



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GÜNEYDOĞU ANADOLU BÖLGESİNDE ÇIKARILAN LİNYİTLERDEKİ HÜMİK ASİT MİKTARLARININ ARAŞTIRILMASI: ŞIRNAK-CİZRE LİNYİTLERİ ÖRNEĞİ

Fatih ARLI

YÜKSEK LİSANS

Kimya Anabilim Dalı

Mayıs-2015
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Fatih ARLI

Tarih:01.06.2015

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

GÜNEYDOĞUANADOLU BÖLGESİNDE ÇIKARILAN LİNYİTLERDEKİ HÜMİK ASİT MİKTARLARININ ARAŞTIRILMASI; ŞIRNAK-CİZRE LİNYİTLERİ ÖRNEĞİ

Fatih ARLI

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Emine ÖZCAN

2015, 80 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Emine ÖZCAN
Yrd. Doç. Dr. Fatih DURMAZ
Yrd. Doç. Dr. Renan ŞEKER

Bu çalışmada, Şırnak çevresi ve Cizre düşük kaliteli linyitlerden suda yavaş çözünen, yapısında azot içeren, bitki büyümesi ve veriminde etkili olan ekonomik yönden daha ucuz olan gübrelerin eldesi ve özellikleri araştırılmıştır. Bilindiği gibi Şırnak çevresi ve Cizre 'de maden yatağı açısından zengin sayılabilecek, kalori değeri düşük olan genç linyit yatakları bulunmaktadır. Bu linyitlerin yapısında bitkiler için gerekli olan belirli miktarda hümik asitin bulunması, bunlardan amonyaklaşma ile gübre eldesi büyük öneme sahiptir. Bu nedenle Şırnak çevresi linyitlerinin amonyaklaşması sonucu, elde edilen gübrelerin tarım kesiminde kullanılması bitki büyümesi ve veriminde büyük öneme sahip olabilir. Son zamanlarda hümik asit (HA)' ler ve özellikle suda yavaş çözünen organo-mineral gübreler içerisinde linyit esaslı gübreler daha geniş yer kapsamaktadır. Ayrıca toprağın yapısını ve bitki büyümesini geliştirecek " suda yavaş çözünebilen" gübrelerin geliştirilmesi' de önem kazanmaktadır

Anahtar Kelimeler: Azot, Gübre, Hümik Asit, Linyit, Optimasyon

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTİGATİON OF THE SOUTHEASTERN ANATOLİA REGİON AMOUNT OF HUMİC ACİD EXTRACTED LİGNİTE; SİRNAK-CİZRE EXAMPLE OF LİGNİTE

Fatih ARLI

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMSTRY

Advisor: Prof. Dr. Emine ÖZCAN

2015, 80 Pages

Jury
Prof. Dr. Emine ÖZCAN
Assoc. Prof. Dr. Fatih DURMAZ
Assoc. Prof. Dr. Renan ŞEKER

In this study, In Şırnak province and Cizre which is a province of Şırnak city products and features of manure, made of low quality lignite, slowly dissolwed in water, consisting of nitrogen inside, effective on plant growth and yield and cheaper in terms of economy have been researched. As we know around Şırnak and Cizre province, there are young lignite deposits that is formed from low calorie and is considered rich from the point of mining deposit. It is significant that there is humic acid inside lignitis which is needed certain amount for plants and the product of the manure which is got throug ammonification. Therefore, the ammonification of lignites of Şırnak could be highly important for plant growth and yield in the field of agriculture. Therefore could be highly important the manure which is reclaimed through the process of ammonification of lignites surrounded Şırnak for plant grewth and yield. Recently humic acid and espically manures consisting of lignite which is considered in the category of organo-mineral manures, slowly dissolved in water. Take place largely. Also devoloping this gain more importance for devoloping structure of soil and plant growth.

Keywords: Humic Acid, Lignite, Manure, Nitrojen, Optimization

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Emine ÖZCAN danışmanlığında hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışmanın seçilmesinde ve yürütülmesinde yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen saygı değer hocam Sayın Prof. Dr. Emine ÖZCAN' a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmamda bilgilerinden yararlandığım saygı değer hocam Yrd. Doç. Dr. Fatih DURMAZ' a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez süresince her daim yanımda olan, sıkıntı ve sevinçlerimi benimle paylaşan, güler yüzleri tatlı sözleriyle desteklerini benden esirgemeyen ve gerektiği zamanlarda yardımıma koşan çalışma grubu arkadaşlarımdan başta Arş. Gör. Şükrü ACAR'a ve Arş. Gör. Hakan DUMRUL' a da sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca, tez çalışmalarım süresince manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olduklarını hissettiren anneme, babama ve eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Fatih ARLI
KONYA-2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **x**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Kömür Hakkında Genel Bilgiler 4
1.1.1. Kömürün tanımı 4
1.1.2. Kömürün sınıflandırılması 4
1.1.3. Kömürün oluşumu 6
1.1.4. Kömürün özellikleri 9
1.1.4.1. Kömürün fiziksel özellikleri 9
1.1.4.2. Kömürün kimyasal özellikleri 10
1.1.5. Kömürün bileşenleri 10
1.1.5.1. Kömürün makroskobik bileşenleri 10
1.1.5.2. Kömürün mikroskobik bileşenleri 12
1.1.5.3. Kömürün kimyasal bileşimi ve yapısı 12
1.2. Leonardit Hakkında Genel Bilgiler 15
1.2.1. Leonardit tanımı ve özellikleri 15
1.2.1.1. Leonardit içerisindeki hümik asitler 16
1.2.2. Leonarditin kulllanım alanları 16
1.2.2.1. Leonarditin tarımda kullanımı 17
1.2.3. Leonarditin yararları 17
1.2.3.1. Leonarditin fiziksel yararları 17
1.2.3.2. Leonarditin kimyasal yararları 18
1.2.3.3. Leonarditin biyolojik yararları 20
1.3. Linyit Kömürler 21
1.4. Hümik Maddeler ve Oluşumu 22
1.4.1. Hümik maddelerin genel özellikleri ve sınıflandırılması 23
1.4.1.1. Hümik asit 24
1.4.1.2. Fülvik asit 27
1.4.1.3. Hymatomelik (Ulmik) asit 28
1.4.2. Hümik maddelerin toprak ve bitki gelişimi üzerindeki etkileri 28
1.4.3. Hümik maddeleri elde etme yöntemleri 30

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **32**

2.1. Literatür Özetleri 32
2.1.1. Hümik asit ile çalışmalar 32
2.1.2. Çalışmanın amacı 38

3. MATERYAL VE YÖNTEM **39**

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 39
3.2. Kullanılan Malzemeler 39
3.3. Kullanılan Cihazlar 39
3.4. Kullanılan Çözeltinin Hazırlanması 39
3.5. Linyit Numunelerinin Hazırlanması ve Özellikleri 41
3.6. Hümik Asit Eldesi İçin Yapılan Deneysel Çalışmalar 42
3.6.1. KOH miktarının hümik asit verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi 44
3.6.2. HCL miktarının hümik asit verimini üzerindeki etkisinin incelenmesi 44
3.6.3. Karıştırma süresinin hümik asit verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi 44
3.6.4. Sıcaklık değişiminin hümik asit verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi 44
3.6.5. pH değerlerinin değişiminin hümik asit verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi 45

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 46

4.1. Uludere, Şırnak, Cizre % Hümik Asit Verim Hesabı 46
4.2. KOH Miktarının % Hümik Asit Verim Hesabı 47
4.2.1. KOH miktarının Uludere % hümik asit verim hesabı 47
4.2.2. KOH miktarının Şırnak % hümik asit verim hesabı 47
4.2.3. KOH miktarının Cizre % hümik asit verim hesabı 48
4.2.4. KOH miktarının Uludere, Şırnak, Cizre % hümik asit verim hesabı 49
4.3. HCL Miktarının % Hümik Asit Verim Hesabı 49
4.3.1. HCL miktarının Uludere % hümik asit verim hesabı 50
4.3.2. HCL miktarının Şırnak % hümik asit verim hesabı 50
4.3.3. HCL miktarının Cizre % hümik asit verim hesabı 51
4.3.4. HCL miktarının Uludere, Şırnak, Cizre % hümik asit verim hesabı 51
4.4. Karıştırma Süresinin % Hümik Asit Verim Hesabı 52
4.4.1. Karıştırma süresinin Uludere % hümik asit verim hesabı 52
4.4.2. Karıştırma süresinin Şırnak % hümik asit verim hesabı 52
4.4.3. Karıştırma süresinin Cizre % hümik asit verim hesabı 53
4.4.4. Karıştırma süresinin Uludere, Şırnak, Cizre % hümik asit verim hesabı 54
4.5. Sıcaklık Değişiminin % Hümik Asit Verim Hesabı 54
4.5.1. Sıcaklık değişiminin Uludere % hümik asit verim hesabı 55
4.5.2. Sıcaklık değişiminin Şırnak % hümik asit verim hesabı 55
4.5.3. Sıcaklık değişiminin Cizre % hümik asit verim hesabı 56
4.5.4. Sıcaklık değişiminin Uludere, Şırnak, Cizre % hümik asit verim hesabı 56
4.6. pH değerlerinin değişiminin % Hümik Asit Verim Hesabı 57
4.6.1. pH değerlerinin değişiminin Uludere % hümik asit verim hesabı 57
4.6.2. pH değerlerinin değişiminin Şırnak % hümik asit verim hesabı 58
4.6.3. pH değerlerinin değişiminin Cizre % hümik asit verim hesabı 58
4.6.4. pH değerlerinin değişiminin Uludere, Şırnak, Cizre % hümik asit verim hesabı 59
4.7. FTIR Spektroskobi Sonuçları 59

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 71

5.1 Sonuçlar 71
5.2 Öneriler 71

KAYNAKLAR 73

ÖZGEÇMİŞ 79

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

^{0}C : Santigrant derece
G : Gram
Kg : Kilogram
M : Mikron
mL : Mililitre

Kısaltmalar

AAS : Atomik Absorpsiyon Spektrokopisi
DPT : Devlet Planlama Teşkilatı
EPR : Enterprise Resource Planning
FA : Fülvik Asit
GAC : Genel İşler Konseyi
HA : Hümik Asit
ICP : Emisyon Spektrometre
IEA : Uluslararası Enerji Ajansı
IR : Infrared Spektroskopi
ISO : Uluslararası Standartlar Örgütü
TKİ : Türkiye Kömür İşletmeleri
NMR : Nükleer Manyetik Rezonans
OECD : Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü

1. GİRİŞ

Ülkemizde tarımsal üretimin artırılması için bitki fizyolojisine, gelişimine ve verimine büyük etki gösteren organik gübre üretiminde yeni teknolojilerin geliştirilmesi hem hızla artan nüfusun beslenmesi, hem tarım ürünleri ihracatının azaltılması hem de Türkiye için büyük bir tehlike olan erozyonun önlenmesinde çok önemlidir. Bilindiği gibi organik maddelerin bitki gelişimi ve verimine doğrudan etkisi onların bitki tarafından bünyeye alınmasıyla oluşur. Bunun için toprağı sürekli olarak organik madde ile beslemek gerekir. Ayrıca, erozyonun önlenmesinde de organik maddelerin rolü büyüktür. Bu nedenle toprağın organik madde ihtiyacı, toprağa humus kaynağı olan genç linyitlerin ilavesiyle karşılanır. Türkiye genç linyit yatakları bakımından zengin bir ülkedir. Bu linyitlerin yakıt olarak kullanılması dışında, başka amaçlarla, özellikle tarım alanında da kullanılabilme özelliğinin araştırılmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır (Kural, 1978).

Organik madde, toprağa henüz düşmüş bitki ve hayvan atıkları yanında, kökeni olan bitki ve hayvan dokularına ait hiç bir iz taşımayan, oldukça kararlı organik maddeler ve ikisi arasında bulunan çeşitli ara ürünleri de kapsamaktadır (Depel, 2000).

Organik madde, yapısı gereği toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerine önemli katkılarda bulunmakta, bunun doğal bir sonucu olarak da bitkilerin gelişimini olumlu yönde etkilemektedir. Ülkemiz tarım topraklarının büyük çoğunluğunda, organik madde miktarının % 1'in altında olması, ülke topraklarının neden organik maddeye ihtiyacı olduğunu ortaya koymaktadır. Ülkemizdeki tarım topraklarının % 21.47'sinde organik madde miktarı %1'in altında, % 43.78'i % 1-2 arasında, % 22.62'si % 2-3, %7.57'si % 3-4 ve % 4.56'sı ise > %4 olarak belirlenmiştir (Çolakoglu, 1996; Eyüpoglu, 1999; Depel,2000).

Tarımsal alanda verim artışı sağlamak ve kaliteli ürün elde etmek amacıyla insanoğlu çok eski çağlardan beri uğraş vermektedir. Bitkilerin ihtiyacı olan ve büyük öneme sahip azot, fosfor ve potasyum gibi ana (majör) elementlerin yanı sıra Fe, Mg, Ca, Zn, Mn, Cu gibi eser (minör) elementleri çeşitli yollarla bitkilere kazandırılmaya çalışılmaktadır. Bu yöntemlerden biri olan inorganik ya da yapay gübre kullanımı uzun yıllardan beri başvurulan yöntemlerden biridir. Bu yapay gübreler günümüzde en fazla üretilen kimyasallar arasındadır. Bitkiler bazı inorganik besin maddelerini bu yolla temin etmektedir ancak toprağa karıştırılan bu yapay-inorganik gübreler hem bitki tarafından yeterince kullanılamamakta hem de kullanılmayan kısım topraktan yağmur,

kar, sulama suyu gibi etkilerle uzaklaşıp yer altı kaynak sularına, denizlere, göllere karışarak önemli ekolojik sorunlara yol açmaktadır (Robinson, 1995). Bu nedenle tarımda organik madde kullanımı giderek önem kazanmaktadır.

Tarımsal üretimde kullanılan kimyasalların (ilaç, sentetik gübre gibi) olumsuz etkilerinin insan ve toplum sağlığı üzerindeki zararlı etkileri artarak kendini göstermeye başlamıştır. Son yıllarda tüm bu olumsuz etkilerin ortadan kaldırılmasına yönelik olarak kimyasal gübre ve tarımsal savaş ilaçlarının hiç ya da mümkün olduğu kadar az kullanılması, bunların yerini aynı görevi yapan organik gübre ve "biyolojik savaş" yöntemlerinin alması temeline dayanan ekolojik tarım uygulamaları geliştirilmiştir (Soyergin, 2003).

Özelikle son 40-50 yıl içerisinde uygulanan tarım sistemlerinde, ticaret gübreleri gibi fosil kaynaklı kimyasallara bağımlı kalındığı görülmektedir. Ancak tarımsal alanların verimliliğinin sürdürülebilirliği sadece bu sentetik maddeler ile devam edemez. Toprak verimliliği toprakta var olan ve sürekli azalan organik maddelerin içeriği ile de yakından ilişkilidir (Soyergin, 2003). Bu nedenle zirai uygulamalarda organik gübre kullanımı giderek önem kazanmaktadır.

En azından hayvansal kalıntıların dahi bitki yetiştiriciliğinde gübre olarak kullanılabileceği tarımla uğraşan en eski kavimlerden beri bilinmektedir. Son zamanlarda ise sağladıkları yüksek verim, sağlıklı doğal ürün, daha kısa hasat süresi ve çevre sorunlarını azaltıcı etkilerinden dolayı organik gübreler daha yaygın şekilde kullanılmaya başlanmıştır (Han ve ark., 2008).

Çoğunlukla bitki-hayvan kalıntılarından ve gıda atıklarından meydana gelen organik gübreler ayrıca azot ve fosfat gibi yüksek oranda besleyici yapı maddeleri içermektedir (Lee, 2010).

Toprak organik maddesi; canlı, cansız ya da çürümüş (dekompoze) olan tüm organik maddeleri içeren bir terimdir. Tamamen çürümüş organik yapılar "Hümik Madde" olarak adlandırılmaktadır. En iyi hümik madde kaynağı dekompoze olmuş bitki ya da kompost materyallerinin olduğu kabul edilmektedir (Anonim a, 2010).

Hümik maddelerin kimyasal yapısının ve kökeninin ne olduğunu çözümlemek için 200 yıldan beri birçok çalışma yapılmış, fakat net bir sonuca ulaşılamamıştır. Kimya tarihinde bir maddenin yapısının böylesine uzun bir sürede tam anlamı ile çözülemediği ikinci bir madde bulunmamaktadır. Bu tarihi süreç içerisinde hümik maddeler için kavramlar ortaya konmuş, analiz yöntemleri geliştirilmiş, yapısı ve kökeni hakkında ciddi tartışmalar yapılmıştır (Dizman ve ark., 2012).

Hümik maddeler alkali veya asidik şartlarda çözünürlüklerine göre bileşiklerin daha çok homojen grupları içinde fraksiyonlarına ayrıştırılmaktadır. Hümik asitler kahverengi-siyah, polimerik ve alkalide çözünüp, asit şartlarında çözünmeyen hümik madde bileşiklerinin bir grubudur. Fülvik asitler sarı-kahverenkli, polimerik ve hem bazik hem de asidik şartlarda çözünen bileşiklerdir. Huminler ise alkali ve asidik şartlarda çözünmemektedir. Hümik asitler ve fülvik asitler hümik maddelerin en çok çalışılan gruplarıdır. Hümik madde içerisindeki bileşimleri Hümik asitler ve Fülvik asitler olarak iki ana grupta toplanmaktadır (Dizman ve ark., 2012).

Tabiatta bulunan bütün organik maddelerin içerisinde hümik ve fülvik asitler mevcut olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmektedir. Ancak şimdiye kadar yapılan çalışmalara göre % 40-90 arasında değişen oranla en yüksek hümik ve fülvik asitler içeren organik madde tam linyitleşmemiş kahverengi kömür (genç linyit) diğer bir isimle leonardittir (Gezgin ve ark., 2012).

Toprakta hazırda bulunan kimyasal elementler her zaman yeterli miktarda değildir, yeterli miktarda olsalar bile bitkiler tarafından alınabilecek formda olmamaktadır. Bitkiler için optimum büyüme sağlamadaki en önemli problem bitkinin ihtiyaç duyduğu zamanlarda kullanabileceği gerekli elementlerin toprakta bulunmamasıdır. Topraktaki organik maddelerin ana içeriği hümik madde, hümik maddenin en aktif biyokimyasal maddesi ise hümik asittir. Ne yazık ki modern tarım uygulamalarındaki gelişmeler kimyasal gübre kullanımını arttırırken bu gübrelerin alınımını kolaylaştıran hümik maddenin hızla tükenmesine neden olmuştur. Bunun sonucunda da verim için her yıl gübre kullanılması ihtiyacı doğmuştur. Ancak son yıllarda modern tarımda toprak organik madde miktarını arttırmak için hümik madde uygulamalarının önemi anlaşılmaya başlanmıştır(Anonim b, 2010).

Bu yüksek lisans tez çalışmasında; ülkemizde enerji ve ısınma amaçlı olarak kullanılan düşük kaliteli (düşük ısıl değerli, yüksek oranda kül, kükürt ve nem içeren) bazı linyit kömürlerinin içerdikleri yüksek orandaki hümik asit dolayısıyla organik gübre olarak değerlendirilip, ülke ekonomisine daha yüksek oranda katma değere sahip organik ürünler kazandırılması amaçlanmaktadır.

Deneylere kullanılan linyit kömürü numuneleri Şırnak-Merkez, Şırnak-Cizre ve Şırnak-Uludere bölgelerinden temin edilmiştir. Şırnak çevresi kömürleri hümik asit' çe zengin sayılabilecek genç linyitler olduklarından, çalışmalarımızda Şırnak çevresi linyitlerinden alınan numunelerden farklı kimyasallar kullanarak hümik asit elde edilmeye çalışılmıştır.

1.1. Kömür Hakkında Genel Bilgiler

1.1.1. Kömürün tanımı

Kömür yanabilen sedimanter organik bir kayadır. Kömür başlıca karbon, hidrojen ve oksijen gibi elementlerin bileşiminden oluşmuş olup, diğer kaya tabakalarının arasında damar haline uzunca bir süre (milyonlarca yıl) ısı, basınç ve mikrobiyolojik etkilerin sonucunda meydana gelmiştir (Anonim c, 2009).

1.1.2. Kömürün sınıflandırılması

Kömürleşme süreci ve yataklanma, nem içeriği, kül ve uçucu madde içeriği, sabit karbon miktarı, kükürt ve mineral madde içeriklerinin yanı sıra jeolojik, petrografik, fiziksel, kimyasal ve termik özellikleri yönünden kömürler çok çeşitlilik gösterirler. Bu durum birçok ülkede kömürlerin birbirine benzer özellikler ve yakın değerler temelinde sınıflandırılmasını önemli kılmıştır. Kömür üretimi, kullanımı ve teknolojisinde ileri ülkeler öncelikle kendi kömürlerinin özelliklerine göre sınıflama yaptıkları gibi uluslar arası bir sınıflama için ortak standartlar da geliştirilmiştir (Özşen, 2003).

İlk olarak 1957 yılında Uluslar Arası Standartlar Örgütü (ISO) tarafından genel bir sınıflama yapılmıştır. Bu sınıflamada; kalorifik değer, uçucu madde içeriği, sabit karbon miktarı, koklaşma ve kekleşme özellikleri temel alınarak sert ve kahverengi kömürler olarak iki ayrı sınıfa ayrılmıştır (Anonim d, 2001). Bunlar:

a)Sert kömürler; ıslak ve külsüz bazda 5700 Kcal/kg'ın üzerinde kalorifik değerdir. Uçucu madde içeriği, kalorifik değer ve koklaşma özelliklerine göre alt sınıflara ayrılırlar.

b)Kahverengi kömürler; ıslak ve külsüz bazda 5700 Kcal/kg'ın altında kalorifik değerdir. Toplam nem içeriği ve kalorifik değere göre alt sınıflara ayrılırlar. Uluslar arası genel kömür sınıflaması Tablo 1.1.'de gösterilmiştir (Anonim e, 1983).

Tablo 1.1. Uluslar arası genel kömür sınıflaması (Coal Information Report, 1983)

A.Taş kömürü (Hard coal)	**B.Kahverenği kömür (Brown coal)**
1. Koklaşabilir kömür (Yüksek fırınlarda kullanıma uygun kok üretimine izin veren kalitede)	1.Alt bitümlü kömür (4.165-5.700) Kcal/kg arasında kalorifik değerde olup topaklaşma özelliği göstermez
2. Koklaşmayan kömür a- Bitümlü kömürler b- Antrasit	2. Linyit 4.165 Kcal/kg'ın altında ısıl değerde olup topaklaşma özelliği göstermez)

Uluslar arası kömür sınıflamasında kabul edilen bir sınıflama işlemi ise kömürün rank (kömürleşme derecesi) sınıflamasıdır. Sınıflamada, karbon içeriği temel değişkendir. Yüksek ranklı kömürlerde uçucu madde içeriği, düşük ranklı kömürlerde ise kalorifik değer baz alınarak sınıflandırılmıştır. Tablo 1.2' de kömür rank sınıflama ve özellikleri verilmiştir.

Dünya kömür üretiminin yaklaşık %70'i elektrik üretimi amacıyla kullanılmaktadır. Diğer kullanımları ise ısınma, demir çelik ve çimento sektörlerinde yoğunlaşmıştır. Elektrik üretimi amaçlı kullanımın 2030 yılında %80'ler düzeyine yükseleceği tahmin edilmektedir. Dünya toplam elektrik üretiminde kullanılan kaynaklar içerisinde en büyük pay, %41,5 ile kömüründür. Kömürü %20,9 ile doğalgaz, %15,6 ile hidrolik, %13,8 ile nükleer, %5,6 ile petrol ve %2,6 ile diğer kaynaklar izlemektedir.

Dolayısıyla kömür, elektrik üretimi amacıyla kullanılan yakıtlar arasında en yaygın olanıdır. Kömürün elektrik üretiminde en yüksek oranda kullanılan yakıt olma niteliğinin öngörülebilir bir gelecekte de değişmeyeceği tahmin edilmektedir.

2007 yılı itibariyle dünya elektrik enerjisi üretiminde kömür %41,5 oranında kullanılmıştır. Kömür rezervleri bakımından en zengin 20 ülkenin elektrik üretimindeki kömür kullanımı ise ortalama %46'dır. Söz konusu 20 ülke içerisinde 10'u elektrik üretiminde kaynak kullanımının en az yarısından fazlasını kömür kaynaklarına dayandırmıştır. Bu ülkelerdeki elektrik üretiminde kömür kullanım payları, 2006 yılı itibariyle,

- Polonya'da % 93
- Güney Afrika Cumhuriyeti'nde % 93
- Çin ve Avustralya'da % 80
- Kazakistan'da % 70
- Hindistan'da % 68
- Çek Cumhuriyeti'nde % 60
- Yunanistan'da % 53
- Almanya ve ABD'de ise % 48 şeklindedir (Anonim c, 2009).

Tablo 1.2. Çeşitli ranklarda kömür özellikleri (Tsai, 1982)

Rank (Kömürleşme Derecesi)	**Uçucu Madde İçeriği (% Ağırlık, ıslak-külsüz)**	**Karbon içeriği (% Ağırlık, ıslak-külsüz)**	**Kalorifik değer (Btu/Lb, Mineral maddesiz)**	**Nem içeriği (% Ağırlık)**
1. Linyit	69-44	76-62	8.300-6.300	52-30
2. Alt Bitümlü	52-40	80-71	11.500-8,300	30-12
3. Bitümlü				
a) Yüksek uçuculu-B	50-29	86-76	13.000-10.500	15-2
b) Yüksek uçuculu-C				
c) Yüksek uçuculu-A	49-31	88-78	14.000	5-1
d) Orta uçuculu	31-22	91-86	14.000	5-1
e) Düşük uçuculu	22-14	91-86	14.000	5-1
4. Antrasit	14-2	99-91	14.000	5-1

1.1.3. Kömürün oluşumu

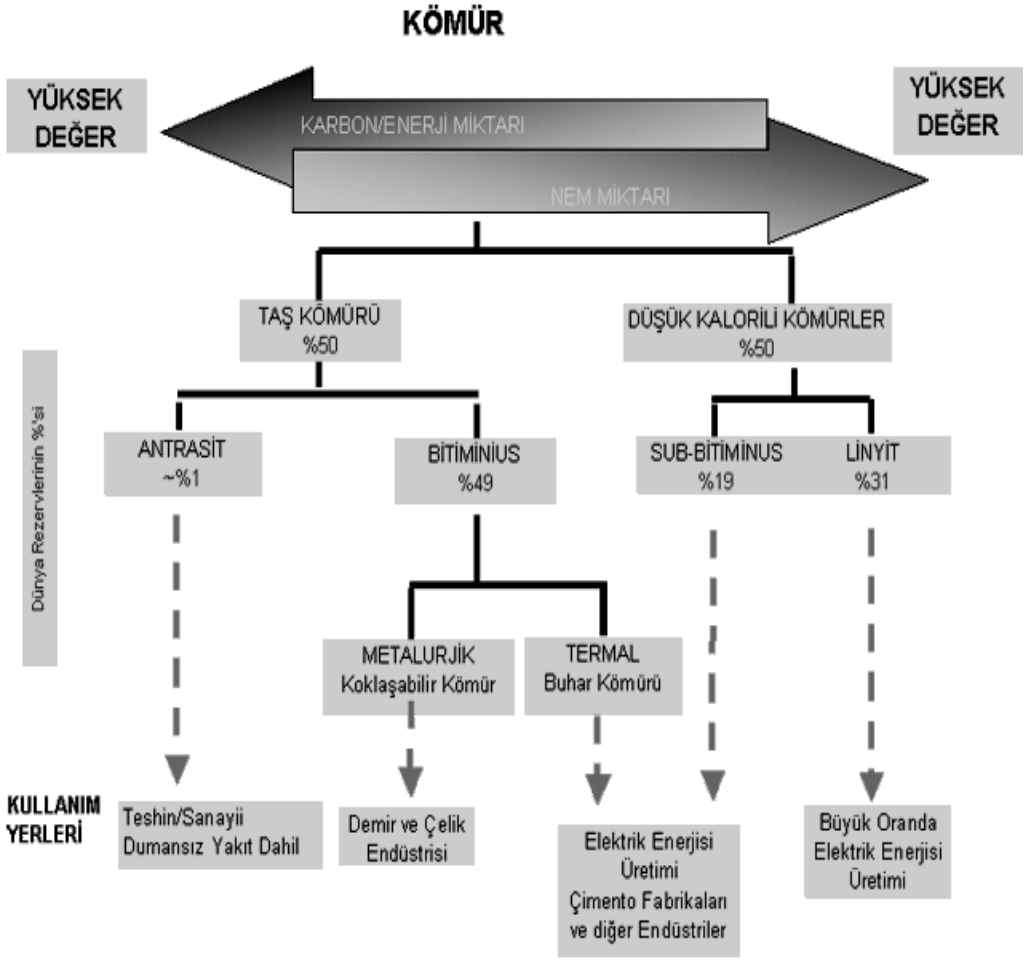
Kömür, nebatların bataklık alanlarda birikmesi sonucu oluşan tabakaların değişime uğraması neticesinde meydana gelmiştir. Bu tabakaların üzerine çeşitli çökeltilerin birikmesi ve arz' ın hareketleri sonucu derinliklere gömülmüştür. Gömülmüş olan bu nebatlar; artan ısı ve basınca maruz kaldıklarında bünyelerinde fiziksel ve kimyasal değişime uğrayarak kömüre dönüşürler. Fiziksel ve kimyasal değişimlere yol açan doğa olayları arasında bakteri ve mantar hücrelerinin faaliyetleri, oksitlenme, redükleme, hidroliz ve yoğunlaşma ile su ortamında ısı ve basıncın etkileri sayılabilir. Fiziksel değişimlerden başlıcaları rengin kararması, parlaklık, sertlik, sıkılık ve kırılganlığın artmasıdır. Kimyasal değişimler ise, rutubet, karbon, hidrojen ile oksijen bileşiklerinden oluşan uçucu maddelerin (karbon dioksit ve metan gazları gibi) kısmen kaybolarak azalması, geri kalan maddelerin molekül yapılarının değişmesi, sabit karbon ve kül oranlarının artmasıdır (Ateşok, 1986). Tablo 1.3' te Genel sınıflandırmada yer alan kömürlerin tanıtıcı özellikleri verilmiştir.

