

Kentsel katı atıkların ve kentsel atıksu arıtma çamurlarının birlikte pirolizi ve sıvı ürün karakterizasyonu

Co-pyrolysis of municipal solid waste and municipal sewage sludge and characterization of liquid product

Alp ÖZDEMİR^{1*}, Aysun ÖZKAN¹, Zerrin GÜNKAYA¹, Müfide BANAR¹

¹Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye.
alpozdemir@eskisehir.edu.tr, aysunozkan@eskisehir.edu.tr, zckokaygil@eskisehir.edu.tr, mbanar@eskisehir.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 17.02.2021
Kabul Tarihi/Accepted: 12.02.2022

Düzeltilme Tarihi/Revision: 10.11.2021

doi: 10.5505/pajes.2022.38227
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Kentsel katı atıkların (KKA) ve kentsel atıksu arıtma çamurlarının (AÇ) depolanan miktarlarının azaltılması hem son yıllarda oldukça gündemde olan döngüsel ekonomi kavramı açısından, hem de KKA ve AÇ'lerin daha dikkatli yönetilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Piroliz yöntemi bu atıkların birlikte artılmasını sağlamak için kullanılabilir en uygun yöntemlerden birisidir. Bu çalışmada, KKA ve AÇ'lerin birlikte piroliz edilmesiyle atıkların faydalı ürünlere dönüştürülmesi irdelenmiş ve elde edilen sıvı ürünün karakterizasyonu yapılmıştır. Örnekler her iki atık türünden farklı miktarlarda (ağırlıkça %25-75 oranlarında) karıştırılarak hazırlanmıştır. Piroliz öncesi hazırlanan analitik örneklerin nem, kül, uçucu madde, sabit karbon ve element kompozisyonu (C, H, O, N, S) tespit edilmiştir. Ağırlıkça farklı oranlarda hazırlanan analitik örneklerin 400°C'de birlikte pirolizi gerçekleştirilmiştir. Birlikte piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonu için elementel, ısıl değer, FT-IR ve ¹H-NMR analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, en yüksek sıvı ürün verimi M1 kodlu (%25 KKA ve %75 AÇ'nin karışımı ile hazırlanan) analitik örnekte gözlemlenmiştir. Genel olarak tüm piroliz sıvı ürünlerinde, büyük kısmın alifatik bileşiklerden oluştuğu tespit edilmiştir. Sürdürülebilir kentsel katı atık yönetimi için her iki atığın da depolama sahalarna gönderilmesi yerine birlikte piroliz edilerek katma değeri olan ürünler elde edilmesi, çevresel ve ekonomik açıdan katkı sağlayacak bir seçenek olarak görülmektedir.

Anahtar kelimeler: Kentsel atıksu arıtma çamurları, Kentsel katı atıklar, Piroliz, Sıvı ürün.

Abstract

The reduction of the sent to landfill amount of municipal solid waste (MSWs) and municipal sewage sludges (SSs) is of great importance both for the circular economy concept, which has been on the agenda in recent years, and more careful management of MSW and SS. Pyrolysis method is one of the most suitable methods that can be utilized to treat these wastes together. In this study, it was evaluated to convert these wastes into useful products by co-pyrolyzing MSW and SS, and obtained liquid products were characterized. Samples were prepared by mixing different percentages (wt. 25-75%) from these wastes. The values of moisture content, ash content, volatile matter, and fixed carbon of prepared samples before the pyrolysis process were determined. The prepared samples were co-pyrolyzed at 400 °C. Elemental analysis (C, H, O, N, S), heating value measurement, FT-IR, and ¹H-NMR analysis were carried out to make the characterization of the obtained liquid products after the co-pyrolysis process. According to analysis results, it was observed that M1 (25% of MSW and 75% of SS) showed the highest liquid yield. For all liquid products, it has been determined that most of the pyrolysis liquid products consist of aliphatic compounds. For sustainable municipal solid waste management, valorizing these wastes together instead of sending them to landfill sites, the co-pyrolysis process converts them to valuable products, it also might be considered an option contributing economic and environmental aspects.

Keywords: Municipal sewage sludge, Municipal solid waste, Pyrolysis, Liquid product.

1 Giriş

Günümüzde Kentsel Katı Atık (KKA)'lar ve Arıtma Çamuru (AÇ) artan miktarları nedeniyle küresel boyutta dikkat çeken önemli çevresel sorunlardandır [1],[2]. Ülkemizde, kaynağında ayrılmamış bir MSW'nin ortalama %56 biyobozunur atık, %8 kağıt-karton, %6 plastik, %3 cam, %1 metal %17 yanabilir, %9 diğer atıklardan oluştuğu raporlanmıştır [3]. Küresel ölçekte yıllık KKA miktarının yaklaşık 2 milyar tona ulaştığı belirtilmiştir [4]. 2018 yılı Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre mevcut durumda, yaklaşık 32 milyon ton/yıl (1.16 kg/kişi.gün) olan KKA'nın %8'i geri dönüşüme, %5'i kompost ve biyometanizasyona ve %87'si düzenli depolamaya gönderilmektedir [5]. AÇ atıkları ise evsel atıksu arıtma tesislerinde atıksuyun arıtılması sonrası oluşan arıtma çamurlarıdır ve küresel ölçekte (Çin, Amerika, Rusya ve Avrupa Bölgesi'nde) yıllık üretilen AÇ atık miktarı kuru madde temelinde yaklaşık 36 milyon ton olarak hesaplanmıştır [6].

2018 yılı TÜİK verilerine göre, belediyeler tarafından kanalizasyon şebekesi ile toplanan 4.5 milyar m³ kentsel atıksuyun 3.8 milyar m³'lük kısmı kentsel atıksu arıtma tesislerinde arıtılmış ve sonucunda yaklaşık 319.000 ton kuru madde bazında çamur meydana gelmiştir [7]. Bu arıtma çamurlarının %50'si düzenli depolama ve araziye depolama şeklinde bertaraf edilmiş, %30'u yakılarak enerji geri kazanımı sağlanmış, %7'si tarımda kullanılmış ve geri kalan %13'lük kısmı ise farklı arıtım yöntemleri uygulanarak stabil hale getirilmiştir [7]. Bu oranlara bakıldığında, hem depolanan atık miktarının azaltılması hem de son yıllarda oldukça gündemde olan döngüsel ekonomi kavramı açısından KKA ve AÇ atıklarının daha dikkatli yönetilmesi gerektiği görülmektedir.

Bununla birlikte, KKA ve AÇ'ler, içerikleri nedeniyle öncelikle biyolojik ve/veya termal işlemler uygulanarak zararsız hale getirilmeleri, yeniden ekonomiye kazandırılmaları ve depolama sahalarna gönderilmemeleri gereken atıklardır. Bu atıklar için yeniden kullanım/geri dönüşüm, biyolojik

