

**T.C  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARGUVAN-PARÇIKAN (MALATYA)  
LİNYİTİNDEN HÜMİK ASİT ÜRETİM OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI**

**KADER ŞENTÜRK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**OCAK 2020**

Tezin Başlığı : Arguvan-Parçıkan (Malatya) Linyitinden Hümik Asit  
Üretim Olanaklarının Araştırılması  
Tezi Hazırlayan : Kader ŞENTÜRK  
Sınav Tarihi : 20 Ocak 2020

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Maden Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

### Sınav Jüri Üyeleri

Tez Danışmanı : **Dr. Ögr. Üyesi Mustafa BİRİNCİ** .....  
İnönü Üniversitesi

**Doç. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN** .....  
İnönü Üniversitesi

**Doç. Dr. Mehmet Deniz TURAN** .....  
Fırat Üniversitesi

**Prof. Dr. Kazım TÜRK**

Enstitü Müdürü

.....

## ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum 'Arguvan-Parçikan (Malatya) Linyitinden Hümik Asit Üretim Olanaklarının Araştırılması' başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynaklar bölümünde yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Kader ŞENTÜRK

# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

## ARGUVAN-PARÇIKAN (MALATYA) LİNYİTİNDEN HÜMİK ASİT ÜRETİM OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

Kader ŞENTÜRK

İnönü Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

82+viii sayfa

2020

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Mustafa BİRİNCİ

Bu çalışmada, Arguvan-Parçikan (Malatya) kömür sahasından temin edilen nispeten düşük kaliteli linyit kullanılarak hümik maddelerin ekstraksiyonu araştırılmıştır. Ekstraksiyon deneylerinde Kaliforniya Gıda ve Tarım Bölümü (CDFA) yöntemi uygulanmıştır. En yüksek hümik asit veriminin elde edildiği ideal liç koşulları: alkali konsantrasyonu 0,5 M, çözelti/katı oranı 20 mL/g, liç sıcaklığı 75 °C, liç süresi 4 saat olarak belirlenmiştir. Ekstraksiyon deneylerinde farklı tane boyutlarında sınıflandırılmış tüvenan kömür (yıkamamış kömür) ile yüzdürme batırma testi kullanılarak elde edilmiş farklı yoğunluk aralığındaki yıkamış kömürler kullanılmıştır. Her bir kömür numunesi NaOH, KOH ve Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> kullanılarak hazırlanmış alkali ekstraksiyon çözeltilerinde ayrı ayrı liç edilmiştir. Daha sonra liç çözeltisinden hümik asit çöktürülerek kömür örneklerinin % hümik asit verimi belirlenmiştir. En yüksek hümik asit verimine ise Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> liçi sonucunda ulaşılmıştır. Ayrıca elde edilen hümik asitlerin element analizi ve FTIR spektrumları incelenerek karakterize edilmiştir.

Elde edilen bulgulara göre, tüvenan kömür için en yüksek hümik asit verimine -4,75+2,36 mm tane boyut aralığındaki kömürün liçi ile ulaşılmıştır. Diğer taraftan -10+4,75 mm boyut aralığındaki tüvenan kömürün en yüksek hümik asit verimi %13,13 iken; aynı boyuttaki kömürün yıkaması ile elde edilen 1,5-1,6 g/cm<sup>3</sup> yoğunluk aralığındaki kömürün liçi ile hümik asit verimi artış göstererek %16,23 seviyesine çıkarılabilmektedir. Böylece kömür yıkamanın hümik asit ekstraksiyonu üzerine olumlu bir etki gösterdiği sonucuna varılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Linyit, kömür yıkama, alkali liç, hümik asit, elementel analiz, FTIR

## ABSTRACT

Master Thesis

### INVESTIGATION OF HUMIC ACID EXTRACTION POSSIBILITY FROM ARGUVAN-PARCIKAN (MALATYA) LIGNITE

Kader ŞENTÜRK

İnönü University  
Graduate School of Naturel and Applied Science  
Department of Mining Engineering

82 + viii pages

2020

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Mustafa BİRİNCİ

In this study, the extraction of humic substances from low-quality lignite samples obtained from Arguvan (Malatya) coal deposit was investigated by the California Department of Food and Agriculture (CDFA) method. The ideal conditions, in which the highest yield of humic acid was obtained, were found to be alkaline concentration 0.5 M, liquid/solid ratio 20 mL/g, leaching temperature 75 °C, leaching time 4 hour. In leaching experiments, raw coal (i.e. unwashed coal) sieved in different particle size and washed coals with different specific gravities obtained from float-sink test were used. Each coal sample was individually leached in alkaline media prepared using NaOH, KOH and Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Then, % humic acid of coal samples was determined by precipitation of humic acid from leach solution. In addition, the highest humic acid yield was achieved as x result of Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> leaching. The humic acids obtained from leaching tests were characterized by elemental analysis and FTIR spectrometry.

According to the experimental results, the highest humic acid yield for raw coal was reached by leaching of coal in the particle size of -4.75+2.36 mm. However. When the highest humic acid yield was 13.13% for raw coal in the particle size of -10 + 4.75 mm, humic acid yield of washed coal in the specific gravity of 1.5-1.6 g/cm<sup>3</sup> obtained from the same size coal increased to 16.23%. Finally, it was concluded that coal washing had a positive effect on humic acid extraction.

**KEYWORDS:** Lignite, coal washing, alkaline leaching, humic acid, elemental analysis, FTIR

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın seçiminde, planlanmasında ve yürütülmesinde öneri ve desteğini esirgmeden beni yönlendiren, değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana ışık tutan, danışman hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Mustafa BİRİNCİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım ve tez yazımı aşamamda bilgi birikim ve tecrübeleriyle yardımcı olan Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Yunus ÖNAL'a, MTA Genel Müdürlüğü'nde görevli Sayın Mehmet ÇÖTELİ'ye, Orbit Ekoloji Laboratuvarı A.Ş. laboratuvar sorumlusu Sayın Kurtuluş CUMALI'ya, Afşin Leonardit firma yetkilisi Sayın Ahmet KIR'a ve arkadaşlarıma ayrıca bilgi paylaşımında bulunan ve belge sağlayan TSE Kimya Laboratuvarı (Ankara) görevlilerine teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca tüm imkan ve kolaylıkları sağlayan Hocalarım Mühendislik Fakültesi Dekanı Sayın Prof. Dr Hikmet SİS'e ve Maden Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU'na teşekkür ederim.

Bu çalışmayı FYL-2018-1397 numaralı Proje ile maddi olarak destekleyen İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi' ne teşekkür ederim.

Tüm bu süreç boyunca benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen en sıkıntılı zamanlarımda bana destek olan sevgili aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Amaç.....	7
1.2. Kapsam.....	7
2. KURAMSAL TEMELLER.....	8
2.1. Hümik Maddeler .....	8
2.1.1. Hümik maddelerin oluşumu.....	8
2.1.2. Hümik maddelerin tanımı ve sınıflandırılması.....	8
2.1.3. Hümik maddelerin özellikleri .....	11
2.1.4. Hümik madde kaynakları.....	12
2.1.5. Hümik esaslı maddelerin kullanım alanları .....	13
2.1.6. Hümik maddelerin elde edilmesi.....	15
2.1.7. Hümik madde analiz yöntemleri.....	16
2.1.8. Hümik asitlerin FTIR titreşim bantlarının incelenmesi.....	20
2.2. Hümik Madde Kaynağı Olarak Kömür.....	21
2.2.1. Kömürün tanımı ve oluşumu.....	21
2.2.2. Kömürlerin sınıflandırılması.....	22
2.2.3. Kömürlerin zirai amaçla kullanımı.....	23
2.2.4. Kömürlerin yıkanabilme özelliği.....	25
2.2.5. Yüzdürme-batırma testi .....	26
2.2.6. Malatya-Arguvan linyit sahasının jeolojisi ve kömür özellikleri.....	28
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	32
3.1. Materyal.....	32
3.2. Yöntem.....	33
3.2.1. Kullanılan makine/ cihaz ve kimyasallar.....	34
3.2.2. Kömür hazırlama.....	35
3.2.3. Yüzdürme-batırma testi.....	37
3.2.4. Alkali liç işlemi ve hümik asit analizi.....	38

3.2.5.	Analizler ve karakterizasyon çalışmaları.....	40
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	41
4.1.	Tüvenan Kömürün Boyutlandırılması ve Boyutlandırılmış Kömürün Analizi...	41
4.2.	Kömür Yıkama ve Yıkanmış Kömürün Analizi.....	43
4.3.	Alkali Liç Koşullarının Belirlenmesi.....	48
4.3.1.	Alkali derişiminin etkisi.....	49
4.3.2.	Liç sıcaklığının etkisi.....	49
4.3.3.	Çözelti/katı oranı etkisi.....	51
4.3.4.	Liç süresinin etkisi.....	51
4.3.5.	Kömür tane boyunun etkisi.....	52
4.4.	Tüvenan Kömürün Alkali Liçi ve Hümik Asitlerin Karakterizasyonu.....	54
4.4.1.	Tüvenan kömürün alkali liçi.....	54
4.4.2.	Tüvenan kömürden elde edilen hümik asitlerin karakterizasyonu.....	56
4.5.	Yıkanmış Kömürün Alkali Liçi ve Hümik Asit Karakterizasyonu.....	64
4.5.1.	Yıkanmış kömürün alkali liçi.....	64
4.5.2.	Yıkanmış kömürden elde edilen hümik asitlerin karakterizasyonu.....	65
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	74
5.1.	Sonuçlar.....	74
5.2.	Öneriler.....	75
6.	KAYNAKLAR.....	76
	ÖZGEÇMİŞ.....	82



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Hümkik asidin molekül yapısı.....	10
Şekil 2.2.	Fulvik asidin molekül yapısı.....	10
Şekil 2.3.	Hümkik maddelerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin değişimi.....	12
Şekil 2.4.	Hümkik asit için örnek bir FTIR spektrumu.....	20
Şekil 2.5.	Kömürlerin sınıflandırılması ve kullanım alanlarının sektörel dağılımları	22
Şekil 2.6.	Kömür yıkama eğrileri.....	27
Şekil 2.7.	Yazıhan-Arguvan (Malatya) sahasının genel jeoloji haritası.....	28
Şekil 2.8.	Yazıhan-Arguvan yöresinin genelleştirilmiş sütun kesiti.....	29
Şekil 2.9.	Parçikan kömür sahasının genel görünüşü ve Bahadır Kömür İşletmesine ait yer üstü tesisleri.....	30
Şekil 2.10.	Kömür mostrasına ait bir görünüm.....	31
Şekil 3.1.	Parçikan kömür sahasının yer bulduru haritası.....	32
Şekil 3.2.	Deneysel çalışma özet akış şeması.....	34
Şekil 3.3.	Liç işleminde kullanılan sınıflandırılmış kömür örneklerinin hazırlanması.....	36
Şekil 3.4.	Yüzdürme-batırma deneylerinin düşük yoğunluktan başlayarak yapılışı...	37
Şekil 3.5.	Hümkik maddelerin ekstraksiyonu ve katı hümkik asit eldesi işlem aşamaları.....	39
Şekil 4.1.	Tane boyuna göre sınıflandırılmış tüvenan kömürlerin FTIR spektrumları.....	43
Şekil 4.2.	-10+4,75 mm boyutundaki kömür için çizilen kömür yıkama eğrileri.....	46
Şekil 4.3.	Yıkamış kömür numunelerinin FTIR spektroskopileri.....	48
Şekil 4.4.	Alkali derişiminin hümkik asit verimine etkisi.....	49
Şekil 4.5.	Liç sıcaklığının hümkik asit verimine etkisi.....	50
Şekil 4.6.	Çözelti/katı oranının hümkik asit verimine etkisi.....	51
Şekil 4.7.	Liç süresinin hümkik asit verimine etkisi.....	52
Şekil 4.8.	Kömür tane boyunun hümkik asit verimine etkisi.....	53
Şekil 4.9.	Kömür tane boyutu ve çözücü cinsinin hümkik asit verimine etkisi.....	56
Şekil 4.10.	-10+4,75 mm tüvenan kömürden elde edilen hümkik asitlerin FTIR spektrumları.....	60
Şekil 4.11.	-4,75+2,36 mm tüvenan kömürden elde edilen hümkik asitlerin FTIR spektrumları.....	61
Şekil 4.12.	-2,36+1,18 mm tüvenan kömürden elde edilen hümkik asitlerin FTIR spektrumları.....	62
Şekil 4.13.	-1,18 mm tüvenan kömürden elde edilen hümkik asitlerin FTIR spektrumları.....	63
Şekil 4.14.	Kömür yıkamanın (farklı yoğunluk aralıklarının) ve çözücü cinsinin hümkik asit verimine etkisi.....	65
Şekil 4.15.	-1,4 g/cm <sup>3</sup> yoğunluklu kömürden elde edilen hümkik asitlerin FTIR spektrumları.....	69
Şekil 4.16.	+1,4-1,5 g/cm <sup>3</sup> kömürden elde edilen hümkik asitlerin FTIR spektrumlar..	70
Şekil 4.17.	+1,5-1,6 g/cm <sup>3</sup> yoğunluklu kömürden elde edilen hümkik asitlerin FTIR spektrumları.....	71
Şekil 4.18.	+1,6-1,7 g/cm <sup>3</sup> yoğunluklu kömürden elde edilen hümkik asitlerin FTIR spektrumları.....	72
Şekil 4.19.	+1,7 g/cm <sup>3</sup> yoğunluklu kömürden elde edilen hümkik asitlerin FTIR spektrumları.....	73

## ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1.	Hümkik maddelerin ve diğer bazı moleküllerin elementel içerikleri..	11
Çizelge 2.2.	Doğal hümkik madde kaynakları ve içerdikleri toplam hümkik ve fulvik asit oranları.....	12
Çizelge 2.3.	Hümkik asitlerin bazı kullanım alanları.....	14
Çizelge 2.4.	Katı hümkik asit(leonardit) ve sıvı hümkik asitlerin üretimi ve satışı için taşınması gereken şartlar.....	15
Çizelge 2.5.	Toprak humusu ile kömür humusunun karşılaştırılması.....	24
Çizelge 2.6.	Parçikan kömürünün özellikleri.....	31
Çizelge 3.1.	Deneylerde kullanılan linyit numunesinin kısa ve elementel analizi	33
Çizelge 3.2.	Çalışmada kullanılan makine ve cihazlar.....	35
Çizelge 3.3.	Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler.....	35
Çizelge 3.4.	İdeal liç koşullarının belirlenmesinde denenen çalışma parametreleri.....	38
Çizelge 4.1.	Tane boyuna göre sınıflandırılmış tüvenan kömürlerin analiz sonuçları.....	41
Çizelge 4.2.	-10+4,75 mm boyutundaki kömürün yıkanmasıyla elde edilen yoğunluk fraksiyonlarının analizi.....	46
Çizelge 4.3.	-10+4,75 mm boyutundaki kömür için oluşturulan yüzdürme-batırma testi sonuç çizelgesi.....	47
Çizelge 4.4.	İdeal liç koşulları.....	54
Çizelge 4.5.	Farklı tane boyutundaki kömürlerden elde edilen hümkik asitlerin elementel analiz sonuçları.....	57
Çizelge 4.6.	Farklı yoğunluktaki kömürlerin liçi ile elde edilen hümkik asitlerin analizi.....	66

## SİMGELER VE KISALTMALAR

d/d	Devir/Dakika
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
CDFA	California Department of Food and Agriculture
DTA	Differential Thermal analysis
İBTAM	İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Merkezi
FTIR	Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre
SEM	Scanning Electron Microscopy
TGA	Thermal Gravimetric Analysis



## 1. GİRİŞ

Birçok kullanım alanı olan kömürler geçmişte olduğu gibi günümüzde de önemini korumaya devam etmektedir. Geçmiş yıllarda üretilen kömürlerin tamamına yakını özellikle ısınma ve birincil enerji kaynağı olarak değerlendirilmiştir. Günümüzde ise bu fonksiyonunu sürdürmeye devam etmekle birlikte birçok kimyasal ürünün elde edilmesinde en temel hammaddelerden birisi durumundadır. Bu gelişmelere bağlı olarak kömür üzerine yapılan araştırmalar da her geçen gün artarak devam etmektedir.

Türkiye'nin hemen hemen bütün bölgelerinde kömür oluşumlarına rastlanmakla birlikte, bunların büyük çoğunluğunu düşük kaliteli linyitler oluşturmaktadır. Ülkemizin pek çok yöresinde dağınık biçimde linyit ve turba kömürü rezervleri yer almaktadır. Özellikle en büyük kömür rezervinin bulunduğu Afşin-Elbistan linyitlerinin ve benzer oluşuma sahip diğer kömür yataklarının hümik madde içeriklerinin yüksek değerler içermesi hem endüstri hem de akademik çevrelerin ilgisini çeken güncel bir araştırma konusu durumundadır.

Diğer taraftan, Türkiye'de zirai amaçlı kullanılan topraklarının büyük bir kısmının organik madde miktarı tarımsal faaliyetlerden maksimum verimin alınmasını sağlayacak düzeyde değildir. Bu nedenle tarımsal alanda verimi ve kaliteyi arttırmak için çeşitli iyileştirmeler üzerine çalışılmaktadır. Bu çalışmalardan birisi de inorganik veya suni gübre kullanımınıdır. Ancak, bitkiler bazı organik olmayan besin maddelerini bu yoldan temin ederken toprağa karışan bu suni-inorganik gübreler bitki tarafından yeteri kadar özümsememekle birlikte kalan kısmının toprakta biriktiği ve yağmur, kar ve sulama gibi faktörlerle taşınarak yeraltı sularına karıştığı böylece önemli ekolojik problemlere neden olduğu bilinmektedir. İnorganik gübrelerin bu gibi olumsuz etkilerinden dolayı tarımda organik gübre kullanımı giderek artmaktadır. Organik maddeler toplam kütlede çok az miktarını teşkil etmesine karşın karmaşık ve heterojen yapıları nedeniyle toprağın dokusunu ve gübrelenmesini doğrudan etkilemektedir (Lopez vd., 2008). Bu aşamada topraktaki organik madde miktarını arttırmak için hümik maddelere daha fazla ihtiyaç duyulmaktadır.

Topraktaki hümik maddeler; hümik asit, fulvik asit ve hümin olmak üzere üç temel bileşenden oluşmaktadır (Hiradate vd., 2007). Bu maddeler alkali ve asidik

ortamlardaki çözünme durumlarına göre değişkenlik gösterirler. Hümik asitler ve fulvik asitler alkali metal tuzlarına dönüştürüldükten sonra suda yüksek oranda çözünür hale gelmektedir; hüminler ise hiçbir pH aralığında çözünmemektedir (Allard, 2006; Baglieri vd., 2007). Hümik maddelerin toprağın kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerini iyileştirerek bitki büyümesine ve doğal dengenin korunmasına katkı sağladığı ispatlanmıştır. Bu konuda, hümik maddelerin toprakta bulunan organik madde miktarını ve toprağın su tutma potansiyelini arttırdığı, bitkilerde kök ve gövde gelişimini hızlandırdığı, ürün verimini ciddi oranda arttırdığı, topraktaki mineral ve mikro elementlerin bitki tarafından alımını kolaylaştırdığı gibi etkilerinden bahsedilmektedir (Lipczynska ve Kochany, 2008; Zancani vd., 2009). Hümik maddelerin zirai amaçlı kullanımını dışında kimya, biyoloji, gıda, hayvancılık, sağlık, kozmetik gibi endüstrinin pek çok alanında kullanım alanı bulabilen çok kıymetli organik bir madde olduğu vurgulanmaktadır (Spaks,2003).

