



SONOELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE KÜKÜRT VE KÜL GİDERİMİ

İlkay KANAL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2016

İlkay KANAL tarafından hazırlanan “SONOELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE KÖMÜRDEN KÜKÜRT VE KÜL GİDERİMİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir

Danışman: Doç. Dr. Aylin AYTAÇ

Kimya Anabilim Dalında, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

İkinci Danışman: Doç. Dr. A. Elif SANLI

Elektrik- Elektronik Müh. Anabilim Dalında, Turgut Özal Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Başkan : Prof. Dr. Senay TAŞCIOĞLU

Kimya Anabilim Dalında, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye : Prof. Dr. Mehlika PULAT

Kimya Anabilim Dalında, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye : Prof. Dr. Semra BİLGİÇ

Kimya Anabilim Dalında, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi: 08/06/2016

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

İlkay Kanal

20/06/2016

SONOELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE KÜKÜRT VE KÜL GİDERİMİ
(Yüksek Lisans Tezi)

İlkay KANAL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2016

ÖZET

Kömür günümüzde hala önemini koruyan bir fosil yakıttır. Bu çalışmada Beypazarı linyit kömürünün içinde bulunan kükürdün ve külün uzaklaştırılması için sonoelektrokimyasal yöntem kullanılmıştır. Kömüre yanmadan önce uygulanan sonoelektrokimyasal yöntem, elektrokimyasal ve ultrasonik işlemlerin eş zamanlı olarak uygulanmasıdır. Ultrasonik yöntemle kül ve safsızlıkların uzaklaştırılması; elektrokimyasal yöntemle ise inorganik ve organik kükürdün giderilmesi amaçlanmıştır. Bu iki işlemin iki ayrı sistem yerine, tek bir sistemde ve aynı anda uygulanması, hem zaman, hem de kimyasal kullanımı açısından avantaj sağlamaktadır. 1M KOH ve 2 g kömür (200 µm) karıştırılarak hazırlanan bazik sulu kömür çözeltisi 20 kHz'lik bir ultrasonik banyo içine yerleştirilerek, elektroliz işlemi için üç elektrotlu sistem kurulmuştur. Sistem 20 dakika boyunca hem ultrasonik işleme tabi tutulurken, aynı anda +1V potansiyel uygulanarak elektroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler iyonik madde varlığında ve iyonik madde yokluğunda tekrarlanmıştır. Deneylerde kullanılan N-bütül-pirimidinyum-bromür iyonik maddesi, kömüre benzer yapısından dolayı organik sülfürün uzaklaştırılmasında etkin olan ve son yıllarda kömür elektroliz işlemlerinde kullanılan bir iyonik maddedir. Deneyler bazik ortamda gerçekleştirilmiştir. Bazik ortamda kömür içinde bulunan mineral oksitlerin yüzeyde tabaka oluşturmada, çözeltiye geçmekte ve sülfür giderimi artmaktadır. Yapılan çalışma sonucunda, işlem görmemiş ve işlem görmüş numunelerin FTIR analizleri ve analitik kükürt/kül/nem/kalorifik değer tayinleri yapılmıştır. İyonik madde eklenmeden önce düşük olan kül miktarı, iyonik madde ilave edildikten sonra az miktarda yükselmiştir. Analizlerde toplam kükürt miktarının yarı yarıya azalması sonoelektrokimyasal işlemin kükürt gideriminde başarılı olduğunu göstermektedir. En dikkat çekici iyileşme ise işlem görmemiş kömür numunesinin 2120 kcal olan kalorifik değerinin, iyonik maddesi ilave edilen sulu kömür çözeltisine +1 V'da 20 dakika sonoelektrokimyasal işlem uygulanmasından sonra 4275 kcal'ye yükselmesidir. Kalorifik değerdeki yaklaşık 2 katlık artışa, +1 V'da yapılan elektroliz sonrasında kömürün yapısında oluşan yeni alifatik ve aromatik zincirlerin neden olduğu düşünülmektedir. Yeni oluşan bu yapılar FTIR analizleri ile belirlenmiştir. Ancak bu yapıların oluşmasında iyonik maddenin rolünün daha ileri çalışmalar yapılarak aydınlatılması gerekmektedir. Sonuç olarak Sonoelektrokimyasal işlemin iyonik madde içeren bazik sulu kömür çözeltisi içinde kükürt gideriminde ve kömürün kalorifik değerinin iyileştirilmesinde dikkate değer bir fayda sağladığı görülmektedir. Sanayi uygulamaları açısından fizibilite çalışmaları yapılması gerekmektedir.

Bilim Kodu : 20114
 Anahtar Kelimeler : Ultrasonik, elektrokimyasal, sonoelektrokimyasal, iyonik madde
 Sayfa Adedi : 69
 Danışman : Doç. Dr. Aylin AYTAÇ
 İkinci Danışman : Doç. Dr. Ayşe Elif SANLI

SULFUR AND ASH REMOVAL WITH SONOELECTROCHEMISTRY METHOD

(M. Sc. Thesis)

İlkay KANAL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2016

ABSTRACT

Coal is still an important fossil fuel today. In this study, sonoelectrochemical method was used for desulfurization and demineralization of Beypazarı lignite coal. Sonoelectrochemical method which was applied before combustion of coal was the simultaneously implementation of electrochemical and ultrasonic processes. Through ultrasonic method; deashing and demineralization; and through electrochemical method desulfurization of organic and inorganic sulfur were aimed. Instead of using these two processes in two separate system, carrying out them in one system and at the same time provided advantages both for time and chemical usage. The basic aqueous solution of coal, prepared with mixture of 1M KOH and 2g coal (with 200 μ m particles size), was placed in a 20 Khz's ultrasonic bath and three-electrode system was set for electrolysis. Electrolysis process was carried out through ultrasonic process and +1V potential was applied at the same time for 20 minutes. These procedures were repeated by adding ionic solution. The N- butyl-primidium bromur used in the experiments, which is active in removing organic sulphur due to similar structure to coal, is an ionic matter used in coal electrolysis processes in recent years. Experiments were carried out in basic/sub conditions. In basic/sub condition, mineral oxides in the coal pass into solution without forming thin film layer and sulphur disposal increases. As the result of this study, the FTIR analyses and analytic sulphur/ash/calorific/moisture value assignments of processed and non-processed samples were performed. The ash amount, which was low before adding ionic solution, increased little after adding ionic solution. In the analyses, the decline of the total sulphur amount half and half shows that sonoelectrochemical process is successful in disposal of sulphur. The most remarkable recovery is, the 2120 kcal calorific value of non-processed coal sample was increased to 4275 kcal after sonoelectrochemical process was conducted through 20 minutes at +1V with adding ionic solution to the basic aqueous solution. It was thought that new aliphatic and aromatic chains in the coal structure after electrolysis in +1V caused the twice increase in calorific value these new formations were defined by FTIR analyses. However, the role of ionic matter caused these new formations were required to clarify with further researches. Consequently, it is seen that sonoelectrochimical process takes a remarkable advantage in sulphur disposal that includes ionic liquid in basic/sub the basic aqueous solution of coal in recovery of calorific value of coal. Feasibility studies need to be conducted for industrial implementations.

Science Code	: 20114
Key Words	: Ultrasonic, Electrochemistry, Sonoelectrochemical, İonicliquid
Page Number	: 69
Supervisor	: Assoc. Prof. Dr. Aylin AYTAÇ
Co-Supervisor	: Assoc. Prof. Dr. Ayşe Elif SANLI

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca hep yanımda olan bilgisi ve deneyimiyle bana yol gösteren hocam Doç. Dr. Aylin AYTAÇ'a ve Doç. Dr. Ayşe Elif SANLI' ya ve bu tezi hazırlamamda yardımcı olan arkadaşım Sibel KUTLU'ya, analizlerde yardımcı olan Adularya Enerji Elektrik Üretim ve Madencilik A.Ş'nin çalışanlarına, çalışmalarım boyunca her zaman yanımda olan ve desteğinin hiçbir zaman esirgemeyen eşim Emre KANAL'a teşekkürü bir borç bilirim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Kömürün Oluşumu.....	3
2.2. Kömürdeki İnorganik Bileşikler	3
2.3. Kömürdeki Kükürt Türleri.....	3
2.3.1. Organik kükürt.....	4
2.3.2. İnorganik kükürt.....	4
2.4. Kükürt Giderim Yöntemleri.....	5
2.4.1. Yanma öncesinde kükürt giderimi	5
2.4.2. Yanma sırasında kükürt giderimi.....	6
2.4.3. Yanma sonrası kükürt giderimi.....	7
2.4.4. Kömürün gazlaştırma veya sıvılaştırma ile temiz yakıtı dönüştürülmesi	7
2.5. Elektrokimyasal Kükürt Giderimi.....	8
2.5.1. Elektrolizin kül giderimi üstüne etkisi	12
2.6. Ultrasonik Kükürt Giderimi	13

	Sayfa
2.6.1. Ultrasonik işlemin kükürt giderimi üstüne etkisi.....	15
2.7. Sonoelektrokimyasal Kükürt Giderimi	16
2.7.1. Sonoelektrokimyasal işlemin kükürt giderimi üzerine etkisi.....	17
2.7.2. Ortam pH'sının sonokimyasal işlem üstüne etkisi.....	18
2.8. İyonik Maddeler.....	20
2.8.1. Elektrolizle kükürt giderme üzerine iyonik maddelerin etkisi.....	22
2.8.2. İyonik maddelerin sonoelektrokimyasal kükürt giderimine etkisi.....	23
3. KÖMÜR ANALİZ YÖNTEMLERİ	31
3.1. FTIR (Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi) Analizleri	31
3.2. Kül Tayini	32
3.3. Toplam Kükürt Tayini	34
3.4. Kalorifik Değer Ölçümü	34
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	35
4.1. Kömür Numunelerinin Hazırlanması.....	35
4.1.1. Analizlerin yapılması	35
4.2. Ultrasonik İşlem Uygulaması	36
4.2.1. Kullanılan cihazlar	36
4.2.2. Deneysel yöntem.....	36
4.3. Elektroliz İşlem Uygulaması.....	37
4.3.1. Kullanılan cihazlar	37
4.3.2. Kullanılan çözeltiler.....	39
4.3.3. Deneysel yöntem.....	40
4.4. Sonoelektrokimyasal İşlem Uygulanması.....	41
5. SONUÇLAR.....	43

	Sayfa
5.1. Numunelerin Hazırlanması	43
5.2. Ultrasonik İşlem.....	45
5.3. Elektroliz İşlem Uygulaması.....	48
5.4. Sonoelektrokimyasal İşlem Uygulaması.....	51
6. DEĞERLENDİRME	63
KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	68
DİZİN.....	69

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı fonksiyonel grupların indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri ...	10
Çizelge 2.2. Kömür örneğinin üç farklı metottaki kükürt konsantrasyonu ve temiz kömür oranı.....	18
Çizelge 4.1. Sonoelektrokimyasal yöntemin uygulandığı deneysel işlemler	42
Çizelge 5.1. Analizi yapılan kömür numunesinin özellikleri	43
Çizelge 5.2. Ultrasonik işlem görmüş kömür numunelerinin özellikleri.....	45
Çizelge 5.3. Elektroliz işlemi görmüş kömür numunelerinin özellikleri.....	48
Çizelge 5.4. Sonoelektrokimyasal işlem altında 1M KOH eklenmiş kömür numunesinin iyonik madde eklenmeden ve iyonik madde eklendikten sonraki durumda numune özelliklerinin işlem görmemiş numune ile karşılaştırılması	53

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Kül gideriminde iyonik madde türlerinin etkisi.....	13
Şekil 2.2. Ultrasonik yöntem ile frekansın, kükürt formlarının uzaklaştırmasına etkisi.....	16
Şekil 2.3. Mineral maddenin ve ultrasonik işlemin TOC konsantrasyonuna etkisi.....	19
Şekil 2.4. Elektroliz ile kömürden organik kükürt giderimi üzerine iyonik maddelerin etki mekanizması	23
Şekil 2.5. İyonik maddelerin kimyasal yapısı	24
Şekil 2.6. Elektroliz hücresinde, iyonik madde yapısının kükürdün uzaklaştırılmasına etkisi.....	25
Şekil 2.7. İyonik maddelerin asidik ortamda elektrolizle, a) anotta b) katotta kükürt giderimi üzerine etkileri.....	27
Şekil 2.8. Çözeltiliye eklenen iyonik madde konsantrasyonunun kükürt giderim oranına etkisi	28
Şekil 2.9. Elektroliz hücresinde, sıcaklık artışıyla iyonik madde ilavesinin kükürt giderim oranına etkisi	29
Şekil 4.1. N-alkil piridinyumiumbromür'ün yapısı	40
Şekil 5.1. İşlem görmemiş kömür numunesinin F-TIR sonuçları.....	44
Şekil 5.2 Farklı sürelerde ultrasonik banyo içinde işlem görmüş bazik kömür çözeltilerinin akım potansiyel grafikleri	46
Şekil 5.3. Kömür çözeltisine eklenen 1M KOH çözeltisinin 20 dakika ultrasonik işlem sonucunda elde edilen çözeltinin F-TIR sonuçları.....	47
Şekil 5.4. Sulu bazik kömür çözeltisine eklenen iyonik maddenin 20 dakika 1V indirgenme potansiyel uygulanması sonucunda elde edilen akım zaman grafiği	48
Şekil 5.5. Kömür çözeltisine eklenen 1M KOH çözeltisinin -1V'ta 20 dakika potansiyel uygulaması sonucunda elde edilen çözeltinin F-TIR sonuçları.....	50
Şekil 5.6. Ultrasonik işlemde kömür çözeltisine eklenen 1M KOH çözeltisine eş zamanlı olarak 20 dakika, -1V indirgenme potansiyeli uygulandığında iyonik madde varlığında ve yokluğunda elde edilen akım-zaman grafiği.....	51

Şekil	Sayfa
Şekil 5.7. Ultrasonik işlemde kömür çözeltisine eklenen 1M KOH çözeltisine eş zamanlı olarak 20 dakika -1V indirgenme potansiyeli uygulandığında iyonik madde varlığında ve yokluğunda elde edilen akım-zaman grafiği	52
Şekil 5.8. 1M KOH eklenmiş kömür çözeltisinin 20 dakika, -1V potansiyel altında eş zamanlı ultrasonik işlemin uygulanması sonucunda elde edilen çözeltinin F-TIR sonuçları	55
Şekil 5.9. 1M KOH çözeltisine eklenmiş kömür çözeltisinin +1V potansiyel ve 20 dakika ultrasonik işlem ile a) iyonik madde eklenmeden ve b) iyonik madde eklendikten sonra elde edilen F-TIR sonuçları	56
Şekil 5.10. FTIR analizlerinin karşılaştırması	59
Şekil 5.11. FTIR analizlerinin karşılaştırması	61

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. MATTSON 100 marka FTIR cihazı.....	30
Resim 3.2. Carbolite marka yüksek sıcaklık fırını.....	31
Resim 3.3. Desikatör.....	31
Resim 4.1.Kullanılan kömür numunesi	33
Resim 4.2. Branson marka ultrasonik banyo	34
Resim 4.3. SCE Referans elektrot.....	35
Resim 4.4. Karbon çalışma elektrodu (2x2 cm ²).....	36
Resim 4.5. Karşı elektrot	37
Resim 4.6. Gamry Reference3000 Potanstiyostat/Galvanostat	37
Resim 4.7. Elektroliz işlem uygulaması	39
Resim 4.8. Sonoelektrokimyasal işlem uygulaması	40

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

$^{\circ}\text{C}$	Derece celcius
V	Volt
mv	Mili volt
ml	Mili litre
W	Watt
atm	Atmosfer
khz	Kilohertz

Kısaltmalar

Açıklamalar

ECDS	Elektrokimyasal Desülfürizasyon
CWS	Sulu Kömür Bulamacı
CaCO_3	Kalsiyum Karbonat
CaO	Kalsiyum Oksit
CaSO_4	Kalsiyum sülfat (alçı taşı)
CO_2	Karbon dioksit
HNO_3	Nitrik Asit
H_2O_2	Hidrojen peroksit
KOH	Ptaayum Hidroksit
-OH	Hidroksil
Pt	Platin
SCE	Doymuş Kalomel Elektrot
SO_2	Kükürt dioksit

1. GİRİŞ

Kömür yüzyıllardır birincil enerji kaynağı olarak kullanılmıştır. Sanayinin gelişmesine katkı sağlamaktadır. Ekonominin büyümesi ile enerji ihtiyacı hızla artmaktadır. Ana enerji kaynaklarımızın %23,5 unu kömür oluşturmaktadır. Dünya üzerindeki kömür rezervlerinin de yaklaşık olarak 6,2 trilyon tondan fazla olduğu tahmin edilmektedir. Günümüzde sanayileşmiş birçok ülkede kömür, petrol ve diğer yakıtların yerini almaktadır. 2030 yılında ise kömür ile petrolün kullanımının aynı seviyelere geleceği düşünülmektedir. Enerji talebindeki artış kömürün yeniden gündeme gelmesine neden olmuştur [1]. Kömür önemli bir enerji kaynağıdır. Kömürün uzun süre ana enerji kaynağı olarak görülmesine rağmen, kullanımı belirgin bir şekilde petrol ve gazdan daha büyük çevresel sorunlara neden olmaktadır. Dünya üzerindeki kömür rezervlerinin ancak %1'lik kısmını taş kömürü oluşturmaktadır. Diğer geride kalan kömür rezervleri alt bitümlü ve enerji değeri düşük kirli yakıtlardır. Fakat artan enerji ihtiyacını karşılayabilmek için hiç bir enerji kaynağını göz ardı etmek mümkün değildir.

Kömür yüksek oranda kükürt bileşikleri içermektedir. Kömürün %0,5–8 arasında değişen bu bileşenin, küresel bazda çevresel sorunları nedeniyle, kömürün yakılmasından önce mutlaka uzaklaştırılması istenmektedir. Enerji üretimi sırasında kömürün doğrudan yakılması ile dünyanın birçok yerinde fosil yakıtların yanması sonucu SO₂ emisyonları görülmektedir. SO₂ emisyonlarının en belirgin sonuçları arasında küresel soğuma gelmektedir. Bunun yanı sıra kömürün yanmasından sonra oluşan SO₂ gazı asit yağmurlarına neden olmaktadır [2]. Ayrıca insan sağlığını tehdit etmektedir.

Dünya rezervlerinin büyük bir kısmını linyit oluşturmaktadır. Ülkemizde ise buna paralel olarak kömür rezervlerinin büyük kısmı linyit yataklarından meydana gelmektedir. Çayırhan ve Beypazarı havzasındaki kömürler yüksek kükürt değerlerine sahiptir (toplam kükürt %8,2) [2]. Isıl değerinin düşük olması nedeniyle elektrik üretiminde veya kok üretiminde kullanılmaktadır.

Türkiye'deki elektrik üretiminin büyük bir kısmı kömürden karşılanmaktadır. Birincil enerji kaynağı olarak linyit kullanılmaktadır. Ülkemizdeki linyit ise yüksek kül, nem ve kükürt içermektedir. Kirli ve kalitesiz yakıt olarak nitelendirilmektedir. Kalitesiz kömürün

kirletici elemanları olan yüksek kül ve piritik kükürdün, mümkün olduğunca kaynağında iken giderilmesi gerekmektedir. Bu kirleticilerin kullanım alanlarına taşınmalarının önlenmesi bile yeterince ekonomik fayda sağlayacaktır. Kükürt yanabilen bir madde olduğundan kömürün kalorifik değerini düşürmez. Ayrıca yanma odası, kazan ve borularda korozyona sebep olur. Kömürlerin gerek termik santrallerde, gerekse endüstride ve ısınmada enerji kaynağı olarak kullanılmaları sırasında çevreyi mümkün olan en düşük düzeyde kirletmelerini sağlamak amacıyla, kül ve piritik kükürdün uzaklaştırılarak kalitelerinin iyileştirilmesi zorunludur. Kömürdeki kükürt türlerinin ve diğer safsızlıkların kömürden uzaklaştırılması için uygulanan yöntemleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler olmak üzere üç ana grup altında toplamak mümkündür. Fosil yakıtlar içerisindeki organik kükürt, kömürün yapısı içinde kimyasal bağlarla bağlıdır ve yakıt özelliklerine bağlı olarak toplam (organik ve inorganik) kükürt içeriğinin % 40-80'ini teşkil eder. Kömürdeki organik yapıli kükürdü uzaklaştırmak için maliyeti yüksek olan yakıtı dönüştürme (kömür ve petrolden gaz eldesi, kok üretimi gibi) işlemlerinin veya kimyasal işlemlerin yapılması gerekir. Piritik ve sülfatik kükürt, fiziksel zenginleştirme yöntemleriyle kömürden kolayca uzaklaştırılabilmektedir. Ayrıca yıkama yardımıyla kömürde kükürdün %20-30 oranında azaltıldığı, kireç ilavesiyle yapılan biriketlenme yöntemleriyle de linyitteki kükürdün yanma odasında %90'a varan oranda CaSO_4 biçiminde tutunabildiğı görülmektedir. Kimyasal yöntemlere oranla daha maliyeti düşük yöntemler olarak yer almaktadır.

Kömürün yanması sonucu oluşan külün giderilmesi için birçok geleneksel yöntem bulunmaktadır. Temiz kömür diye tanımlanabilen külsüz kömür elde edilmesi çalışmalarında, inorganik asit ve bazlarla kömürden külün uzaklaştırılması çalışmaları yapılmakla birlikte bu işlemler sonunda elde edilen çözelti hala % 0,1-0,7 oranında kül içermektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Kömürün Oluşumu

Kömür, katmanlı tortul çökeleklerin içinde bulunan katı, koyu renkli değişik oranlarda organik ve inorganik bileşikler içeren kayadır. Kömür karbon bakımından zengindir. Kömürün sınıflandırılması karbon elementine göre olmaktadır. Organik bileşiklerden, kömürün oluşması için geçen süre milyonlarca yılı bulmaktadır. Kömürün sınıflandırılması, geçirdiği oluşum süresi, bulundurduğu element ve minerallere göre yapılmaktadır. Kömür ne kadar eskiyse o derece yüksek ısı değere sahiptir.

Kalorifik değer, uçucu madde içeriği, sabit karbon miktarı, koklaşma ve kekleşme özellikleri temel alınarak, kömürler sert (taşkömürü) ve kahverengi (alt-bitümlü ve linyit) kömürler olarak iki ayrı sınıfa ayrılmıştır. Kaliteli kömür olarak bilinen taş kömürü 5700 kcal/kg' nin üzerinde kalorifik değere sahip kömürlerdir.

Kömürün yapısında, polisiklikhidrokarbon ana iskeleti üzerinde makro moleküler yapıda azot, oksijen ve kükürt içeren heterosiklik yapılar yer alır [3].