*Yazışılan yazar/Corresponding author

yöntemler (biyometanizasyon, kompostlaştırma) ve termal yöntemler (yakma, piroliz, gazlaştırma) uygulamak mümkündür. Etkin bir atık yönetim sistemi, atığın öncelikle biyolojik ve/veya termal işlemler uygulanarak stabil hale getirilmesi ve geri kalan kısmının minimum miktarda düzenli depolama sahasına gönderilmesi yaklaşımını benimsemelidir. Bu seçenekler arasında uygun seçeneğin/seçeneklerin belirlenmesinde atık miktarı ve atığın kompozisyonu önemli bir parametredir. Isıl işlem, atığın hacminin azaltılmasına yardımcı olabilecek ve aynı zamanda atığın işlenmesi sırasında enerji ve katma değerli ürünler elde edilmesine yardımcı olabilecek bir teknolojidir. Genellikle yakma, piroliz ve gazlaştırma şeklinde uygulanan termal yöntemler, atık malzemelerin yeniden kullanımıyla ilişkili riskleri azaltırken, atıkları yeni enerji kaynağı olarak değerlendirmeyi de amaçlar [8],[9]. Isıl işlem teknolojilerinden birisi olan piroliz, farklı sıcaklık aralığında oksijen yokluğunda atıkların termal parçalanma sürecini temsil eder [10]. Isıl bozunma, katı atığın birincil bozunması ve uçucu organik ürünün (katran) ikincil reaksiyonlarının düşük moleküler ağırlıklı gazlara dönüşmesi şeklinde gerçekleşir. Tepkime ürünleri, katı, sıvı ve gaz üründen oluşur [11]. Kullanılan hammaddeye bağlı olarak söz konusu ürünlerin tümünden faydalanmak mümkündür. Katı ürün karbon siyahı, aktif karbon vb. ürünlere dönüştürülebilirken, sıvı ürün benzin, dizel gibi ürünlere benzer özelliktedir. Gaz ürün ise, ısıl değerinden dolayı ısıtma amaçlı kullanılabilen ve elektrik enerjisi üretimi için değerlendirilebilmektedir. Piroliz işleminde, gazlaştırma ve yakma yöntemleriyle karşılaştırıldığında yakılan atık başına hacimce daha az baca gazı oluşmaktadır [12]. Piroliz işlemi ile KKA atıkları enerjiye, malzemelere ve ayrıca monomerler olarak kullanılacak diğer hidrokarbonlara dönüşürken [13],[14], AÇ atıklarının da faydalı biyoenerjiye (yağ ve gaz) ve biyoçar'a dönüşmesi mümkün olmaktadır [15].

Kentsel katı atık ve arıtma çamurlarının piroliz işlemi ile arıtılması ve değerlendirilmesi ile ilgili çalışmalar detaylı bir şekilde incelenmiş ve bunlar Tablo 1'de verilmiştir. Bu çalışmalarda, genellikle KKA'nın pirolizi, AÇ'nin pirolizi veya endüstriyel (kağıt, süt endüstrisinin) arıtma çamurlarının pirolizi gibi çalışmaların yapıldığı gözlenmiştir. Bunlardan farklı olarak son yıllarda KKA ve AÇ'nin birlikte piroliz edildiği sınırlı sayıda çalışma [2],[16] gerçekleştirilmiştir. Agar ve diğ. [16] tarafından yapılan çalışmada KKA'nın kompostlanabilir organik kısmı ve AÇ karıştırılarak, farklı sıcaklıklarda piroliz ürün verimi incelenmiş ve elde edilen biyoçar ve gaz ürünlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Sun ve diğ. [2] tarafından yapılan çalışmada ise KKA ve AÇ atıklarının birlikte piroliz edilmesi sırasında oluşan cıva emisyon miktarının azaltılması için piroliz işlemine etki eden çeşitli (ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı ve kalma süresi gibi) faktörlerin etkisi araştırılmıştır. KKA ve AÇ gibi atıkların birlikte-termal dönüşümü genel verimliliği ve ekonomik fizibiliteyi arttırmayı amaçlar [17]. Tablo 1'de belirtildiği gibi literatürde sadece KKA ve sadece AÇ'nin kullanıldığı, birlikte piroliz çalışmalarında ise KKA'nın sadece organik kısmı ile AÇ'nin ham madde olarak kullanıldığı görülmektedir. Bu noktadan hareketle bu çalışmada, mevcut literatür çalışmalarından [2],[16],[18] farklı olarak KKA (biyokütle, plastik, kağıt ve metal) ve AÇ atığının birlikte pirolizinin sinerjik etki yaratma potansiyeli araştırılmıştır. Bu amaçla, elde edilen piroliz sıvı ürün verimleri belirlenmiş ve sıvı ürünlerin karakterizasyon işlemi yapılmıştır. Sıvı ürünlerin karakterizasyonu için, elementel analiz, ısıl değer tayini, Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) ve Nükleer

Manyetik Rezonans (¹H-NMR) analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen bulgular irdelenmiştir.

Tablo 1. KKA ve AÇ'ler ile ilgili yapılan çalışmalardaki piroliz koşulları

Table 1. Pyrolysis conditions of MSW and SSS in reviewed literature studies.

Atık (hammadde) Türü	Ön İşlem	Piroliz Sıcaklığı, °C	Isıtma hızı, °C/dk.	Ref.
KKA	2 hafta güneş altında ve 105 °C'de 24 sa. kurutma	700-900	- ^a	[19]
KKA	105 °C'de atıktan türetilmiş yakıtı kurutma ve elekten geçirme	400-700	20	[20]
KKA	105 °C'de kurutma	350-500	- ^a	[21]
KKA	105 °C'de 24 sa. ve 2 hafta daha ilave hava ile kurutma	500	100	[22]
AÇ ^b	36 °C'de 2 gün kurutma	300 - 700	10	[23]
AÇ ^b	105 °C'de kurutma	500 ve 550	10	[24]
AÇ ^b	103 °C'de 24 sa. etüvde susuzlaştırma, öğütme ve elekten geçirme	300	17	[25]
AÇ ^b	105 °C'de 24 sa. kurutma, öğütme	400-700	- ^a	[26]
AÇ ^b	Kuru halde temin edilmiş	500	10	[8]
AÇ ^b	Çamur susuzlaştırma	450	- ^a	[15]
KKA ^c ve AÇ ^b	105 °C'de 24 sa. kurutma ve öğütme	350-750	10	[18]
KKA ^d ve AÇ ^b	Kurutma	700	- ^a	[16]
KKA ve AÇ ^e	1 sa. karıştırma ve 105 °C'de 24 sa. boyunca hava ile kurutma	250 - 1000	30	[10]
KKA ve AÇ ^b	Hava ile kurutma ve öğütme	300-700	5	[2]
Tarım ^f ve AÇ ^{**}	Çamur susuzlaştırma, hava ile kurutma ve 24 sa. boyunca 105 °C'de kurutma	300	20	[27]

^a: Çalışmada, ısıtma hızı belirtilmemiştir. ^b: Kentsel atıksu arıtma tesisi.

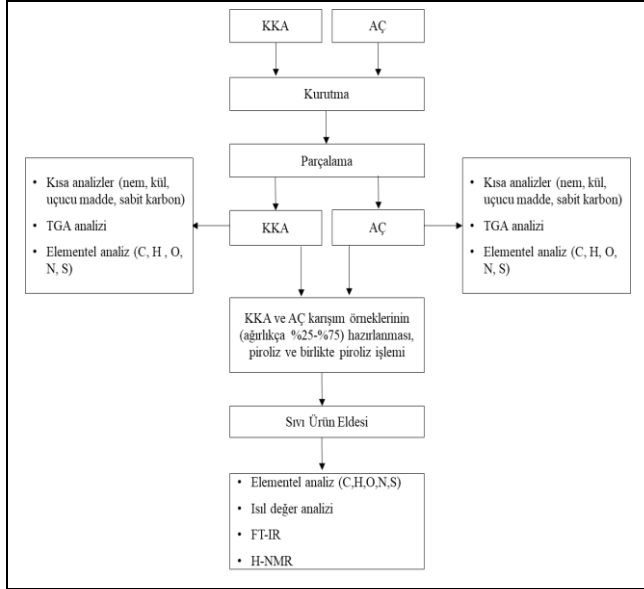
^c: KKA'nın organik kompozisyon kısmı. ^d: KKA'nın kompostlanabilir kısmı.

^e: Kağıt endüstrisi arıtma tesisi. ^f: talaş/pirinç saman karışımı.