Tablo 1.3. Genel sınıflandırmada yer alan kömürlerin tanıtıcı özellikleri (Kemal, 1991)

Linyit	**Altbitümlü Kömürler**	**Bitümlü Kömürler**	**Antrasit**
Kahverengi	Siyah	Koyu siyah	Parlak siyah
Kırılgan, çabuk toz halinde ufalanma	Oksidasyonla veya kurutma sonucunda ince parçalar ve toz halinde ufalanma	Bloksu kırılma	Merceksi kırılma
Masif, odunsu veya üniform kilsi doku	Masif	Bantlı ve kompakt	Sert ve dayanıklı
Isıl değer; 4610 Kcal/kg'ın altında	Isıl değer4610-6390 kcal/kg arasında	Isıl değer; 5390-7700kcal/kg arasında	Isıl değer; 7700 Kcal/kg'ın üzerinde
Uçucu madde miktarı ve nem içeriği yüksek	Uçucu madde ve nem içerikleri bitümlü kömürlerden daha yüksek	Uçucu madde miktarı ve nem içeriği düşük	Uçucu madde ve nem içerikleri düşük
Düşük sabit karbon içeriği	Sabit karbon içeriği bitümlü kömürden düşük	Sabit karbon içeriği yüksek	Sabit karbon içeriği yüksek

Kömürleşmede genelde iki evre benimsenir. Biyokimyasal evre, turbalaşma olarak adlandırılırken; dinamo kimyasal veya başkalaşma evresi ise kömürleşme olarak adlandırılır. Turbanın kömüre dönüşümü, üst tabakaların basıncı, dağ oluşumları ve tektonik olayların etkisi ile gerçekleşir. Bu proses milyonlarca yıl içinde gerçekleşerek kömürler organik olgunluklarına göre Linyit, Alt bitümlü kömür, Bitümlü kömür ve Antrasit tiplerine ayrılırlar. Bitkiler başlıca alifatik yapıda selüloz ve aromatik yapıda ligninden oluştukları için kömürün oluşum mekanizmasının açıklamasında bir süre tartışılmıştır. Bergius kömürlerin selülozdan oluştuğunu öne sürmüştür. Fischer ve Schrader, kömürün ligninden oluştuğunu ileri sürmüştür. Bitkilerdeki selüloz, küçük organizmaların tesiri ile tamamen bozunmaya uğramış, ortadan gaz ve su teşekkülü ile ayrılmıştır. Ligninin bozulması ileri gitmeyip, ancak asetil ve metoksil gruplarını kaybederek alkalilerde çözünebilen hümik asitlere dönüşmüştür. Bu madde de daha

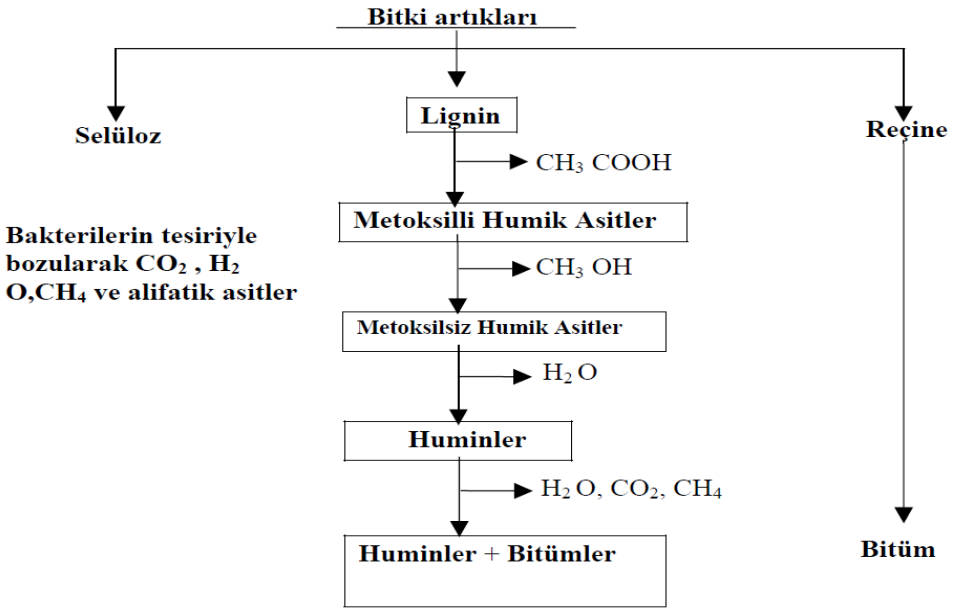
fazla bozunarak metan, karbondioksit ve suyun ayrılmasıyla kömüre dönüşmüştür. Fischer ve Schrader' in teorilerine Lignin teorisi denir. Şekil 1.1' de kömürün organik olgunluk tipleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Kömürün organik olgunluk tipleri (TKİ)

Hümik asitlerin hem selülozdan hem de ligninden meydana geldiği savunulmuştur. Kömürün bitkilerin hangi kısmından meydana geldiği üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Şekil 1.2'de görüldüğü gibi bitkilerden kömürün meydana gelmesi biyokimyasal ve metamorfik kademelerle gerçekleşmektedir (Stevenson, 1994).

Hümik asitler, çok fonksiyonlu polikondense aromatik asitlerdir. Hümik asitlerin yapılarının tam olarak aydınlatılamamasına rağmen, büyük molekül ağırlıklı maddeler olduğu bilinmektedir (Stevenson,1994).



Şekil 1.2. Lignin teorisine göre kömürün oluşumu

1.1.4. Kömürün özellikleri

Kömürler gevrek, kırılgan, yanabilen, içerisinde organik maddeler dışında değişik özellikte inorganik maddelerde içeren tortul kayaçlardır. Kömürleşme sırasında fiziksel ve kimyasal değişimlerin milyonlarca yıl sürdüğü ve bu süreç içerisinde yatağı oluşturan bitki türleri ve ortam koşullarının çok değişik olduğu göz önüne alındığında, farklı yapıda kömür yataklarının oluşabileceği ortaya çıkmıştır.

1.1.4.1. Kömürün fiziksel özellikleri

Yoğunluk: Bir kömürün yoğunluğu, içerdikleri inorganik madde ve nem oranına bakarak artmasına rağmen 1.1 ile 2.2 g/cm^3 arasında değişmektedir (Pişkin, 1988). Linyit için; 1.2 ile 1.3 g/cm^3, bitümlü kömürler 1.15 ile 1.5 g/cm^3, antrasit 1.4 ile 1.7 g/cm^3' dür.

Gözeneklilik: Boyutları birkaç mikron ile birkaç milimetre arasında değişen boşluklara sahiptirler. Kömürün fazla gözenekli olması çabuk yanmasına ve okside olmasına neden olur. Ayrıca kömürün gaz ve sıvılarda şişme özelliği, koklaşma için iyi bir ölçüttür. Gözeneklilikleri, kömürleşme derecesine bağlı olarak %3 antrasit ile %25 arasında değişmektedir. Nem miktarı yüksek olan kömürler, yüksek gözenekliliğe sahiptir. Bu nedenle genç kömürlerin gözenekliliği yüksektir. Linyitlerde gözeneklilik %27-37 arasındadır. En az gözenekli kömürler, karbon miktarı %85 dolayında olanlardır (Pişkin, 1988).

Gaz emme özelliği: Linyit kömürleri kimyasal yapı bakımından gaz ve buhar adsorpsiyonuna elverişli kömürlerdir. Ocaktan çıkan linyit kömürü, hacminin 1.5 katı hava ve karbondioksit edsorbe edebilir (Pişkin, 1988).

1.1.4.2. Kömürün kimyasal özellikleri

Kömür, yapı ve bileşim bakımından homojen bir madde olmadığı için kömürleşen kısımlara ve kömürleşme sürecine bağlı olarak, yapısal bakımdan farklar gösterir. Kömürün sınıflandırılmasında esas teşkil eden sabit karbon yüzdesi, kalorifik değer, uçucu madde, nem, hidrojen ve oksijen miktarı çeşitli kömür türlerinin kimyasal bileşimlerinden meydana gelen değişiklikler Tablo 1,4'de gösterilmiştir.

Tablo 1.4. Odun, turba ve çeşitli kömür türlerinin kimyasal bileşimleri (Ateşok, 2004)

	Ham Durumda Nem %	**Kuru ve Külsüz Baza Göre, %**			
		C	**H**	**O**	**Uçucu Madde (900°C)**
Odun	20	50	6.0	42-43	75
Turba	90	60	5.5	32-33	65
Kahverengi Kömür	60-40	60-70	~5.0	>25	>50
Linyit	40-20	65-75	~5.0	16-25	40-50
Alt Bitümlü	20-10	75-80	4.5-5.5	12-21	~45
Bitümlü	10	75-90	4.5-5.5	5-20	18-40
Yarı Bitümlü	<5	90-92	4.0-4.5	4-5	5-20
Antrasit	<5	92-94	3.0-4.0	3-4	1-5

1.1.5. Kömürün bileşenleri

- Kömürlerin makroskobik bileşenleri
- Kömürlerin mikroskobik bileşenleri
- Kömürlerin kimyasal bileşimi ve yapısı

1.1.5.1. Kömürün makroskobik bileşenleri

Bir kömür parçasını elimize aldığımızda onların değişik yüzeylere ve görünümlere sahip olduğunu görürüz. Bazı kömürler kübik bölünmeler (taşkömürleri) şeklinde ufalanırken, uğrarlar. Turbalarda bitki parçalan (fiteraller) görünürken, bazı kömürlerde kalın, ince parlak mat bantlaşmalar görülmektedir. Bir kömür parçasında üst kısımda bir tabakalaşma düzlemi mevcuttur ve daima, eğer bir kıvrılma, kırılmaya uğramamış veya yer değiştirmeye uğramamışlar ise, yer yüzeyine paralel olacak şekilde, yani yatay konumda olurlar. Kömürlerde tabakalaşma düzlemlerine dik olarak ve birbirlerine dik olacak şekilde, yan taraflarda "Klit" ("Cleat") denilen düzlemler bulunmaktadır. Bunlardan ön veya yüz ("face") kliti pürüzsüz iken, yan ("butt") kliti daha pürüzlü durumdadır. Yan klitler ortamın kayaçlarının kıvrım eksenlerine paralel

olurlar. Klitler ortamın dağ oluşumunu sağlayan faktörlerin etkisinde kalarak oluşurlar yani orojenik kökenlidirler. Klit açıları taşkömürü seviyesinde 90^0 civarında olup, daha düşük kömürleşme seviyelerinde (alt bitümlü kömür ve linyitlerde) bu açı daha küçük ve farklıdır. Antrasitlerde klitlerin sayısı ikiden daha fazla (üç) olup, bunlar birleşerek konkoidal bölünmeyi sağlamaktadırlar. Özellikle taşkömürü seviyesinde kömürler bantlı görünümler ortaya koyarlar. Kömürlerin el ile incelendiğinde onların bantlı, mat, elde is bırakan nitelikte olan bileşenleri onların "Litotip" olarak adlandırılan birimleridir. Litotipler sonlarına "ain" takısı alırlar. Birbirlerinden farklı dört litotip mevcuttur. Bunlar Vitren ("Vitrin"), Klaren ("Klarain"), Düren ("Durain") ve Füzen ("Fusain")' dir.

Litotiplerin özellikleri detaylı olarak Tablo 1.5' te gösterilmiştir. Tablo 1.5' te ayrıca kil ve kömürün birbirleri ile ilişkili olarak kömürlü kil ve killi kömürler ile özellikleri de mevcuttur (Anonim f, 2009).

Tablo 1.5. Bitümlü kömürlerin litotipleri ve özellikleri (Mackowsky, 1971)

KABA YAPI	LİTOTİPLER	TABAKALANMA	YARILABİLME	KIRILMA ŞEKLİ	PARLAKLIK	DİĞER ÖZELLİKLER
KÖMÜR	**VİTREN**	Zayıf	İyi	Küp şeklinde, kısmen konkodial	Çok parlak Parlak	Tabakalanma yönüne dik, çok sayıda çatlakları bulunur
	DÜREN	Zayıf	Kötü	Düzensiz	Mat	Bantların yüzeyleri pürüzlü olup genellikle gri ve siyah görünüştedir
	FÜZEN	Bantsız	Yok	Düzensiz	Siyah	İpeksi, lifsi dokumaya sahip olup, yüksek oranda mineral içerebilmeke, ele değince siyaha boyamaktadır
	KLAREN	İyi	Orta	Vitren ve Dürenin karekteristikleri arasında değişir	Vitren ve Dürenin karekteristikleri arasında değişir	Vitren, düren ve/veya füze'nin ince bantlarının ardalanmasından oluşur. Bandların kalınlığı 1 cm den küçüktür.

1.1.5.2. Kömürün mikroskobik bileşenleri

Kömür örnekleri parlatılma briketleri yapılarak üstten aydınlatmalı mikroskoplarda incelenmektedir. Kömürlerin bu şekilde incelenmesi örneklerin içindeki tüm detay özelliklerinin rahatça görülmesine yol açmıştır.

Maseraller: Kayaçlardaki en küçük bileşenler olan minerallere benzemesi için, organik maddelerde de en küçük birimlere maseral adı verilmiştir. Kömürleri meydana getiren maseral ve mineraller bir kömür tabakası boyunca gelişi güzel dağılmazlar. Bunun aksine, eğer etken bir kontrol altında bulunmuyorlar ise özellikle ortamın biyolojik, kimyasal ve jeolojik işlevlerine bağlı olarak oluşur ve o ortamda birikirler. Farklı şartlar, farklı özellikte organik malzemenin (veya maseralin) ve minerallerin ortamda bulunmasını sağlar. Farklı şartlarda oluşan ve kökeni de farklı olabilen bu organik maddelerin (maseral'lerin) de süphesiz farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri olabilmektedir. Maseraller kömürlerde farklı morfolojik yapılar ve farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı gruplandırılmışlardır. Sonlarına "init" sözcüğünü alırlar. Üç ana maseral grubu vardır. Bu ana gruplar Vitrinit (linyit ve alt bitümlü kömürlerde Huminit), Liptinit (eski Ekzinit) ve İnertinit' tir.

Mikrolitotipler: Maseraller küçük mikro alanlarda (yaklaşık 50 mikronluk alanlarda) bile bazen tek başlarına değildirler ve bir diğer maserallar ile bulunurlar. Bir veya birden fazla bir arada bulunan maseral toplulukları "mikrolitotip" olarak değerlendirilebilirler. Kayaçlarda kayaç birimleri (granit, gnays) gibi kavramlar kömürdeki litotiplere, mineraller de kömürlerde maserallere karşılık gelmektedir. Ama mikrolitotip kavramı litotip ile maseral arasında büyüklüğü olan ve kayaçlarda benzer, belirlenmiş bir tanımı olmayan, mikroskoplar ile incelenebilen bir ara kavramdır.

1.1.5.3. Kömürün kimyasal bileşimi ve yapısı

Kömür, odun gibi başlıca C, H, O elementlerinden oluşan makro moleküler bir yapıya sahiptir. Ancak, bütün kömürlerin oksijen yüzdeleri, odunlarınkinden çok daha düşüktür. Bundan da anlaşılacağı gibi, kömürleşme olayı, birbirini takip eden bir seri indirgeme olayından ibarettir. Fakat indirgeme reaksiyonları, özellikle havasız ortamlarda ağır basmaktadır.

Kömür, oduna nispetle daha apolar ve aromatik yapıya sahiptir. Bu yapısından dolayı, pridin gibi aromatik bir bileşikte, oduna kıyasla çok çözünmektedir. Kömür içersinde az miktarda azot ve kükürt bulunmaktadır. Kömürde bir organik kısım bir de anorganik kısım vardır. Organik kısım kömürün yanabilen kısmını, anorganik kısım ise kömürün külünü teşkil eder (Demirbaş, 1984).

Kömürün organik kısmı, oluşumun daha ilk devrelerinde bitkilerdeki alifatik, heterosiklik ve karboksilik bileşiklerin biyolojik işlemlerle "Humin maddesi" ne dönüşmesi ve humin maddesinin de yüksek baskı ve uzun süreli sıcaklık etkileri altında, bir kondensasyon reaksiyonuna uğraması sonucunda teşekkül etmiştir.

Kömür bir hidrokarbon değildir. Yapısında organik olarak bağlı oksijen, azot, kükürt gibi hetero atomların bulunduğu moleküllerde vardır. Oksijen, kömürün oluşum devresine göre; hidroksil, karbonil, karboksil oksijeni olarak veya oluşumu daha ileri kömürlerde heterosiklik karbon-oksijen halkaları veya eter köprüleri şeklinde bulunur.

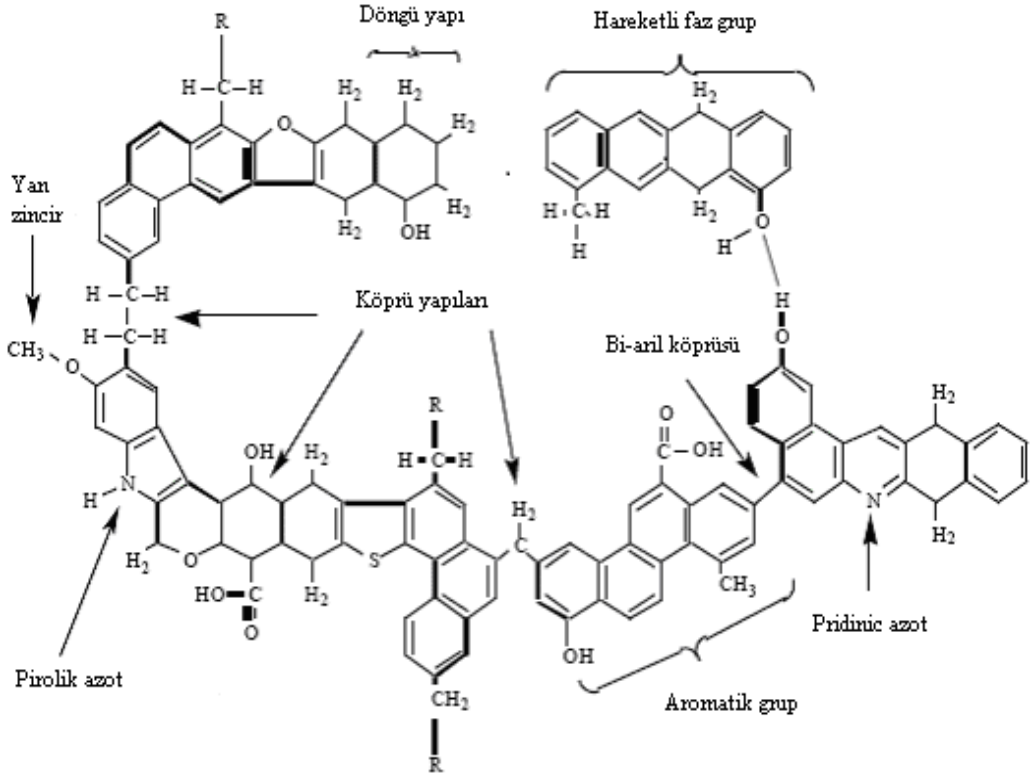
Kömürlerde azot bulunur. Oysa ne selüloz ne de lignin azot içermez. Azot bitkisel proteinlerde çok az bulunur. Buna karşılık kömürdeki azot miktarı çoğu bitkilere göre daha fazladır. Direkt olarak bitkilerde bulunan proteinler içinde azot bulunmaktadır. Bakterilerin bunu alması ile bakteriler de kömür içinde kalacağından, büyük miktarda azot oluşumunu sağlamaktadır. Azot kömüre bitkinalkaloid, protein ve klorofil gibi bileşiklerinden geçmiş olup, daha ziyade, heterosiklik büyük moleküllerde rastlanır (Krevelen, 1993). Linyitlerde azot miktarı çok değişik olup genellikle %1-5 arasındadır.

Kükürt ise bitki proteinlerinden geçmiştir. Kükürt miktarı %1'in üstünde olan kömürlerde kükürt'ün bir kısmı, anorganik pirit kükürt'ü halinde de bulunabilir. Linyitlerde kükürt miktarı %1-10 arasında değişebilir. Hidrojen hem aromatik molekül hidrojeni, hem de alisiklik ve alifatik olefin hidrojeni halinde bulunur. Hidrojen miktarı da kömürün cinsine göre değişir.

Kömürler; benzen, naftalin, pridin ve kinolin gibi aromatik yapıların; alifatik, eterik, olofinik, tiyoeterik ve karbonil bağlarının köprü teşkil ettiği; hidroksil, metoksil, karboksil ve karbonil gibi fonksiyonel grupların bulunduğu, çok kompleks polimerik yapılar olarak bilinmektedirler. Kömürün kimyasal yapısı aydınlatmak için yapılan çalışmalar, ekstraksiyon, oksidasyon, piroliz, halojenasyon ve hidroliz ürünlerinin incelenmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Kömürün oksidasyonu çok farklı oksitleyicilerle gerçekleşmiştir. Bunlar; perklorik asit, nitrik asit, potasyumdikromat, hipoklorit, potasyum permanganat, hidrojenperoksit, fotokimyasal, elektrokimyasal, hava-amonyak, hava ve alkali nitro benzen ile olan oksidasyonlarıdır. Kömürün oksidasyonu farklı şartlarda gerçekleştirildiğinden elde edilen sonuçlarda kömür, organik çözücülerde kolayca çözünebilen düşük molekül ağırlıklı yapılara dönüşmüştür(Krevelen, 1993).

Oksitleyiciler genellikle kömürü parçalayarak önce hümik asitlere sonra suda kısmen çözünebilen subhümik asitlere, oradan da CO, CO_2 ve küçük molekül ağırlıklı aromatik ve alifatik bileşiklere dönüştürürler. Araştırmacılar tarafından ileri sürülen yapı molekülleri, kömürün büyük moleküllü, aromatik, alifatik, heterosiklik yapıda, karmaşık bir bileşikten oluştuğunu göstermektedir. Kömür için ileri sürülen yapı Hill ve Lyon modelidir (Kara, 1988).

Kömür için Şekil 1.3' de teorik olarak bir kömür makro molekülü önerilmiştir (Hambly, 1998). Bu makro molekülün aromatik karbon kümeleri diğer aromatik yapılara köprülerle bağlanmıştır. Köprülerin çoğu alifatiktir, fakat oksijen ve sülfür gibi diğer atomları da içerebilir. Eterler gibi oksijen içeren köprülerin zayıf bağ kuvvetine sahip oldukları düşünülmektedir. Bağ kuvvetlerinin değişimi priliz sırasında önemli olur. Çünkü zayıf bağlar önce kırılır. Bir de köprü oluşturmayan aromatik kümelere bağlantılar vardır ki bunlar yan zincirlerdir ve genel olarak alifatik ve karbonil fonksiyonel grupları içerirler. Kömürler de bir de hareketli faz vardır. Bu fazın makro moleküle kuvvetli bağlanmamış küçük moleküler yapılar içerdiği düşünülmektedir. Bu hareketli faz; ya kömürün moleküler yapısında yer almakta, veya kömür makro molekülünde hidrojen bağlarıyla veya Van der Walls tip etkileşimlerle zayıfça bağlanmıştır.



Şekil 1.3. Teorik olarak bir kömür makro molekülü (Hambly, 1998)

1.2. Leonardit Hakkında Genel Bilgiler

1.2.1. Leonardit tanımı ve özellikleri

Milyonlarca yıl önce tropik ve yarı-tropik bitkilerin, karasal canlı organizmaların tatlı su göllerinde çökelmesi, basınç ve sıcaklık altında jeolojik aktiviteler sonucu yataklanması sonucu oluşmuştur. Hümik asit içeriği % 50-80 arasında değişir. % 25-40 oranında nem içerir. pH değeri 3-5 arasındadır. Kurutularak nemi %15-20 seviyelerine düşürülür. 0-3 mm tane boyutuna öğütülmüş olarak kullanımı önerilir. Bitki beslenmesi için gerekli makro ve mikro besin elementlerince zengindir. Organik tarımda kullanımı sonucu hem toprak iyileştirici ve kök geliştirici hem de bitki besin elementleri takviyesi yönünden oldukça yararlı sonuçlar alınmıştır. Konsantre hümik asit % 1'lik KOH çözeltisinde ekstrakt prosesiyle sıvı formda üretilirken, kuru hümik asit (%85-95 içerikte) ise sıvı ekstraktın (özütün) sprey kurutma sistemleriyle kristalleştirilmesiyle granül formda elde edilmektedir. Leonarditin doğrudan topraga karıştırılarak organik toprak kondüsyonlayıcı olarak kullanılması, hem sıvı hem de granül formda konsantre hümik asit türevlerinin sprey ve damla sulama sistemleriyle kullanılmasının bir çok ülkede her geçen gün yaygınlaşması bu sektörde "TARIMIN KARA ALTINI" olarak bilinmesini sağlamıştır. Leonardit siyah-kahverengi görünümlü, elle kolaylıkla ufalanabilecek sertliktedir. Orijinal bazda %30-40 nem içerir. Kurutma işlemi sonucu nem oranı %15-20 seviyelerine düşürülür. Yogunlugu 0,75-0,85 g/cm3'tür. pH degeri 3-5, %1'lik KOH çözeltisinde çözünürlüğü yüksek, sudaki çözünürlüğü ise düşüktür. Çözeltisi siyah parlak renkte, köpüksü, koloidal ve yağsı görünümdedir. Selektif madencilik yöntemiyle işletilebilen leonardit madeni, tesiste kurutma-kırma-eleme ve öğütme işlemlerinden geçirilerek 0-3 mm tane boyutuna indirgenmektedir. Tablo 1.6 ve 1.7'de ülkemizdeki Orfe Teknik Ltd.'nin ürettiği ve AGROHUM olarak adlandırılan leonarditin TÜBiTAK-Enstrümantal Analiz Laboratuvarı'nda yaptırılan organik madde ve elementel analiz değerleri ile American Colloid Company deney standardı çözünebilir hümik asit miktarı tayini ve kimyasal analiz değerleri ayrı ayrı yer almaktadır (Anonymous,2006).

Tablo 1.6. Leonardite ait elementel analiz değerleri (Anonymous, 2006)

BİLEŞENLER	DEĞERLER (%)
Karbon (C)	30,7
Hidrojen (H)	2,4
Azot (N)	1,7
Kükürt (S)	1,5
Oksijen (O)	34,0

Tablo 1.7. Leonardite ait çözünebilir hümik asit miktarı ve kimyasal analiz değerleri(Anonymous, 2006)

Hümik asitler	% 65-85
Nem	% 15-20
Toplam Organik Madde	% 86
Kalsiyum (Ca)	% 1,2
Magnezyum (Mg)	% 0,12
Fosfat (P)	% 0,05
Potasyum (K)	% 0,76
Demir (Fe)	% 1,85

1.2.1.1. Leonardit içirisindeki hümik asitler

Hümik Asit: pH'sı 2'den küçük olan asidik özellikteki sularda çözünmez. Daha yüksek pH derecelerindeki suda veya alkalik özellikteki çözeltilerde çözünebilir. Moleküler ağırlığı fazla olup uzun zincir molekül yapısındadır. Rengi koyu kahverengi ile siyah arasındadır.

Fülvik Asit: Bütün pH derecelerindeki (asidik veya bazik) suda veya çözeltilerde çözünebilir. Moleküler ağırlığı düşük olup, kısa zincir molekül yapısındadır. Rengi açık sarı ile sarı-kahverengi arasındadır.

1.2.2. Leonarditin kullanım alanları

- Leonarditin yaygın olarak kullanıldığı başlıca alanlar şunlardır:
- Tarımda, organik toprak kondisyonlayıcısı olarak,
- Hümik asit konsantresi (humat) üretiminde ana hammadde olarak,
- Derin sondajlarda, sondaj çamuru katkı maddesi olarak (viskozite kontrolünde yayıcı-itici),
- Toprağın ıslah edilmesinde; Sanayi artıklarının kirlettiği toprağın ve bunların oluşturduğu bataklıkların tümüyle temizlenmesinde, buralardaki kötü kokuların giderilmesinde,
- Zengin organik kolloidal mineraller içermesi nedeniyle, hayvan yemi katkı maddesi olarak,
- Hava ve su filtre sistemlerinde,
- Bunların dışında, Leonarditin denizlerdeki petrol kirlenmeleri ile sulardaki radyoaktif kirlenmelerin temizlenmesinde ve insanlar için hazırlanan vitamin hapları ile ilaçlarda kullanılmasına yönelik çalışmalar sürdürülmektedir.

Tablo 1.8. Linyit katmanları ve leonardit 'in fonksoyonel grupları (Anonim g, 2009)

	C	COOH	OH	CO	OCH_3	İnaktif Gruplar	Toplam
Linyit	73.8	9.2	4.8	4.3	0.5	1.1	19.9
Leonardit	63.9	17.4	4.8	4.2	0.5	1.5	28.4

1.2.2.1. Leonarditin tarımda kullanımı

Leonardit'in tarımda kullanımı esas olarak iki şekilde olur: Katı (granül ya da Pelet) veya Leonardit'in ekstraksiyonu ile elde edilen humatları (sıvı veya toz)

Katı (Granül veya Pelet) kullanımı: Madenden çıkartılan Leonardit, kırılması, öğütülmesi, elenmesi, içerisindeki yabancı maddelerin temizlenmesi ve kurutulup suyunun alınması için bir dizi tesislerde, çeşitli ve uzun süreli işlemlerden geçirilir. Toprağın, bitkinin ve Leonardit'in türü ve özelliklerine göre değişen oranlarda homojenizasyon işleminden sonra toprakla karıştırılır.

Humat olarak (Sıvı veya Toz) kullanımı: Leonardit, potasyum hidroksit ile reaktör adı verilen makinalarda kimyasal işleme sokularak ham sıvı hümik asit elde edilir. Homojenizasyon ve filitrasyon işlemlerinden geçirilen sıvı hümik asit şişelenip satılır. Ya da konsantre işlemine tabi tutularak kurutulup toz haline getirilerek paketlenip satışa sunulur. Sıvı ya da toz hümik asitler (Toz humatlar suda tamamen eriyebilme özelliğine sahiptirler) sulama suyuna karıştırılarak kullanılacağı gibi, yapraktan da uygulanabilir. Leonardit ve leonardit'ten elde edilen hümik asitler bütün dünya ülkelerince kabul edilmiş olan organik (ekolojik) tarıma tam uygunluk sertifikasına da sahiptir. (Anonim g, 2009).

1.2.3. Leonarditin yararları

Leonarditin (ve leonarditten elde edilen hümik asitin), bir organik toprak düzenleyicisi olarak, toprak ve bitki üzerine olan yaralı etkileri çok sayıda araştırmacı tarafından incelenmiştir.

1.2.3.1. Leonarditin fiziksel yararları

- Toprağın yapısını düzeltir. Kil mineralleri ile birleşerek toprağı daha tanecikli duruma getirir. Böylece, toprağın hava ve su geçirgenliği artar. Toprağın gevşekliği ve işlenebilirliği artar, topaklanma önlenir. Verimsiz killi toprakların

parçalanmasını sağlayarak verimli toprak haline dönüştürür. Toprağın zamanla sıkışmasını önleyerek daha havadar ve kabarık kalmasını sağlar.

- Toprağın havalanma özelliğini artırır. Köklerin daha iyi havalanmasını sağlar.
- Yorgun toprakları gençleştirir.
- Toprağın su tutma kapasitesini artırır (Kendi ağırlığının 20 katı fazla ağırlıktaki suyu tutabilme yeteneği vardır). Topraktaki su miktarını dengeler ve düzenler. Böylece, bitkinin kuraklığa karşı direnci artar ve kuraklık şartlarında bile daha iyi verim alınmasını sağlar. Daha az su ile daha verimli bir sulama için zemin hazırlar.
- Uygun tohum yatağı şartları hazırlar.
- Topraktaki kolloidlerin (çok küçük toprak parçacıklarının) birbirlerini tutma yeteneklerini artırır. Topraktaki erozyonu azaltır.
- Toprağın rengini koyulaştırarak daha fazla güneş enerjisinin emilmesini sağlar (Eyüpoğlu, 1999).

1.2.3.2. Leonarditin kimyasal yararları

- Leonardit, asidik ve bazik özelliklerdeki toprakları nötralize eder. Fazla tuzluluğu ve fazla kireçliliği gidererek toprağın pH'ını düzenler. Bazik topraklarda yüksek pH aktivitesini ve miktarını düşürür. Asidik topraklarda ise çözünebilen toksit alüminyum bileşiklerini tutar ve absorbe eder. Toprağın tuzlanmaya karşı tamponlama özelliğini artırır. Bitki köklerini korumak için tuz eriyikleriyle reaksiyona girer.
- Suda çözünebilir inorganik gübreleri kök bölgesinde muhafaza eder (depolar) ve bitkinin ihtiyacı oldukça bunları serbest bırakır. Kök çivarındaki besinlerin (ve gübrenin) yıkanıp uzaklaşmasını önler. Tüm fazla gübreyi bünyesine alıp yavaş yavaş toprağa verdiği için sürekli verimli bir toprak yapısı sağlar. Bitkinin köklerinde fazla gübrelemekten kaynaklanan zararları önler.
- Toprağın iyon değişim kapasitesini en yüksek seviyeye çıkartır. Çok küçük toprak parçacıkları (kolloidler) tarafından tutulan veya bitki tarafından alınamayan besin maddelerini iyonize ederek serbest hale getirir. Bitki tarafından alınabilmelerini sağlar.
- Hümik asit kimyasal olarak aktif bir karaktere sahiptir ve topraktaki çeşitli metaller, mineraller ve organikler ile çözünebilir veya çözünemez kompleksler oluşturma yeteneği vardır. Bu özelliği ile makro ve mikro besinlerin bitkiler için

emre amade tutulmasını sağlar. Bitkinin besinleri kolay ve sürekli almasını sağlar. Topraktaki azot oranını artırır. Bitkilerde demir eksikliğinin (Kloroz - yaprak sararması) giderilmesine yardım eder.