Hümik maddelerin kökeni ve kimyasal yapısını aydınlatmaya yönelik konularda uzun yıllardır çalışılıyor olmasına rağmen kesin bir bulguya henüz ulaşılamamıştır (Dizman vd., 2012). Ancak doğada mevcut olan tüm organik yapıları maddelerin içerisinde az veya çok oranda hümik ve fulvik asitlerin bulunduğu yapılan çalışmalar ile belirlenmiştir. Bugüne kadar yapılan araştırmalara göre en fazla hümik madde içeriğine sahip doğal kaynağın leonardit (bir tür tam linyitleşmemiş kahverengi genç kömür) olduğu ve %30-90 oranında hümik+fulvik asit ihtiva ettiği belirlenmiştir (Gezgin vd., 2012).

Bir hümik madde kaynağı olan linyitlerin yapısında ise %10 ila %80 arasında değişen miktarlarda hümik asit olduğu bilinmektedir (Allard., 2006, Allard ve Derene, 2007). Düşük kaliteli linyitlerin içerdikleri azot ve hümik asit oranlarının yüksek olması sebebiyle tarımda verimliliği arttırmak için kullanılmaktadır (Tuncalı vd., 2002).

Son zamanlarda gerek kömür ve türevlerinin gerekse başka biyokimyasal kaynakların (evsel ve çevresel atıklar, yosunlar, üzüm cibresi, vb) kullanılmasıyla sentezlenen hümik maddeler ve özellikleri ile ilgili dünyada ve ülkemizde çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Aşağıda bu çalışmalardan bazıları özetlenmiştir.

Kavuşan'ın (1993) hümik asitlerin karakterizasyonu konusunda yapmış olduğu çalışmada, FTIR spektrofotometresi ile hümik asitlerin molekül grupları ve

dağılımları belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, hümik asitlere ait molekül grupları belirli dalga boylarında pikler vermektedir ve karakteristik pikler  $1600-1620\text{ cm}^{-1}$ ,  $2840-2850\text{ cm}^{-1}$ ,  $2920\text{ cm}^{-1}$  ve  $3380-3430\text{ cm}^{-1}$  aralığındadır. Ayrıca  $1600-1620\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki absorpsiyonları daha görünür olup, hümik asitlerin yoğun bir aromatik yapıya sahip olduğu ve C=C bağlarının pik verdiği belirtilmiştir.

Valdriahi vd. (1996), Kompost malzemedan hümik asit ekstraksiyonunu araştırmışlardır. Bu çalışmada kompost malzemeler bir gün boyunca ve sabit sıcaklıkta ( $25^{\circ}\text{C}$ ),  $0,1\text{ M KOH}$  ile muamele edilmiş ve elde edilen çözelti  $800\text{ d/d}$  hızda 20 dakika süresince santrifüj edilmiştir. Daha sonra çözeltiliye  $6\text{ M H}_2\text{SO}_4$  eklenerek pH'sı 2'ye kadar düşürülmüş ve böylece hümik asit çöktürülmüştür. Buradan elde edilen hümik asidin elementel analizi yapılmış ve %35,25 C, %4,27 N ve %2,67 K ihtiva ettiği saptanmıştır.

Detroit ve Lebo (1997), asitlerde çözünebilen hümat üretimi için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemde hümik asit içeren leonardit  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$  ve  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ile sülfö-alkilleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Sonuç olarak % 70-75 verimle düşük pH'larda çözülebilen katı hümik asit elde edilmiştir.

Lehtonen vd. (2001) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada,  $-2\text{ mm}$  tane boyutuna indirilmiş turba numunesi kullanılmıştır. Örnekler bir gün boyunca kloroformlu su ile çözündürülmüştür. Daha sonra bu numunedan  $10\text{ g}$  alınıp  $0,1\text{ M NaOH}$  ile  $100\text{ mL}$  ölçülü 10 değişik kapta dinlendirilmiştir. Daha sonra dinlendirilmiş numuneler tekrar birleştirilmiş ve  $1400\text{ d/d}$ 'da 2 saat santrifüj uygulanmıştır. Sıvı kısmın üzerine pH'sı 2 ye düşünceye kadar HCl ilave edilerek hümik asit çöktürülmüştür. Çalışmanın sonucunda hümik asit verimi kuru bazda %44 olarak belirlenmiş ve yapılan elementel analiz sonucunda %56,5 C, %2,0 N, %1,2 kül saptanmıştır. Bu çalışmadan elde edilen bir başka önemli bulgu ise toplam hidroksil grubunun, karboksil grubundan daha fazla olduğunun tespit edilmesidir.

Kurbanlı vd. (2002) tarafından yapılan çalışmada, Kreulen yönteminden yararlanılarak; Beyşehir, Ermenek ve Ilgın kömür örneklerinin hümik asit içerikleri tespit edilmiştir. Burada Beyşehir, Ermenek ve Ilgından alınan linyitlerin hümik asit oranları sırasıyla %42, %30 ve %38 olarak belirlenmiştir.

Deveci (2004) yaptığı çalışmada, toprağın besin ihtiyacını gidermek için Türkiye'deki genç linyit yataklarından olan Beyşehir, Ilgın ve Ermenek (Konya)

kömür sahalarından toplanan düşük kaliteye sahip linyitlerin hümik asit içeriklerini belirlemiştir. Bu çalışmada hem linyitlerin hem de bu linyitlerden Kreulen yöntemiyle elde edilen hümik asitlerin amonyaklaştırılmasının optimizasyonu araştırılarak en yüksek organo-mineral gübre elde edebilmek için optimum amonyaklaşma şartları belirlenmiştir (55°C sıcaklık, 50 mesh tane boyutu, 1/6 katı/sıvı oranı, %15 NH<sub>4</sub>OH konsantrasyonu, 30 saat liç süresi). Deneyle neticesinde Konya çevresindeki linyitlerin yapısındaki hümik asitlerin %25-42 arasında olduğu ve bu linyitlerin organo-mineral gübre üretiminde kullanılabileceği öngörülmüştür.

Bozkurt (2005) hümik asit ekstraksiyonu konusunda yaptığı bir çalışmada, farklı derinliklerden alınan turba örneklerinin hümik asit oranlarını karşılaştırmıştır. Bunun için TSE ve Schnitzer yöntemlerinden yararlanılmıştır. Aynı derinliklerde TSE yöntemi ve Schnitzer yöntemi ile elde edilen % hümik asit oranları sırasıyla; 0-11 cm için 43,11 ve 29,4. 43-71 cm için 66,48 ve 58,80. 31-63 cm için 57,70 ve 60,60. 136 cm ve daha derinlerde ise 38,43 ve 27,50 dir.

Lgurati vd. (2005) tarafından yapılan çalışmada, oksitlenmiş ve oksitlenmemiş şehir çöplüğünden gübre elde edilerek hümik asit içerikleri analiz edilmiş analizler yapılırken 50 g numune 100 mL kloroform metanol (2:1 v/v) karışımı ile muamele edilmiş 0,1 N NaOH ile iki saat süreyle karıştırılmış ve 5000 d/d'da 25 dakika santrifüj yapılmış ve berrak çözelti elde edilinceye kadar bu işlem devam ettirilmiştir. Daha sonra çözeltiye H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilerek düşük pH'da hümik asit çöktürülmüştür. Bu çöktürülen hümik asitlerin elementel analizleri neticesinde içerdiği elementler %32 C, %3,96 H, %3,88 N ve %28,12 O olarak ölçülmüştür. Ayrıca burada sentezlenen hümik asitlerin FTIR analizleri de yapılarak içerdikleri organik gruplar incelenmiştir.

Özkan (2008) yapmış olduğu çalışmada, düşük kalorifik değere sahip olan Afşin-Elbistan, Muğla-Yatağan, Çorum-Osmancık kömürlerinden ekonomik olarak hümik asit eldesi ve gübre niteliği araştırılmıştır. Deneyle sonuçları kömür kimyasal analiz, IR, AAS ve elementel analiz gibi yöntemlerle değerlendirilmiştir. Tüm değerlendirmeler sonunda en yüksek hümik asit ekstat veriminin Afşin-Elbistan için %71,93, Muğla-Yatağan için %88,89, Çorum-Osmancık ise %80,93 olduğu saptanmıştır.

Giannouli vd. (2009), düşük kaliteli Yunan kömürlerinin hümik ve fülvik asit içeriklerini irdelemişlerdir. Çalışmada 2 g kömür numunesine 100 mL 0,1 M NaOH eklenerek oda sıcaklığında bir gün boyunca muamele edilmiştir. Santrifüjle ayrılan sıvı kısmın üzerine pH 1 oluncaya kadar HCl eklenerek hümik asitlerin çökmesi sağlanmış ve 70 °C'de kurutulmuştur. Çözeltide kalan fulvik asitler ise sırasıyla XAD-8 ve katyon değiştirici reçineden geçirilmiş ve dondurularak katı halde alınmıştır. Son olarak katı numunelerin her birine analiz yapılarak %52,2-69,6 oranında hümik asit ve %1,3-32,7 oranlarında ise fülvik asit ihtiva ettiği görülmüştür.

Engin vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada, Niğde, Uşak, Meriç, Soma, Muğla, Denizli, Çanakkale ve Adıyaman illerinden alınan leonardit ve linyit örneklerinin karakterizasyonu yapılmıştır. Bunun için her bir örneğin fiziksel ve kimyasal analizleri yapılarak hümik madde kaynağı olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Buna göre; Meriç, Adıyaman ve Denizli illerindeki leonarditlerin kullanılabilmesi ancak Uşak, Soma ve Niğde illerindeki hammaddelerin hümik asit içeriğinin düşük olduğu tespit edilmiştir.

Arlı (2015) tarafından yapılan bir çalışmada, Güneydoğu Anadolu Bölgesinden çıkarılan linyitlerin hümik asit miktarlarını araştırmıştır. Burada hammadde olarak Şırnak-Uludere, Şırnak-Merkez ve Şırnak-Cizre linyitleri kullanılmıştır. Genel olarak HCl, pH ve KOH miktarları ile sıcaklık ve karıştırma sürelerinin ekstraksiyon verimine olan etkileri incelenmiş ve sonuçlar susuz temelde verilmiştir. Buna göre Uludere linyitinde maksimum 70 °C de %33,95 verim ve optimum şartta %27,04 hümik asit, Şırnak-Merkez linyitinden maksimum 6 saat karıştırma süresinde %39,87 verim ve optimum şartta %34,53 hümik asit, Cizre linyitinden 9 saat karıştırma süresi %40,58, verim ve optimum şartta %37,25 hümik asit elde edilmiştir.

Bentli vd. (2015) yapmış oldukları çalışmada, leonarditten alkali liç yöntemi ile hümik asit üretimini araştırmışlardır. Çalışmada Uşak ilinden temin edilen leonardit numunesi Kreulen yöntemi ile iki farklı çözücü, liç süresi ve reaksiyon sıcaklığı parametreleri denenerek hümat verimi araştırılmıştır. Deney sonuçlarına göre 0,5 M NaOH ile yapılan liçte oda sıcaklığında (23 °C), 60 dk karıştırma süresi ve 750 d/d karıştırma hızında %80-85 hümik asit verimi elde edilmiş ve bu koşullar hümik asit üretiminde optimum işlem parametreleri olarak belirlenmiştir.



Hümik asitlerin seramik teknolojisinde kullanımı üzerine Souza ve Braganca (2017) yaptıkları çalışmada, alt bitümlü kömürden elde ettikleri hümik asit bileşimini alümina süspansiyonunda denemişlerdir. Reolojik testler neticesinde hümik asitlerin alümina süspansiyonunun viskozitesini düşürdüğü ve seramik endüstrisi için iyi bir dağıtıcı olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca elde edilen hümik asitler elementel analiz, zeta potansiyeli, bulanıklık, FTIR, TGA/DTA, SEM yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiş ve reolojik sonuçlarla uyumluluğu tartışılmıştır.

Malatya ilinde rezerv ve kalite açısından sınırlı sayıda linyit oluşumları söz konusudur. Bununla beraber Malatya ilinin Arguvan ilçesine bağlı Parçikan sahasında yer alan linyit kömürleri uzun bir süredir işletilmektedir. Yeraltı üretim yöntemleriyle işletilen kömür, çoğunlukla daha kaliteli ithal kömürler ile karıştırılarak, enerji üretimi amacıyla sanayide yakıt olarak kullanılmaktadır. Zaman zaman bilimsel araştırmalara da konu olan bu kömürler üzerine bugüne kadar yapılan çalışmalar daha çok sahanın jeolojisi ve kömür özelliklerinin tespiti ile kömür kalitesini iyileştirmeye yönelik yıkama işlemlerini kapsamaktadır. Diğer taraftan, üretilen kömürlerin yakıt dışında kullanımı konusunda güncel bir çalışma bulunmamaktadır.

Aksoğan ve Bentli (2017), yapmış oldukları çalışmada Malatya-Arguvan linyitlerinin yıkanabilirlik özelliği araştırılmış ilk olarak -31,5+19, -19+4,75 -4,75+0,5 mm tane boyutlarında yüzdürme-batıma testleri yapılmış, yıkanabilirlik özellikleri araştırılarak zor yıkanan kömürler sınıfına girdiği tespit edilmiştir. Yine Aksoğan (2017), tarafından yapılan doktora tezi çalışmasında Arguvan-Malatya linyitlerinin yüzdürme-batırma, sallantılı masa, Reicherd spirali, Falcon konsantratörü ve flotasyon yöntemleriyle zenginleştirme çalışmaları yapılmıştır. Zenginleştirme yöntemleri içerisinde hem kül hem de kükürt uzaklaştırma açısından en başarılı yöntemin Reichert spirali olduğu belirlenmiştir. Zenginleştirme yöntemlerinin piroliz ve sıvılaştırma ürün verimleri ve katı ürünün kalitesi üzerine oldukça olumlu bir etkisinin olduğu ortaya çıkarılmıştır. Parçikan formasyonu ilk kez Önal (1995), tarafından adlandırılmış ayrıca birimin stratigrafisi, kömür potansiyeli ve formasyon özellikleri hakkında önemli tanımlar yapmıştır. Yayık (2006), Parçikan formasyonundan derlediği numuneleri incelemesi sonucu: *Cyprideis torosa* (Jones) *Cyprideis pannonica* (Mehes) *Heterocypris salina* (Brady) gibi fosillerin varlığını belirlemiştir.

## 1.1. Amaç

Bu çalışmada, Malatya'nın ekonomik öneme sahip tek kömür kaynağı olan Parçikan linyitinden alkali liç yöntemi kullanılarak hümik maddelerin ekstraksiyonu amaçlanmıştır. Bu amaçla, liç işlemlerinde hem tüvenan kömür hem de yüzdürme-batırma işlemiyle farklı yoğunluklara ayrılmış temiz kömür örnekleri kullanılmış; elde edilen liç sonuçları karşılaştırılarak kömür yıkamanın hümik asit verimine etkisi araştırılmıştır. Çeşitli liç parametrelerinin etkisinin de incelendiği bu çalışmada, en yüksek ekstraksiyon verimine ulaşmak ve özellikle zirai amaçlı kullanılacak spesifikasyonda bir katı hümik asit konsantresi elde edilmeye çalışılmıştır.

## 1.2. Kapsam

Tez kapsamında;

- i. Kömür hazırlama işlemleri,
- ii. Kömür yıkama (kömür yüzdürme-batırma testleri),
- iii. Tüvenan ve yıkanmış kömürden alkali liç yöntemiyle hümik asit ekstraksiyonu ve hümik asitlerin çöktürülmesi,
- iv. Kömür analizleri ve hümik asitlerin karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Hümik Maddeler

#### 2.1.1. Hümik maddelerin oluşumu

Hümik temelli maddelerin kaynağı, oluşumu, yapısı gibi konulardaki çalışmalar uzun yıllardan beri devam etmektedir. Hümik maddelerin oluşum mekanizmasına ilişkin çeşitli görüş ve teoriler ileri sürülmüştür. Bu konudaki araştırmalar incelendiğinde *Şeker-Amin Teorisi*, *Lignin Teorisi* ve *Polifenol Teorisi*'nin ön plana çıktığı görülmektedir. Aşağıda bu teoriler özet olarak verilmiştir

*Şeker-Amin Teorisi*: Bu teori en eski teori olarak bilinmektedir. Burada mikroorganizmaların etkisi ile proteinlerin amino asitlere, karbonhidratların ise şekerli bileşiklere dönüştüğü varsayılmaktadır (Doğan vd., 2010).

*Lignin Teorisi*: Bu teoriye göre hümik esaslı maddeler doğrudan ligninin değişiminden oluştuğu ve bitkilerin sahip olduğu hatırı sayılı miktardaki selülozun ise tükendiği ifade edilmektedir. Selülozun mikroorganizmalar tarafından kısa süre içerisinde karbonik asit, metan ve su haline geldiği ve selülozun bozulması neticesinde ortamdaki lignin miktarının arttığı ve sabunlaşma ile bu maddelerin hümik asitlere dönüştüğü düşünülmektedir (Doğan vd., 2010).

*Polifenol Teorisi*: Polifenoller, bitkilerde bulunan ve bazı çiçek ve bitkilere rengini veren kimyasal maddelerdir. Lignin selüloz ve diğer polisakkaritlere olan mikroorganizmaların faaliyetleri sonucu fenolikaldehitler ve asitler, sonuçta da polifenoller oluşmaktadır. Mikroorganizmalar aracılığıyla oksitlenerek kinonlar oluşur. Kinonlar ise amino grup bileşikleriyle kondenzasyon reaksiyona girerek koyu renkli hümik asitlere benzeyen büyük molekül ağırlığına sahip maddeleri oluşturmaktadır (Doğan vd. , 2010).

#### 2.1.2. Hümik maddelerin tanımı ve sınıflandırılması

Toprağın yapısına bakıldığında temelde iki ana kısımdan meydana geldiği bilinmektedir. Bunlar hümik ve hümik olmayan kısımlardır. Şeker, lipitler, karbonhidratlar, amino asitler gibi maddeler toprağın hümik olmayan kısmını teşkil ederler (Çelik, 2003; Metzger, 2010). Hümik kısım ise fulvik asit, hümik asit ve hümin olmak üzere üç ana kısımdan meydana gelir.

Bu maddeler için toprak organik maddeleri deyimi kullanılır. Hümik maddeler tabiatta leonardit, linyit ve torf yatakları, deniz tabanları ve toprağın yapısında yer almaktadır.