2 Materyal ve metod

DeneySEL çalışmalarda kullanılan KKA'lar için Türkiye'deki karışık atık bileşimi dikkate alınarak [3] (%65 biyobozunur atık, %16 kağıt, %10 plastik, %6 cam ve %3 metal) analitik

örnekler oluşturulmuştur. AÇ atığı ise bir evsel atıksu arıtma tesisi dekantör çıkışından temin edilmiştir. Çalışmanın akış şemasının verildiği Şekil 1'den de görüleceği üzere ilk olarak, hazırlanan KKA ve AÇ numuneleri (Şekil 2) piroliz edilmeden önce nemin uzaklaştırılması ve boyutlarının küçültülerek homojen bir karışım elde edilmesi için kurutma ve parçalama işlemine tabi tutulmuştur. KKA için yapılan kurutma işlemi 75 °C'de 24 sa. (TS 10459) [28], AÇ içinse 105 °C'de 24 sa. (TS 9546) EN 12880 [29] şeklinde uygulanmıştır.



Şekil 1. Çalışmanın akış şeması.

Figure 1. Flow chart of the study.



a: Yaş biyobozunur atık. b: Kurutma sonrası biyobozunur atık. c: Parçalama sonrası piroliz işlemine tabi tutulan biyobozunur atık. d: Ambalaj atığı. e: AÇ. f: Kurutma sonrası parçalanan AÇ. g: Piroliz işlemine tabi tutulan AÇ.

Şekil 2. KKA ve AÇ'lere ait piroliz örneklerinin hazırlanması.

Figure 2. Preparation of MSW and SS pyrolysis samples.

2.1 Materyal analizleri

Hazırlanan analitik örnekler için nem içeriği ASTM D-3173, kül miktarı ASTM D-3174, uçucu madde miktarı ASTM D-3175 metotlarına göre belirlenmiştir. Analitik örneklerin sabit karbon miktarı ise ASTM D-3172'deki bağıntıya göre hesaplanmıştır. Bu analizler üç tekrarlı yapılmıştır.

Termogravimetrik analiz (TGA), materyallerin termal bozunma davranışlarının incelenmesi amacıyla uygulanan tekniklerden

birisidir [30],[31]. TGA bir örneğin kütlelerinde, artan sıcaklık sonucu meydana gelen ağırlık ve enerji değişimlerini grafiksel olarak belirlemek için kullanılır. Bu çalışmada TGA analizi, Setaram-Labsys Evo-TGA cihazı kullanılarak yapılmıştır. TGA analizi için 10'ar mg KKA ve AÇ örnekleri fırın içerisinde yer alan krozeye yerleştirilmiş ve analiz süresince örnekler ortama 20 cm³/dk. akış hızında sürekli bir azot gazı verilmiştir. Kütle kaybı (TG) ve kütle kaybı oranı (dTG) ölçümleri için KKA ve AÇ örnekleri 10 °C/dk. ısıtma hızında oda sıcaklığından 1000 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Analiz sonrasında örneklerin TG ve dTG eğrileri elde edilmiştir.

KKA ve AÇ hammaddelerinin piroliz işlemi öncesinde, % C, H, O, N ve S miktarlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Analiz için analitik örneklerden 1-2 mg alınmış ve LECO marka CHN ve S cihazları ile analiz edilmiştir. Söz konusu cihazda örnekler, yüksek sıcaklıkta, oksijenli ortamda katalitik yakma prensibi ile yakılmakta ve oluşan yanma gazları ayrı ayrı kolonlarda tutulduktan sonra her birinin örnekteki miktarı termal iletkenlik dedektörü aracılığıyla tespit edilmektedir.

2.2 Piroliz deneyleri

Piroliz çalışmaları, 380S paslanmaz çelikten üretilmiş 240 cm³ hacmindeki sabit yataklı Heinze tipi reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu reaktörü 4000 Watt gücünde, rezistanslı, izolasyonu yapılmış bir fırın çevrelemektedir. Piroliz deneylerinde ağırlıkça üç farklı oranda (M1: %25KKA + %75 AÇ, M2: %50 KKA + %50 AÇ, M3: %75 KKA +%25 AÇ) KKA ve AÇ karışımları ile M4: %100 KKA ve M5: %100AÇ'den oluşan analitik örnekler hazırlanmış, her bir bileşim için 15'er gramlık örnekler reaktöre yerleştirilmiş, sıvı toplama kapları ile bağlantıları yapılmış, kaçakları önlemek amacıyla bağlantı yerleri teflon bant ile iyice sarılmıştır. Sıvı ürün toplama işlemi, buz banyosuna yerleştirilmiş sıvı ürün toplama kapları ile yapılmıştır. Ayrıca, her iki hammadde de ayrı ayrı piroliz edilerek, ürün verimindeki değişim incelenmiştir. Her bir örnek için piroliz işlemi 400 °C'de, 10 °C/dk. ısıtma hızında, azot gazının kullanıldığı çalışma koşullarında gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklığın seçilmesinde, KKA ve AÇ atıklarının 400, 500 ve 600 °C'lerde gerçekleştirilen piroliz ürün verimleri, AÇ'de bulunması olası ağır metallere KKA'nın yapısından dolayı yüksek sıcaklıkta uçucu bileşiklere geçişinin engellenmesi, 600 °C'de çamurun gaza geçişinin önlenmesi ve böylelikle daha çok sıvı ürün eldesi ile 400 °C'de daha düşük enerji tüketimi beklentisi gibi parametreler belirleyici olmuştur. Piroliz işlemi tamamlandıktan sonra 1 sa. beklenecek gaz çıkışının sona ermesi sağlanmıştır. Bağlantılar sökülerek sıvı toplama kapları içinde biriken ürün, diklorometan (DCM) çözücüsü ile yıkanarak toplanmış ve evaporatörde DCM uzaklaştırılarak kalan miktar belirlenmiştir. Katı ürün miktarı, reaktörde kalan kalıntı tartılarak bulunmuştur. Gaz ürün verimi ise, organik madde temelinde ürün verimlerine ait farktan hesaplanmıştır. Her farklı atık karışım seti için piroliz çalışmaları üç tekrar yapılarak gerçekleştirilmiştir.

2.3 Sıvı ürün analizleri

Birlikte ve ayrı ayrı piroliz edilen KKA ve AÇ hammaddelerinden elde edilen sıvı ürünlerin karakterizasyonu için elementel analiz (C, H, O, N ve S), ısıl değer, FT-IR ve ¹H-NMR analizleri yapılmıştır.

Elementel analizler başlangıç analizlerinde olduğu gibi LECO marka elementel analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sıvı ürünlerin ısıl değerleri ise, IKA C200 kalorimetre cihazında herhangi bir ön işlem uygulanmadan belirlenmiştir.

Malzemelerdeki fonksiyonel grupların tespiti amacıyla yapılan FT-IR analizi, Shimadzu IRTracer 100 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örneklerin kızılotesi ölçüm spektrumları 400-4000 cm^{-1} aralığında 4 cm^{-1} spektral çözünürlük ile alınmıştır. Örnekteki çözücünden gelebilecek hataların önlenmesi için DCM çözücüsü cihazda kör numune olarak okutulmuştur. H-NMR spektrum analizi ile piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin yapısında bulunan hidrojenler ve bunların birbirlerine göre konumları belirlenmiştir. Örnekler kloroform-D1 çözücüsü kullanılarak hazırlanmış ve Bruker 500 MHz UltraShield NMR cihazında H-NMR spektrumları elde edilmiştir.