- Alkalik ortamlarda, topraktaki metal oksitlerin iyonlarıyla organik metal kompleksleri oluşturur. Şelatlama işlemi denilen bu reaksiyon sonucu oluşan organik metal kompleksleri çok aktif olup bitki köklerince kolayca özümlenirler.
- Topraktaki kireç içerisindeki karbondioksiti serbest duruma getirir. Bu serbest karbondioksitin fotosentezde kullanılması imkânını hazırlar. Ayrıca, karbondioksit toprakta karbonik aside dönüşür ve toprağa bağlı olup da bitki tarafından alınamayan bazı mineralleri çözer ve bitki tarafından alınabilmelerini sağlar.
- Topraktaki azot, fosfor, potasyum, demir, çinko ve iz elementler gibi gerekli besinlerin bitki tarafından alınabilmesini en yüksek düzeye çıkartır. Potasyum, azot gibi çözünebilirliği yüksek olan elementler bitki tarafından emilmeden önce yıkanıp uzaklaşırlar. Leonardit kullanılması durumunda ise, bitki hücre zarlarının geçirgenliği artar ve bu elementler yıkanıp uzaklaşmadan önce bitki tarafından alınabilir. Öte yandan, tam tersi olarak, topraktaki fosfor K, Mg, Al ve Fe iyonları ile birleşerek inert ve çözünemez duruma geçer ve bitki tarafından alınamaz. Leonardit kullanılması durumunda bu inert bileşenler tekrar çözünebilir hale gelir ve fosfor bitki tarafından alınabilir. Gübre kullanılması (özellikle mineral gübreler) halinde leonarditin bu özellikleri gübre veriminin çok artması açısından önemlidir.
- Bitki gelişimi için gerekli olan mineraller (iz mineraller de dahil) ve organik maddelerce zengindir. Ayrıca, doğal karbon içermesinden dolayı bitkinin gelişimde kullanabileceği oldukça fazla miktarda enerji de ihtiva eder (1 gramda 5000 kaloriye kadar)
- Hümik asit, biyokimyasal aktif özelliği ile toprağın zararlı, kirletici ve zehirli maddelerden temizlenmesini sağlar. Toprakta mevcut olan kurşun, cıva, kadmiyum ve diğer zararlı ve radyoaktif elementlerin, endüstriyel atıkların, zehirlerin ve çevre için zararlı kimyasal maddelerin (ilaçlamadan gelenler de dahil) çözünebilir durumdan çözünemez duruma geçmelerini sağlar. Böylece, bunların bitki tarafından emilmelerini önler. Bunların zamanla dibe çökmesi sonucu toprak temizlenir (Eyüpoğlu, 1999).

1.2.3.3. Leonarditin biyolojik yararları

- Hücre bölünmesini hızlandırır. Dolaysıyla, bitkinin büyümesi ve gelişmesi de hızlanır. Fidelerin daha hızlı ve kuvvetli büyümelerini sağlar.
- Kök oluşumunu ve gelişimini hızlandırır. Kökleri kuvvetlendirir. Köklerin, özellikle uzunlamasına, büyümesi ve gelişmesi üzerine uyarıcı etkisi vardır.
- Bitki köklerinin uzunluklarında, kesitlerinde ve özgül ağırlıklarında önemli ölçüde artışlar sağlar. Bunun sonucu olarak da, bitki daha fazla besini bünyesine alabilir ve hastalıklara karşı daha dirençli olur. Ayrıca, bu güçlü ve daha geniş alana yayılmış olan köklerle, bitkinin stabilizesi artar, topraktaki suyu bulma ve absorbe etme yeteneği fazlalaşır.
- Tohumda çimlenmeyi hızlandırır. Bitkinin hayatta kalabilme yeteneğini artırır.
- Bitki hücre zarlarının geçirgenliğini artırır. Dolayısıyla, bitkinin topraktan daha fazla besini almasını ve kullanmasını sağlar.
- Bitki bünyesinde vitamin miktarlarının artmasını sağlar. Bitkide; klorofil, C vitamini, şeker, amino asitler ve diğer önemli bileşenlerin oluşmasını teşvik eder. Fotosentezi artırır.
- Bitkide hücre enerjisinin fazlalaşmasını sağlar.
- Bitki metabolizmasını düzenleyerek azot bileşenlerinin birikmesini önler.
- Yararlı toprak mikro organizmalarının gelişmeleri ve çoğalmaları üzerinde uyarıcı etki yapar. Bunların topraktaki miktarını ve aktivitelerini artırır.
- Bitki enzimlerini uyarır. Bitkinin enzim üretimini artırır.
- Bir organik katalizör olarak görev yapar.
- Bitkinin soğuğa, sıcağa, ve fiziksel etkilere karşı dayanıklılığını artırır. Böcek ve hastalıklara karşı direncini çoğaltır. Bünyesinde bulunan antibiyotikler ve phenolik asitler gibi biyolojik aktif bileşenlerin bitkinin hastalıklara karşı direncinin artmasında önemli etkisi vardır.
- Meyvelerde (üründe) hücre duvarları kalınlığının artmasını sağlar. Böylece, ürünün depolanma süresi ve raf ömrü uzar.
- Elde edilen ürün (meyve, sebze, çiçek, dene, kök gibi) daha kaliteli olur. Bunların, dış görünüşlerinin daha göz alıcı ve besin değerlerinin daha yüksek olmasını sağlar. Tahıl ve hububatlarda; daha fazla protein içeriği ve amino asit içeriğinde daha fazla denge elde edilir. Bütün bunlar ürünün pazardaki değerini artırır (Eyüpoğlu, 1999).

1.3. Linyit Kömürler

Linyit kömürler, turbalarla taşkömürleri arasında geniş bir bant oluştururlar. Kömürleşme derecesine göre, değişik oranlarda orijinal nem içerirler. Orijinal nem oranı yükseldikçe, jeokimyasal kömürleşmenin etkisi azalmakta ve yumuşak linyitlerde minimum seviyeye inmektedir. Linyit kömürleri dış görünüşlerine göre, yumuşak ve sert linyitler diye ikiye ayrılırlar. Yumuşak linyitler, %35-75 arasında orijinal neme sahiplerdir. Yumuşak linyitler çok az parça sağlamlığına sahiptir.

Ocaktan çıkarılarak depolandıkları takdirde, zamanla tamamen toz haline gelirler. Su ile temasa geçtiklerinde önemli ölçüde su alarak şişerler ve dağılırlar. Bu bakımdan yumuşak linyitlerin ocaktan çıkarıldıkları şekilde, ev yakıtı olarak kullanılmaları mümkün değildir.

Sert linyitler, yumuşak linyitlerden sonra başlayarak taşkömürü sınırına kadar geniş bir alana yayılan kömür türleridir. Bu tür kömürler yumuşak linyitlere göre daha fazla parça sağlamlığına sahiptir. Orijinal nemi az olan türleri, taşıma ve depolanma esnasında fazla tozlanmaz. Orijinal nem oranı arttıkça hem parça sağlamlığı azalır, hem de tozlanma özelliği artar (Kemal ve Arslan, 1999).

Linyit kömürü ülkemizin çok değişik yörelerinde bulunmaktadır. Büyük bir kısmının kalori değerinin düşük olmasının yanında, bünyelerinde standardın üstünde kükürt içermeleri nedeni ile kentlerde enerji kaynağı olarak kullanılmaları mümkün olmamaktadır. Türkiye'de 117 sahada belirlenmiş toplam linyit rezervi yaklaşık 8.3 milyar ton'dur (Şentürk, 1996).

Türkiye'deki paleocoğrafik haritaların incelenmesiyle, bu rezervin 20 milyar ton'a yükselebileceği olasılığında görülmektedir (Görür, 1996). Türkiye %2' lik payı ile rezerv bakımından dünyada yedinci sıradadır (Arıoğlu ve Cander 1996).

Yıllık linyit üretimi ise, yaklaşık 50 milyon ton olarak gerçekleşmektedir. En önemli linyit kaynaklarımız Afşin-Elbistan, Soma, Muğla, Tunçbilek, Seyit Ömer, Konya, Adana ve Sivas havzalarında yer almaktadır. Bu bölgeler içinde en büyük rezervi, 3400 milyon ton ile Elbistan linyitleri teşkil etmektedir (Aktaş, 1994).

Kömür çeşitlerinin bir enerji kaynağı olduğu herkes tarafından bilinmekle beraber, bunlardan gübre ve toprak ıslah maddesi olarak da yararlanılabileceği birçok kimse tarafından bilinmemektedir. Kömürlerin gübre ve toprak ıslah materyali olarak kullanılması, özellikle yeterli miktarda peat ve linyit gibi düşük kaliteli yakıtlara sahip olup, mineral gübre gereksinimini yeterince karşılayamayan ülkeler için önem taşımaktadır. Jeolojik bakımdan genç kömürlerin hümik asit içeriği genellikle yüksektir.

Ülkemizde 70 numune arasında en fazla hümik asitin Kahramanmaraş–Elbistan linyitlerinde olduğu saptanmıştır (% 48.75). Bunu sırasıyla Çankırı Ilgaz–Alibey (39.39), Bolu Merkeş'ler–Adasal (% 35.29); Edirne–Keşan (% 29.67); Erzurum-İspir (% 28,93); Muğla–Yatağan (% 27.81); Sivas–Kangal (% 25.76); İstanbul Kilyos–Kısırkaya (% 22.13) ve Muğla Karakuyu-Yatağan (% 18.47) takip etmektedir (Kural, 1978).

Tablo 1.9. Türkiye'de Linyit rezervlerinin bölgesel dağılımı ve ortalama kimyasal özellikleri (Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, 2001)

Bölgeler	**Rezerv (10^9Ton)**	**Nem (%)**	**Kükürt (%)**	**Kül (%)**	**Isıl Değer (Kcal/ Kg)**
Kuzey-Batı Anadolu	1,80	20,00	1,70	20,00	3500
Güney -Orta Anadolu	3,50	50,00	2,00	20,00	1200
İç Anadolu	1,45	30,00	3,20	20,00	3000
Güney-Batı Anadolu	0,90	30,00	2,00	25,00	2500
Trakya	0,40	30,00	3,20	20,00	2500
Doğu Anadolu	0,20	20,00	1,20	20,00	3000

1.4. Hümik Maddeler ve Oluşumu

Leonarditten elde edilen hümik maddeler; humin, hümik asit, fülvik asit ve hymatomelanik asittir. Hümin, hümik maddelerin asit ya da alkali her hangi bir pH değerinde suda çözünemeyen bir bölümüdür. Moleküler yapıları çok büyüktür. Hümik maddeler içinde parçalanmaya en dayanıklı olandır. Hümik asitler; topraktan elde edilen ana bileşiklerdir. Koyu kahve-siyah renklidirler. Doğal olarak oluşan hümik asit moleküllerine bağlı 60'ı aşan farklı iz element çeşitli canlı organizmaların kullanımına hazır olarak bulunmaktadır. Fülvik asitler; tüm pH koşulları altında suda çözünür formda olan hümik maddelerin bir bölümüdür. Fülvik asitlerin renkleri açık sarı-sarı kahverengidir. Ulmik asitler ise; hümik fraksiyonunun alkolle çözünen kısmı ise ulmik asit veya hematomelanik asit olarak isimlendirilmektedir (Stevenson,1982).

Hümik maddelerin bileşimi, oluşum koşullarının farklı olması nedeniyle çok değişkendir. Metallerin, organik kompleks yapıcılara bağlanması fonksiyonel gruplar sayesinde gerçekleşir. Öncelikle karboksil (- COOH), karbonil (C=O), fenolik hidroksi ve sülfhidril (-SH) grupları söz konusudur (Ibarra and Orduna, 1986).

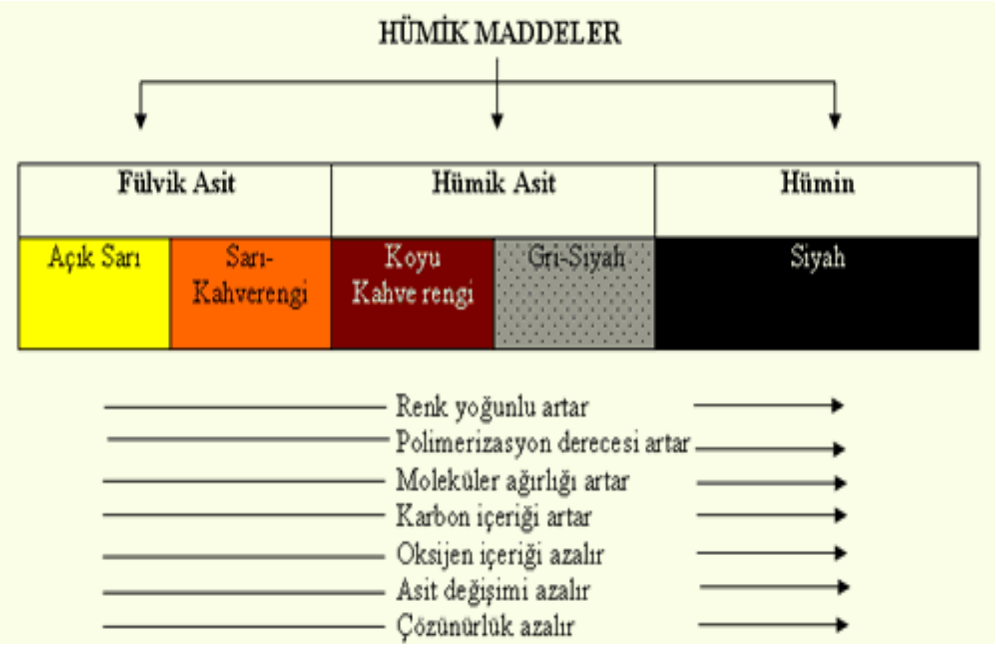
Hümik içerikler hakkında ilk kapsamlı çalışma Sprengel tarafından yapılmıştır. Sprengel hümik asit eldesi hakkında genel olarak kabul görmüş pek çok prosedür geliştirmiştir. Bu çalışmalar genellikle alkali ekstraksiyonları üzerine olmuştur. Daha sonra İsveçli bilim insani Brezilus ve Rus araştırmacı German, hümik asit yapısı üzerine detaylı çalışmalar yapmışlardır (Stevenson, 1982).

1900-1940 yılları arasında, Odeon hümik içerikleri; humus coal, hümik asit, hymotomelanik asit (ulmik asit) ve fülvik asit olarak sınıflandırmıştır (Stevenson, 1982).

Son yıllarda ise, hümik asit sınıflandırmaları üzerine detaylı çalışmalar yapılmaktadır. Hümik maddelerin çeşitli kullanım alanları araştırılmakta ve bu konulardaki çalışmalar sürdürülmektedir.

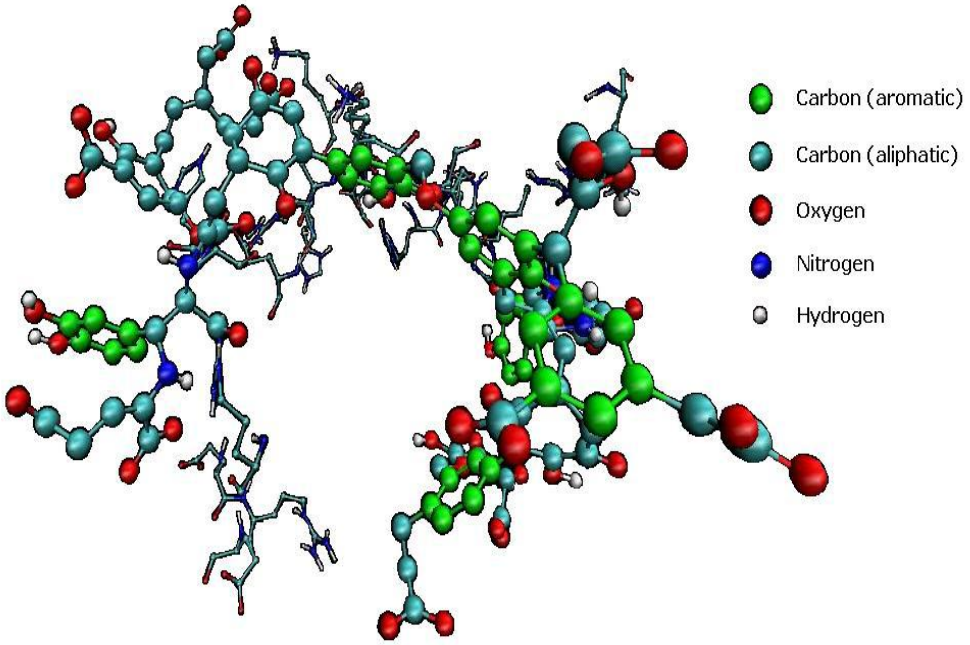
1.4.1. Hümik maddelerin genel özellikleri ve sınıflandırılması

Toprak organik maddesi; canlı, cansız ya da çürümüş (dekompoze) olan tüm organik maddeleri içeren bir terimdir. Tamamen çürümüş olan organik yapılar humus olarak adlandırılmaktadır. En iyi humus kaynağı dekompose olmuş bitki ya da kompost materyallerdir. Yüksek hümik asit içeriğine sahip humatlar da uzun süreli ve iyi bir humus kaynağıdır. Şekil 1.4'de hümik maddeler ve kimyasal özellikleri verilmiştir.



Sekil 1.5. Hümik maddelerin sınıflandırılması ve kimyasal özellikleri (Stevenson 1982)

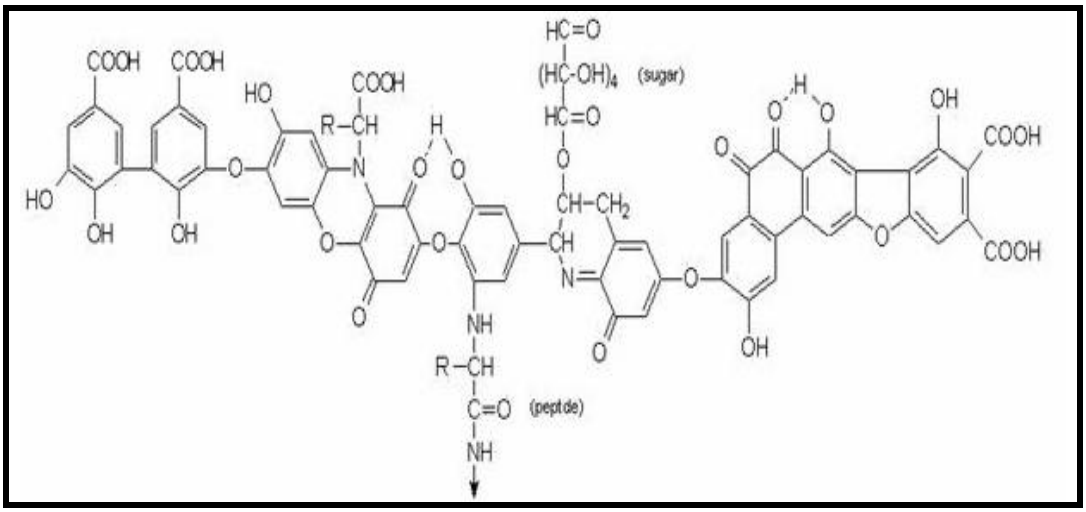
Fülvik asit ve hümik asit gibi doğal organik maddelerin yapısını belirlemek amacıyla yıllardan beri çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Buna rağmen bu karmaşık, değişken molekül ağırlıklı maddelerin molekül yapısı tam olarak aydınlatılamamıştır. Ancak çeşitli metal iyonlarıyla kolaylıkla kompleks oluşturabilen fülvik asit ve hümik asitlerin bu reaktif özellikleri yapılarındaki fonksiyonel gruplardan kaynaklanmaktadır (Wang ve ark., 2010).



Şekil 1.6. Hümik Asit Yapısı

1.4.1.1. Hümik asit

Hümik maddesi, bitkilerin ve hayvansal maddelerin mikroorganizmalarının biyolojik aktiviteleri ile hümikleşmesi ile oluşmaktadır. Doğal bir hümik maddesinin biyolojik merkezi ve ana (damıtık) maddesi, hümik asit ve fülvik asit içeren hümik asitlerdir. Hümik asitler bitkilere ve toprağa gerekli olan yüksek dozlarda doğal ve organik besinli gıda ve vitamin vermenin mükemmel bir yoludur. Doğal olarak toprakta, taze sularda ve turbada bulunan karmaşık moleküllerdir. Hümik asitlerin en iyi kaynağı genellikle leonarditte bulunan yumuşak kahverengi kömürün çökelmiş tabakalarıdır. Bu tabakalarda hümik asitler yoğun olarak bulunmaktadırlar. Leonardit henüz kömür durumuna erişmemiş ve yumuşak kahverengi kömürden sahip olduğu yüksek oksidasyonla, kömür oluşum işleminin (turba>linyit>taşkömürü) sonucunda yüksek hümik asit içeriğiyle ve yüksek karboksil grupları ile ayrılan organik bir maddedir. Hümik asit, seyreltik alkali çözeltide çözünür fakat alkalin ekstaktin asitleştirilmesi ile çökmektedir. Hümik asitin moleküler yapısı Şekil 1.7'de verilmiştir.



Şekil 1.7. Hümik asitin molekül yapısı (Stevenson, 1982)

Kimya endüstrisi tarafından bazı sentetik "hümik" ürünler geliştirilmiştir. Ancak, bu tip ürünlerin tarla denemelerinden alınan sonuçlar oldukça düzensizdir. Diğer bir endüstriyel grup ise alkali çözünür linyit kömüründen elde edilen ve "yeni nesil hümik asitler" ya da "ulminler" olarak adlandırılan hümik çözeltileridir. Bu maddeler düşük kalitedeki linyit kömüründen elde edilirler ve hümik asitler ile benzer bir yapıya sahiptirler. Ancak kimyasal olarak çok farklıdırlar. Ulminlerin aranan verim özelliklerine sahip olduğuna dair hiçbir kanıt yoktur. Genelde mikrobesinlerin alınımında kömür ya da gübreden elde edilen hümik asitler, leonarditten elde edilen hümik asitler kadar etkili değildir. En iyi hümik asit kaynagı olan Leonardit ise doğal olarak okside olmuştur ve aktif hümik asit içeriği yüksektir. Tablo 1.10'da doğal kaynakların içerdikleri toplam hümik ve fülvik asit oranları genel olarak verilmiştir, (Jackson 1994). Tablo 1.10'da görüldüğü üzere hümik ve fülvik asit kaynağı olarak leonarditin en fazla içeriğe sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 1.10. Doğal kaynakların içerdikleri toplam hümik ve fülvik asit oranları(Jackson 1994)

Doğal Kaynaklar	**Hümik ve Fülvik asit oranları, %**		
Leonardit humatlar	40	------	90
Torf	10	------	30
Sapropel Torf	10	------	20
Linyit Katmanları	10	------	30
Hayvan Gübresi	5	------	15
Kompost	2	------	5
Toprak	1	------	5
Arıtma çamuru	1	------	5
Taş kömürü	0	------	1

Araştırmalar en iyi hümik madde kaynağının Leonardit oldugunu belirtmektedir. 70 milyon yıl süren bir hümik asit dönüşüm sürecinin sonucu olan bu kaynak, yüksek katyon değişim kapasitesine sahiptir. Leonardit kaynaklı hümik asitler uzun süre etki gösterirler. Azot gibi besin maddeleri ile rekabete girmezler. Doğal bir ürün olan Leonardit kaynaklı hümik asitler organik tarımda da güvenle kullanılmaktadır (Jackson, 1994).

Leonardit bir gübre değil, toprak düzenleyicisidir ve bitkiler için biyolojik çözücü ve biyolojik alıcı olarak görev yapar. Leonardit'in bir başka avantajı ise uzun süre etkili olmasıdır. Çünkü hayvan gübresi, kompost ya da torf gibi çabuk parçalanıp yok olmamaktadır. Leonardit tamamıyla ayrışmıştır ve bu nedenle bitkilerle topraktaki azot gibi besinler için rekabet içine girmez. Tam ayrışmamış kompost gibi maddeler için geçerli olmayan bu durumda, topraktaki organik maddeler mikroorganizmalar yoluyla hızla tüketilir ve humus formasyonu oluşmadan tamamıyla mineralize olurlar (Aydeniz 1985; Stevenson 1982; Schnitzer 1978; Schachtschabel ve ark., 1993).Hümik asitin etkileri şu şekilde sıralayabiliriz;

Fiziksel Etkileri: Ağır bünyeli killi topraklarda uygun bir havadar bitki kök bölgesi meydana getirerek, gevşek ve geçirgen bir toprak yapısının oluşması sonucunda gerekli miktardaki suyun toprak tarafından tutulup, fazlasının akıp gitmesini ve toprağın işlenmesini kolaylaştırır. Kumlu ve killi topraklarda su tutma kapasitesini arttırır.

Marnlı (killi ve kireçli) topraklarda toprağı kabartır ve havalandırır. Toprağa uygulanan azotun yitip gitmesini engelleyerek, bitkiye kademeli bir şekilde verir. Katyon değişim kapasitesine sahiptir. Suda çözünmeyen kalsiyumkarbonatı parçalayıp suda çözünür forma yani kalsiyumbikarbonat haline dönüştürür. Açığa çıkan karbondioksiti de fotosentezde kullanır. Topraktaki tuzu tamponlayarak kök bölgesinden uzaklaştırır. Toprağın çatlamasını, erozyonu ve su tutma kapasitesini arttırarak kuraklığı önler. Siyah renği ve yapısı nedeniyle güneş enerjisinin emilmesini ve bitki besin maddelerinin, bitki tarafından alınımını sağlar (Senn and Kingman 1973).

Kimyasal Etkileri: Topraktaki makro ve mikro elementlerin bitki kök bölgesinden uzaklaşmasını engeller. Toprağa uygulanan bitki besin maddelerini (N, P, K, Mg, Ca, Zn, Fe, Cu, Mn, B vb.) alınabilir şekle dönüştürerek, alınımını en yüksek düzeye çıkartır. Toprağın pH'ını düzenleyerek asidik ve bazik toprakları nötr seviyesine getirir (Senn and Kingman 1973).

Biyolojik ve Fizyolojik Etkileri: Klorofili ve fotosentezi arttırır. Bitkideki enzimleri uyarır. Bitkideki hormon faaliyetini etkileyen azotun uygun bir forma dönüştürmesi

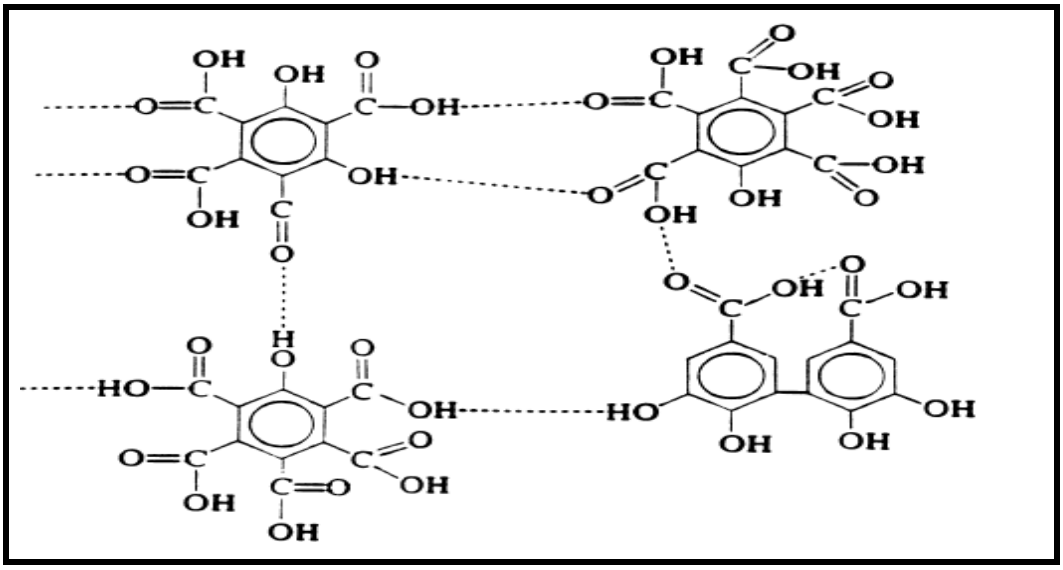
neticesinde, bazı hormonların faaliyete geçmesini teşvik ederek, kök ve çiçeklenmeyi arttırır. Ayrıca bitki fizyolojisinde dengeyi bozan diğer hormonları baskı altına alır. Topraktaki zararlı ve zehirli maddelerin engellenmesini sağlar. Bitkide köklenmeyi arttırır. Kök salgılarının ihtiyacı olan karbonu sağlar. Aminoasitlerin oluşmasını teşvik ederek, meyvede kuru madde oranını arttırır. Demir hareketsiz bir element olması ve merkez atomu olması nedeniyle problemli bir elementtir. Fidelerin daha hızlı büyümesini sağlayarak, hücre bölünmesini arttırır. Ürünlerin pazar değerlerini arttırır (Senn and Kingman 1973).

1.4.1.2. Fülvik asit

Bütün pH derecelerindeki (asidik veya bazik) suda veya çözeltilerde çözünebilir. Mol kütlesi düşük olup; kısa zincir molekül yapısındadır. Molekül yapısı Şekil 1.8'de gösterilmektedir. Fülvik asitlerin renkleri açık sarı ve sarımsıkahverengidir. Daha ziyade polisiklik bir bileşimde olup C=O bakımından zengindir.

Fülvik asitler, düşük moleküler ağırlıkları ve yüksek asitlikleri sayesinde hümik asitten daha fazla çözünebilirler. Ayrıca herbisit taşınmasında da önemli bir rol üstlenirler. Öncelikle toprak ve sudaki bazı pestisitlerin taşınmasında ajan rolü oynarlar. İkinci olarak fülvik asitler, reaksiyon yetenekleri en fazla olan yüksek fonksiyonel grup içerikleri nedeniyle herbisitlerin kimyasal bozunmalarında katalizör görevi görürler (Stevenson, 1982).

Hümik asit gibi alkali çözeltide çözünmekte ancak alkalin ekstraktın asitleştirilmesi sonunda çözeltide kalmaktadır (çökmemektedir). Yani hem seyreltik alkali hem de asit çözeltilerinde çözünebilir haldedir (Stevenson, 1982).



Şekil 1.8. Fülvik asidin molekül yapısı (Jegatheesan ve Vigneswaran, 1997)

Fülvik asitler, hümik asit ve hüminlere oranla daha fazla oksijen içerir (Metzger, 2010).

1.4.1.3. Hymatomelik (Ulmik) asit

Hümik asitin alkolde çözünebilen fakat suda çözünmeyen kısmı hymatomelanik asit olarak adlandırılır. Rengi kır renginden (sarımtırak yeşil) griye doğru değişir (Stevenson, 1982).

1.4.2. Hümik maddelerin toprak ve bitki gelişimi üzerindeki etkileri

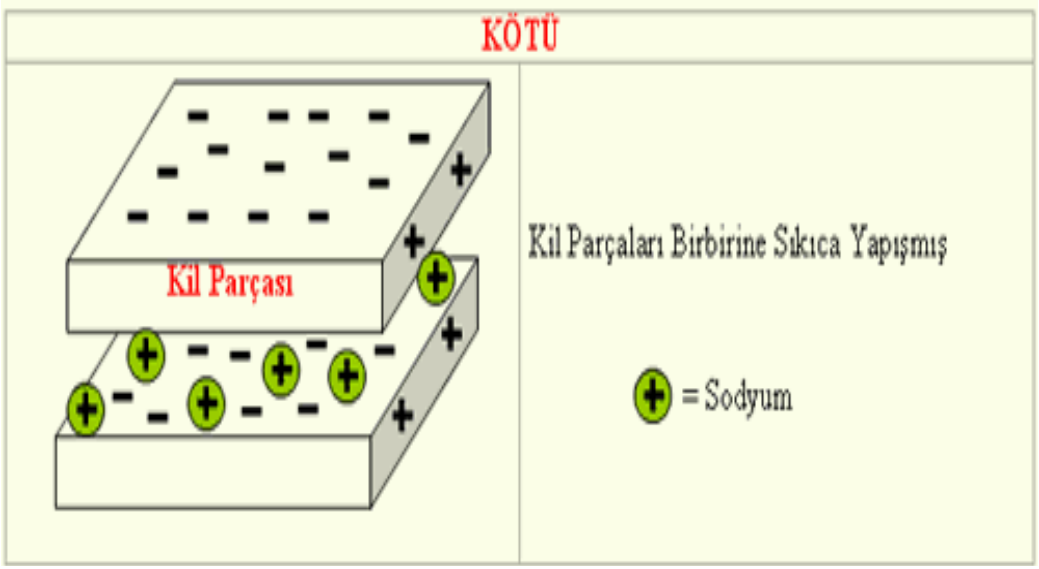
Hümik maddeler tarımda organik gübre ve toprak düzenleyicisi olarak yaygın şekilde kullanılırlar. Bitki gelişimi açısından bakılacak olursa hümik maddelerin, özellikle hümik asitlerin en belirgin özellikleri tohum çimlenme hızını arttırma, kök gelişimini hızlandırma, saçak kök sayısını arttırma ve filiz gelişimini hızlandırmaktır (Fong ve ark., 2007).