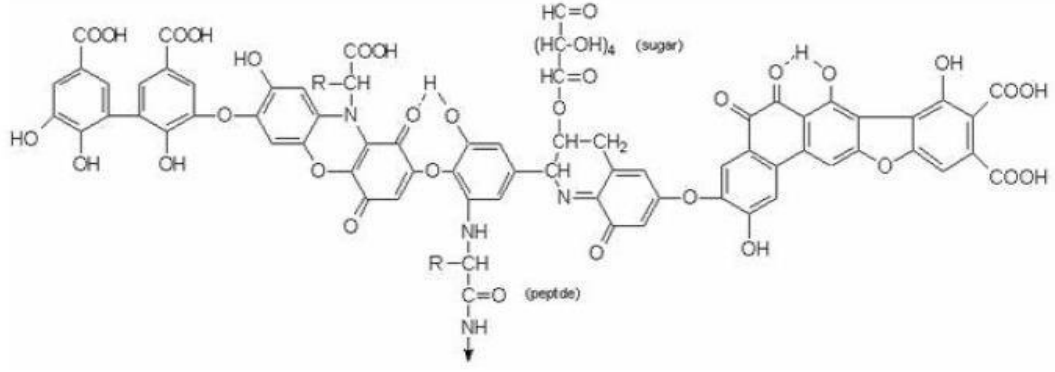
Hümik maddeler başlıca, karboksil ve fenolik olmak üzere çeşitli asidik fonksiyonel grupları kapsayan karmaşık ve çok işlevselli büyük molekülü yapılarıdır (Perdue, 1985; Jones vd., 1998; Janos vd., 2008).

Kimyasal olarak kararlı, koyu renkli ve yüksek molekül ağırlığına sahip olan hümik maddeler ortalama %44-58 C, %42-46 O, %6-8 H'den oluşturmaktadır. Hümik maddelerdeki hidrojenin %80'i karbona geri kalan kısımları ise oksijene bağlıdır. Asit-baz titrasyonlarından, nükleer manyetik rezonans (NMR) ve infrared (IR) spektroskopisi gibi analitik yöntemlerden bulunan veriler ışığında hümik maddelerin fenolik ve karboksilik OH ihtiva eden bir sıra zayıf asit gruplarını içerdiği anlaşılmaktadır (Akıncı, 2011).

Hümik maddelerin H/C oranları genel itibariyle 0,90 ila 1,35 arasındadır (Aiken vd., 1985). H/C oranının 1'e yakın olduğu durumlarda molekülün benzen molekülüne yaklaştığı kabul edilir ve yapı benzene yaklaştığı takdirde apolarlık özelliği artacağı için polar olan sudaki çözünürlüğü azalır. Böylece hümik asit molekülleri bolca hidrojen ihtiva eden pH<2 (aralıklarında) çözünmez olurken fulvik asit molekülleri her pH değerinde çözünür özellik göstermektedir (Sönmez,2011).

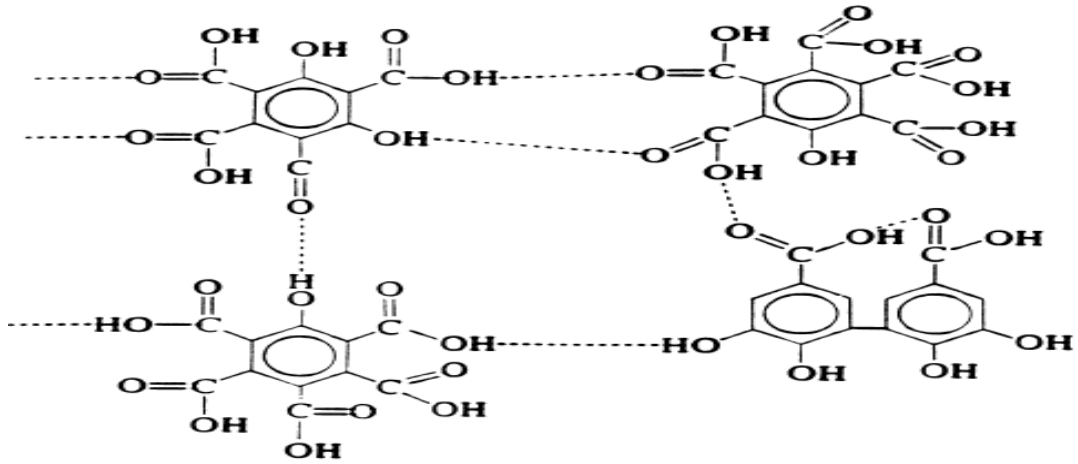
Hüminler, katı hümik madde kaynağının hiçbir pH aralığında suda çözünmeyen bir kısımdır. Molekül yapısı çok büyüktür ve hümik maddeler içerisinde çözünmeye en dirençli olan yapıdır (Stevenson, 1982). Sönmez (2011), hümin moleküllerinin alkali ortamda çözünmemesinin nedenini alifatik polisakkarit bileşenlerinin varlığına bağlamıştır. Bu özellik hüminleri hümik asitlerden ayıran en tipik göstergedir.

Hümik asitler, 2'den küçük pH değerlerindeki sularda çözünmezken daha yüksek pH değerindeki su veya alkali ortamlarda çözünebilirler. Mol ağırlığı fazla olmakla birlikte uzun zincirli bir molekül yapısına sahiptir (Şekil 2.1). Renkleri koyu kahverengi ile siyah arasında değişmektedir. Dört aromatik halkalı yapı ve halkalar arasında C=O bağları mevcuttur (Özkan, 2007).



Şekil 2.1. Hümik asidin molekül yapısı (Stevenson 1982)

Fulvik asitler, tüm pH derecelerindeki suda veya çözeltilerde çözünebilen bir fraksiyondur. Renkleri açık sarı ile sarı kahverengi arasındadır. Mol ağırlığı düşük olmakla birlikte kısa molekül yapısına sahiptirler (Şekil 2.2). Genel itibarıyla polisilik bir yapıda olup C=O bakımından zengindirler (Özkan,2007).



Şekil 2.2. Fulvik asidin molekül yapısı (Jegatheesan ve Vigneswaran, 1997)

Hümik asidin alkolde çözünebilen fakat suda çözünemeyen kısmına ise ulmik asit denir. Rengi sarımtırak yeşilden griye doğru değişmektedir (Engin ve Çöcen, 2012).

Hümik maddelerin yapısı oluşum koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Moleküllerin organik kompleks yapıcılara bağlanması fonksiyonel gruplar aracılığıyla sağlanır. Öncelikle karboksil (-COOH), karbonil (C=O), fenolik, hidroksi ve sülfhidril (-SH) grupları mevcuttur (Ibarra and Orduna, 1986).

### 2.1.3. Hümik maddelerin özellikleri

Hümik asit ve fulvik asit gibi maddelerin yapısını belirlemek için çok uzun yıllardır çalışmalar yapılmasına rağmen bu maddelerin karmaşık yapıları tam olarak çözülememiştir. Ancak farklı metal iyonlarıyla kompleks oluşturabilme hümik maddelerin bu reaktif özellikleri yapılarında var olan fonksiyonel gruplardan kaynaklanmaktadır (Wang vd., 2010).

Moleküllerin çözünebilirlikleri moleküllerin boyutuna bağlı olarak değişmektedir. Hüminler çok büyük moleküllere sahip olduğundan suda çözünmezler. Hümik maddelerin molekül büyüklükleri birbirinden değişik olduğundan çözünürlükleri de buna bağlı olarak değişir yani fulvik asitler hümik asitlere göre daha küçük moleküllere sahip olduğu için suda daha iyi çözünürler (Özdemir, 2011).

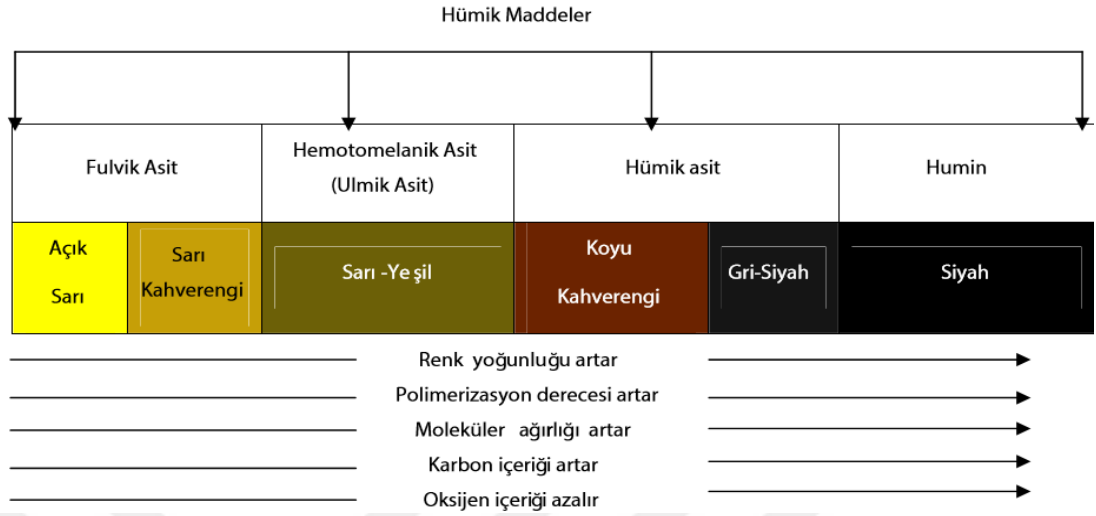
Genel manada organik maddelerin temellerini oluşturan C, H, O, N elementlerinin hümik maddeler ve bazı moleküllerinin bulunma yüzdeleri Çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Hümik maddelerin ve diğer bazı moleküllerin elementel içerikleri (kuru külsüz temele göre) (Metzger, 2010).

Molekül	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)
Fulvik asitler	44-49	3,5-5	44-69	2-4
Hümik asitler	52-62	3-5,5	30-33	3,5-5
Proteinler	50-55	6,5-7,3	19-24	15-19
Lignin	62-69	5-6,5	26-33	-

Hümik asit genellikle koyu kahverengi ile siyah renk aralığında koloidal bir maddedir ve hidrofilik özellik gösterir. Ayrıca tadı acı ve asidiktir. Farklı araştırmacılar hümik asidin molekül ağırlığı için 300'den başlayan 90000 g/mol'e kadar değişen değerler elde etmişlerdir. Bunun sebebi kullanılan hammaddeler ve seçilen liç yöntemlerinin farklılığıdır (Kunç, 2002). Hümik asidin herhangi bir kristal yapısı olmadığı düşünülse de, kurutulduktan sonra hümik asit parçacıklarının çoğu şekil olarak şeker kristallerine benzer şekilde rombik yapıdadır (Ay, 2014).

Şekil 2.3'te hümik maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin fulvik asitten hüminlere kadar nasıl değiştiği gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Hümik maddelerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin değişimi (Engin ve Çöcen, 2013).

#### 2.1.4. Hümik madde kaynakları

Hümik maddeler tabiatta fosil kaynakların çeşitli kimyasal ve fiziksel değişimlere uğramasıyla meydana gelirler. Hümik maddeler doğada en fazla leonardit, linyit ve turba yatakları, okyanus ve deniz tabanları ayrıca bitkisel artıkların varlığından dolayı toprakta bulunmaktadır (Mockowiak vd., 2001). Doğal hümik madde kaynakları ve bu kaynaklara ait hümik ve fulvik asit oranları Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Doğal hümik madde kaynakları ve içerdikleri toplam hümik ve fulvik asit oranları (Çelik, 2003)

Doğal kaynak	Hümik ve fulvik asit oranları (%)
Leonardit	40-90
Torf	10-30
Linyit katmanları	10-30
Hayvan gübresi	5-15
Kompost	2-5
Toprak	1-5
Arıtma çamuru	1-5
Taş kömürü	0-1

### 2.1.5. Hümik esaslı maddelerin kullanım alanları

Tarımda kullanılan zirai ilaçlar ile yapay gübrelerin çevreyi kirletmesi, uzun zaman içinde toprağın verimliliğini azaltması ve tarım faaliyetlerini olumsuz etkilemesinden dolayı dünyada ve ülkemizde organik tarıma geçme isteğinin önemi gün geçtikçe artmaktadır. Bu tarım yöntemlerinde organik esaslı maddelerden yararlanılmaktadır. Bu maddeler arasında önemli bir yer tutan hümik asit ile organomineral gübre üretilmesi için hammadde olarak kömürden yararlanılmaktadır (Doğan vd., 2010).

Hümik asitler bitki gelişiminde önemli bir yere sahiptirler. Kömürlerden ticari anlamda hümik asitler toz ya da sıvı olarak kullanılabilirler. Toprağa, tohuma veya direkt bitkiye uygulanabilirler. Ayrıca bitki besinleri ve tarım ilaçlarına da eklenerek kullanılabilirler (Kolsarıcı vd., 2005). Hümik asit oranları yüksek turba ve linyitler hiçbir işlem gerektirmeden uygulanabilmesi büyük bir avantajdır. Hümik asitlerin diğer avantajları ise ekolojik dengenin korunmasına yardımcı olmaları ve aşırı kullanımlarından dolayı herhangi bir zararlı etkilerinin olmamasıdır. Bununla birlikte Hümik asitler tüm dünyada kabul görmüş sertifikaya sahip organik gübrelerdir (Aktaş, 1991)

Tarımda toprak düzenleyici olarak kullanılan hümik asitler, gübrelerin tamamlayıcısı olarak uygulanırlar. Ayrıca sağladığı yararlarından bazıları aşağıdaki gibi sıralanabilir.

-Topraktaki yararlı eser elementleri bünyesine alarak çözelti fazında tutup bitkilerin bu elementlerden yararlanmasına yardım eder.

- Toprağın suyu tutmasını sağlar.
- Tohum çimlenme hızını ve miktarını artırır.
- Toprakta mikro flora gelişimi destekler.

Hümik esaslı maddelerin tarımda toprak düzenleyici olarak kullanılmasının yanında diğer sanayi dallarında da kullanım olanağı bulunduğu literatür bilgilerinden anlaşılmaktadır. Söz konusu alanlardan bazıları Çizelge 2.3'te verilmiştir.



Çizelge 2.3. Hümik asitlerin bazı kullanım alanları (Anonim, 2019a)

Kullanım Alanı	Özellikleri
Atık su Arıtımı	-Zehirli metal iyonlarının uzaklaştırılması, -Çözünmüş hava flotasyon hücrelerinde var olan yağ, organik madde ve askıda kalan maddelerin uzaklaştırılmasında yardımcı madde olarak kullanılmaktadır.
Çimento ve beton	-Betonlarda sıvılaştırıcı olarak, -Çimento ve betonlarda yoğunluk kontrol maddesi olarak, -Çimento ve betonun su absorblama kapasitesinin azaltılmasında kullanılmaktadır.
Sondajlama	-Yağ ve su esaslı sondaj sıvılarında kayıp önleme katkısı olarak kullanır.
Kâğıt	-Bazı koyu renkli kâğıtlarda özel dolgu maddesi olarak (bazı sıvıların penetrasyonunu önlemek için),
Baskı mürekkeplerinde	-Siyah ve koyu renkli mürekkeplerde reolojik özelliklerinin iyileştirilmesi, -Bazı solvent esaslı sistemlerde dispersant özelliği bulunmaktadır
Ecza ve kozmetik	-Hümik asitler bazı enzimlerin aktivitesini (özellikle deri) değiştirmektedir bu sebeple eczacılıkta banyo tuzları ve yapay çamur banyolarının hazırlanmasında kullanılmaktadır. -Hümik asit içeren ürünler (farklı koruyucularla birlikte ) romatizma ve kadın hastalıklarının tedavisinde kullanılır.
Boya ve kaplama	-Siyah renk verici, özel pigment ve yağ esaslı boyalarda reolojik kontrol, endüstriyel kaplama ve cilalama amaçlı kullanılmaktadır.
Köpük giderici	-Koyu rengin sorun yaratmadığı durumlarda katı ve sıvı olarak köpük giderici olarak kullanılmaktadır. (yüzey alanı ve hidrofobik yapısından ötürü)

Sıvı olarak kullanımlarda hümik madde kaynakları reaktör denilen makinelerde kimyasal işlemden geçirilerek sıvı hümik asit kazanılır. Homojenize ve susuzlandırma işlemlerinden sonra hümik asit şişelenip veya kurutulduktan sonra toz halinde satışa sunulur. Sıvı veya katı formlu hümik asitler sulama suyuna eklenerek kullanılabilceği gibi direkt yapraklara da uygulanabilmektedir. Ayrıca katı hümik asitler tek başlarına kullanılabilceği gibi kimyasal gübrelerle de harmanlanarak kullanılabilirler. Gelişmiş ülkelerde tarımda kimyasal gübre kullanımına sınırlamalar getirilmiş olması organik temelli gübrelere olan talepleri giderek arttırmıştır.

Ülkemizde ise hümik asitler toprak düzenleyiciler olarak sınıflandırılmış ve ilk kez 22.04.2003 Tarih ve 25078 sayılı Resmi Gazete de yayımlanan mevzuatta yer almıştır. Daha sonra 04.05.2004 Tarih ve 25452 sayılı Resmi Gazete de ise bazı

kısımlar değiştirilerek tekrar yayımlanmıştır. Mevzuat hükümlerine göre; katı hümik asitler (leonardit) ile sıvı hümik asitlerin üretilmesi ve piyasaya arzı için bazı koşulların sağlanması gerekmektedir (Çizelge 2.4).

Çizelge 2.4. Katı hümik asit (leonardit) ve sıvı hümik asitlerin üretimi ve satışı için taşınması gereken şartlar (Anonim, 2004)

Katı haldeki humik tozu (leonardit)	<ul style="list-style-type: none"><li>- Toplam organik madde en az %25</li><li>- Toplam hümik + fulvik asit en az %5</li><li>- Hümik asit en az %3</li><li>- Nem en çok %30</li><li>-10 mm'lik elekten ürünün %90'ı geçecektir.</li><li>-Üründe kullanılan hammaddeler belirtilecektir</li><li>- Etiket bilgilerinde pH belirtilecektir</li><li>- Toplam azot (eğer %1'i geçerse) belirtilecektir</li></ul>
Sıvı haldeki humik asitler	<ul style="list-style-type: none"><li>- Toplam hümik + fulvik asit en az %15</li><li>- Hümik asit en az %7</li><li>- Etiket bilgilerinde pH belirtilecektir</li></ul>

### 2.1.6. Hümik maddelerin elde edilmesi

Son zamanlarda gerek kömür türevli gerekse diğer organik maddelerin katı atık, deniz yosunu vb kullanılmasıyla hümik asitler farklı kimyasal metotlarla sentezlenebilmektedir. Literatüre konu olmuş ve standartlaşmış bazı yöntemler şunlardır:

*a) Yükseltgenme yöntemi:* Linyit kömürünün hümik asit oranını arttırmak için ilk akla gelen yöntem yükseltgenmedir. Uygun yöntemler kullanılarak, uygun şartlar altında yapılan kuru veya yaş yükseltgenme ile ulminlere alkali çözeltilerde tekrar çözünebilme özelliği kazandırılabilir. Bununla sentezlenen maddelere “yeniden canlandırılmış hümik asitler” adı verilir. Yükseltgenme basamakları ilerledikçe KOH'de çözünme miktarı artırılır daha sonra çözeltilere asit eklenmesiyle hümik asit kazanılır. Oluşan çözelti pas renginde olup %30 ila %40 oranında oksijen ihtiva eder (Eser, 2011).

