>3</sup>/g and macropore volume of 0.1253 cm<sup>3</sup>/g (the difference between the total volume of pores and the volume of meso- and micropores). The pore diameter is in the range 10 – 100 nm, with an average diameter of 65.8 nm (Table 1, Fig. 2).

An interesting fact is the comparable pore size distribution in both carbon materials. However, these materials are practically deprived of the sorption

**Tabela 1.** Parametry struktury porowatej surowego i uszlachetnionego węgla popirolitycznego  
**Table 1.** Parameters of the structure of porous crude and refined pyrolytic carbon

| Próbka/Sample | Parametr | $S_{\text{BET}}$<br>[m <sup>2</sup> /g] | $V_{\text{CAŁK.}}$<br>[cm <sup>3</sup> /g] | $V_{\text{MIK}}$<br>[cm <sup>3</sup> /g] | $V_{\text{MEZ}}$<br>[cm <sup>3</sup> /g] | APD<br>[nm] |
|---------------|----------|---|--|--|--|-------------|
| WP1           |          | 10                                      | 0,1730                                     | 0,0000                                   | 0,0780                                   | 69,6        |
| WP2           |          | 23                                      | 0,3720                                     | 0,0002                                   | 0,2465                                   | 65,8        |

$S_{\text{BET}}$  – powierzchnia właściwa/specific surface

$V_{\text{CAŁK.}}$  – całkowita objętość porów/total volume of pores

$V_{\text{MIK}}$  – objętość mikroporów/micropore volume

$V_{\text{MEZ}}$  – objętość mezoporów/volume of mesopores

APD – średni rozmiar porów/average pore diameter

Wyjściowe materiały charakteryzują się małą powierzchnią właściwą  $S_{\text{BET}}$ : odpowiednio: WP1 – 10 m<sup>2</sup>/g, a WP2 23 m<sup>2</sup>/g (tabela 1). Stosunkowo duża jest natomiast całkowita objętość porów WP2 wynosząca 0,3720 cm<sup>3</sup>/g. Węgiel ten charakteryzuje się dużą objętością mezoporów – 0,2465 cm<sup>3</sup>/g i objętością makroporów wynoszącą 0,1253 cm<sup>3</sup>/g (różnica pomiędzy całkowitą objętością porów, a objętością mezo- i mikroporów). Średnica porów mieści się w zakresie 10–100 nm, z przeciętną średnicą 65,8 nm (tabela 1, rys. 2).

Interesującym faktem jest porównywalny rozkład rozmiaru porów w obu materiałach węglowych. Jednakże, materiały te praktycznie pozbawione są zdolności sorpcyjnych błękitu metylenowego z jego roztworów wodnych. Wskazuje na to liczba metylenowa wynosząca odpowiednio: 0 i 1 cm<sup>3</sup>. Ograniczone zdolności sorpcyjne tych materiałów potwierdzają wyniki sorpcji *p*-chlorofenolu (tabela 2).

Sorpcja *p*-chlorofenolu na próbkach węgla popirolitycznych zachodzi szybko. Maksymalne usunięcie *p*-chlorofenolu z wody uzyskano po 30 minutach, dla WP1 i WP2 odpowiednio: 33,8 i 30,5%. Przez około 150 minut zaadsorbowane cząsteczki utrzymują się na powierzchni badanych próbek na zbliżonym poziomie, efektywność sorpcji osiąga wartości nieco ponad 30% mas. Z czasem trwania procesu sorpcji poziom usunięcia *p*-chlorofenolu maleje do 17,6 i 18,6% po 1470 minutach przypuszczalnie na skutek desorpcji w efekcie ustalenia nowej równowagi adsorpcyjno-desorpcyjnej i zmiany właściwości powierzchni.

Przebieg procesu sorpcji *p*-chlorofenolu na surowcach wyjściowych związany jest z ich strukturą porowatą i charakterem powierzchni. Mała powierzchnia właściwa badanych materiałów węglowych, w tym obecność mezo- i makroporów o dość dużych przeciętnych średnicach porów oraz ich właściwości powierzchniowe są odpowiedzialne za słabą i nietrwałą adsorpcję *p*-chlorofenolu. Stąd też obserwuje się niski stopień usunięcia *p*-chlorofenolu z wody w kontakcie z analizowanymi próbkami węgla popirolitycznych. Nie obserwuje się też bezpośrednio zależności pomiędzy wielkością powierzchni właściwej surowców i ich strukturą porowatą a zdolnościami sorpcyjnymi. Obydwa materiały wykazywały podobne zdolności sorpcyjne w stosunku do *p*-chlorofenolu pomimo zróżnicowanej struktury porowatej.

