

**PYROLYSIS OF SEWAGE SLUDGE: PRODUCTS ANALYSIS,
UPGRADING AND UTILIZATIONS**



Charothon Ung-jinda

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

2009
522100

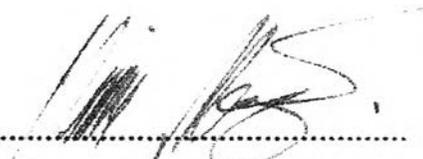
Thesis Title: Pyrolysis of Sewage Sludge: Products Analysis, Upgrading and Utilizations
By: Charothon Ung-jinda
Program: Petrochemical Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo
Prof. David Trimm
Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon
Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit
Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan

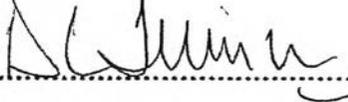
Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Doctor of Philosophy.

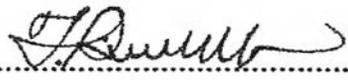

..... Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

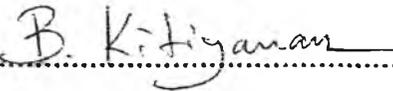

.....
(Prof. Somchai Osuwan)

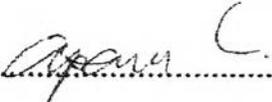

.....
(Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo)

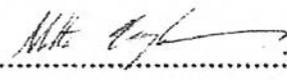

.....
(Prof. David Trimm)


.....
(Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon)


.....
(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)


.....
(Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan)


.....
(Asst. Prof. Apanee Leungnarumitchai)


.....
(Assoc. Prof. Metta Chareonpanich)

ABSTRACT

4581001063: Petrochemical Technology

Charothon Ung-jinda: Pyrolysis of Sewage Sludge: Products Analysis, Upgrading and Utilizations

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo, Prof. David Trimm, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, and Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan 176 pp.

Keywords: Thermal decomposition / Kinetics / Pyrolysis / Sewage sludge / Bio-oil / Char reactivity / Deoxygenation / Adsorption

Pyrolysis, thermal decomposition, is applied to simultaneously treat and stabilize sewage sludge. Liquid and solid products are generated and be able to utilized for providing energy and valuable chemicals. Thermal decomposition of sewage sludge was carried out under atmospheres N_2 and CO_2 by means of thermogravimetric analysis (TGA). The results show that the thermal decomposition of sewage sludge under N_2 and CO_2 atmospheres are quite similar and can be described by a pseudo bi-component separated state model (PBSM). The decomposition shows two decomposition steps under both N_2 and CO_2 atmospheres. Under CO_2 atmosphere, however, the primary reaction was significantly accelerated whereas the secondary reaction temperature was shifted to a lower temperature. The apparent activation energies for the first reaction corresponded to the main decomposition temperature under N_2 and CO_2 atmospheres at $305^\circ C$ is 72 kJ mol^{-1} , while that of the second decomposition at ca. $400\text{-}500^\circ C$ is found to decrease from 154 to 104 kJ mol^{-1} under CO_2 atmosphere. Typical reaction order is in the range of 1.0-1.5. In the presence of CO_2 , the solid yield is slightly reduced while the gas and liquid yields are improved. Furthermore, CO_2 influenced the liquid product by increasing the oxygenated compounds and lessening the olefins through the insertion of CO_2 to the unsaturated compounds. To improve the pyrolytic liquid to meet the requirement of the conventional diesel fuel, the upgrading via deoxygenation of pyrolytic liquid is required. The result showed that the deoxygenation of pyrolytic liquid model compound, oleic acid ($C_{17}H_{33}COOH$), over $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ catalyst can be achieved by direct removal of the carboxylic part of oleic acid and generating CO and CO_2 as major product in the gas phase. The upgraded liquid contained mainly C_{17} -

hydrocarbons. Moreover, the utilization of pyrolytic solid (sewage sludge char) to provide energy in the form of heat and as a cheap adsorbent for dye removal were also studied.

