

Ewa LORENC-GRABOWSKA\*, Piotr RUTKOWSKI

Politechnika Wrocławska, Zakład Materiałów Polimerowych i Węglowych  
ul. Gdańska 7/8, 50-344 Wrocław  
\*e-mail: ewa.lorenc-grabowska@pwr.wroc.pl

## Węgle aktywne ze stałej pozostałości po szybkiej pirolizie biomasy

Zbadano węgle aktywne otrzymane ze stałej pozostałości po szybkiej pirolizie biomasy celulozy (C) i trocin (T) oraz ich mieszanek z polimerami syntetycznymi: celulozy/polistyrenu (3:1) (CPS), celulozy/polipropylenu (3:1) (CPP) oraz trocin/polistyrenu (3:1) (TPS) i trocin/polipropylenu (3:1) (TPP). Węgle aktywne otrzymano na drodze aktywacji parą wodną w temperaturze 850°C do 50% ubytku masy. Węgle scharakteryzowano, opierając się na analizie technicznej, elementarnej oraz sorpcji azotu w -196°C. Dodatkowo dla wybranych węgli aktywnych przeprowadzono adsorpcję fenolu, czerwieni Kongo i witaminy B12. Adsorpcję wykonano w warunkach statycznych w temperaturze pokojowej. Wyznaczono czasy osiągania stanu równowagi oraz pojemność sorpcyjną. Wszystkie otrzymane węgle aktywne wykazały zasadowy charakter chemiczny powierzchni. Węgle otrzymane z celulozy są to typowo mikroporowate węgle aktywne, podczas gdy węgle aktywne z trocin charakteryzowały się dobrze rozwiniętą strukturą mikro- i mezoporowatą.

**Słowa kluczowe:** węgle aktywne, piroliza

### Wstęp

Związki organiczne, takie jak fenole i barwniki, są uważane za jedno z głównych i najbardziej niepożądanych zanieczyszczeń w ściekach. Usunięcie i zneutralizowanie tego typu związków jest niezbędne do oczyszczania ścieków oraz uzdatniania wód. Jednym z najskuteczniejszych sposobów oczyszczania wody jest adsorpcja na węglach aktywnych (WA) [1, 2]. WA mogą być wytwarzane zarówno przez fizyczną, jak i chemiczną aktywację różnych materiałów zawierających węgiel. W ostatnich latach, ze względu na obniżenie kosztów produkcji, wzrasta zainteresowanie WA otrzymywanymi z materiałów odpadowych. Stałe odpady, jak papier do pakowania, butelki z tworzyw sztucznych, odpady rolnicze lub żywnościowe, takie jak słoma, łuski ryżu, nasiona lub skorupy owoców, są przykładami surowców o stosunkowo dużej zawartości substancji organicznych, które mogą być wykorzystane do wytworzenia WA [3, 4]. Wykorzystanie stałej pozostałości z szybkiej pirolizy materiałów odpadowych przynosi dwójakie rozwiązanie problemów ochrony środowiska. Zmniejsza objętość odpadów stałych oraz zapewnia tani surowiec do otrzymywania adsorbentów używanych do oczyszczania ścieków.

Procesy szybkiej pirolizy biomasy, polimerów czy mieszanek polimerów i biomasy stosowane są do otrzymywania ciekłych produktów [5-7]. Produkty te są sto-

sunkowo dobrze zbadane, natomiast stała pozostałość po pirolizie, która otrzymywana jest z niewielką wydajnością, stanowi produkt uboczny. Półkoks może być wykorzystany jako stałe paliwo o średniej lub wysokiej wartości opałowej. Z drugiej strony może stanowić potencjalny surowiec do otrzymywania węgla aktywnego.

Celem niniejszej pracy jest preparatyka oraz charakterystyka węgla aktywnych otrzymanych ze stałej pozostałości po szybkiej pirolizie mieszanek biomasy i polimerów odpadowych i ocena ich przydatności do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody.

## 1. Materiały i metody

Węgle aktywne badane w pracy otrzymano ze stałej pozostałości po szybkiej pirolizie mieszanek: celulozy/polistyrenu (3:1) (CPS), celulozy/polipropylenu (3:1)(CPP), celulozy (C) oraz trocin/polistyrenu (3:1) (TPS), trocin/polipropylenu (3:1) (TPP) i trocin (T). Trociny, stanowiące materiał odpadowy, pochodziły z tartaku z okolic Lubania. Natomiast celulozę mikrokrystaliczną (Aldrich) zastosowano jako modelową biomasę.

Proces szybkiej pirolizy prowadzono dwuetapowo. Pierwszym etapem była powolna piroliza z szybkością ogrzewania  $3^{\circ}\text{C}/\text{minutę}$  do temperatury  $400^{\circ}\text{C}$ , a następnie z szybkością ogrzewania  $100^{\circ}\text{C}/\text{s}$  do temperatury  $900^{\circ}\text{C}$ .