Organik çözücüler kullanılarak linyitlerden üretilen hümik asitler daha sonra HNO<sub>3</sub> ile muamele edilerek nitro hümik asit türleri elde edilebilmiştir. Buradan elde edilen her iki asidinde aromatik hidroksil asitlerin karışımı olduğu ve değişikliğin

(-OH) ve (-COOH) gruplarının mevcudiyetinden kaynaklandığı ileri sürülmüştür (Gerçeker, 1973).

*b) Kreulen yöntemi:* Bu yöntemde özetle yaklaşık 1g kömür erlene konularak üzerine saf su ile %5 NaOH eklenir. Bu karışım hamurlaşırsa üzerine aynı oranda su ve NaOH ilavesi yapılır. Erlen açık alevde kaynatıldıktan sonra su altında soğutulur ve içindeki karışım santrifüj yapılır. Çözeltiler tekrar erlene alınarak çalkalanır ve seyreltik HCl ile çözeltinin pH'sı 3'e düşürülür. Daha sonra çözelti süzülerek elde edilen katı sabit tartıma gelinceye kadar kurutup tartılır (Özkan, 2007).

*c) Macar yöntemi:* Yaklaşık 1 g numune tartılarak behere alınır. Üstüne %5 HCl eklenerek karıştırılır. Biraz dinlendirildikten sonra süzülerek saf su ile yıkanır, çökeltiyle içinde katı bulunan filtre kağıdı saat camının üstüne konarak 80 °C'de, CO<sub>2</sub> atmosferinde tamamen kurutulur. Bütün madde uzun boylu bir balona aktarılarak üzerine %1 NaOH ilave edilir. İyice karıştırılarak, balona geri soğutucu bağlanıp 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. Çözelti İyice karıştırıldıktan sonra, saat camıyla örtülmüş olarak bırakılır. Renksiz çözeltiyi, çöken hümik asitlerden dekante ederek çökelti az miktarda damıtık suyla yıkanıp süzgeç kağıdından süzülür. Filtre kağıdı ve yıkanmış çökelti sırasıyla 80 °C ve 105 °C'de kurutulur ve desikatörde soğutulduktan sonra tartılır (Kural 1978).

### **2.1.7. Hümik madde analiz yöntemleri**

Organik maddelerin hümik madde içeriklerinin belirlenmesi için çeşitli analiz yöntemleri geliştirilmiştir. Aşağıda dünyada ve ülkemizde kullanılmakta olan bazı standartlaşmış analiz yöntemleri tanıtılmıştır.

*a) TS 5869 ISO 5073 Yöntemi:* Bu yöntem linyitlerin ve kahverengi kömürlerin hümik asit içeriklerinin belirlenmesinde kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Burada kolorimetrik yöntemle; toplam ve serbest hümik asitler hesaplanabilmektedir (TSE, 2003). Bu yöntemin temeli topraktaki organik maddenin tespit edilmesi amacıyla kullanılan Walkley-Black ile aynıdır. Kromat ile organik kısmın oksitlenmesi ve çözeltideki kromatın titre edilmesine dayanır. Bu yöntemin başlıca işlem aşamaları şunlardır:

i) 0,2 g kadar örnek 250 mL'lik erlene alınır. Üstüne 150 mL alkali sodyum pirofosfat çözeltisi ilave edilir.

ii) Sıcak su banyosunda 2 saat boyunca ısıtılır.

iii) Daha sonra çözelti oda sıcaklığına gelene kadar bekletilir ve 250 mL çizgisine kadar saf su ile tamamlandıktan sonra süzülür

iv) Süzölmüş ekstrattan 5 mL alınıp 250 mL'lik balona konur üzerine potasyum dikromat yükseltgeneme çözeltisinden 5 mL ve 15 mL derişik HCl çözeltiye eklenerek kaynar su banyosunda 30 dakika ısıtılır.

v) Çözelti yaklaşık 100 mL seyreltildikten sonra üzerine 3 damla 1,10 fenantrolin indikatörü damlatılır ve amonyum demir (II) sülfat titrasyon çözeltisi ile kiremit kırmızısına dönünceye kadar titre edilir.

vi) Tanık deneyleri için aynı işlemler boş sodyum pirofosfat çözeltisi için yapılır. Analiz yapılan numunelerin toplam ve serbest hümik asit içeriği ( $W_{HA,f}$ ) kütlece olarak aşağıdaki formülle hesaplanır (TS, 2003).

$$W_{HA} = \frac{(V_0 - V_1) \times 0,003 \times c}{0,59 \times m} \times \frac{V_e}{V_a} \times 100 \quad (2.1)$$

Burada;

0,003: Karbonun mili mol kütlesi (g/ $\mu$ mol)

$V_0$ : Tanık titrasyonunda kullanılan amonyum demir (II) sülfat titrasyon çözeltisi hacmi (mL)

$V_1$ : Ekstratların titrasyonunda kullanılan amonyum demir (II) sülfat titrasyon çözeltisinin hacmi (mL)

c: Amonyum demir (II) sülfat titrasyon çözeltisinin konsantrasyonu (mol/Lt)

$V_e$ : Ekstratın hacmi (mL)

$V_a$ : Titrasyon için alınan numune çözeltisinin hacmi (mL)

0,59: Kahverengi kömür ve linyitlerdeki hümik asitlerin ortalama karbon içeriği

m: Deney için alınmış numunenin kütlesi (g) dir.

*b) Kaliforniya tarım ve gıda bölümü (CDFA) yöntemi:* Bu yöntem Kaliforniya Tarım ve Gıda Bölümü (CFDA) tarafından organik materyallerin hümik asit içeriğini saptamaya yönelik geliştirilen HA4/JC numaralı bir hümik asit analiz yöntemidir. İşlem basamakları kısaca aşağıda özetlenmiştir.

i) Öncelikle hümik asit ihtiva eden örnekten 0,2 g alınarak alınır. (A kabı) üzerine 50 mL 1 N NaOH ilave edilir.

ii) Mekanik çalkalayıcıya alınan katı örnekler bir buçuk, sıvılar ise yarım saat süreyle çalkalanır. Daha sonra üzerine 5 mL %1 NaOH ilave edilerek 2000 d/d'da 25 dakika süreyle santrifüj yapılır. Çökmeyen kısmı alınır. (B kabı)

iii) A kabına 10 mL %1 NaOH eklenerek 2000 d/d'da 25 dakika santrifüj yapılır.

iv) Daha sonra üstte kalan sıvı B kabına konarak pH'sı 1-2 olana kadar derişik HCl ilavesi yapılarak 2000 d/d'da 25 dakika santrifüj işlemi uygulandıktan sonra üstte kalan kısım atılır.

v) Kalan katı kısmın üzerine önceden hidroklorik asit eklenerek pH'sı 1-2 arasına düşürülmüş saf sudan 25 mL eklenerek karıştırıldıktan sonra 2000 d/d'da santrifüj edilir ve üstte kalan sıvı atılır. Bu işlem toplamda üç kez tekrarlanır. Sonunda hümik asidin toplandığı B kabı 100-110°C'de etüvde sabit tartıma gelineceye kadar kurutulur. (1 gece)

vi) Desikatörde soğutularak tartılır ve aşağıdaki formülde yerine yazılarak hümik asit içeriği bulunmuş olur (CFDA, 1996).

$$\text{Hümik asit (\%)} = \frac{m}{n} \times 100 \quad (2.2)$$

Burada,

m: Etüv sonrası tartılan örnek (g),

n: Örneğin ağırlığı (g) dir.

c) *Humatların hümik ve fulvik asit bileşenlerinin ayrılması ve analizi yöntemi:*

Bu yöntemim uygulama basamakları aşağıda kısaca özetlenmiştir.

i) 0,8 g kadar numune alınıp üzerine 10 mL 0,1 N NaOH eklenerek bir saat süreyle çalkalanır. (1 no'lu kap) daha sonra 1000 d/d'da santrifüj edilir.

ii) Üstte kalan sıvı kısım başka bir kaba boşaltılır. (2 no'lu kap)

iii) 1 no'lu kabın üzerine tekrar 10 mL 0,1 N NaOH ilave edilerek 10-15 dakika çalkalandıktan sonra santrifüj yapılır. Üstte kalan sıvı 2 no'lu kaba eklenir ve bu işlem aynı şekilde 3 kez tekrarlanır.

iv) 2 no'lu kaptaki toplanan sıvının pH'sı 1 oluncaya kadar 6 M HCl ve bir gece dinlendirilir.

v) Fülvik ve hümik asitleri birbirinden ayırmak amacıyla santrifüj yapılır burada sıvı kısım atılırken katı kısmın üzerine önceden pH'sı HCl kullanılarak 1'e düşürülmüş 10 mL saf su eklenerek çalkalanır ve santrifüj yapılır. Santrifüj sonrası sıvı kısım dökülür. Kalan katı kısım (hümik asit) önceden daraları alınmış porselen krozelere konularak etüvde 400 °C'de etüvde bir gece bekletildikten sonra ağırlıkları tartılır. Bulunan değer aşağıda verilen formülde yerine yazılarak hesaplama tamamlanır (Özkan,2008).

$$\text{Hümik asit (\%)} = \frac{m}{n} \times 100 \quad (2.3)$$

Burada;

m: Etüv sonrası tartılan örnek (g),

n: Örneğin FKT değeri (g) olarak alınır.

d) *MVR (Multivariate Regression Method) yöntemi:* Bu metodun çalışma prensibi aşağıda verilmiştir.

i) İlk olarak hümik asit içeren materyalden 2 g örnek alınıp tartılır. Daha sonra 5 mL'lik santrifüj tüpüne konularak üzerine yeterli miktarda NaOH, DTPA ve etanol içeren ekstraksiyon çözeltisi eklenir ve çalkalandıktan sonra santrifüj edilir.

ii) Üstte kalan sıvı kısımdan örnek alınıp damıtık su eklenerek seyreltme yapılır.

iii) Aldirich hümik asitten elde edilen 1000 ppm'lik stok çözeltisinden 0, 50, 100 ve 200 ppm bank çözeltileri hazırlanır.

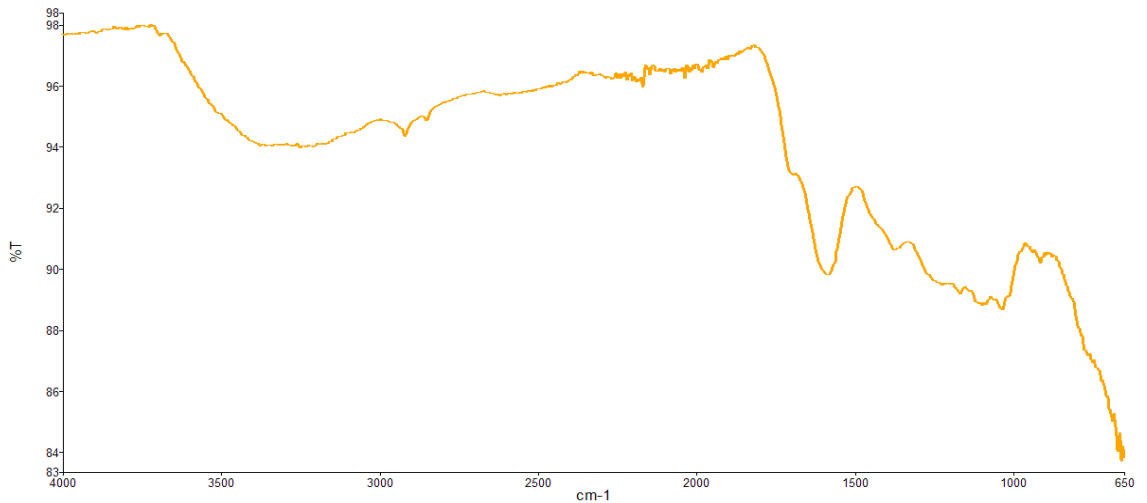
iv) 450 nm'de spektrofotometre de önce saf su (blank), 50, 100 ve 200 ppm'lik standart çözeltiler ile örnek çözeltilerden okuma yapılarak aşağıdaki formüle göre hesaplama yapılır (Anonim, 2019b).

ppm HA = (okunan ppm değeri).(seyreltme faktörü)

$$\%HA = (\text{ppm HA}) / 10.000 \quad (2.4)$$

### 2.1.8. Hümik asitlerin FTIR titreşim bantlarının incelenmesi

Organik materyallerdeki hümik maddelerin karakterize edilebilmesi için diğer yöntemlere kıyasla daha ucuz ve uygulaması kolay olan Forier Transformlı İnfrared (FTIR) spektroskopisi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Tatzber vd., 2007; Ellerbrock ve Keiser, 2005). Bu yöntemin olumlu yönleri; analizi yapılan hümik maddelerin yapısındaki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi vermesi ve incelenecek örneklerin organik moleküler yapılarının parçalanmadan incelenmesine imkan sağlamasıdır Şekil 2.4'te hümik asit için örnek bir FTIR spektrumunun görünümü verilmiştir.



Şekil 2.4. Hümik asit için örnek bir FTIR spektrumu

Genel olarak linyitlerden elde edilen hümik asit örneklerinin spektrumları incelendiğinde tüm numunelerin benzer dalga boylarında pikler verdiği bilinmektedir.

Bu fonksiyonel gruplar ve görüldükleri dalga boyları şöyledir:

- 3424 – 3369  $\text{cm}^{-1}$ : Alkol veya fenollerden kaynaklı –OH ve –NH titreşimleri
- 2924 – 2851  $\text{cm}^{-1}$ : – CH esneme titreşimi
- 1720 – 1604  $\text{cm}^{-1}$ : C=C veya C=O esneme titreşimleri
- 1454 – 1390  $\text{cm}^{-1}$ : – SH esneme veya –CH eğilme titreşimleri
- 1280 – 1235  $\text{cm}^{-1}$ : – OH eğilme veya C=O esneme titreşimleri
- 1162 – 1120  $\text{cm}^{-1}$ : C=O esneme titreşimi
- 1058 – 1030  $\text{cm}^{-1}$ : Sülfonik asit ( $\text{RSO}_3\text{H}$ ) veya C=O esneme titreşimleri
- 991 – 808  $\text{cm}^{-1}$  : – CH eğilme titreşimi
- 800  $\text{cm}^{-1}$ > : Halojenli C-X titreşimleri (Özdemir, 2011).

## 2.2. Hümik Madde Kaynağı Olarak Kömür

### 2.2.1. Kömürün tanımı ve oluşumu

Kömür, heterojen lignoselülozik bitki parçalarından meydana gelen, tabakalaşma gösteren bataklıklarda oluşan, yanabilen, katı fosil organik kütlelerdir. Kömürün içerisinde; büyük oranda C, az miktarda H, O, S ve N elementlerinin yanı sıra inorganik (kil, sişt ve değişen oranlarda çok sayıda element) maddelerde bulunmaktadır (Anonim, 2019c). Kömürler diğer kayaların arasında damarlar halinde milyonlarca yıl ısı, basınç ve mikrobiyolojik faktörlerin etkisiyle oluşturulmuştur. Organik maddelerin kömüre dönüşümü sürecinde vuku bulan olayları iki grupta incelemek mümkündür (Ateşok, 2009; Al, 2011). Bunlar;

1. Turbaların oluşması,
2. Turbaların kömüre dönüşmesidir.

Bitkisel ve hayvansal organik atıkların oksijensiz ortamlarda mikroorganizmalar tarafından ayrıştırılan organik bileşiklerin etkisi ile meydana gelen organik tortul kütlelere turba denir. Turbaların üst üste birikmesiyle dehidrasyon, dematanizasyon

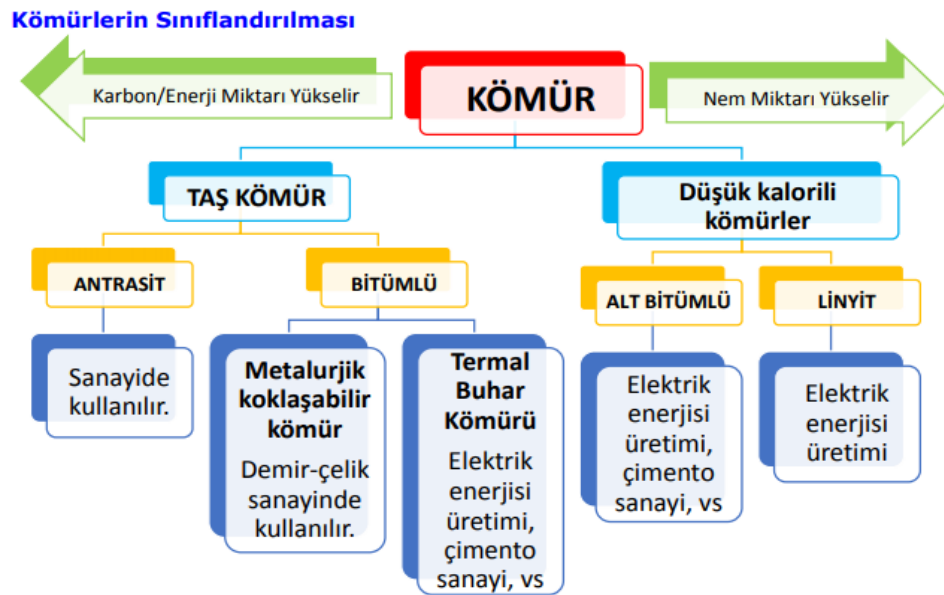


ve dekarboksilasyon olarak tanımlanan süreçler neticesinde değişim geçirmesi sonucu organik tortul kayaç haline gelmesiyle kömür ve sapropelitler meydana gelir (Kavuşan, 2007; Al, 2011).

### 2.2.2. Kömürlerin sınıflandırılması

Kömürlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden, kömürlerin sınıflandırılmasında ve kömür kalitesinin belirlenmesinde yararlanılmaktadır. Bir kömürün kalitesinin belirlenmesi için pek çok uluslararası kuruluş ASTM ( the American Society for Testing and materyals.), ISO (International organisation for standardisation) vb. tarafından analiz standartları geliştirilmiş ve günümüzde bu çalışmalar hala devam etmektedir (Erdoğan, 2014).

Türkiye’de ise kömürler; turba, linyit, taş kömürü ve antrasit olarak sınıflandırılmakla birlikte bu sınıflandırma, uluslararası kömür sınıflandırmalarıyla uyum göstermemektedir (Al, 2011). Linyit ve alt bitümlü kömürler genellikle yumuşak, kolayca ufalanabilen ve mat görünümündedir. Bu tip kömürlerin ana özelliği göreceli olarak çok yüksek nem içerir ve karbon içerikleri düşüktür. Antrasit ve bitümlü kömürler ise genellikle daha sert, dayanıklı, siyah renkli ve parlak görünümündedir. C oranları daha yüksektir. Kömürlerin sınıflandırılması ve kullanım alanlarının sektörel bazda gösterimi basit olarak Şekil 2.5’te verilmiştir.



Şekil 2.5. Kömürlerin sınıflandırılması ve kullanım alanlarının sektörel dağılımları

### 2.2.3. Kömürlerin zirai amaçla kullanımı

Kömürlerin yapısında bulunan başlıca elementler; C, H, N, S, K vb. dir. Kömürlerin toprak humusuna benzer yapıya sahip olmasından dolayı gübre olarak değerlendirilebileceği birçok araştırmacı tarafından öne sürülmüştür. Kömürden elde edilen gübre hem bitkiye azot sağlamakta hem de bitki için önem arz eden karbon vererek bitkiyi beslemekte ve mikro elemanlarla zehirlenmenin önüne geçmektedir (Al, 2011).