บทคัดย่อ

ชโรธร อึ้งจินดา (จินดารมย์): การไพโรไลซิสของกากตะกอน: การวิเคราะห์ การปรับปรุงคุณภาพและการประยุกต์ใช้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ (Pyrolysis of Sewage Sludge: Products Analysis, Upgrading and Utilizations) อ. ที่ปรึกษา: รศ. ดร. วิษณุ มื้ออยู่, ศ. ดร. เควิด ทริม, รศ. ดร. ชีรศักดิ์ ฤกษ์สมบูรณ์, รศ. ดร. ปราโมช รังสรรค์วิจิตร และ ผศ. ดร. บุญรัชต์ กิตยานันท์ และ 176 หน้า

ไพโรไลซิสเป็นการทำให้เกิดการสลายตัวด้วยความร้อนภายใต้บรรยากาศที่มีออกซิเจนต่ำ นอกจากจะเป็นวิธีบำบัดกากตะกอนของเสียแล้วยังเพิ่มเสถียรภาพให้แก่กากตะกอนของเสียอีกด้วย ผลิตภัณฑ์ ก๊าซ ของเหลวและของแข็งที่ได้ นอกจากจะนำไปผลิตเป็นเชื้อเพลิงในรูปแบบของความร้อนแล้ว ยังสามารถนำไปผลิตเคมีภัณฑ์ที่มีมูลค่าสูงขึ้นได้อีกด้วย จากการศึกษาการไพโรไลซิสของกากตะกอนของเสียภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ ด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA) พบว่าการไพโรไลซิสของกากตะกอนของเสียภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์มีความคล้ายคลึงกัน อันประกอบไปด้วยปฏิกิริยาการสลายตัว 2 ปฏิกิริยาที่แยกออกจากกันอย่างไม่สมบูรณ์ ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลองการสลายตัวประเภทสององค์ประกอบเทียมที่แยกจากกัน (Pseudo Bi-Component Separated State Model, PBSM) ปฏิกิริยาที่หนึ่งเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 300°C สำหรับปฏิกิริยาที่สองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 420°C ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาที่หนึ่งและสองมีค่าเท่ากับ 72 และ 154 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ ค่าอันดับของปฏิกิริยาการสลายตัวอยู่ในช่วง 1.0-1.5 สำหรับการสลายตัวภายใต้บรรยากาศของคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาการสลายตัวที่หนึ่งสูงขึ้น ค่าอุณหภูมิของปฏิกิริยาการสลายตัวที่สองลดลงจาก 420 มาที่ 370°C และค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาที่สองลดลงเหลือ 104 กิโลจูลต่อโมล

ผลได้ของผลิตภัณฑ์ก๊าซ ของเหลวและของแข็งมีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 10-20 20-25 และ 60-80 ตามลำดับ อิทธิพลของบรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์ส่งผลกระทบต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์ กล่าวคือผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซและของเหลวเพิ่มขึ้นร้อยละ 5 โดยประมาณ สำหรับของแข็งลดลงร้อยละ 8 โดยประมาณ

ผลิตภัณฑ์ของเหลวประกอบด้วย 6 องค์ประกอบ ดังนี้ (1) โมโนอะโรมาติก (2) อะลิฟาติก (3) ไฮโดรคาร์บอนที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ (4) ไฮโดรคาร์บอนที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ (5) สารประกอบโพลีอะโรมาติก (6) สเตอรอยด์ การไพโรไลซิสภายใต้บรรยากาศของคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าผลิตภัณฑ์ของเหลวมีไฮโดรคาร์บอนที่ออกซิเจนเป็นองค์ประกอบสูงขึ้น

เนื่องจากโมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์ทำปฏิกิริยากับสารประกอบที่ไม่อิ่มตัวในผลิตภัณฑ์ของเหลว

เพื่อที่จะนำผลิตภัณฑ์ของเหลวไปใช้เป็นเชื้อเพลิงจำเป็นต้องปรับปรุงคุณภาพให้ได้เท่าเทียมมาตรฐานของน้ำมันเชื้อเพลิงเสียก่อน ดังนั้นผลิตภัณฑ์ของเหลวจำเป็นต้องปรับปรุงคุณภาพด้วยการกำจัดอะตอมของออกซิเจน (Deoxygenation Reaction) จากการศึกษาปฏิกิริยาการกำจัดออกซิเจนของกรดโอเลอิก (ในที่นี้ใช้เป็นสารตัวแทนของผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้จากการไพโรไลซิสของกากตะกอน) โดยใช้โลหะออกไซด์ของซีเรีย-เซอร์โคเนียเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าสามารถกำจัดอะตอมออกซิเจนที่อยู่ในหมู่คาร์บอกซิลของกรดโอเลอิก ออกมาในรูปของก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ผลิตภัณฑ์ของเหลวที่ได้มีสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอนเท่ากับ 17 และ 18 อะตอมเป็นองค์ประกอบหลัก นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังได้ทำการศึกษาการประยุกต์ใช้ของผลิตภัณฑ์ของแข็งสำหรับให้ความร้อนด้วยการเผาไหม้และยังศึกษาการประยุกต์ใช้ผลิตภัณฑ์ของแข็งเป็นตัวดูดซับสำหรับสีข้อมผ้าอีกด้วย