2.2. Kömürdeki İnorganik Bileşikler

Kömür içindeki inorganik bileşikler, kömürün yakılmasından sonra ortaya çıkan kül bileşimidir. Kömür içindeki mineral maddeler genellikle derişimler göz önünde bulundurularak sınıflandırılır [4]. Kömürün içindeki maddeler majör, minör, iz elementi olarak üç gruba ayrılır. Majör grup elementleri minerallerin %95 kısmını oluşturur. Kil mineralleri, kükürt mineralleri, silikatlı bileşikler şeklinde gruplandırılır. Minör maddelerin derişimleri %1-2 oranındadır. Kayaçların içinde oksitleri şeklinde bulunurlar. Bu elementleri As, Be, Cd, Co, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Th, U, V ve metal elementler Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, As, Cd, Sb, Bi, Ag, Au, Hg, Tl, Se olarak sayabiliriz.

2.3. Kömürdeki Kükürt Türleri

Kömürün yapısındaki kükürt bileşikleri kömürün kalitesini düşürmektedir. Bu nedenle kükürt türlerinin uzaklaştırılması gerekmektedir. Kömürler, içinde birçok yapıyı barındıran aromatik bileşiklerdir. Kömürdeki kükürt türleri, organik ve inorganik kükürt bileşikleri olarak iki ana grupta sınıflandırılabilir [3].

2.3.1. Organik kükürt

Kömür matriksinde yer alan ve kömürdeki karbon zincirine kimyasal bağlarla bağlı olan kükürt türüdür. Fiziksel yöntemlerle temizlenmesi mümkün değildir. Kömürün organik yapısındaki kükürdü uzaklaştırmak için kükürt giderim yöntemlerinin kullanması gerekmektedir. [5].

Organik kükürtler alifatik ve aromatik yapılar olmak üzere ikiye ayrılabilir [4].

Organik kükürt bileşikleri tiyofen, tiol, aril, sülfid ve disülfid gruplarıdır. Bu gruplar kömürde çok görülen kükürt türleridir. Organik kükürt tayini için geliştirilen cihazlar ise SEM-EDX, TEM işlemleri, mikroanalizprob cihazları olarak geliştirilmiştir [2].

2.3.2. İnorganik kükürt

İnorganik kükürtler sülfat, disülfür ve elementel kükürt şeklinde bulunurlar. Sülfat kükürdü ise Ca veya Fe ile bileşik oluştururlar. Susuz kalsiyum sülfat yanma esnasında külde kalır ve SO_x kirliliğine sebep olmaz. Demir sülfat ise suda çözünür ve yıkama esnasında kolayca ayrılır.

Disülfür bileşiklerinin büyük bir kısmı ise demirdisülfür (FeS_2). Pirit, markazit ve melnikovite-pirit en bilinen inorganik kükürt formlarıdır [5]. İnorganik kükürt, kömürün yapısına fiziksel bağlarla bağlı olduğundan kömür içinden uzaklaştırılması daha kolaydır.

2.4. Kükürt Giderim Yöntemleri

SO₂ emisyonlarını azaltmak için kullanılan yöntemler yanma öncesi, yanma sırasında ve yanma sonrası kükürt giderimleri olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmektedir.

2.4.1. Yanma öncesinde kükürt giderimi

Fiziksel yöntemler

Düşük kaliteli linyitlerde önemli miktarda var olan ve hava kirliliğinin nedeni olan kükürt, kömürün yanması öncesi bazı fiziksel yöntemlerle temizlenebilmektedir. Ancak bu şekilde inorganik kükürtlerin uzaklaştırılması mümkündür ve maximum %50-60 civarında inorganik kükürt bu şekilde uzaklaştırılabilmektedir. Organik kükürt ise fiziksel yöntemlerle temizlenememektedir [6].

Uygulanan fiziksel yöntemleri, flotasyon ve manyetik ayırma işlemleri olarak adlandırabiliriz. Flotasyon, kömürün suyu sevmeye (hidrofilik) ve suyu sevmeme (hidrofobik) özelliğini kullanarak çözücü içerisinde yüzdürülerek veya batması sağlanarak diğer malzemelerden ayrılmasını sağlayan zenginleştirme işlemidir. Genellikle kükürtlü bileşiklerin ayrılmasında kullanılır. Manyetik ayırma ise farklı manyetik duyarlılıktaki mineral tanelerinin uygun bir manyetik alan içinde birbirinden ayrılması yoluyla gerçekleştirilen zenginleştirme işlemidir. Bu yöntemlerle pirit içeren kömür parçacıklarının giderilmesi sağlanır. Ancak bir miktar kömür kaybı nedeniyle enerji kaybına yol açar.

Kimyasal yöntemler

Kimyasal yöntemler kömürün yapısına bağlıdır ve yapı içerisinde bulunan mineralleri gidermede diğer yöntemlere göre daha etkindir. Bu yöntem kükürt içeren bileşiklerin yükseltgenmesi ya da indirgenmesi esasına dayanır. Oksitleyici bileşikler olarak demir(3) bileşikleri, hidrojen peroksit, hipoklorit gibi bileşikler kullanılabilir. İndirgenme işlemleri için yüksek sıcaklık ve basınçta hidrosülfürizasyon yöntemi kullanılır. Kimyasal yöntemler oldukça pahalı, zor şartlarda gerçekleşen ve istenmeyen yan ürünlerin olduğu yöntemler olduğundan tercih edilmemektedir [7].

Biyoteknolojik yöntemler

Kükürt gideriminin mikroorganizmalar tarafından yapıldığı yöntemlerdir ve diğer yöntemlere göre bazı avantajları vardır. Daha düşük işletme masrafları gerektirirler.

Bazı mikroorganizmalar kükürtlü bileşikler oksitleyerek yaşamları için gerekli olan enerjiyi sağlarlar. Mikroorganizmaların bunu yapabilmeleri için ortamda daha kolay oksitlenebilen bileşiklerin olması ve ortam şartlarının, pH'ın, sıcaklığın, çözünmüş oksijen oranının uygun olması gerekmektedir. Bu şartlara en uygun ortam (1 Atm, 20-30 °C) oluşturulduğunda, mikroorganizmalar daha az enerjiye ihtiyaç duyar ve kolay işletme şartları sağlarlar. İstenmeyen yan ürün oluşturmazlar. Hem organik hemde inorganik kükürt bileşiklerinin uzaklaştırılmasını sağlarlar [7].

2.4.2. Yanma sırasında kükürt giderimi

Kömürün ve katı yakıtların yanması için oksitleyici ortamın yakıtla tam temas etmesi gerekmektedir. Kömürün enerji üretimi amaçlı yakılmasında üç sistem kullanılmaktadır: Kömürün sabit yatakta yakılması, kömürün askıda yakılması ve kömürün akışkan yatakta yakılmasıdır.

Sabit yatakta yakmada, kömür sabit yada hareketli bir ızgaranın üzerindedir ve hava düşük hızda aşağıdan yukarıya doğru kömürün içinden hareket eder. Kül, ızgara altından alınır. Askıda yanmada, kömürün 74 mikron altında öğütülüp hava ile kazana taşınması ve sıcak havada asılı halde yakılmasıdır. Akışkan yatakta yanması ise, kömür taneciklerinin sıcak akışkanlaştırılmış kum, kül veya tutucu yatağında yanması işlemidir.

Yanma sırasında kükürt gideriminde, küçük tanecik boyutunda gözenekli sorbentler olan CaCO_3 , Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 bileşikler yakıtla ilave edilerek kullanılır. Bu sorbentler yakıtla birlikte, ikincil hava ile veya alev bölgesinin üstünde yakma kamarasına verilmektedir. CaCO_3 veya Ca(OH)_2 'in yanma kamarasına atılması durumunda yaklaşık 850 °C'de CaO elde edilmekte, daha sonra 1000 °C civarında CaO ile SO_2 reaksiyona girerek CaSO_4 oluşmaktadır.



2.4.3. Yanma sonrası kükürt giderimi

Kömürün içeriğinde bulunan kükürt elementi kömürün yüksek sıcaklıkta yanması sonucu kükürt dioksit (SO_2) gazına dönüşmektedir. Oluşan baca gazı ilk önce soğutulur, daha sonra kireç taşının (CaCO_3) veya kirecin sulu süspansiyonu ile bir absorpsiyon kulesinde yıkanır. Gaz karışımı içinde bulunan SO_2 , kalsiyum sülfid veya sülfat oluşturmak üzere süspansiyon ile reaksiyona girer. Temizlenen gaz atmosfere gönderilir. Oluşan bu maddeler ortamdan uzaklaştırılmak amacıyla ya havanın oksijeni ile jipse ya da farklı inert yan ürünlere dönüştürülür. Elde edilen jips inşaat sanayiinde yararlı bir yapı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin uygulamaları ile kömürün kalitesi arttırılarak daha temiz bir yakıt haline getirilmesi amaçlanmaktadır.

2.4.4. Kömürün gazlaştırma veya sıvılaştırma ile temiz yakıta dönüştürülmesi

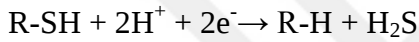
Günümüzde, gazlaştırma en önemli temiz kömür teknolojilerinden biridir. Linyit ve taşkömürünün gazlaştırılmasından elde edilen yakıtlar gelecek yıllarda petrol ve doğalgazın yerini alacak en güçlü adaylar olarak görülmektedir. Geçen yüzyılın ortalarında öncelikle taş kömürünün koklaştırılması sonucunda elde edilen yan ürün olarak benzen ve asfalt, boya ve ilaç sanayinde hammadde olarak kullanılmıştır. Zamanla kömürün gazlaştırılması konusu geliştirilmiştir. 1950'lerde petrol, tüm sanayi alanlarına girdiğinde kömürün önemi azalmıştır. Kömürün gazlaştırılması ile ilgili araştırmalar sürdürülmesine rağmen yine de gazlaştırma yöntemleri ve süreçleri geliştirilememiştir. 1970'li yıllarda yaşanan petrol krizi yüzünden kömürün gazlaştırılmasına ve sıvılaştırılmasına yönelik araştırmalar yeniden önem kazanmıştır.

Kömürün gazlaştırılmasındaki amaç; kömürün su buharı, hava, oksijen ve hidrojenle tepkimeye sokularak gaz ürünler elde edilmesidir [8]. Kömürün gazlaştırılmasıyla elde edilen gazların bileşim ve miktarı, kömürün tepkime yeteneğine, kullanılan gazların cinsine ve uygulanan gazlaştırma işlemine bağlıdır. Bu adımda ele geçen ham gaz çeşitli oranda CO , CH_4 , H_2 , CO_2 , su buharı ve N_2 içerir. Kullanılan kömürdeki kükürdün önemli bir kısmı da H_2S ve COS ham gaz içinde bulunur. Ham gaz karışımında bulunan CO , CO_2 'ye dönüştürülür ve su ile yıkanarak ayrılabilir. Ham gazdaki kükürtlü bileşikleri ayırarak ve hidrokarbonları parçalayarak istenilen özellikler sağlanabilir [9].

2.5. Elektrokimyasal Kükürt Giderimi

Elektrokimyasal kükürt giderimi (ECDS) hem indirgenme hem de yükseltgenme reaksiyonları üzerinden gerçekleştirilebilir. Kömürün kükürt giderimi sırasında kömür matrisinde bulunan kükürt içeren inorganik fazların çözülmesi için elektroyükseltgenme tercih edilmektedir. Piridin çözünmesi sonucunda oluşan ferrik iyonları kömürdeki kükürt içeren organik fazların oksidasyonu ve kükürt giderimi için yardımcı olmaktadır [10].

Elektrokimyasal kükürt giderimi fosil yakıtlarda kükürt içeren bileşiklerin indirgenmesine ve yükseltgenmesine dayanan tekniktir. Organik kükürt bileşiklerinin (R-SH olarak gösterilirler) elektrokimyasal indirgenmesi H₂S oluşumuna yol açmaktadır:

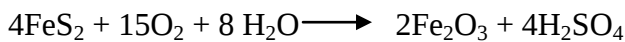
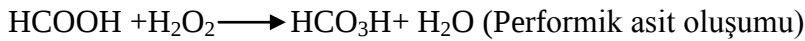


Oluşan H₂S gaz/sıvı ayırma işlemi ile uzaklaştırılır. Organik kükürt bileşiklerinin elektrokimyasal yükseltgenme tepkimeleri aşağıdaki gibidir:

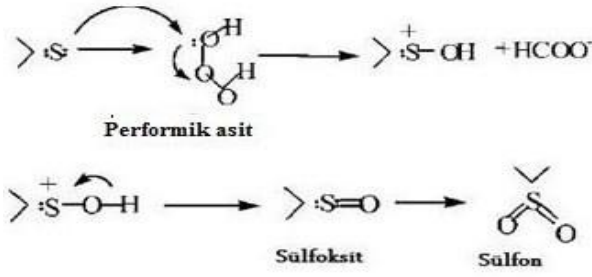


Bu mekanizmaya göre O içeren RSO_xH gibi RSH moleküllerinin yükseltgenmesi sonucunda SO₂ oluşur. Kükürt içeren bileşiklere oksijen ilave edilmesi kükürt bileşiklerinin polaritesini artırır ve böylece polar çözücülerle veya polar adsorbentlerin adsorpsiyonu ile uzaklaştırılmaları mümkün olabilir.

Kükürt giderim işlemi için elektrokimyasal uygulama sonucunda meydana gelen reaksiyonlar detaylı olarak aşağıdaki gibidir:



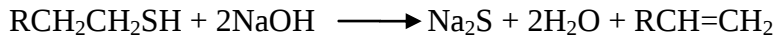
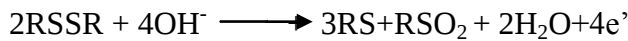
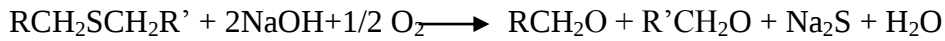
Organik kükürt bileşiklerinin yükseltgenmesinde elektrofilik madde ilavesi ile sülfonik asitten sülfon ve sülfoksitlerin oluşumu meydana gelir. Bu mekanizma aşağıdaki gibi yürür:



Bazik çözelti ile tüm kükürt formları etkin bir şekilde uzaklaştırılabilir. Piritik kükürdün, bazik çözeltiler ile reaksiyona girmesi sonucunda çözünebilir sülfatları oluşur. Tepkimeler aşağıdaki gibidir [11].



Alkali uygulaması ile tiyol ve disülfidler gibi fonksiyonel gruplar, bazı organik sülfür gruplarının çözünebilir tuzlarına dönüştürülürler. Aynı zamanda alkaliler oksidasyon sonucunda oluşan sülfoksit ve sülfonlarla reaksiyona girerler [11].



Elektrokimyasal olarak analiz edilebilen bazı organik fonksiyonel gruplar çizelgede verilmiştir. Çizelge 2.1.'de bu fonksiyonel grupların indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri hesaplanmıştır. Asetonitrilde çözünen, kömür ekstraktında bulunan organik grupların Pt ve C elektrot ile elde edilen potansiyellerdir [12].

Çizelge 2.1. Bazı fonksiyonel grupların indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri [12]

Fonksiyonel Gruplar	Yükseltgenme (V)	Fonksiyonel Gruplar	İndirgenme (V)
Hydrocarbons	+1.0 to +2.0	Olefins	-1.8 to -2.2
Azines	+1.2 to +2.2	Esters	-0.8 to -2.2
Amides	+0.5 to +1.3	Ketones	-1.2 to -1.8
Phenols	+0.1 to +0.4	Aldehydes	-1.2 to -1.8
Quinolines	+0.2 to +0.6	Ethers	-0.7 to -1.4
Halogens	+0.0 to +0.2	Diazo Comp.	-0.3 to -0.6
Aromatic		Conjugated	
Hydroxyls	+0.1 to +0.6	Esters	-1.0 to -1.7
Amines	+0.5 to +1.3	Nitro Comp.	-0.2 to -0.5
Alkyl Amines	+0.8 to +1.6		
Aromatics	+0.9 to +2.2		
Catechols	+0.0 to +0.5		
Phenyl Ethers	+1.3 to +1.8		
Aromatic Amines	+0.0 to +1.0		
Carbohydrates	+0.0 to +0.7		
Thiophenols	+0.2 to +0.6		
Thiols	+0.5 to +2.0		
Sulfides	+0.5 to +2.0		

Elektrokimyasal kükürt giderimi için uygulanan metotlar üç sınıfta toplanabilir. Bu metotlar;

- Statik metotlar
- Dinamik metotlar
- Bio-elektrokimyasal metotlar

Potansiyel uygulayarak veya sabit akım uygulanarak elektrokimyasal kükürt gideriminin gerçekleştirilmesi ‘Statik metotlar’ olarak adlandırılır. Zamanla değişen potansiyel uygulaması, lineer veya kare dalga voltametri gibi yöntemler ise dinamik metotlar olarak adlandırılmaktadırlar. Fosil yakıtlardan kükürdün uzaklaştırılmasında bakteri gibi mikroorganizmaların kullanıldığı bio-elektrokimyasal kükürt giderim tekniği ise bağımsız bir yöntem olarak kabul edilmektedir.

Statik metotlar

Statik yöntemlerde, elektrokimyasal kükürt giderimi sabit potansiyelde (potansiyostatik) veya sabit bir akımda (galvanostatik) tutulur. Potansiyostatik yöntemde potansiyostat sistemi ile çalışma elektrodu potansiyeli belli bir aralıkta ve hızla değiştirilir. Deney elektrotunun potansiyeli referans elektrotuna karşı kaydedilirken üçüncü elektroda (Pt) karşı akım ölçülür. Potansiyostatın görevi elektroliz devresine akım verirken metalin potansiyelini istenilen belli değerlerde sabit tutmaktır.

Potansiyostatik yöntemin avantajı yükseltgenme ve indirgenme potansiyelinin tam olarak kontrol edilebilmesidir. Böylece kükürt giderim mekanizması üzerinde kontrol derecesi belirlenerek kükürt giderimi artırılabilir. Fosil yakıtların elektrokimyasal kükürt giderimi potansiyelle çok bağıllık gösterdiği için, uygun bir elektroliz potansiyeli seçilmesi potansiyostatik metotta oldukça önemlidir.

Wapner bu potansiyeli kömürün kükürt giderimi için belirlemiş ve organik kükürtlerin yüksek potansiyelde (1,6-2,0 V vs. SCE), piritik kükürdün ise daha düşük potansiyelde (1,2-1,4 V vs. SCE) uzaklaştırılabileceğini göstermiştir. Her iki durumda da kükürdün toplam %69'luk oranda uzaklaştırılması başarılmıştır [13].

Akım doğrudan reaksiyon hızı ile korelasyona sahip olduğu için, galvanostatik metotlar prosesin reaksiyon hızının kontrol edilmesini sağlar. Ancak, kinetik ve kütle iletim sınırlamalarına bağlı olarak elektrot potansiyeli zamanla değişebileceği için ürünün seçiciliğinin kontrol edilmesi daha zordur. Hücrenin aşırı gerilimlerinin olması, toplam hücre potansiyelinin artmasına sebep olmaktadır. Deneysel çalışmalar bu metodun organik maddelerin kükürt gideriminin başarıyla kullanılabildiğini göstermektedir [10].

Dinamik metotlar

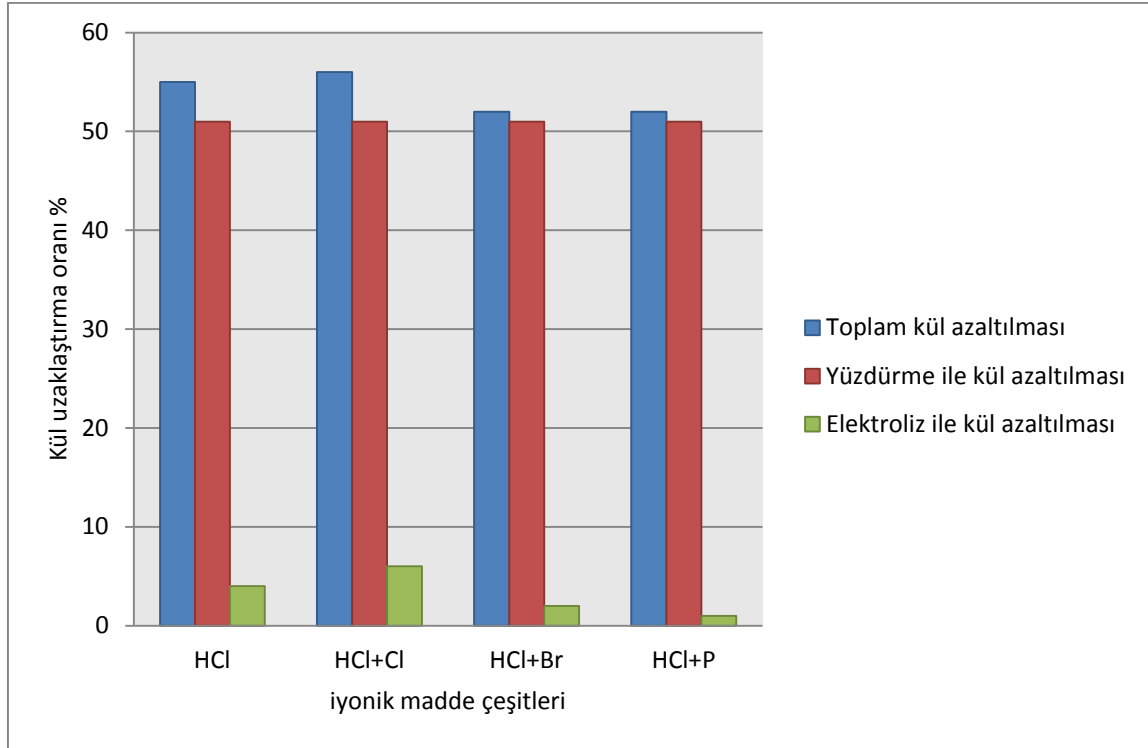
Dinamik metotlar uygulama potansiyelinin ve uygulama akımının kontrol edilmesinde esneklik sağlarlar. Zamanla elektrot potansiyelini değiştirerek, indirgenme ve yükseltgenme şartlarına tabi olunabilir veya elektroyükseltgenme/elektroindirgenme şartlarının derecesi belirlenebilir.

Bio-elektrokimyasal kükürt giderimi

Yeni bir yöntem olarak geliştirilen proseste mikroorganizmalar kullanılarak petrol ürünlerinin elektrokimyasal kükürt giderimi gerçekleştirilmektedir. Aneorobik bakteriler kullanılarak, H_2S oluşumuyla petrolün kükürt giderimi başarılmaktadır. Bakterilerin kullanıldığı bio-elektrokimyasal kükürt giderimi elektrokimyasal indirgenme prosesidir. Sülfat indirgen bakteriler, organik kükürt bileşiklerini indirgemek için elektrona ihtiyaç duymaktadırlar.