Yeni teknolojiler ile belirlenen ve tarımda kullanılmasıyla oldukça tatmin edilen sonuçlar veren bir ürün tanımlanmıştır. Bu madde leonardittir ve hümatların en önemli kaynağı olarak karşımıza çıkmaktadır. Leonardit, yüksek oranda hümik maddeler ve karbon içermekle birlikte bünyesinde pek çok büyük ve küçük besin ögesi barındıran, henüz tamamen kömürleşmemiş tabii organik bir maddedir. Fowkes ve Frost (1959)'da yapmış oldukları bazı kimyasal analizler sonucunda leonarditin  $C_{140}H_{126}O_5(COOH)_{17}(OH)_7(CO)_{10}(OCH_3)$  molekül formülüne sahip olduğunu ileri sürmüşlerdir. Meydana gelmesi hayvan ve bitki kalıntılarının basınç, sıcaklık, nem, oksidasyon ile spesifik birçok jeolojik koşul gerektiğinden tabiatta ender olarak rastlanır ve özellikleri de yöreden yöreye değişiklik gösterir. Hatırı sayılır miktarda hümik maddeleri ihtiva ettiği için önemli bir ekonomik potansiyele sahiptir (Küçükyumruk vd., 2014).

Linyit, turba ile bitümlü kömür arasındaki bir kömür türü olup kahverengi kömür veya odun kömürü isimleriyle bilinmektedir. Bir metre kalınlığında linyit kömürünün meydana gelmesi için 2400-3000 senenin geçmesi gerekmektedir (Doğru, 1978). Hümik asitler bu linyitlerin en önemli kısmını oluşturmaktadır.

Gerek ülkemizde gerekse dünyada yapılan sayısız araştırma; okside olmuş kömürlerin yapısının toprak humusu, organik madde ile benzer olduğu ve bu nedenle turba, leonardit ve linyit gibi oluşumların gübre olarak değerlendirilebileceği düşüncesi ön plana çıkmıştır. Organik maddenin toprakta olmaması o toprağın biyolojik olarak ölmüş olacağını anlamına geldiğini diğer gübreleme, sulama gibi birçok çalışmanın bu çerçevede anlamsızlaşacağını göstermiştir. Eksikliğinde toprakta mikrobiyal faaliyetlerin yapılamayacağı, toprakta azot tutunumu ve bitkinin anlık streslere karşı gerekli direnci gösteremeyeceği söylenebilir. Doğada yer alan doğal okside kömürler bunlardan sentezlenen hümik ve fulvik asitlerin kimyasal

açından toprak humusuna benzerliği Çizelge 2.5'te verilmiştir. Bu sebeple bolca humus içeren kahverengi kömürlerin (turba, linyit vb) tek başlarına veya suni gübrelerle karıştırılarak kullanılmaları mümkün olabilmektedir (Peker ve Kural, 1979).

Çizelge 2.5. Toprak humusu ile kömür humusunun karşılaştırılması. (Stevenson 1984,1994; Kural, 1978; Çöteli vd., 2008; Doğan, 2010'dan alıntı yapılarak düzenlenmiştir.)

Bileşen	Toprak humusu	Kömür humusu	Hümkik asit	Fülvik asit
C (%)	60,50	63,92	53,8-58,7	40,7-50,6
H (%)	6,62	2,12	3,2-6,2	3,8-7,0
N (%)	3,12	2,73	0,8-4,3	0,9-3,3
S (%)	1,19	0,30	0,1-1,5	0,1-3,6
O (%)	28,57	30,93	32,8-38,3	39,7-49,8
pH<7			Çözünmez	Çözünür
pH>7			Çözünür	Çözünür
Suda (pH=7)			Çözünmez	Çözünür
Molekül ağırlığı			20000-50000	180-20000
Oksijenin fonksiyonel grup dağılımı				
Fenol	18,50	4,73	10-38	9-19
Karbonil	-	4,20	4,23	4-11
Karboksil	10,20	12,50		
Alkol			13-15	11-16
Metoksil			1-5	1-2
Karbonil			4-23	4-11

Türkiye'de verimli birinci sınıf toprak miktarı oldukça azdır. Toprakların büyük kısmı ise beşinci, altıncı, yedinci hatta sekizinci sınıftadır. Bunun en büyük sebebi ise toprakların su tutma kapasiteleri düşük olması ve çok az organik madde içermesidir (Kural, 1988).

Bu konuyla ilgili olarak Kural (1978), tarafından hazırlanan "Türkiye linyitlerinde hümkik asit dağılımının incelenmesi" isimli doktora tezinde özetle şu bulgulara ulaşılmıştır:

- Elbistan linyitlerinin yaklaşık % 48 olan hümkik asit değeri ile hümkik asit üretimi için en uygun saha olduğu,
- Jeolojik olarak genç kömürlerin hümkik asit oranlarının daha yüksek olduğu,
- Uzun zaman oksidasyona uğrayan kömürlerin hümkik asit oranlarında artış olduğu,

- Yüzeye yakın kömürlerin hümik asit içeriklerinin daha yüksek olduğu, derinlere inildikçe hümik asidin azaldığı,
- Hümik asitlerdeki sabit ve elementel karbon ile azot ve hidrojen arasında bir lineer ilişki olduğu belirlenmiştir.

#### **2.2.4. Kömürlerin yıkanabilme özelliği**

Bir cevherdeki çeşitli minerallerin kimyasal yapılarını bozmadan, endüstrinin ihtiyacı olan en uygun hammadde haline getirmeye ve ekonomik değer taşıyan minerallerin, ekonomik değeri olmayan minerallerden ayrılma işlemlerinin bütününe “Cevher Hazırlama” veya “Cevher Zenginleştirme” denir. Bir cevherin endüstride kullanılabilmesi için kullanım alanlarının farklılığına göre; cevheri oluşturan tanelerin belirli bir büyüklükte olması, cevherin içerdiği kıymetli element veya kıymetli mineral yüzdesinin belirli bir yüzdenin üstünde olması, cevherin içerdiği zararlı element veya zararlı mineral yüzdesinin ise belirli bir yüzdenin altında olması gibi şartlar aranır. Bu şartlar cevher hazırlama yöntemleriyle sağlanabilmektedir. Şöyle ki; tane boyutlarının istenen büyüklükte olması için: boyut küçültme (kırma, öğütme), boyuta göre sınıflandırma (eleme, sınıflama) işlemleri uygulanmaktadır. Kıymetli element yüzdesinin artırılması ve zararlı element yüzdesinin azaltılması ise cevherdeki artık malzemelerin atılmasıyla sağlanmaktadır. Bu yöntemde, artık malzemenin atılmasıyla geriye kalan kısım, kıymetli mineral yönünden zenginleşeceğinden bu yönüme cevher zenginleştirme yöntemi denilmektedir. Metal madenlerinin zenginleştirilmesi sonucu amaç kıymetli element yüzdesinin mümkün olduğunca yüksek olduğu bir konsantre elde etmek böylece izabe (eritme) maliyetini düşürerek saf metal üretmektir (Anonim, 2020).

Üretilen tüvenan kömürün tüm parçacıkları içinde organik ve mineral kökenli maddeler bulunmaktadır. Kömür çok ince öğütülse dahi organik ve mineral maddeler kömürün parçacıkları içinde bir miktar kalmakta ve zenginleştirme yöntemleri ile tamamen bertaraf edilememektedir. Kömürün fiziksel zenginleştirilmesi; düşük mineral madde ihtiva eden kömür parçacıkların, yüksek mineral madde ihtiva eden parçacıklarından ayrılmasını sağlamaktadır. Bu ayrılma ise genellikle yoğunluk yardımı ile yapılmaktadır.

Kömürlerin yıkanabilme özelliklerinin belirlenmesi için pek çok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden bazıları; release test, tree test, reverse-release,

timed-released, locked-cycle test, tüp flotasyonu, köpüksüz flotasyon ve film flotasyonudur. Bu yöntemler sayesinde kömürün kül, kükürt gibi safsızlıklarının temizlenmesinin zorluğu veya kolaylığı ayrıca elde edilen temiz kömür içeriği ve yıkama verimi gibi özellikleri tespit edilir. Bununla birlikte ideal yıkama eğrilerinin çizilmesi sonucu teorik yıkama eğrilerinin çizilmesiyle de yıkanabilirlik sınırları belirlenmektedir (Randolp, 1997)

### **2.2.5. Yüzdürme-batırma testi**

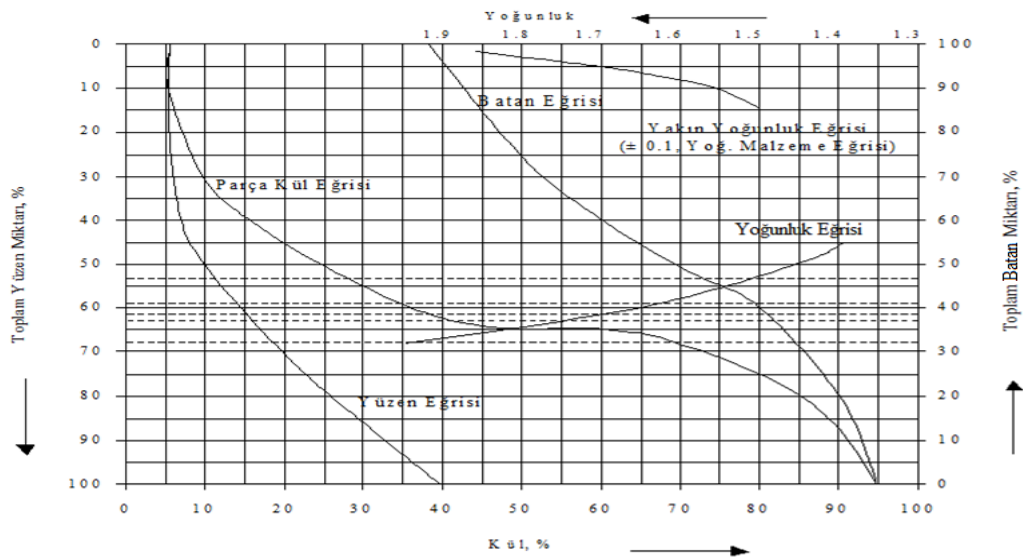
Fiziksel ayırma yöntemlerinin başında özgül ağırlık farkına dayanılarak zenginleştirme yöntemleri (gravimetrik yöntemler) gelmektedir. Bu yöntemlerin esası ayırma ortamına bırakılan mineral tanelerinin aralarındaki yoğunluk farklılıklarından dolayı farklı şekillerde hareket ederek birbirlerinden ayrılmasına dayanır. Ağır ortam ayırması yöntemi, gravite yöntemleri arasında en basiti olup bu yöntem kullanılarak yapılan zenginleştirme işlemlerinde daha ekonomik olarak temiz kömür üretilmektedir. Bu yöntemde belirli yoğunluktaki ağır sıvı içeren bir banyoya beslenen kömür tanelerinden özgül ağırlığı akışkan ortamın özgül ağırlığından büyük olanların batması, küçük olanların ise yüzmesi ile ayırma işlemi gerçekleştirilir. Kömürü artığından ayırmak için ağır ortam sisteminde genellikle özgül ağırlığı 2,0'den küçük olan ağır ortamlar kullanılır.

Ağır-ortam ayırmasının en tipik laboratuvar uygulaması kömüre uygulanan yüzdürme-batırma testidir. Bu test sonucunda kömür farklı yoğunluk gruplarına ayrılmakta ve kömür yoğunluğu ile kömür külü arasındaki ilişki ortaya konulmaktadır. Yüzdürme-batırma deneyleri kömür ve şist yoğunlukları arasında seçilen değişik yoğunluklarda hazırlanmış ağır sıvı banyolarında yapılır. Deney öncesinde ASTM veya TSE standartlarına uygun eleklerde veya kömürün kullanım alınarak seçilen eleklerle boyuta göre sınıflandırma yapılır. Genellikle 100, 50, 18, 10, 6 ve 0,5 mm açıklıklı eleklerle kullanılarak 50-100, 18-50, 10-18, 6-10 ve 0,5-6 mm gibi çeşitli boyut gruplarına ayrılan kömürlerle ayrı ayrı yüzdürme batırma deneyleri yapılır. Ağır sıvı olarak genellikle farklı konsantrasyonlarda hazırlanan çinko klorür çözeltileri kullanılır. Hazırlanacak yoğunluklar kömürün cinsine ve deneyin özelliğine göre seçilir. Çinko klorür ile 1,90 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğa kadar ağır sıvı yapmak mümkündür. Bunun üzerindeki yoğunluklarda karbon tetra klorür-bromofrom gibi organik sıvıların karışımı kullanılır. İnce boyutlu (0-0,5 mm)

kömürle yapılacak yüzdürme-batırma deneylerinde, yalnızca yoğunluğun etkili olamayacağı, viskoz hareketlerin ve flokülasyonun sonuçları değiştirebileceği dikkate alınmalıdır. Bu boyut grubu ile deney yapmak gerekiyorsa tercihen viskozitesi düşük olan organik sıvılar kullanılmalıdır (Kural, 1988).

Yüzdürme batırma testi için hazırlanan farklı boyutlarda elenen kömür düşük yoğunluktan yükseğe doğru hazırlanan banyolarda, ayrı gruplar halinde yüzdürülür. İlk banyoda yüzen kömür ayrılarak batan kısım bir sonraki banyoya beslenir. Böylece bütün banyolarda yüzen ve son banyoda batan kısım olmak üzere elde edilen ürünler yıkanıp kurutulduktan sonra tartılır ve kül analizleri yapılarak her bir boyut grubu için ayrı ayrı yüzdürme-batırma çizelgeleri oluşturulur. Böylece, kömür yıkanabilme özelliğini karakterize edebilecek veriler elde edilmiş olur. Elde edilen bu veriler yardımıyla kömür yıkama eğrileri oluşturulur. Şekil 2.6 'da kömür yıkama eğrilerini gösteren örnek bir çalışma verilmiştir. Burada görüldüğü gibi kömür yıkama eğrileri; yüzen eğrisi, batan eğrisi, parça külü eğrisi, yoğunluk eğrisi ve yakın yoğunluk eğrisi ( $\pm 0,1$  yoğunluğundaki malzeme eğrisi) olmak üzere 5 tanedir.

Bu yıkama eğrileri kullanılarak; Kömürün yıkanabilme yoğunluğu, yıkama sonunda elde edilebilecek ürünlerin miktarı ve külü, yıkama verimi ve proses seçimi hakkında bilgiler verir. Ayrıca belirli bir ayırma yoğunluğunda ayırmanın kolay veya zor olduğu konusunda saptama yapılabilir.



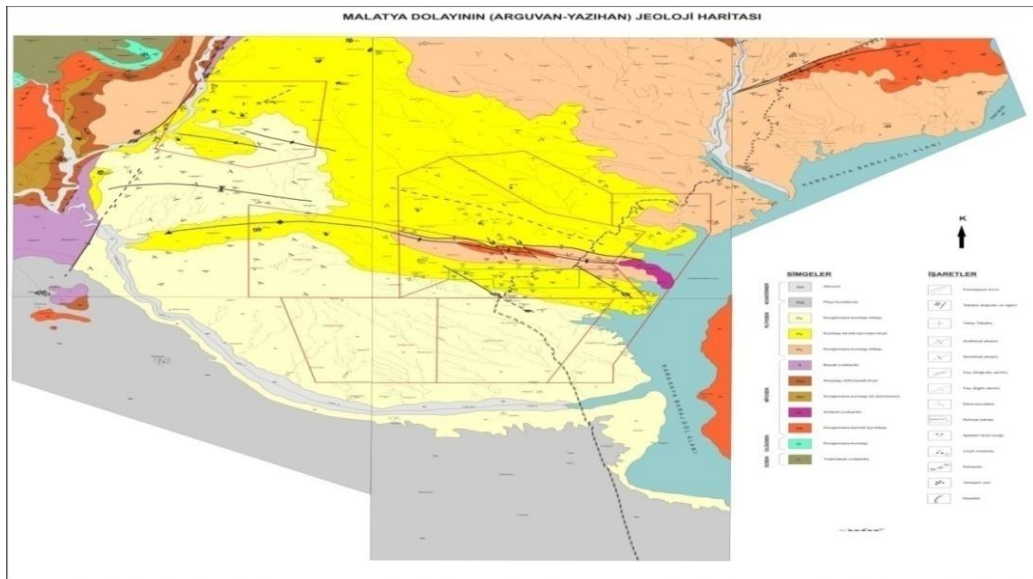
Şekil 2.6. Kömür yıkama eğrileri (Çinku ve Demir, 2007)

Bir kömüre ait yüzdürme-batırma deney verilerinden yararlanılarak çizilen yıkanabilirlik eğrilerinden ayırmanın kolay olup olmayacağı; yoğunluk, parça külü ve  $\pm 0,1$  yoğunluktaki malzeme eğrilerinin görünümünden tespit edilebilmektedir.