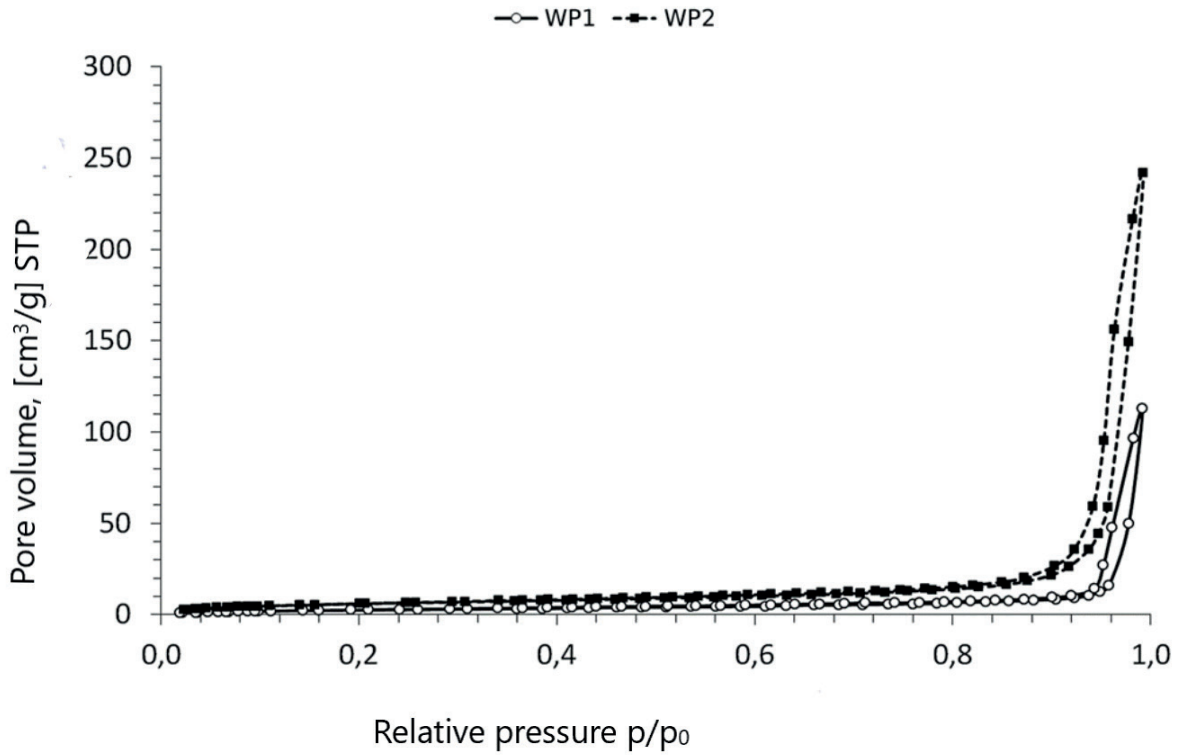
capacity of methylene blue from its aqueous solutions. This is indicated by the methylene number: 0 and 1 cm<sup>3</sup> respectively. The limited sorption capacity of these materials is confirmed by the sorption results of *p*-chlorophenol (Table 2).

**Tabela 2.** Skuteczność usuwania *p*-chlorofenolu z roztworów wodnych na WP1 i WP2

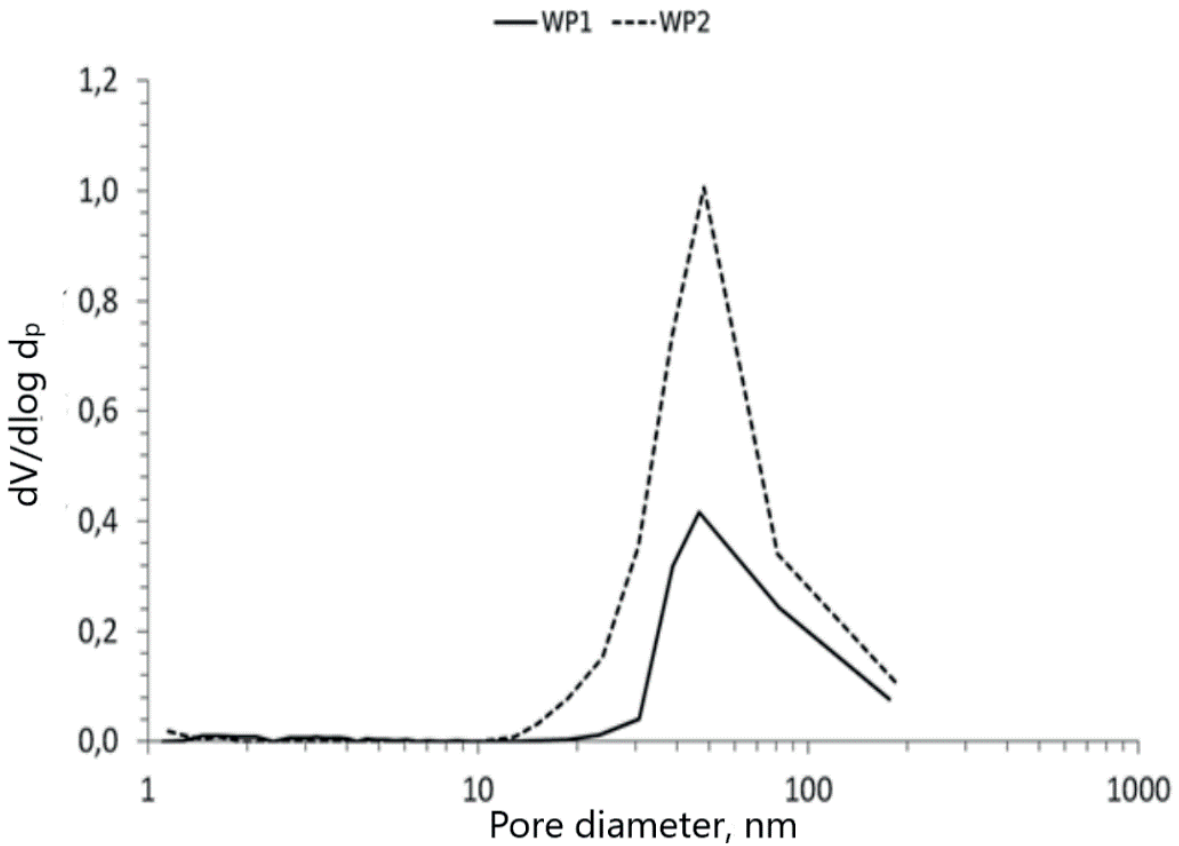
**Table 2:** Efficiency of *p*-chlorophenol removal from aqueous solutions for WP1 and WP2

| Próbka/Sample | Czas sorpcji/<br>Time of sorption<br>[min] | Stężenie<br><i>p</i> -chlorofenolu/<br><i>p</i> -chlorophenol<br>concentration<br>[ppm] | Stopień usunięcia<br><i>p</i> -chlorofenolu/<br>Degree of<br><i>p</i> -chlorophenol<br>removal<br>[%] |
|---------------|--|---|---|
| WP1           | 0  | 500.0   | 0.0   |
|               | 10   | 343.7   | 31.2  |
|               | 30   | 330.8   | 33.8  |
|               | 90   | 333.2   | 33.3  |
|               | 150  | 344.7   | 31.1  |
|               | 290  | 356.1   | 28.8  |
|               | 1470                                       | 411.8   | 17.6  |
| WP2           | 0  | 500.0   | 0.0   |
|               | 10   | 336.4   | 32.7  |
|               | 30   | 347.6   | 30.5  |
|               | 90   | 356.1   | 28.8  |
|               | 150  | 350.6   | 29.9  |
|               | 290  | 348.5   | 30.3  |
|               | 1470                                       | 406.9   | 18.6  |