Aktywację fizyczną parą wodną koksów uzyskanych w procesie pirolizy prowadzono w temperaturze  $850^{\circ}\text{C}$  do 50% ubytku masy.

Parametry struktury kapilarnej węgla aktywnych oznaczono metodą adsorpcji i desorpcji azotu w temperaturze  $-196^{\circ}\text{C}$  przy użyciu sorpcjometru NOVA 2000 firmy Quantachrome. Powierzchnię właściwą porów ( $S_{\text{BET}}$ ) wyznaczono z równania BET przy  $p/p_0 < 0,15$ . Objętość mikroporów ( $V_{\text{DR}}$ ) i średnią szerokość porów ( $L_0$ ) wyznaczono na podstawie równania Dubinina-Raduszkiewicza przy  $p/p_0 < 0,05$ , a objętość całkowitą ( $V_{\text{T}}$ ) wyznaczono z prawa Gurvitcha przy  $p/p_0 < 0,98$ . Dystrybucję szerokości porów wyznaczono metodą DFT z adsorpcji i metodą BJH z desorpcji, korzystając z oprogramowania firmy Qantachrome. Oznaczanie  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  (point of zero charge) węgla wykonano według procedury opisanej w pracy Moreno-Castilla i innych [8]. Dodatkowo na wybranych adsorbentach przeprowadzono procesy adsorpcji fenolu (F), czerwieni Kongo (CK) i witaminy B12 (B12). Procesy adsorpcji prowadzono w warunkach statycznych w temperaturze  $22^{\circ}\text{C}$ . Szczelnie zamknięte kolby z roztworem adsorbentu i próbką wytrząsano na wstrząsarce mechanicznej. Każda seria zawierała dwie kolby dodatkowe z roztworem bez adsorbentu, stanowiące ślepe próby. Na ich podstawie eliminowano wpływ światła i adsorpcji związków na ściankach kolb. Stosowano  $0,10 \text{ dm}^3$  roztworu o stężeniu  $150 \text{ mg}/\text{dm}^3$  i  $0,05 \text{ g}$  naważki adsorbentu w przypadku adsorpcji fenolu oraz  $0,025 \text{ g}$  naważki w przypadku adsorpcji czerwieni Kongo i witaminy B12. Ilość zaadsorbowanej substancji określono z różnicy stężeń roztworu adsorbentu przed i po adsorpcji. Stężenia roztworów określono przy użyciu

spektrofotometru UV-Vis HITACHI U-2800A przy długości fali odpowiednio:  $\lambda = 270$  nm dla F;  $\lambda = 497$  nm dla CK i  $\lambda = 361$  nm dla B12.

## 2. Wyniki i dyskusja

### 2.1. Charakterystyka węgli aktywnych

Węgle aktywne otrzymano ze stałej pozostałości po szybkiej pirolizie biomasy na drodze aktywacji parą wodną. Pirolizie poddano trociny (T) i ich mieszanki z polistyrenem (TPS) i polipropylenem (TPP) oraz celulozę (C) i jej mieszanki z polistyrenem (CPS) i polipropylenem (CPP). Wydajności stałej pozostałości po szybkiej pirolizie są bardzo małe i wynoszą 15÷20%. Otrzymaną stałą pozostałość aktywowano do 50% ubytku masy.

W tabeli 1 przedstawiono podstawowe parametry charakterystyki węgli aktywnych wytworzonych ze stałej pozostałości po szybkiej pirolizie. Węgle aktywne otrzymane z trocin charakteryzują się niewielką zawartością popiołu. Zawartość ta jest najwyższa dla węgla otrzymanego z czystych trocin i wynosi 2,8% mas. Dla mieszanek trociny/polistyren i trociny/polipropylen zawartość ta jest dziesięciokrotnie mniejsza i wynosi odpowiednio 0,23 i 0,24% mas. WA otrzymane z celulozy w ogóle nie zawierają domieszek mineralnych, stąd węgle te są bezpopiołowe.

Tabela 1. Podstawowe parametry charakterystyki węgli aktywnych

Table 1. Basic characteristics of activated carbons

Węgiel aktywny	Analiza techniczna % mas.		pH <sub>PZC</sub>	Analiza elementarna % mas.				
	popiół <sup>d*</sup>	wilgoć <sup>a*</sup>		C <sup>daf*</sup>	H <sup>daf</sup>	N <sup>daf</sup>	S <sup>d</sup>	O <sub>różn</sub> <sup>**</sup>
C	0,00	0,1	10,45	95,08	0,66	0,09	0,00	4,17
CPS	0,00	0,1	10,63	95,53	0,67	0,15	0,00	3,65
CPP	0,00	0,1	10,31	94,86	0,64	0,13	0,00	4,37
T	2,80	0,1	9,36	92,56	0,51	0,30	0,01	6,62
TPS	0,23	0,2	9,59	92,16	0,52	0,20	0,02	7,10
TPP	0,24	0,2	9,19	93,39	0,48	0,29	0,01	8,83