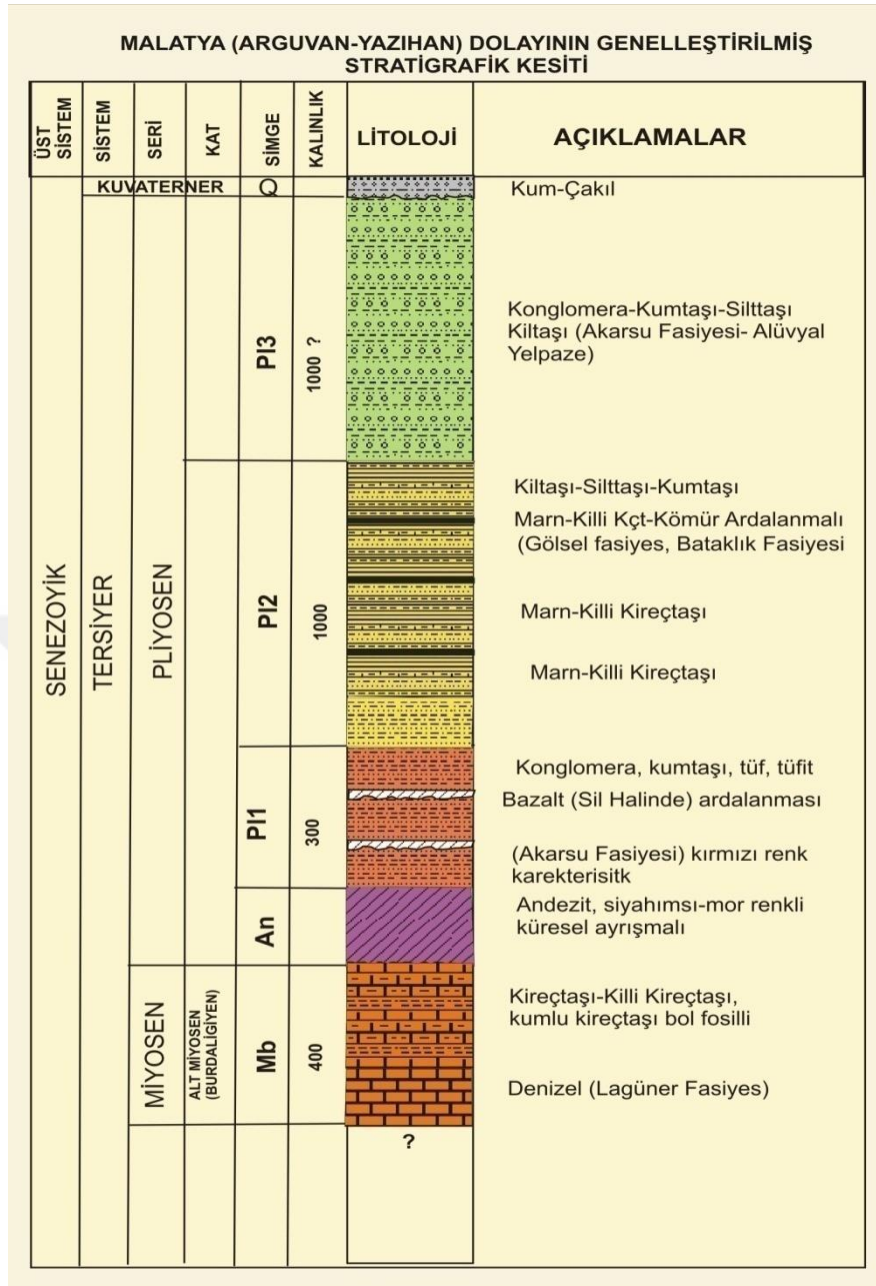
Bu üç eğri yukarıdan aşağıya doğru uzanımlarda bir veya iki noktada ani bir kıvrım yaparak eğimlerini azaltıp yatay veya yataya yakın konuma gelmeleri diğer bir deyişle düzlükler oluşturmaları bu yıkamanın kolay olacağını göstermektedir. Aksine bu eğriler düzlükler oluşturmayıp yumuşak bir eğimle yukardan aşağıya doğru uzayıp gidiyorlarsa yani eğimleri dik ise kömür içinde ince dağılmış inorganik madde veya bünye külü mevcut olduğundan ayırma zordur. Bu yıkamanın zor olacağını göstermektedir (Ünlü, 1992).

## 2.2.6. Malatya-Arguvan Linyit Sahasının Jeolojisi ve Kömür Özellikleri

Linyit oluşumlarının görüldüğü saha Pelazoik yaşlı kireçtaşı ve şistler, Eosen ve denizel miyosen ile örtülmektedir. Bu seriler üzerine uyumsuz olarak gölsel ve karasal üst miyosen serileri gelmektedir. Güneyde ise Pliyosen-Kuvartener konglomeraları ile örtülür. Ayrıca Üst Miyosen ve Pliyosen serilerinin içerisinde kömürlü seviyelere rastlanmaktadır. (MTA, 2011). Yazıhan-Arguvan sahasını içine alan Malatya dolayının jeolojik haritası ile genişletilmiş stratigrafik kesiti Şekil 2.7 ve Şekil 2.8’de verilmiştir



Şekil 2.7. Yazıhan-Arguvan (Malatya) sahasının genel jeoloji haritası (MTA, 2011)



Şekil 2.8. Yazihan-Arguvan yöresinin genelleştirilmiş sütun kesiti (MTA, 2011).

Çalışma alanında stratigrafik dizilim Miyosen ve Pliyosen yaşlı tortul çökeller ve volkaniklerden oluşmaktadır. Tip kesitin bulunduğu Parçikan köyü dolayında, birim altta çakıltaşı ara katmanlı kumtaşı-çakıltaşı ardalanması, üste doğru 10-190 cm linyit damarları ile jips ve killi kireçtaşı ara katmanlı çamurtaşı-kil taşı-kumtaşı ardalanması devam etmektedir. En üste ise çamurtaşı-kireçtaşı ardalanması ve ince linyit damarları bulunmaktadır. Bu istif içinde, alt düzeylerde, yer yer tortulaşmaya yaşit kıvrım ve faylar olağandır.



Sipahiuşığı Köyü batısında, birim killi kireçtaşı, kireçtaşı, tüffit, çört ve yeşil çamurtaşlarından oluşur. Muşurdağı güneyinde, birim taban çakıltaşı ile başlar, üste doğru kumlu çakıltaşı, kumtaşı ve karbonatlı bitümlü şeyi ara katmanlı çamurtaşından yapılıdır.

Çamurtaşları açık - koyu yeşil, ortaç pekişmiş, yersel düzlemsel laminali ince - çok kalın ve yersel masif katmanlıdır. Kıltaşları koyu yeşil, ortaç pekişmiş, orta - masif katmanlı ve yersel renk laminalidir. Kireçtaşları beyazımsı, çok sert, ince - orta düzgün katmanlı, yersel bol Gastropot'lu ve Unio sp fosillidir. Çakıltaşı, kumtaşı karbonatlı bitümlü şeyi, tüffit ve çört, jips, kıltaşı ve çamurtaşı istifinde ara katmanlar şeklindedir.

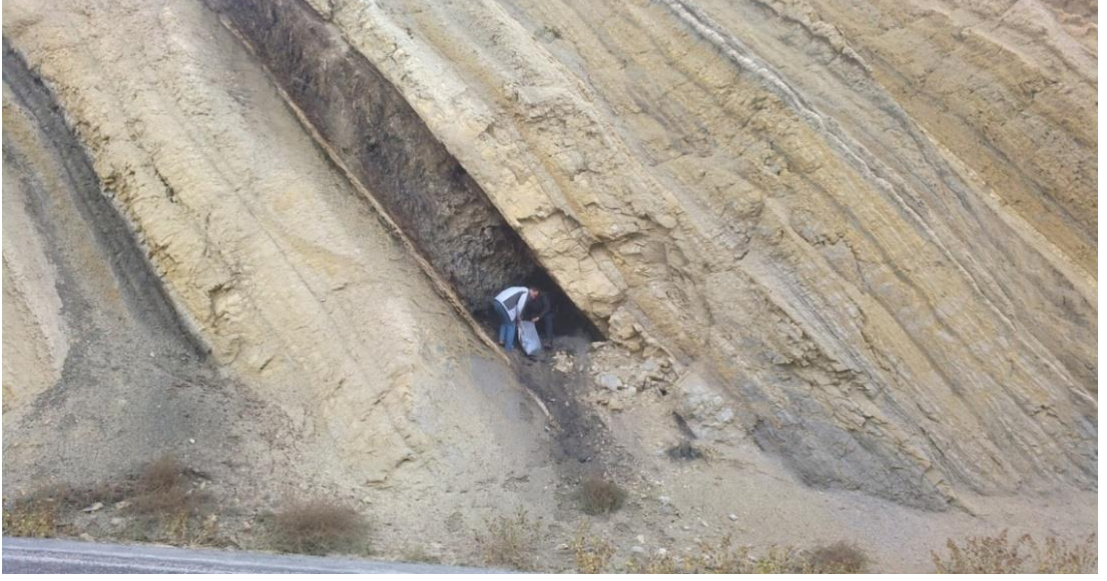
Birim; taban, çakıl taşı killi kireçtaşı, tüffit, çört, kireçtaşı, çakıl taşı, kumtaşı, bütümlü şeyl, linyit ve jips ara katmanlı çamur taşı kil taşından oluşan istif için adlandırma yapılmıştır. Birim adını Parçikan Köyü'nden almıştır (Önal,1995).

Parçikan linyitleri, kapalı ocak işletmeciliği yapan özel bir şirket tarafından işletilmektedir (Şekil 2.9). MTA tarafından gerçekleştirilen kömür arama ve rezerv geliştirme çalışmalarını neticesinde Yazıhan-Arguvan sahasındaki toplam kömür rezervinin 17 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir (MTA, 2011).

Kömür damarının eğimi 40°-45° güney eğimle Doğu-Batı doğrultusunda olup ortalama kömür kalınlığı 50-90 cm arasında değişmektedir (Şekil 2.10).



Şekil 2.9. Parçikan kömür sahasının genel görünüşü ve Bahadır Kömür İşletmesine ait yer üstü tesisleri



Şekil 2.10. Kömür mostrasına ait bir görünüm

Bölgede faaliyet gösteren Bahadır Kömür İşletmesi verilerine göre üretimi yapılan linyitin kısa analiz sonuçları Çizelge 2.6’da verilmiştir.

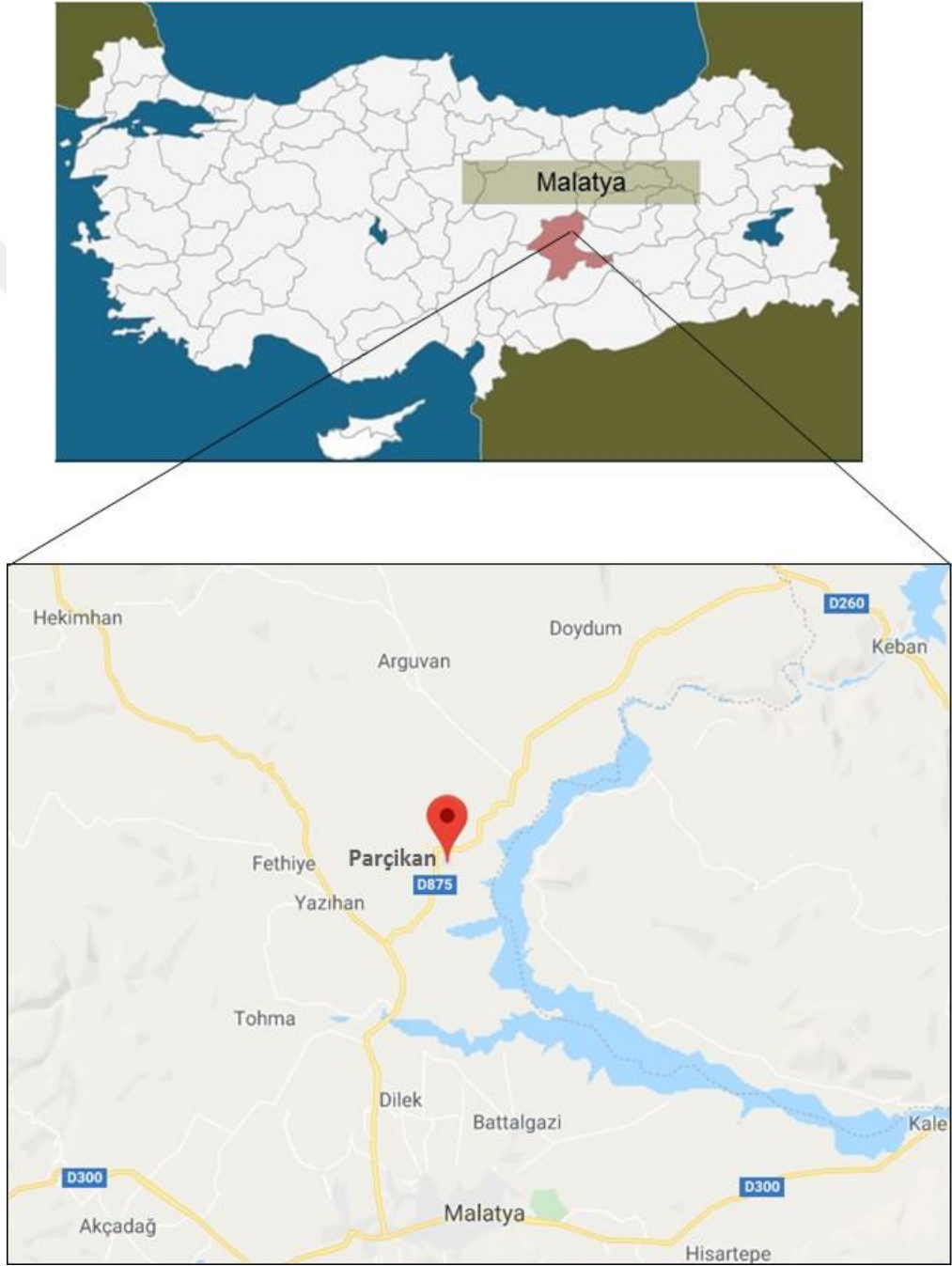
Çizelge 2.6. Parçikan kömürünün özellikleri

Nem (%)	Kül (%)	Uçucu madde (%)	Kükürt (%)	A.I.D (kcal/kg)	Ü.I.D (kcal/kg)
20-25	20-25	20-30	2-4	3000	4050

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Bu çalışmanın materyali düşük kaliteli linyit örneği olup, Malatya ili Arguvan ilçesi sınırlarında kalan Parçikan (Bozburun) Köyü yakınındaki linyit katmanından alınmıştır. Kömür numunesinin alındığı bölgenin yer bulduru haritası Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1 Parçikan kömür sahasının yer bulduru haritası

Deney çalışmalarında kullanılmak amacıyla kömür damarının taze yüzeyinden yaklaşık 50 kg linyit numunesi alınarak, İnönü Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölüm Laboratuvarına getirilmiştir. Kömür analizlerinde kullanılmak üzere, bu stok numuneden yeteri miktarda azaltma yapılarak analiz için hazırlanmıştır. Analiz numunesi MTA Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri Laboratuvarına gönderilmiştir. Linyit numunesinin kısa analizi ve element analizi yapılarak, elde edilen sonuçlar Çizelge 3.1’de verilmiştir.

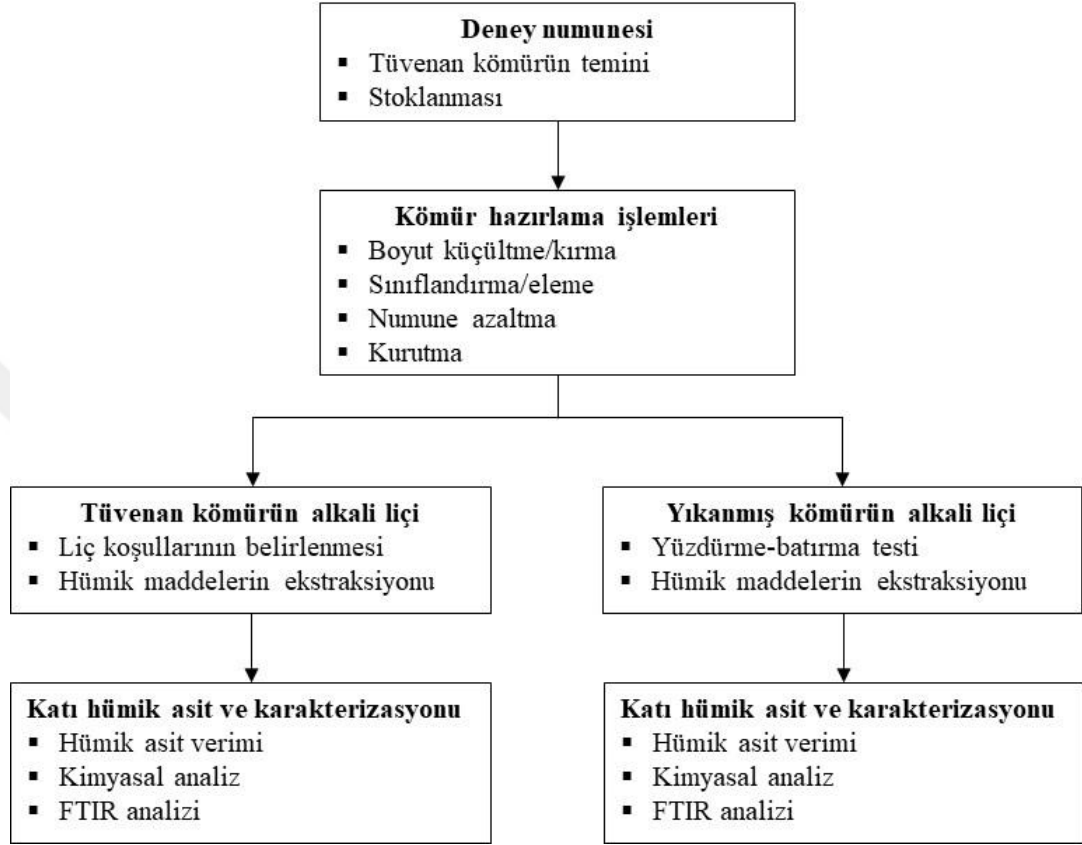
Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan linyit numunesinin kısa ve elementel analizi

Analiz tipleri	Orijinal numune	Kuru numune	Havada kuru numune	Susuz külsüz numune	Analiz yöntemi
Toplam nem (%)	24,28	-	-	-	ASTM D7582
Kül (%)	16,86	22,26	-	-	ASTM D7582
Uçucu madde (%)	33,77	44,60	-	-	ASTM D7582
Sabit karbon (%)	25,09	33,14	-	-	100-(toplam nem+uçucu madde+kül)
Külde kükürt (%)	0,97	1,28	-	-	ASTM D5016
Toplam kükürt (%)	3,69	4,87	-	-	ASTM D4239
Alt ısı değ (kcal/kg)	3843	5261	-	-	ASTM D5865
Üst ısı değ (kcal/kg)	4137	5463	-	-	ASTM D5865
C (%)	44,44	-	49,65	75,48	ASTM D5373
H (%)	2,93	-	3,27	4,97	ASTM D5373
N (%)	1,26	-	1,41	2,14	ASTM D5373
O (%)	7,58	-	8,41	12,79	ASTM D5373

### 3.2. Yöntem

Bu çalışmada, temelde, nispeten düşük kaliteli kömür örneğinden alkali liç yöntemi kullanılarak hümit maddelerin ekstraksiyonu çalışılmıştır. Bununla birlikte yalnızca tüvenan kömürün hümit asit içeriği araştırılmamış, bir tür ağır ortam ayırması olan yüzdürme-batırma işlemiyle farklı yoğunluklara ayrılmış kömürlerin de hümit asit içerikleri araştırılmıştır. Bu çalışmayla, hem tüvenan kömürden hem de yıkanmış kömürden elde edilen hümit asitleri çeşitli özellikleri bakımından

karşılaştırma olanağı yaratılmıştır. Böylece kömür yıkamanın liç verimi üzerine olan etkisi ilk defa bu çalışmayla ele alınmıştır. Deneysel çalışma aşamalarını özetleyen bir akış şeması Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Deneysel çalışma özet akış şeması

### 3.2.1. Kullanılan makine/cihaz ve kimyasallar

Çalışmanın çeşitli aşamalarında kullanılan makine/cihazlar ile bunların kullanım amacı Çizelge 3.2’te verilmiştir. Çizelge 3.3’te ise özellikle alkali liç çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar ve özellikleri belirtilmiştir.