Sorption of *p*-chlorophenol on pyrolytic charcoal samples occurs quickly. Maximum removal of *p*-chlorophenol from water was obtained after 30 minutes for WP1 and WP2: 33,8 i 30,5% respectively. For about 150 minutes the adsorbed molecules remain on the surface of the tested samples at a similar level, the sorption efficiency reaches the values of just over 30



**Rysunek 1.** Izotermy sorpcji-desorpcji azotu próbek WP1 i WP2  
**Figure 1:** Sorption-desorption nitrogen isotherms for samples WP1 and WP2



**Rysunek 2.** Rozkład rozmiaru porów w próbkach WP1 WP2  
**Figure 2:** Pore size distribution in WP1 WP2 samples.

### 3.2. Wydajność procesu karbonizacji prób węgla popirolitycznego oraz właściwości karbonizatów

Karbonizacja WP1 w temperaturze 600 °C prowadzi do znacznego ubytku jego masy (33,6% mas.). Stąd też wydajność procesu karbonizacji wynosi jedynie 66,4% (tabela 3).

Karbonizat węgla WP1 (WP1-Kar600) zawiera 13,7% mas. popiołu i 2,04% mas. siarki, gęstość nasypowa wynosi 0,5667 g/cm<sup>3</sup> (tabela 3). Materiał ten charakteryzuje się stosunkowo niską liczbą metylenową (LM – 1 cm<sup>3</sup>). Karbonizacja materiału w atmosferze gazu obojętnego od temperatury 600 °C do temperatury 850 °C prowadzi do dalszego, lecz nieznacznego ubytku jego masy (2,3% mas.).

Z kolei wydajność procesu karbonizacji WP2 do temperatury 600 °C wynosi 87%. Do tej temperatury ubywa zaledwie 13% masowych omawianego surowca wyjściowego. W porównaniu do procesu karbonizacji WP1 wydajność ta jest zdecydowanie większa.

Reasumując, karbonizaty powyższych materiałów węglowych różnią się gęstością nasypową (0,57–0,68 g/cm<sup>3</sup>) i zawartością siarki (2,0–1,1% mas.). Charakteryzuje je natomiast porównywalna zawartość popiołu (> 13% mas.) i słaba zdolność sorpcyjna błękitu metylenowego z roztworów wodnych (LM 1–2 cm<sup>3</sup>).

Potwierdzeniem powyższych spostrzeżeń są nieco zróżnicowane parametry struktury porowatej otrzymanych karbonizatów (tabela 4). Na rysunku 3 przedstawiono izotermy sorpcji-desorpcji azotu a na rysunku 4 rozkład rozmiaru porów w karbonizatach wytworzonych w temperaturze 600 °C.

Otrzymane karbonizaty są, podobnie jak wyjściowe surowce, materiałem mineralno-węglowym o dużym udziale mezo- i makroporów. Powierzchnia  $S_{BET}$

wt. %. With the duration of the sorption process, the level of *p*-chlorophenol removal decreases to 17.6 and 18.6% after 1470 minutes, presumably due to desorption as a result of establishing a new adsorption-desorption equilibrium and changing surface properties.

The sorption process of *p*-chlorophenol on the raw materials is related to their porous structure and surface character. The small specific surface area of the investigated carbon materials, including the presence of meso- and macropores with quite large average pore diameters and their surface properties is responsible for weak and impermanent adsorption of *p*-chlorophenol. Therefore, a low degree of *p*-chlorophenol removal from water in contact with the analyzed pyrolytic carbon samples is observed. There is also no direct correlation between the specific surface area of the raw materials and their porous structure and the sorption capacity. Both materials showed similar sorption capacity in relation to *p*-chlorophenol despite the different porous structure.

### 3.2. Efficiency of the carbonization process of pyrolytic carbon samples and properties of carbonizates

Carbonization of WP1 at 600 °C leads to significant weight loss (33.6 wt. %). Therefore, the efficiency of the carbonization process is only 66.4% (Table 3).

Carbonized WP1 (WP1-Kar600) contains 13.7 wt. % of ash and 2.04 wt. % of sulphur, bulk density is 0.5667 g/cm<sup>3</sup> (Table 3). This material is characterized by relatively low methylene number (LM 1 cm<sup>3</sup>). Carbonization of the material in an inert atmosphere from 600 °C to 850 °C leads to further but insignificant weight loss (2.3 wt. %).