Elde edilen ürünlerin miktarını ve kalitesini arttırmadaki rolleri dolayısıyla lantan (La), gadolinyum (Gd) ve itriyum (Y) gibi nadir toprak elementleri tarımda mikro element içerikli gübreler olarak kullanılmaktadırlar. Hümik maddelerin en dikkat çekici özelliklerinden biri bu nadir toprak elementleri ve diğer metal iyonları ile kompleks oluşturarak onları çeşitli kimyasal ve biyolojik özellikte, suda çözünebilen bileşiklere dönüştürmeleridir. Özellikle fülvik asitler metal elementlerin bitki tarafından kullanımını kolaylaştırır ve bazı bitki enzimlerinin aktivitesini arttırır (Zhimang ve ark.,2001).

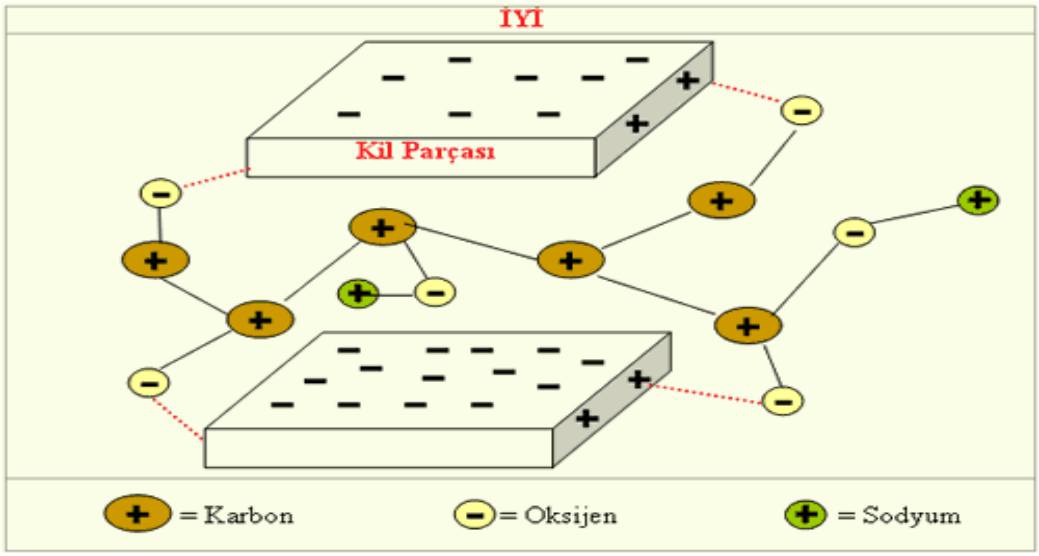
Hümik asit ve fülvik asitlerin metallerle olan bu kuvvetli kompleksleşme yetenekleri yapılarındaki çok sayıda fonksiyonel gruptan kaynaklanmaktadır. Topraktaki metal iyonları hümik maddelerin yapısındaki –COOH ve –OH gruplarıyla etkileşime girerler. Diğer fonksiyonel grupların ise kompleksleşmedeki payı nispeten daha azdır (Chassapis ve ark., 2009).

Toprak kurumaya başladığı zaman su molekülleri kil parçalarının arasından uzaklaşır. Suyun bu hareketi kil parçalarının birbirlerine çok yaklaşmasına, hacimlerinin küçülmesine ve yüzeyde çatlamalara neden olur. Yüzeyde görülen çatlamalar organik madde eksikliği olan killi toprakların ortak özelliğidir. Bu tip topraklara hümik madde eklenmesi, su tutma kapasitesini arttırarak toprak yapısını iyileştirmektedir. Hümik asit kil parçalarının arasına girerek kuru ve sıcak havalarda sıkı bir şekilde birleşmelerini ve yapışmalarını engellemektedirler. Büyük hümik asit molekülleri kil parçalarını ayrı ayrı tutabilmekte ve bunun sonucunda su ve besin maddeleri kolaylıkla bu alanlara yerleşebilmektedir (Çelik, 2003).

Hümik asit bitki gelişimini farklı yollarla sağlamaktadır. Topraktaki kil tabakaları Şekil 1.9'daki gibi kat kat sıralanmaktadırlar. Yüksek kil içerikli topraklar çok yoğun ve sıkı olmaktadırlar. Bu nedenle bitkilerin kök salması çok zor olmaktadır (Hümik Asit, 2007).



Şekil 1.9. Ağır ve killi toprak yapısı(Hümik Asit, 2007)



Şekil 1.10. Killi toprakların yapısının hümik maddeler ile iyileştirilmesi

Hümik maddeler topraktaki azotu kimyasal reaksiyonlarla doğrudan, biyolojik olaylarları ise dolaylı olarak yapılarına bağlayabilirler. Toprağa azot takviyesi olması amacıyla verilen üre toprakta bozunduğunda amonyak oluşturur ve bu amonyak hümik maddelerin yapısına katılır. Böylece hem uçucu özellikteki amonyak topraktan uzaklaşmamış olur hem de toprakta azot oksitleyici bakteri sayısında artış olur. Ayrıca diğer bir görüşe göre hümik maddeler üreaz enziminin aktivitesini azaltarak ürenin amonyağa parçalanmasını engeller. Bu sayede parçalanmadan toprakta kalan ürenin

bitki tarafından kullanımı artmış olur. Tüm bu etkileri sayesinde hümik maddeler doğadaki azot döngüsünde de önemli rol oynarlar (Dong ve ark., 2009).

Hümik asitler ve fülvik asitler bitkide kök gelişimini arttırarak mineral alımını hızlandırır. Dolayısıyla bitki daha gelişmiş, büyük bir gövdeye sahip olur, meyve sayısı ve olgunluğu artar. Bunun yanında hümik maddeler bitkilerde kök çürümesine neden olan *Fusarium spp*. bakterisine karşı da etkilidir (Yiğit ve Dikilitaş, 2008).

Meyve rengi en önemli kalite kriterlerinden birisidir. Çilek içinde en önemli kalite kriterlerinden olan meyve rengi, meyvede bir albeni meydana getirerek meyveye olan talebi arttırır. Hümik asidin toprağın rengi üzerine önemli etkisinin yanında çilekte renk oluşumunu sağlayan antosiyanin miktarını arttırdığı da araştırmalarla belirlenmiştir. Ancak, hümik asidin meyve rengi üzerine etkilerini gösteren yayınların fazla olmadığı görülmüştür (Pilanalı ve Kaplan, 2001).

1.4.3. Hümik maddeleri elde etme yöntemleri

Son yıllarda gerek kömür kaynaklı gerekse organik diğer malzemelerin, örneğin katı evsel atıklar ve çöplerin kullanımıyla elde edilen hümik asitlerin farklı kimyasal yöntemlerle eldesi ve elde edilen ürünlerin özellikleri ile ilgili çok sayıda araştırma mevcuttur.

Yükseltgeme: Linyiti hümik asitçe zenginleştirmek için akla gelen ilk yöntem yükseltgeme prosesidir. Uygun yöntem ve şartlarda yapılan kuru veya ıslak yükseltgemeyle ulminlere alkali çözeltilerinde, çözünme özelliği yeniden kazandırılabilir. Böylece elde edilen ürünlere "yeniden canlandırılmış hümik asitler'' denilebilir. Yükseltgeme ilerledikçe potasyum hidroksitte çözünme artar ve hümik asit çözeltiden asitle çöktürülebilir. Oluşan çökelek pas renginde olup, % 30-40 oranında oksijen içerir. Daha yüksek oksijenli hümik asitler elde etmek için alkali permanganat gerekir. Ancak bu maliyeti artırır (Nishida ve ark., 1967).

Kömürün yükseltgemesi çok tepkimeli karışık bir işlemdir. Kreulen karbon oranı yüksek kömürlerden hümik asitin iki aşamada, genç kömürlerden ise tek aşamada meydana geldiğini iddia etmektedir. Bu oluşum için gerekli aktivasyon enerjisinin ise 20 kcal/ml civarında olduğu anlaşılmaktadır. Organik çözücülerle linyitten elde edilen hümik asitler, daha sonra HNO3 ile tepkimeye sokularak nitro hümik asit elde edilmiştir. Her asidin de aromatik hidroksi asitler karışımı olduğu ve değişikliğin (-OH) ve (-COOH) gruplarının varlığından ortaya çıktığı sonucuna varılmıştır (Gerçeker, 1973).

Kreulen Yöntemi: 1 gram kadar kömür hassas terazide tartılır ve bu numune erlene konur. Üzerine damıtık suyla %5 NaOH ilave edilir. Su ve NaOH ilavesi hamur kıvamında bir karışım meydana getirirse aynı oranlarda bir miktar su ve NaOH ilave edilir. Erlen açık alevde kaynayana kadar ısıtılır. Erlen su altıda soğutulur ve içindekiler bir santrifüj tüpüne aktarılarak santrifüj edilir. Çözeltiler erlene konarak iyice çalkalanır ve seyreltik HCl ile pH metre yardımıyla çözeltinin pH'sı 3'e düşürülür. Asitlendirilmiş çözelti süzülür ve sabit tartıma gelene kadar kurutularak tartılır.

Macar yöntemi: Numune tartılarak behere konup, üzerine %5 HCl ilave edilip, karıştırılır. Bir süre dinlendirildikten sonra filtre edilerek damıtık suyla yıkanır, çökeltiyle filtre kağıdı saat camının üstüne konarak 80 ^{0}C'de, CO_2 atmosferinde tamamen kurutulur. Bütün madde uzun boylu bir balona aktarılarak üzerine %1 NaOH ilave edilir. İyice karıştırılarak, balonun üstüne geri soğutucu yerleştirilip sıcak su banyosuna konur ve karıştırılır. Balonun içindeki süspansiyonun çökmesi için bekletilir**.** Berrak kahverengi çözelti, dikkatle behere aktarılarak filtre kağıdından süzülür ve son askıda kalan parçalar ayrılır. 1:1 HCl ilave ederek, çözünmüş olan hümik asitler çöktürülür. İyice karıştırılarak, saat camıyla örtülmüş olarak bırakılır. Renksiz çözeltiyi, çöken hümik asitlerden dekante ederek çökelti az miktarda damıtık suyla 105 ^{0}C'de kurutulup, süzgeç kağıdından süzülür. Damıtık suyla yıkanır. Filtre kağıdı ve yıkanmış çökelti 80 ^{0}C ve 105 ^{0}C'de kurutulur. Desikatörde soğutulduktan sonra tartılır (Kural 1978).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Literatür Özetleri

2.1.1. Hümik asit ile çalışmalar

Hümik asitin toprakların tuzluluk seviyelerinin düşürülmesinde (Gumuzzıo ve ark., 1985), renginden (Schulze ve ark., 1993), metallerle kileyt bağları oluşturulmasında (Meısel ve ark., 1977) ve ağır metallerin toksik etkisini azaltmasında etkili olduğu araştırmalarla ortaya konulmuştur (Gerzabek ve ark., 1990). Ancak, toprağa hümik asit kapsamı yüksek hümik maddeler ilave edildiğinde, bünyesinde yeterli fülvik asit bulunmayacağı için faydaları da görülemeyecektir. Fülvik asit, topraklarda agregatların oluşmasında (Mishra ve Srıvastava, 1990), katyon değişim kapasitesinde (El-Damaty ve ark., 1975), mikroorganizma faaliyetlerine olumlu etkilerinin olduğu ve ağır metallerin toksik etkisini azalttığı belirlenmiştir (Gerzabek ve ark., 1990). Yüksek dozlu hümik asitin toprağa verilmesi durumunda, hümik asitten fülvik aside dönüşüm olsa da toprak hümik madde içindeki hümik asit, fülvik asit arasındaki denge bozulmaktadır. Bunun yanında, sıcak iklim, yetersiz su ve toprak pH' larının mikroorganizma faaliyeti için uygun olması durumunda, ilave ettiğimiz hümik asitler fülvik asitten daha fazla huminlere de dönüşmektedir. Huminlerin toprak ve bitkilere yararının olmadığı, topraktaki hümik maddelerin alınma işleminde kullanılan kimyasallarla bile topraktan alınamadığı unutulmamalıdır.

Lobartini ve ark., (1992), linyit ve linyit olmayan katmanlardan elde edilen ticari hümatların bünyesindeki hümik asit ve fülvik asitlerin mısır bitkisi büyümesi üzerine etkileri ve jeokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada spektral analiz ve infrared analizler sonucunda hümatların temelde hümik asit ve çok küçük miktarlarda fülvik asit bileşiminde olduğunu bildirilmiştir. Ayrıca, araştırmacılara göre linyit hümatından elde edilen hümik asidin, linyit olmayandan elde edilene göre daha çok azot, karbonhidrat ve aromatik bileşikler içerdiği saptanmıştır. Mısırın gövde kuru ağırlığında meydana gelen değişime bakıldığında, linyit kökenli hümik asitten linyit olmayanlara göre daha iyi sonuçlar alınmıştır.

Senesi ve ark., (1995), yaptıkları çalışmada topraklara olgunlaşmamış ve kısmen hümifikasyona uğramış çeşitli yapı ve orijinlerdeki organik atık ilavesinin doğal toprak hümik asidinin yapısını belirlenebilir şekilde etkilediğini bildirmişlerdir. Bu değişimlerin hümik asitlerde fülvik asitlerdekinden daha yoğun olduğunu, özellikle

protein, lignin ve alifatik yapı içeren organik atıkların hümik asitlerinin ilave edildiklerinde toprak hümik asitleri ile nispeten daha ileriki bozunmalara dayanıklı yapılar oluşturduğu belirlenmiştir. Ayrıca, atıkların toprağa karıştırılmasından sonra zamanla toprak hümik asidinde saptanan yapısal ve kimyasal değişimlerin daha az belirgin hale geldiği ve doğal toprak hümik asitlerinin moleküler özelliklerine yaklaşan bir eğilim gösterdiği bildirilmiştir.

Shinozuka ve ark., (2001), Çin'in Xinjiang bölgesindeki kömürü kullanarak KOH ortamında hümik asit elde etmişlerdir. Daha sonra, elde ettikleri bu hümik asidi hidrojen peroksit ve ozon kullanarak oksitlemişler ve sıvı karışımı 6 M HCl ile pH 1 oluncaya kadar asitlendirmişlerdir. Dibe çöken hümik asidi ayıran araştırmacılar, sıvı bakiyeyi XAD reçinesinden geçirerek fülvik asidin yanı sıra formik asit ve oksalik asit elde etmişlerdir. Oksidasyon sonucu elde ettikleri fülvik asidin orijinal kömürdeki fülvik aside oranla daha fazla oksijen ve karboksil grubu içerdiğini tespit etmişlerdir.

Lehtonen ve ark., (2001) tarafından yapılan çalışmada turba kömürü havada kurutulmuş ve 2 mm'lik elekten geçecek şekilde öğütülmüştür. Turba sırasıyla 24 saat boyunca kloroformlu su ile çözülmüş, çözünmüş numunenin 10 gramlık kısmı 0,1 M KOH ile 100 ml'lik 10 ayrı kabın içerisinde bekletilmiştir. Elde edilen ürünler birleştirilmiş ve 14000 rpm değerinde 2 saat boyunca santrifüjlenmiştir. Çözelti 6 M HCl ile pH 2'ye kadar asitlendirilerek hümik asit çöktürülmüştür. Deney sonucunda hümik asit verimi kuru bazda % 44 olmuştur. Elde edilen hümik asitte yine kuru bazda % 56,5 C, % 2,0 N, % 1,2 kül tespit edilmiştir. Ayrıca toplam hidroksil grubunun karboksil grubundan daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Novak ve ark., (2001), Çek Cumhuriyeti'nin güney Bohemya bölgesindeki farklı kahverengi kömür türlerinden hümik asit elde etmişlerdir. Tüm numunelere uygulanan standart prosedüre göre kömürlere 0,05 M KOH çözeltisi ilave edilerek çözelti karıştırılmıştır. Çözelti % 10'luk (w/v) KOH çözeltisi ilave edilerek 6 saat boyunca pH 7'de tutulmuştur. 48 saat bekletilen çözeltinin üst fazı dekante edilerek ince filtre kağıdından geçirilmiştir. Elde edilen sıvı ürün 3500 rpm'de 20 dakika boyunca santrifüjlenerek katı safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Çözelti 1 M H_2SO_4 ile asitlendirilerek hümik asit çöktürülmüş, 24 saat bekletildikten sonra saf su ile yıkanarak kurutulmuştur. Diğer çalışmalarında ise North-Bohemia kömür havzasında çıkarılan genç kömürlerden alkali ekstraksiyonla hümik asitler elde edilmiştir. Hümik asitlerin karakteristik özellikleri; kimyasal analiz, moleküler kütle dağılımı, *E4*/*E6* katsayısı, IR spektrumu, 13C-NMR spektrum ve EPR spektrumları incelenmiştir.

Francioso ve ark., (2003), turba, linyit ve kahverengi kömürden hümik asit elde ederek bunların elementel analizini yapmışlardır. Çalışmada yaklaşık 2 gram ağırlığında, ince tane boyutuna öğütülmüş ve havada kurutulmuş linyit numunesini azot gazı altında 100 ml 0,5 M NaOH çözeltisi ile 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Sonra çözelti 30 dakika santrifüjlendikten sonra 0,45 μm'lik filtre kağıdından geçirilmiş, katı kısım ayrıldıktan sonra çözelti 5 M HCl ile pH < 2'ye kadar asitlendirilmiştir. Çözelti tekrar 20 dakika kadar daha santrifüjlenerek hümik asit çökeltilmiştir. Elde edilen hümik asitler 0,5 M NaOH çözeltisi ile yeniden çözülmüş ve Na-Humat elde edilmiştir. Hümik maddeler turba, linyit, leonardit gibi madenlerin yanı sıra bitkisel kaynaklardan da üretilebilmektedir.

Ahmed ve ark., (2003) tarafından yapılan bir çalışmada ananas yaprağı kalıntılarından hümik asit üretimi gerçekleştirilmiştir. Bunun için ananas yaprakları havada kurutulduktan sonra parçalanmıştır. Parçalanan yapraklardan bir miktar alınarak 500 °C sıcaklıktaki bir fırında 4 saat boyunca yakılmıştır. Elde edilen kül ile saf su 1:7 (su: kül) oranında 24 saat boyunca karıştırılarak filtre edilmiştir. Ekstraksiyon sonunda yaklaşık 0,1 M KOH çözeltisi oluşmuştur. Daha sonra 25 kg parçalanmış ananas yaprağı 1,25 kg sıvı formdaki tavuk gübresiyle karıştırılmıştır. Burada tavuk gübresi, yaprak kalıntılarının bozunmasına olanak sağlayan mikroorganizma ve bu organizmalar için gereken azotu karşılaması amacıyla kullanılmıştır. 28 gün bekletildikten sonra bu yaprak- gübre karışımından 20 g alınarak daha önce hazırlanan 0,1 M KOH çözeltisinin 200 ml'si ile karıştırılmıştır. Karışım ortam sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldıktan sonra santrifüjlenmiş ve üstte kalan koyu renkli sıvı cam yünü ile filtre edilmiştir. Filtre edilen sıvının pH değeri 6 N HCl ile 1'e ayarlanmıştır. Dibe çöken hümik asit çökeleği alınarak tekrar KOH çözeltisi ile muamele edilmiş ve ekstraksiyon işlemi tekrarlanmıştır. Son santrifüjün ardından hümik asit dondurularak kurutulmuş ve karakterizasyon işlemlerine geçilmiştir.

Kara ve ark., (2004); Hümik asidi bir destek maddesi üzerine immobilize ederek HPLC sistemlerinde kolonda katı faz olarak kullanmış ve on-line olarak incelemiştir. Bu sistemde metallerle olan etkileşimi on-line olarak incelenmiş ve adsorpsiyon grafiklerini kullanarak metal tutma kapasitesi hakkında sonuçlar elde etmişlerdir. Başka bir çalışmalarında hümik asidi çözünürsüzleştirerek boş kolona doldurup HPLC sistemlerinde katı faz olarak kullanmışlardır. Gezici ve Kara(2008-2010) Hümik asidi nükleosit ve nükleobazların ayrımında sabit faz olarak kullanmıştır.

Lguirati ve ark., (2005) yaptığı çalışmalarda havalandırılmış ve havalandırılmamış şehir çöplüğünden elde edilen gübredeki hümik asitlerin analizinde şu yaklaşımı kullanmıştır. Şehir çöpü numunesinden 50 gram alınmış, 100 ml kloroform metanol karışımı (2:1 v/v) ile muamele edilmiştir. Çözelti 0,1 N NaOH ile 2 saat karıştırılmış ve 5000 rpm'de 25 dakika santrifüjlenmiştir. Bu işlem berrak çözelti görülünceye kadar tekrarlanmış ve çözelti 3 M H_2SO_4 ile pH 2'ye kadar 4 °C'de 24 saat boyunca asitlendirilerek hümik asit çöktürülmüştür. Elde edilen hümik asitlerin elementel analizleri sonucunda % 32,4 C, % 3,96 H, % 3,88 N ve % 28,12 O içerdiği belirlenmiştir. Aynı çalışmada elde edilen hümik asitlerin Fourier Transform Infrared Red (FTIR) analizlerine göre aşağıdaki dalga boyları aralıklarında görülen bağ grupları verilmektedir

3300-3500 cm^{-1}	Fenolin vb hidroksil grupları O-H
2950 cm^{-1}	Alifatik zincirlerin $-CH_3$ ve $-CH_2$ deki simetrik yapısı
2840 cm^{-1}	Alifatik zincirlerin $-CH_3$ ve $-CH_2$ deki asimetrik CH yapısı
1650-1640 cm^{-1}	Ketonik asidler ve primary amidlerdeki C=O yapısı
1580 cm^{-1}	Secondary amidlerdeki CON yapısı
1540-1510 cm^{-1}	Aromatik C=C yapısı
1460-1440 cm^{-1}	Kompostlardan oluşan mumlar ve yağ asitleri gibi yapıların alifatik C-H deformasyonu
1400-1380 cm^{-1}	Alifatik C-H deformasyonu ve anti simetrik COO^-, fenollerin C=O yapısı, O-H deformasyonu
1260-1200 cm^{-1}	Aromatik grupların C-OH yapısı ve eter ve fenollerin C-O-C yapısı
1170 cm^{-1}	Alkol fonksiyon titreşimi
1080-1030 cm^{-1}	Karbonhidratların C-O-C yapısı

Skhonde ve ark., (2006), ısıl işlemlerin hümik asidin kimyasal yapısı üzerindeki etkileri üzerine bir araştırma yapmışlardır. Hümik asit üretimi için Güney Afrika'daki Waterberg madeninden temin edilen bitümlü kömür kullanılmıştır. Kömür N_2 atmosferinde tane boyutu maksimum 150 µm olacak şekilde öğütülmüştür. Bir yüksek basınç reaktörüne 420 gr öğütülmüş kömür ve 700 ml su konmuş ve 1100 rpm karıştırma hızı altında 180 °C sıcaklık ve 40 bar basınç uygulanarak sisteme 1 saat boyunca 4L/min hızda oksijen verilmiştir. 1 saatin sonunda sistem soğumaya bırakılmıştır. Oksitlenmiş kömürden 10 gr alınarak üzerine 10 gr NaOH ve 400 ml saf su ilave edilerek hümik asidin ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işlemi

100 °C sıcaklıkta 5 saat boyunca yürütülmüştür ve işlem sonunda fazlar birbirinden ayrılmıştır. Isıl etkileri incelemek için, elde edilen hümik asitten 10'ar gr alınarak termogravimetrik analiz (TGA) cihazında 200, 400, 600, 800 ve 1000 °C sıcaklıkta 1'er saat boyunca bekletilmiştir. Sonuçta sıcaklığın artmasıyla hümik asitte kütle kaybı olduğu, 900 °C'de numunenin yaklaşık % 50 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca sıcaklık artışının özellikle 200 °C'den sonra fonksiyonel gruplarda da bir azalmaya neden olduğu görülmüştür. Uygulamada fenolik grupların sıcaklık artışına karboksil gruplarından daha fazla dirençli olduğu görülmüştür.

Pehlivan ve Arslan (2006)'ın yaptığı laboratuvar çalışmalarında 1 gr kömür üzerine 10 ml distile su ilave edilmiş, sonra üzerine 30 ml % 5'lik NaOH konulmuş, çözelti 3 dakika kaynatılmış, daha sonra soğutulmuştur. Sonra 3200 rpm'de santrifüjlenerek süzülmüş, üzerine 30 ml su ilave edilerek derişik HCl ile pH 3'e ayarlanmıştır. Sonuç olarak, filtre edilen çözeltiden hümik asit katı olarak çökeltilmiştir.

Baglieri ve ark., (2007), İtalya'nın Catania bölgesinden temin edilen volkanik toprak ile yine İtalya'da Turin'den temin edilen alüvyonlu topraktan hümik asit ve fülvik asit üretimi üzerinde çalışmışlardır. Çalışmada 400 gr toprak kullanılmıştır. Numunelere 1,6 L 0,5 M NaOH + 0,1 M $Na_4P_2O_7$ karışımı ilave edilmiş ve N_2 ortamında 20 saat karıştırılan karışım 1500 rpm'de 30 dakika boyunca santrifüjlenmiştir. Üstte kalan sıvı faz polietilen bir kaba alınmış ve katı kısım yukarıda anlatıldığı gibi tekrardan ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur. Uygulama üç kez tekrarlanmıştır. Depolanan sıvı faz filtre kağıdından geçirildikten sonra 6 M HCl ile pH 1 oluncaya kadar asitlendirilmiş ve bir gece bekletildikten sonra santrifüjlenmiştir. 400 mL NaOH + $Na_4P_2O_7$ ile tekrar karıştırılan katı kısım santrifüjle ayrılmıştır. Sıvı kısım ise tekrar asitlendirilmiş ve çöken kısım saf su ile iki kez yıkandıktan sonra dondurularak kurutulmuştur (freezedrying). Ardından üretilen hümik asitlerin elementel ve fonksiyonel grup analizleri yapılmıştır.

Lopez ve ark., (2008) tarafından yapılan incelemede 16 değişik hümik asit ve fülvik asidin üretimi gerçekleştirilmiş ve fonksiyonel grupları analiz edilmiştir. Hümik maddeler toprak yüzeyinden ve farklı derinliklerden temin edilen topraklardan ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon işleminde 1 kg toprak numunesine 10 L 0,1 M NaOH ilave edildikten sonra elde edilen hümik asit ve fülvik asit karışımı 6 M HCl ile asitlendirilmiştir ve santrifüjlenmiştir. Karışım 0,1 M HCl + 3 M HF çözeltisinde bekletildikten sonra Cl^- iyonlarının tamamen uzaklaşması için diyaliz yöntemiyle süzülmüştür. Fülvik asidin ayrılması için sıvı faz önce XAD-8 reçinesinden daha sonra

H^+ iyonuyla doygun katyon değiştiriciden geçirilmiştir. Elde edilen hümik maddelerin analizi için NMR spektrometrisi kullanılmıştır. Sonuç olarak fülvik asitlerin hümik asitlere oranla daha fazla karboksilik, buna karşın daha az fenolik grup içerdiği belirlenmiştir. Ayrıca toprak derinliğinin artmasıyla hem hümik asitteki hem de fülvik asitteki asidik grup sayısının arttığı görülmüştür. Dip ve yüzeye yakın kısımlardaki karboksil grup sayılarının fülvik asitlerde % 2,6-26,hümik asitlerde ise % 8-43 oranlarında değiştiği görülmüştür.

Yiğit ve Dikilitaş (2008), hümik maddelerin domates bitkilerinde kök çürümesine neden olan Fusarium spp. isimli bir bakteriye olan etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalar Fethiye'de bu sorunun görüldüğü bir serada gerçekleştirilmiştir. Uygulamada % 80 fülvik asit ve hümik asit içeren ticari bir ürün kullanılmıştır. Bu ticari hümik madde karışımı toprağa sırasıyla 80, 160 ve 240 mg dozlarında verilmiştir. Domatesler gözle görülür olgunluğa ulaştıklarında rastgele bitkiler seçilerek topraktan kökleriyle beraber çıkarılmış, temizlenmiş ve üzerlerinde nem kalmayacak oranda kurutulmuşlardır. Sonuç olarak hümik madde artışının bitkide kök gelişimini ve dolayısıyla kök ağırlığını arttırdığı ancak 240 mg dozdan sonra kök hastalığının belirgin oranda arttığı görülmüştür.

Alagöz ve Yılmaz (2009), hümik asit uygulamasının topraklarda agregat oluşum ve stabilitesi üzerine etkisini çalışmışlardır. Bu çalışmada, farklı dozlardaki hümik asidin değişik dokulara sahip topraklardaki yapısal özellikler üzerine olan etkileri incelenmiştir. Toprak örnekleri Antalya Akdeniz üniversitesi kampüsünden toprakların yüzey (0-25 cm) katmanından alınmıştır. Deneme üç faklı dozdaki hümik asit uygulamasıyla sera ortamında yürütülmüştür. Topraklar dört kez ıslanma ve kurumaya bırakılıp daha sonra gerekli analizler için örnekleme yapılmıştır. Agregat oluşumu ve stabilitesi, hacim ağırlığı, diğer fiziksel ve kimyasal toprak parametreleri incelenmiştir. Elde edilen verilere göre farklı dokuya sahip topraklara hümik asit uygulamasıyla agregat oluşum ve stabilitesinde önemli düzeyde farklılık bulunmuştur.

Giannouli ve ark., (2009) tarafından yapılan çalışmada düşük dereceli Yunan linyitlerinin hümik asit ve fülvik asit içerikleri incelenmiştir. 2 gr örnek üzerine 100 ml 0,1 M NaOH ilave edilerek karışım oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. Ardından alkali çözelti santrifüjlenerek çözünmeden kalan kısım ayrılmış ve yukarıdaki işlemler santrifüjlenen sıvının rengi şeffaflaşıncaya kadar tekrarlanmıştır. Son santrifüjün ardından hümik asit ve fülvik asit içeren sıvı kısım HCl ile pH 1 oluncaya kadar asitlendirilip hümik asidin çökmesi sağlanmıştır. Çöktürülen hümik asitler yaklaşık 70

°C'de kurutulmuştur. Sıvı fazda kalan fülvik asitler ise önce XAD-8 reçinesinden, ardından bir katyon değiştirici reçineden geçirilmiş ve son olarak dondurarak kurutma yöntemiyle katı hale getirilmiştir. Elde edilen ürünlerin analizleri yapılmış ve numunelerin % 9,6-52,2 oranlarında hümik asit, % 1,3-32,7 oranlarında fülvik asit içerdiği tespit edilmiştir.

2.1.2. Çalışmanın amacı

Bu çalışmada, Şırnak çevresi düşük kaliteli linyitlerinden suda çözünen, yapısında azot ve mikro elementler içeren, bitki büyümesi ve veriminde etkili olan ekonomik yönden daha ucuz olan gübrelerin eldesi, üretim teknolojisinin geliştirilmesi, özellik ve kullanım alanları araştırılmıştır.

Bilindiği gibi Şırnak ve çevresinde (Şırnak-Cizre-Uludere filonları) zengin sayılabilecek, kalori değeri düşük olan genç linyit yatakları bulunmaktadır. Bu linyitlerin yapısında belirli miktarda bitkiler için gerekli olan hümik asitin bulunması, bunlardan amonyaklaşma ve sonra mikro elementleştirmede yeni tür gübre eldesi için büyük öneme sahiptir. Bu nedenle, Şırnak çevresi linyitlerinin amonyaklaşması ve mikro elementlerce zenginleştirilme teknolojisinin geliştirilmesi, elde edilen gübrelerin tarım kesiminde bitki büyümesi ve veriminde denenmesi ayrıca diğer azotlu gübrelerle mukayesesi büyük öneme sahiptir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan maddeler analitik saflıkta olup, Merck firmasından sağlanmıştır. Çalışmalarda aşağıdaki kimyasallar kullanılmıştır.