3 Bulgular

3.1 Materyal analiz sonuçları

KKA ve AÇ örneklerinin elementel, kısa (nem, kül, uçucu madde, sabit karbon) ve ısıl değer sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, kurutulmuş KKA'nın nem ve kül içeriğinin kurutulmuş AÇ'ye göre daha düşük, ancak uçucu madde miktarının daha yüksek olduğu, dolayısıyla daha fazla ısıl bozunma potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, daha yüksek kül içeriğine rağmen, daha yüksek karbon içeriği nedeniyle AÇ'nin ısıl değerinin KKA'ya göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Tablo 2. KKA ve AÇ'nin kısa analiz sonuçları.

Table 2. Proximate analysis results of MSW and SS.

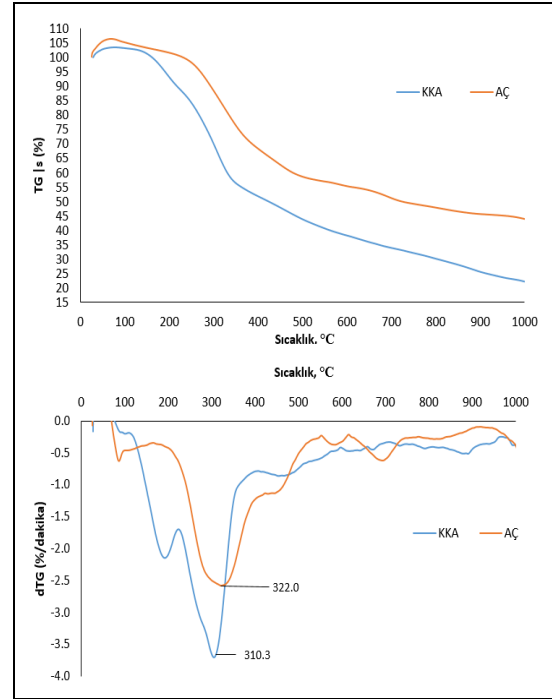
Analizler	Örnek türü	
	Kurutulmuş KKA	Kurutulmuş AÇ
C (%)	33.9 ±0.1	40.8 ±0.4
H (%)	6.5 ±0.1	6.4 ±0.0
N (%)	3.5 ±0.0	0.1 ±0.0
S (%)	3.9 ±0.1	5.0 ±0.1
O ^a (%)	35.1	10.2
Isıl değer (MJ/kg)	14.7 ±0.1	17.7 ±0.1
Nem (%)	2.9	4.9
Kül (%)	14.2	32.6
Uçucu Madde (%)	72.6	58.2
Sabit Karbon ^b (%)	10.4	4.2

^a: Nem ve kül değerleri de dikkate alınarak farktan hesaplanmıştır. ^b:Nem, kül, uçucu madde değerleri kullanılarak farktan hesaplanmıştır.

Ham KKA ve susuzlaştırma sonrası oluşan AÇ'ler sırasıyla %50-60 ve %70-90 seviyelerinde nem miktarına sahip olabilirler. Bu nedenle bu atıkların nem içeriğini azaltmak için bir termal kurutma aşaması gereklidir, ancak bu işlem yüksek miktarda enerji gerektirir. Atıkları kurutmak için kullanılacak güç, birincil enerji kaynaklarından sağlanıyorsa, KKA'lar ve AÇ'lere uygulanacak termal kurutma işlemi sürdürülebilir olmayacaktır. Bu durumun önüne geçilmesi için diğer proseslerden geri kazanılan atık ısının kullanılması [32] veya biyokurutma [33] gibi maliyeti düşük yöntemlerden bazıları tercih edilebilir.

KKA ve AÇ hammaddelerinin 10°C/dk. ısıtma hızında azot ortamında sıcaklığa bağlı olarak gerçekleştirilen TGA analizi, ağırlıktaki değişimlerin sıcaklığın bir fonksiyonu şeklinde TG (%) ve dTG (%/dakika) olarak ölçülmesiyle belirlenmiştir (Şekil 3(a)-(b)). TG (%) miktarları incelendiğinde 400 °C'de KKA'nın kütle kaybının yaklaşık %52, AÇ'nin ise %42 mertebesinde olduğu hesaplanmıştır. TGA grafiği incelendiğinde, analiz sonrası kalan kısmın KKA için kütlece yaklaşık %15, AÇ içinse yaklaşık %40 civarı olduğu görülmektedir ve bu durum kısa analiz sonuçlarını (kül içeriği;

%10.4 ve 32.6) destekler niteliktedir. Ayrıca, KKA ve AÇ için elde edilen türev termogravimetri eğrisine göre, KKA örneği için en yüksek ayrışma hızı 308.2 °C'de ölçülürken, AÇ için bu değer 318.9 °C olarak kaydedilmiştir. Ayrıca, AÇ'nin ayrışmasının tamamlandığı sıcaklık değerinin KKA 'ya göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. TGA kütle kaybı oranı grafiğinde Şekil 3(b) 700 °C'de gözlenen pike, kalsiyum karbonatın termal bozunmasının [34],[35], 900 °C'de gözlenen pike ise KKA içerisindeki bozunmalar sonrası (salımlanan uçucu gazlardan dolayı oluşacak) kütle azalmasının neden olduğu düşünülmektedir [34].



Şekil 3(a)-(b). KKA ve AÇ örneklerinin TG ve dTG analizleri.

Figure 3(a)-(b). TG and dTG analysis of MSW and SS samples.

3.2 Piroliz sonuçları

KKA ve AÇ atıklarının ayrı ayrı piroliz edildiği çalışmalar öncelikle üç farklı sıcaklık (400, 500 ve 600 °C) ve 10 °C/dk. ısıtma hızında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. KKA ve AÇ atıklarının pirolizi sonucu elde edilen ürün verimleri.

Table 3. Product yields of pyrolysis of MSW and SS at different temperature at dry-ashless basis.

Atık Türü	Sıcaklık (°C)	Katı Ürün (%)	Sıvı Ürün (%)	Gaz Ürün (%)
KKA	400	25.8 ±0.10	29.2 ±0.13	45.0 ±0.04
KKA	500	21.6 ±0.08	33.2 ±0.05	45.2 ±0.03
KKA	600	16.5 ±0.05	37.6 ±0.10	45.9 ±0.11
AÇ	400	32.0 ±0.14	29.0 ±0.12	39.1 ±0.08
AÇ	500	29.3 ±0.04	31.9 ±0.30	39.0 ±0.20
AÇ	600	26.5 ±0.10	27.4 ±0.23	46.1 ±0.32

Sıcaklık arttıkça, katı ürün verimi azalırken bozunmanın arttığı görülmektedir. KKA için katı üründeki bu azalmanın sıvı ürüne yansıtıldığı, gaz ürün verimlerinde herhangi bir değişiklik olmadığı dikkat çekmektedir. AÇ'nin pirolizinde ise, piroliz

sıcaklığı arttıkça gaz ürün veriminde artış gözlenmiş, ikincil reaksiyonlar nedeniyle 600 °C'de sıvı ürün veriminde bir azalma söz konusu olmuştur.

KKA ve AÇ'nin birlikte pirolizinde, üç farklı bileşimden (M1: %25 KKA + %75 AÇ, M2: %50 KKA + %50 AÇ, M3: %75 KKA + %25 AÇ) oluşan analitik örnekler 400°C sıcaklıkta piroliz edilmiştir. KKA ve AÇ'nin birlikte pirolizi sonrası elde edilen ürün verimleri Tablo 4'te gösterilmiştir. Tablo 4 verilerine göre, M1-M3 örneklerinde elde edilen katı ürün verimlerinin (bozunma değerlerinin) birbirine çok yakın olduğu gözlenmiştir. Bu örneklerde kullanılan KKA miktarının artması ile elde edilen gaz ürün miktarında bir artış olduğu görülmekte ve bu durumda, KKA içerisinde yer alan plastik kökenli kısmın bozunması ile sıvı üründen gaz ürüne doğru bir geçişin neden olduğu düşünülmektedir. M1 örneğinde (ağırlıkça %25 KKA ve %75 AÇ atıkları karıştırılarak birlikte piroliz edilmesi sonucu) elde edilen sıvı ürün veriminin diğer örneklerle kıyasla daha yüksek olduğu hesaplanmıştır. KKA ve AÇ atıklarının birlikte piroliz edilmesi sırasında, plastiklerin pirolizinde daha kolay oluşan sıvı fazdan dolayı daha yüksek ısı ve kütle transfer oranlarının bir sonucu olarak reaksiyonu hızlandırdığı düşünülmektedir [36],[37].