\*: <sup>d</sup> - przeliczone na stan suchy; <sup>a</sup> - próbka w stanie analitycznym; <sup>daf</sup> - przeliczone na stan suchy i bezpopiołowy,

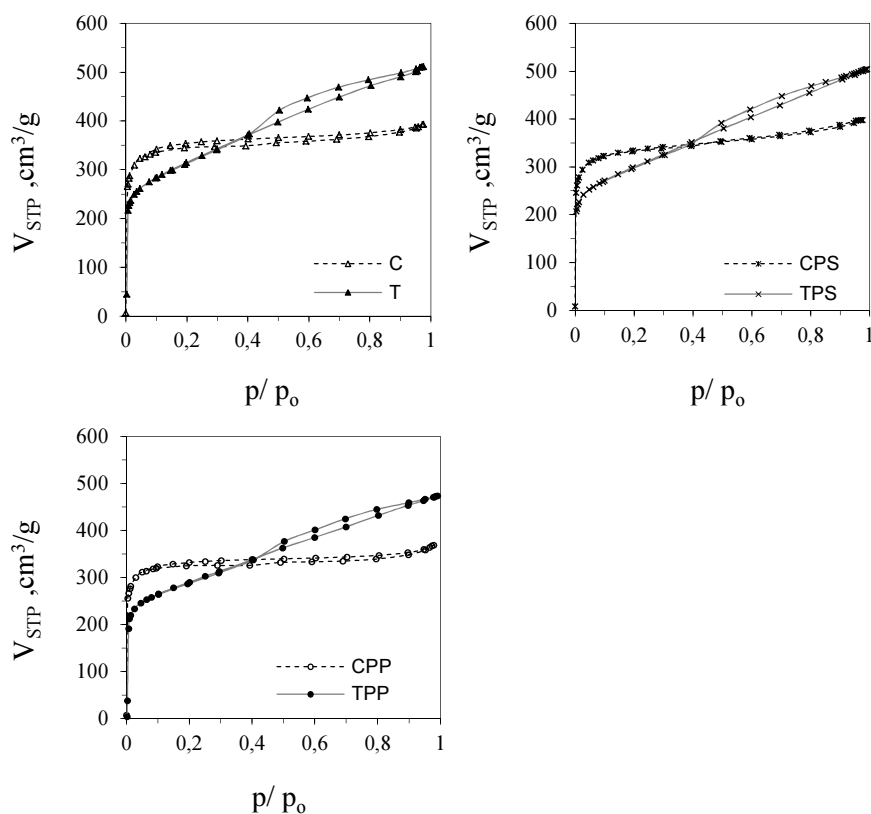
\*\*<sub>różn</sub> - wyznaczone z różnicy

Wszystkie otrzymane węgle aktywne mają zasadowy charakter chemiczny powierzchni. Wartości pH<sub>PZC</sub> wahają się od 9,19 dla TPP do 10,39 dla CPS. Zarówno w serii węgli z trocin, jak i z celulozy obserwuje się najniższe wartości pH<sub>PZC</sub> dla węgli otrzymanych z mieszanki z polipropylenem, a najwyższe dla mieszanki z polistyrenem. Ze względu na brak substancji mineralnej i stosunkowo niedużą zawartość tlenu i azotu (4,50-3,8) zasadowość powierzchni węgli C, CPS i CPP wynika z obecności warstw grafenowych [9]. Wyższa zawartość tlenu w węglach

T, TPS, TPP obniżyła zasadowość powierzchni, stąd niższe niż w węglu z celulozy wartości  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ .

Węgłe aktywne z trocin w porównaniu do węgli aktywnych z celulozy charakteryzują się nieznacznie niższą zawartością pierwiastków C i H oraz wyższą zawartością zarówno tlenu, jak i azotu. W węglach serii T obserwuje się także nieznaczne ilości siarki, której praktycznie nie obserwowano się w serii WA otrzymanych z celulozy.

Na rysunku 1 przedstawiono izotermę sorpcji azotu dla badanych w pracy WA, a w tabeli 2 podano parametry tekstury porowatej wyznaczone na podstawie otrzymanych izoterm.