- Potasyum hidroksit % 85' lik (KOH), (Merck)
- Hidroklorik asit % 37' lik (HCl) (Merck)
- Amonyak (NH_3) (Merck)
- İki kez distile edilmiş saf su tüm çözelti hazırlamalarında kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Malzemeler

- Reaksiyon gerçekleştirmek için cam erlen
- Süzme işlemi için cam huni ve süzgeç kağıdı

3.3. Kullanılan Cihazlar

Şırnak Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü'ne ait:

- pH metre (Hanna)
- Magnetik karıştırıcı (Chiltern Hotplate Magnetic Stirrer)
- Hassas terazi (Radwag WLC)
- Etüv (Nüne FN500)
- Elek (Standart Tyler Serisi Elekleri)
- Grafik Programları (Microsoft Excel)

Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü'ne ait:

- IR Spektrofotometresi (Perkin Elmer 100)

Şırnak Türkiye Kömür İşletmelerine ait:

- Çeneli kırıcı (Retsch)
- Bilyeli değirmen

3.4. Kullanılan Çözeltinin Hazırlanması

Stok NH_3 çözeltisinden değişik konsantrasyonlarda hazırlandı. Ayrıca ilk muamele için stok KOH çözeltisinden %5' lik 500 mL çözelti hazırlandı. Çöktürme işlemi için ise stok HCl çözeltisinden %5' lik 500mL çözelti hazırlandı ve ortamın pH' sı yaklaşık 3-4 aralığına kadar muamele edildi. Molarite ve normallite hesabı yapıldı.

- % 85 saflıkta % 5’ lik 500 mL KOH çözeltisinin molarite ve normalite hesabı

% 100 saflıkta olsaydı 5 gr alınacaktı

%85 saflıkta x gr alınır

5 . 100 = 85. x

500 = 85 x

x = 500/85

x = 5,9 gr alınır

100 mL’lik çözelti için 5,9 gr alınır

500 mL’ lik çözelti için x gr alınır

x = 29,4 gr alınır ve 500 mL’ ye saf su ile tamamlanır.

M = n / V

$$M = \frac{\frac{29,4\ gr}{56,1\ gr/mol}}{500\ mL} \cdot \frac{1000\ mL}{1\ L}$$

M = 1,05 mol/L

N = M . t

N = 1,05 mol / L . 1

N =1,05 mol / L

- % 37 saflıkta % 5’ lik 500 mL HCL çözeltisinin molarite ve normalite hesabı

$M_1 . V_1 = M_2 . V_2$

% 37 . V_1 = % 5 . 500 mL

V_1 = 67,6 mL % 37’ lik HCL’ den alınır ve 500 mL’ ye saf su ile tamamlanır.

d = m / V

1,18 gr/mL = m / 67,6 mL

m = 79,8 gr

M = n / V

$$M = \frac{\frac{79,8\ gr}{36,5\ gr/mol}}{500\ mL} \cdot \frac{1000\ mL}{1\ L}$$

M = 4,4 mol / L

N = M . t

N = 4,4 mol / L . 1

N = 4,4 mol / L

3.5. Linyit Numunelerinin Hazırlanması ve Özellikleri

Şırnak ve civarı linyit üretimi bakımından 661 milyon ton rezerv ile büyük bir potansiyeldir (TKİ ğ, 2011). Bölge linyitlerinde ısıl değer 1100-3000 kalori arasında değişir. Bu tez kapsamında linyit kömürlerden hümik asit üretimi üzerinde çalışılmıştır. Hammadde kaynağı olarak üç farklı linyit kullanılmıştır. Kullanılan linyitler aşağıdaki bölgelerden temin edilmiştir:

- Şırnak-Uludere
- Şırnak-Merkez
- Şırnak-Cizre

Çalışmamızda, kullanılan Şırnak bölgesi linyitlerinin kısa analizleri ve elementel analizlerini tespit edilerek Tablo 3.1.'de ve Tablo 3.2. 'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Şırnak çevresi linyitlerinin kısa analiz sonuçları (TKİ)

Linyit Numunesi	Kaba Nem (%)	Higroskobik Nem(%)	Uçucu Madde (%)	Kül (%)
Şırnak-Uludere	2,78	12,73	33,92	26,88
Şırnak-Merkez	10,59	12,21	38,25	21,81
Şırnak-Cizre	4,87	11,67	33,6	28,48

Tablo 3.2. Linyit numunelerinin elementel analiz sonuçları (TKİ)

Linyit Numunesi	% C	% H	(O + S)[a]	% N
Şırnak-Uludere	40,6430	4,7179	53,3648	1,1761
Şırnak-Merkez	47,8170	5,5657	45,0025	1,6031
Şırnak-Cizre	52,3740	5,4567	40,7475	1,4305

Hümik asit üretimi aşamasında alkali ekstraksiyon işlemi için KOH kullanılmıştır. Bitki gelişimi için önemli ana elementlerden biri potasyum olması sebebiyle KOH tercih edilmiştir. Ayrıca potasyumun bitki fizyolojisi üzerinde sodyum hidroksitin aksine herhangi bir olumsuz etkisi olmaması sebebiyle de ekstraksiyonda KOH kullanılmıştır. (Valdrighi ve ark., 1996; Ahmed ve ark., 2003; Imbufe ve ark., 2005; Zancani ve ark., 2009). Reaksiyonlar cam erlenlerde gerçekleştirilmiş olup karıştırma ve ısıtma işlemleri için manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Elde edilen hümik asit, fülvik asit ve bakiye kömürü birbirinden ayırmak için ise geniş gözenekli olması ve hızlı filtrasyona elverişli olması sebebiyle siyah bant filtre kağıtları kullanılmıştır.

Üç farklı bölgeden temin edilen linyit kömürler öncelikle laboratuar tipi çeneli kırıcıda kırılmıştır.



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan çeneli kırıcı

Numuneler çeneli kırıcıda kırıldıktan sonra 500 μm (mikrometre) boyutuna kadar bilyeli değirmenden geçirilerek öğütülmüştür.



Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan bilyeli değirmen

3.6. Hümik Asit Eldesi İçin Yapılan Deneysel Çalışmalar

Deneysel çalışmalar, literatür bilgilerinden faydalanılarak, laboratuar koşullarında ve ekonomikliğin sağlanması için oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında gerçekleştirilmiştir. Deneyler kreleun yöntemine göre yapılmıştır. Kreleun yöntemine göre 1 gram kadar kömür hassas terazide tartılır ve bu numune erlene konur. Üzerine damıtık suyla %5 NaOH ilave edilir. Su ve NaOH ilavesi hamur kıvamında bir karışım meydana getirirse aynı oranlarda bir miktar su ve NaOH ilave edilir. Erlen açık alevde kaynayana kadar ısıtılır. Erlen su altıda soğutulur ve içindekiler bir santrifüj tüpüne aktarılarak santrifüj edilir. Çözeltiler erlene konularak iyice çalkalanır ve seyreltik HCl ile pH metre yardımıyla çözeltinin pH'sı 3'e düşürülür. Asitlendirilmiş çözelti süzülür ve sabit tartıma gelene kadar kurutularak tartılır. Bu yönteme ait teknolojik akış şeması Şekil 3.3'te verilmiştir. Bitki gelişimi için önemli ana elementlerden biri potasyum olması sebebiyle NaOH yerine KOH tercih edilmiştir. Ayrıca potasyumun bitki fizyolojisi üzerinde sodyum hidroksitin aksine herhangi bir olumsuz etkisi olmaması sebebiyle de ekstraksiyonda KOH kullanılmıştır.

ÖĞÜTÜLMÜŞ KÖMÜR NUMUNESİ (1 gr)

10 ml

H_2O (Saf su)

20 ml

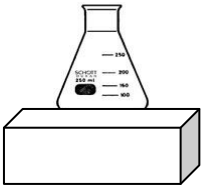
%5’ lik KOH

3 dakika

kaynatılır

ERLEN

MANYETİK KARIŞTIRICI



KARIŞIM SOĞUTULUR

Katı kalıntılar süzülerek ayrılır

% 5’ lik HCL

Ortamın pH 3 oluncaya

kadar yavaş yavaş ilave edillir

SERBEST HALE GEÇEN VE SUDA
ÇÖZÜNMEYEN HÜMİK
ASİTLER KATI HALDE ÇÖKER

ÇÖKELEK SÜZÜLEREK AYRILIR VE BİRKAÇ DEFA SAF SU İLE YIKANDIKTAN SONRA KURUTULARAK TARTILIR VERİM HESAPLANIR

Şekil 3.3. Yönteme ait teknolojik akım şeması

3.6.1. KOH miktarının hümik asit verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi

Bu deneylerde kömür numuneleri erlenlere alınarak üzerlerine 10 ml su ve değişen miktarlarda KOH ilave edilmiştir. 3'er dakika manyetik karıştırıcıda ısıtılıp, karıştırılan numuneler su altında soğutulmuştur. Soğutulan numunelere pH'ları 3 olana kadar %5'lik HCl taşma olmaması için yavaş yavaş ilave edilmiştir. Ardından dinlendirilişmiş ve dekante edilmiştir. Süzgeç kağıdından geçirilerek süzülmüştür. Süzgeç kağıdında kalan bakiye kömürler kurutulmuş ve % hümik asit verimleri hesaplanmıştır. Sonuçlar grafiğe geçirilerek KOH miktarlarının % hümik asit verimine etkisi gösterilmiştir.

3.6.2. HCL miktarının hümik asit verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi

Bu deneylerde kömür numuneleri erlenlere alınarak üzerlerine 10 ml su ve 20 ml % 5' lik KOH ilave edilmiştir. 3'er dakika manyetik karıştırıcıda ısıtılıp, karıştırılan numuneler su altında soğutulmuştur. Soğutulan numunelere %5'lik HCl taşma olmaması için yavaş yavaş değişen miktarlarda ilave edilmiştir. Ardından dinlendirilişmiş ve dekante edilmiştir. Süzgeç kağıdından geçirilerek süzülmüştür. Süzgeç kağıdında kalan bakiye kömürler kurutulmuş ve % hümik asit verimleri hesaplanmıştır. Sonuçlar grafiğe geçirilerek HCL miktarların % hümik asit verimine etkisi gösterilmiştir.

3.6.3. Karıştırma süresinin hümik asit verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi

Bu deneylerde kömür numuneleri erlenlere alınarak üzerlerine 10 ml su ve 20 ml % 5' lik KOH ilave edilmiştir. Değişen sürelerde manyetik karıştırıcıda karıştırılan numuneler su altında soğutulmuştur. Soğutulan numunelere pH'ları 3 olana kadar %5'lik HCL taşma olmaması için yavaş yavaş ilave edilmiştir. Ardından dinlendirilişmiş ve dekante edilmiştir. Süzgeç kağıdından geçirilerek süzülmüştür. Süzgeç kağıdında kalan bakiye kömürler kurutulmuş ve % hümik asit verimleri hesaplanmıştır. Sonuçlar grafiğe geçirilerek karıştırma süresi miktarlarının % hümik asit verimine etkisi gösterilmiştir.

3.6.4. Sıcaklık değişiminin hümik asit verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi

Bu deneylerde kömür numuneleri erlenlere alınarak üzerlerine 10 ml su ve 20 ml % 5' lik KOH ilave edilmiştir. Değişen sıcaklıklarda manyetik karıştırıcıda karıştırılan numuneler su altında soğutulmuştur. Soğutulan numunelere ph'ları 3 olana kadar %5'lik HCL taşma olmaması için yavaş yavaş ilave edilmiştir. Ardından dinlendirilişmiş ve dekante edilmiştir. Süzgeç kağıdından geçirilerek süzülmüştür. Süzgeç kağıdında kalan

bakiye kömürler kurutulmuş ve % hümik asit verimleri hesaplanmıştır. Sonuçlar grafiğe geçirilerek sıcaklık değişim miktarlarının % hümik asit verimine etkisi gösterilmiştir.

3.6.5. pH değerlerinin değişiminin hümik asit verimi üzerindeki etkisinin incelenmesi

Bu deneylerde kömür numuneleri erlenlere alınarak üzerlerine 10 ml su ve 20 ml % 5' lik KOH ilave edilmiştir. 3'er dakika manyetik karıştırıcıda ısıtılıp, karıştırılan numuneler su altında soğutulmuştur. Soğutulan numunelere %5'lik HCL taşma olmaması için yavaş yavaş ilave edilmiş ve çözeltinin ph' ları belirli sayılara sabitlenmiştir. Ardından dinlendirilişmiş ve dekante edilmiştir. Süzgeç kağıdından geçirilerek süzülmüştür. Süzgeç kağıdında kalan bakiye kömürler kurutulmuş ve % hümik asit verimleri hesaplanmıştır. Sonuçlar grafiğe geçirilerek pH değerlerinin % hümik asit verimine etkisi gösterilmiştir.

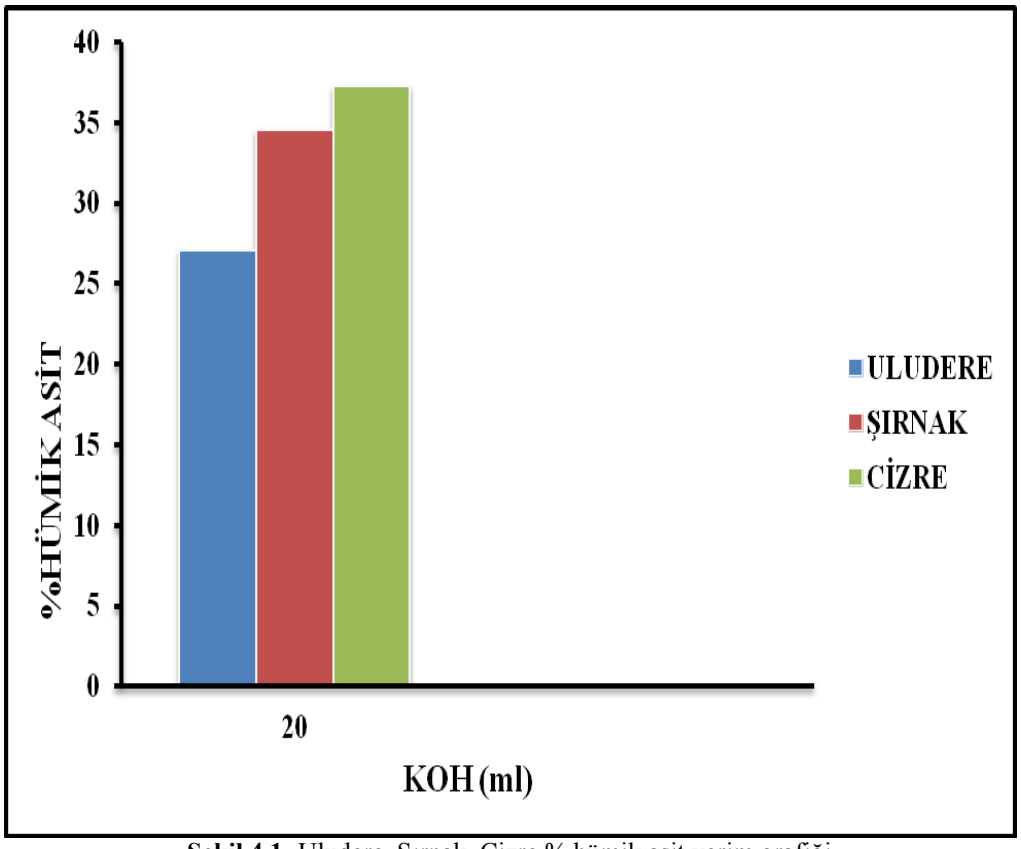
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Her üç bölgeden alınan linyit numunelerindeki hümik asit miktarları Kreulen yöntemine göre tespit edilmiş ve % hümik asit verimleri hesaplanmıştır. Sonuçlar (Tablo 4.1, Şekil 4.1) grafiğe geçirilerek gösterilmiştir. Hümik asit deneylerinde potasyum hidroksit, hidroklorik asit, pH, sıcaklık ve karıştırma süresi gibi parametrelerin ekstraksiyon verimi üzerindeki etkileride incelenmiştir.

4.1. Uludere, Şırnak, Cizre % Hümik Asit Verim Hesabı

Tablo 4.1. Uludere, Şırnak, Cizre % hümik asit verim hesabı

% HÜMİK ASİT ULUDERE	% HÜMİK ASİT ŞIRNAK	% HÜMİK ASİT CİZRE
27,04	34,53	37,25



Şekil 4.1. Uludere, Şırnak, Cizre % hümik asit verim grafiği

Tablo 4.1 de görüldüğü gibi Şırnak çevresi Uludere, Şırnak (merkez) ve Cizre linyitlerindeki HA yüzdesi %27,04 ile %37,25 arasında değişmektedir. Bunlar arasında maksimum HA yüzdesi %37,25 ile Cizre linyitlerinde bulunmaktadır.

4.2. KOH Miktarının % Hümik Asit Verim Hesabı

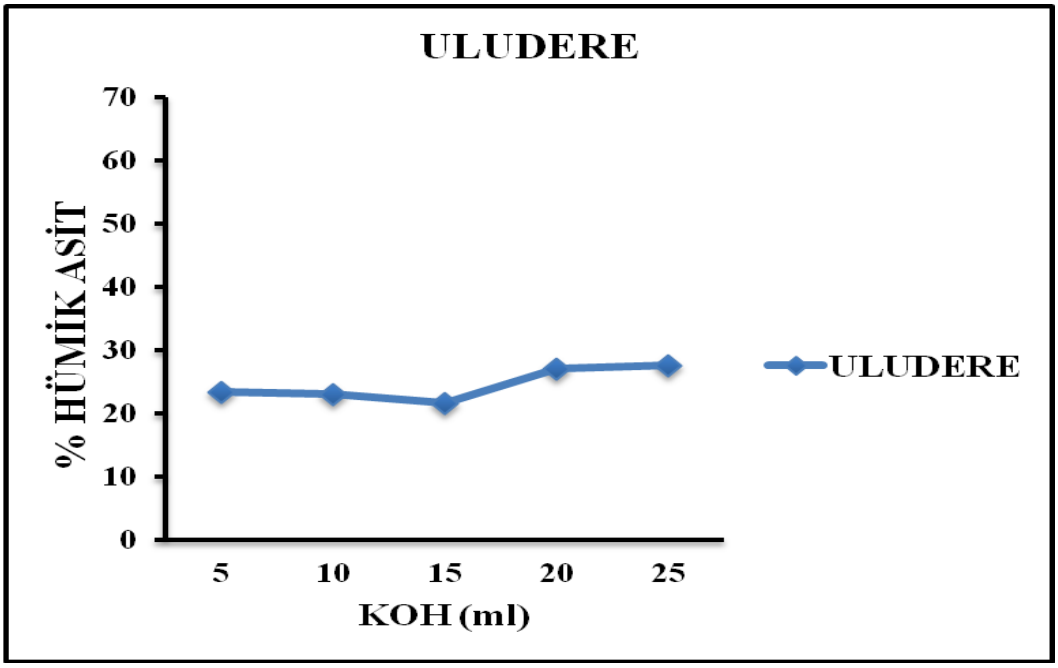
Bu deneyde kullanılan KOH miktarları değiştirilerek % hümik asit verimleri belirlenmiştir. Sonuç olarak Uludere ve Şırnak hümik asidi az miktarda etkilenirken Cizre linyitlerinden ekstrakte edilen hümik asitler değişen potasyum hidroksit miktarından fazla etkilenmemişlerdir. Sonuçlar Tablo 4.2' de verilmiştir.

Tablo 4.2. Potasyum hidroksit miktarının % hümik asit verimleri üzerindeki etkisi

KOH (±0,05 ml)	5	10	15	20	25
Uludere HA (%)	23,41	23,04	21,62	27,04	27,61
Şırnak HA (%)	30,50	28,26	33,24	34,53	35,29
Cizre HA (%)	39,05	38,37	37,50	37,25	35,78

4.2.1. KOH miktarının Uludere % hümik asit verim hesabı

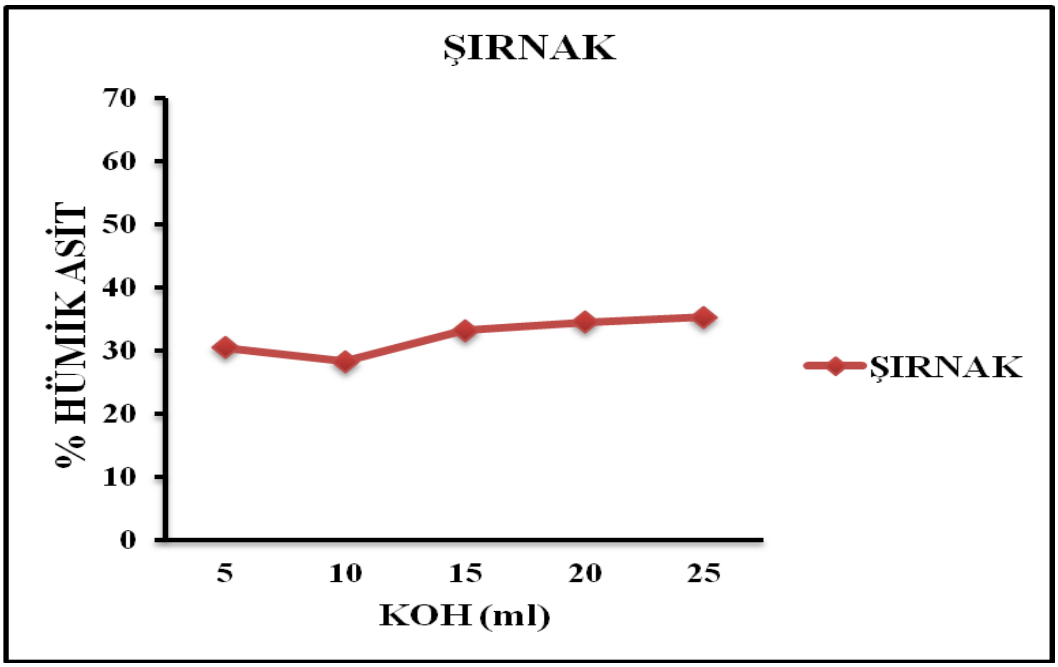
Şekil 4.2' de görüldüğü gibi % hümik asit veriminde Uludere linyiti için maksimum değer 25 ml bandı ve verim % 27,61 olarak belirlenmiştir. KOH miktarı 5 ml bandına göre % 4,2 artış sağlamıştır.



Şekil 4.2. Potasyum hidroksit miktarının Uludere % hümik asit verim grafiği

4.2.2. KOH miktarının Şırnak % hümik asit verim hesabı

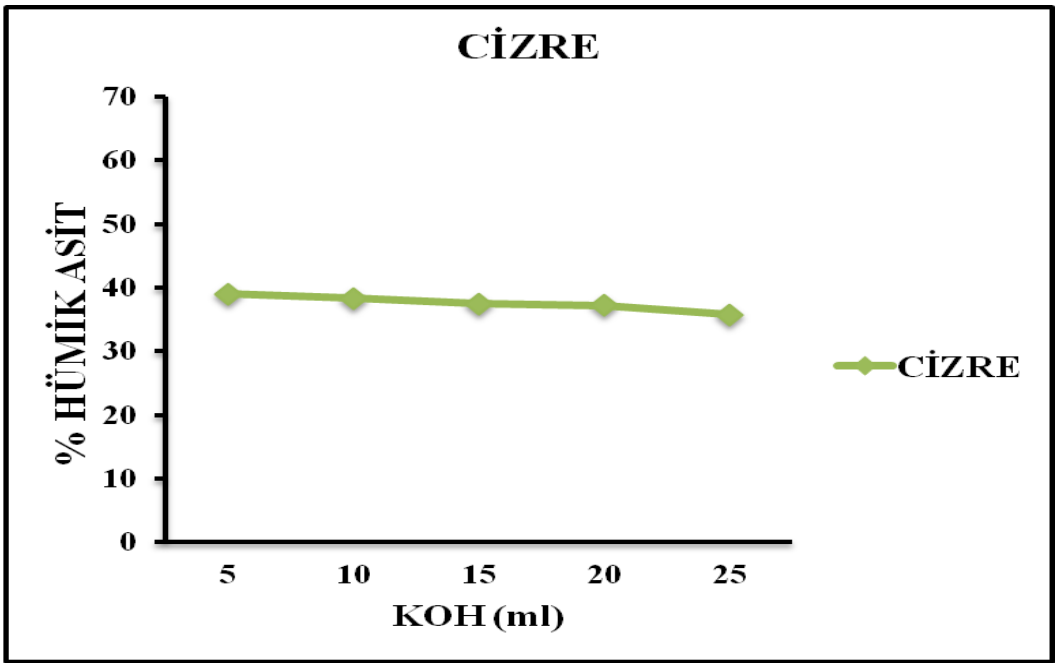
Şekil 4.3' de görüldüğü gibi % hümik asit üretiminde Şırnak linyiti için maksimum değer 25 ml bandı ve verim % 35,29 olarak belirlenmiştir. KOH miktarı 5 ml bandına göre % 4,79 artış sağlamıştır.



Şekil 4.3. Potasyum hidroksit miktarının Şırnak % hümik asit verim grafiği

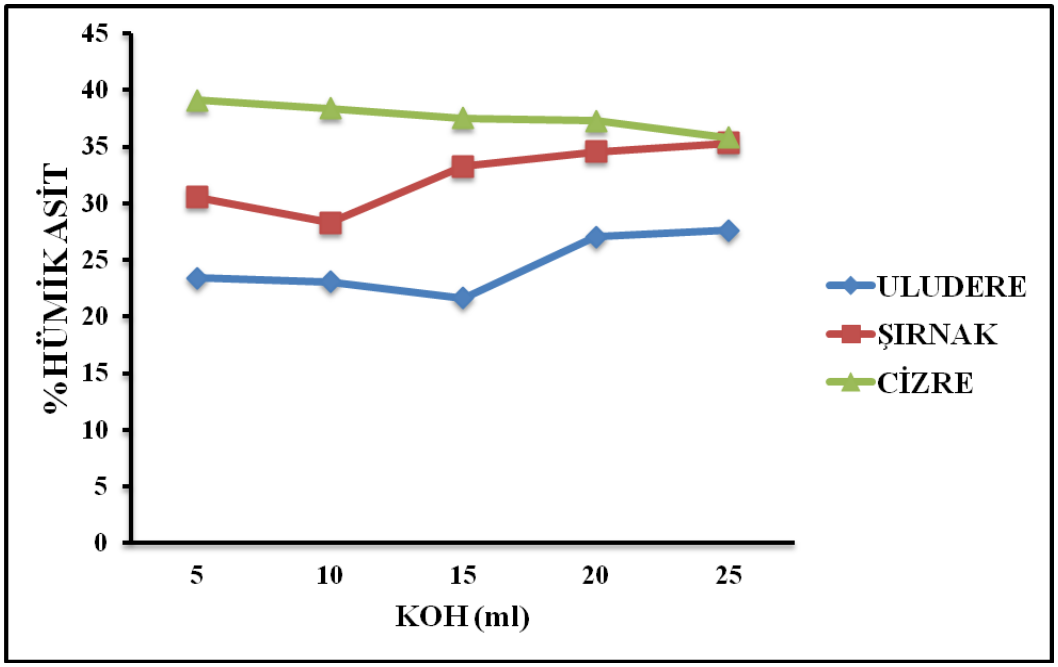
4.2.3. KOH miktarının Cizre % hümik asit verim hesabı

Şekil 4.4' de görüldüğü gibi % hümik asit üretiminde Cizre linyiti için maksimum değer 5 ml bandı ve verim % 39,05 olarak belirlenmiştir. KOH miktarı çok az bir miktarda etkilenmiştir.



Şekil 4.4. Potasyum hidroksit miktarının Cizre % hümik asit verim grafiği

4.2.4. KOH miktarının Uludere, Şırnak, Cizre % hümik asit verim hesabı



Şekil 4.5. Potasyum hidroksit miktarının Uludere, Şırnak Cizre % hümik asit verim grafiği

Sonuç olarak Şırnak ve Uludere linyitleri için % hümik asit verimlerinin KOH ile değişimleri incelendiğinde maksimum değerin 25 ml bandında görüldüğü gözlemlenmiştir. Cizre linyiti için % hümik asit veriminin sağlandığı 5 ml bandı ise maksimum KOH miktarı olarak kabul edilmiştir.

4.3. HCL Miktarının % Hümik Asit Verim Hesabı

Tablo 4.3' de, kömür numuneleri KOH ile alkali ekstraksiyona geçildikten sonra yapılan HCl hümik asit ekstraksiyonlarına olan etkilerini göstermektedir. Orijinal linyit numunelerine önce KOH ile sonra değişen miktarlarda HCl ilave edilerek hümik asit üretimi yapılmıştır. Sonuçta değişen miktarlarda HCl ile yapılan işleminin üç kömürde de hümik asit verimini belirgin şekilde arttırdığı görülmüştür.