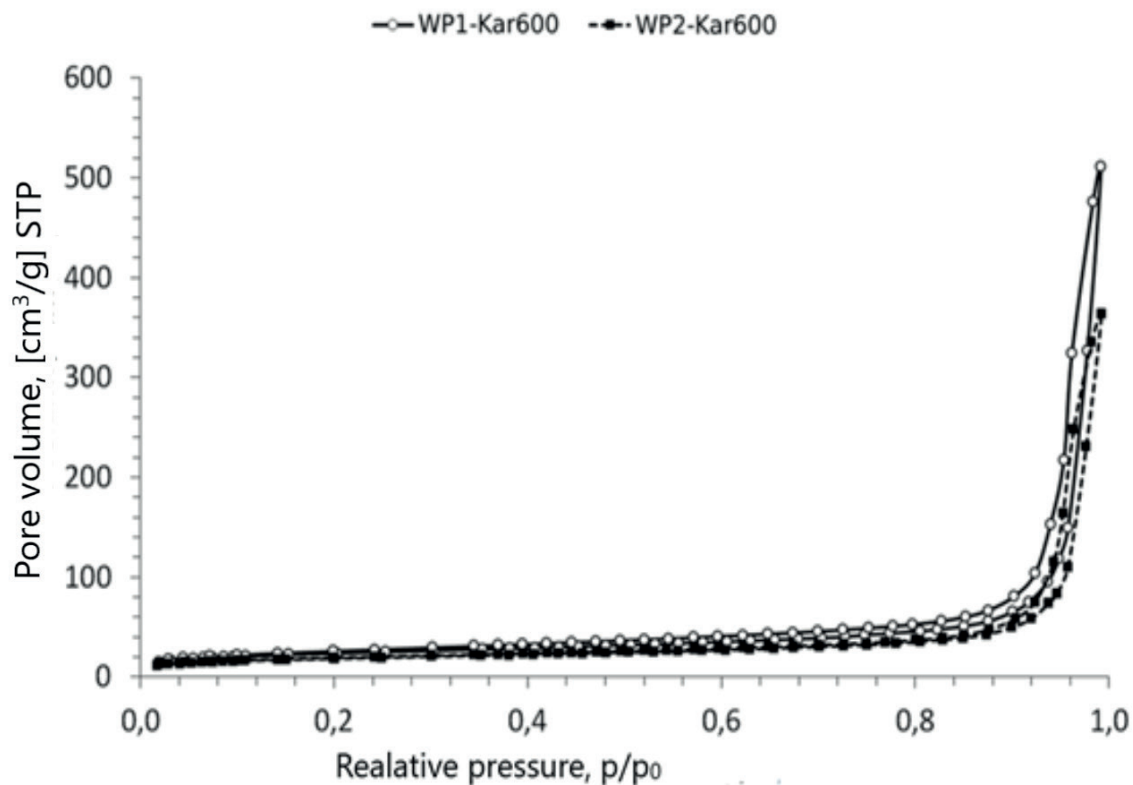
**Tabela 3.** Właściwości karbonizatów WP1-Kar600 i WP2-Kar600  
**Table 3.** Properties of carbonizates WP1-Kar600 and WP2-Kar600.

| Próbka/<br>Sample | Wydajność<br>karbonizacji/<br>Carbonization<br>efficiency<br>[%] | Gęstość nasypowa/<br>Bulk density<br>[g/cm <sup>3</sup> ] | Zawartość popiołu/<br>Ash content<br>[% mas.] | Zawartość siarki/<br>Sulphur content<br>[% mas.] | Liczba metylenowa/<br>Methylene number<br>[cm <sup>3</sup> ] |
|-------------------|--|---|---|--|--|
| WP1-Kar600        | 66,4   | 0,5667  | 13,7  | 2,04   | 1  |
| WP2-Kar600        | 87,0   | 0,6768  | 13,2  | 1,12   | 2  |

**Tabela 4.** Parametry struktury porowatej karbonizatów WP1-Kar600 i WP2-Kar600  
**Table 4:** Parameters of porous structure of carbonizates WP1-Kar600 and WP2-Kar600.

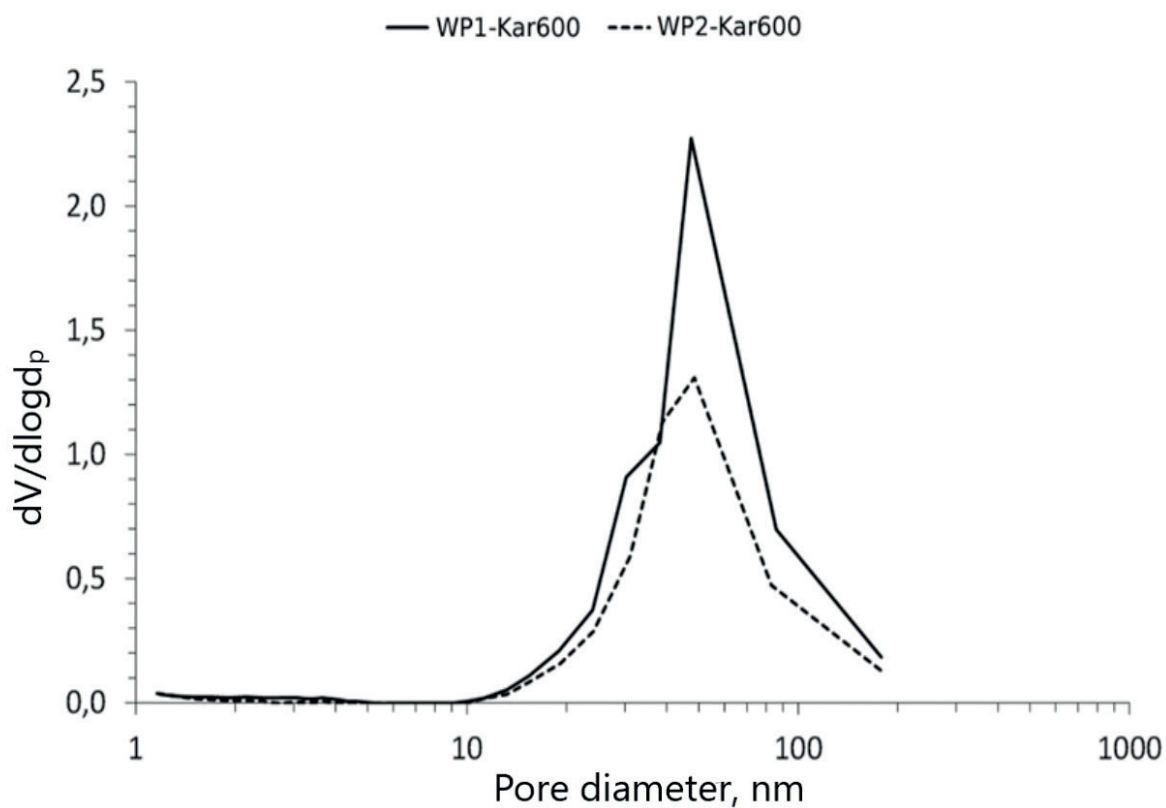
| Próbka/Sample | Primetr | $S_{BET}$<br>[m <sup>2</sup> /g] | $V_{CAŁK.}$<br>[cm <sup>3</sup> /g] | $V_{MIK}$<br>[cm <sup>3</sup> /g] | $V_{MEZ}$<br>[cm <sup>3</sup> /g] | APD<br>[nm] |
|---------------|---------|----------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------|
| WP1-Kar600    |         | 85                               | 0,7860                              | 0,0119                            | 0,4842                            | 37,0        |
| WP2-Kar600    |         | 67                               | 0,5590                              | 0,0101                            | 0,3755                            | 33,3        |