Rys. 1. Izotermę adsorpcji i desorpcji azotu w  $-196^{\circ}\text{C}$

Fig. 2. Adsorption and desorption isotherms of nitrogen at  $-196^{\circ}\text{C}$

Izotermę sorpcji azotu dla serii C są to typowe izotermę typu I według klasyfikacji BDDT, natomiast izotermę dla serii T są to izotermę typu IV z charakterystyczną pętlą histerezy, świadcząca o obecności mezoporów w teksturze otrzymanych węgli aktywnych. Wszystkie otrzymane węgle aktywne mają dobrze rozwiniętą strukturę porowatą. Powierzchnie właściwe wynoszą od 1132 do 1317  $\text{m}^2/\text{g}$ , a objętości mikroporów  $V_{\text{DR}}$  wahają się w granicach 0,473÷

$\div 0,530 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Zdecydowanie większe różnice obserwuje się w objętości całkowitej porów, które wynoszą od  $0,570$  do  $0,890 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Węgłe serii C są to typowo mikroporowate WA. Stosunek  $V_{\text{DR}}/V_{\text{T}}$  wynosi od  $0,75$  do  $0,80$ . Węgłe te mają większą powierzchnię właściwą  $S_{\text{BET}}$  oraz większe objętości mikroporów niż węgle serii T, ale objętości mezoporów ( $V_{\text{mez}}$ ) są ponad trzy razy mniejsze niż objętości mezoporów w węglach serii T. Objętości mezoporów w węglach serii C wahają się od  $0,068$  do  $0,116 \text{ cm}^3/\text{g}$  podczas gdy w przypadku węgla z trocin objętości mezoporów wynoszą od  $0,338$  do  $0,402 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Tabela 2. Parametry struktury porowatej węgla aktywnych otrzymanych z polimerów

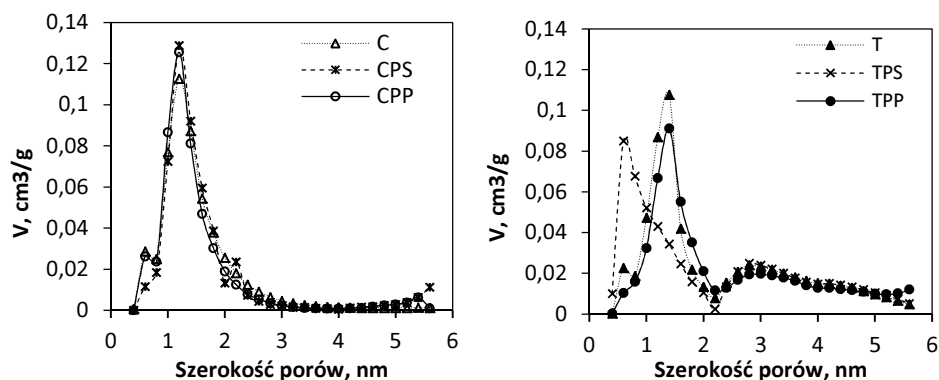
Table 2. Porous texture parameters of polymers based activated carbons

Węgiel aktywny	$S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2/\text{g}$	$V_{\text{T}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{DR}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{mez}}$ $\text{cm}^3/\text{g}$	$L_o$ nm	$V_{\text{DR}}/V_{\text{T}}$
C	1317	0,608	0,530	0,078	1,29	0,80
CPS	1240	0,616	0,500	0,116	1,15	0,75
CPP	1235	0,570	0,502	0,068	1,32	0,80
T	1147	0,890	0,452	0,338	1,46	0,43
TPS	1241	0,890	0,485	0,402	1,31	0,45
TPP	1132	0,839	0,473	0,366	1,59	0,46

Na rysunku 2 przedstawiono dystrybucję szerokości porów (PSD) wyznaczoną metodą DFT z linii adsorpcji azotu. Węgłe C, CPS, CPP mają bardzo podobną dystrybucję szerokości mikroporów. Maksimum objętości przypada na pory o szerokości  $1,2 \div 1,4 \text{ nm}$ . Zastosowanie dodatku polistyrenu czy polipropylenu zasadniczo nie wpłynęło na zróżnicowanie dystrybucji szerokości porów w węglach aktywnych otrzymanych z celulozy. Obserwuje się tylko niewielkie wahania w objętościach porów o danej szerokości. Zupełnie inaczej dodatek polistyrenu i polipropylenu wpłynął na dystrybucję szerokości mikroporów w przypadku węgla aktywnych otrzymanych z trocin. Dla węgla aktywnego uzyskanego z samych trocin obserwuje się małe maksimum przy porach o szerokości  $0,6 \div 0,8 \text{ nm}$  i bardzo ostre i wyraźne maksimum przy porach o szerokości  $1,2 \div 1,4 \text{ nm}$ . Domieszka polistyrenu spowodowała rozwój węższych mikroporów, natomiast polipropylenu - szerszych. W węglu TPS obserwuje się ostre i wyraźne maksimum objętości przy porach o szerokości  $0,6 \div 0,8 \text{ nm}$ , podczas gdy w węglu TPP wyraźne maksimum objętości porów powstało przy porach o szerokości  $1,2 \div 1,4 \text{ nm}$ . Wszystkie węgle aktywne otrzymane z trocin charakteryzuje również wyraźne większa objętość małych mezoporów.