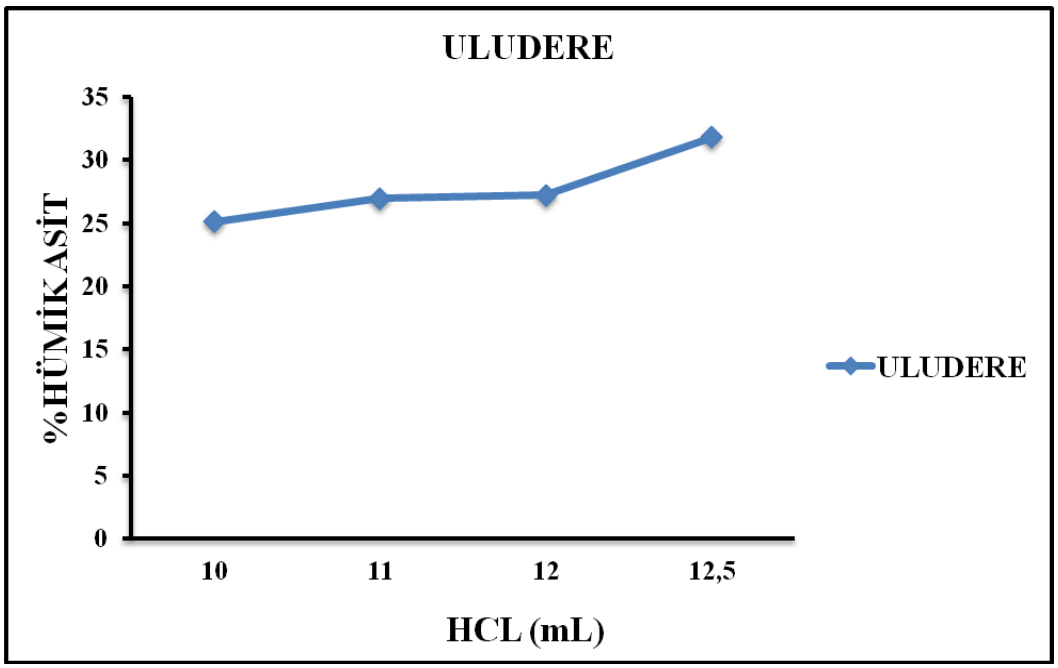
Tablo 4.3. Hidroklorik asit miktarının % hümik asit verimleri üzerindeki etkileri

HCI(ml)	**5**	**10**	**11**	**12**	**12,5**
Uludere HA (%)	Faz ayrımı yok	25,12	26,95	27,21	31,79
Şırnak HA (%)	Faz ayrımı yok	33,02	34,08	36,19	37,56
Cizre HA (%)	Faz ayrımı yok	34,15	35,59	37,33	38,95

Yapmış oldugumuz deneylerde 5 ml hidroklorik asit ile muamele edilen çözeltide dinlendirme süresi sonucunda faz ayrımı gözlenmemiştir. Hümik asit fülvik asit faz ayrımı görülmemiştir

4.3.1. HCL miktarının Uludere % hümik asit verim hesabı

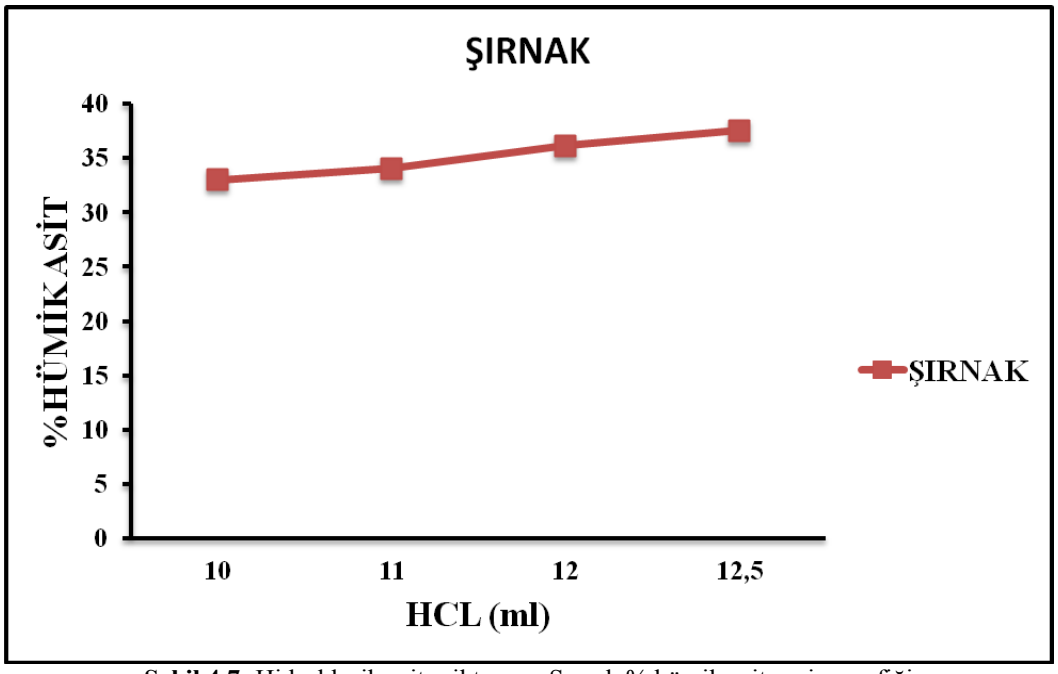
Şekil 4.6. da görüldüğü gibi hümik asit üretiminde Uludere linyiti için maksimum değer 12,5 ml bandı ve verim % 31,79 olarak belirlenmiştir. HCL miktarı 10 ml bandına göre % 6,67 artış sağlanmıştır



Şekil 4.6. Hidroklorik asit miktarının Uludere % hümik asit verim grafiği

4.3.2. HCL miktarının Şırnak % hümik asit verim hesabı

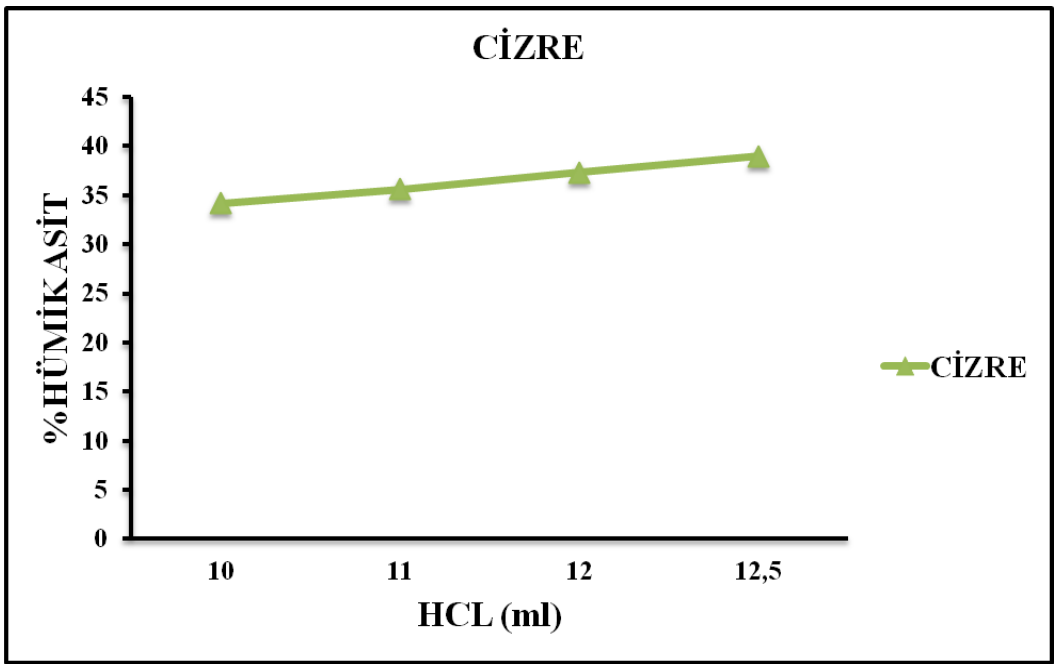
Şekil 4.7. de görüldüğü gibi hümik asit üretiminde Şırnak linyiti için maksimum değer 12,5 ml bandı ve verim % 37,56 olarak belirlenmiştir. HCL miktarı 10 ml bandına göre % 4,54 artış sağlanmıştır.



Şekil 4.7. Hidroklorik asit miktarının Şırnak % hümik asit verim grafiği

4.3.3. HCL asit miktarının Cizre % hümik asit verim hesabı

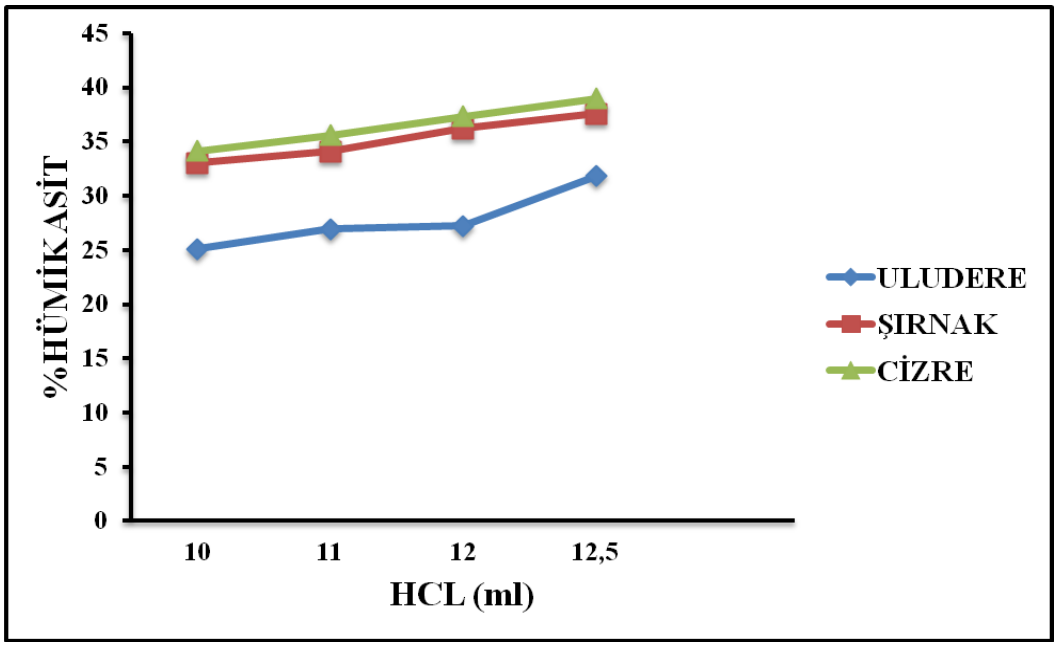
Şekil 4.8. de görüldüğü gibi hümik asit üretiminde Cizre linyiti için maksimum değer 12,5 ml bandı ve verim % 38,95 olarak belirlenmiştir. HCL miktarı 10 ml bandına göre % 4,8 artış sağlanmıştır.



Şekil 4.8. Hidroklorik asit miktarının Cizre % hümik asit verim grafiği

4.3.4. HCL asit miktarının Uludere, Şırnak, Cizre % hümik asit verim hesabı

Sonuçta hümik asit üretiminde Uludere, Şırnak, Cizre linyiti için maksimum HCl miktarı 12,5 ml bandı verimler sırasıyla Uludere linyiti için % 31,79 Şırnak linyiti için % 37,56 Cizre linyiti için % 38,95 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.9. Hidroklorik asit miktarının Uludere, Şırnak, Cizre % hümik asit verim grafiği

4.4. Karıştırma Süresinin % Hümik Asit Verim Hesabı

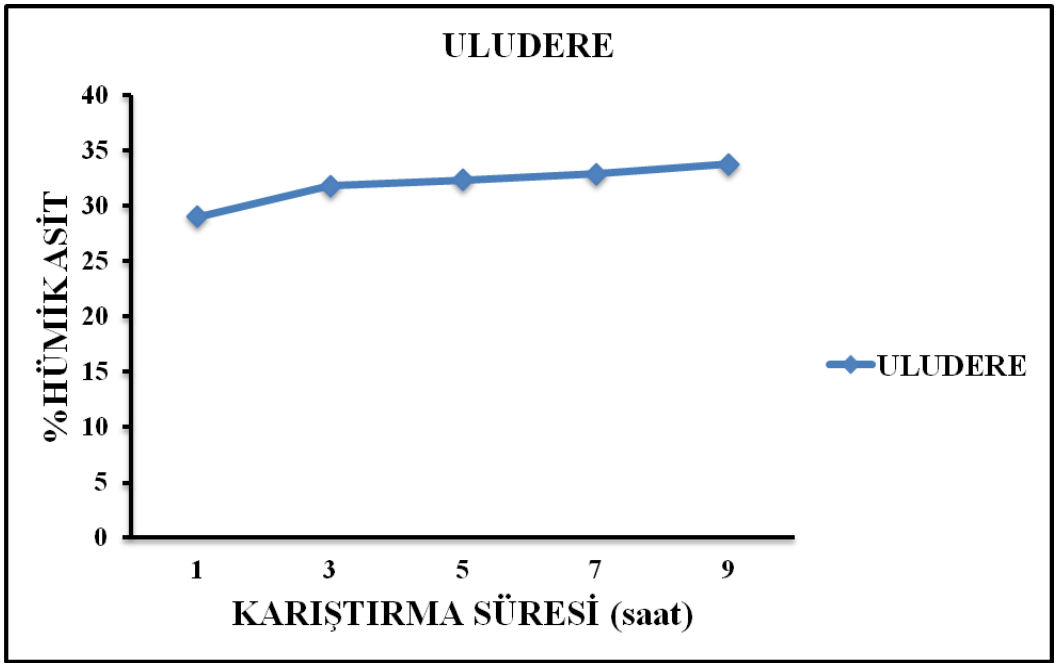
Optimum miktarda KOH ile muamele edilen numuneler sırasıyla 1, 3, 5, 7 ve 9 saat karıştırıldıktan sonra ekstraksiyon verimleri hesaplanmış, sonuç olarak karıştırma süresinin üç kömürde de ekstraksiyon verimini arttırdığı görülmüştür. Tablo 4.4' te karıştırma süresinin hümik asit verimleri verilmiştir.

Tablo 4.4. Karıştırma süresinin % hümik asit verimleri üzerindeki etkisi

KarıştırmaSüresi (saat)	1	3	5	7	9
Uludere HA (%)	29,01	31,78	32,34	32,86	33,74
Şırnak HA (%)	36,64	37,27	37,50	39,40	39,87
Cizre HA (%)	38,97	39,85	39,91	39,18	40,58

4.4.1. Karıştırma süresinin Uludere % hümik asit verim hesabı

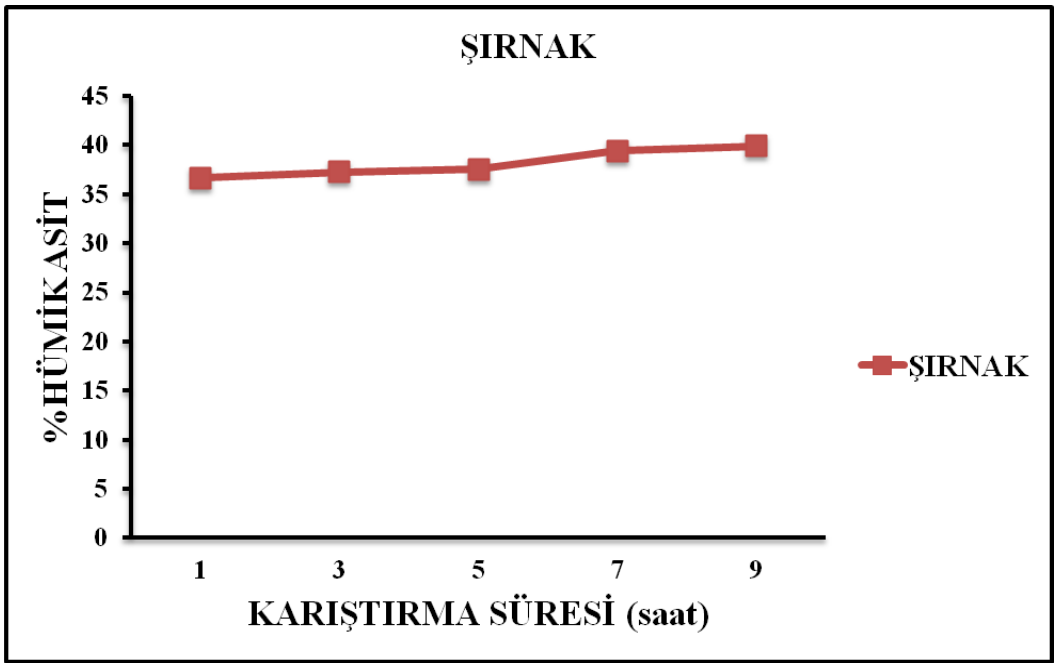
Şekil 4.10' da görüldüğü gibi hümik asit üretiminde Uludere linyiti için maksimum değer 9 saat ve verim % 33,74 olarak belirlenmiştir. Uludere linyitinden karıştırma süreleri sonunda % 4,73 artış sağlanmıştır.



Şekil 4.10. Karıştırma süresinin Uludere % hümik asit verim grafiği

4.4.2. Karıştırma süresinin Şırnak % hümik asit verim hesabı

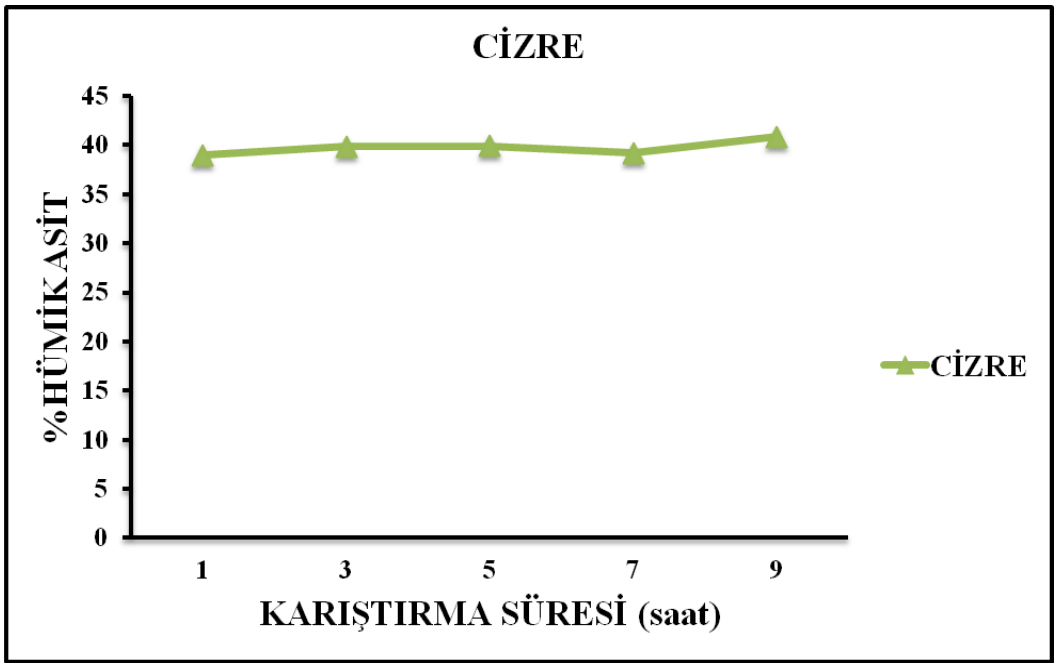
Şekil 4.11' de görüldüğü gibi hümik asit üretiminde Şırnak linyiti için maksimum değer 9 saat ve verim % 39,87 olarak belirlenmiştir. Şırnak linyitinden karıştırma süreleri sonunda % 3,23 artış sağlanmıştır.



Şekil 4.11. Karıştırma süresinin Şırnak % hümik asit verim grafiği

4.4.3. Karıştırma süresinin Cizre % hümik asit verim hesabı

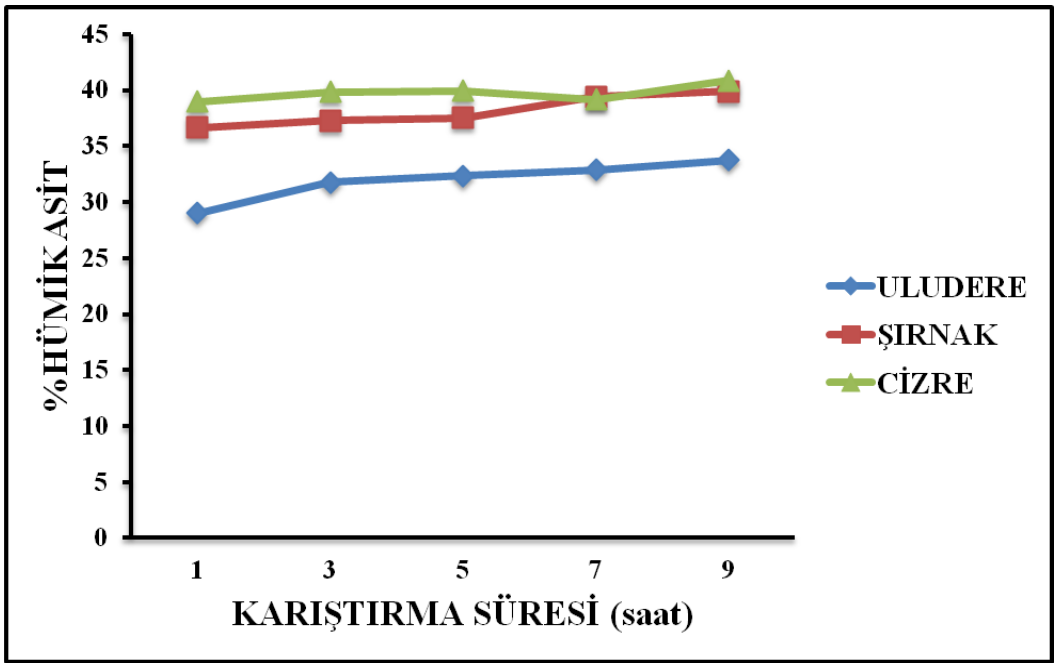
Şekil 4.12' de görüldüğü gibi hümik asit üretiminde Cizre linyiti için maksimum değer 9 saat ve verim % 40,58 olarak belirlenmiştir. Cizre linyitinden karıştırma süreleri sonunda % 1,61 artış sağlanmıştır.



Şekil 4.12. Karıştırma süresinin Cizre % hümik asit verim grafiği

4.4.4. Karıştırma süresinin Uludere, Şırnak, Cizre % hümik asit verim hesabı

Sonuçta hümik asit üretiminde Uludere, Şırnak, Cizre linyiti için karıştırma süreleri sonunda maksimum verim miktarları 12,5 ml bandında ve verimler sırasıyla Uludere linyiti için % 33,74 Şırnak linyiti için % 39,87 Cizre linyiti için % 40,58 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.13. Karıştırma süresinin Uludere, Şırnak, Cizre % hümik asit verim grafiği

4.5. Sıcaklık Değişiminin % Hümik Asit Verim Hesabı

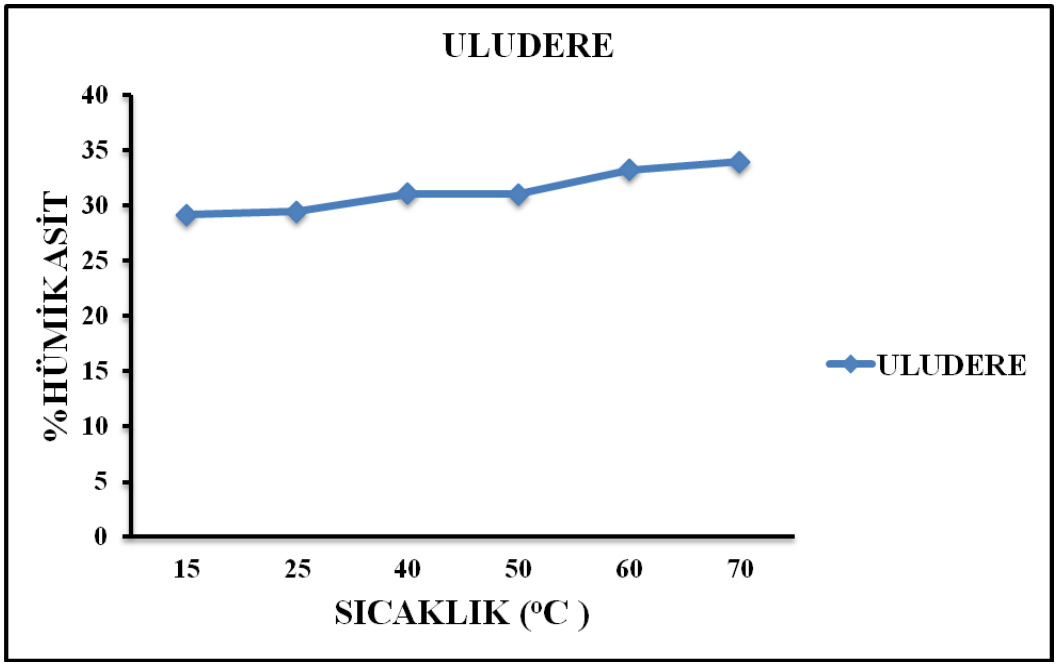
Bu aşamada numuneler farklı sıcaklıklarda optimum sürelerde karıştırılmışlardır. Sonuç olarak sıcaklık değişiminin hümik asit verimlerini Uludere linyitinde artırdığı, Şırnak ve Cizre linyitlerinde ise çok az bir miktarda değiştirdiği gözlenmiştir. Hem bu nedenle hem de ileri bir parametre incelenmediği için hümik asit üretiminde 70 °C'den ileri ısıtmaya gerek duyulmamıştır. Tablo 4.5' te sıcaklık değişiminin hümik asit verimi üzerine etkileri verilmiştir.

Tablo 4.5. Sıcaklık değişiminin % hümik asit verimleri üzerindeki etkisi

Sıcaklık (±2°C)	15	25	40	50	60	70
Uludere HA (%)	29,15	29,46	31,05	30,99	33,23	33,95
Şırnak HA (%)	35,22	35,30	35,74	35,98	35,77	36,81
Cizre HA (%)	37,10	37,15	37,50	37,83	39,25	39,21

4.5.1. Sıcaklık değişiminin Uludere % hümik asit verim hesabı

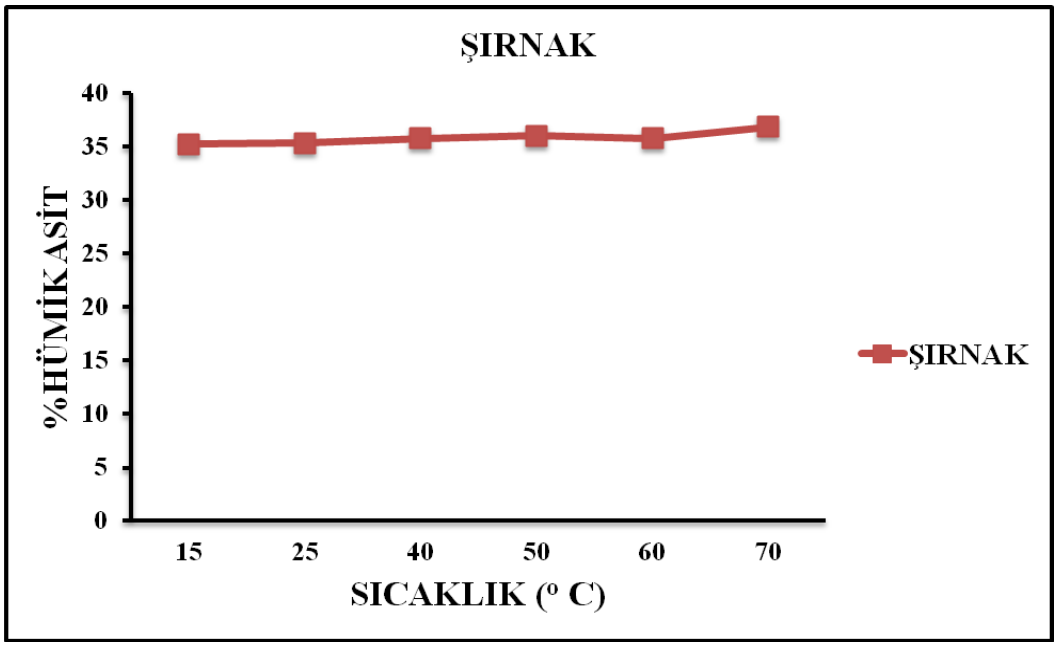
Şekil 4.14' te görüldüğü gibi hümik asit üretiminde Uludere linyiti için maksimum değer 70 °C ve verim % 33,95 olarak belirlenmiştir. Uludere linyitinden sıcaklık değerleri değişimi sonucunda % 4,08 artış sağlanmıştır.



Şekil 4.14. Sıcaklık değişiminin Uludere % hümik asit verimi üzerine etkileri

4.5.2. Sıcaklık değişiminin Şırnak % hümik asit verim hesabı

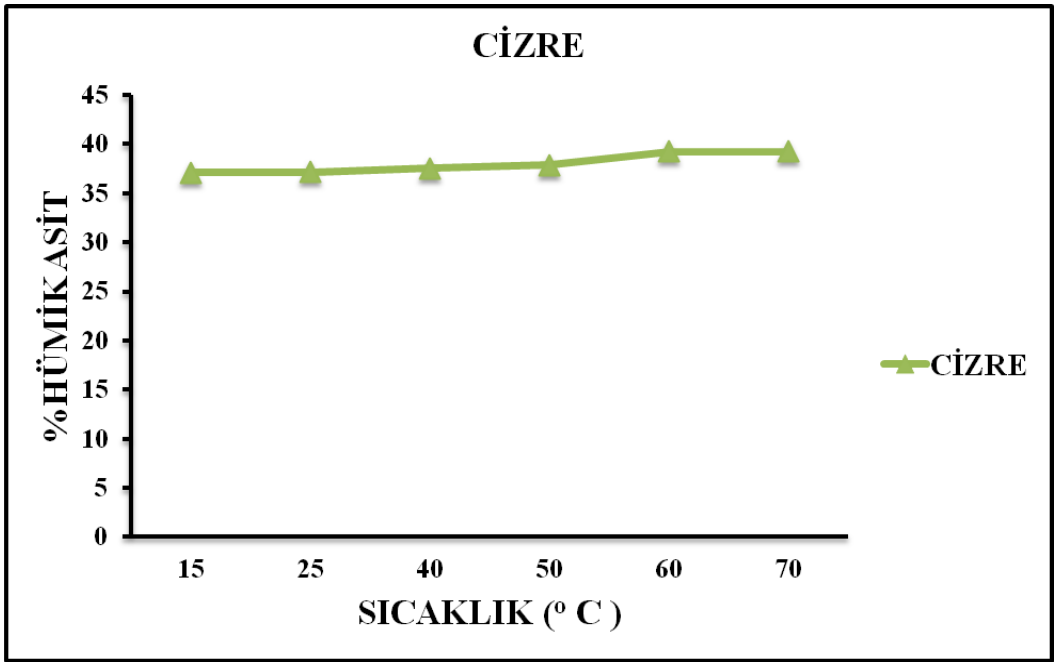
Şekil 4.15' te görüldüğü gibi hümik asit üretiminde Şırnak linyiti için maksimum değer 70 °C ve verim % 36,81 olarak belirlenmiştir. Şırnak linyitleri sıcaklık değerleri değişiminden verim açısından fazla etkilenmemiştir.



Şekil 4.15. Sıcaklık değişiminin Şırnak % hümik asit verim grafiği

4.5.3. Sıcaklık değişiminin Cizre % hümik asit verim hesabı

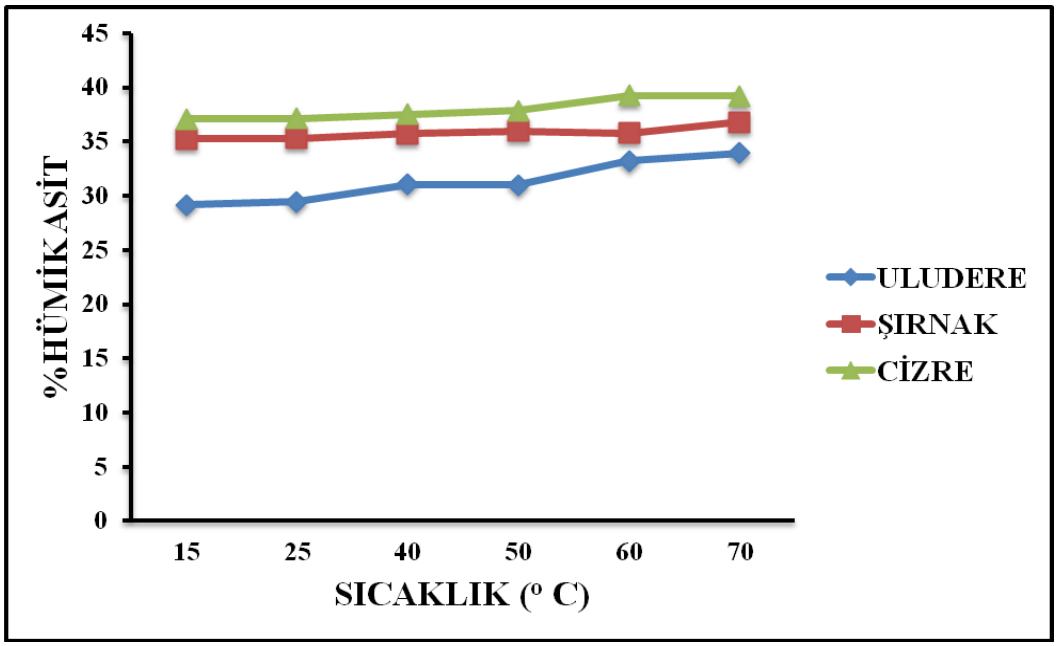
Şekil 4.16' da görüldüğü gibi hümik asit üretiminde Cizre linyiti için maksimum değer 60 °C ve verim % 39,25 olarak belirlenmiştir ama Cizre linyitleri sıcaklık değerleri değişiminden verim açısından fazla etkilenmemiştir.



Şekil 4.16. Sıcaklık değişiminin Cizre % hümik asit verim grafiği

4.5.4. Sıcaklık değişiminin uludere, şırnak, cizre hümik asit verim hesabı

Şekil 4.17' de görüldüğü gibi hümik asit üretiminde Uludere ve Şırnak linyiti için maksimum değer 70 °C ve verimler sırasıyla % 33,95-% 36,81 olarak belirlenmiştir. Cizre linyitinde ise 60 °C ve verim % 39,25 olarak belirlenmişitir.



Şekil 4.17. Sıcaklık değişiminin Uludere, Şırnak, Cizre % hümik asit verim grafiği

4.6. Ph Değerlerinin Değişiminin % Hümik Asit Verim Hesabı

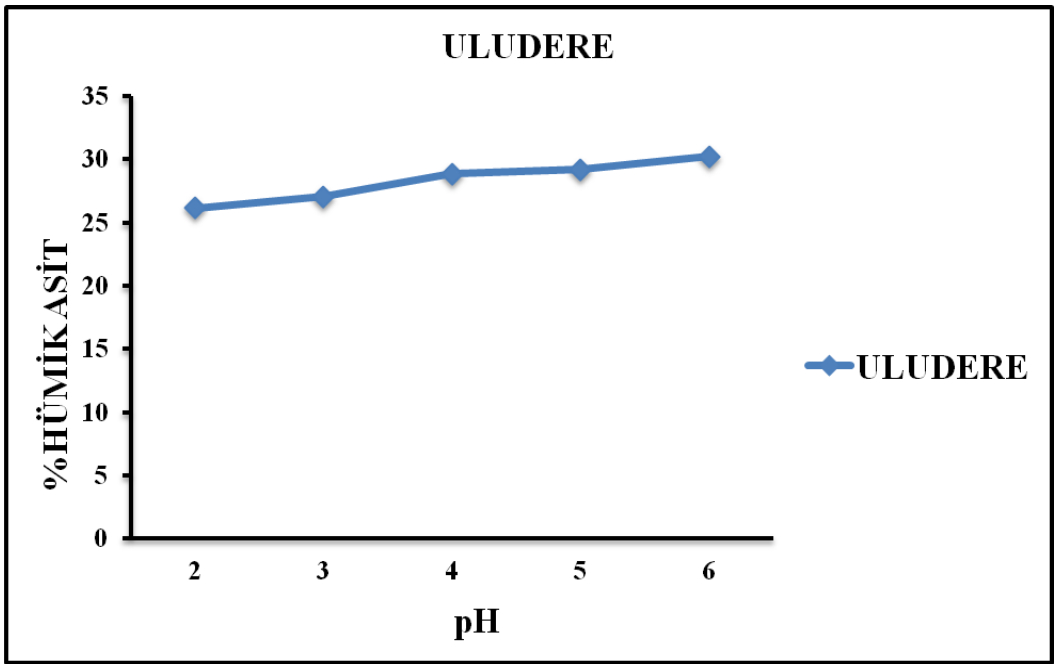
Bu aşamada numunelerin pH' ları farklı değerlerde sabit tutularak verim hesabı yapımıştır. Sonuç olarak pH değişiminin hümik asit verimlerini Uludere ve Şırnak linyitlerinde artış gösterdiği Cizre linyitinde ise maksimum hümik asit verimine pH 4 bandında verdiği gözlemlenmiştir. Tablo 4.6' da Sıcaklık değişiminin hümik asit verimleri üzerindeki etkisi verilmiştir.