Tablo 4. 400 °C'de KKA ve AÇ'nin pirolizi/birlikte pirolizi sonucu elde edilen ürün verimleri (kuru-külsüz bazda).

Table 4. Product yields of co-pyrolysis of MSW and SS at 400 °C (at dry-ashless basis).

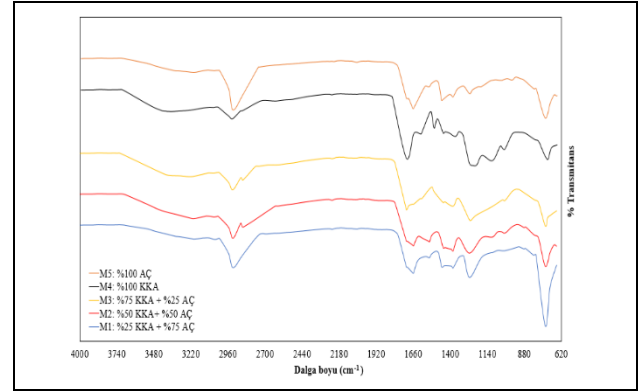
Örnek adı	Ağırlıkça atık karışımı	Ürün verimi (%)		
		Katı	Sıvı	Gaz
M1	%25 KKA + %75 AÇ	33.8 ± 0.14	34.1 ± 0.19	32.1 ± 0.08
M2	%50 KKA + %50 AÇ	33.3 ± 0.10	26.3 ± 0.22	40.4 ± 0.05
M3	%75 KKA + %25 AÇ	33.6 ± 0.08	21.1 ± 0.12	45.3 ± 0.17
M4	%100 KKA	33.5 ± 0.04	22.1 ± 0.24	44.4 ± 0.12
M5	%100 AÇ	32.0 ± 0.33	30.2 ± 0.37	37.8 ± 0.59

KKA ve AÇ atıklarının birlikte piroliz işlemi sonrası elde edilen sıvı ürünlerin kuru temelde yapışam elementel analiz ve üst ısıl değer sonuçları Tablo 5'te verilmiştir.

KKA ve AÇ'nin ayrı ayrı piroliz edildiği durumda elde edilen sıvı ürünün üst ısıl değeri sırasıyla 32.2 ve 37.8 MJ/kg olarak tespit edilmişken, M1 No.lu karışımın pirolizi sonrası elde edilen sıvı ürünün üst ısıl değeri yaklaşık 33.2 MJ/kg ölçülmüştür. M1 No.lu karışımın elementel kompozisyonu incelendiğinde, KKA'nın pirolizinden elde edilen sıvı ürüne göre, içerdiği % C ve H miktarlarının daha yüksek olmasının ısıl değer artışına [38] neden olabileceği düşünülmektedir. KKA'dan elde edilen sıvı ürünün ısıl değeri Ding ve diğ. [39] göre yaklaşık 27.5-32.0

MJ/kg, AÇ'nin pirolizi ile elde edilen sıvı ürünün ısıl değerinin ise yaklaşık 36-38 MJ/kg [40] arasında olabileceği ifade edilmiştir. Birlikte piroliz sonrası elde edilen sıvı ürünlerin ısıl değerleri yüksek oksijen içeriğinden dolayı geleneksel dizel ve benzin gibi yakıtlara göre düşük olmalarına rağmen iyileştirilerek bir yakıt haline getirilebilmesi için de yeterli bir seviyededir [41]. Sıvı ürünlerin içerisinde bulunan nem oranı, bu ürünlerin ön işlem uygulanmadan kullanımını zorlaştırabilmektedir. KKA'nın pirolizi sonrası elde edilen sıvı ürünün su miktarının yaklaşık %5 ile %10 arasında [42],[43], AÇ pirolizi sonrası elde edilecek sıvı üründe ise bu miktarın yaklaşık %10 ile %20 arasında olması beklenmektedir [26],[35],[44]. Su miktarının azaltılması için piroliz çalışma sıcaklığı yükseltilerek yüksek sıcaklığın adsorbe edilmiş suyun kademeli olarak salınmasına yardımcı olması beklenabilir [26].

KKA, AÇ ve bunların ağırlıkça farklı oranlarının birlikte pirolizi sonrası elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 4'te gösterilmiştir.



Şekil 4. Birlikte piroliz işlemi sonrası sıvı ürünlere ait FT-IR spektrumları.

Figure 4. FT-IR spectrum of liquid products after co-pyrolysis.

%100 KKA ve %100 AÇ örneklerinin piroliz işlemi sonrası spektrum üzerinde pik yaptığı, bazı değerlerin birbirinden farklı olduğu görülmüştür. M1, M2 ve M3 spektrumlarının pik yaptıkları spektral aralıkların birbirlerine yakın olduğu sadece bu noktadaki % transmittans değerlerinin ağırlık oranlarına göre birbirinden farklı olduğu gözlenmiştir. KKA'nın pirolizinden elde edilen sıvı ürünler, atıkların polimerik yapısı ve potansiyel birincil ve ikincil reaksiyonların aralığı nedeniyle kimyasal olarak çok karmaşıktır [38]. Bu çalışmada, KKA ve AÇ'nin birlikte pirolizi sonrası elde edilen sıvı ürünlerin FT-IR spektrumunun tüm örnekler için benzer tepe noktaları gösterdiği ve karışımdaki AÇ miktarının %75 olduğu M1 örneğinde (belirli 620-880 cm⁻¹ gibi dalga boyunda) transmittans değerinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