2.5.1. Elektrolizin kül giderimi üstüne etkisi

Gong ve arkadaşları tarafından kömür içindeki organik kükürt bileşiklerinin elektroliz yöntemi ile uzaklaştırılması üzerine çalışma yapmışlardır [14]. Bu çalışmada kömür öğütüldükten sonra elekten geçirilmiş ve $105^{\circ}C$ de 24 saat kurutulmuştur. Sulu kömür çözeltisine (CWS), kütle transfer hızını artırmak için iyonik madde eklenmiştir. Tüm deneyler membransız bir hücrede ve sabit potansiyelde yapılmış, 12 saat boyunca oda sıcaklığında sistemden 1,0 A akım geçirilmiştir. Sulu çözelti 1M HCl çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. Elektroliz işlemi yapıldıktan sonra numunelerin FTIR ve XRD analizleri yapılmıştır. Elektroliz işleminde iyonik maddenin eklenmesi ile kömür içindeki organik kükürdün daha fazla uzaklaştığı gözlenmiştir. Organik kükürt katotta indirgenme yöntemiyle uzaklaştırılmıştır. Şekil 2.1.'de kül uzaklaştırılmasında iyonik maddenin etkisi görülmektedir. İyonik maddenin eklenmesiyle, organik kükürt gideriminin arttığı görülmektedir [14]. Analizler sonucunda, elektroliz işleminin kül giderim üzerinde kayda değer bir etkisi olmadığı görülmüştür.



Şekil 2.1. Kül gideriminde iyonik madde türlerinin etkisi [14]

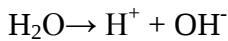
2.6. Ultrasonik Kükürt Giderimi

Ultrason gücü, kömürden yanma öncesinde kükürt giderilmesi ile kömürün zenginleştirilmesi için kullanılan yöntemdir. Ultrasonik yöntemin en büyük avantajı çevre dostu olmasıdır. Deniz aşırı güç santrallerinde, kömürün ultrasonik yöntemle yıkanması uygulanan bir yöntemdir. Ancak, Hindistan'da, kömürün kükürt içeriği çok yüksek olmasına rağmen, bu tür kömür yıkama prosesleri mevcut değildir [15]. Ultrasonik yıkama metodunda kükürt ile beraber kül de uzaklaştırılır. Böylece depolama ve taşıma için gereksiz maliyet de düşürülmektedir. Sıvıda ultrasonik titreşimin temel etkisi, akustik kavitasyon ve akustik buharlaştırmadır. Kavitasyon ses dalgalarının bölgesinde oluşan baloncukların patlamasına dayanır ve şok dalgasının iletimini sağlar. Sıkıştırma esnasında bu baloncukların sıkışması ise kavitasyon olarak adlandırılır. Çevre basıncı düştüğü zaman, sıvının kaynama noktası da düşer. Eğer basınç yeteri kadar düşerse, sıvı ısıya gerek kalmadan kaynamaya başlar. Bu, küçük boyutta meydana gelirse, bölgesel basınç düşüşüne bağlı olarak, küçük baloncuk buharları oluşur. Sıvıda ses dalgalarının varlığında meydana gelen iki yönlü sıvı akımı akustik buharlaşmaya neden olur. Kömür çözeltisine, ultrason işlemi uygulandığı zaman 2 mekanizmanın etkisi olur;

- Fiziksel kırılma; kükürt ve kömür arasındaki fiziksel bağlar kırılır.
- Yüzdürme; yüksek frekanslarda kütle transfer mekanizması ile safsızlıkların bir kısmı uzaklaştırılır.

Geleneksel kömür kükürt gideriminde, temel olarak, kömür matriksinin iç kısmında küçük etkiler sağlanarak, yüzeyin temizlenmesi üzerine odaklanılır. Ultrasonik kömür kükürt gideriminde ise yüzeyden ve kömür matriksinin içinden kükürdün uzaklaştırılması birincil tekniktir.

Ultrason, insan kulağının işitebileceği en yüksek ses sınırından daha yüksek frekanslı döngüsel ses basıncıdır. 20 kHz'den başlar. Ultrason sıvı ve sıvı-katı ortamlarda gaz ortamlara kıyasla farklı davranış gösterir. Ultrason sulu ortamda OH⁻ radikalleri, H₂O₂ ve ozon gibi reaktif türler üretir. Bu reaktifler yüksek yükseltgenme potansiyellerinde (2,8, 1,8 ve 2,1 V) sert oksitleyici ajanlardır. Bu radikaller yükseltgenme reaksiyonlarını başlatma ve redoks reaksiyonlarını zenginleştirme yeteneğine sahiptirler. Ultrasonik olarak gerçekleşen yükseltgenmeye 'İleri Yükseltgenme Prosesi' denir. Sonikasyon, kütle transferini ve kimyasal reaksiyonları geliştirir ve atık problemini minimuma indirecek olan kimyasal kullanımını azaltır veya ortadan kaldırır. Kaviteasyon mekanizması kimyasal etkiyi geliştirerek reaksiyonların başlaması ve hızlanmasını sağlar. Kaviteasyonun etkisi ile su serbest radikallere parçalanır:

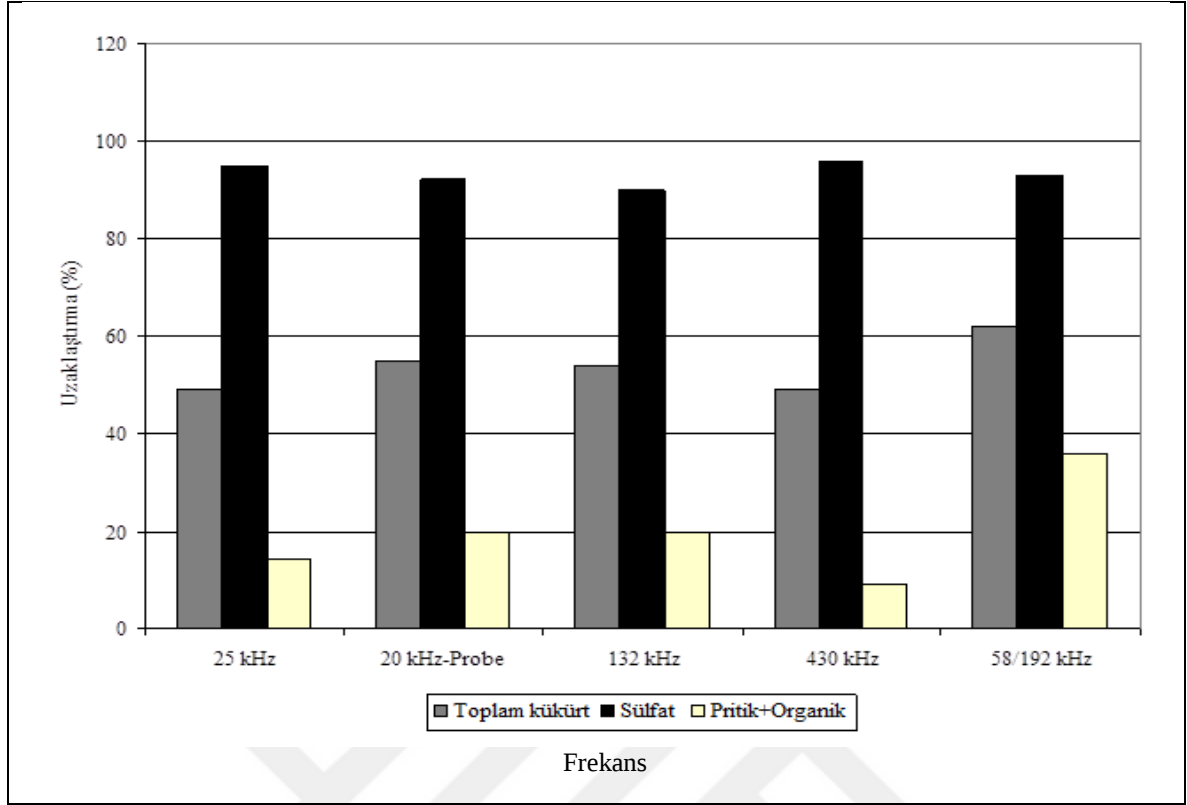


Organik bileşiklerin akustik kaviteasyon ile sonokimyasal bozulması için üç yol önerilmektedir;

- OH⁻ radikalleri ile yükseltgenme
- Prolitik parçalanma
- Süperkritik su oksidasyonu

2.6.1. Ultrasonik işlemin kükürt giderimi üstüne etkisi

Ambedkar ve arkadaşları tarafından 2011 yılında, ultrasonik yöntemi kullanılarak kömür içindeki kül ve kükürdün beraber uzaklaştırılması üzerine çalışılmıştır [15]. Havada kurutulmuş kömür numunesinin içine, 2M HNO_3 ve %3'lük H_2O_2 konularak geleneksel ultrasonik işlemi uygulanmıştır. Ultrasonik işlemde geçmiş numunelerin analizleri yapılarak, uygulanan frekansa bağlı olarak uzaklaştırılan kükürt miktarı % olarak Şekil.2.2'de verilmiştir. Farklı frekanslarda yapılan tüm çalışmalarda % 90 ve üzeri sülfat kükürdünün uzaklaştırıldığı gözlenmiştir. Ancak piritik ve organik kükürt ultrasonik işleme karşı büyük direnç göstermektedir. İkili frekans sisteminde, kavitasyon+buharlaşma mekanizmalarının birlikte yürümesinden dolayı %36 oranında piritik+organik kükürt uzaklaştırılmıştır. Deneysel değişkenler olarak frekans, frekans süresi, farklı çözücüler, tanecik boyutu, karıştırma ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Kömürden kükürt giderimi için çift frekans sistemi, aşınmadan ve kesintisiz etkilerin varlığından kaynaklanmaktadır. Ultrasonik yöntemde bu tür frekanslarda % 90'nın üstünde sülfat kükürdü uzaklaştırılmaktadır. Ultrasonik yöntem için en iyi çözücünün H_2O_2 olduğu görülmüştür. Geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında, ultrasonik yöntemin üstünlüğü, daha kısa sürede, daha düşük çözücü konsantrasyonunda ve daha az çözücü kullanımı ile kükürt giderimi yapılmasıdır [15].



Şekil 2.2. Ultrasonik yöntem ile frekansın, kömür içindeki kükürt türlerinin uzaklaştırılmasına etkisi [15]

2.7. Sonoelektrokimyasal Kükürt Giderimi

Kömürde bulunan kükürdün, kömür kullanılmadan önce uzaklaştırılması pek çok proseste önemlidir. Bu amaçla araştırmacılar basit, ekonomik ve etkin kükürt giderim yöntemleri üzerinde çalışmaktadır [16]. Kömürün, elektrokimyasal yöntemleri kullanarak flotasyonla zenginleştirilmesi basit bir teknolojidir. Bu yöntemle kül uzaklaştırıldığı gibi piritik ve organik kükürtlerde kolayca uzaklaştırılmaktadır. Ancak bu teknoloji ile ideal temiz kömür oranına henüz ulaşamamıştır.

Diğer bir yöntem olan ultrasonik işlem, bir enerji çeşidi olarak ultrasonik dalgaların kükürtlü bileşiklere uygulanmasıdır. Ultrason, temiz kömür verimini artırır ve yüksek kükürt içeren kömürlerdeki piritin ayrılmasını kolaylaştırır. Elektrokimyasal yöntemler ile ultrasonik yöntemlerin birleştirilmesi, kömürden etkin bir şekilde kükürdün uzaklaştırılması için bir yöntem olarak önerilmektedir [17].

Son yıllarda elektrokimyanın ve sonokimyanın uyumu ile ilgili sistemler arası bir yöntem ortaya çıkmıştır. Bu da ‘Sonoelektrokimya’ olarak adlandırılır. Bu alandaki çalışmalar dikkat çekici bir artış göstermektedir.

Sonoelektrokimyasal yöntem, elektrokimyasal işlemi ve ultrasonik işlemi kapsamaktadır. Sonoelektrokimyasal yöntemlerin bazı avantajları bulunmaktadır. Oksidatif işlemlerin gerçekleşmediği düşük basınç ve sıcaklıkta kütle taşınım oranı yüksektir. Sonoelektrokimyasal tepkimelerde enerji kaynağı olarak elektrik kullanılmıştır. Bu yöntemde elektroliz işlemi, kavitasyon işlemi desteklemektedir. Ultrasonik işlemde şok dalgaları ile akustik akış, türbulans ve en önemli mikrojet etkileri oluşturulmaktadır. Yüksek frekanslarda mikrojet daha etkindir. Kavitasyon asimetrik ve yüzeye yakın yerlerde patlamaya neden olur. Katman kalınlığı ve elektrot yüzeyi bir metreden az olan durumlarda aktif hale gelir. Kütle transferi artar. 10 kat daha fazla elektrolitiklik gözlenir [17].

Deneylerde başarı elde edilmiştir. Küçük hacimlerde ($V < 250$ mL) ve düşük frekansta (20-100 kHz) çalışılmıştır. Malzemelerin ve elektrotların pahalı olması sanayide kullanılmasını engellemektedir. Ayrıca reaksiyon sisteminin ana oksidant malzemesi $\text{OH}^\cdot$ radikalleri, düşük frekanslı ultrasonik işlemlerde elde edilememektedir. Yüksek frekanslarda $\text{OH}^\cdot$ radikalleri üretilmektedir. Bu da deneylerin olumsuz tarafı olarak görülmektedir [18].

Sonoelektrokimyanın kullanıldığı diğer alanlarda korozyon, piller, fotoelektrokimya, biyoelektrokimya ve sensörler bulunmaktadır. Ancak kömürden kükürt giderimi için sonoelektrokimyasal yöntemin kullanılması ile ilgili son yıllarda yapılan çalışmalar mevcuttur. Sonoelektrokimyasal yöntemle yüksek kükürt içeren kömürlerden kükürt gideriminin endüstriyel uygulama potansiyeli olabileceği düşünülmektedir [16].

2.7.1. Sonoelektrokimyasal işlemin kükürt giderimi üzerine etkisi

Hong-Xi Zhang ve arkadaşları kömür içindeki çeşitli kükürt formlarının uzaklaştırılması yönünde çalışmalar yapmıştır [19]. Sonoelektrokimyasal yöntem kullanılan çalışmada;

1. Etanol konsantrasyonunun,
2. Sonoelektroliz süresinin,
3. Akım yoğunluğunun,
4. Sonoelektroliz potansiyelinin,
5. Sonoelektroliz sıcaklığının,
6. Ultrasonik yoğunluğun zamanla değişiminin

etkileri incelemiştir. Bu parametrelerle kükürt indirgenme hızı bir maksimum değere kadar artmış sonra hızla azalmıştır. Bu durum kükürt giderilmesinde olumlu bir etki yaratarak temiz kömür verimine yardımcı olmaktadır. Sonoelektrokimyasal olarak geliştirilmiş olan çalışmaların sonucunda elde edilmiş olan numunelerin IR spektrumu incelenmiş ve bize organik kükürdün, piridik kükürdün ve külün azaldığını göstermiştir. Sonuç olarak, kimyasal analizler ile toplam kükürdün %2,1 oranında, organik kükürdün %1,2, piridik kükürdün %0,6 ve sülfat kükürdünün %0,3 oranında azaldığı görülmektedir. Sonuçlar, sonoelektrokimyasal olarak geliştirilmiş olan flotasyon ile organik kükürdün, piritik kükürdün ve sülfat kükürdünün uzaklaştığını göstermektedir [19]. Çizelge 2.2.'de üç yöntemin özellikleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.

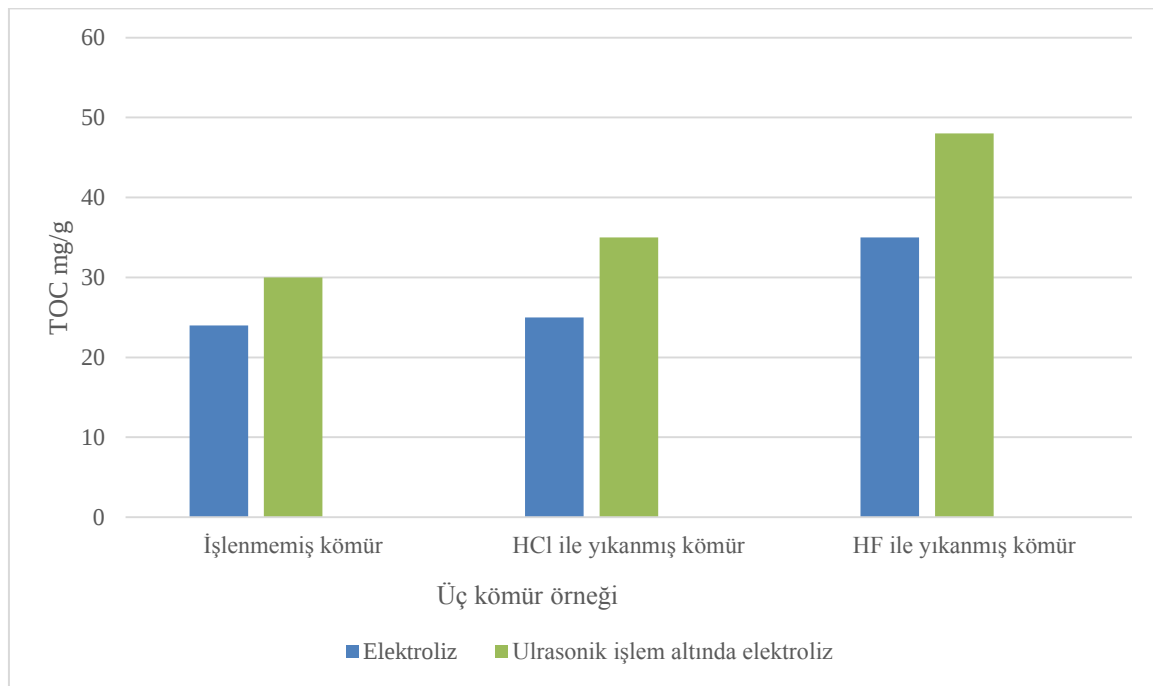
Çizelge 2.2. Kömür örneğinin üç farklı metotta kükürt konsantrasyonu ve temiz kömür oranı [19]

Geliştirilmiş Yüzdürme Yöntemi	C (Etonol) (mol/L)	C (NaCl) (10 ³ mol/ L)	Zaman (min)	Potansiyel (V)	Sıcaklık (°C)	Kükürt (%)	Verim (%)	Kükürt Azalm ası (%)	Kül Azalm ası
Ultrasonik	1,7	5,1	50		70	0,22	60,1	38,9	15,0
Elektrokimyasal	1,7	5,1	50	10	70	0,18	43,3	50,0	22,5
Sonoelektrokimyasal	1,7	5,1	50	10	70	0,11	61,6	69,4	18,0

2.7.2. Ortam pH'sının sonokimyasal işlem üstüne etkisi

Gong X. ve arkadaşlarının 2014 yılındaki çalışmasında, elektroliz çözeltisi içinde toplam organik karbon (TOC) konsantrasyonunu artırmak için NaOH sistemi kullanılmış ve ultrasonik işlemle desteklenmiş sulu kömür çözeltisinin elektrolizi incelenmiştir. [20]. Yapılan çalışmada kömür numuneleri 24 saat boyunca 105 °C' deki bir vakumda kurutulmuştur.

Sulu kömür çözeltisinin elektrolizinde, elektrottaki mineral maddelerin etkilerini incelemek için işlem görmemiş kömür, HCl içeren ve HF içeren kömür çözeltileri kullanılarak 323 K'de 6 saat elektroliz yapılmıştır. Numunelerin Toplam Organik Karbon Analizi, TOC içeriğini analiz etmek için kullanılmıştır. Şekil 2.3.'de ise üç çeşit kömür çözeltisi karşılaştırıldığında, kömürdeki mineral madde arttıkça TOC konsantrasyonunun azaldığı görülmüştür. Asidik ortamda mineral maddeler kömür yüzeyinde sabit film tabakası oluştururlar. Bu durum kömürdeki organik maddelerin ileri oksidasyonunu engellemektedir. Doğal mineral maddelerin oksidasyon alanlarını tükettiği görülmüştür.



Şekil 2.3. Mineral maddenin ve ultrasonik işlemin TOC konsantrasyonuna etkisi [20]

H₂SO₄ sisteminde ise (Fe³⁺, Ce⁴⁺ ve Mn³⁺ gibi) yüksek değerlikli metal iyonları asidik elektrolit tarafından oksitlenmektedir. Bu oksitlerin kömür elektrolizi sonrası filtrede yapılan analizde metal iyonu tespit edilememektedir. Bu iyonlar, kömür yüzeyine tutunarak kömürün oksitlenmesini de engellemektedir.

Bazık ortamda ise mineral maddeler kömür yüzeyinde sabit film tabakası oluşturmamaktadır. Bazık ortam elektrolizinden sonra kül karışımında yapılan analizlerde, SiO₂ ve Al₂O₃ içeriklerinin azaldığı görülmüştür. Bu durum NaOH ile olan reaksiyon sonucunda meydana gelmiştir. Fakat elektroliz sonrası kömürün kül içeriği artmıştır. Kül

içerisindeki bu artışa Na^+ iyonu ve fonksiyonel gruplar arasında iyon alış verişi sebep olmuştur. Analiz sonuçlarında görüldüğü gibi küldeki bariz bir şekilde artan Na_2O içeriği ile ispatlanmıştır.

TOC miktarı şu aşamalarda kontrol edilebilir;

1. Sınır tabakalarda sıvıdan dağınık oksitlenme oranı (Harici difüzyon)
2. Kömürde organik olmayan katmanlar arasından organik yapının yüzeye oksitlenmesi (Dahili Difüzyon)
3. Kömürdeki organik yapının oksidasyonu (Kimyasal reaksiyon)

TOC'un konsantrasyonunun değişimi, NaOH sisteminde ultrasonik destekli elektroliz sistemi için üç durum değerlendirilerek bütün veriler hesaplandığında kimyasal reaksiyonun kontrol basamağı olduğu görülmektedir. Suda eriyen organik bileşik miktarı, elektroliz çözeltisindeki TOC konsantrasyonunun miktarı analiz edilerek bulunmaktadır. Ultrasonik sistem desteğinde, TOC konsantrasyonunun artması, kömür parçacıklarının kütle transferini ve oksitlenen madde miktarını arttırmıştır [20].

2.8. İyonik Maddeler

Kimyasal tepkimelerin çoğu çözelti içinde gerçekleşir. Çoğunlukla çözücü sistemler olarak da kullanılan ve çevreye zararlı etkileri olmayan iyonik maddeler, mevcut çözücülere, özellikle de organik çözücülere göre daha kullanışlıdır. İyonik maddeler bu özelliği yanında reaktant maddeler olarak da kullanılmaları, yeni bileşiklerin sentezinde hem reaksiyon süresi, hem de ekonomik olarak elde edilebilmeleri açısından oldukça önemli bir öneme sahiptir.

Yüksek polariteleri, düşük gaz basınçları, yanıcı olmamaları, yüksek iletkenlikleri, birçok organik-anorganik ve metal-organik bileşikleri çözebilmeleri, reaksiyon ortamından kolayca uzaklaştırılabilmeleri, geride artık bırakmamaları iyonik maddelerin diğer klasik çözücülere göre üstün kılmakta ve çevre açısından tercih edilmelerine neden olmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı iyonik maddelerlar yeşil çözücüler olarak da adlandırılır [21].

Oda sıcaklığındaki iyonik maddeler çok düşük ya da sıfıra yakın gaz basıncına sahip olan tuzlardır. Böylece işlemler esnasında çok az bir iyonik maddeler kaybolur. Hatta çözücü veya kataliz olarak yüksek sıcaklıklarda kullanıldıkları zaman dahi oda sıcaklığında az miktarda iyonik madde kaybı meydana gelir.