Çizelge 3.2. Çalışmada kullanılan makine ve cihazlar

<b>Cihaz/alet adı</b>	<b>Marka ve model adı</b>	<b>Kullanım amacı</b>
Isıtcılı manyetik karıştırıcı	Termal N11154M	Liç çözeltisinin karıştırılması
Santrifüj makinesi	Hettich-EBA 21	Katı- Sıvı ayrımı
Elementel analiz cihazı	LECO CHNS-932 (mikro)	C,H, N, S ve O analizi
FTIR analiz cihazı	Perkim Elmer Spectrum 100	Fonksiyonel gruplarının incelenmesi
Gezegensel değirmen	Fritsch Pulverisette 6 Mono Mill	İnce öğütme/analiz numunesi hazırlama
Kül fırını	Nüve MF 120	Kül analizi
Hassas terazi	Mettler Toledo	Numunelerin tartılması
Etüv	Nüve FN 500	Malzemelerin kurutulması
Elekler	ASTM E11	Tane boyutuna göre sınıflandırma
Termometre	Normschliff, Kern NS 14/23	Sıcaklık tayini
pH kâğıdı	Magherey Hagey	pH ölçümleri (0-14)

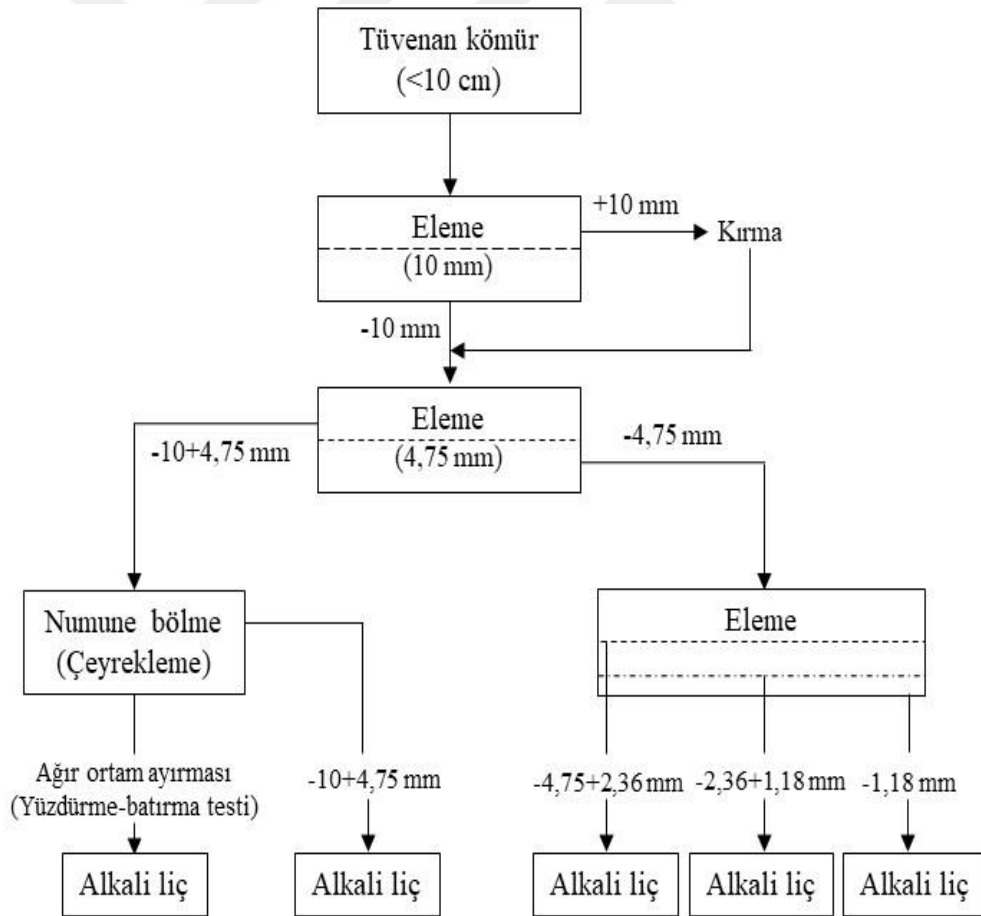
Çizelge 3.3. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

<b>Kimyasal adı</b>	<b>Marka/özellik</b>	<b>Kullanım amacı</b>
Sodyum hidroksit, NaOH	Zag Kimya/%99 saflıkta	Alkali çözelti hazırlama
Potasyum hidroksit, KOH	MERCK/ %98 saflıkta	Alkali çözelti hazırlama
Sodyum pirofosfat, Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Balmumcu Kimya/Teknik saflıkta	Alkali çözelti hazırlama
Hidroklorik asit, HCl	Carlo Ebra/%37'lik	Hümkik asit çöktürme
Hümkik asit (technical)	Sigma Aldrich CAS: 1415-93-6	Referans numunesi

### 3.2.2. Kömür hazırlama

Alkali liç işleminde kullanılan kömür numunelerinin hazırlanışına ilişkin boyut küçültme ve sınıflandırma işlemlerini gösteren akım şeması Şekil 3.3'te verilmiştir. Daha önce kömür damarından kazılarak alınan ve laboratuvara getirilen ham kömür numunesi 10 mm'lik elekten elenmiş, elek üstündeki malzemenin tamamı 10 mm'nin

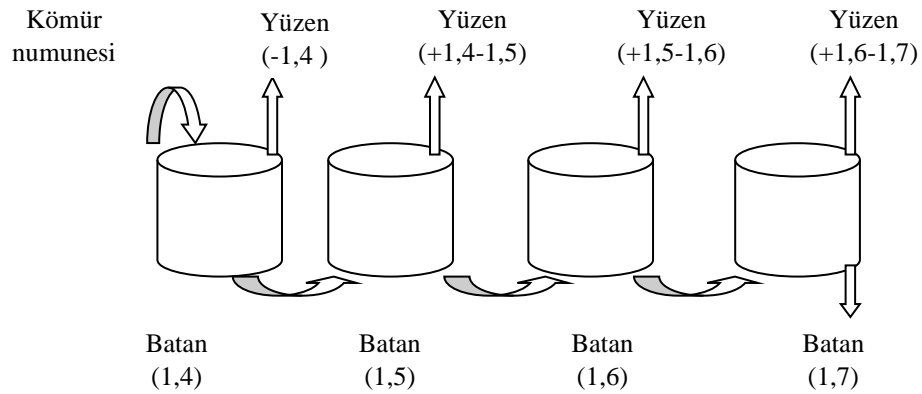
altına geçinceye kadar çekiçe kırılmıştır. Elek altı malzemesi ( $<10$  mm) bir sonraki adımda önce 4,75 mm'lik elekten elenerek  $-10+4,75$  mm ve  $-4,75$  mm olmak üzere iki fraksiyona ayrılmıştır. Daha sonra  $-4,75$  mm boyutundaki kömür, sırasıyla 2,36 ve 1,18 mm açıklıklı eleklerden elenmiştir. Bu eleme işlemi sonucunda  $-4,75+2,36$  mm,  $-2,36+1,18$  mm ve  $-1,18$  mm olmak üzere üç farklı tane boyutunda kömür numunesi elde edilmiştir. Sonuçta doğrudan liç işleminde kullanılmak üzere dört farklı boyutta kömür numunesi hazırlanmıştır. Bu numunelerden yalnızca  $-10+4,75$  mm tane boyu aralığındaki en iri kömür numunesi yüzdürme-batırma işleminden geçirilerek farklı yoğunluklarda ( $-1,4$ ,  $+1,4-1,5$ ,  $+1,5-1,6$ ,  $+1,6-1,7$  ve  $+1,7$   $\text{g/cm}^3$ ) yıkanmış kömür gruplarına ayrılmıştır. Bu gruptaki kömür örnekleri ayrı ayrı liç işlemine tabi tutulmuştur. Deneysel çalışmalarda kullanılan bütün kömür örnekleri  $60$  °C sıcaklıkta etüvde kurutulmuş ve yüzey nemi büyük oranda uzaklaştırılmış olarak kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.3. Liç işleminde kullanılan sınıflandırılmış kömür örneklerinin hazırlanması

### 3.2.3. Yüzdürme-batırma testi

Kömür yıkamanın hümik asit ekstraksiyon verimine etkisini tespit etmek amacıyla, klasik yüzdürme-batırma testi kullanılarak -10+4,75 mm tane boyut aralığındaki ham kömürün yoğunluk analizi yapılmış ve çeşitli yoğunluk aralıklarına ayrılmış yıkanmış kömür elde edilmiştir. Ağır ortam hazırlamak için teknik saflıkta  $ZnCl_2$  tuzunun sulu çözeltisi kullanılmıştır. Yoğunlukları sırasıyla, 1,4-1,5-1,6 ve 1,7  $g/cm^3$  olan ağır sıvıların her birinden 2 L hazırlanmıştır. Test öncesi kömür numunesi 1 saat süreyle suda bekletilmiş böylece kömürün gözenekli yapısından dolayı ağır sıvıyı bünyesine soğurmasının önüne geçilmeye çalışılmıştır. Yukarıda belirtildiği gibi yüzdürme-batırma testine tabi tutulacak numune (eleme ile elde edilen -10+4,75 mm boyutundaki kömür), ilk önce 1,4  $g/cm^3$ 'lük  $ZnCl_2$  çözeltisine atılarak karıştırılır ve yüzen kısım süzgeç ile alınarak 1,4  $g/cm^3$  de yüzen (-1,4  $g/cm^3$ ) olarak adlandırılır. Batan kısım 1,5  $g/cm^3$  yoğunluklu çözeltiliye atılır ve karıştırıldıktan sonra, yine süzgeçle yüzen malzeme alınarak +1,4-1,5  $g/cm^3$  de yoğunluklu malzeme olarak isimlendirilir. Aynı işlem daha yüksek yoğunluklu çözeltilerde tekrar edilir ve en son olarak 1,7  $g/cm^3$  de batan malzeme alınarak +1,7  $g/cm^3$  olarak isimlendirilir (Şekil 3.4). Elde edilen tüm yoğunluk fraksiyonlarındaki ürünler yıkanarak  $ZnCl_2$ 'den arındırıldıktan sonra etüvde kurutulup tartılır ve her birinden ayrı ayrı numuneler alınarak kül analizleri yapılır. Kuru numunelerin ağırlıkları tartıldıktan sonra, liç işleminde ve birtakım kömür analizlerinde (kül, kalorifik değer, element analizi vd.) kullanılmak üzere torbalanarak muhafaza altına alınmıştır. Ağırlık ve kül analiz değerleriyle, yüzdürme-batırma değerlendirme çizelgesi oluşturulur. Bu çizelge yardımıyla da kömür yıkanabilirliğini gösteren eğriler elde edilir.



Şekil 3.4. Yüzdürme-batırma deneylerinin en düşük yoğunluktan başlayarak yapılışı



### 3.2.4. Alkali liç işlemleri ve hümik asit analizi

Hümik maddelerin ekstraksiyonunda alkali liç yöntemi kullanılmıştır. Yöntemin esası, hümik asitlerin alkali ortamlarda çözünürlüğü yüksek alkali tuzlara dönüşebilmesidir. Deneylede hümik asit eldesi için gereken alkali ortam kolay temin edilebilir NaOH ve KOH gibi kuvvetli bazlar kullanılarak sağlanmıştır. Burada Sodyum hümat ve potasyum hümat gibi çözünürlüğü yüksek alkali tuzlar elde etmek amaçlanmıştır. Ayrıca ekstraksiyon verimini daha da iyileştirmek amacıyla ileriki deneylede  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  çözeltisi de kullanılmıştır. En uygun liç koşullarını belirlemek için Çizelge 3.4’de verilen liç parametreleri denenmiştir. Bu deneylede neticesinde her bir parametre için en yüksek hümik asit oranının elde edildiği değer en uygun koşul olarak kabul edilmiş ve diğer bir parametre denenirken bu değer sabit tutulmuştur.

Çizelge 3.4. İdeal liç koşullarının belirlenmesinde denenilen çalışma parametreleri

Çalışılan parametre	Birim	Değer aralığı
Alkali derişimi	M	0,25, 0,5, 1, 2,3
Liç sıcaklığı	°C	25, 40, 60, 75
Çözelti/katı oranı	mL/g	40/1, 20/1, 10/1, 5/1, 2.5/1
Liç süresi	dk.	30, 60, 90, 120, 180, 240, 360
Tane boyutu	µm	-850, -425, -212, -106
Karıştırma hızı	d/d	600*

\*Karıştırma hızı sabit tutulmuştur.

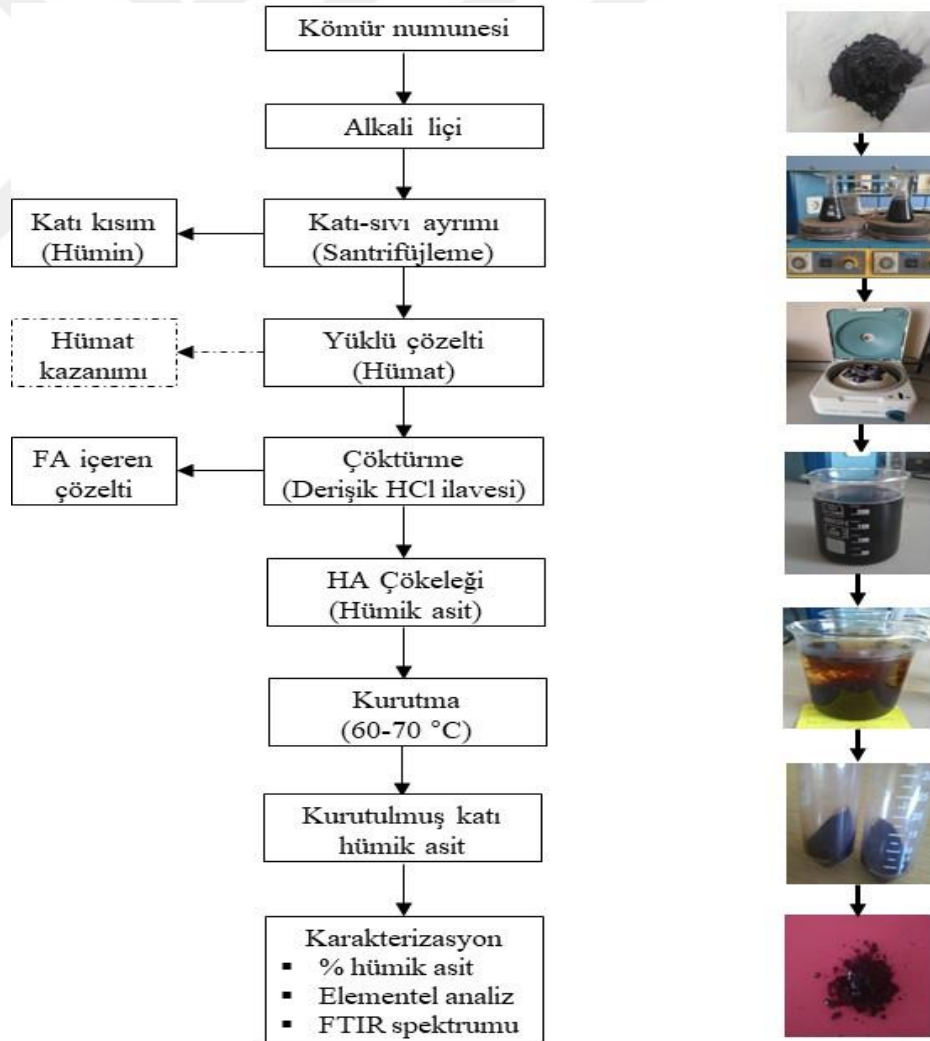
Liç işlemleri, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde sıcaklık kontrolü yapılarak 150 mL hacimli erlen içerisinde gerçekleştirilmiştir. Liç işlemleri normal atmosfer basıncında ve 120 mL alkali çözelti hacminde gerçekleştirilmiştir. Buharlaştırmadan kaynaklı çözelti kaybını engellemek için liç işlemleri süresince erlenin üzeri saat camıyla kapalı tutulmuştur. Liç işlemleri aşamaları ve katı hümik asit eldesini gösteren bir akış şeması Şekil 3.5’te ayrıca verilmiştir.

Liç işlemleri sonrasında elde edilen yüklü karışım santrifüj (4000 d/d’da 30 dakika) kullanılarak çözülmeyen katılardan ayrılmış ve hümik asit içeren çözelti elde edilmiştir. Süzüntüdeki hümik asit içeriğini tespit etmek amacıyla CDFA (California Department of Food and Agriculture) yöntemi tercih edilmiştir. Yöntemin uygulama prosedürü literatürde ayrıntılı olarak anlatılmaktadır (CDFA, 1996; Özkan, 2008; Lamar ve Talbot, 2009). Bununla birlikte yöntemin esası; linyit, turba, leonardit gibi

organik içerikli kaynaklardan alkali liç sonucu doğrudan elde edilen ve hümat olarak adlandırılan karışımlar asitlendirilerek hümitik asidin çöktürülüp, fülvik asidin ise sıvı fazda elde edilmesine dayanmaktadır. Bu çalışmada hümitik asidin çöktürülmesi için derişik (ağırlıkça %37'lik) HCl çözeltisi kullanılmıştır. Çöktürülen hümitik asitler daha sonra 60-70 °C etüvde kurutulup tartılarak % hümitik asit verimi hesaplanmıştır. Ayrıca hümitik asitlerin kimyasal bileşimi ve molekül yapısı hakkında bilgi edinmek için hümitik asit numunelerinin kimyasal analizi yapılmış ve FTIR spektrumları çekilmiştir. Hümitik asit veriminin hesaplanmasında aşağıda verilen eşitlik kullanılmıştır.

$$\text{Hümitik asit (\%)} = \frac{m}{n} \times 100 \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte m: çöktürülmüş hümitik asitlerin kuru ağırlığı (g), n: liç işlemine giren kuru kömür ağırlığı (g)'dir.



Şekil 3.5. Hümitik maddelerin ekstraksiyonu ve katı hümitik asit eldesi işlem aşamaları

### 3.2.5. Analizler ve karakterizasyon çalışmaları

Kömür ve hümik asitlerin çeşitli özelliklerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen analizler aşağıda belirtilmiştir:

*Kısa analiz (proximate analysis):* Kısa analizde kömür numunelerinin nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon oranları tespit edilmiştir. Bu analizler ASTM D7582 standardına göre yapılmıştır. Külde kükürt ve toplam kükürt oranları ise ASTM D5016 ve ASTM D4239'e göre tespit edilmiştir. Ayrıca kömür numunelerinin ısı değerleri de tespit edilmiş ve ısı değeri tespitinde ASTM D5865 standardı uygulanmıştır. Bu analizlerden yalnızca uçucu madde ve kükürt analizleri MTA Genel Müdürlüğü Maden Analizleri Laboratuvarında; diğer analizlerin tamamı İnönü Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında yapılmıştır.

*Elementel analiz (ultimate analysis):* Kömür ve hümik asitlerin organik yapısını büyük ölçüde oluşturan beş elementin (C, H, N, S ve O) oranlarının saptanması için yapılmıştır. Element analizleri için İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi (İBTAM) laboratuvarında bulunan LECO marka CHNS-32 (mikro) model element analiz cihazı kullanılmıştır. Cihazın temel çalışma prensibi numunenin yüksek sıcaklıkta yakılarak gaz haline getirilmesine dayanmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda (950-1300 °C) yakma ile C, H, N ve S içeren organik madde saf oksijenli ortamda parçalanarak gaz halindeki bileşiklere dönüşmektedir. Yanma neticesinde C, CO<sub>2</sub>; H, H<sub>2</sub>O; azot, N<sub>2</sub> ve S, SO<sub>2</sub> gazlarına dönüşmekte bu cihaz gazlar üzerinden numunedeki yüzde C, H, N, S miktarlarını belirlemektedir.