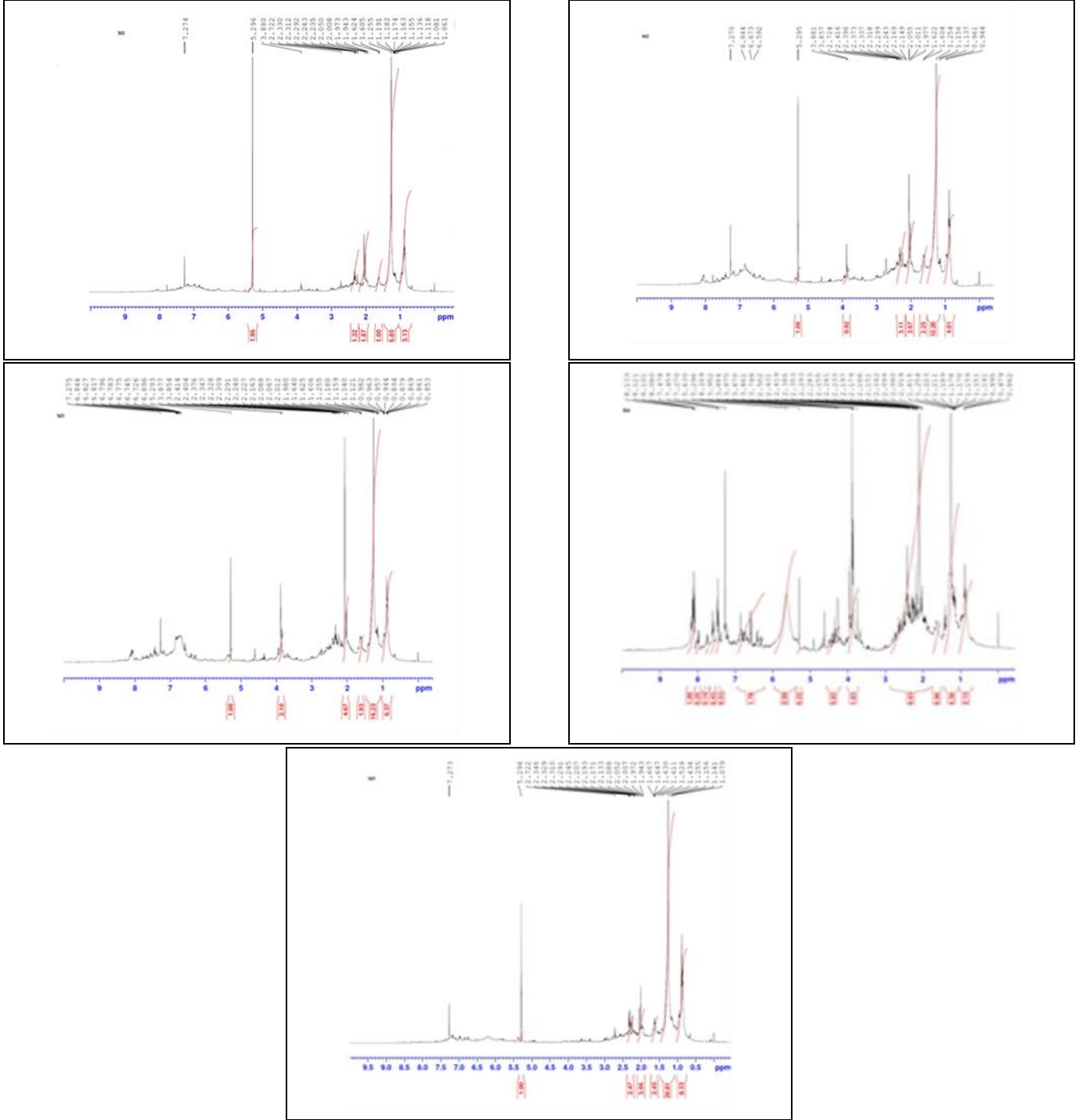
Tablo 5. Birlikte piroliz işlemi sonrası sıvı ürünlerin elementel analiz ve ısıl değer sonuçları.

Table 5. The results of elemental analysis and heating values of liquid products after co-pyrolysis of MSW and SS.

Örnek Adı	Ağırlıkça Atık Karışımı	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Isıl Değer (MJ/kg)
M1	%25 KKA+%75 AÇ	64.8±0.3	9.6±0.3	6.2±0.7	3.9±0.1	33.2±0.1
M2	%50 KKA+%50 AÇ	59.7±0.5	9.4±0.0	5.9±0.0	3.6±0.0	32.9±0.1
M3	%75 KKA+%25 AÇ	59.0±0.7	9.2±0.6	4.6±0.0	3.2±0.2	31.9±0.2
M4	%100 KKA	62.6±1.1	8.6±0.3	1.3±0.1	2.9±0.1	32.2±0.4
M5	%100 AÇ	66.2±0.1	10.5±0.3	6.7±0.2	4.1±0.1	37.8±0.5

Sıvı örnekler ile ilgili pik yapan spektral değerler ve bu değerlerin temsil ettiği kimyasal bağlar beş farklı aralıkta tespit edilmiştir. Birincisi 2924 cm^{-1} 'de C-H bağları ile ilişkili olup bu bölgelerde alifatiklerin varlığından söz edilebilir. 1710 cm^{-1} 'deki ikinci pikin C=O bağlarının gerilmesi ile karboksilik asitlerin ve bunların türevleri ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. 1500 ve 1625 cm^{-1} dalga boyu aralığında olan

piklerin, C=C gerilmesi ile mono ve polisiklik, ikame edilmiş aromatik grupları temsil ettiği [34], 1180-1360 cm^{-1} dalga boyu arasındaki piklerin C-N bağı yani aminlerin varlığı ile ilişkili olduğu, 700-1000 cm^{-1} arasındaki piklerin ise C=C gerilmesi ile alken ve aromatikler ile ilişkili olduğu tahmin edilmektedir. [38],[45]-[47]. $^1\text{H-NMR}$ sonuçlarına göre Şekil 5'teki kimyasal kayma değerleri dikkate alınarak % değerleri hesaplanmış ve Tablo 6 oluşturulmuştur.



Not: M1: %25KKA + %75AÇ, M2: %50KKA+ %50AÇ, M3: %75 KKA+ %25AÇ, M4: %100 KKA, M5: %100 AÇ.

Şekil 5. KKA ve AÇ atıklarının piroliz sıvı ürünlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları.

Figure 5. The $^1\text{H-NMR}$ spectrum of liquid products of co-pyrolysis of MSW and SS wastes.

Tablo 6. KKA ve AÇ atıklarının piroliz sıvı ürünlerine ait ¹H-NMR analiz sonuçları.

Table 6. ¹H-NMR analysis results of liquid products obtained from co-pyrolysis of MSW and SS wastes.

Hidrojen türü	Kimyasal kayma, ppm	%				
		M1	M2	M3	M4	M5
Aromatikler	6.3 - 9.0	-	-	-	17.37	-
Fenolik (OH) ya da olefinik proton	4.0 - 6.3	12.15	3.68	9.60	16.59	2.61
Alken grubuna bağlı alifatik/aromatik bileşikler	1.8 - 3.0	19.78	28.35	14.46	35.24	14.43
Diğer alifatikler (sadece alifatik ile bağlı)	0.4 - 1.8	68.07	67.97	75.94	30.79	82.96

M1: %25 KKA + %75 AÇ. M2: %50 KKA + %50 AÇ. M3: %75 KKA + %25 AÇ. M4: %100 KKA. M5: %100 AÇ.

Tablo 6'daki kimyasal kayma gerilmeleri ile ilgili olası protonların atanması Chemical Shifts in ¹H-NMR Spectroscopy [48] çalışmasına göre yapılmıştır. Bu değerlere göre M1, M2 ve M3 kodlu örneklerin sıvı ürünlerinin yapısının büyük bir kısmının alifatik bileşiklerden oluştuğu gözlenmiştir. Ayrıca, alken grubuna bağlı alifatik/aromatik bileşiklerin %14-35 oranında sıvı ürünlerde yer aldığı belirlenmiştir. Sadece M4 No.lu sıvı üründe FT-IR sonuçlarına benzer şekilde yaklaşık %17 oranında aromatik bileşiklerin var olduğu görülmektedir. M5 No.lu AÇ'nin sıvı ürün yapısının, uzun düz zincirli hidrokarbonlar ve alken grubuna bağlı alifatik/aromatik bileşikler bağlanmış kümelerden oluştuğu düşünülmektedir [49].

4 Sonuçlar

Bu çalışmada, günümüzde artan miktarları nedeniyle küresel boyutta en önemli çevre sorunlarından biri olan KKA ve AÇ atıklarının arıtılması ve değerlendirilmesi için bu atıkların birlikte piroliz işlemi ile değerlendirilmesi irdelenmiş ve elde edilen sıvı ürünün karakterizasyonu yapılmıştır. Çalışma ile ilgili önemli tespitler aşağıda özetlenmiştir.