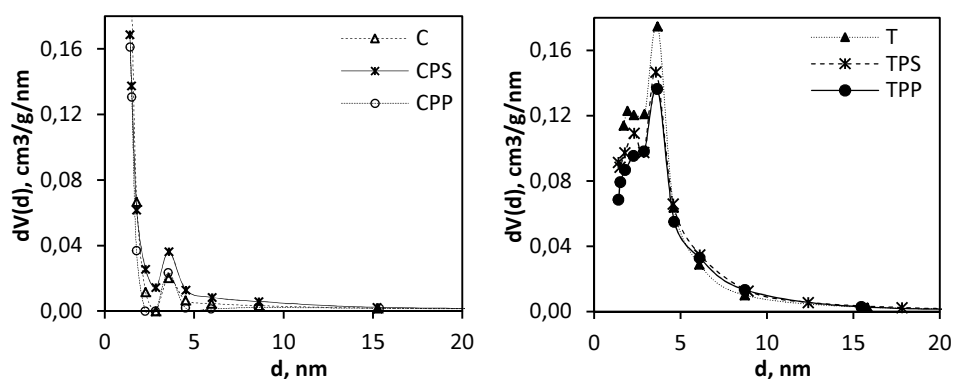
Rysunek 3 pokazuje dystrybucję szerokości mezoporów wyznaczoną metodą BJH z linii desorpcji azotu. Widoczna jest wyraźna i znacząca różnica w objętościach mezoporów pomiędzy serią węgla aktywnych otrzymanych z celulozy i trocin. W węglach z celulozy dominują mikropery. Można również zaobserwować niewielką objętość małych mezoporów. W wykresie przedstawiającym zależność

$dV(d)$  od szerokości porów obserwuje się maksimum przy szerokości porów 3÷4 nm. Maksimum przy takiej samej szerokości mezoporów można również zaobserwować w przypadku węgla T, TPS, TPP, jednakże towarzyszą mu znacznie większe objętości porów.



Rys. 2. Dystrybucja szerokości porów wyznaczona metodą DFT

Fig. 2. Pore size distribution determined by DFT method



Rys. 3. Dystrybucja szerokości porów wyznaczona metodą BJH

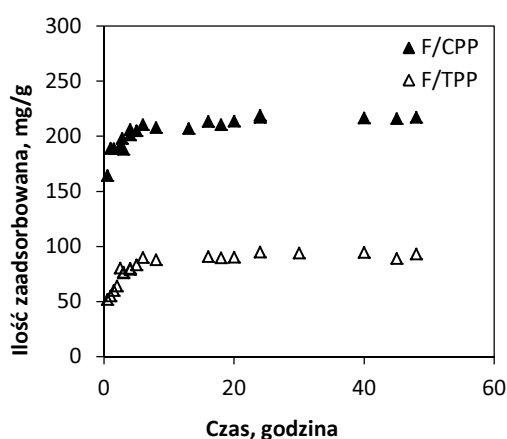
Fig. 3. Pore size distribution determined by BJH method

Rozwój struktury mezoporowatej w węglach aktywnych otrzymanych z trocin można tłumaczyć obecnością zanieczyszczeń mineralnych obecnych w trocinach. Wstępne badania popiołu w trocinach metodą ASA wykazały obecność miedzi. Obecność miedzi może wynikać ze stosowania zarówno środków ochrony roślin, jak i preparatów do impregnacji drewna.

## 2.2. Adsorpcja związków organicznych na węglach aktywnych

Na węglach CPP i TPP przeprowadzono procesy adsorpcji fenolu, czerwieni Kongo i witaminy B12. Określono czasy osiągnięcia stanu równowagi oraz wyznaczono pojemności sorpcyjne w stanie równowagowym. Na rysunku 4 przedstawio-

no proces adsorpcji fenolu na węglu CPP i TPP w funkcji czasu. Procesy adsorpcji fenolu są bardzo szybkie. Już po pół godzinie zaadsorbowane jest ponad 50% wartości maksymalnej adsorpcji. Czasy osiągnięcia stanu równowagi wynoszą około 8 godzin dla układu F/TPP i około 16 godzin dla układu F/CPP. Na czas osiągnięcia stanu równowagi wpływają między innymi takie czynniki, jak intensywność mieszania, stopień rozdrobnienia adsorbentu oraz struktura porowata, a przede wszystkim objętości mezoporów.