Rysunek 3. Izotermy sorpcji-desorpcji azotu próbek karbonizatów: WP1-Kar600 i WP2-Kar600

Figure 3: Sorption-desorption nitrogen isotherms of carbonizate samples WP1-Kar600 and WP2-Kar600.



Rysunek 4. Rozkład rozmiaru porów w próbce karbonizatów: WP1-Kar600 i WP2-Kar600

Figure 4: Pore size distribution of the carbonizate samples WP1-Kar600 and WP2-Kar600

otrzymanych karbonizatów w porównaniu z komercyjnymi węglami aktywnymi jest niewielka i wynosi od 67 do 85 m<sup>2</sup>/g. Duża jest całkowita objętość porów wynosząca dla karbonizatu WP1-Kar600 ok. 0,79 cm<sup>3</sup>/g, a karbonizatu WP2-Kar600 ok. 0,56 cm<sup>3</sup>/g. Podobnie duże są udziały mezoporów w ich strukturze porowatej. Objętość mezoporów w karbonizatach wynosi od 0,37 do 0,48 cm<sup>3</sup>/g (tabela 4). Zaskakująco duża i porównywalna jest przeciętna średnica porów (APD) obydwu karbonizatów, w zakresie 33–37 nm i dominujący rozmiar porów wynoszący 50–60 nm (rys. 4).

Przedstawione powyżej dane wskazują, że karbonizat uzyskany z próby WP1 cechuje się nieco korzystniejszymi parametrami struktury porowatej od karbonizatu z WP2.

### 3.3. Efektywność usuwania benzenu, *p*-chlorofenolu i barwników z roztworów wodnych na karbonizatach węgla popirolitycznego.

Wyniki badań efektywności usuwania zanieczyszczeń wody (benzen, *p*-chlorofenol, błękit metylenowy, czerwień Konga) na karbonizatach zamieszczono w tabelach 5–8.

W tabeli 5 przedstawiono wyniki badań sorpcji benzenu z roztworu wodnego na karbonizatach WP1-Kar600 i WP2-Kar600.

In turn, the efficiency of the WP2 carbonization process to 600 °C is 87%. Only 13% of the mass of the raw material is lost to this temperature. Compared to the carbonization process of WP1, this efficiency is much higher.

To sum up, the carbonizates of the above mentioned coal materials differ in bulk density (0.57 – 0.68 g/cm<sup>3</sup>) and sulfur content (2.0–1.1 wt. %). However, they are characterized by comparable ash content (above 13 wt. %) and poor sorption capacity of methylene blue from water solutions (LM 1–2 cm<sup>3</sup>).

The above observations are confirmed by slightly different parameters of the porous structure of the obtained carbonizates (Table 4). In Fig. 3 the isotherms of nitrogen sorption-desorption are shown and in Fig. 4 the pore size distribution in carbonizates produced at 600 °C.

The obtained carbonizates are, similarly to the initial raw materials, a mineral-carbon material with a high proportion of meso- and macro pores. The S<sub>BET</sub> surface area of the obtained carbonizates in comparison with commercial active carbonizates is small and ranges from 67 to 85 m<sup>2</sup>/g. Their total pore volume for carbonizate WP1-Kar600 is large and for carbonizate WP2-Kar600 it is about 0.56 cm<sup>3</sup>/g. Similarly large are the shares of mesopores in their porous structure. The volume of mesopores in carbonizates is from 0.37 to 0.48 cm<sup>3</sup>/g (Table 4). Surprisingly large and comparable is the average pore diameter (APD) of both

**Tabela 5.** Efektywność usuwania (sorpcji) benzenu z roztworów wodnych na karbonizatach WP1-Kar600 i WP2-Kar600  
**Table 5:** Efficiency of benzene removal (sorption) from aqueous solutions on carbonizates WP1-Kar600 and WP2-Kar600.

| Próbka/<br>Sample | Czas sorpcji/<br>Time of sorption<br>[min] | Stężenie benzenu/<br>benzene concentration<br>[ppm] | Stopień usunięcia benzenu/<br>Degree of benzene removal<br>[%] |
|-------------------|--|---|--|
| WP1-Kar600        | 0  | 500,0   | 0,0  |
|                   | 10   | 111,8   | 77,6   |
|                   | 30   | 90,5  | 81,9   |
|                   | 90   | 29,1  | 94,2   |
|                   | 150  | 17,3  | 96,5   |
|                   | 290  | 8,2   | 98,3   |
|                   | 1470                                       | 11,4  | 97,7   |
| WP2-Kar600        | 0  | 477,4   | 0,0  |
|                   | 10   | 194,0   | 59,3   |
|                   | 30   | 192,8   | 59,6   |
|                   | 90   | 219,5   | 54,0   |
|                   | 150  | 193,1   | 59,5   |
|                   | 290  | 254,9   | 46,6   |
|                   | 1470                                       | 202,2   | 57,6   |

Otrzymane wyniki badań wskazują na nieoczekiwaną z punktu widzenia parametrów struktury porowatej, dużą skuteczność karbonizatu WP1-Kar600 w usuwaniu benzenu z roztworów wodnych. Po 90 minutach sorpcji usuwane jest trwale ponad 94% benzenu. Znacznie gorsze wskaźniki adsorpcji uzyskano na karbonizacie WP2-Kar600. W tym przypadku w wyniku sorpcji po 90 minutach uzyskano jedynie 54% usunięcia benzenu, przy maksymalnym 59,5% stopniu jego usunięcia powyżej 2 godzin sorpcji.