- Ağırlıkça farklı oranlarda hazırlanan analitik örneklerden en yüksek piroliz sıvı ürün verimi M1: %25 KKA ve %75 AÇ'nin karışımı ile hazırlanan analitik örnekte tespit edilmiştir. M1 No.lu analitik örnekte elde edilen sıvı ürün verimi, KKA ve AÇ'nin ağırlıkça karışım yapılmadan piroliz edildikleri durumda elde edilen sıvı ürün verimine göre sırasıyla %55 ve %13 daha yüksek bulunmuştur. Bu duruma, KKA'nın içerisinde yer alan plastik atığın, AÇ ile birlikte piroliz edilmesi ile AÇ'nin bozunması üzerinde olumlu bir etki yaratmasının sebep olduğu düşünülmektedir,
- FT-IR spektrumu tüm örnekler için benzer tepe noktaları göstermiş olup, birlikte piroliz edilen örneklerde AÇ miktarının artışı ile 620-880 cm⁻¹ dalga boylarında transmittans değerlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir,
- Piroliz işlemleri sonrası elde edilen beş farklı sıvı ürün için yapılan ¹H-NMR sonuçları, sıvı ürünlerin yapısının büyük kısmının alifatik bileşiklerden oluştuğunu göstermiştir.

Piroliz yöntemi, atıkların pirolizi sonrası elde edilen özellikli sıvı ve gaz ürün gibi çıktılarının bileşimleri nedeniyle kullanılabilirliklerinin olduğu bir enerji dönüşüm teknolojisi olarak dikkat çekmektedir. Piroliz sıvı ürün veriminin daha da artırılmasına yönelik, katalizör kullanılması da değerlendirilebilir. Sürdürülebilir kentsel katı atık yönetimi için her iki atığın da depolama sahalarına gönderilmesi yerine birlikte piroliz edilerek katma değeri olan ürünler elde edilmesi

çevresel ve ekonomik açıdan katkı sağlayacak bir seçenek olarak görülmektedir.

5 Conclusions

MSW and SS wastes treatment are one of the most important environmental problems due to their increased amount, therefore in this study, it was investigated these wastes valorization with the co-pyrolysis process and obtained liquid product from this process was characterized. Important findings from this study are summarized below:

- It was observed that M1 (25% of MSW and 75% of SS) sample showed the highest liquid yield compared to other samples which is prepared by different weight ratio. For the M1 sample, the liquid product yield was calculated 55% and 13% higher than M4 and M5 samples which were pyrolyzed without weight mixing between each other. This case might have occurred that plastic waste part contained in the MSW is co-pyrolyzed with SS wastes, therefore it is thought that plastic waste has a positive effect on the degradation of SS waste,
- FT-IR spectrum was observed that similar peaks in all analyzed samples. In the co-pyrolysis samples, with increasing of SS amount, the transmittance values have been determined higher in the range from 620 to 880 cm⁻¹,
- According to ¹H-NMR results, it has been determined that most of the five different liquid product structures obtained after the pyrolysis process have consisted of aliphatic compounds.

The pyrolysis method draws attention as an energy conversion technology that can be used for wastes valorizing such as (bio char, liquid, and gas) products. To improve the yield of the pyrolysis liquid product might be considered to use a catalyst. For sustainable municipal solid waste management, valorizing these wastes together instead of sending them to landfill sites, and so the co-pyrolysis process converts them to valuable products, it also might be considered an option contributing economic and environmental aspects.

6 Teşekkür

Bu çalışma, Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı (Proje No: 19ADP068) tarafından desteklenmiştir. Yazarlar ayrıca, teknik desteklerinden dolayı Anadolu Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Uygulama Merkezi personeline ve Çevre Yük. Müh. Özge Yorulmaz'a teşekkür eder.

7 Yazar katkı beyanı

Bu çalışmada, tüm yazarlar fikrin oluşması ve tasarımına katkıda bulunmuştur. Alp ÖZDEMİR makalenin taslak halinin yazılması, literatür taraması, deneylerin yapılması ve sonuçların incelenmesi başlıklarında; Aysun ÖZKAN deneylerin yapılması, sonuçların incelenmesi, yazım denetimi ve içerik açısından makalenin kontrol edilmesi başlıklarında; Zerrin GÜNKAYA yazım denetimi ve içerik açısından makalenin kontrol edilmesi; Müfide BANAR makalenin yazım denetimi ve içerik açısından kontrol edilmesi ve danışmanlığına katkı sunmuşlardır.

8 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur.

Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

9 Kaynaklar

- [1] Gherghel A, Teodosiu C, De Gisi S. "A review on wastewater sludge valorisation and its challenges in the context of circular economy". *Journal of Cleaner Production*, 228, 244-263, 2019.
- [2] Sun Y, Tao J, Chen G, Yan B, Cheng Z. "Distribution of Hg during sewage sludge and municipal solid waste co-pyrolysis: influence of multiple factors". *Waste Management*, 107, 276-284, 2020.
- [3] T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı. "Ulusal Atık Yönetimi ve Eylem Planı 2016-2023". http://webdosya.csb.gov.tr/db/cygm/haberler/ulusal_at_k_yonetim--eylem_plan--20180328154824.pdf (15.12.2020).
- [4] Chen DMC, Bodirsky BL, Krueger T, Mishra A, Popp A. "The world's growing municipal solid waste: trends and impacts". *Environmental Research Letters*, 15(7), 1-12, 2020.
- [5] Türkiye İstatistik Kurumu. "Belediye Atık İstatistikleri, 2018". <https://tuikweb.tuik.gov.tr/PreHaberBultenleri.do?id=30666> (30.01.2021).
- [6] Kiselev A, Glushankova I, Rudakova L, Baynkin A, Magaril E, Rada EC. "Energy and material assessment of municipal sewage sludge applications under circular economy". *International Journal of Energy Production and Management*, 5(3), 234-244, 2020.
- [7] Türkiye İstatistik Kurumu. "Belediye Atıksu İstatistikleri, 2018". <https://tuikweb.tuik.gov.tr/PreHaberBultenleri.do?id=30667> (01.02.2021)
- [8] Tomasi Morgano M, Leibold H, Richter F, Stapf D, Seifert H. "Screw pyrolysis technology for sewage sludge treatment". *Waste Management*, 73, 487-495, 2018.
- [9] Velghe I, Carleer R, Yperman J, Schreurs S. "Study of the pyrolysis of municipal solid waste for the production of valuable products". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92(2), 366-375, 2011.
- [10] Fang S, Yu Z, Lin Y, Hu S, Liao Y, Ma X. "Thermogravimetric analysis of the co-pyrolysis of paper sludge and municipal solid waste". *Energy Conversion and Management*, 101, 626-631, 2015.
- [11] Jayaraman K, Gökalp I. "Pyrolysis, combustion and gasification characteristics of miscanthus and sewage sludge". *Energy Conversion and Management*, 89, 83-91, 2015.
- [12] Chhabra V, Shastri Y, Bhattacharya S. "Kinetics of pyrolysis of mixed municipal solid waste-a review". *Procedia Environmental Sciences*, 35, 513-527, 2016.
- [13] Bridgwater AV. "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading". *Biomass and Bioenergy*, 38, 68-94, 2012.
- [14] Yaman S. "Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks". *Energy Conversion and Management*, 45(5), 651-671, 2004.
- [15] Szaja A. "Phosphorus recovery from sewage sludge via pyrolysis". *Annual Set The Environment Protectio*, 15, 361-370, 2013.
- [16] Agar DA, Kwapinska M, Leahy JJ. "Pyrolysis of wastewater sludge and composted organic fines from municipal solid waste: laboratory reactor characterisation and product distribution". *Environmental Science and Pollution Research*, 25(36), 35874-35882, 2018.
- [17] Bøjer M, Jensen PA, Frandsen F, Dam-Johansen K, Madsen OH, Lundtorp K. "Alkali/Chloride release during refuse incineration on a grate: full-scale experimental findings". *Fuel Processing Technology*, 89(5), 528-539, 2008.
- [18] Wang X, Chang VW, Li Z, Chen Z, Wang Y. "Co-pyrolysis of sewage sludge and organic fractions of municipal solid waste: Synergistic effects on biochar properties and the environmental risk of heavy metals". *Journal of Hazardous Materials*, 412, 1-12, 2021.
- [19] Xu F, Ming X, Jia R, Zhao M, Wang B, Qiao Y, Tian, Y. "Effects of operating parameters on products yield and volatiles composition during fast pyrolysis of food waste in the presence of hydrogen". *Fuel Processing Technology*, 210, 1-12, 2020.
- [20] Yan M, Zhou X, Zhang S, Liao W, Zhu G, Wang J, Kanchanatip E, Khan MS. "Municipal solid waste pyrolysis under circulated pyrolytic gas atmosphere". *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 23(3), 1141-1151, 2021.
- [21] Zhou H, Meng A, Long Y, Li Q, Zhang Y. "Interactions of municipal solid waste components during pyrolysis: a TG-FTIR study". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 108, 19-25, 2014.
- [22] Merdun H, Sezgin İV, Güzelçiftçi B. "Evaluation of bio-oil compounds of catalytic fast pyrolysis by multivariate analysis". *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 25(3), 297-303, 2019.
- [23] Hossain MK, Strezov V, Chan KY, Ziolkowski A, Nelson PF. "Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar". *Journal of Environmental Management*, 92(1), 223-228, 2011.
- [24] Zhou J, Liu S, Zhou N, Fan L, Zhang Y, Peng P, Anderson E, Ding K, Wang Y, Liu Y, Chen P, Ruan R. "Development and application of a continuous fast microwave pyrolysis system for sewage sludge utilization". *Bioresource Technology*, 256, 295-301, 2018.
- [25] Agrafioti E, Bouras G, Kalderis D, Diamadopoulos E. "Biochar production by sewage sludge pyrolysis". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 72-78, 2013.
- [26] Wei F, Cao JP, Zhao XY, Ren J, Wang JX, Fan X, Wei XY. "Nitrogen evolution during fast pyrolysis of sewage sludge under inert and reductive atmospheres". *Energy & Fuels*, 31(7), 7191-7196, 2017.