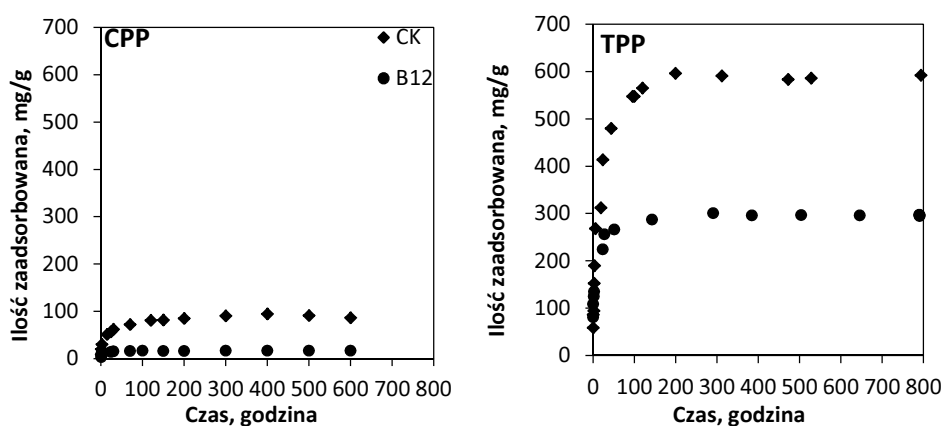
Rys. 4. Adsorpcja fenolu w funkcji czasu:  $V = 0,100 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 = 150 \text{ mg/dm}^3$ ;  $m_{WA} = 0,050 \text{ g}$

Fig. 4. Phenol adsorption versus time:  $V = 0.100 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 = 150 \text{ mg/dm}^3$ ;  $m_{WA} = 0.050 \text{ g}$

Wszystkie badane węgle aktywne są adsorbentami pylistymi. Intensywność wytrząsania była jednakowa. Badane węgle aktywne różnią się jednakże znacząco objętością mezoporów. Węgiel TPP ma zdecydowanie większy udział mezoporów niż węgiel CPP, stąd zdecydowanie krótszy czas osiągnięcia stanu równowagi adsorpcyjnej. Ilość zaadsorbowanego w stanie równowagi fenolu również jest bardzo odmienna. Na węglu CPP zaadsorbowano około 220 mg fenolu na gram WA, stanowi to około 75% stopień usunięcia fenolu, podczas gdy na węglu TPP zaadsorbowano około 90 mg/g. A zatem na węglu tym stopień usunięcia fenolu wynosi zaledwie 30%. Cząsteczka fenolu ze względu na swoje wymiary adsorbuje się w mikroporach. Badane węgle aktywne nie różnią się tak znacząco całkowitą objętością mikroporów (tab. 2), różnią się natomiast objętościami mikroporów o różnych szerokościach (rys. 2). W naszych wcześniejszych badaniach [10, 11] zaobserwowaliśmy, że adsorpcja związków fenolowych dobrze koreluje z objętością porów o szerokości mniejszej niż 1,4 nm. Również w tym przypadku ta zależność dobrze tłumaczy zaistniałe różnice w pojemności sorpcyjnej węgla CPP i TPP. Objętość porów o szerokości mniejszej niż 1,4 w przypadku węgla CPP wynosi  $0,262 \text{ cm}^3/\text{g}$ , podczas gdy dla węgla TPP jest ona dwa razy mniejsza i wynosi zaledwie  $0,125 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Różnica ta odpowiada różnicy w pojemności sorpcyjnej wyznaczonej w stanie równowagi (220 mg/g vs 90 mg/g). Dodatkowym czynnikiem wpływającym pozytywnie na adsorpcję fenolu na węglu CPP są oddziaływania

elektrostatyczne. Zarówno węgiel CPP, jak i TPP mają zasadowy charakter chemiczny powierzchni. Wartości  $pH_{PZC}$  wynoszą odpowiednio 10,31 i 9,13. Wartości  $pH$  roztworów po adsorpcji wahały się w granicach 9,4÷9,9 dla CPP i 8,1÷8,4 dla węgla TPP. A zatem w warunkach prowadzenia procesu na powierzchni węgla CPP, jak również TPP będzie występował słaby ładunek dodatni. Biorąc pod uwagę  $pK_a$  cząsteczki fenolu ( $pK_a = 9,98$ ) to w przypadku adsorpcji na węglu otrzymanym z trocin cząsteczka fenolu będzie w postaci niezdysocjowanej, natomiast w przypadku adsorpcji na węglu CPP część cząsteczek fenolu może występować w postaci anionu. A zatem pomiędzy węglem CPP a anionowymi cząsteczkami fenolu może wystąpić przyciąganie elektrostatyczne, które pozytywnie wpłynie na końcową pojemność sorpcyjną węgla aktywnego.

Na rysunku 5 przedstawiono wykresy adsorpcji czerwieni Kongo i witaminy B12 na węglach CPP i TPP.