W tabeli 6 przedstawiono wyniki badań sorpcji *p*-chlorofenolu z roztworu wodnego na karbonizatach WP1-Kar600 i WP2-Kar600.

Uzyskane wyniki badań wskazują na niewielką efektywność usuwania *p*-chlorofenolu z roztworów wodnych na otrzymanych karbonizatach. Dotyczy to szczególnie karbonizatu WP1-Kar600 z węgla popirolitycznego WP1 prawdopodobnie zawierającego więcej pozostałości organicznych (niższa temperatura pirolizy), w obecności którego uzyskano maksymalny, niewielki stopień usunięcia *p*-chlorofenolu (22%) po 30 minutach sorpcji.

Znacznie lepsze rezultaty obserwowano w przypadku karbonizatu WP2-Kar600. Uzyskany w jego obecności stopień adsorpcji i usunięcia *p*-chlorofenolu był po 30 minutach testu prawie dwukrotnie wyższy (41,6%). W dłuższych czasach, do 1470 minut sorpcji, stopień usunięcia *p*-chlorofenolu obniżał się jednak do około 32%.

carbonizates, in the range 33-37 nm and dominant pore size of 50-60 nm (Fig. 4).

The data presented above indicate that the carbonizate obtained from the WP1 sample is characterized by slightly more favorable parameters of the porous structure than the carbonizate from WP2.

### 3.3. Efficiency of removing benzene, *p*-chlorophenol and dyes from aqueous solutions on pyrolytic charcoal carbonizates

The results of the water pollution removal efficiency studies (for benzene, *p*-chlorophenol, methylene blue, Congo red) on carbonizates are presented in Tables 5-8.

Table 5 presents the results of the sorption tests of benzene from aqueous solution on carbonizates WP1-Kar600 and WP2-Kar600.

The obtained results indicate an unexpected, from the point of view of porous structure parameters, high effectiveness of carbonizate WP1-Kar600 in removing benzene from aqueous solutions. After 90 minutes of sorption, more than 94% of benzene is permanently removed. Significantly worse adsorption rates were obtained on carbonizate WP2-Kar600. In this case, as a result of sorption after 90 minutes only 54% of

**Tabela 6.** Efektywność usuwania *p*-chlorofenolu z roztworów wodnych na karbonizatach WP1-Kar600 i WP2-Kar600.  
**Table 6:** Efficiency of *p*-chlorophenol removal from aqueous solutions on carbonizates WP1-Kar600 and WP2-Kar600

| Próbka/<br>Sample | Czas sorpcji/<br>Time of sorption<br>[min] | Stężenie <i>p</i> -chlorofenol/<br><i>p</i> -chlorophenol concentration<br>[ppm] | Stopień usunięcia <i>p</i> -chlorofenolu/<br>Degree of <i>p</i> -chlorophenol removal<br>[%] |
|-------------------|--|--|--|
| WP1-Kar600        | 0  | 500,0  | 0,0  |
|                   | 10   | 417,0  | 16,6   |
|                   | 30   | 391,0  | 21,8   |
|                   | 90   | 405,2  | 18,9   |
|                   | 150  | 413,5  | 17,3   |
|                   | 290  | 410,0  | 18,0   |
|                   | 1470                                       | 417,0  | 16,6   |
| WP2-Kar600        | 0  | 500,0  | 0,0  |
|                   | 10   | 369,7  | 26,1   |
|                   | 30   | 291,9  | 41,6   |
|                   | 90   | 301,6  | 39,7   |
|                   | 150  | 294,7  | 41,1   |
|                   | 290  | 302,1  | 39,6   |
|                   | 1470                                       | 341,8  | 31,6   |

W tabelach 7 i 8 przedstawiono wyniki badań sorpcji odpowiednio: błękitu metylenowego i czerwieni Kongo z roztworów wodnych na karbonizatach WP1-Kar600 i WP2-Kar600.

Zgodnie z parametrami struktury porowatej otrzymanych karbonizatów i wynikami oznaczeń liczby

benzene removal was obtained, with a maximum 59,5% degree of its removal exceeding 2 hours of sorption.

Table 6 shows the results of sorption tests of *p*-chlorophenol from aqueous solution on carbonizates WP1-Kar600 and WP2-Kar600.

**Tabela 7.** Efektywność usuwania błękitu metylenowego (BM) z roztworów wodnych na karbonizatach WP1-Kar600 i WP2-Kar600  
**Table 7:** Efficiency of methylene blue (BM) removal from aqueous solutions on carbonizates WP1-Kar600 and WP2-Kar600

| Próbka/<br>Sample | Czas sorpcji/<br>Time of sorption<br>[min] | Stężenie BM/<br>BM concentration<br>[ppm] | Stopień usunięcia BM/<br>Degree of BM removal<br>[%] |
|-------------------|--|---|--|
| WP1-Kar600        | 0  | 550,3                                     | 0,0  |
|                   | 10   | 539,9                                     | 1,9  |
|                   | 30   | 524,7                                     | 4,6  |
|                   | 90   | 528,7                                     | 3,9  |
|                   | 150  | 519,1                                     | 5,7  |
|                   | 290  | 516,7                                     | 6,1  |
|                   | 1470                                       | 519,9                                     | 5,5  |
| WP2-Kar600        | 0  | 550,3                                     | 0,0  |
|                   | 10   | 519,1                                     | 5,7  |
|                   | 30   | 487,9                                     | 11,3   |
|                   | 90   | 485,7                                     | 11,6   |
|                   | 150  | 484,7                                     | 11,9   |
|                   | 290  | 499,9                                     | 9,1  |
|                   | 1470                                       | 531,9                                     | 3,3  |