ACKNOWLEDGEMENTS

I have realized the experience gained at PPC and CEIC-UNSW as great opportunity and this dissertation might not become realistic without the assistance of the following individuals.

First of all, I deeply indebted to Assoc. Prof. Vissanu Meeyoo, Assoc. Prof. Thirasak Rirksomboon, Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit, Asst. Prof. Boonyarach Kitiyanan and Prof. David Trimm, my thesis supervisors, for their useful recommendations, creative comments and encouragement, in an entire period of degree preparation. Informally, Asst. Prof. Kitipat Siemanon is also acknowledged. I was in a happy time working with all of them. An appreciable gratitude is also conveyed to the thesis committees, Prof. Somchai Osuwan, Asst. Prof. Apanee Leungnarumitchai, Asst. Prof. Suparin Chaiklangmuang and Assoc. Prof. Metta Chareonpanich.

I would like to take this opportunity to thank other unmentioned faculties and all staffs of both PPC and UNSW, the owners of friendliness and valuable help.

This thesis work is partially funded by Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials Chulalongkorn University. The supports are also from the Thailand Research Fund through the RGJ-PhD program (Grant 0061/45) and Waste-to-Energy project and Ratchadapiseksomphot Endowment of Chulalongkorn University. I also thank the School of Chemical Engineering and Industrial Chemistry of UNSW where part of this research was carried out.

A special thank is directed toward PPC friends, inside and outside the pyrolysis group, for their friendly assistance, cheerfulness, and encouragement. Also, I am greatly indebted to my lovely parents and family for their support, love and understanding.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	v
Acknowledgements	vii
Table of Contents	viii
List of Tables	xiv
List of Figures	xvii
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
1.1 Energy Situation in Thailand	1
1.2 Waste to Energy	1
1.3 Objective	2
II BACKGROUND AND LITERATURE SURVEY	3
2.1 Sewage Sludge: Formation, Treatment and Disposal	3
2.1.1 Formation of Sewage Sludge	3
2.1.2 Sewage Sludge Compositions	4
2.2 Sewage Sludge Treatment and Disposal in Practice	8
2.2.1 Application of Sewage Sludge as Fertilizers	10
2.2.2 Disposal of Sewage Sludge through Land Filling	11
2.2.3 Dumping of Sewage Sludge into the Sea	11
2.2.4 Disposal of Sewage Sludge through Incineration	11
2.3 Production of Valuable Products from Sewage Sludge	12
2.3.1 Thermochemical Conversion Processes	
for Sewage Sludge	12
2.3.1.1 Combustion	12
2.3.1.2 Gasification	18
2.3.1.3 Liquefaction	23
2.3.1.4 Pyrolysis	24

CHAPTER	PAGE
2.3.2 Biological Conversion Processes for Sewage Sludge	25
2.3.2.1 Anaerobic Digestion	25
2.3.2.2 Fermentation	22
2.4 Sewage Sludge Pyrolysis	28
2.4.1 Principle	28
2.4.2 Pyrolytic Yield	29
2.4.3 Pyrolytic Product and Their Applications	32
2.4.3.1 Gas	32
2.4.3.2 Liquid or Bio-oil	32
2.4.3.3 Solid Residue	37
2.4.4 Pyrolysis Mechanisms	38
2.4.5 Pyrolysis Kinetics	41
2.5 Pyrolysis Reactor	46
2.5.1 Fixed Bed Reactor	46
2.5.2 Fluidized Bed Reactor	47
2.5.3 Other Reactors	50
2.6 Upgrading of Pyrolytic Liquid	52
2.6.1 Hydrodeoxygenation	55
2.6.2 Catalytic Cracking of Pyrolysis Vapor	58
2.6.3 Emulsification	60
2.6.4 Steam Reforming	60
2.6.5 Extraction	61
2.7 Sewage Sludge Char Combustion	62
III EXPERIMENTAL	65
3.1 Raw Material	67
3.1.1 Sample Collection	67
3.1.2 Proximate and Elemental Analysis	67
3.2 Pyrolysis Experiments	67
3.2.1 Batch-typed Pyrolysis	67
3.2.2 Rotating Fixed Bed Pyrolysis	68
3.3 Products Analysis	68