Tablo 4.6. pH değerleri değişiminin % hümik asit verimleri üzerindeki etkisi

pH	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Uludere HA (%)	26,15	27,04	28,85	29,19	30,23
ŞırnakHA (%)	32,22	34,53	35,74	36,18	36,77
Cizre HA (%)	35,50	37,25	40,50	37,83	38,25

4.6.1. pH değerlerinin değişiminin Uludere % hümik asit verim hesabı

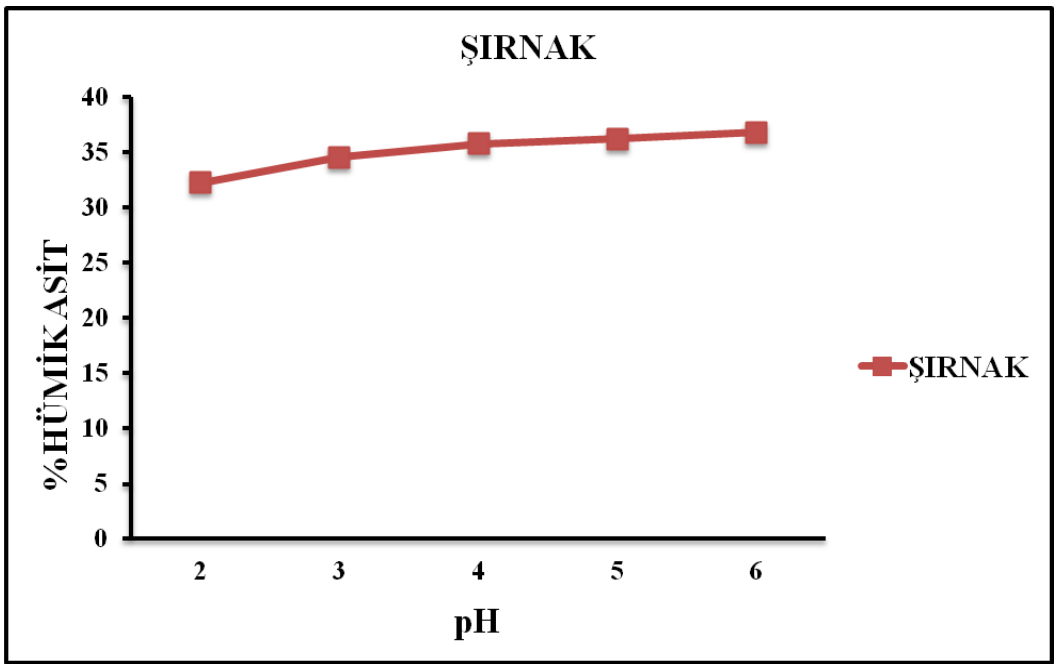
Bu aşamada numunelerin pH' ları farklı değerlerde sabit tutularak verim hesabı yapımıştır. Sonuç olarak pH değerleri değişiminin hümik asit verimlerini Uludere linyiti için sürekli arttığı Şekil 4.18' de gösterilmiştir.



Şekil 4.18. Uludere pH değerlerinin değişiminin % hümik asit verim grafiği

4.6.2. pH değerlerinin değişiminin Şırnak % hümik asit verim hesabı

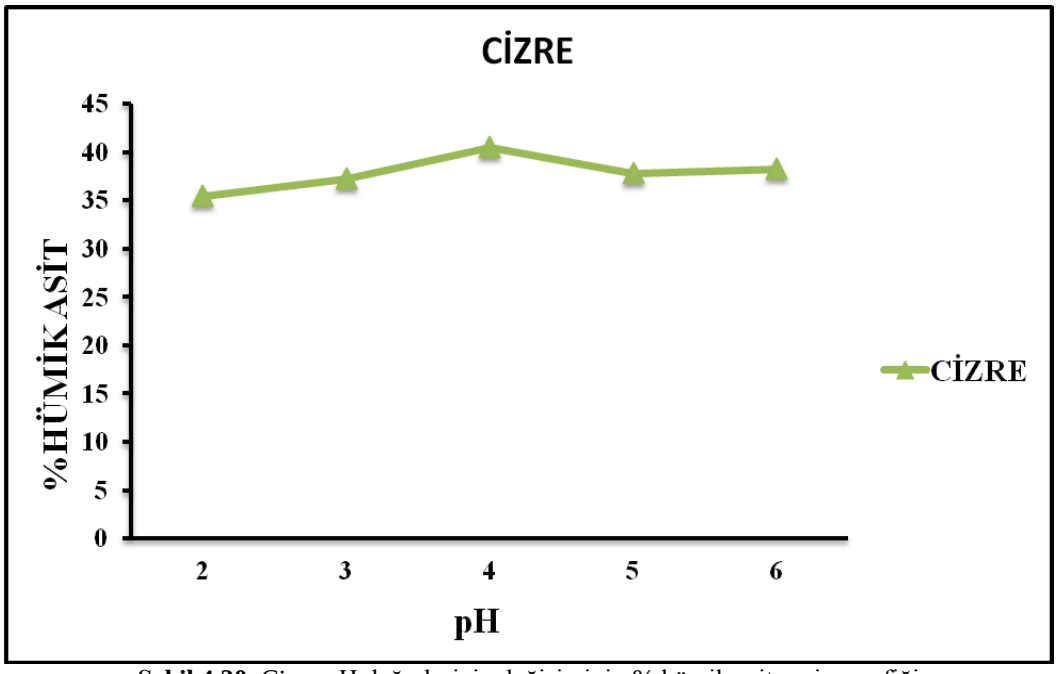
Bu aşamada numunelerin pH' ları farklı değerlerde sabit tutularak verim hesabı yapımıştır. Sonuç olarak pH değişiminin hümik asit verimlerini Şırnak linyiti için sürekli arttığı Şekil 4.18' de gösterilmiştir.



Şekil 4.19. Şırnak pH değerlerinin değişiminin % hümik asit verim grafiği

4.6.3. pH değerlerinin değişiminin Cizre hümik asit verim hesabı

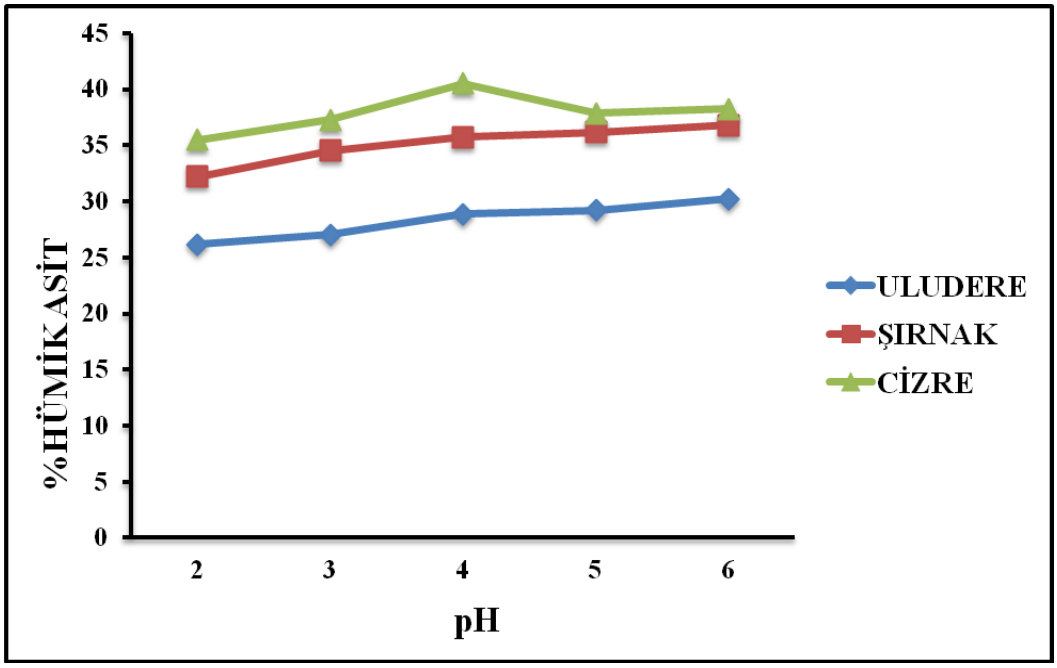
Bu aşamada numunelerin pH' ları farklı değerlerde sabit tutularak verim hesabı yapımıştır. Sonuç olarak pH değerlerinin değişiminin hümik asit verimlerini Cizre linyiti için maksimum verimine pH 4' te ulaşılmıştır ve Şekil 4.19' da gösterilmiştir.



Şekil 4.20. Cizre pH değerlerinin değişiminin % hümik asit verim grafiği

4.6.4. pH değerlerinin değişiminin Uludere, Şırnak, Cizre hümik asit verim hesabı

Bu aşamada numunelerin pH' ları farklı değerlerde sabit tutularak verim hesabı yapımıştır. Sonuç olarak pH değerlerinin değişiminin hümik asit verimlerini Uludere linyiti için verimin % 4,08 arttığı, Şırnak linyiti için verimin % 4,55 arttığı gözlenmiştir. Cizre linyitinde ise maksimum verime pH 4'te ulaşılmıştır. Şekil 4.20' de Uludere, Şırnak, Cizre pH değerlerinin değişiminin % hümik asit verim grafiği gösterilmiştir.

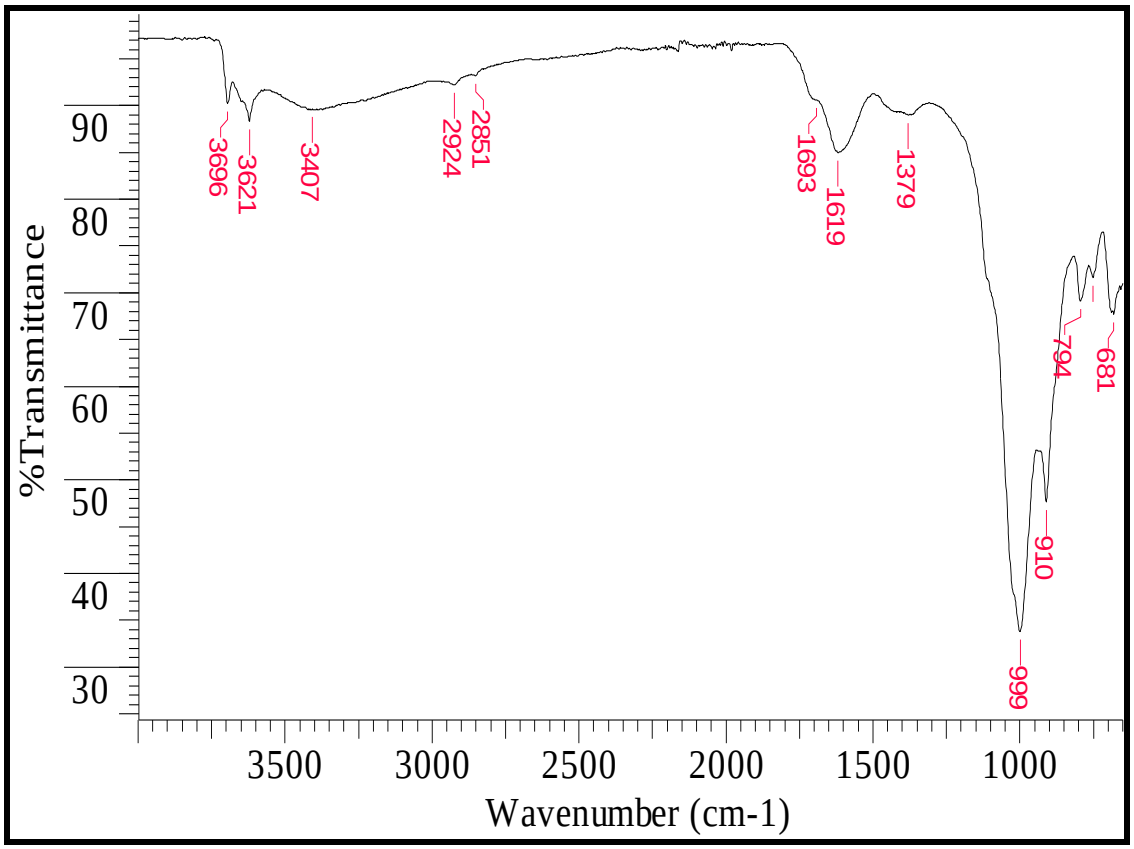


Şekil 4.21. Uludere, Şırnak, Cizre pH değerlerinin değişiminin % hümik asit verim grafiği

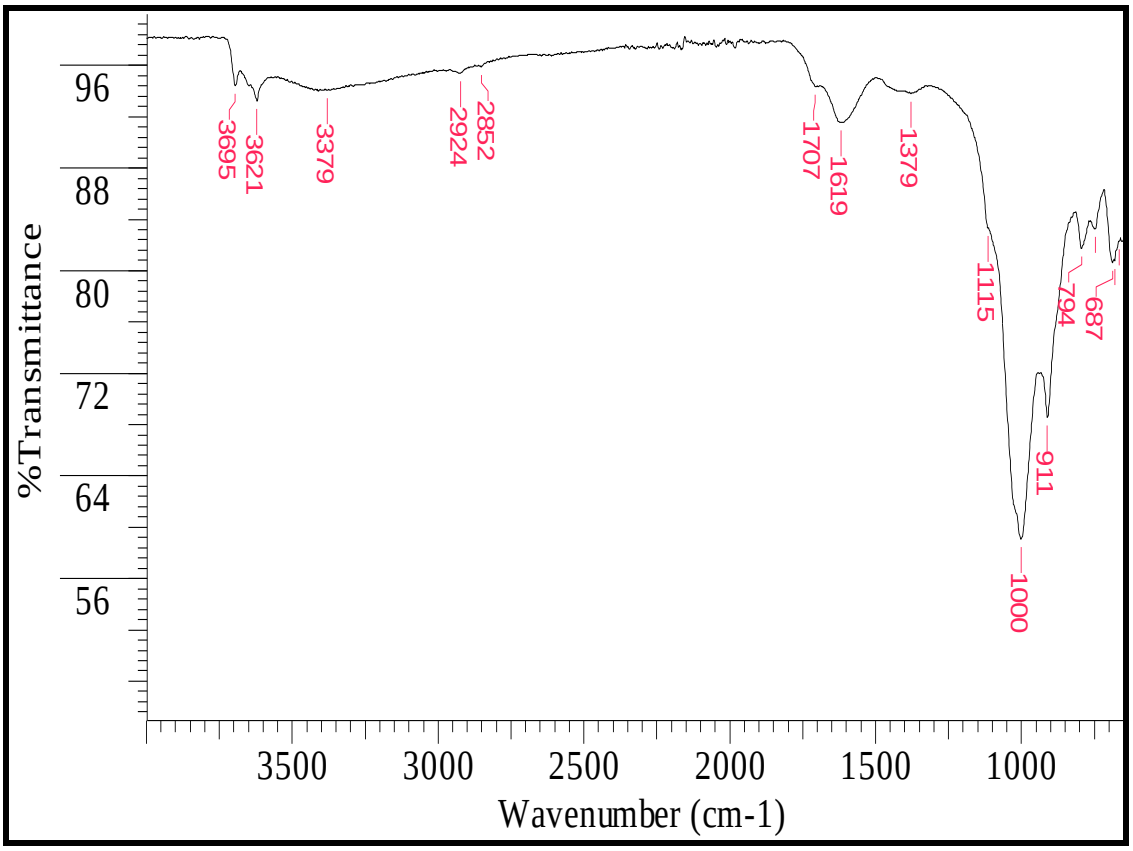
4.7. FTIR Spektroskobi Sonuçları

Infra Red (IR) Spektrum Analiz cihazı organik bileşiklerin kızıl ötesi ışık altında yansımasının dalga boyuna bağlı olarak analiz edilmesi ve tanımlanmasında kullanılır. Optik izomerler dışında bütün bileşiklerin IR spektrumu birbirinden farklıdır. IR bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasında yer alır. Bu bölge 4000-4500 cm^{-1} dalga sayısı arasıdır. IR spektrumu organik maddenin yapısı ile ilgili doğrudan bilgiler sağlar. Cam kaplar Infra Red'i kuvvetli olarak absorpladığından deneyler için KBr, AgCl, NaCl veya CaF_2'den yapılmış kaplar veya prizmalar kullanılır. Katı maddeler, KBr ile toz haline getirilerek ve belli bir ölçüde preslenerek IR spektrumu alınır.

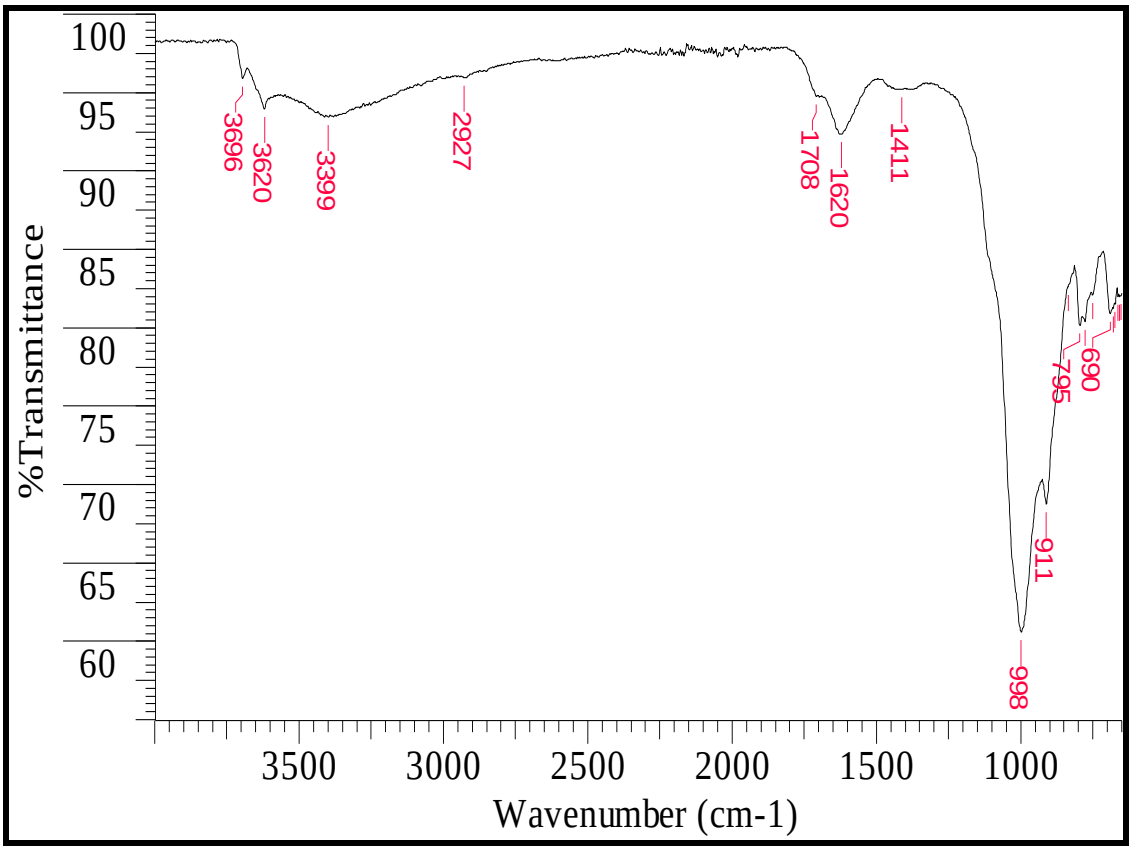
Çalısmada kullanılan linyit numunelerine ait fonksiyonel grup analizleri FTIR(Fourier Transform Infrared) spektrumları çıkarılarak yapılmıştır. Bunun için linyit numunelere ait FTIR cihazı ölçüm sonuç grafikleri asağıda verilmiştir.



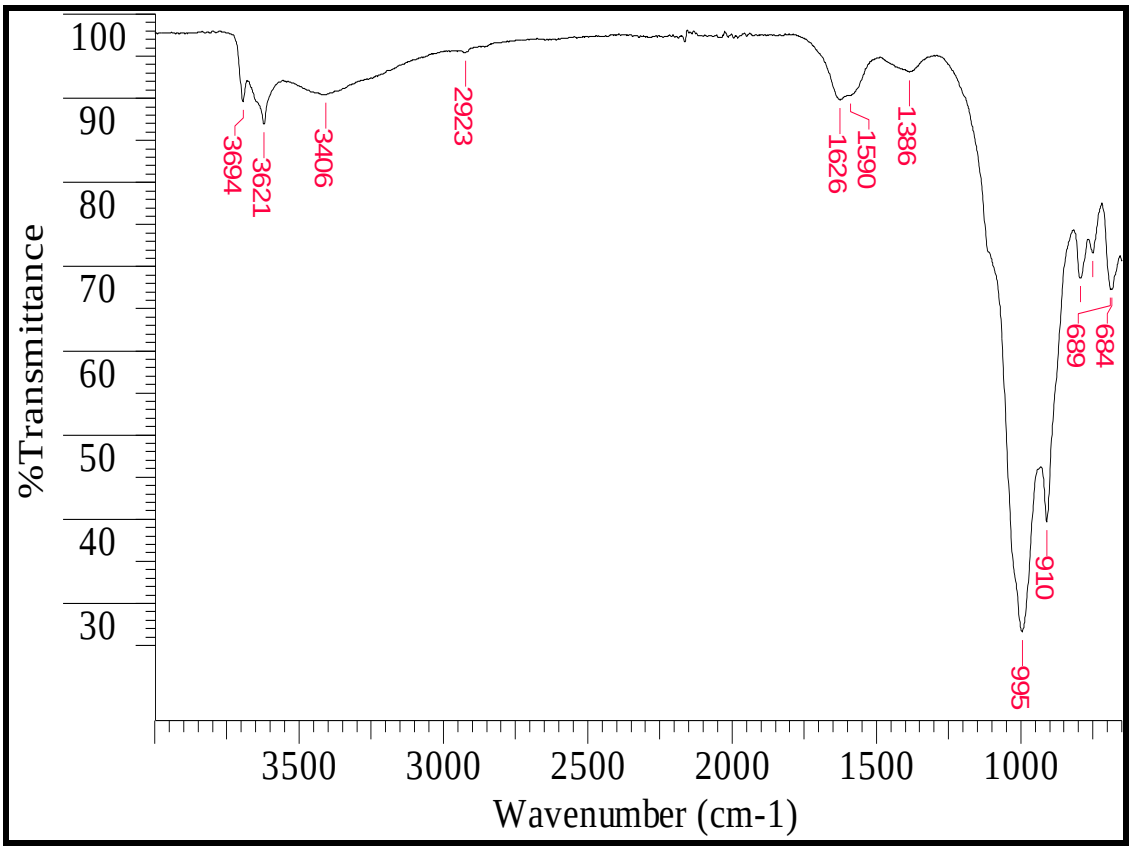
Şekil 4.22. Cizre 5 mL KOH Linyitinin IR spektroskopisi



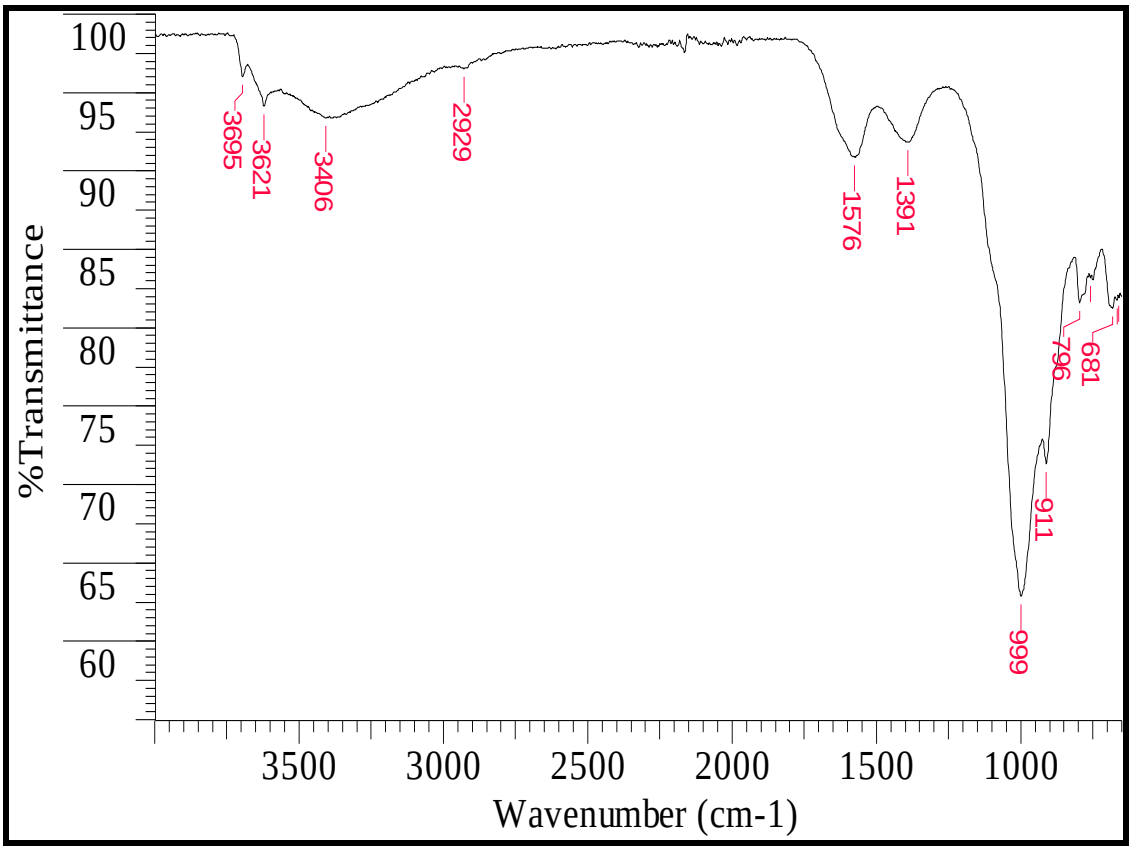
Şekil 4.23. Şırnak 5 mL KOH Linyitinin IR spektroskopisi



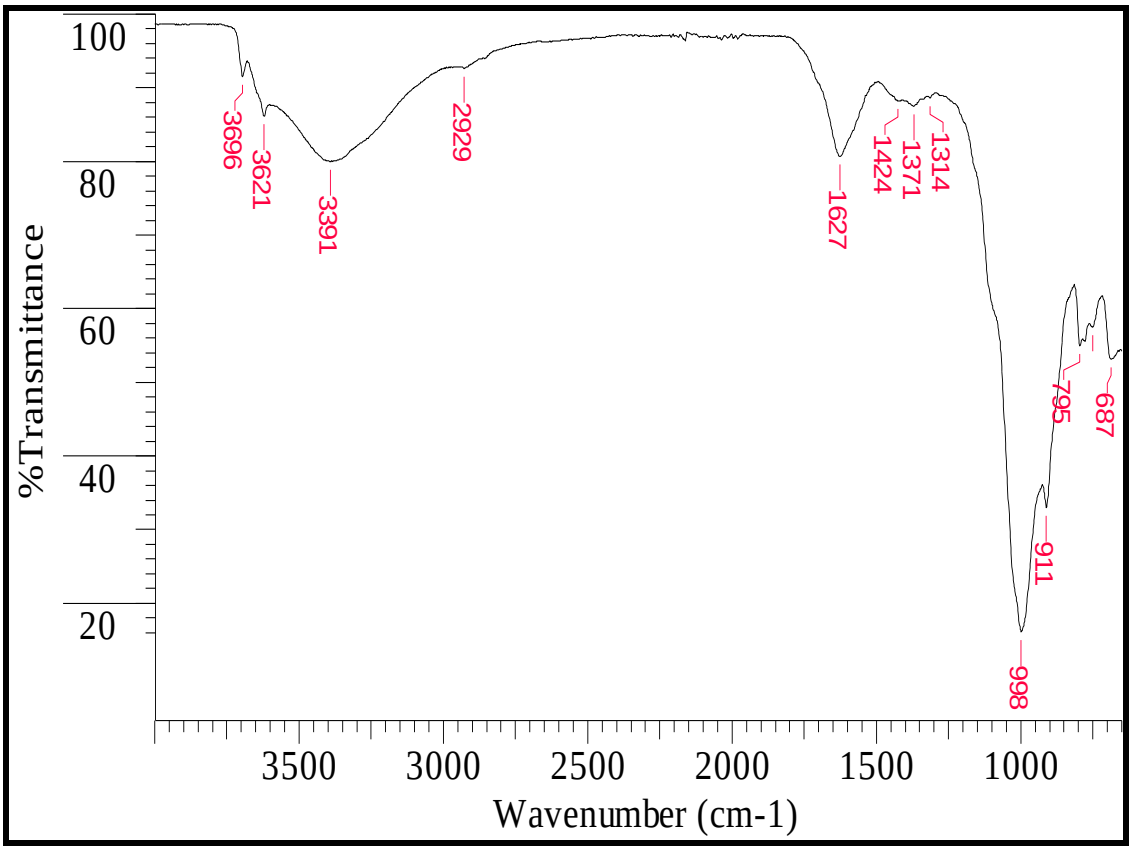
Şekil 4.24. Uludere 5 mL KOH Linyitinin IR spektroskopisi



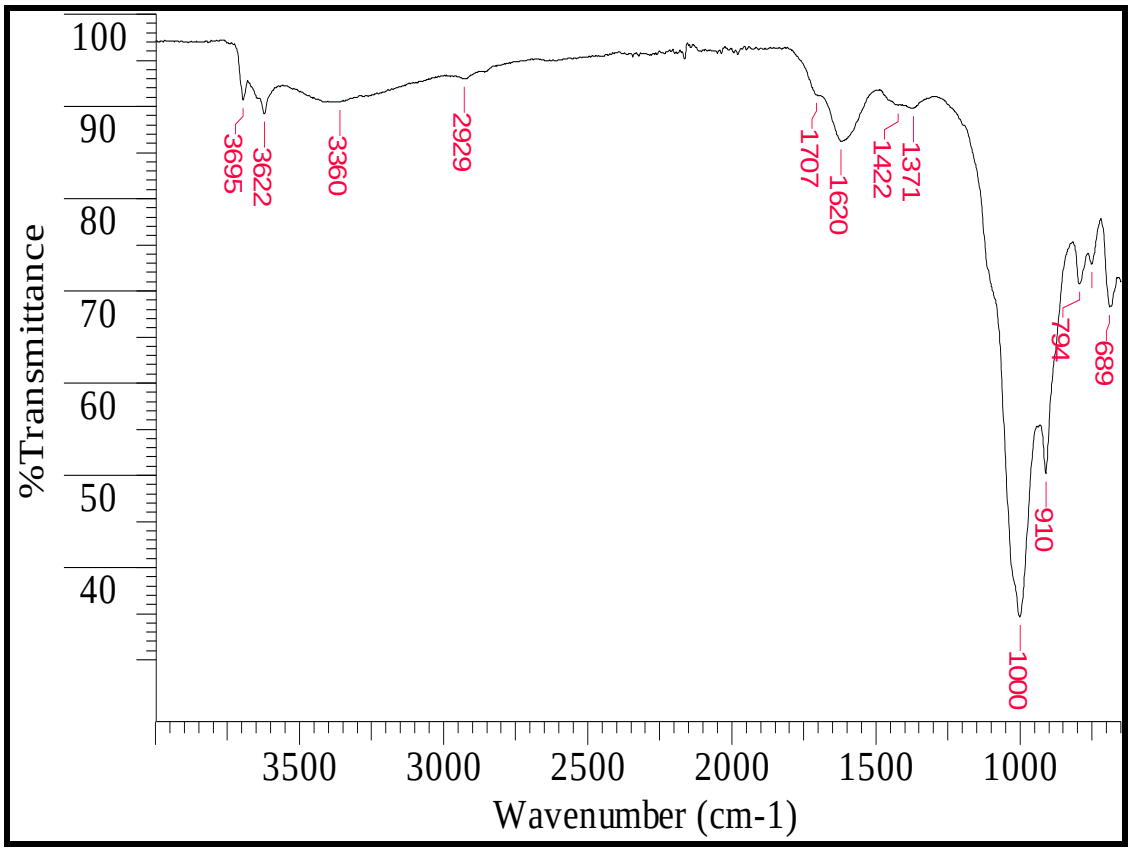
Şekil 4.25. Cizre 10 mL HCL Linyitinin IR spektroskopisi