İyonik maddeler çeşitli anorganik ve organometalik katalizörler için iyi bir çözücü olabilmekte, dolayısıyla da çok uygun reaksiyon sistemleri keşfedilebilmektedir. Çözücü olarak iyonik maddeler birçok avantaja sahiptir. Katalizör iyonik maddeler içinde çözünebilir, substratlar oluşturan çözelti içinde ortaya çıkabilir ve reaksiyonun oluşması için gerekli olan zaman geçtikten sonra ürünler buharlaştırma ile kolayca izole edilebilir, iyonik maddeler içinde bırakılan katalizör çözeltisi bir sonraki reaksiyonlar içinde kullanılabilir [22].

Çoğu çalışmada, iyonik maddelerin kömürü parçalamak, dağıtmak, kısmen çözmek ve kömür ağ yapısını değiştirmek için kullanıldıkları görülmektedir [23-26]. Kömürün gözeneklerini genişletmek ve kömür ağının makromolekülleri ile ilişkili küçük moleküllerin hareketliliğini yükseltmek için çözücü olarak iyonik madde kullanılmaktadır. İyonik maddeler, hidrojenasyon reaksiyonlarını kolaylaştırmakta ve safsızlıkların uzaklaştırılmasında yardımcı olmaktadır [27].

Genel olarak iyonik maddeler ya organik tuzlar ya da en azından bir organik kısım içeren karışımdan ibarettir. En yaygın olarak kullanılan iyonik maddeler alkilamonyum, alkilfosfonyum, N,N'-dialkilimidazolyum ve N-alkilpiridinyum katyonlarıdır. Anyonlar ise siyano grupları, halojenler, tetrafloroborat, hekzaflorofosfat, hekzafloroarsenat, bis(triflorometilsülfonil) imidi sayabiliriz. İyonik maddeleri hazırlamak için iki temel yöntem kullanılır;

- Organik halojen tuzlarının; gümüş, 1A grubu metalleri veya amonyum tuzlarının asit-baz dengesi ile yer değişimini içermektedir. Birçok alkil amonyum tuzları ticari olarak bulunabilmektedir. Bununla birlikte uygun alkilhalojenür ve aminin basit tepkimesi ile genel olarak hazırlanabilmektedir. Piridinyum ve imidazolyum tuzlarının hazırlanması benzer yöntemleri içermektedir.
- İyonik maddelerin hazırlanmasında diğer bir yöntem halojen tuzları ile metalhalojenürlerin etkileştirilmesidir. Bu yöntem ile halojenalüminat(III) ve

klorokuprat(I) iyonik maddeleri hazırlanmaktadır. Özellikle klorokuprat(I) iyonik maddeleri oksijene göre çok hassastırlar ve bu nedenle yaygın kullanılan bir yöntem değildir [28].

Şimdiye kadar rapor edilen iyonik maddeler hemen hemen 1 ve 3 sübstitüimidazolinler, alkilpiridinyumlar ve trialkilaminler gibi organik aminlerin tuzlarıyla sınırlıdır [29-32].

2.8.1. Elektrolizle kükürt giderme üzerine iyonik maddelerin etkisi

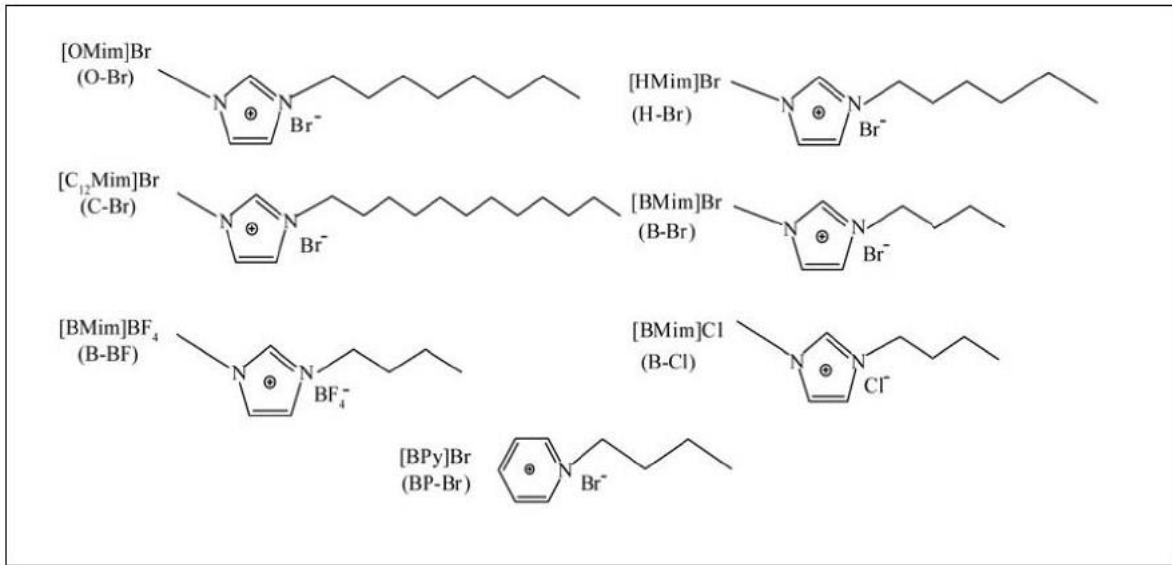
Kömürün içinde bulunan tioeter, tiofen, sülfoksit ve sülfon gibi temel organik kükürtlerin elektroliz ile doğrudan uzaklaştırılması, elektroliz işleminin kömür yüzeyinde meydana gelmesinden dolayı çok kolay değildir. Bundan dolayı ortama elektroliz ile kükürt giderimini artırıcı propil alkol veya aseton gibi ilave maddeler eklenmektedir. Ancak bu organik çözücüler düşük iletkenlikli ve dar elektrokimyasal çalışma penceresine sahiptir. İyonik maddeler, oksitleyici etkilerinden ve ekstraksiyon yeteneklerinden dolayı kömürden kükürt gideriminde organik çözücüler yerine kullanılmakta ve sulu kömür çözeltilerinden kükürt giderme işlemi sırasında hem fiziksel hem de kimyasal rol oynamaktadırlar. Tiofen ve dibenzotiofen gibi organik yapıları çözerek iyonik madde faza taşınmasını sağlar [33].

İyonik maddelerin, elektrolizle kükürt giderim mekanizması Şekil 2.4.'de şematize edilmiştir. Bu grafik, sulu kömür çözeltisi içindeki iyonik maddelerin, kükürt gideriminde fiziksel ve kimyasal rolünün olduğunu göstermektedir. Tiofenin uzaklaştırılması için iyonik maddeler kömür partiküllerinin gözeneklerinin içine nüfuz ederler. İyonik maddeler tiyofen yapısını polarlaştırıcı etkiye sahiptir. İyonik maddeler bu kompleks bileşikler konsantrasyon farkıyla kömür parçacığının yüzeyine taşınır. Polazirasyon tiyofenin bağ enerjisini düşürerek elektroliz ile kolayca oksidasyonunu sağlar. 1-Bütıl-3-metılımdazolyum bromür ([BMim]Br), elektroliz işlemi boyunca hem oksidasyonu artırmakta hem de kükürdü uzaklaştırmaktadır [33].

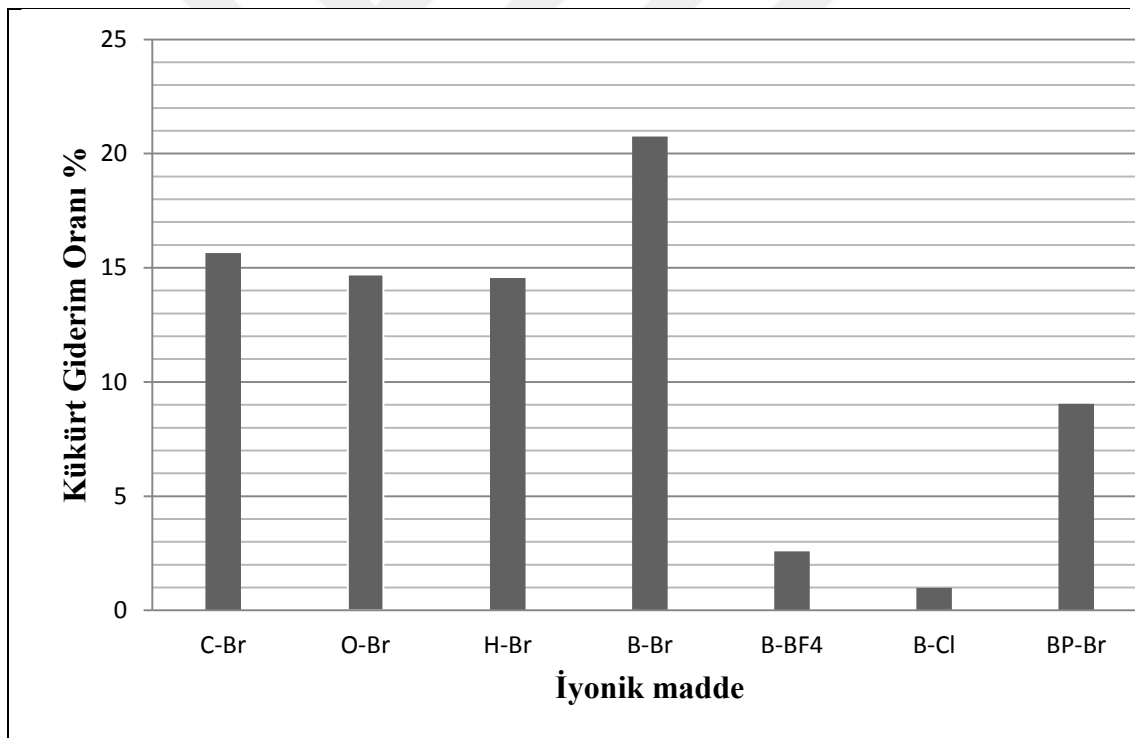
Aromatik gruplara sahip olmayan ve düşük polariteleri olan tiyoeterlerin uzaklaştırılmasına sıvının kolombik kuvveti yetmez. Bu yüzden düşük bir ekstraksiyon etkisi gözlenir. Tiyoterlerin büyük kısmı elektrolitik oksidasyonla uzaklaştırılır. Br₂, BrO⁻ ve OH^{*} gibi iyonik maddelerin ilave edilmesi oksidasyona uğrayan madde miktarını artırır. [BMim]Br,

sabit akım kullanılarak araştırılmıştır [33]. İyonik madde olan imidazolyum piridinyumdan daha iyi performans göstermiştir. Çözeltilerde kullanılan İmidazolyumun organik yapısı göz önüne alındığında kükürt giderimindeki anyonların etkisi şu sırada yer alır: $\text{Br}^- > \text{BF}_4^- > \text{Cl}^-$. Br^- anyonunun verilen konsantrasyonlarında elektroliz süresince iyonik maddelerin etkisi incelenmiş ve BP-Br(N-bütül-piridinyum-bromür) en düşük kükürt giderim oranının değerini verirken, ([BMim]Br) 1-bütül-3-metilimidazolyum bromüren yüksek kükürt giderim oranını vermiştir. Alifatik zincirlerin uzunluğu kükürt gideriminde etkilidir. Zincirin uzunluğunun artması, kükürt gideriminin azalmasına neden olur. Piridinyumun 6'lı kaynaşmış halkası ve imidazolyumun (B-Br, O-Br, H-Br, C-Br) 5 kaynaşmış halkası vardır. İmidazolyumdaki 5 kaynaşmış halka thiofene çok yakın moleküler yapı belirtir. Bu mantıkla imidazolyumun piridinyumdan çok daha iyi bir iyonik madde olduğunu açıklayabilir. En kısa zincirli imidazolyum olan [Bmim]Br yapısı en yüksek kükürt giderim oranına sahiptir. Zincir ölçüsü az miktarda uzadığında bile, kükürt gideriminin etkisi belirgin bir şekilde düşer. Bu da bize iyonik maddelerin moleküler ölçüsünün önemli olduğunu gösterir. Şekil 2.5.'de iyonik maddelerin molekül uzunluğu verilmiştir.

Bu nedenle iyonik maddelerin, kömürün içinde bulunan temel organik kükürt olan thiofenin imidazolyum tarafından çıkarılmasının uygun olduğu düşünülebilmektedir Şekil 2.6.'de iyonik madde formlarının çözeltiye etkisi verilmiştir. Bununla beraber iyonik maddelerin etkileri tam olarak aydınlatılamamıştır. Farklı iyonik maddelerin beklenmedik sonuçlar verdikleri görülmektedir. Bu konuda daha detaylı çalışma yapılması gerekmektedir.



Şekil 2.5. İyonik maddelerin kimyasal yapıları [33]



Şekil 2.6. Elektroliz hücresinde, iyonik madde yapısının kükürdün uzaklaştırılmasına etkisi [33]

Bununla beraber Gong ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, imidazolyum ve piridinyum iyonik maddelerinin asidik ortamda kömürdeki kükürdün giderilmesi üzerindeki etkileri incelenmiş ve piridinyumun hidro-desülfürizasyon oranının imidazolyumdan daha yüksek olduğu bulunmuştur [14].

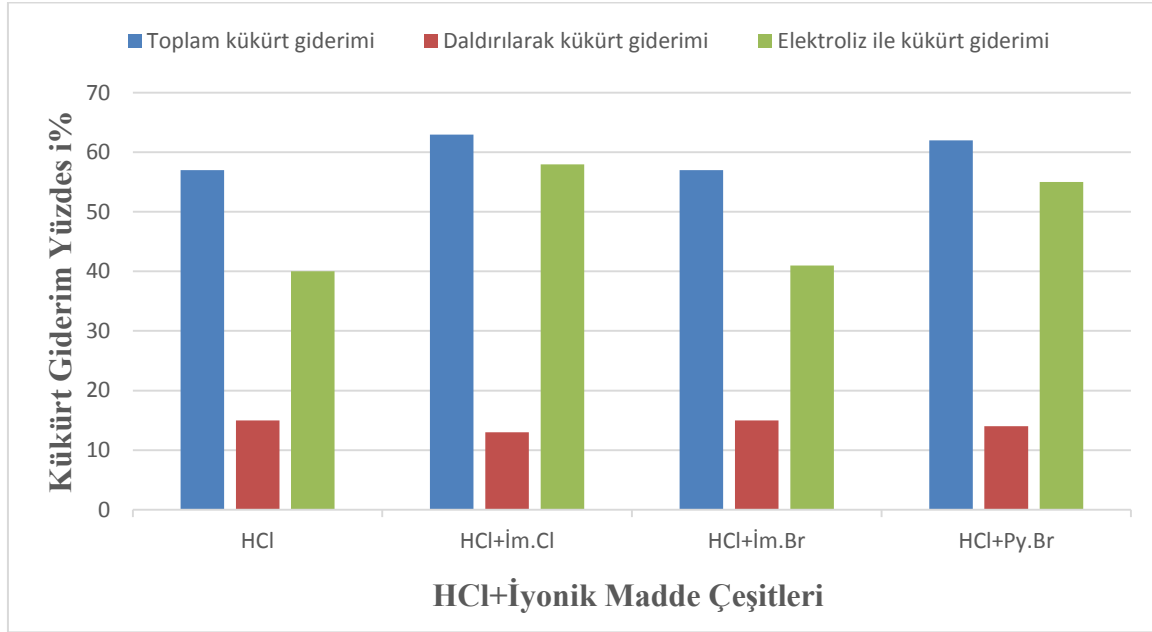
Kömürün yapısı ile 6 halkalı piridinyumun yapısının benzerliğinden dolayı, kömürden organik yapıların uzaklaştırılmasında 5 halkalı imidazolyumdan daha etkili oldukları düşünülmektedir. N-Bütilpiridinyum bromür ([BPy]Br)'ün kül giderim oranının düşük ancak kükürt giderim oranının yüksek olduğu görülmektedir. İyonik maddelerin, kömürdeki mineral maddelerinin elektrolitik oksidasyonunu engellediği düşünülmektedir. 6 halkalı piridinyum, 5 halkalı imidazolyumdan daha fazla oksidasyon reaksiyonlarını etkilemektedir. Böylece piridinyum ile kül gideriminin daha başarısız olması beklenmektedir.

Şekil 2.7.a'da anodik oksidasyonla kükürt giderimi verilmiştir. En yüksek kükürt giderimi, imidazolyum iyonik maddesi ile organik kükürdün %45'i, toplam kükürdün ise %61 kadarı giderilmiştir. Katotta ise elektrokimyasal indirgenme ile kükürt giderimi daha düşük değerlerde meydana gelmektedir. Piridinyum kullanılarak maksimum organik kükürdün %17'si ve toplam kükürdün %32'si giderilebilmiştir. İmidazolyum ile bu değerler %15 ve %28'dir. Kükürt gideriminde elektrokimyasal oksidasyonun etkin olduğu görülmektedir.

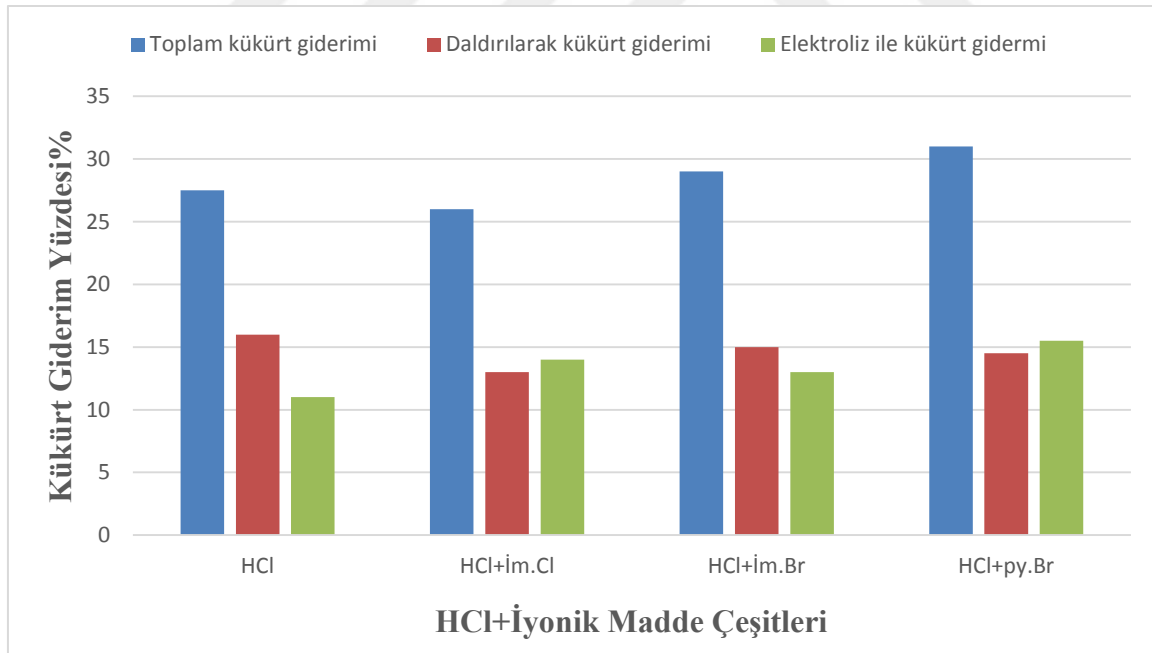
Kömürün sulu elektrolizi sırasında hidrojen üretilmektedir. Bu esnada kömürdeki organik kükürt yapıları hidrojenasyona uğrayarak uzaklaştırılır. FeS_2 , S=O ve S=C gibi organik ve inorganik kükürt grupları hidrojenle elektrolite indirgenirler. Eğer FeS_2 indirgenirse, kömürün mineral içeriği azalacaktır. Bu ise inorganik kükürtlerin azalması demektir. İyonik maddelerin ilave edilmesi elektrolite hidrojen sağlayarak kükürt giderimini artıracaktır. [Bpy]Br ile katotta imidazolyum ile sağlanandan daha fazla hidrojen sağlandığı görülmektedir. Şekil 2.7.b'de İmidazolyum ile kıyaslandığı zaman piridinyumun hidrojen sağlayıcı çözelti olarak hidrodesülfürizasyon yeteneği daha fazladır. Sonuçlar elektroliz ile yalnızca organik kükürdün giderildiğini (S=O ve S=C) göstermektedir. Asidik çözeltide inorganik kükürt özellikle sülfat kükürdü elektrolite asit ile daldırma sonucunda (soaking) indirgenmektedir. [14].

Elektrokimyasal çalışmalarda, asidik ortamda metal elektrotların kullanım imkanı kısıtlıdır. [BPy]Br iyonik maddesi [BMim]Br'den daha düşük kükürt giderim oranına sahip olmasına rağmen, yapısının kömürün yapısına daha benzer olmasından dolayı bazik ortamda elektroliz ve ultrasonik işlemin beraber uygulanması ile kükürt gideriminin artırılabilceği, böylece bazik çalışma şartlarının avantajlarından da faydalanılacağı düşünülmektedir, deneylerde [BPy]Br iyonik maddesi ile bazik ortamda kömür çözeltisine,

sonoelektrokimyasal işlem uygulanmış ve kükürt, kül giderimi ile kalorifik değer üzerindeki etkileri incelenmiştir.