CHAPTER	PAGE
3.3.1 Gas Chromatography (GC)	68
3.3.2 Thermogravimetric Analysis (TGA)	68
3.3.3 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	69
3.3.4 BET Surface Area Measurement	69
3.3.5 Acid/Basic Neutralization	70
3.4 Upgrading and Utilizations of Pyrolysis Products	70
3.4.1 Deoxygenation of Oleic Acid	70
3.4.2 Dye Adsorption Experiments	71
IV THERMOCHEMICAL DECOMPOSITION OF SEWAGE SLUDGE IN CO₂ AND N₂ ATMOSPHERE	74
4.1 Abstract	74
4.2 Introduction	74
4.3 Experimental	75
4.3.1 Sewage Sludge	75
4.3.2 Thermochemical Conversion	75
4.3.2.1 Thermogravimetric Analysis (TGA)	75
4.3.2.2 Batch-type Thermal Decomposition	76
4.3.2.3 Product Analysis	76
4.4 Results and Discussion	77
4.4.1 Thermogravimetric Analysis (TGA)	77
4.4.2 Kinetic Modeling	80
4.4.3 Product Analysis	82
4.4.4 Gases	82
4.4.5 Liquids	86
4.5 Conclusion	91
4.6 Acknowledgements	91
4.7 References	92
V CHARACTERIZATION OF PRODUCTS DERIVED FROM THE PYROLYSIS OF DIFFERENT RAW MATERIALS	95

CHAPTER	PAGE
5.1 Abstract	95
5.2 Introduction	95
5.3 Experimental	96
5.3.1 Materials	96
5.3.2 Pyrolysis	97
5.3.3 Product Analysis	97
5.4 Results and Discussion	98
5.4.1 Product Yields	98
5.4.2 Gas and Oil Compositions	101
5.5 Conclusion	107
5.6 Acknowledgements	107
5.7 References	107
VI CATALYTIC DEOXYGENATION OF OLEIC ACID OVER $Ce_{1-x}Zr_xO_2$ CATALYSTS	110
6.1 Abstract	110
6.2 Introduction	110
6.3 Materials and Methods	112
6.3.1 Catalysts Preparation and Characterizations	112
6.3.2 Activity Test	112
6.4 Results and Discussion	113
6.4.1 Catalytic Activities for Oleic Acid	113
6.4.2 Kinetics Studies	120
6.5 Conclusion	127
6.6 Acknowledgements	127
6.7 References	127
VII TEMPERATURE-PROGRAMMED COMBUSTION OF SEWAGE SLUDGE CHARS PREPARED BY THERMAL DECOMPOSITION UNDER N_2 AND CO_2 ATMOSPHERE	130
7.1 Abstract	130

CHAPTER	PAGE
7.2 Introduction	130
7.3 Experimental	131
7.4 Results and Discussion	134
7.4.1 Proximate Analysis and Textural Properties	134
7.4.2 Temperature-Programmed Combustion of Sewage Sludge Chars	135
7.5 Conclusion	143
7.6 Acknowledgments	143
7.7 References	143
VIII SURFACE CHARACTERIZATION AND DYE ADSORPTION CAPACITIES OF CHAR OBTAINED FROM PYROLYSIS/GASIFICATION OF SEWAGE SLUDGE	
8.1 Abstract	146
8.2 Introduction	146
8.3 Materials and Methods	148
8.3.1 Production of the Sewage Sludge Derived Char	148
8.3.2 Characterization of the Sewage Sludge Derived Char	148
8.3.2.1 BET Surface Area and SEM	148
8.3.2.2 FTIR and Total Surface Acidity/Basicity	148
8.3.3 Dye Adsorption Experimental	149
8.4 Results and Discussion	151
8.4.1 BET Surface Area and SEM	151
8.4.2 FTIR and Total Acidity/Basicity	152
8.4.3 Equilibrium Adsorption Isotherm	158
8.4.4 Adsorption Mechanism	159
8.5 Conclusion	162
8.6 Acknowledgements	163
8.7 References	163