**Tabela 8.** Efektywność usuwania czerwieni Kongo (CK) z roztworów wodnych na karbonizatach WP1-Kar600 i WP2-Kar600  
**Table 8:** Congo red (CK) removal efficiency from aqueous solutions on carbonizates WP1-Kar600 and WP2-Kar600

| Próbka/<br>Sample | Czas sorpcji/<br>Time of sorption<br>[min] | Stężenie CK/<br>CK concentration<br>[ppm] | Stopień usunięcia CK/<br>Degree of CK removal<br>[%] |
|-------------------|--|---|--|
| WP1-Kar600        | 0  | 505,4                                     | 0,0  |
|                   | 10   | 394,2                                     | 22,0   |
|                   | 30   | 378,8                                     | 25,1   |
|                   | 90   | 340,9                                     | 32,5   |
|                   | 150  | 330,3                                     | 34,6   |
|                   | 290  | 310,9                                     | 38,5   |
|                   | 1470                                       | 252,1                                     | 50,1   |
| WP2-Kar600        | 0  | 505,4                                     | 0,0  |
|                   | 10   | 349,4                                     | 30,9   |
|                   | 30   | 332,7                                     | 34,2   |
|                   | 90   | 314,2                                     | 37,8   |
|                   | 150  | 300,6                                     | 40,5   |
|                   | 290  | 332,7                                     | 34,2   |
|                   | 1470                                       | 146,6                                     | 71,0   |

metylenowej zdolności sorpcyjnej błękitu metylenowego otrzymanych karbonizatów są niewielkie. W przypadku próbki WP1-Kar600 maksymalny stopień adsorpcji BM nie przekracza 6%, a dla próbki WP2-Kar600 12%. Na małą wartość adsorpcji niewielkich cząstek tego barwnika ma wpływ mała powierzchnia właściwa badanych materiałów węglowych, a także duża ich średnica średnica porów (ok. 33–37 nm). Prawdopodobnie odgrywa tu jeszcze rolę charakter samej powierzchni otrzymanych karbonizatów.

Uzyskane wyniki badań wskazują, że analizowane materiały cechują się większą zdolnością sorpcji czerwieni Kongo z roztworów wodnych. Stopień usunięcia czerwieni Kongo jest przeciętnie trzykrotnie wyższy od stopnia usunięcia błękitu metylenowego. Po 290 minutach sorpcji stopień usunięcia CK wynosi ok. 40%, bez względu na rodzaj surowca wyjściowego, z którego zostały otrzymane. Natomiast uzyskany po 1470 minutach sorpcji maksymalny stopień usunięcia CK wynosi dla próbek WP1-Kar600 i WP2-Kar600 odpowiednio: 50 i 71% (tabela 8).

## 4. Podsumowanie

Wyniki przeprowadzonych badań karbonizacji dwóch rodzajów węgla popirolitycznego wskazują, że:

1. Oba zbadane surowce węglowe z pirolizy opon z uwagi na wysoką zawartość substancji mineralnej (9,2–13,3% mas.) można zaliczyć do materiałów mineralno-węglowych. Mają małą powierzchnię właściwą  $S_{BET}$  (10–23 m<sup>2</sup>/g) przy stosunkowo dużej całkowitej objętości porów 0,17–0,37 cm<sup>3</sup>/g, na którą składają się mezo- i makropory. Z uwagi na te parametry struktury porowatej materiał ten praktycznie pozbawiony jest zdolności sorpcyjnych w stosunku do błękitu metylenowego.

2. Karbonizacja badanych węgla popirolitycznych w temperaturze 600 °C prowadzi do bardzo zróżnicowanych ubytków masy dając materiały o nieco zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych i parametrach struktury porowatej. W porównaniu do wyjściowych surowców proces ich karbonizacji pozwala otrzymać materiał o nieznacznie rozwiniętej powierzchni właściwej ( $S_{BET}$  – od 67 do 85 m<sup>2</sup>/g) lecz o znacznie większej objętości porów ( $V_{CAŁK}$  – od 0,56 do 0,79 cm<sup>3</sup>/g). Materiały te złożone głównie z mezo- i makroporów są praktycznie pozbawione zdolności sorpcyjnych błękitu metylenowego (LM – 1–2 cm<sup>3</sup>). Wykazują niewielką zdolność usuwania *p*-chlorofenu i czerwieni Kongo z roztworów wodnych.

3. Obydwa karbonizaty węgla popirolitycznych wykazały dużą zdolność sorpcyjną benzenu, szczególnie karbonizat WP1-Kar600 o większej zawartości siarki. Biorąc pod uwagę podobną strukturę porowatą obydwu karbonizatów i zbliżoną zawartość w nich popiołu, różnica w zawartości siarki wbudowanej

The obtained results indicate low efficiency of removing *p*-chlorophenol from aqueous solutions on the obtained carbonizates. This is especially true for carbonizate WP1-Kar600 from pyrolytic coal WP1 probably containing more organic residues (lower pyrolysis temperature), in the presence of which the maximum, small degree of *p*-chlorophenol removal (22%) was obtained after 30 minutes of sorption.

Much better results were observed in the case of carbonizate WP2-Kar600. The degree of adsorption and removal of *p*-chlorophenol was almost twice as high after 30 minutes of the test (41.6%). However, over a longer period of time, to 1470 minutes of sorption, the degree of *p*-chlorophenol removal decreased to about 32%.

Tables 7 and 8 show the results of sorption tests of methylene blue and Congo red from aqueous solutions on carbonizates WP1-Kar600 and WP2-Kar600 respectively.

According to the parameters of the porous structure of the obtained carbonizates and the results of the methylene number determinations, the sorption capacity of the methylene blue on obtained carbonizates is small. For sample WP1-Kar600 the maximum degree of BM adsorption does not exceed 6% and for sample WP2-Kar600 – 12%. The small value of adsorption of small particles of this dye is influenced by the small specific surface area of the tested carbonizates as well as their large average pore diameter (about 33–37 nm). Probably the character of the surface area of the obtained carbonizates is also important here.