Rys. 5. Adsorpcja CK i B12 w funkcji czasu:  $V = 0,100 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 = 150 \text{ mg/dm}^3$ ;  $m_{WA} = 0,025 \text{ g}$

Fig. 5. Adsorption of CK and B12 versus time:  $V = 0.100 \text{ dm}^3$ ;  $C_0 = 150 \text{ mg/dm}^3$ ;  $m_{WA} = 0.025 \text{ g}$

Czasy osiągnięcia stanu równowagi procesu adsorpcji badanych w pracy barwników są znacząco dłuższe niż czas osiągnięcia stanu równowagi procesu adsorpcji fenolu i wynoszą odpowiednio 30 godzin dla układu B12/CPP i 51 godzin dla układu B12/TPP oraz 120 godzin dla CK/CPP i 150 godzin dla CK/TPP. Obserwujemy zatem, że układ witaminy B12/węgiel aktywny osiąga szybciej stan równowagi niż CK/WA. Węgiel TPP jest bardzo dobrym adsorbentem do usuwania zarówno CK, jak i B12. Ilość zaadsorbowanej witaminy B12 wynosi około 300 mg na g węgla, podczas gdy ilość zaadsorbowanego barwnika CK wynosi ponad 596 mg/g, co daje prawie 100% stopień usunięcia barwnika. Adsorpcja B12 na węglu CPP jest na poziomie kilkunastu mg na g, natomiast ilość zaadsorbowanej na tym węglu czerwieni Kongo wynosi około 100 mg/g.

Fakt, że witamina B12 jest adsorbowana w mniejszej ilości w krótszym czasie w porównaniu z CK, wynika z różnicy ich mas cząsteczkowych i wymiarów. Masa cząsteczkowa witaminy B12 to 1355,42 g/mola, a czerwieni Kongo



650,73 g/mol. Wymiary cząsteczek wynoszą odpowiednio: 1,83:1,41:1,14 dla B12 i 2,62:0,74:0,43 dla CK [12, 13]. W procesie adsorpcji z roztworów wodnych związki o większej masie cząsteczkowej wykazują większe powinowactwo do powierzchni adsorbentu. Objętość porów w węglu aktywnym dostępna dla cząsteczek o dużych wymiarach przestrzennych będzie mniejsza niż dla małych cząsteczek. Zatem cząsteczka witaminy B12, która ma większą masę cząsteczkową, szybciej się zaadsorbuje, ale ze względu na jej budowę objętość porów dostępna dla tej cząsteczki będzie mniejsza. Tym samym adsorpcja CK i B12 na węglu TPP, który ma dobrze rozwiniętą strukturę mezoporów, będzie dużo większa niż na węglu CPP, który jest węglem mikroporowatym z bardzo małym udziałem małych mezoporów. Ponadto ze względu na bardzo małą pojemność adsorpcyjną witaminy B12 na tym węglu, rzędu 20 mg/g, można przypuszczać, że adsorpcja zachodzi tu głównie na powierzchni ziaren węglowych, a nie w strukturze porowatej węgla.

Przy adsorpcji czerwieni Kongo na badanych w pracy węglach występowały dodatkowo oddziaływania elektrostatyczne. Barwnik CK określany jest mianem anionowego barwnika, gdyż wartość jego  $pK_a$  wynosi 5,5. Cząsteczka witaminy B12 określana jest jako neutralna. Wartości pH roztworów po adsorpcji wynosiły odpowiednio: 8,05÷8,13 dla układów CK/ CPP; 7,59÷7,96 dla CK/ TPP oraz 7,20÷7,30 dla B12/ CPP i 6,90÷7,18 dla B12/ TPP. A zatem w przypadku adsorpcji CK występują tu dodatkowe oddziaływania elektrostatycznego przyciągania pomiędzy anionową cząsteczką CK i dodatkowo naładowaną powierzchnią węgla aktywnego ( $pH_{PZC}$ , patrz tab. 1), które dodatkowo przyczyniają się do zwiększenia pojemności sorpcyjnej badanych węgli względem tego barwnika.

Na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych można stwierdzić, że otrzymane ze stałej pozostałości po szybkiej pirolizie biomasy i polimerów węgle aktywne są bardzo dobrymi adsorbentami do usuwania związków organicznych z wody.

## Wnioski

Stała pozostałość z szybkiej pirolizy biomasy i mieszanek polimerów i biomasy jest bardzo dobrym surowcem do otrzymywania węgla aktywnego na drodze aktywacji parą wodą. Z pozostałości uzyskanej po szybkiej pirolizie mieszanek celulozy/polistyren, celulozy/polipropylenu oraz celulozy otrzymano mikroporowate węgle aktywne o zasadowym charakterze chemicznym powierzchni, które dzięki temu stają się bardzo dobrymi adsorbentami do usuwania fenolu z wody. Ze stałej pozostałości po szybkiej pirolizie mieszanek trocin/polistyrenu, trocin/polipropylenu oraz trocin otrzymano węgle aktywne o zasadowym charakterze chemicznym powierzchni i dobrze rozwiniętej strukturze mikro- i mezoporowatej. Węgłe te wykazały bardzo dużą pojemność sorpcyjną względem czerwieni Kongo i witaminy B12.