CHAPTER	PAGE
IX CONCLUSION AND RECOMMENDATIONS	165
9.1 Conclusions	165
9.2 Recommendations	167
REFERENCES	168
CURRICULUM VITAE	175

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	Typical chemical composition and properties of untreated/digested sludge	6
2.2	Typical metal content in wastewater sludge	8
2.3	Comparison of the in-bed char carbon concentration from the sludge with those from coals	17
2.4	Temperature ranges for different groups of compounds to decompose	28
2.5	Typical operating parameters for pyrolysis processes	29
2.6	Typical product yields obtained from wood pyrolysis and gasification	30
2.7	Typical properties of wood derived crude bio-oil	34
2.8	Typical properties and characteristics of wood derived crude bio-oil	35
2.9	An overview compound classes and some representative in pyrolytic liquid	36
2.10	Several processes occur in temperature elevation of organics	41
2.11	The kinetic model functions $f(x)$ and corresponding $g(x)$ usually employed for the solid state reactions	42
2.12	Reaction rate constants for pyrolysis	46
2.13	Typical properties of wood pyrolysis bio-oil and of heavy fuel oil	52
2.14	Summary for bio-oil upgrading methods	54
2.15	Characteristic temperatures of the sewage sludge char combustion reactivity and burn-out time derived from DTG curves	64

TABLE		PAGE
CHAPTER III		
3.1	Dye characteristics	72
CHAPTER IV		
4.1	DTG peak temperature in accordance with the sewage sludge decomposition	80
4.2	Relative proportion (%area) of the chemical compounds containing in liquid product obtained from the decomposition of the sewage sludge under N ₂ and CO ₂ atmosphere	87
CHAPTER V		
5.1	The classification of pyrolyzed materials	97
5.2	Proximate analysis and elemental composition of starting materials, and product distribution obtained from fixed-bed pyrolysis of each type	100
5.3	Gaseous products obtained from fixed-bed pyrolysis of each feed type	101
5.4	Major components in pyrolytic oils derived from each feed type	105
CHAPTER VII		
7.1	Proximate analysis, char yields, and textural properties of raw sewage sludge and chars obtained from pyrolysis	133
7.2	Metal content of dried sewage sludge	134
7.3	Characteristic temperature of the DTG curves and burn-out time	137

TABLE		PAGE
	CHAPTER VIII	
8.1	Dye characteristics	151
8.2	Total acidity/basicity and pH_{PZC} values of sewage sludge derived char	157
8.3	Parameters of Langmuir model	157
8.4	Parameters of Freundlich model	158

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
CHAPTER II	
2.1	A flow diagram of wastewater treatment plant 5
2.2	Sludge disposal routes in the European Community up to 2005 9
2.3	Thermochemical process and products for sewage sludge 14
2.4	Typical type of gasification system 22
2.5	Flow sheet for the anaerobic digestion of biomass 27
2.6	Variation of the yields of solid, liquid and gas products with the pyrolysis conditions 31
2.7	Product yields of sewage sludge pyrolysis samples 31
2.8	Intraparticle and extraparticle pyrolytic product formation and conversion 39
2.9	Kinetic models for pyrolysis 45
2.10	Fixed bed reactor 48
2.11	A vacuum fixed bed reactor 48
2.12	A fluidized bed reactor 49
2.13	An ablative reactor 49
2.14	A rotating cone reactor 51
2.15	The reaction network for the deoxygenation reaction of benzoic acid 57
2.16	The deoxygenation reaction model of benzoic acid over both non-reducible and reducible catalysts 57
2.17	Overview of the pathway for the deoxygenation of a carboxylic acid 59
2.18	Example of TG and DTG profile of sewage sludge char combustion 63