(a)

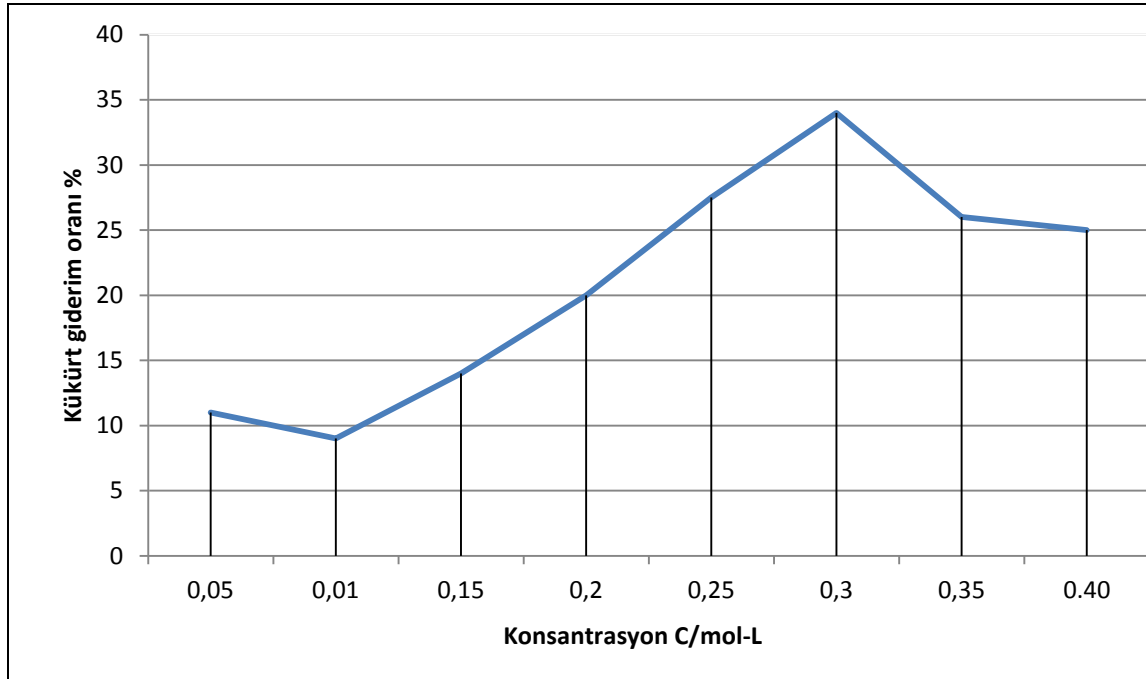


(b)

Şekil 2.7. İyonik maddelerin asidik ortamda elektrolizle, a) anotta b) katotta kükürt giderimi üzerine etkileri [14]

Konsantrasyonun etkisi

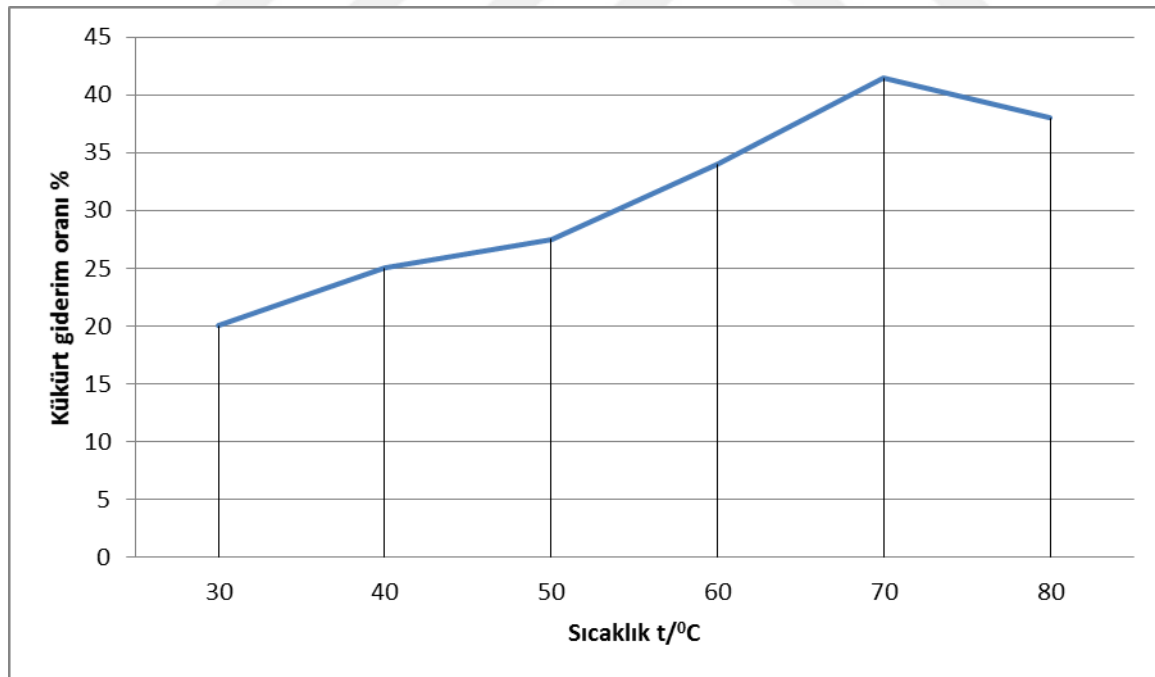
İyonik maddelerin konsantrasyonunun, kükürt giderimine etkisi aşağıdaki grafikte görülmektedir. Eğride iki tane etki noktası vardır. Birincisi 0,01 mol/L'nin konsantrasyonunda görülür. Kükürt giderimi, 0,05 mol/L konsantrasyonundan daha düşüktür. Ancak buna bazı hataların neden olduğu düşünülmektedir. Düşük konsantrasyonlarda iyonik maddelerin (0,01 mol/L'den daha az) kükürt giderimine etkisi, daha yüksek konsantrasyonlarda olanlardan daha azdır. 0,05 mol/L'den 0,1 mol/L arasındaki kükürt gideriminin küçük farkı dikkate alınmadan, kükürt giderim oranının artan iyonik madde konsantrasyonuyla önce yükseldiği ve 0,3 mol/L'de maksimuma ulaştığı görülmektedir. İyonik madde konsantrasyonuyla, oksidasyon yeteneği artar ve bu da kükürt giderim oranında artış sağlar. Ancak 0,30 mol/L'den daha yüksek iyonik madde konsantrasyonu, iyonik maddenin yapışmasına neden olur. Bu kükürt giderim sürecini kısıtlar ve kükürt giderim oranını düşürür. Ayrıca yüksek konsantrasyonda ihtiyaç duyulan yüksek voltaj iyonik maddenin bozulmasına neden olmaktadır. İyonik maddenin bozulması çözeltinin içinde fazla organik molekül üretecek ve kükürdün elektrokimyasal yükseltgenmesini engelleyecektir. İlgili grafik Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8. Çözeltiye eklenen iyonik madde konsantrasyonunun kükürt giderim oranına etkisi [33]

Sıcaklığın etkisi

Şekil 2.9.'da CWS (sulu kömür çözeltisi) elektrolizi boyunca kükürt giderim oranı üzerine sıcaklığın etkisini göstermektedir. Kükürt giderim oranı sıcaklıkla birlikte yükselir ve 70 °C sıcaklıkla %41'e ulaşır. Bu konuda yapılan birçok araştırmada artan sıcaklığın kömürün elektrokimyasal reaksiyonunu artırdığı görülmüştür. Zhang Al'a göre, bazik sistemdeki sıcaklık 25 °C'den 70 °C'ye yükseldiğinde kükürt giderim oranı %30,5'den %34,2'ye yükselmektedir. Ama bu çalışmada yükselen sıcaklıkla birlikte iyonik madde ilavesi ile kükürt giderim oranı %20,74'ten %41,41'e çıkarılmıştır. Bu durum; sıcaklığın, iyonik madde ilaveli kükürt giderim işleminde daha fazla etkisinin olduğunu göstermektedir. Sıcaklığın yükselmesi iyonik maddenin yüzey gerilimini düşürür, yüzey göçünü ve toplam entropiyi artırır. Bu nedenle, kükürdün oksidasyonu ve ayrılması, Gibbs serbest enerjisindeki düşüş sayesinde meydana gelir. Başka bir deyişle, organik kükürt ilk önce elektrolizde oksidasyonla sülfona dönüştürülür. Yüksek sıcaklık, sülfonu elektrolize ederek sülfata dönüşmesini kolaylaştırır [33].



Şekil 2.9. Elektroliz hücresinde, iyonik maddenin sıcaklık artırımının, kükürt giderim oranına etkisi [33]



3. KÖMÜR ANALİZ YÖNTEMLERİ

Bu çalışmada işlem gören ve görmeyen kömür numunelerine aşağıdaki analizler uygulanmıştır:

3.1. FTIR (Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi) Analizleri

Matematiksel Fourier Dönüşüm Spektroskopisinde ışıma şiddeti zamanın bir fonksiyonu olarak alınır. Her dalga boyuna ayrı ayrı tarama gerekmeksizin hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlar elde edilir. Bu yöntem ile moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı belirlenebilir.

İşlem görmüş kömür çözeltisi, süzülükden sonra 100 °C’de etüvde dört saat kurutulan 1g numune ile 100 °C’de bir saat kurutulan 100 g KBr ile karıştırılarak, yüksek basınçta pelet haline getirilerek kullanıldı. Kullanılan FTIR cihazı Resim 3.1’de görülmektedir. FTIR cihazında gözlenen bantlar aşağıda verilmiştir.

Dalgaboyu (cm ⁻¹)	Yorumlar
3300	H ₂ O’ dan kaynaklanan –OH bağ
3000-3100	CH _{aromatik} gerilme bandı
2800-3000	CH _{alifatik} gerilme bandı
1650-1800	C=C aromatik ve metil bağının zayıflaması
1550-1650	Halkalı C=C aromatik bandının gerilmesi
1500-1600	Küçük pikler aromatik yapıyı destekler
1440-1380	CH ₃ -CH ₂ - Alkil grubu oluşur
910-1040	Kül malzemesinin uzaklaştığını gösterir
470-500	Organik kükürt uzaklaştırılması
415-500	Pirit adsorpsiyon bandının zayıflaması

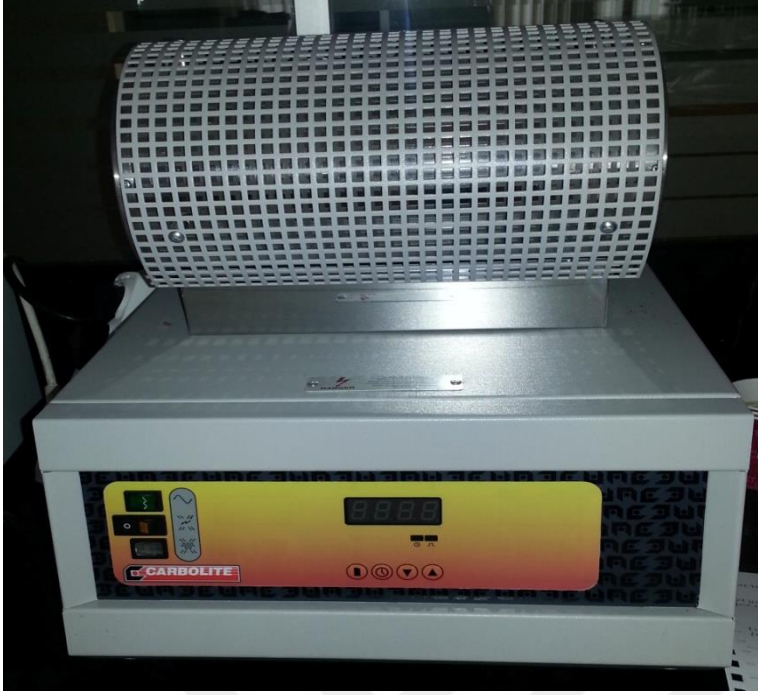


Resim 3.1. MATTSON 100 marka FTIR cihazı

3.2. Kül Tayini

Kül analizi TSE 104 metoduna göre; sabit tartıma getirilmiş temiz ve kuru porselen tartılarak içine 1g örnek düzgün bir şekilde yayıldı. Kroze kül fırınına yerleştirildi. Fırın sıcaklığı sırayla; 250 °C'ye kadar 30 dakika, 250 °C'den 500 °C'ye kadar 30 dakika ve 500 °C'den 815 °C'ye kadar 60 dakika ısıtıldı ve fırın bu sıcaklıkta 60 dak tutuldu. Kullanılan yüksek sıcaklık fırını Resim 3.2.'de görülmektedir. Kroze, fırından çıkarıldı ve bir desikatörde oda sıcaklığına gelinceye kadar beklendi ve ardından tartıma alındı. Kullanılan desikatör Resim 3.3'te görülmektedir.

Tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için; krozeler ilk tartım sonrası 15 dak 815 °C'de bekletilerek ve desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutulmak kaydıyla tekrar tartımlar alındı. Tartımlar tekrarlanabilir sonuçlar elde edilene kadar tekrarlandı.



Resim 3.2. Carbolite marka yüksek sıcaklık fırını



Resim 3.3. Desikatör

3.3. Toplam Kükürt Tayini

Numunelerin 1350 °C’de çok hızlı bir şekilde yanması ile elde edilen gazların, taşıyıcı gaz olan O₂ ile gönderilmesidir. Bu işlemler IR dedektörleri sayesinde elde edilir. Toplam kükürt analizleri, Adularya Enerji Elektrik Üretim ve Madencilik A.Ş’nin Beypazarı termik santral laboratuvarlarında yapılmıştır.

3.4. Kalorifik Değer Ölçümü

Kalorifik değer, yakıtların enerji değerlerinin karşılaştırılmasında kullanılan bir terimdir. Laboratuvarında belirlenen bir özelliktir ve kg başına katı yakıtın ısı değerini verir. Birimi de kcal/kg’dır. Alt ve Üst Kalorifik Değer olmak üzere yaygın olarak kullanılan iki tür kalorifik değer vardır. Birçok yakıt, yanma sırasında su buharı haline dönüşen hidrojen ihtiva eder. Eğer yanma gazı 20 °C ye soğutulursa su buharı sıvı hale geçer ve bu esnada buharlaşma gizli ısıyı açığa çıkar. Bu şekilde yapılan bir laboratuvar testi Üst Kalorifik Değeri verir. Uygulamada ise yanma gazları yüksek sıcaklıktadır. Bu durumda gazın gizli ısıyı açığa çıkamaz. Bu şekildeki bir yanmada elde edilen ısı, Alt Kalorifik Değeri’ni ifade eder.

Ağırlığı bilinen numunelerin yanması sonucu ortaya çıkan ısının ısı sensörleriyle tespit edilmesine dayanır. LECO AC 350 Kalorimetresi tarafından ısı değeri ölçülmüştür. Kalorifik değer ölçümleri, Adularya Enerji Elektrik Üretim ve Madencilik A.Ş’nin Beypazarı termik santral laboratuvarlarında yapılmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kömür Numunelerinin Hazırlanması

Beypazarı bölgesinden çıkarılan linyit kömürü, fiziksel yöntemlerle kırılıp elekten geçirildikten sonra yaklaşık 0,02 mm tanecik boyutunda kömür parçacıkları elde edilmiştir. 105 °C altında 24 saat kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Kullanılan kömür numunesi Resim 4.1’de verilmiştir.



Resim 4.1. Kullanılan kömür numunesi

4.1.1. Analizlerin yapılması

- FTIR Analizleri (Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde yapılmıştır.)
- Toplam kükürt analizleri (Adulya Enerji Elektrik Üretim ve Madencilik A.Ş’nin Beypazarı termik santral laboratuvarlarında yapılmıştır.)
- Kalorifik değer ölçümleri (Adulya Enerji Elektrik Üretim ve Madencilik A.Ş’nin Beypazarı termik santral laboratuvarlarında yapılmıştır.)
- Kül miktarları (Adulya Enerji Elektrik Üretim ve Madencilik A.Ş’nin Beypazarı termik santral laboratuvarlarında yapılmıştır.)

ölçülmüştür.

4.2. Ultrasonik İşlem Uygulaması

4.2.1. Kullanılan cihazlar

Ultrasonik banyo

Ultrasonik işlemlerde, Branson 200 marka ultrasonik banyo kullanılmıştır. 20 kHz'lik sabit frekans ve 50 W güç üretmektedir. Kullanılan cihaz Resim 4.2.'de görülmektedir.



Resim 4.2. Branson marka ultrasonik banyo

4.2.2. Deneysel yöntem

Kömür numunelerindeki kükürt ve kül giderimi incelenmiştir.

Bazık çözeltide

Bazık çözeltide yapılan çalışmalar iki aşamada gerçekleştirilmiştir;

- Bazık çözelti
- Bazık çözelti + iyonik madde ilavesi

2 g kömür numunesine 1 M KOH eklendikten sonra 50 mL'e tamamlanmış ve ultrasonik banyo içinde 20 dak. sabit frekans uygulanmıştır. Aynı işlem 0,1 M $C_9H_{14}NBr$ iyonik madde eklendikten sonra tekrarlanmıştır.

4.3. Elektroliz İşlem Uygulaması

4.3.1. Kullanılan cihazlar

Elektrotlar

Deneysel çalışmamızda üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Referans elektrot olarak SCE elektrodu, çalışma elektrot olarak karbon elektrot, karşı elektrot olarak da platin elektrot kullanılmıştır.

Referans elektrot

Elektrokimyasal çalışmalarda referans elektrot olarak SCE (Doymuş kalomel elektrot, BASS) elektrot kullanılmıştır. Kullanılan elektrot Resim 4.3.'de görülmektedir



Resim 4.3. SCE Referans elektrot

Karbon elektrot

Çalışma elektrodu olarak $2 \times 2 \text{ cm}^2$ boyutlarında kesilmiş olan camsı karbon köpük (Glassycarbonfoam, Alfa Aesar) elektrot kullanılmıştır. Tekrarlanabilir sonuçlar elde edebilmemiz için bazı ön işlemlerden geçirilmiştir. Karbon elektrot yüzeyi su ile ıslatılmış 60 kum özelliğinde ince zımpara ile dairesel hareketler uygulanarak temizlenmiştir. Temizleme işleminden geçmiş elektrot su ile yıkandıktan sonra temiz bir kurutma kağıdı ile kurutularak deney düzeneğine alınmıştır. Bu işlem her deney öncesi tekrarlanmıştır. Kullanılan çalışma elektrodu Resim 4.4’de görülmektedir.



Resim 4.4. Karbon çalışma elektrodu ($2 \times 2 \text{ cm}^2$)

Karşı elektrot

Üçlü elektrot sisteminde karşı elektrot olarak $2 \times 2 \text{ cm}^2$ boyutlarında platin levha kullanılmıştır. Kullanılan karşı elektrot Resim 4.5’te görülmektedir.



Resim 4.5. Karşı elektrot

Potansiyostat

Potansiyel uygulamalarında, Gamry Referans 3000 Potansiyostat/Galvanostat kullanılmıştır. Kullanılan cihaz Resim 4.6’da görülmektedir.



Resim 4.6. Gamry Reference3000 Potanstiyostat/Galvanostat

4.3.2. Kullanılan çözeltiler

1M KOH çözeltisi

2,805 g KOH 50 mL’lik bir beherde bir miktar damıtık suyla çözülerek toplam hacmi 50 mL’ye damıtık suyla tamamlanmıştır.

İyonik madde

0,1 M N-Butil-piridinyumbromür ([BPy]Br: C₉H₁₄NBr)

1,08 g C₉H₁₄NBr iyonik katı numunesi kullanılmıştır. Şekil 4.1.'de iyonik madde yapısı verilmektedir.



Şekil 4.1. N-Bütıl- piridinyumbromür'ün yapısı

4.3.3. Deneysel yöntem

Deneylemiz bazık ortamda yapılmıştır ve çalışmalar iki aşamada gerçekleştirilmiştir;

- Bazık çözelti
- Bazık çözelti + iyonik madde ilavesi

Yaklaşık yüzey alanı 0,02 mm tanecik boyutunda kömür numunelerinin bazık çözeltilerdeki kükürt ve kül giderimi incelenmiştir. Dönüşümlü voltametrik yöntem ile yapılan çalışmalarda, voltametrik hücreye 2g kömür numunesine 1M KOH çözeltisi eklendi. Çözeltinin toplam hacmi 50 mL' ye tamamlandı. +1000mV'ta 20 dak. sabit potansiyel uygulandı. Aynı işlem -1000mV'ta tekrarlanmıştır. Daha sonra işlem 0,1 M C₉H₁₄NBr iyonik madde eklendikten sonra +1000 mV ve -1000 mV' sabit potansiyelde tekrarlanmıştır. İşlem bittikten sonra kömür bir süzgeç kâğıdı yardımı ile süzülüp, 4 saat etüvde kurutulmuştur. Uygulanan deney düzeneği Resim 4.7'de verilmiştir



Resim 4.7. Elektroliz işlem uygulaması

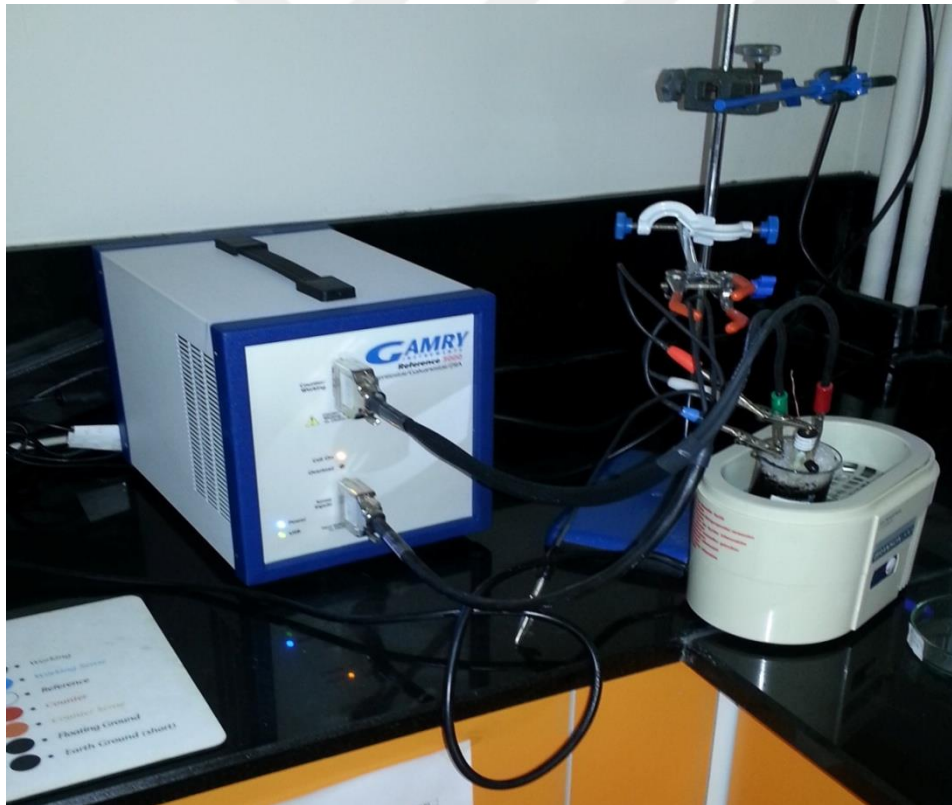
4.4. Sonoelektrokimyasal İşlem Uygulaması

Sonoelektrokimyasal işlem uygulamalarında, ultrasonik yöntem ve elektrokimyasal yöntem birlikte uygulanmıştır. Ultrasonik banyo içine elektroliz sistemi kurulmuştur. Yapılan deneyler sonucunda, elektroliz işleminin süresine, sabit potansiyelde en yüksek verime 20 dakikada ulaşıldığı görülmüştür . Ultrasonik işlem uygulaması ise 20 kHz sabit frekansta uygulanmıştır. Aynı anda elektroliz ve ultrasonik işlem uygulanmıştır. Resim4.8.'de Sonoelektrokimyasal yöntem uygulaması görülmektedir.

Deneylerde 2 gr kömür numunesine sonoelektrokimyasal işlem uygulanmıştır. Bu işlemler önce bazik çözelti içinde, (+)yükseltgenme ve (-) indirgenme potansiyellerinde elektroliz uygulanarak ve 20 dakika ultrasonik işleme tabi tutularak gerçekleştirilmiştir. Son olarak ortama iyonik madde ilave edilerek aynı işlemler tekrar edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1.'de detaylı olarak verilmiştir.