The results obtained indicate that the analyzed materials have a greater ability to absorb Congo red from aqueous solutions. The degree of Congo red removal is on average three times higher than that of methylene blue. After 290 minutes of sorption, the removal rate of CK is about 40%, regardless of the type of raw material from which they were obtained. The maximum degree of CK removal obtained after 1470 minutes of sorption is for samples WP1-Kar600 and WP2-Kar600 respectively 50 and 71% (Table 8).

## 4. Summary

The results of the carbonization studies of two types of pyrolytic charcoal indicate that:

1) Both examined carbon raw materials from the pyrolysis of tires, due to their high content of mineral substances (9.2–13.3 wt. %) can be classified as mineral-carbon materials. They have a small specific surface area  $S_{BET}$  (10–23 m<sup>2</sup>/g) with a relatively large total pore volume of 0.17–0.37 cm<sup>3</sup>/g, consisting of meso- and macro pores. Due to these parameters of the porous structure, this material is practically devoid of sorption capacity in relation to methylene blue.

2) Carbonization of the tested pyrolytic charcoals at 600 °C leads to very different mass losses, giving

w strukturę węglową karbonizatu oraz stopień uwęglenia może stanowić wyjaśnienie różnic w adsorpcji i usuwaniu związków organicznych z roztworów wodnych.

4. Aktywacja badanych materiałów węglowych dzięki dalszemu rozwinięciu struktury porowatej materiałów może znacznie podnieść zdolności sorpcyjne. Wyniki badań aktywatorów węgla popirolitycznych będą przedmiotem innej publikacji.

## Finansowanie

Praca finansowana była z działalności statutowej Oddziału Elastomerów i Technologii Gumy w Piastowie, Instytutu Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu.

materials with slightly different physical and chemical properties and porous structure parameters. Compared to the initial raw materials, the process of their carbonization allows to obtain a material with a slightly developed specific surface area ( $S_{\text{BET}}$  from 67 to 85  $\text{m}^2/\text{g}$ ) but with a much larger volume of pores ( $V_{\text{CAEK}}$  from 0.56 to 0.79  $\text{cm}^3/\text{g}$ ). These materials, consisting mainly of meso- and macropores, are practically devoid of the sorption capacity of methylene blue (LM 1-2 ml). They show little ability to remove *p*-chlorophenol and Congo red from aqueous solutions.

3) Both pyrolytic charcoal carbonizates showed a high sorption capacity of benzene, especially the carbonizate WPI-Kar600 with higher sulphur content. Taking into account the similar porous structure of both carbonizates and similar content of ash, the difference in the sulfur content built into the carbonizate's carbon structure and the degree of carbonization may explain the differences in adsorption and removal of organic compounds from aqueous solutions.

4) Activation of the tested carbon materials through further development of the porous material structure can significantly increase the sorption capacity. The results of the tested pyrolytic coal activates will be the subject of another publication.

## 5. Financing

The work was financed by the statutory activity of the Elastomers and Rubber Technology Division in Piastów, of the Institute of Engineering of Polymer Materials and Dyes in Toruń.

## 6. Literatura/ Literature

1. Martínez J.D., Puy P., Murillo R., García T., Navarro M.V., Mastral A.M., *Renewable and Sustainable Energy Review*, 2013, **23**, 179–213. doi:10.1016/j.rser.2013.02.038
2. Williams P.T., *Waste Management*, 2013, **33**, 1714–1728. doi:10.1016/j.wasman.2013.05.003
3. Dębek C., Walendziewski J., *Fuel*, 2015, **159**, 659–665. doi:10.1016/j.fuel.2015.07.024
4. Dębek C., *Materials*, 2019, **12**(6), 880–888; doi:10.3390/ma12060880
5. Dębek C., *Polimery*, 2019, **64**(7–8), 54–61. doi:10.14314/polimery.2019.7.10.
6. Ostaszewska U., Dębek C., Magryta J. *Piroliza odpadów gumowych źródłem węglowego surowca wtórnego*, Instytut Inżynierii Materiałów Polymerowych i Barwników, Toruń 2014, ISBN 978-83-63555-42-9.
7. Dębek C., Magryta J., Sobczak M., Szewczuk M., *Przemysł Chemiczny*, 2010, **3**, 242–245.
8. Dębek C., *Elastomery*, **22**(4), 2018, 281–293.
9. Dębek C., Stępkowski R., Magryta J., Kondlewski T., *Elastomery*, **1**, 2009, 24.
10. Dębek C., *Elastomery*, **23**(1), 2019, 3–16.
11. Roy C., Chaalal A., Darmstadt H., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **51**, 1999, 201–221. [http://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00017-0](http://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00017-0)
12. Bratek K., Bratek W., Dębek C., Pniak B., Walendziewski J., „Węgiel aktywny w ochronie środowiska i przemyśle”, Politechnika Częstochowska, 2008, 168–178.
13. Edward L.K. Mui, Danny C.K. Ko, Gordon McKay, *Carbon* 42 (2004) 2789–2805. doi:10.1016/j.carbon.2004.06.023.
14. G. Lopez, M. Olazar, M. Artetxe, M. Amutio, G. Elordi, J. Bilbao, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 85 (2009) 539–543. doi:10.1016/j.jaap.2008.11.002.
15. Zabaniotou A.A., Stavropoulos G., *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 70 (2003) 711–722. doi:10.1016/S0165-2370(03)00042-1.
16. Zabaniotou A., Madau P., Oudenne P.D., Jung C.G., Delplancke M.P., Fontana A., *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 72 (2004) 289–297. doi:10.1016/j.jaap.2004.08.002.
17. Praca zbiorowa pod redakcją Komorowskiego L. i Olszowskiego A., *Chemia fizyczna. Tom 4. Laboratorium fizykochemiczne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2013. ISBN 9788301172251.
18. Atkins P. W., *Chemia fizyczna*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2003, s. 826-832, ISBN 83-01-13502-6.
19. *Brunauer-Emmett-Teller (BET) Surface Area Determination*, BS 4359-1:1996 (ISO 9277:1).