FIGURE	PAGE
CHAPTER III	
3.1 The schematic diagram for the summary of experiments	65
3.2 Schematic diagram of fixed-bed flow deoxygenation system	70
3.3 Molecular structures of (a) acid yellow 49, (b) basic blue 41 and (c) reactive red 198	73
CHAPTER IV	
4.1 TG and DTG profiles of the sewage sludge decomposition under (●) N ₂ and (○) CO ₂ atmosphere with a heating rate = 20°C min ⁻¹ : (a) this work (b) type III* and (c) type V*	79
4.2 Variation of yields of solid (●, ○), liquid (▲, Δ) and gas (■, □) products as a function of temperature. Filled symbol represents the N ₂ pyrolysis and open symbol represents the CO ₂ pyrolysis	83
4.3 Evolved gas concentrations obtained from the sewage sludge decomposition under N ₂ and CO ₂ atmosphere: (a) H ₂ , (b) CH ₄ , C ₂ H ₄ and C ₂ H ₆ , (c) CO and CO ₂	84
4.4 Typical TIC chromatograms of the liquid product obtained at 650°C	85
4.5 The distribution of the different chemical classes containing in the liquid product from: (a) N ₂ atmosphere and (b) CO ₂ atmosphere	90
CHAPTER V	
5.1 Total ion current chromatograms of oil derived from (a) polyethylene (PE), (b) polypropylene (PP), (c) polystyrene (PS), (d) tire waste (TR), (e) sewage sludge (SS), and (f) oil sludge (OS)	104

FIGURE	PAGE
CHAPTER VI	
6.1 The yield of (a) CO and (b) CO ₂ as a function of reaction temperature	115
6.2 The distribution of the liquid product obtained from the deoxygenation of oleic acid under atmosphere at 385°C	116
6.3 Effects of temperature on oleic acid conversion for the deoxygenation of oleic acid over ceria-zirconia catalysts and non-catalytic system	117
6.4 CO-TPR profiles of the Ce _{1-x} Zr _x O ₂ catalysts	118
6.5 CO ₂ /CO ratio as a function of reaction temperature for the deoxygenation of oleic acid over ceria-zirconia catalysts	119
6.6 The plot of conversion against m/F_0 ratio	122
6.7 The plot of $\ln(1-x)$ vs m/F_0 (hypothesis of $n = 1$)	123
6.8 The reaction order determination by power-law kinetic model	125
6.9 Arrhenius plot for the determination of kinetic parameters	126
CHAPTER VII	
7.1 TG and DTG profiles of sewage sludge chars combustion (a) N350 and C350, (b) N550 and C550, (c) N750 and C750.	136
7.2 The plot of maximum reactivities (R_{max}) and temperature at the maximum (T_m) as a function of pyrolysis temperature for sewage sludge chars derived from pyrolysis under N ₂ and CO ₂ atmospheres	140
7.3 The plot of maximum reactivities (R_{max}) and temperature at the maximum (T_m) as a function of BET surface area of sewage sludge chars derived from pyrolysis under (a) N ₂ and (b) CO ₂ atmospheres	141

FIGURE	PAGE
7.4 The plot of maximum reactivities (R_{max}) and temperature at the maximum (T_m) as a function of total pore volume of sewage sludge chars derived from pyrolysis under (a) N_2 and (b) CO_2 atmospheres	142

CHAPTER VIII

8.1 Molecular structures of (a) acid yellow 49, (b) basic blue 41 and (c) reactive red 198.	150
8.2 BET surface area of the N_2 -char and CO_2 -char as a function of temperature.	154
8.3 SEM micrographs of sewage sludge derived chars (a) as-received sludge, (b) N350, (c) C350, (d) N750 and (e) C750	155
8.4 FT-IR spectra of sewage sludge derived chars prepared at different temperatures (a) under N_2 atmosphere and (b) under CO_2 atmosphere	156
8.5 Dye adsorption isotherms of sewage sludge derived chars prepared at different temperatures (a) acid dye adsorption on N_2 -char, (b) acid dye adsorption on CO_2 -char, (c) basic dye adsorption on N_2 -char, (d) basic dye adsorption on CO_2 -char, (e) reactive dye adsorption on N_2 -char and (f) reactive dye adsorption on CO_2 -char. (●) 350 °C, (○) 450°C, (▼) 550°C, (▽) 650°C and (■) 750°C	160
8.6 Maximum adsorption capacities of (a) acid dyes, (b) basic dyes and (c) reactive dyes over sewage sludge derived char vs. pyrolysis temperature	161