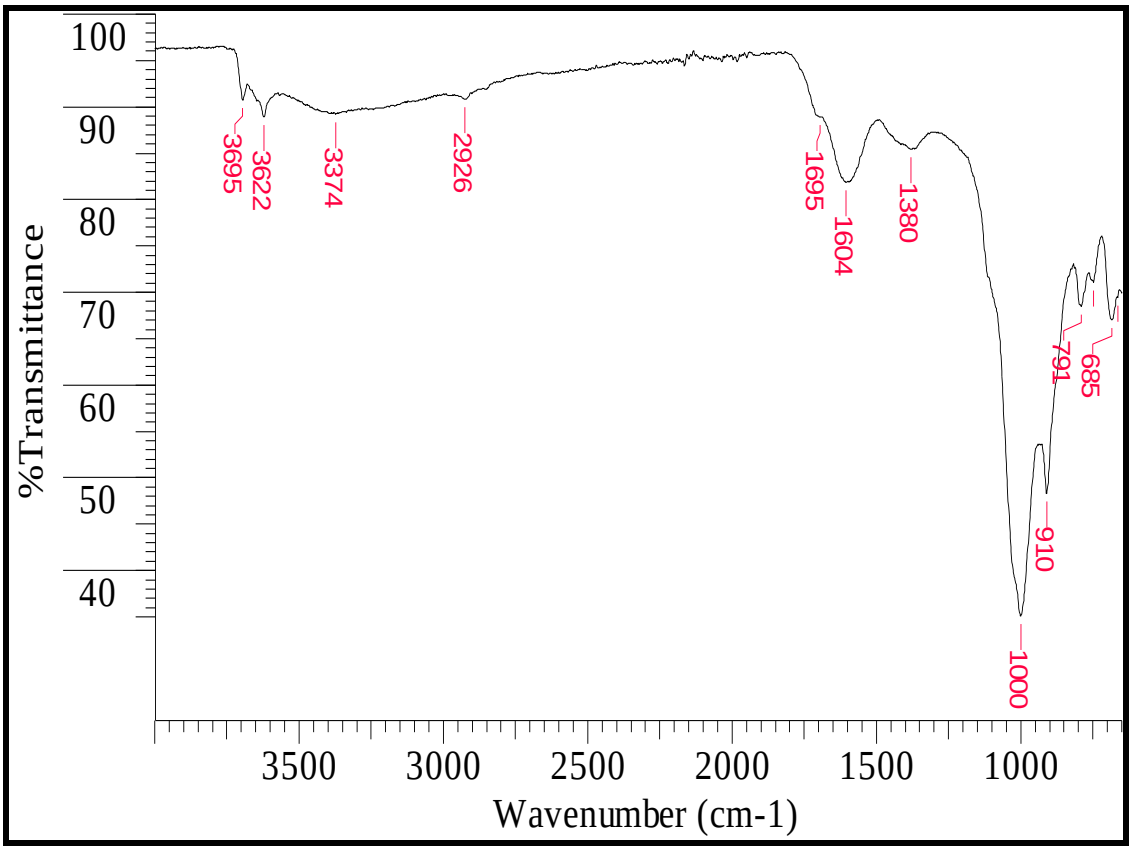
Şekil 4.26. Şırnak 10 mL HCL Linyitinin IR spektroskopisi



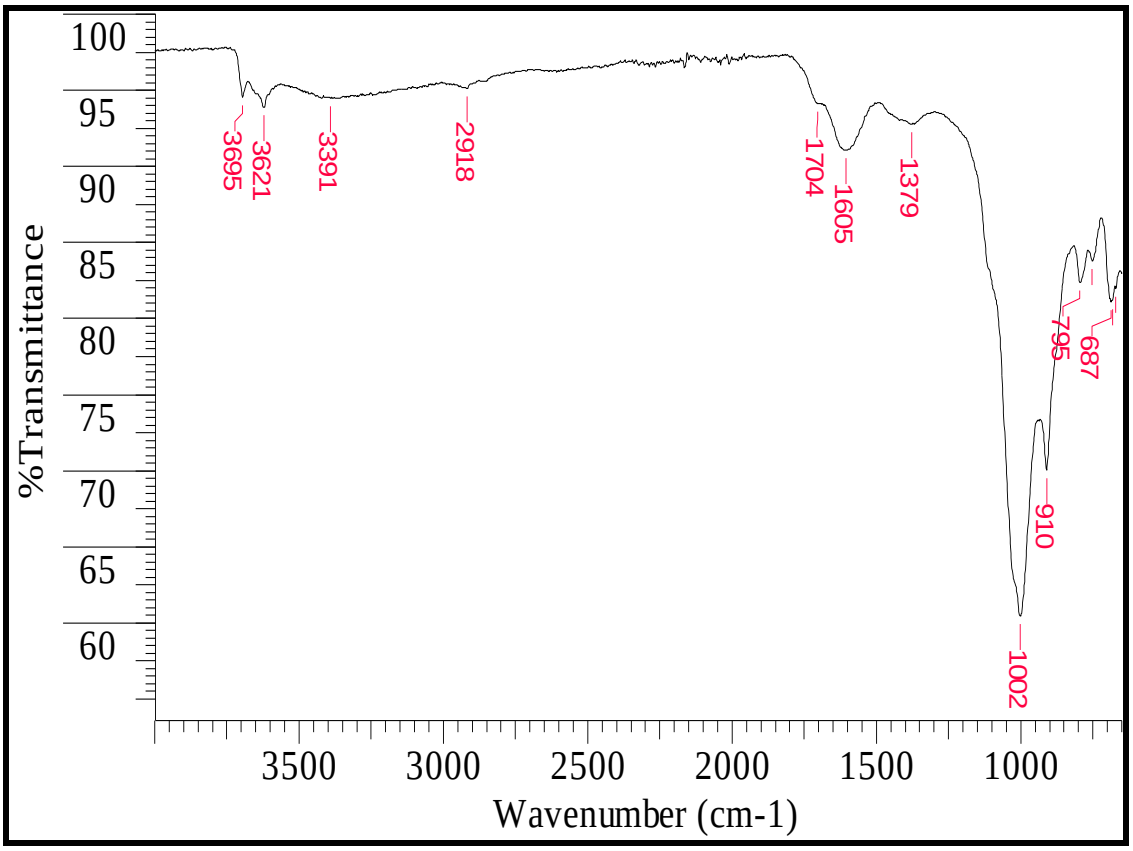
Şekil 4.27. Uludere 10 mL HCL Linyitinin IR spektroskopisi



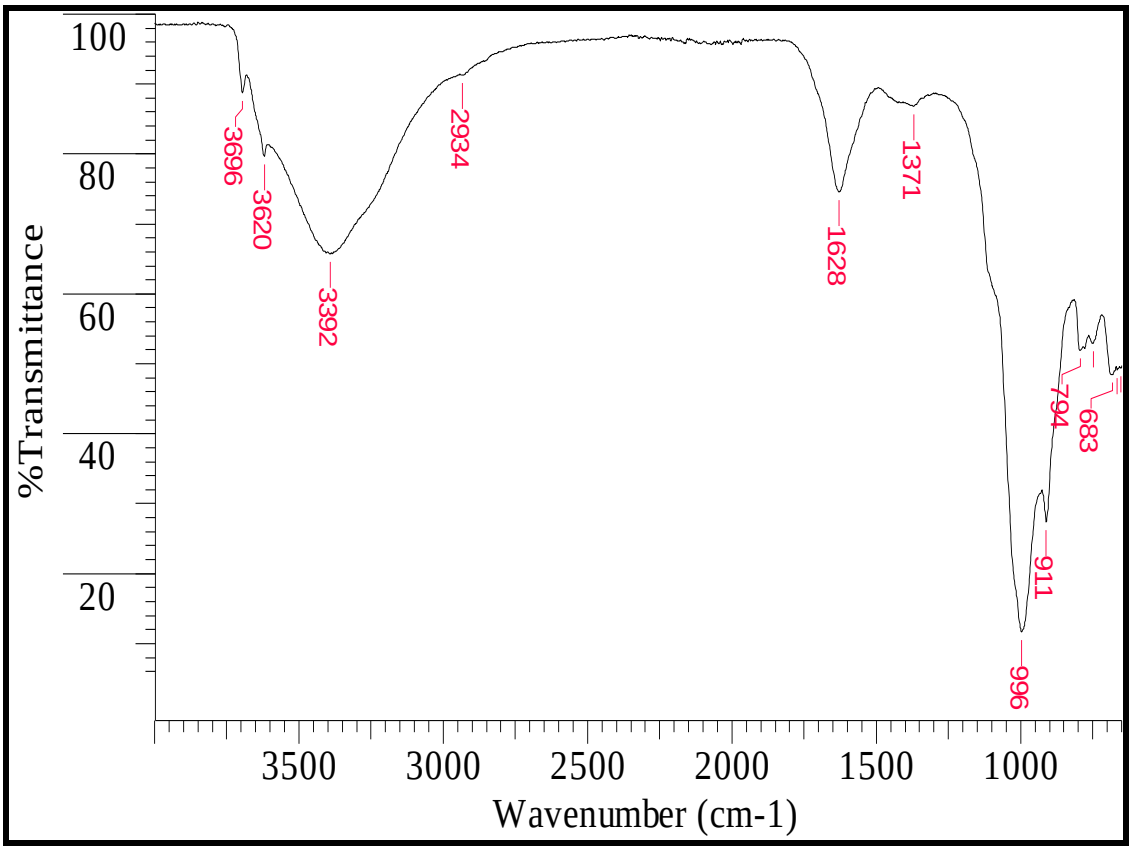
Şekil 4.28. Cizre 5 Saat Linyitinin IR spektroskopisi



Şekil 4.29. Cizre Linyitinin IR spektroskopisi



Şekil 4.30. Şırnak Linyitinin IR spektroskopisi



Şekil 4.31. Uludere Linyitinin IR spektroskopisi

Fulvik asitler ve hümik asitler yapılarında karboksil, karbonil, amin ve hidroksil gibi çeşitli fonksiyonel gruplar içerir (Wang vd. 2010).

Spektrumlar incelendiğinde tüm numunelerin benzer dalga boylarında pikler verdiği görülmektedir. Analizler sonucunda numunelerin çeşitli fonksiyonel gruplara sahip oldukları görülmektedir. Bu fonksiyonel gruplar ve görüldükleri dalga boyları şöyledir:

3696 cm^{-1}	Amidlerdeki N-H yapısının gerilme titreşimleri
3400-3622 cm^{-1}	R-NH yapısının gerilme titreşimleri Fenolin vb hidroksil O-H yapısının gerilme titreşimleri
2920-2930 cm^{-1}	Alifatik zincirlerin CH yapısının gerilme titreşimleri
1693 cm^{-1}	Keton, Amid ve Karboksilikasitlerin C=O yapısının gerilme titreşimleri
1619 cm^{-1}	İmin C=N ve aromatik C=C yapılarının gerilme titreşimleri

1365-1380 cm^{-1}	Aromatik C=C gruparının eğilme titreşimleri ve N=O grubunun eğilme titreşimleri
980-1010 cm^{-1}	Karbonhidratların ve alkollerin C-O-C yapısının eğilme titreşimleri
794 cm^{-1}	Aromatik –H titreşimleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Sonuç olarak: çalışmamızda özellikle organik tarım çalışmalarında büyük önem arz eden hümik asitlerin üretimi araştırılmıştır. Çalışmada hammadde olarak:

- Şırnak-Uludere
- Şırnak-Merkez
- Şırnak-Cizre

  Linyitleri kullanılmıştır.

Genel itibariyle hidroklorik asit, pH ve potasyum hidroksit miktarı ile sıcaklık ve karıştırma sürelerinin ekstraksiyon verimlerine olan etkileri incelenmiştir. Deneylerde elde edilen sonuçlar susuz temel üzerinden verilmiştir. Belirlenen değerler maksimum ürün verimlerinin elde edildiği değerler olmayıp aşırı enerji ve madde sarfiyatının önüne geçmek amacıyla belirlenen değerlerdir. Yani çalışmalarda yüksek verim değil enerji ve kimyasal girdilerde tasarruf sağlanmaya çalışılarak sonuçları aşırı etkilemeyecek düzeyde çalışma yapılarak ekonomik olunmaya çalışılmıştır. Çalışmada ait son işlem basamağında tespit edilen en yüksek verim değerleri:

- Uludere linyitinden maksimum 70 ^{o}C' de % 33,95 verim ve optimum şartta %27,04 hümik asit elde edilmiştir.
- Şırnak-Merkez linyitinden maksimum 9 saat karıştırma süresinde % 39,87 verim ve optimum şartta %34,53 hümik asit elde edilmiştir.
- Cizre linyitinden maksimum 9 saat karıştırma süresinde % 40,58 verim ve optimum şartta %37,25 hümik asit elde edilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen hümik asit değerleri önceki yıllarda yapılmış olan çalışmalarla kıyaslandığında başarılı sayılabilecek değerdedir. Örneğin Lehtonen ve ark., (2000) tarafından yapılan araştırmada turbadan susuz temelde % 44 oranında hümik asit, Shinozuka ve ark., (2001) tarafından yapılan araştırmada % 55 oranında hümik asit + fulvik asit elde edildiği belirtilmektedir. Allard (2006) ise linyitlerin olgunluklarına bağlı olarak % 10 – 80 oranlarında hümik asit içerebileceğini belirtmiştir. Tüm bunlar göz önüne alındığında bu çalışmada ulaşılan hümik asit değerleri iyidir.

5.2 Öneriler

Bu çalışmamız ve sonuçlar ışığında kullanılan Şırnak ve civarı kömürlerinden elde edilen hümik asit miktarları daha önce çalışılan ve elde edilen optimum şart

çalışmalarında alınan sonuçlar doğrultusunda sonraki çalışmalara ışık tutabilir ve elde edilen yüksek verimli hümik asitler bitki besleme ve toprak düzenleme işlemlerinde kullanılabilir düzeydedir.

Bu HA yüzdesi linyitlerden gübre üretmek için linyitlerde aranan HA miktarınca zengin sayılabilecek bir değerdir.

Bu şekilde linyitlerden gübre üretimi için sanayiye ciddi bir yatırım yapılırsa linyitlerden üretilen gübreler sayesinde gübre ve gübre hammaddesi bakımından dışa bağımlılığımız azalacaktır. Böylelikle tarımsal gıda bakımından da dışa bağımlılığımız azalacaktır.

Aynı zamanda linyitlerimizin termik santrallerde kullanımı azalacak ve ekonomik olarak daha değerli bir alanda kullanılmaya başlanacaktır. Linyit yataklarının bulunduğu yörelere kurulacak gübre fabrikaları sayesinde de ciddi bir sıkıntı olan işsizlik sorununa kısmen de olsa çözüm getirecektir.

KAYNAKLAR

Ahmed, O., H., Husni, M., H., A., Anuar, A., E., Hanafi, M., M. 2003. Production of humic acid from pineapple leaf residue, Journal of Sustainable Agriculture, 22(1), 113 – 124.

Alagöz, Z. and Yılmaz E. 2009. Effects of different sources of organic matter on soil aggregate formation and stability: a laboratory study on a lithic rhodoxeralf from Turkey, Soil& Tillage Research, 103, 419-424.

Anonim a, 2010. http://www.izotar.com/en_bilgibankasi.aspx?id=8

Anonim b, 2009. Hümik Maddeler I, Web sitesi. http: //www.izotar.com/bitkidil5.htm. Erişim Tarihi: 2010.

Anonim c, 2009. Kömür (Linyit) Sektör Raporu TKİ Wep sitesi. http://www.enerji.gov.tr/

Anonim d, 2001. "Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu" Sekiz Beş Yıllık Kalkınma Planı, DPT, Ankara.

Anonim e, 1983. "Coal Information Report", OECD/IEA, Paris.

Anonim f, 2009. http://www.izotar.com/tr_bilgibankasi.aspx?id=20 Erişim Tarihi: 2013.

Anonim g, 2009. http://www.enerji.gov.tr/ Hazırlayan: Dr. Selami TOPRAK MTA Genel Müdürlüğü Maden Analizleri ve Teknolojisi Dairesi – Ankara, Erişim Tarihi: 2013.

Anonim ğ, 2011. http://www.tki.gov.tr/ Erişim Tarihi:2007

Anonymous, 2006 web sitesi:http://www.orfeteknik.com.tr/orta-kutuphane2.htm, Erisim Tarihi:02.02.2007

Aktaş, M., 1994. Bitki Besleme ve Toprak Verimliliği, A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları. Yayın No: 1361. Ders Kitabı; 395, Ankara.

Arıoğlu, E., Cander, Y., 1996. Kömür Aramacılığı, Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı, Vakıf Haftası Etkinliği, İ.T.Ü.

Ateşok, G., 1986, "Kömür Hazırlama", İstanbul, 190.

Ateşok, G. 2004. Kömür hazırlama ve teknolojisi, Yurt Madenciliği Geliştirme VakfıYayını, İstanbul.

Aydeniz, A., 1985, "Toprak Amenajmanı". AnkaraÜni.Zir.Fak.Ya.:928, Ders Kit.No:263, Ankara.

Baglieri, A., Ioppolo, A., Négre, M. and Gennari, M. 2007. A method for ısolating soil organic matter after the extraction of humic and fulvic acids, organic Geochemistry, 38, 140-150

Chassapis, K., Roulia, M. and Tsirigoti, D. 2009. Chemistry of metal–humic complexes contained in megalopolis lignite and potential application in modern organomineral fertilization, International Journal of Coal Geology, 78, 288–295

Çelik, C. 2003. İzotar A.Ş. Hasad Dergisi, Mayıs sayısı

Çolakoglu, H. 1996. Organo-mineral Gübre Üretimine Yeni Yaklasımlar. Tr.J. of Agriculture and Forestry, 20, s: 25–28. Özel Sayı Tübitak.

Demirbaş, A., 1984, "Yakıtlar Teknolojisi", S.Ü. Matbaası, Konya

Depel, G. 2000. Düsük Degerli Linyitin Tarımda Kullanılma Olanagı. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 54s.

Dizman M., Tutar A., Karaman M. R., Turan M. ve Horuz A., 2012. Hümik Madde Kavramı ve Kısa Bir Tarihi Bakış. *Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Dergisi,* 14 (1):11-24.

Dong, L., Cordova-Kreylos, A., L., Yang, J., Yuan, H. and Scow, K., M. 2009. Humi acids buffer the effects of urea on soil ammonia oxidizers and potential nitrification, Soil Biology & Biochemistry, 41, 1612-1621.

El-Damaty, A.A., Elgala, A.M., Hılal, M.H., Abd-El Latıf, I.A., 1975, "Studies on Humus Acids in Soils. II. Effect of Organic Residues and Soil Types on The Chemical Characteristics of Humic and Fulvic Acids". Egyptian Journal of Soil Sci.,15(2): 175-183.

Eyüpoğlu, F.,"Türkiye Topraklarının Verimlilik Durumu". Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü - Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Yayınları. Genel Yayın No: 220. ANKARA-1999)

Fong, S., S., Seng, L., Majri, N. and Mat, H. 2007. A comparative evaluation on the oxidative approaches for extraction of humic acids from low rank coal of Mukah, Sarawak, Sociedade Brasileira de Química, 18, 30-40.

Francioso, O., Ciavatta, C., Montecchio, D., Tugnoli, V., Sanchez-Cortes, S. and Gessa, C. 2003. Quantitative estimation of peat, brown coal and lignite humic acids sing chemical paremeters, 1H-NMR and DTA analyses, Bioresource Technology, 88,189-195.

Gerzabek, M.H., Ullah, S.M., 1990, "Influence of Fulvic and Humic Acids on Cd and Ni-Toxicity to Zea Mays (L.)". Boden Cultur, 41(2): 115-124.

Gerçeker, A. 1973. Production of fertilizer from peat, A master thesis Ortadogu Teknik Üniversitesi, Ankara.

Gezgin S., Dursun N. ve Gökmen Yılmaz F., 2012. Bitki YetiĢtiriciliğinde Hümik ve Fülvik Asit Kaynağı Olan TKİ-Humas'ın Kullanımı. *Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Dergisi*, 14 (1): 159-163.

Gezici, O., Kara, H., *Towards multimodal HPLC separations on humic acid-bonded aminopropyl silica: RPLC and HILIC behavior*

Giannouli, A., Kalaitzidis, S., Siavalas, G., Chatziapostolou, A., Christanis, K., Papazisimou, S., Papanicolaou, C. and Foscolos, A. 2009. Evaluation of greek low-rank coals as potential raw material for the production of soil amendments and organic fertilizers, International Journal of Coal Geology, 77, 383–393.

Gumuzzıo, J., Polo, A., Dıaz, M.A., Ibanez, J.J., 1985, "Ecological Aspects of Humification in Saline Soils in Central Spain. Reuved", Ecologie et de Biologie du Sd, 22(2): 193-203.

Hambly, E. M., 1998, "The Chemical Structure of Coal Tar and Char During Devolatilization", Brigham Young University, Degree Master of Science, USA.

Han, T., Aye, K. N. and Nwe, N. 2008. Production and effectiveness of SMART organic fertilizer from marine biowastes, Journal of Biotechnology, 136, 589-601.

Hümik Maddeler, (bt), 07 Nisan 2007, http://www.izotar.com/teknik10.htm.

Ibarra, J.V., and Orduna, P., 1986. Variation of the Metal Complexing Ability of Humic Acids with Coal Rank. FUEL, 65-1012.

Imbufe, A., U., Patti, A., F., Burrow, D., Surapaneni, A., Jackson, W., R. and Milner, A., D. 2005. Effects of potassium humate on aggregate stability of two soils from Victoria, Australia, Geoderma, 125, 321–330.

Jakson, R.W. 1994. Enviro Consultant service of evergreen, Humic, fulvic and Microbial Balance: Organic soil Conditioning, National First Place Nonfiction Award from Writer's Digest Journal, Colorado.

Jegatheesan, V. and Vigneswaran, S. 1997. Interaction between organic substances and submicron particles in deep bed filtration, Separation and Purification Technology, 12, 61-66.

Kara, H., 1988, Bazı linyitlerden elde edilen hümik asitlerin incelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Konya, 7.

Kemal, M., 1991. Linyit Kömürü Değerlendirilmesi ve Kullanımında Kömür Özelliklerinin Etkileri, Önal, G., Ateşok, G., Kömür Teknolojisi ve Kullanımı Semineri,YMGV,270-282s.

Kemal, M., Arslan, V., 1999. Kömür Teknolojisi (Genişletilmiş 3. Baskı), D.E.Ü., Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir.

Kural, O., 1978. Türkiye Linyitlerinde Hümik Asit Dağılımının İncelenmesi. İ.T.Ü. Maden Fakültesi, Maden Mühendisliği Böl., Doktora Tezi. İstanbul,115s.

Lee, J. 2010. Effect of application methods of organic fertilizer on growth, soil chemical properties and microbial densities in organic bulb onion production, ScientiaHorticulturae.

Leonardit, (bt), 10 Nisan 2007, http://www.alternatiftarim.com/leonardit.htm.

Lehtonen, K., Hanninen, K. and Ketola, M. 2001. Structurally bound lipids in peat humic acids, Organic Geochemistry, 32, 33-43.

Lguriati, A., Ait Baddi, G., El Mousadik, A., Gilard, V., Revel, J.C. and Hafidi, M. 2005. Analysis of humic acids from aerated and non-aerated urban landfill composts, Internetional Biodeterioration & Biodegradation, 56, 8-16.

Lobartini, J., C., Tan, K., H., Rema, J., A., Gingle, A., R., Pape, C. and Himmelsbach, D., S. 1992. The geochemical nature and agricultural ımportance of commercial humic matter, Science of Total Environment, 113, 1-15.

Lopez, R., Gondar, D., Iglesias, A., Fiol, S., Antelo J. and Arce, F. 2008. Acid properties of fulvic and humic acids isolated from two acid forest soils under different vegetation cover and soil depth, European Journal of Science, 59, 892-899.

Mackowsky, M Th., 1971, The Petrographic composition of coal and its practical importance: The Carboniferous deposits in the Federal Republic of Germany,H.Karrenberg (edit) Geologisches Landesamt Nordhein-Westfalen Krefeld, 189 -194.

Meısel, T. Lakatos, B. Mady, G., 1977, "Biopolymer-Metal Complex Systems. VII. Ion Exchange and Redox Capacity of Peat Humic Substances". Agrokémia és Talajtan, 26 (3/4): 269-280.

Metzger, L. 2010. Humic & fulvic acids: the black gold of agriculture?, Products and Trends, New AG International.

Mishra, B. Srıvastava, L.L., 1990, "Physico-Chemical Characteristics of HumicSubstances of Major Soil Associations of Bihar (India)". Plant and Soil, 122(2): 185-191.

Nishida, S. Ogawa, K. and Mıyashıta, I. 1967. Air oxidation of coal by the wet process II mechanısm of oxıdatıon of low rank coal by oxygen in the wet process Nosochenko, V.S. Chenets, T.V. Kolondıntseva, L.A. Vtyurıana, G.V. and Murzına,

Novak J., Kozler J., Janos P., Cezikova J., Tokarova, V., Madronova L., 2001, "Humic Acids from Coals of the North-Bohemia Coal Field I. Preparation and Characterisation", Reactive and Functional Polymer, 47, 101-109.

Özşen, H., 2003, "Bazı Türk Kömürlerinin Termogravimetrik Özelliklerin Belirlenmesi" Yüksek Lisans Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Pişkin S., "Kömür Kimyası ve Teknolojisi", Bölüm 3, "Kömürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri", 59-86, ed. Orhan Kural., 1988.

Pilanalı, N. ve Kaplan, M. 2001. Çileğin meyve rengi ile farklı formlarda uygulanan hümik asit ve toprağın bazı bitki besin maddesi kapsamları arasındaki ilişkilerin Belirlenmesi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Bilimleri Dergisi (J. Agric. Sci.), 12(1), 1-5.

Pehlivan, E. ve Arslan, G. 2006. Journal of Hazardous Materials 10;27-52

Robinson, E., C., Method for producing suspension fertilizer, United States Patent,5443613, 1995.

Senn, T.L. and Kingman, A.R. 1973. Agricultural experiment station A review of humus and hümic asids, South Carolına.

Senesi, N., Miano, T., M. and Brunetti, G. 1995. Humic-like substances in organic amendments and effects on native soil humic substances. In: Piccolo A., (ed.) Humic substances in Terrestrial Ecosystems, Amsterdam.

Shinozuka, T., Ito, A., Sasaki, O., Yazawa, Y. and Yamaguchi, T. 2001. Preparation of fulvic acid and low-molecular organic acids by oxidation of weathered coal humic acid, The Chemical Society of Japan, 3, 345-350.

Skhonde, M., P., Herod, A., A., van der Walt, T., J., Tsatsi, W., L. and Mokoena, K. 2006. The effect of thermal treatment on the compositional structure of humic acids extracted from South African bituminous coal, International Journal of Mineral Process, 81, 51–57.

Soyergin, S., 2003. Organik tarımda toprak verimliliğinin korunması, gübreler ve organik toprak iyileştiricieri. http://hümikasit.org/?&Bid=76389. Erişim Tarihi: 16.08.2010

Schachtschabel, P., Blume, H.P., Brummer, G., Hartge, K.H., Schwertmann, U., Fischer, W.R., Renger, M., Strebel, O., 1993, "Toprak Bilimi", Türkçeye Çevirenler: H. Özbek, Z. Kaya, M. Gök, H. Kaptan. Ç.Ü. Ziraat Fak. Genel yayın No: 73, Ders Kitapları Yayın No: 16, Adana.

Schnitzer, M., 1978, "Soil Organic Matter". Editörs: M. Schnıtzer and S.U. Khan, Elsevier Scientific Publishing Co., New York.

Schulze, D.G., Nagel, J.L., Scoyoc, G.E. van., Henderson, T.L., Baumgardner, M.F., Stott, D.E., 1993, "Significance of Organic Matter in Determining Soil Colors", Soil Color Proceedings of Symposium, San Antonia, Texas, 21-26 october 1990. Edited by Bingham, J.M., Ciolhosz, E.J., 71-90, Madison, USA; Soil Sci. Soc.of America Inc.

Stevenson, F.J. 1982. Humus chemistry: genesis, composition, reactions. ,Wiley-Interscience, New York

Stevenson, F.J., 1994. "Humus Chemistry: Genesis, Composition and Reactions",2nd edit ., Wiley, New York.

Şentürk, M., 1996. Kömür Aramacılığı, Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı; Vakıf Haftası, Aralık.

Tsai, S. C. 1982. Fundamentals of Coal Beneficiation and Utiliziation, Elsevier, New York

Van Krevelen, D.W., 1993, "Coal, Typology-Physics-Chemistry-Constitution",Elsevier, Amsterdam-London-New York-Tokyo.

Valdrighi, M., Pera, A., Agnolucci, M., Frassinetti, S., Lunardi, D. and Vallini, G. 1996. Effect of humic acids on phosphate level and energetic metabolism of tobacco BY-2 suspension cell cultures, Agriculture, Ecosystems and Environment, 58, 133-144.

Wang, W., Yang, H., Wang, X., Jiang, J. and Zhu, W. 2010. Effects of fulvic acid and humic acid on aluminum speciation in drinking water, Journal of Environmental Sciences, 22(2), 211–217.

Yiğit, F. ve Dikilitaş, M. 2008. Effect of humic applications on the root-rot diseases caused by fusarium spp. on tomato plants, Plant Pathology Journal, 7 (2), 179-182.

Zancani, M., Petrussa, E., Krajnakova, J., Casolo, V., Spaccini, R., Piccolo, A., Macri, F. and Vianello, A. 2009. Effect of humic acids on phosphate level and energetic metabolism of tobacco BY-2 suspension cell cultures, Environmental and Experimental Botany, 65, 287–295.

Zhimang, G., Xiaorong, W., Xueyuan, G., Jing, C., Liansheng, W., Lemei, D. And Yijun, C. 2001. Effects of fulvic acid on bioavailability of rare earth elements and GOT enzyme activity in wheat (triticum aestivum), Chemosphere, 44, 545-551.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Fatih ARLI
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : Konya 1983
Telefon : 05417682969
Faks :
e-mail : f.arli@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı	İlçe	İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Selçuklu Lisesi	Selçuklu	Konya	2000
Üniversite	:	Sütçü İmam Üniversitesi	Merkez	Maraş	2008
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi	Selçuklu	Konya	-
Doktora	:	----------			

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2008-2011	Delta Cam San. Tic. Ltd. Şti	Kimyager
2011-Devam Ed.	Şırnak Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

UZMANLIK ALANI

Analitik kimya

YABANCI DİLLER

İNGİLİZCE

ÜDS: 53.75

KPDS: 51.25

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

BİLGİSAYAR BİLGİLERİ

Microsoft Ofis,

Power Point,

Microsoft Word

SERTİFİKA BİLGİLERİ

Likit Kromotografisi Kütle Spektrometresi

19.20.21.10.2011 Ankara

Gaz Kromotografisi Kütle Spektrometresi

19.20.21.10.2011 Ankara

AAS Atomik absorbsiyon Spektrometresi

12.13.14/12/2011 Ankara

Nükleer Manyetik Rezonans

05.06.07/12/2011 Ankara

TS EN ISO 9001:2000 Kalite Yönetim Sistemi

03.04.05/2008 Kahramanmaraş

İDARİ GÖREVLERİ

Şırnak Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Enerji

Sistemleri Mühendisliği Erasbus, Farabi Bölüm Koordinatörü