Çizelge 4.1. Sonoelektrokimyasal yöntemin uygulandığı deneysel işlemler

Bazık çözelti
1M KOH; [-1000 mV elektroliz] (+) [20 dak ultrosonik işlem]
1M KOH; [-1000 mV elektroliz] (+) [20 dak ultrosonik işlem] (+) [C ₉ H ₁₄ NBr iyonik madde]
1M KOH; [+1000 mV elektroliz] (+) [20 dak ultrosonik işlem]
1M KOH; [+1000 mV elektroliz] (+) [20 dak ultrosonik işlem] (+) [C ₉ H ₁₄ NBr iyonik madde]



Resim 4.8. Sonoelektrokimyasal işlem uygulaması

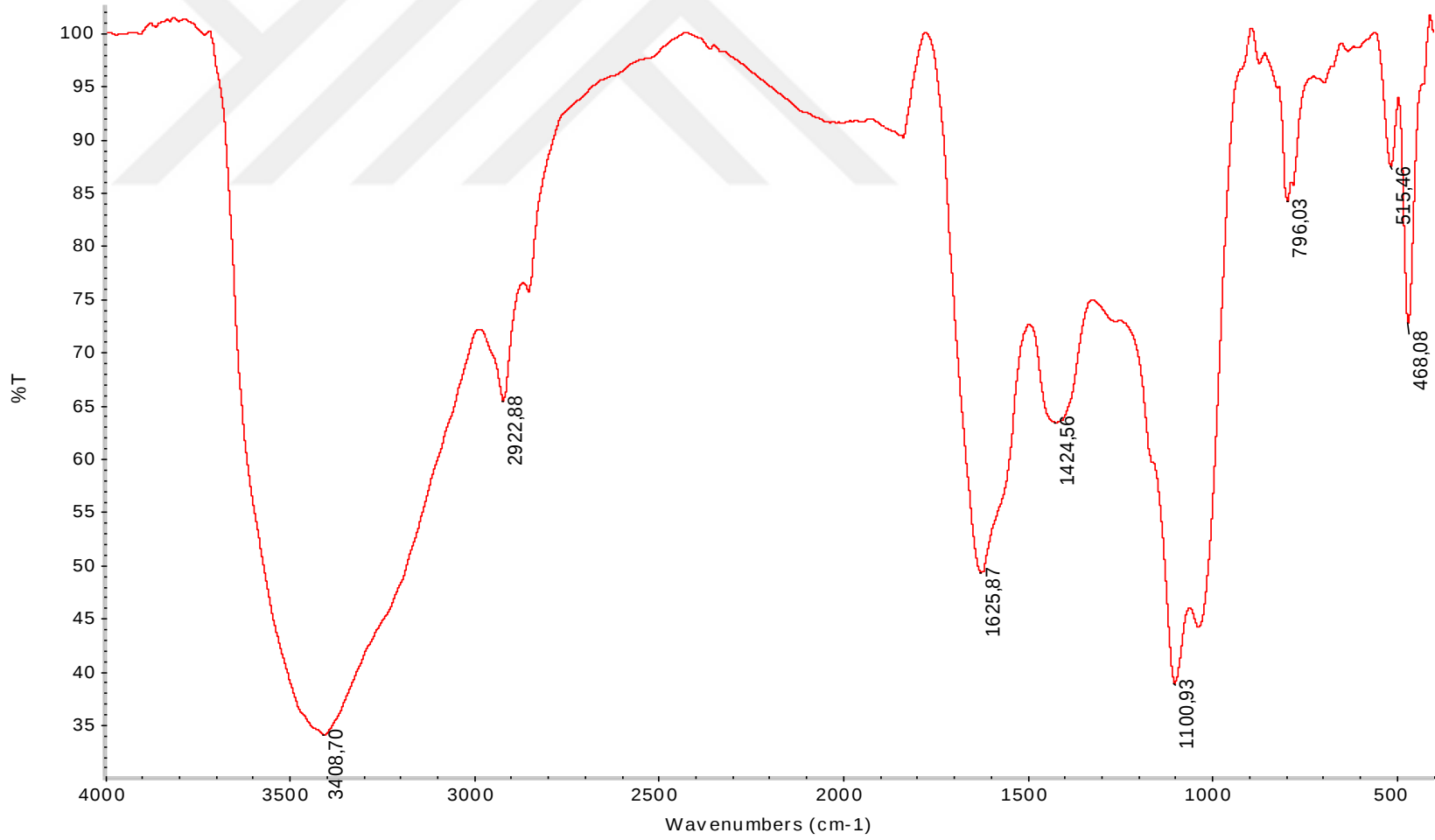
5. SONUÇLAR

5.1. Numunelerin Hazırlanması

Bölüm 4.1.'de açıklandığı gibi hazırlanan işlem görmemiş numunenin analizleri yapılarak Çizelge 5.1'de verilmiştir. Çizelge 5.1'de görüldüğü gibi kaliteli bir kömürde olması gereken kükürt miktarı max %.2 ve kül miktarı max %25 iken, Beypazarı linyit kömürünün kükürt ve kül miktarının yüksek olduğu, düşük kalorifik değere sahip olduğu görülmektedir. Dolayısıyla bu kömürlerin zenginleştirme işlemine tabi tutulması gerektiği anlaşılmaktadır. İşlem görmemiş kömür numunesine ait FTIR analizi Şekil 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Yaklaşık analizi yapılan kömür numunesinin özellikleri

Uçucu Madde %	Kül %	Sabit Karbon %	Nem %	Toplam Kükürt %	Brüt Kal Değer kcal/kg	Net Kal değer kcal/ kg
22,05	34,68	15,22	28,04	3,45	2400	2120



Şekil 5.1. İşlem görmemiş kömür numunesinin F-TIR sonuçları

Şekil 5.1’de işlem görmemiş kömür numunesinin F-TIR analizi verimiştir;

- 3415 cm^{-1} ve 1632 cm^{-1} pikindeki azalmalar $-\text{OH}$ ve $-\text{COOH}$ bağlarını göstermektedir.
- 468 cm^{-1} ’deki pik FeS_2 (piritik kükürt) varlığını
- 515 cm^{-1} ’deki pik $-\text{S}-\text{S}-$ bağlarını
- 2918 cm^{-1} ’deki pik bağlarda $-\text{CH}$ alifatik bağının
- 1100 cm^{-1} ’deki pik $-\text{SO}_2$ bağlarının (sülfat kükürdünü) varlığını göstermektedir

5.2. Ultrasonik İşlem

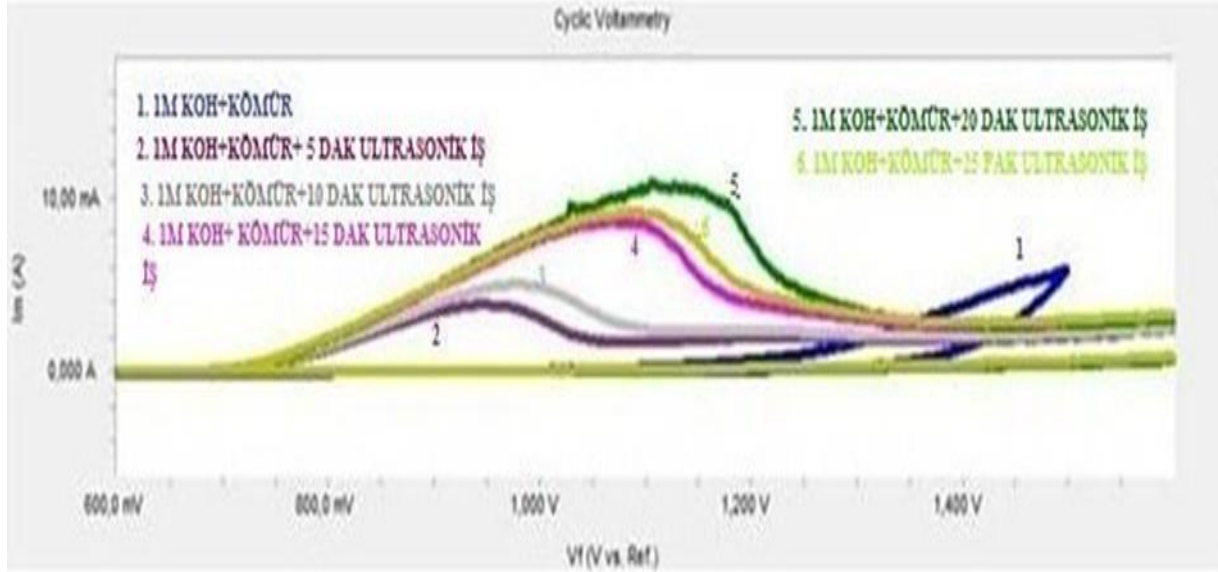
Ultrasonik işlem Bölüm 4.2’de açıklandığı gibi yapılmıştır. İşlem sonrası numunenin kül, Ultrasonik banyo içinde değişen sürelerde sulu bazik kömür çözeltisine sonikasyon işlemi uygulanmıştır. Uygulama sonucunda numunelerinin dönüşümlü voltametrileri alınmış ve karşılaştırmalı olarak Şekil 5.2.’da verilmiştir.

Toplam kükürt miktarları ve kalorifik değerleri Çizelge 5.2.’de verilmiştir;

- İşlem görmemiş kömürün kül miktarı %34,68’ dir. Ultrasonik işlem sonucunda Çizelge 5.2.’de görüldüğü gibi kül miktarı %.29,4 gerilemiştir. Kül miktarı da %5,28 azalmıştır. Ultrasonik işlemin kömür iyileştirmede etkili olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.2. Ultrasonik işlem görmüş kömür numunelerinin özellikleri

İşlem	Kül Miktarı %	Toplam Kükürt %	Kalorifik Değer kcal/kg
1M KOH 20 dak Ultrasonik uygulama	29,4	3,34	3093

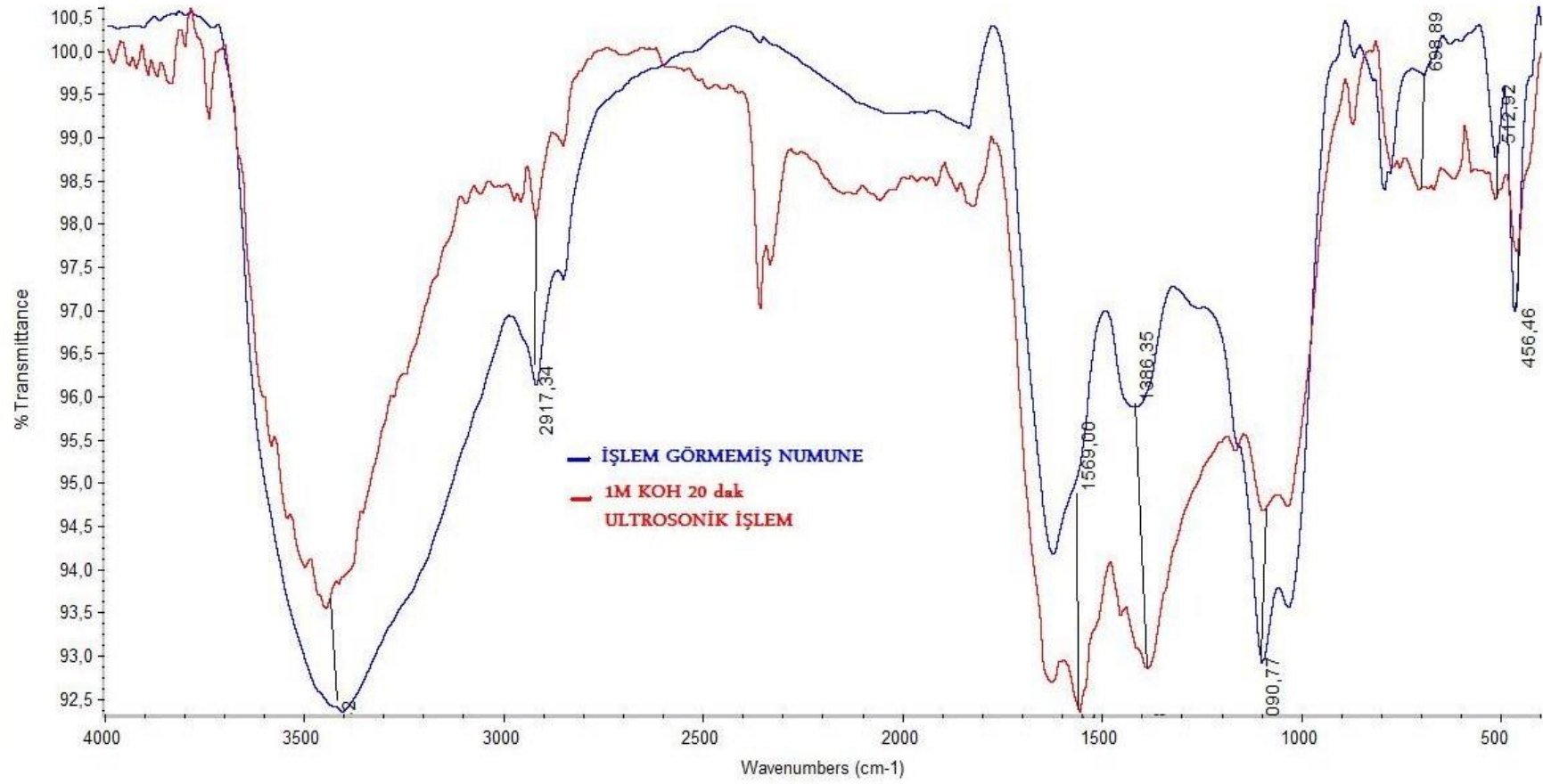


Şekil 5.2. Farklı sürelerde ultrasonik banyo içinde işlem görmüş bazık kömür çözeltilerinin akım potansiyel grafikleri

Bazık çözelti içindeki kömür çözeltisinin farklı zamanlardaki döngülü voltametrileri (CV) Şekil 5.2’ de verilmiştir. Şekil 5.2. incelendiğinde sulu bazık kömür çözeltilerinin sonikasyon süresi arttıkça akım değerinin arttığı, en yüksek akım değerine (yeşil renkli eğri) 20 dakika ultrasonik işlem sonucunda elde edilmiştir. 20 dakika sonikasyon süresinin optimum süre olduğu görülmüştür [19]. Döngülü voltametri uygulamasıyla 1.153 V’ta 10,60 mA ile en yüksek akım değerine ulaşılmıştır. Bu sonuç ultrasonik banyo içindeki sulu bazık kömür çözeltisinin, sonikasyon süresi arttıkça piritin fiziksel ayrımını ve kömürden uzaklaştırılmasını sağladığını göstermiştir [5]. Elde edilen sonuçlar F-TIR analizi ile desteklenmektedir.

Ultrasonik işlem sonunda elde edilen numunenin FTIR analizi, işlem görmemiş numunenin FTIR analizi ile karşılaştırmalı olarak Şekil 5.3’te görülmektedir;

- Şekil 5.3’te çözeltinin 20 dakika ultrasonik işlem sonucunda elde edilen FTIR sonuçları verilmiştir;
- 3415 cm^{-1} ve 1632 cm^{-1} pikindeki azalmalar –OH ve –COOH bağlarının
- 1100 cm^{-1} pikindeki azalma organik kükürt olarak bağlı kükürdü sülfoksida (S=O) ve sülfona (–SO₂) dönüştürülmüş olduğunu [34]
- 1050 -1200 cm^{-1} pikindeki artış ise sülfonun (–SO₂) varlığını göstermektedir.

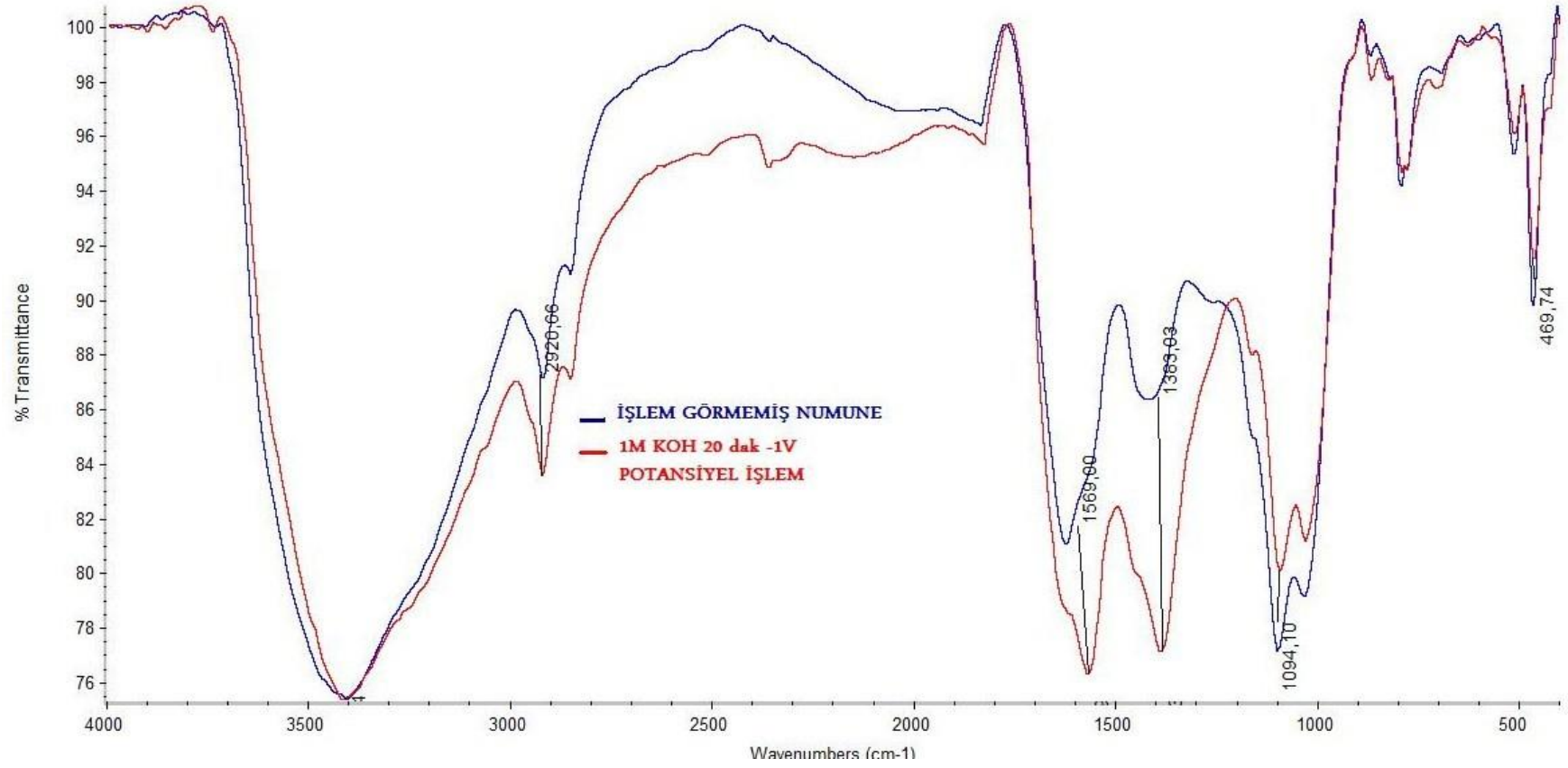


Şekil 5.3. Kömür çözeltilisine eklenen 1M KOH çözeltilisinin 20 dakika ultrasonik işlem sonucunda elde edilen çözeltilinin F-TIR sonuçları

Bunun yanında iyonik maddeler kömürün moleküller arası kimyasal bağlarının kırılmasını ve yapısal olarak rahatlamasını sağlamıştır. Kömürün ekonomik olarak değerini artırmıştır [33].

Elektroliz sonunda elde edilen numunenin FTIR analizi, işlem görmemiş numunenin FTIR analizi ile karşılaştırmalı olarak Şekil 5.5.'te görülmektedir;

- 1100 cm^{-1} 'deki pikin azalması $-\text{SO}_2$ bağlarının (organik kükürt) miktarının azaldığını,
- 2918 cm^{-1} pikindeki artış -CH alifatik bağının arttığını [33]
- 1550-1650 cm^{-1} aralığında görülen küçük pikler aromatik $-\text{C}=\text{C}-$ bağlarının oluştuğunu,
- 1415-1380 cm^{-1} deki pikin varlığı ise organik sülfatların absorbands bandını göstermektedir (organik kükürt çözünebilir sülfatlara dönüşmüştür).
- 539 cm^{-1} deki pikin varlığı ($-\text{S}-\text{S}-$, $-\text{SH}$) yapısını göstermektedir [14]

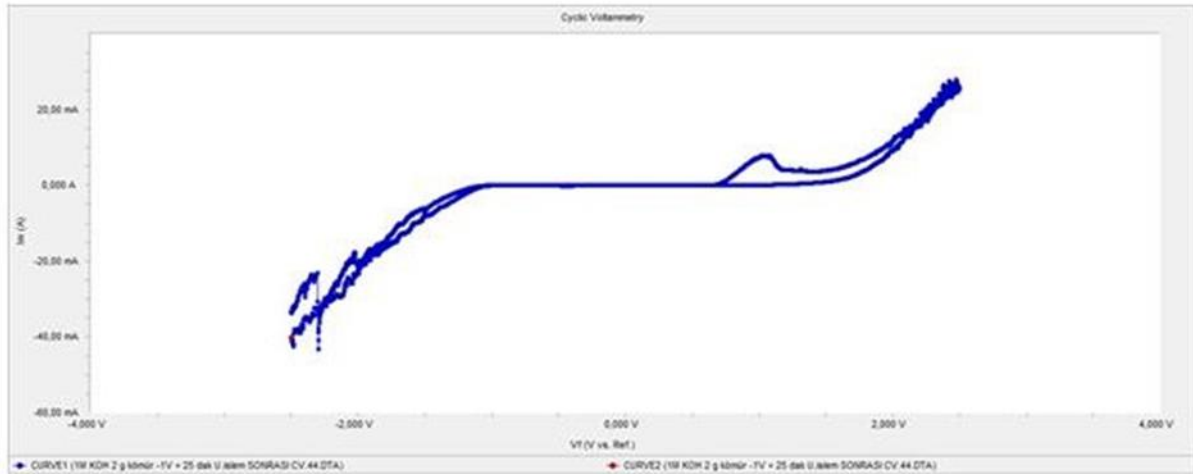


Şekil 5.5. Kömür çözeltisine eklenen 1M KOH çözeltisine 20 dakika -1V’ta potansiyel uygulaması sonucunda elde edilen çözeltinin F-TIR sonuçları

5.4. Sonoelektrokimyasal İşlem Uygulaması

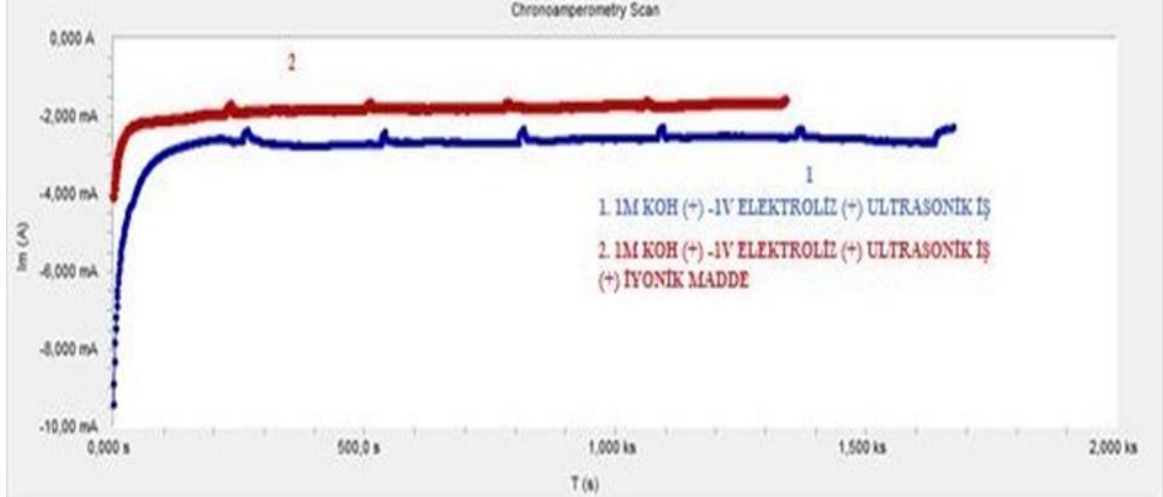
Bölüm 4.4' te verildiği gibi kömür numunelerine sonoelektrokimyasal işlem (Ultrason ve elektroliz işlemleri) uygulanmıştır. Sonoelektrokimyasal sistemlerde kömürün yakılmadan önce içindeki kükürt ve kül miktarının azaltılması amaçlanmaktadır. Bu işlem sonucunda Kömür numunelerinde kül, kükürt ve kalorifik değerleri Çizelge 5.4'te verildiği gibidir. Toplam kükürt %50 oranında azalmıştır. Ancak kül miktarı azalmamış, aksine artış gözlenmiştir. Bunun nedeni ise yükseltgenen organik sülfidlerin alkali çözelti ile oluşturdıkları tuzlar, işlem görmüş numunedeki kül miktarının artmasına neden olmuştur.