## Literatura

- [1] Dąbrowski A., Podkościelny P., Hubicki Z., Barczak M., Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review, *Chemosphere* 2005, 58, 1049-1070.
- [2] Dąbek L., Ozimina E., Picheta-Oles A., Wykorzystywanie węgla aktywnego i nadtlenu wodoru w oczyszczaniu ścieków przemysłowych, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2011, 14(2), 181-189.
- [3] Ioannidou O., Zabaniotou A., Agricultural residues as precursors for activated carbon production-a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2007, 11, 1966-2005.
- [4] Cao N., Darmstadt H., Roy C., Activated carbon produced from charcoal obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark residues, *Energy & Fuels* 2001, 15, 1263-1269.
- [5] Bridgewater A.V., Biomass fast pyrolysis, *Thermal Science* 2004, 8, 21-49.
- [6] Rutkowski P., Chemical composition of bio-oil produced by co-pyrolysis of biopolymer/polypropylene mixtures with  $K_2CO_3$  and  $ZnCl_2$  addition, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2012, 95, 38-47.
- [7] Rutkowski P., Influence of zinc chloride addition on the chemical structure of bio-oil obtained during co-pyrolysis of wood/synthetic polymer blends, *Waste Management (Elmsford)* 2009, 29, 2983-2993.
- [8] Moreno-Castilla C., Lopez-Ramon M.V., Carrasco-Marin F., Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon* 2000, 38, 1995-2001.
- [9] Laszlo K., Szűcs A., Surface characterization of polyethyleneterephthalate (PET) based activated carbon and the effect of pH on its adsorption capacity from aqueous phenol and 2,3,4-trichlorophenol solution, *Carbon* 2001, 39, 1945-1953.
- [10] Lorenc-Grabowska E., Gryglewicz G., Machnikowski J., p-chlorophenol adsorption on activated carbons with basic surface properties, *Applied Surface Science* 2010, 256, 4480-4487.
- [11] Lorenc-Grabowska E., Gryglewicz G., Diez M.A., Kinetics and equilibrium studies of phenol adsorption on nitrogen-enriched activated carbons, *Fuel* 2013, 114, 235-243.
- [12] Pelekani C., Snoeyink V.L., A kinetic and equilibrium study of competitive adsorption between antrazine and Congo red dye on activated carbon: the importance of pore size distribution, *Carbon* 2001, 39, 25-37.
- [13] Tamai H., Kakii T., Hirota Y., Kumamoto T., Yasuda H., Synthesis of extremely large mesoporous activated carbon and its unique adsorption for giant molecules, *Chemical Material* 1996, 8, 454-462.

## Podziękowanie

*Praca finansowana z dotacji Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na działalność statutową Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.*

## Activated Carbons from Solid Residue from Fast Pyrolysis of Biomass

The activated carbons (ACs) were produced from solid residue of cellulose and synthetic polymer co-pyrolysis and sawdust and polymer co-pyrolysis. The solid residues of a mixture of cellulose/polystyrene (3:1) (CPS), sawdust/polystyrene (3:1) (TPS), cellulose/polypropylene (3:1) (CPP), sawdust/polypropylene (3:1) (TPP), and only cellulose (C) only sawdust (T) have been produced in two steps pyrolysis. In the first step the sample is slowly heated up to 400°C with heating rate 3°C/minutes and next the second step is the fast pyrolysis with heating rate 100°C/second up to 900°C. The ACs have been obtained by steam activation at 850°C up to about 50% burn off. The elemental analysis of C, H, N and S was performed using a Vario III Elemental Analyzer. The oxygen content was calculated by difference. The

porous texture was determined from nitrogen adsorption isotherms measured at  $-196^{\circ}\text{C}$  with a NOVA 2200 (Quantachrome). For a chosen activated carbon the adsorptive properties toward phenol, Congo red, and vitamin B12 have been determined. The adsorption processes were carried out in static condition at ambient temperature. The equilibrium time and equilibrium sorption capacity were determined. All obtained ACs have basic surface characteristics. The cellulose based activated carbons are predominantly microporous whereas the sawdust based AC have well developed both micro and mesoporous structure. Activated carbon from cellulose has high adsorption capacity toward phenol whereas AC from sawdust is found to be very efficient adsorbent for the removal of Congo red and vitamin B12. Additionally, the adsorption of phenol and Congo red was enhanced by electrostatic forces that appeared between the adsorbed molecules and activated carbon surface.

**Keywords:** biomass-based activated carbon, adsorption, dyes