- [27] Huang H-j, Yang T, Lai F-y, Wu G-q. "Co-pyrolysis of sewage sludge and sawdust/rice straw for the production of biochar". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 125, 61-68, 2017.
- [28] Türk Standartları. "Atıklar ve Katı Atıklarda Rutubet Tayini". Ankara, Türkiye, 10459, 1992.
- [29] Türk Standartları. "Çamurların Karakterizasyonu-Kuru Kalıntı ve Su Muhtevası Tayini". Ankara, Türkiye, 9546, 2002.
- [30] Ansah E, Wang L, Shahbazi A. "Thermogravimetric and calorimetric characteristics during co-pyrolysis of municipal solid waste components". *Waste Management*, 56, 196-206, 2016.
- [31] Fang S, Yu Z, Lin Y, Lin Y, Fan Y, Liao Y, Ma X. "Effects of additives on the co-pyrolysis of municipal solid waste and paper sludge by using thermogravimetric analysis". *Bioresource Technology*, 209, 265-272, 2016.
- [32] Bianchini A, Bonfiglioli L, Pellegrini M, Saccani C. "Sewage sludge drying process integration with a waste-to-energy power plant". *Waste Management*, 42, 159-165, 2015.
- [33] dos Reis RF, Sergio Cordeiro J, Font X, Laguna Achon C. "The biodrying process of sewage sludge-a review". *Drying Technology*, 38(10), 1247-1260, 2019.
- [34] Tang Y, Ma X, Wang Z, Wu Z, Yu Q. "A study of the thermal degradation of six typical municipal waste components in CO₂ and N₂ atmospheres using TGA-FTIR". *Thermochimica Acta*, 657, 12-19, 2017.
- [35] Chanaka Udayanga WD, Veksha A, Giannis A, Lisak G, Lim T-T. "Effects of sewage sludge organic and inorganic constituents on the properties of pyrolysis products". *Energy Conversion and Management*, 196, 1410-1419, 2019.
- [36] Paradelo F, Pinto F, Gulyurtlu I, Cabrita I, Lapa N. "Study of the co-pyrolysis of biomass and plastic wastes". *Clean Technologies and Environmental Policy*, 11(1), 115-122, 2008.
- [37] Tang Y, Huang Q, Sun K, Chi Y, Yan J. "Co-pyrolysis characteristics and kinetic analysis of organic food waste and plastic". *Bioresource Technology*, 249, 16-23, 2018.
- [38] Buah WK, Cunliffe AM, Williams PT. "Characterization of products from the pyrolysis of municipal solid waste". *Process Safety and Environmental Protection*, 85(5), 450-457, 2007.
- [39] Ding K, Zhong Z, Zhong D, Zhang B, Qian X. "Pyrolysis of municipal solid waste in a fluidized bed for producing valuable pyrolytic oils". *Clean Technologies and Environmental Policy*, 18(4), 1111-1121, 2016.
- [40] Kim Y, Parker W. "A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil". *Bioresource Technology*, 99(5), 1409-1416, 2008.
- [41] Cunliffe AM, Williams PT. "Characterisation of products from the recycling of glass fibre reinforced polyester waste by pyrolysis". *Fuel*, 82(18), 2223-2230, 2003.
- [42] Song Q, Zhao HY, Xing WL, Song LH, Yang L, Yang D, Shu X. "Effects of various additives on the pyrolysis characteristics of municipal solid waste". *Waste Management*, 78, 621-629, 2018.
- [43] Song Q, Zhao H, Jia J, Yang L, Lv W, Bao J, Shu X, Gu Q, Zhang P. "Pyrolysis of municipal solid waste with iron-based additives: A study on the kinetic, product distribution and catalytic mechanisms". *Journal of Cleaner Production*, 258, 1-14, 2020.
- [44] Fonts I, Juan A, Gea G, Murillo MB, Arauzo J. "Sewage sludge pyrolysis in a fluidized bed, 2: influence of operating conditions on some physicochemical properties of the liquid product". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 2179-2187, 2009.
- [45] Chhabra V, Bambery K, Bhattacharya S, Shastri Y. "Thermal and in situ infrared analysis to characterise the slow pyrolysis of mixed municipal solid waste (MSW) and its components". *Renewable Energy*, 148, 388-401, 2020.
- [46] Lin Y, Liao Y, Yu Z, Fang S, Ma X. "A study on co-pyrolysis of bagasse and sewage sludge using TG-FTIR and Py-GC/MS". *Energy Conversion and Management*, 151, 190-198, 2017.
- [47] Zhu X, Zhao L, Fu F, Yang Z, Li F, Yuan W, Zhou M, Fang W, Zhen G, Lu X, Zhang X. "Pyrolysis of pre-dried dewatered sewage sludge under different heating rates: characteristics and kinetics study". *Fuel*, 255, 1-7, 2019.
- [48] LibreText Chemistry. "Chemical Shifts in ¹H NMR Spectroscopy". [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_\(LibreTexts\)/13%3A_Structure_Determination_-_Nuclear_Magnetic_Resonance_Spectroscopy/13.03%3A_Chemical_Shifts_in_H_NMR_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Organic_Chemistry_(LibreTexts)/13%3A_Structure_Determination_-_Nuclear_Magnetic_Resonance_Spectroscopy/13.03%3A_Chemical_Shifts_in_H_NMR_Spectroscopy) (06.02. 2021).
- [49] Shen L, Zhang DK. "An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low temperature pyrolysis in a fluidised-bed". *Fuel*, 82, 465-472, 2003.