Sonoelektrokimyasal işlem uygulamalarının sonucunda elde edilen kömür numunelerine yükleme yapılmıştır. KOH çözeltisi kullanılarak yapılan yüklemeler CV (Döngülü voltametri) ve konoamperometri olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilmiştir. CV ile yapılan yükleme (-2,5)V/(2,5)V aralığında tek döngülü yapılan yükleme sonucunda elde edilen eğri Şekil 5.6.'da verilmiştir.



Şekil 5.6. Ultrasonik işlemde kömür çözeltisine eklenen 1M KOH çözeltisine eş zamanlı olarak 20 dakika, -1V indirgenme potansiyeli uygulandığında iyonik madde varlığında ve yokluğunda elde edilen akım-zaman grafiği

Karbon elektrodun, sulu bazik kömür çözeltisi içindeki 20 dak (optimum değer) -1V indirgenme ve ultrasonik işlem sonucunda dönüşümlü voltagram sonuçları Şekil 5.6.'da verilmiştir. Yaklaşık olarak 1.1V indirgenme potansiyelinde 6.9 mA değere ulaşılmıştır.



Şekil 5.7. Ultrasonik işlemde kömür çözeltisine eklenen 1M KOH çözeltisine eş zamanlı olarak 20 dakika -1V indirgenme potansiyeli uygulandığında iyonik madde varlığında ve yokluğunda elde edilen akım-zaman grafiği

Şekil 5.7. incelendiğinde, ultrasonik işlemde sulu bazik kömür çözeltisine 20 dakika (optimum değer) -1V'ta indirgenme potansiyeli uygulandığında iyonik madde eklemeyen yapılan yükleme ve iyonik madde eklenerek yapılan yükleme grafiği verilmiştir. Grafikteki koronoamperometrik eğriler karşılaştırıldığında iyonik madde eklendiğinde sistemden geçen akımın arttığı görülmüştür. Çözeltiye eklenen iyonik maddenin varlığında, kömür ağındaki kimyasal bağlar kırılıyor ve ağda tutulan küçük moleküler ağırlığına sahip parçacıklar kömür ağından serbest kalıyor. Ağdan kopan bu moleküller iyonik maddenin içinde çözülüyor. Bu durumda serbest kalan düşük moleküler ağırlıklı gruplar katodik olarak kolayca indirgenebiliyor. Daha sonra bu çözelti içindeki su buharlaştırılarak, çözelti içine geçen kömür parçacıkları yan ürün şeklinde kömürün yüzeyine daha fazla küçük parçacık yayılıyor (yağış). İyonik madde eklenen kömür çözeltilerinin indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarını desteklemektedir [27].

Şekil 5.8'de -1 V'ta Sonoelektrokimyasal uygulama sonucu elde edilen numunenin FTIR sonucu görülmektedir. Şekil 5.9.a 'da ve Şekil 5.9.b'de +1V'ta sonoelektrokimyasal uygulama sonucu elde edilen numunenin FTIR sonuçları görülmektedir.

Çizelge 5.4. Sonoelektrokimyasal işlem altında 1M KOH eklenmiş kömür numunesinin iyonik madde eklenmeden ve iyonik madde eklendikten sonraki durumda numune özelliklerinin işlem görmemiş numune ile karşılaştırılması

İşlem (20 Dakika)	Kül miktarı g	Toplam Kükürt g	Kalorifik değer Kcal/kg
İşlem görmemiş numune	34,68	3,45	2120
Ultrasonik işlem+elektroliz (-1 V potansiyelde)	29,4	3,34	3093
Ultrasonik İşlem+elektroliz (+1V potansiyelde)	48,2	3,37	3196
Ultrasonik işlem+elektroliz (+1V potansiyelde)+İyonik madde	35,4 (+%2,08)	1,84 (-%45,4)	4275 (+%50)

Linyit ise, 5700 kcal/kg'nin altında kalorifik değere sahip kömürlerdir. Türkiye'deki rezervlerin büyük bir kısmını linyit yatakları oluşturmaktadır ve bu linyitler standartta belirtilen üst ısı değeri oldukça altındadır. Büyük bir kısmı 1000-2000 kcal/kg'lık kalorifik değere sahiptir [35]. Deneylerde elde ettiğimiz 4275 kcal/kg'lık kalorifik değer ise ülkemizdeki kömür yataklarından çıkan linyitin yanması sonucu elde edilen enerji değerinin çok üstündedir.

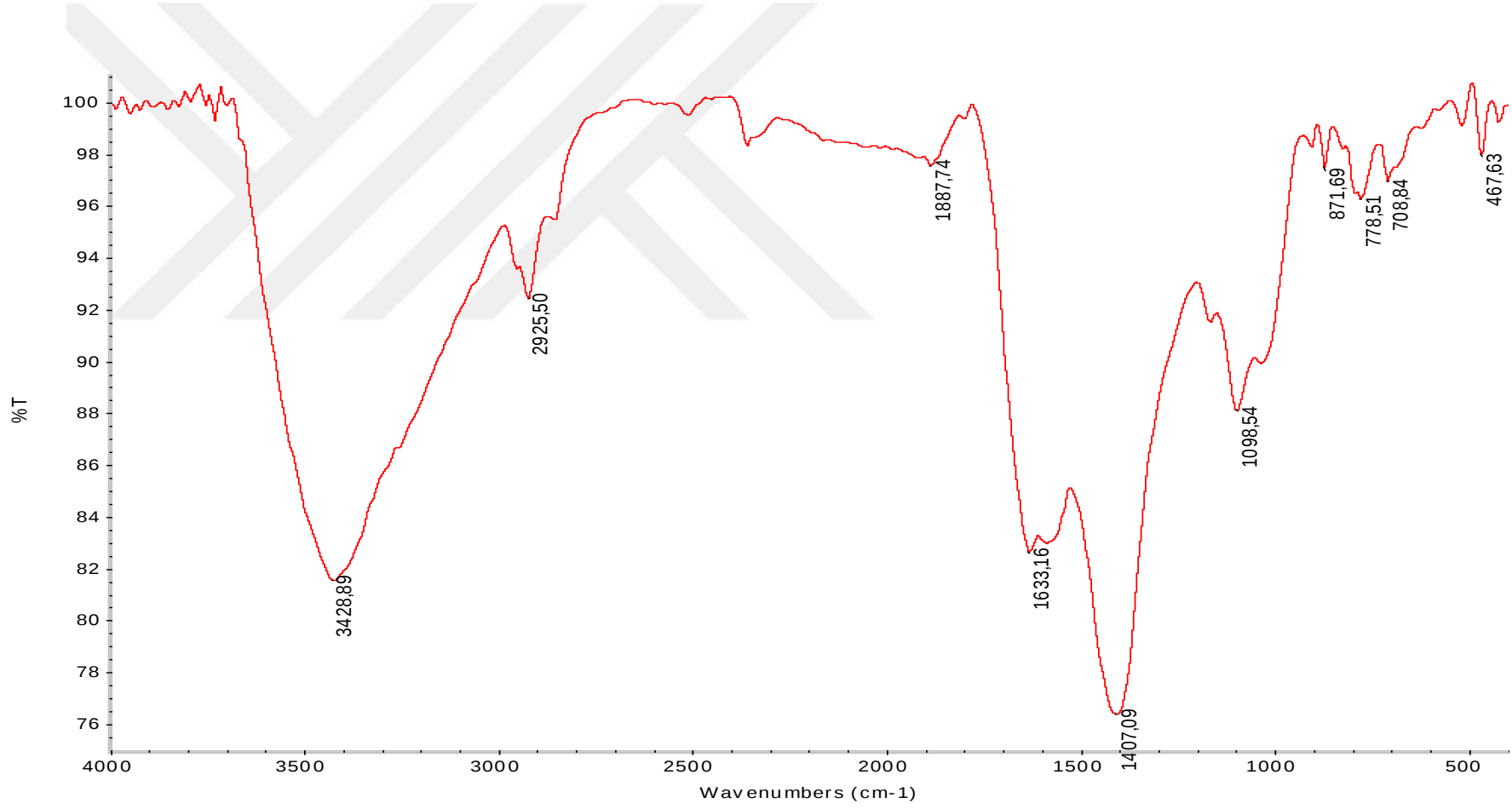
Bu işlem sonunda elde edilen en önemli bulgulardan biri kömürün kalorifik değerindeki artıştır. 2120 kcal/kg olan bu değer iyonik madde, 1V yükseltgenme potansiyelinde sonoelektrokimyasal uygulama sonunda 4275 kcal/kg'e ulaşmıştır.

İşlem görmüş kömür çözeltisinin kalorifik değerinin arttığı görülmektedir. Çözeltiye eklenen iyonik madde yardımıyla kömür molekülleri arasındaki kimyasal bağlar kırılmakta ve ana yapıdan kopan küçük molekül ağırlıklı kömür parçacıkları serbest kalmaktadır. Çözelti içindeki ana zincirden kopan kömür parçacıkları ekstraksiyon yardımı ile elde edilerek kömür yüzeyine serpilmektedir. Bu durum kömürün ısı değeriindeki artışı sağlamaktadır [27].

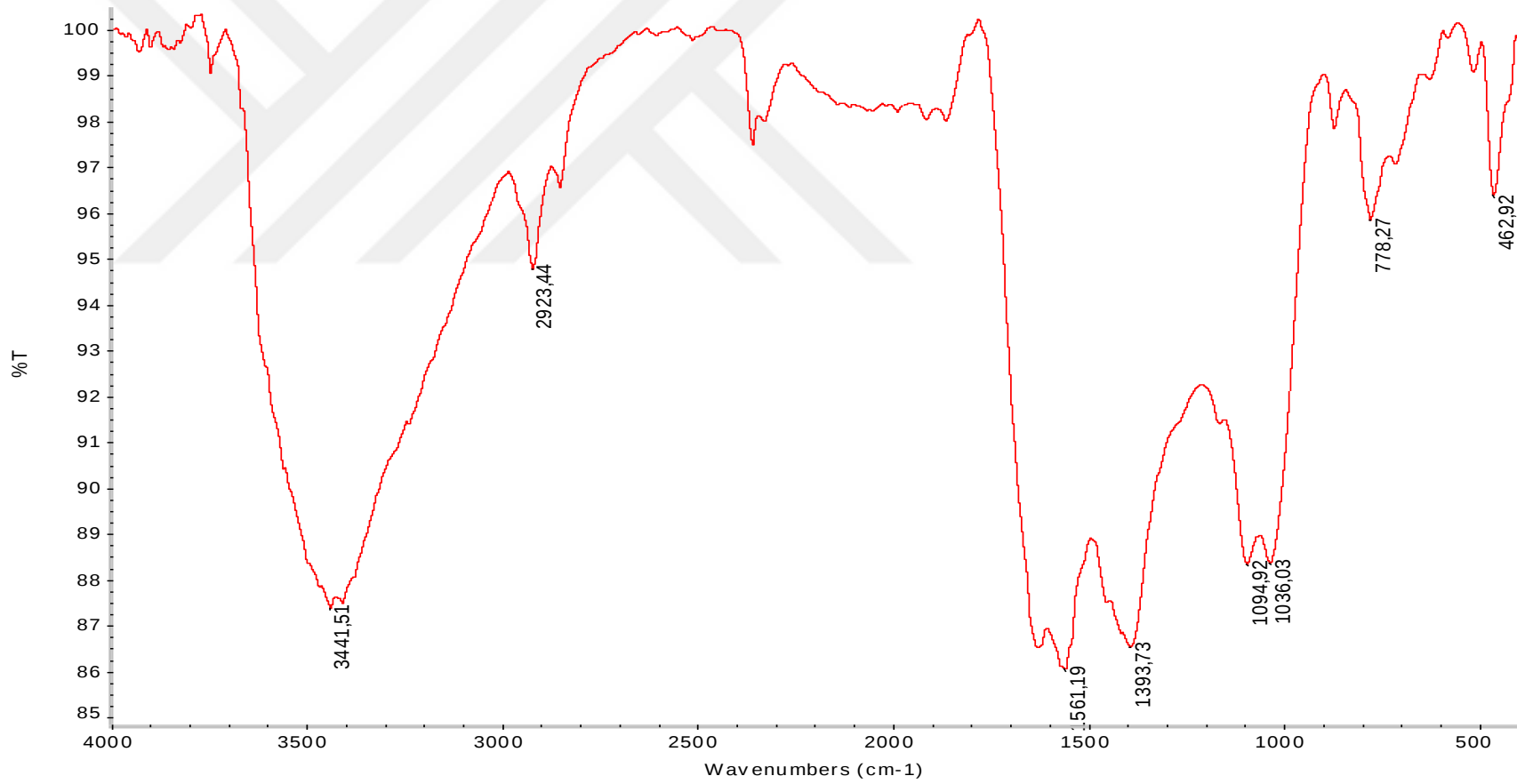
FTIR analizlerini değerlendirdiğimizde ise 2923 cm^{-1} 'deki emilim pikinin artışı, yeni alifatik $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2-$ gruplarının oluştuğunu, 1409 cm^{-1} 'deki pikin artışı, yeni $-\text{CO}$

grubunun oluştuğunu göstermektedir. Bu durum kalorifik değerin artışı ile paralellik göstermektedir. Farklı işlemlerden geçen kömür   zeltilerinin FTIR analizleri sırayla aşağıda verilmektedir.





Şekil 5.8. 1M KOH eklenmiş kömür çözeltisinin 20 dakika, -1V potansiyel altında eş zamanlı ultrasonik işlemin uygulanması sonucunda elde edilen çözeltinin F-TIR sonuçları

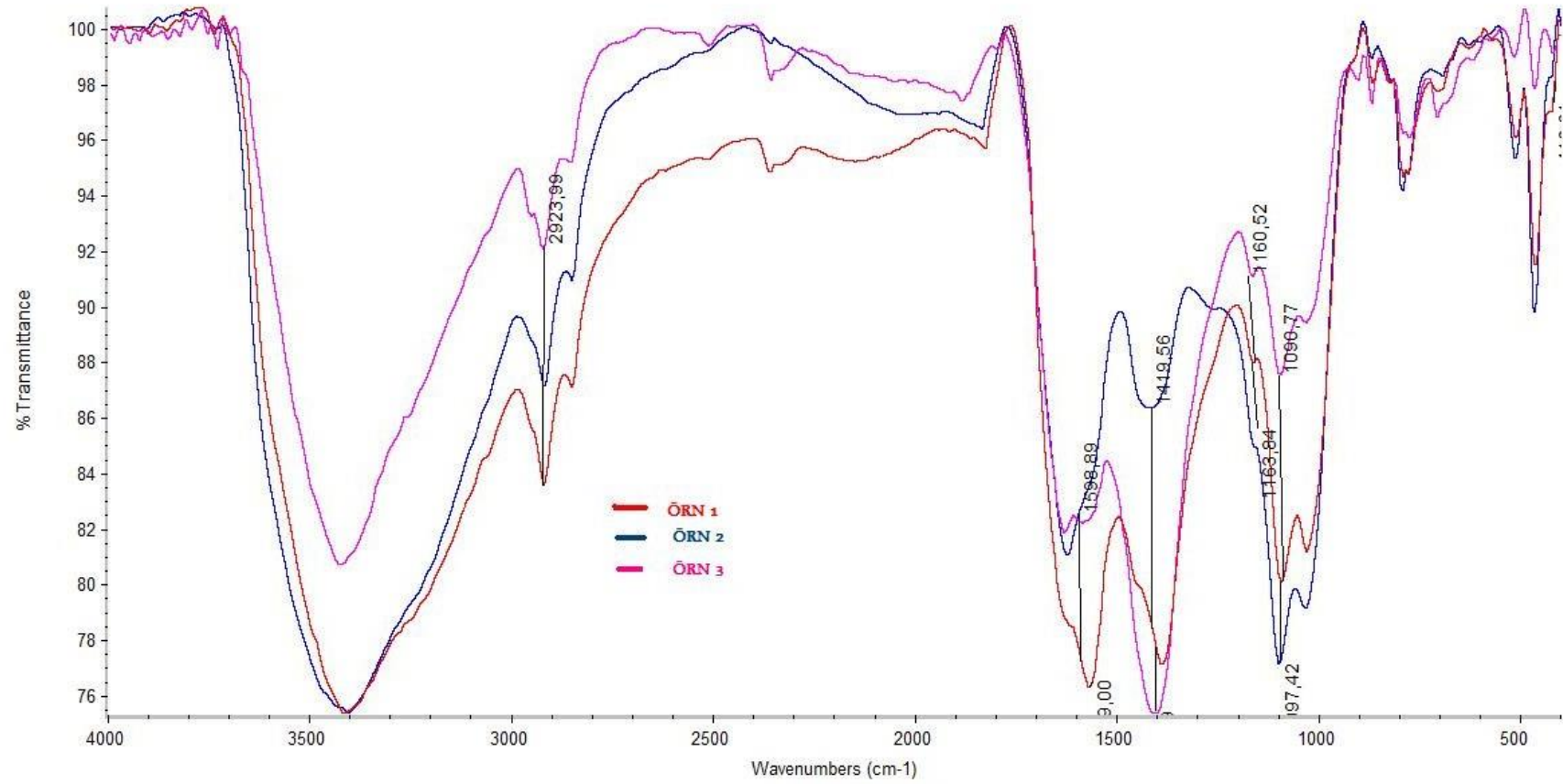


(a)

Şekil 5.9. 1M KOH çözeltisine eklenmiş kömür çözeltisinin +1V potansiyel ve 20 dakika ultrasonik işlem ile a) iyonik madde eklenmeden ve b) iyonik madde eklendikten sonra elde edilen F-TIR sonuçları

Şekil 5.10’da iyonik madde eklenmeden ve iyonik madde eklendikten sonraki numunelere uygulanan Sonoelektrokimyasal işlem sonucunda elde edilen FTIR sonuçları verilmiştir. 1V indirgenme potansiyelinde elektroliz ve 20 dak. 20 kHz’de ultrasonik işlem birlikte uygulandığı zaman iyonik madde ilave edilen numunenin özelliklerinin iyileştiği görülmektedir;

- Kalorifik değer işlem görmemiş numunede yaklaşık 3200 kal iken, işlem sonucunda iyonik madde ilavesiyle yaklaşık 3880 kal değerine ulaşmıştır.
- FTIR sonuçlarından; 3415 cm^{-1} ve 1632 cm^{-1} pikindeki azalmalar –OH ve –COOH bağlarının azaldığını,
- 1084 cm^{-1} ’deki pikin azalması–SO₂ bağının (sülfat kükürdü) azaldığını,
- 529 cm^{-1} ve 463 cm^{-1} ’deki pikin azalması –S-S- bağlarının (organik kükürt) azaldığını,
- 423 cm^{-1} ’deki pikin azalması FeS₂ (piritik kükürt) miktarlarının azaldığını,
- 2918 cm^{-1} deki pikin şiddetinin azalması -CH alifatik bağının azaldığını [36],
- 1409 cm^{-1} ’deki pikin şiddeti organik kükürtlere ait sülfonatların absorbandsının artışı (organik kükürt bileşikleri bazik ortamda çözünebilir sülfatlara dönüştürülmüştür).
- 750 cm^{-1} , 800 cm^{-1} ve 910 cm^{-1} piklerinin görülmesi aromatik yapıda bulunan -CH bağlarındaki minerallerin varlığını,
- 1168 cm^{-1} bandındaki değişim eter grubunun (R₁–O–R₂) meydana getirdiği asimetrik gerilmeyi göstermektedir.

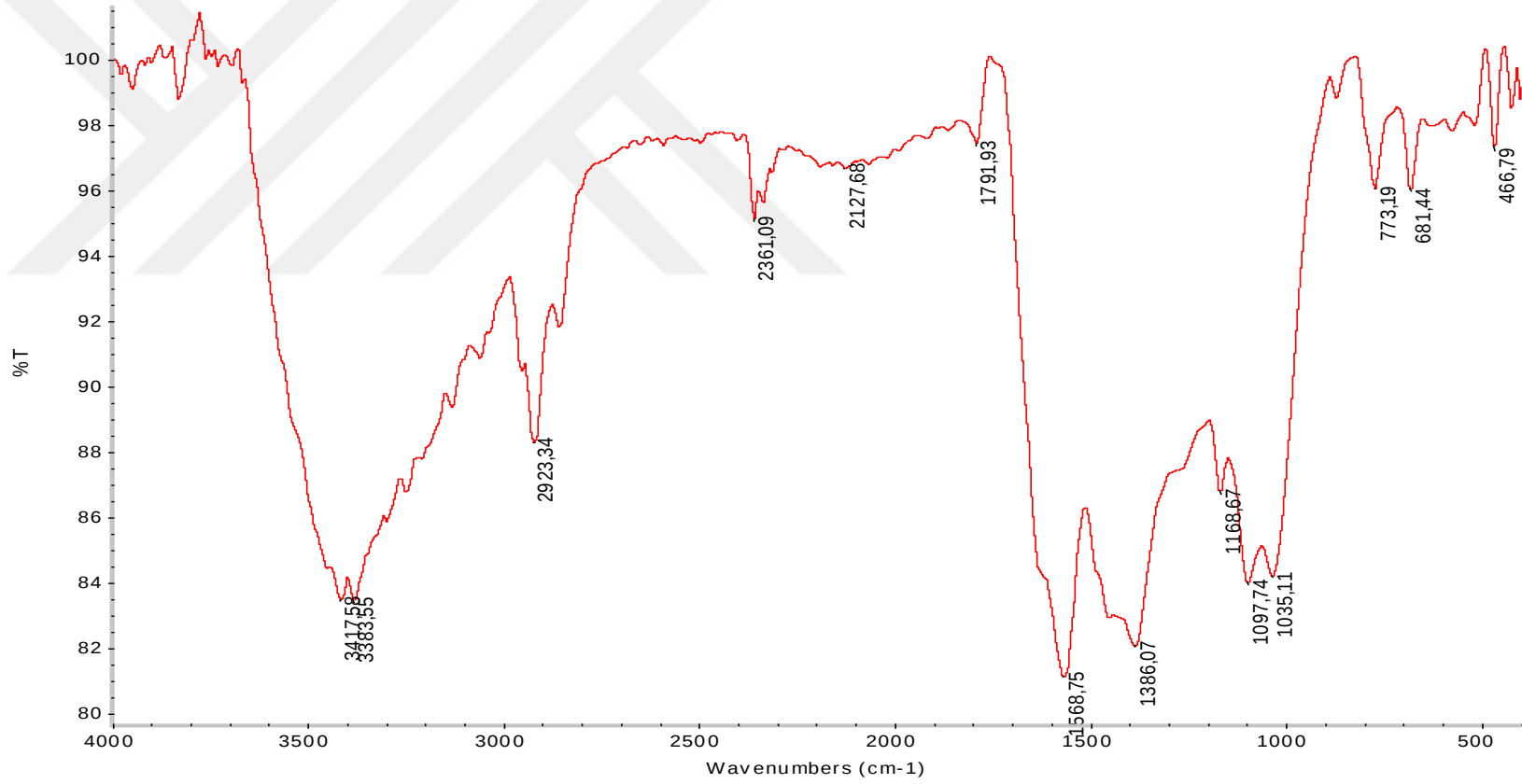


Örn.1: İşlem görmemiş kömür numunesi

Örn.2: [-1V Elektroliz] + [Ultrasonik işlem] uygulanmış numune

Örn.3:[iyonik madde ilavesi] + [-1 V Elektroliz] + [Ultrasonik İşlem]

Şekil 5.10. FTIR analizlerinin karşılaştırması

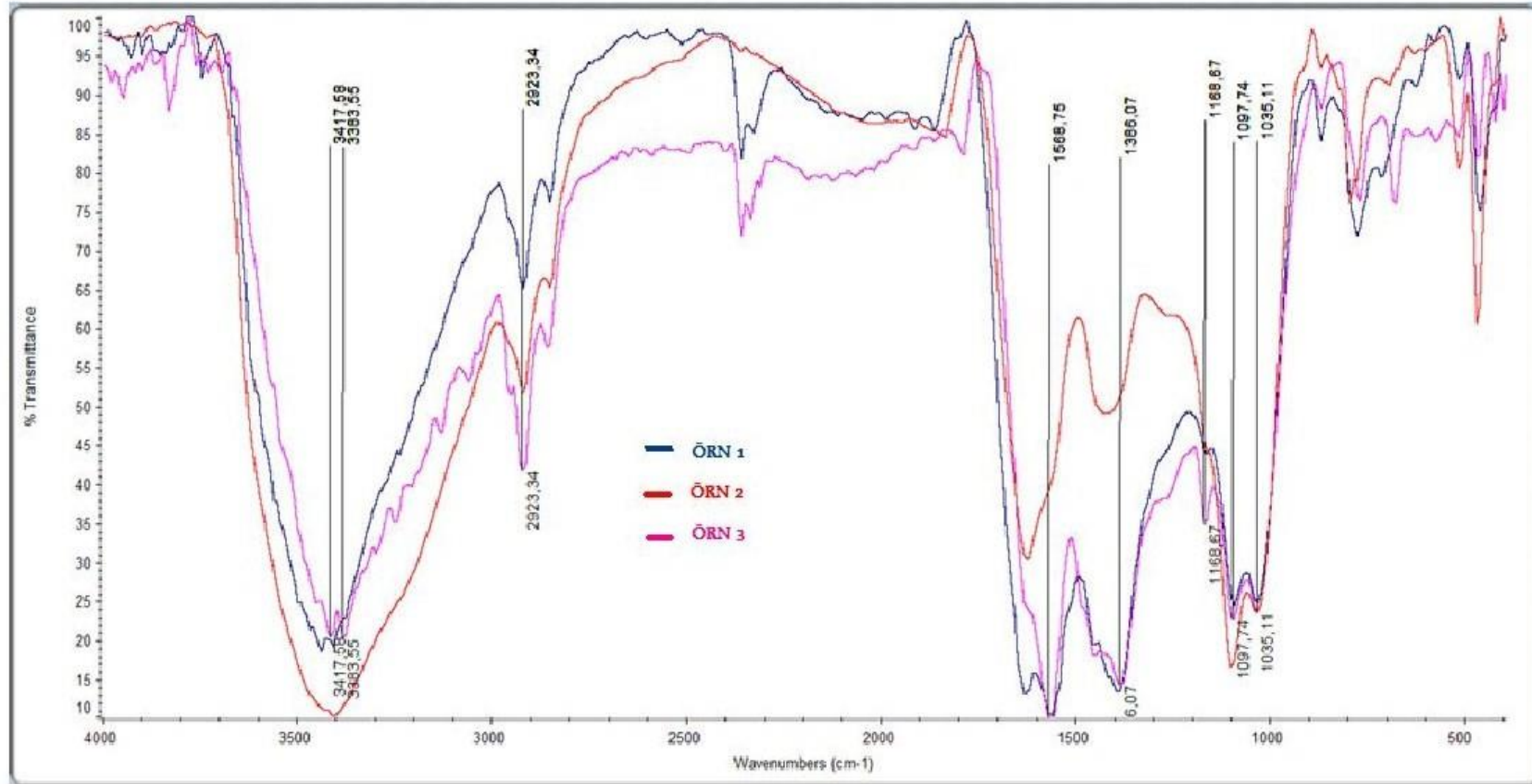


(b)

Şekil 5.9. (devam)1M KOH' çözeltisine eklenmiş kömür çözeltisinin +1V potansiyel ve 20 dakika ultrasonik işlemin ile a) iyonik madde eklenmeden ve b) iyonik madde eklendikten sonra elde edilen F-TIR sonuçları

Şekil 5.11’de iyonik madde eklendikten sonra alınan ve iyonik madde eklenmeden alınan numunelerin Sonoelektrokimyasal işlem sonucunda elde edilen FTIR sonuçları verilmiştir;

- 1 V’da yükseltgenme potansiyelinde elektroliz ve 20 dak 20 kHz’de ultrasonik işlem birlikte uygulandığı zaman iyonik madde ilave edilen numunenin özelliklerinin iyileştiği görülmektedir.
- 460 cm^{-1} ’deki FeS_2 pikinde azalma görülmektedir. Bazık ortamda FeS_2 çözünebilir sülfata dönüştüğü düşünülmektedir.
- 515 cm^{-1} ’deki pikin şiddetinin azalması –S-S- bağlarının azaldığını göstermektedir.
- 700-900 cm^{-1} arasındaki pikler aromatik hidrojen bağlarına aittir. Bu piklerdeki azalma aromatik hidrojen bağlarının kırıldığını göstermektedir.
- 1100 cm^{-1} -1167 cm^{-1} hematit demir pikinin artışını göstermektedir.
- 1415- 1380 cm^{-1} ’deki pikin yükselmesi, SO_4^{-2} organik sülfat bağında artış olduğu, bu durumda bazık ortamda tiyollerin SO_4^{-2} ’a dönüşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.
- Ayrıca -1V potansiyel uygulanan çözeltiden farklı olarak 2923 cm^{-1} ’de alifatik – CH_3 ve – CH_2 - bağlarının oluştuğu görülmektedir.
- 1550-1650 cm^{-1} ’daki piklerde azalma aromatik C=C bağlarındaki azalmayı göstermektedir. Hümik maddelerin bazık ortamda çözüldüğü bu piklerdeki azalmadan anlaşılmaktadır. Bazık ortamda, çözeltiliye geçen hümik asidin geri kazanımını sağlamak için pH düşürülür. pH’ın düşmesiyle hümik asit çözelti içinde çökelek oluşturur. Katı fazdaki hümik asit çözelti içinden alınarak kömüre eklenir. Böylelikle hümik asitten kaynaklanan enerji kaybı engellenmiş olur.



Örn.1:İşlem görmemiş kömür numunesi

Örn.2:[+1V Elektroliz] + [Ultrasonik işlem] uygulanmış numune

Örn.3:[iyonik madde ilavesi] + [+1 V Elektroliz] + [Ultrasonik İşlem]

Şekil. 5.11. FTIR analizlerinin karşılaştırması



6. DEĞERLENDİRME

1. Bu çalışmada kömürden kül ve kükürt giderimi için Gong ve arkadaşlarının 2012 yılında kullandıkları “sonoelektrokimyasal” yöntem kullanılmıştır. Bu yöntem ultrasonik işlemleri ve elektroliz işlemlerini içermektedir. Bizim kurduğumuz sistemde bu iki yöntem aynı anda uygulanarak daha yüksek dönüşüm verimleri elde edilebileceği gösterilmiştir.
2. Kurduğumuz sistemde membransız elektroliz hücreleri kullanılmıştır. Yükseltgenme potansiyelinde gerçekleşen elektroliz ile kükürt gideriminin daha etkin gerçekleştiği gözlenmiştir. Yine yükseltgenme potansiyelinde elektroliz işlemi kömürün kalorifik değerinin artmasını sağlamıştır.
3. Deneylerimizde asidik çözelti ortamında, kullanılan metal elektrodun korozyona uğradığı gözlenerek, bazik çözeltide çalışılmasına karar verilmiştir. Bazik çözelti uygulamasının çalışma şartlarına daha uygun olduğu gözlenmiştir.
4. İyonik sıvı olarak kömür yapısına daha benzer olan 6 halkalı N-Bütülpiridinyum bromür ([BPy]Br) kullanılmıştır. Bazik ortamda sonoelektrokimyasal işlem ile kükürt giderimi yapılmıştır.
5. Elektroliz işlemi ile katotta bileşik şeklindeki organik kükürt ve piridik kükürt yükseltgenmesi gerçekleştirilmiştir. Yükseltgenme potansiyel uygulamasının indirgenme potansiyel uygulamasına göre daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür.
6. Bazik çözeltiyle yıkanmış kömür numuneleri ile işlem görmemiş kömür numuneleri karşılaştırıldığında kül miktarında değişim olmadığı gözlenmiştir.
7. Yükseltgenen kükürt miktarı “iyonik madde” eklenerek arttırılmıştır. Eklenen iyonik madde kömür ağını kırmak için kullanılmış ve kömür zincirine bağlı organik kükürt yapılarının uzaklaştırılmasında kolaylık sağlamıştır.
8. İyonik madde ilave edilmesi ile kömürde gözlenen en önemli fayda kalorifik değerin artması olmuştur. İyonik madde ilave edilmeyen numune ile iyonik madde ilave edilen numune arasında meydana gelen bu önemli değişimin; iyonik madde kullanılarak kömüre uygulanan ön işlem esnasında kömür parçacıkları arası kimyasal bağların kırıldığı, -CO yapılarının kömür ana zincirinden koptuğu ve yeni alifatik ($-CH_2-$, $-CH_3$), aromatik bağların oluştuğu görülmektedir..

9. Ultrasonik uygulamanın sonucunda kavitasyon etkisi ile büyük partiküller parçalanarak yeni küçük partiküllere dönüştürülmüş, çözelti içindeki oksitleyici ajanlarla, kömürün sıvı temas alanı artırılmıştır. Bu yöntemin, kömür matrisindeki kükürt türlerinin uzaklaştırılmasına yardımcı olduğu görülmüştür.
10. Sonoelektrokimyasal yöntem ile ultrasonik ve elektroliz işlemleri aynı anda kullanılarak organik kükürt, inorganik kükürt ve kül giderimlerinin tek bir işlemde gerçekleşmesi amaçlanmıştır. En yüksek verime ise “İyonik Madde” ilave edilerek ulaşılmıştır.
11. Gong ve arkadaşlarının 2012 yılında asidik kömür çözeltisi ile çalışılmıştır. Bu çalışmayı yaptığımız çalışmayla karşılaştırdığımızda [14];
 - Asidik kömür çözeltisindeki kükürt bileşiklerinin anotta yükseltgenmesiyle uzaklaştırılan toplam kükürt miktarının yaklaşık %61 olduğu ve kül miktarınındada çok fazla değişiklik olmadığı görülmüştür. Bazik kömür çözeltisindeki kükürt bileşiklerinin anotta yükseltenmesiyle uzaklaştırılan toplam kükürt miktarının yaklaşık %45 olduğu ve kül miktarında da önemli bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Bazik ve asidik kömür çözeltisi karşılaştırıldığında, bazik kömür çözeltisinde, uzaklaştırılan toplam kükürt miktarının olduğu, asidik kömür çözeltisindeki kadar yüksek verime ulaşmadığı görülmüştür.
 - Bazik çözelti ile yükseltgenen kükürt bileşenleri çözülebilir tuzlar haline getirilerek çözeltiden kolayca uzaklaştırılmıştır.
 - Sonoelektrokimyasal işlemde birden çok işlem basamağı yerine tek bir basamakta işlemlerin yapılması sağlanarak daha kısa sürede, daha ekonomik ve daha az kimyasal madde ile kükürt giderimi sağlanmıştır.
 - Elektroliz hücresinde zayıf olan kütle transferi ve istikrarı ultrasonik yöntem ile artırılmıştır.
 - İyonik madde ilavesiyle gerçekleştirilen sonoelektrokimyasal işlem sonucunda yeni alkil ve aromatik grupları oluşmuş ve bu yapılar kömürün kalorifik değerinin yaklaşık olarak %33 artmasını sağlamıştır.

KAYNAKLAR

1. Kandar, R., Drabkova, P., Hampl, R. (2011). The determination of ascorbic acid and uric acid in human seminal plasma using an HPLC with UV detection. *Journal of Chromatography B*, 879, 2834-2839.
2. Li, X., Franke, A. A. (2009). Fast HPLC–ECD analysis of ascorbic acid, dehydroascorbic acid and uric acid. *Journal of Chromatography B*, 877, 853-856.
3. De Benedetto, G. E., Fico, D., Pennetta, A., Malitesta, C., Nicolardi, G., Lofrumento, D. D., De Nuccio, F., La Pesa, V. (2014). A rapid and simple method for the determination of 3,4-dihydroxyphenylacetic acid, norepinephrine, dopamine, and serotonin in mouse brain homogenate by HPLC with fluorimetric detection. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 98, 266-270.
4. Nevado, J. J. B., Gallego, J. M. L., Laguna, P. B. (1996). Flow-injection spectrophotometric determination of adrenaline and dopamine with sodium hydroxide. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 14, 571-577.
5. Zhu, M., Huang, X., Li, J., Shen, H. (1997). Peroxidase-based spectrophotometric methods for the determination of ascorbic acid, norepinephrine, epinephrine, dopamine and levodopa. *Analytica Chimica Acta*, 357, 261-267.
6. Güçlü, K., Sözgen, K., Tütem, E., Özyürek, M., Apak, R. (2005). Spectrophotometric determination of ascorbic acid using copper(II)- neocuproine reagent in beverages and pharmaceuticals. *Talanta*, 65, 1226-1232.
7. Balamurugan, J., Kumar, S. M. S., Thangamuthu, R., Pandurangan, A. (2013). Facile and controlled growth of SWCNT on well-dispersed Ni-SBA-15 for an efficient electro-catalytic oxidation of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 372, 13-22.
8. Wu, D., Li, Y., Zhang, Y., Wang, P., Wei, Q., Du, B. (2014). Sensitive electrochemical sensor for simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid, and uric acid enhanced by amino-group functionalized mesoporous Fe₃O₄@Graphene sheets, *Electrochimica Acta*, 116, 244-249.
9. Cao, X., Luo, L., Ding, Y., Zou, X., Bian, R. (2008). Electrochemical methods for simultaneous determination of dopamine and ascorbic acid using cetylpyridine bromide/chitosan composite film-modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B*, 129, 941-946.
10. Uzun, D., Arslan, H., Gündüzalp, A. B., Hasdemir, E. (2014). Preparation of modified glassy carbon surface with N-(1-H-indole-3yl) methylene thiazole-2-amine and its characterization. *Surface & Coatings Technology*, 239, 108-115.
11. Pournaghi-Azar, M. H., Ojani, R., (1995). Catalytic oxidation of ascorbic acid by same ferrocene derivative mediators at the glassy carbon electrode application to the voltammetric resolution of ascorbic acid and dopamine in the same sample. *Talanta*, 42, 1839-1848.

12. Guorong, Z., Xiaolei, W., Xingwang, S., Tianling, S. (2000). β -Cyclodextrin – ferrocene inclusion complex modified carbon paste electrode for amperometric determination of ascorbic acid. *Talanta*, 51, 1019-1025.
13. Zhang, Q., Qu, Y., Zhou, J., Zhang, X., Zhou, H., Ma, Q., Li, X. (2011). Optimization of 2,3-dihydroxybiphenyl 1,2-dioxygenase expression and its application for biosensor. *Bioresource Technology*, 102, 10553-10560.
14. Kamyabi, M. A, Narimani, O, Mofared, H. (2010). Electrocatalytic oxidation of hydrazine using glassy carbon electrode modified with carbon nanotube and terpyridine manganese(II) complex. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 644, 67-73.
15. Salimi, A. , Mahdioun, M., Noorbakhsh, A. (2011). Layer by layer assembly of glucose oxidase and thiourea onto glassy carbon electrode: Fabrication of glucose biosensor. *Electrochimica Acta*, 56, 6097-6105.
16. Teymourian, H., Salimi, A., Firoozi, S., Korani, A., Soltanian, S. (2014). One-pot hydrothermal synthesis of zirconium dioxide nanoparticles decorated reduced graphene oxide composite as high performance electrochemical sensing and biosensing platform. *Electrochimica Acta*, 143, 196-206.
17. Wang C., Yuan R., Chai Y., Chen S., Hu F., Zhang M. (2012). Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid and tryptophan on gold nanoparticles/overoxidized-polyimidazole composite modified glassy carbon electrode. *Analytica Chimica Acta*, 741, 15-20.
18. Kannan, P., John, S. A. (2009). Determination of nanomolar uric and ascorbic acids using enlarged gold nanoparticles modified electrode. *Analytical Biochemistry*, 386, 65-72.
19. Shahrokhian, S., Khafaji, M. (2010). Application of pyrolytic graphite modified with nano-diamond/graphite film for simultaneous voltammetric determination of epinephrine and uric acid in the presence of ascorbic acid. *Electrochimica Acta*, 55, 9090-9096.
20. Chauhan, N., Pundir, C. S. (2011). An amperometric uric acid biosensor based on multiwalled carbon nanotube–gold nanoparticle composite, *Analytical Biochemistry*, 413, 97-103.
21. Xianguang, C., Ren, W., Guofang, Z., Xiaoyong, Z. (2006). Electrocatalytic oxidation and determination of ascorbic acid on polymer hydroquinone modified electrode. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 34(8). 1063-1067.
22. Türkmen, E., Bas, S. Z., Gülce, H., Yıldız, S. (2014). Glucose biosensor based on immobilization of glucose oxidase in electropolymerized poly(o-phenylenediamine) film on platinum nanoparticles-polyvinylferrocenium modified electrode. *Electrochimica Acta*, 123, 93-102.

23. Ba, X., Luo, L., Ding, Y., Liu, X. (2013). Determination of l-tryptophan in the presence of ascorbic acid and dopamine using poly(sulfosalicylic acid) modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B*, 187, 27-32.
24. Rezaei, B., Boroujeni, M. K., Ensafi, A. A. (2015). Fabrication of DNA, o-phenylenediamine, and gold nanoparticle bioimprinted polymer electrochemical sensor for the determination of dopamine. *Biosensors and Bioelectronics*, 66, 490-496.
25. Thangamuthu, R., Kumar, S. M. S., Pillai, K. C. (2007). Direct amperometric determination of l-ascorbic acid (Vitamin C) at octacyanomolybdate-doped-poly(4-vinylpyridine) modified electrode in fruit juice and pharmaceuticals. *Sensors and Actuators B*, 120, 745-753.
26. Deo, R. P., Wang, J. Block, I., Mulchandani, A., Joshi, K. A., Trojanowicz, M., Scholz, F., Chen, W., Lin, T. (2005). Determination of organophosphate pesticides at a carbon nanotube/organophosphorus hydrolase electrochemical biosensor. *Analytica Chimica Acta*, 530, 185-189.
27. Rivas, G. A., Rubianes, M. D., Rodriguez, M. C., Ferreyra, N. F., Luque, G. L., Pedano, M. L., Miscoria, S. A., Parrado, C. (2007). Carbon nanotubes for electrochemical biosensing. *Talanta*, 74, 291-307.
28. Manjunatha, R., Suresh, G. S., Melo, J. S., D'Souza, S. F., Venkatesha, T. V. (2010). Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using polystyrene sulfonate wrapped multiwalled carbon nanotubes bound to graphite electrode through layer-by-layer technique. *Sensors and Actuators B*, 145, 643-650.
29. Dalmaso, P. R., Pedano, M. L., Rivas, G. A. (2012). Electrochemical determination of ascorbic acid and paracetamol in pharmaceutical formulations using a glassy carbon electrode modified with multi-wall carbon nanotubes dispersed in polyhistidine. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 173, 732-736.
30. Zhang, B., Huang, D., Xu, X., Alemu, G., Zhang, Y., Zhan, F., Shen, Y., Wang, M. (2013). Simultaneous electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid with helical carbon nanotubes. *Electrochimica Acta*, 91, 261-266.
31. Ping, J., Wu, J., Ying, Y. (2012). Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using high-performance screen-printed graphene electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, 34(1), 70-76.
32. Lian, Q., He, Z., He, Q., Luo, A., Yan, K., Zhang, D., Lu, X., Zhou, X. (2014). Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid based on tryptophan functionalized graphene. *Analytica Chimica Acta*, 823, 32-39.
33. Liu, B., Luo, L., Ding, Y., Si, X., Wei, Y., Ouyang, X., Xu, D. (2014). Differential pulse voltammetric determination of ascorbic acid in the presence of folic acid at electro-deposited NiO/graphene composite film modified electrode. *Electrochimica Acta*, 142, 336-342.

34. Khan, M. M. I, Haque, A. M. J., Kim, K. (2013). Elektrochemical determination of uric acid in the presence of ascorbic acid on electrochemically reduced graphene oxide modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 700, 54-59.
35. Er, E., Çelikkan, H., Erk, N., Aksu, M.L. (2015). A new generation electrochemical sensor based on graphene nanosheets/gold nanoparticles/nafion nanocomposite for determination of silodosin. *Electrochimica Acta*, 157, 252-257.
36. Yuan, R. Y., Wu, M., Hu, S. (2000). Antioxidant status in patients with parkinson's disease. *Nutrition Research*, 20(5), 647-652.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı,adı : KANAL,İlkay
Uyruğu : T.C.
Doğumtarhiveyeri : 07.02.1979, Kayseri
Medenihali : Evli
Telefon : 0(312)5912524
e-mail : ilkaykanal@mynet.com



Eğitim

Derece	EğitimBirimi	Mezuniyettarihi
Yükseklisans	GaziÜniversitesi/Kimya B	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi	2003
Lise	Kayseri Sümer Lisesi	1996

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2008-Devam ediyor	İçişleri Bakanlığı	Memur

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Hobiler

Yüzme, Kitap okuma, Yemek yapma



GAZİ GELECEKTİR..