*FTIR Analizi:* Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, organik veya inorganik bileşiklerin karakterize edilmesinde kullanılan bir teknik olup incelenen maddenin kızılötesi ışınların absorblanması temeline dayanan bir tür titreşim spektroskopisidir. Molekül yapılarının açıklanması, karışım yapılarının incelenmesi, molekül etkileşimlerinin anlaşılması, organik maddelerin kalitatif ve kantitatif analizi, maddelerin saflık kontrolü gibi amaçlarla kullanılmaktadır. Bu çalışmada, özellikle hümik asitlerin molekül yapıları hakkında bilgi sahibi olmak için FTIR spektrumları alınmıştır. Analizler, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi (İBTAM) laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Spectrum 100 spektrofotometresi ile 4000-1000 cm<sup>-1</sup> frekans aralığında yapılmıştır.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Tüvenan Kömürün Sınıflandırılması ve Sınıflandırılmış Kömürün Analizi

Bilindiği gibi kömürler farklı tane boylarına ayrıldığında karakteristik kömür özelliklerinde (ısıl değer, kül, kükürt gibi) önemli değişimler olmaktadır. Örneğin tüvenan kömürün elenmesiyle elde edilen parça kömür ile toz kömür özellikleri hem birbirinden hem de tüvenan kömürünkünden farklı olabilmektedir. Bu bakımdan kömür boyutu, hem kömürlerin kullanım alanı hem de kömür prosesleri için çok önemli bir parametredir.

Parçikan kömürü, Şekil 3.3'te verilen işlemlerden geçirilerek dört farklı büyüklüğe ayrılmıştır. Her fraksiyondaki kömürün miktarı, kül oranı, ısıl değeri tespit edilmiştir. Ayrıca aynı fraksiyonların C, H, N, S içeriği belirlenmiş ve FTIR spektrumları alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1'de verilmiştir.

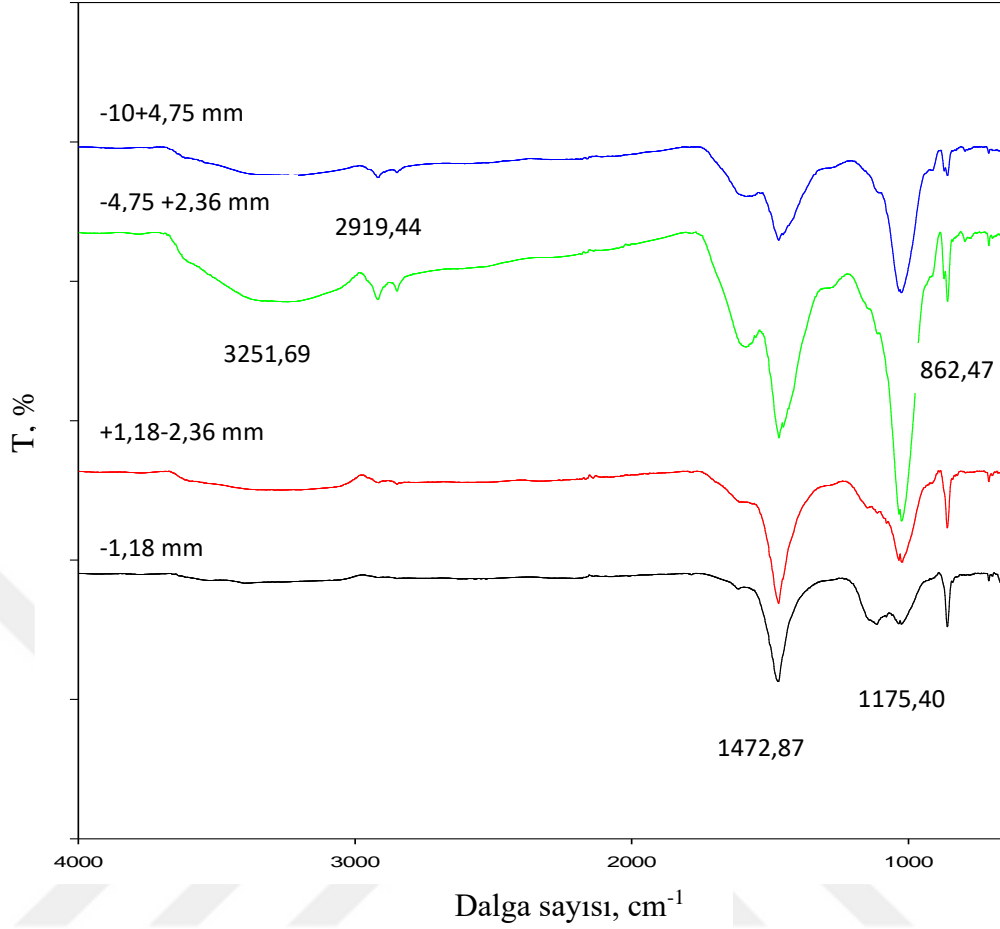
Çizelge 4.1. Tane boyuna göre sınıflandırılmış kömürlerin analiz sonuçları

Kömür tane boyut aralığı (mm)	Ağırlık (%)	Kül (%)	Kalorifik değer (cal/g)	Element içeriği (%)				
				C	H	N	S	O
-10+4,75	33,36	31,22	4255	44,28	4,29	1,30	4,09	45,04
-4,75+2,36	28,28	32,38	4007	43,17	4,32	1,08	1,57	49,87
-2,36+1,18	19,14	35,63	3529	39,87	3,93	1,03	2,14	53,04
-1,18	18,22	41,5	2916	35,32	3,75	0,87	2,79	57,27

Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi en ince fraksiyon olan -1,18 mm'de kolay ufalanabilen kil vb. maddelerin varlığından dolayı kül oranı artarken kalorifik değerinin düştüğü saptanmıştır. Oysa iri boyutlardaki kömürlerin kül oranının göreceli olarak daha düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca iri boyutlardan incelere gidildikçe C, H, N oranlarının da azaldığı görülmektedir. Örneğin C oranı, en iri kömürden en ince kömüre doğru sırasıyla %44,28; %43,17; %39,87 ve %35,32 olarak kaydedilmiştir. Dünyadaki bütün kömür damarlarında sıkça rastlanan ve kömürün kazılması, kırılması, parçalanması gibi işlemler sırasında kömüre kıyasla daha fazla ufalanarak ince boyutlarda birikme eğiliminde olan kil minerallerinin bu sonuçlarda önemli etkisi olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.1’de ise tüvenan linyit numunelerinin molekül gruplarındaki dağılımları incelenmiş ve daha sonra bunlardan elde edilecek hümik asitlerin FTIR spektrumlarıyla karşılaştırılarak ne gibi değişiklikler olduğu belirlenmiştir. Kömür numuneleri -106  $\mu\text{m}$  boyutunda öğütülerek 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  arasında FTIR spektrumları çekilmiştir. İncelenen kömür örneklerinden -10+4,75 mm ve +4,75-2,36 mm için 3000-2500  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında 2 pik oluşturmaktadır. Bu genellikle metil ve metil gruplarının simetrik uzanım bantlarını verir. 1650-1580  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyları arasında C=C, C=O sikloolefin bağları belirgindir. Bu bağlar tüm örneklerde görülmekle birlikte tane boyları -10+4,75 ve -4,75+2,36 mm olanlarda daha belirgindir. 1540-1340  $\text{cm}^{-1}$  arasında metilen ve metil eğilme titreşimleri 1450  $\text{cm}^{-1}$  civarında metil ve metilen grubun asimetrik uzama titreşimleri genellikle aromatik ve bazı örneklerde (-2,36+1,18 ve -1,18 mm) tek, bazı örneklerde ise (-10+4,75 ve -4,75+2,36 mm) iki pik olarak karşımıza çıkmaktadır. 1340-1200  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığındaki pik fenolik O-H bozunum titreşimine bağlanabilir. 900-800  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığındaki bantlar ise kömür içinde bulunan mineral içeriğine bağlanmıştır.

### Sınıflandırılmış Kömürler için



Şekil 4.1. Tane boyuna göre sınıflandırılmış kömürlerin FTIR spektrumları

### 4.2. Kömür Yıkama ve Yıkanmış Kömürün Analizi

Daha önce de açıklandığı üzere kömür yıkama, özete kömürün yapısında bulunan ve kömür kalitesini olumsuz yönde etkileyen inorganik bileşiklerin (ya da minerallerin) çeşitli yöntemlerle kömürden uzaklaştırılması işlemidir. Kömür ile inorganik mineraller arasında çok bariz yoğunluk farkı bulunduğundan kömür yıkamada en çok kullanılan yöntem “gravite ile ayırma” dır. Gravite yöntemleri içerisinde ise genellikle ağır ortam tercih edilir. Ağır-ortam ayırmasının en tipik laboratuvar uygulaması kömüre uygulanan yüzdürme-batırma testidir. Bu test sonucunda kömür farklı yoğunluk gruplarına ayrılmakta ve kömür yoğunluğu ile kömür külü arasındaki ilişki ortaya konulmaktadır. Bu sonuçların değerlendirilmesiyle: kömürün yıkanabilirlik kolaylığı veya zorluğu, arzu edilen kül oranına göre hangi yoğunlukta yıkamanın yapılması gerektiği gibi önemli bilgiler

elde edilmektedir. Yüzdürme-batırma testi yapılırken izlenen işlem basamakları Malzeme ve Yöntem bölümünde detaylı biçimde anlatılmıştır.

Liç işleminde kullanılmak üzere yıkanmış kömür elde etmek için -10+4,75 mm boyutundaki kömür yüzdürme-batırma testine tabi tutulmuştur. Bu test sonucu elde edilen farklı yoğunluktaki kömürler çeşitli özellikleri bakımından analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde, kömür yoğunluğu arttıkça beklenildiği gibi kül oranında artış olduğu görülmektedir. Örneğin 1,4 yoğunluktan küçük yoğunluğa sahip kömürün kül oranı %13,22 iken, 1,7 den daha yüksek yoğunluktaki malzemenin kül oranı %60,34 olmuştur. Kömür külünü büyük oranda yanıcı olmayan mineral maddeler oluşturmaktadır ve mineral maddelerin yoğunlukları saf kömürün yoğunluğundan çok daha yüksektir. Kömürlerin yoğunluğu 2’nin altında iken, mineral maddelerin yoğunluğu bu değer daima üzerindedir. Dolayısıyla kömür yoğunluğu arttıkça mineral madde içeriği de artmış olmaktadır. Sonuçta kömür yoğunluğu ile kömürün mineral madde içeriği arasında çok yakın bir ilişki vardır. Aynı ilişki kömürün ısı değeri, uçucu madde oranı, karbon oranı gibi diğer özellikleriyle de vardır.

Yine aynı Çizelgede farklı yoğunluklardaki kömürlerin element içerikleri verilmektedir. Burada düşük yoğunluğa sahip kömürlerin kül miktarları az olduğundan %C miktarları fazladır bu oranın yüksek yoğunluklarda kül miktarındaki artışa bağlı olarak giderek azaldığı görülmektedir.

Kömür yoğunluğu ile kül içeriği arasındaki ilişkiyi ortaya koymak ve kömürün yıkanabilirliği hakkında yorumda bulunmak amacıyla yüzdürme-batırma testi sonuç çizelgesi de oluşturulmuş ve bu çizelgedeki değerlerden yararlanarak klasik kömür yıkama eğrileri çizilmiştir. Yüzdürme-batırma testi sonuç çizelgesi Çizelge 4.3’te, kömür yıkama eğrileri ise Şekil 4.2’de verilmiştir. Burada kül karakteristik eğrisi (parça külü eğrisi), her bir yoğunluk aralığındaki yüzen parçaların içerebileceği en yüksek kül yüzdesini göstermektedir. Ayrıca bu eğrinin eğimi kömürün safsızlıklarından ayrılabilme derecesinin bir göstergesidir. Dik eğimde kül miktarındaki fark azalırken verim farkı artar, yatık eğimlerde ise kolay bir ayırım söz konusudur.  $\pm 0,1$  yoğunluk eğrisinde ise kömürün yıkanabileceği en düşük yoğunluk değeri belirlenirken bu aralıktaki madde miktarından ise yıkamadaki zorluk derecesi tespit edilir. Şekil 4.2’de görüldüğü üzere parça külü eğrisi, dağılım eğrisi ve

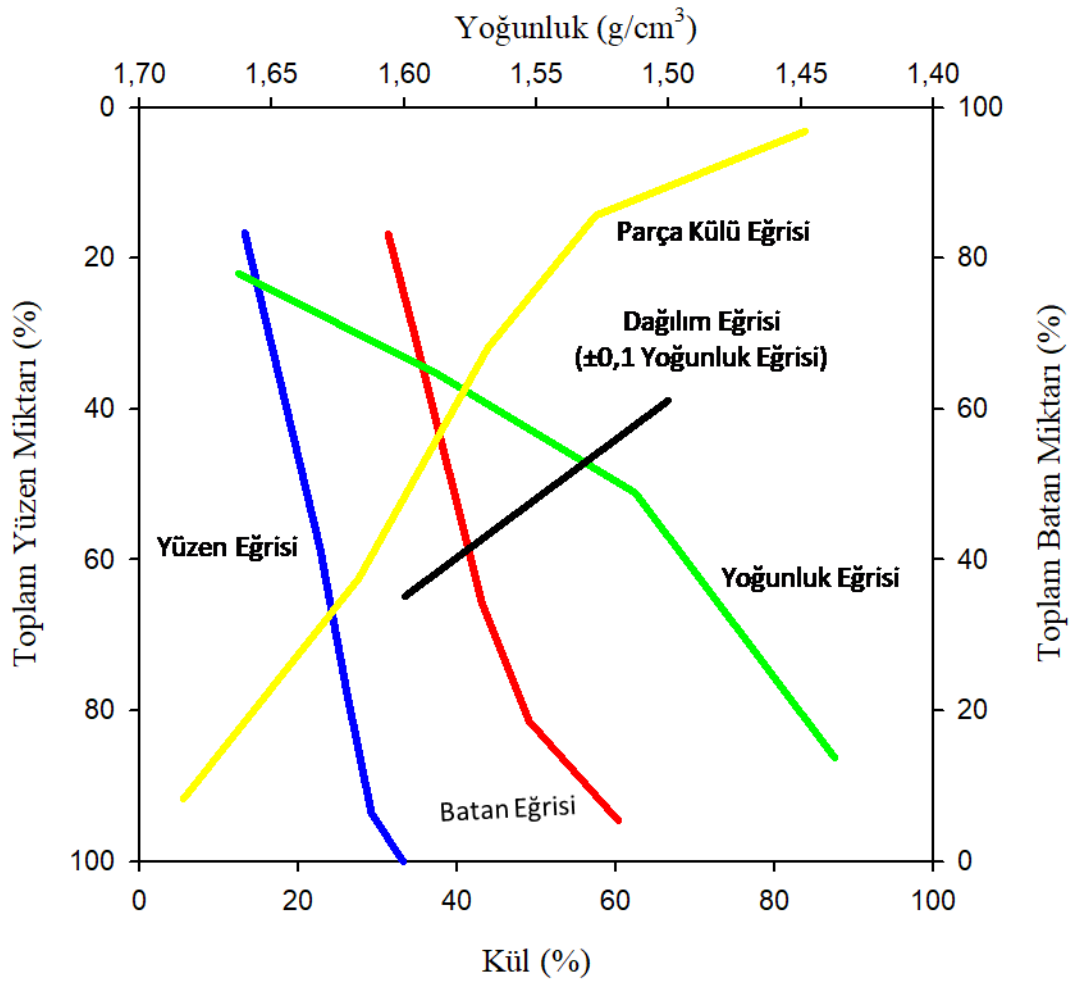
yoğunluk eğrisi aşağıdan yukarıya doğru oldukça dik bir eğimle inmektedir. Tüm bu bulgular Arguvan linyitinin yıkama güçlüğüne işaret etmektedir. Nitekim Arguvan linyitinin yıkanabilirliği üzerine yapılan önceki çalışmalarda (Sarıkaya vd., 1995; Birinci, 2013; Korkmaz ve Bentli, 2017) bu yargıyı doğrular nitelikte sonuçlara ulaşılmıştır.

Şekil 4.3’de yıkanmış ve çeşitli yoğunluk aralıklarına ayrılmış kömürler ile aynı tane boyutundaki (-10-4,75 mm) tüvenan kömürlerin FTIR spektrumları verilerek yıkanmış kömürlerin molekül bağ grupları incelenmiştir. İlk olarak incelenecek kömürler -106 µm boyutuna öğütülmüş ve analiz için hazırlanmış daha sonra FTIR spektrumları çektilmiştir. Burada 3600 cm<sup>-1</sup> civarındaki dalga boylarında görülen sudaki hidroksit gruplarına ya da fenolik bileşiklere bağlı olarak ortaya çıkan –OH gerilme pikleridir. Hidrokarbon türüne bağlı olarak ortaya çıkan ve alifatik yapıyı gösteren –CH titreşim bandı ise 2920 cm<sup>-1</sup> dalga boyu civarında gözlenmektedir. 1600-1400 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığındaki piklerin ise aromatik yapıdaki C=C ve O=C karbonil yapılarını gösterdiği bilinmektedir. 1030cm<sup>-1</sup> civarı piki ise Si-O-Al/Fe/Mg vb gerilimleri ifade eder bu pikler yüksek yoğunluklu kömürlerde (+1,5-1,6; +1,6-1,7; +1,7 g/cm<sup>3</sup>) daha belirgin olarak izlenmiştir. 900-600 cm<sup>-1</sup> dalga boyları arasındaki piklerin ise C-H aromatik bileşenlerine ait yapıları gösterdiği düşünülmektedir. Şekil 4.3’te görüldüğü üzere aynı tane boylarından elde edilen yıkanmış ve tüvenan kömür örneklerinin FTIR spektrumları genel olarak aynı dalga boyunda pikler vermiş yalnızca piklerin uzunlukları değişmiştir. Buna yoğunlukları fazla olan kömürlerdeki kil, şist gibi maddelerin oranlarındaki artışın ve kömürlerin heterojen yapısının neden olduğu tahmin edilmektedir. Tüvenan kömür ile -1,4 ve +1,4-1,5 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğa sahip kömürlerin spektrumları ise birbirlerine oldukça yakın çıkmıştır.



Çizelge 4.2. -10+4,75 mm boyutundaki kömürün yıkanmasıyla elde edilen yoğunluk fraksiyonlarının analizi

Kömür yoğunluk aralığı (g/cm <sup>3</sup> )	Ağırlık (%)	Kül (%)	Kalorifik değer (cal/g)	Element İçeriği (%)				
				C	H	N	S	O
-1,4	16,51	13,27	5571	55,65	4,93	1,59	4,15	33,69
+1,4-1,5	42,09	26,57	4697	47,78	4,27	1,50	4,16	42,29
+1,5-1,6	19,13	36,29	3765	40,06	3,94	1,22	3,51	51,27
+1,6-1,7	15,92	44,45	2918	31,43	3,46	1,01	3,19	60,91
+1,7	6,35	60,34	1627	20,83	2,59	0,68	5,96	69,94
Toplam	100	31,22	4255	44,28	4,29	1,30	4,09	45,04

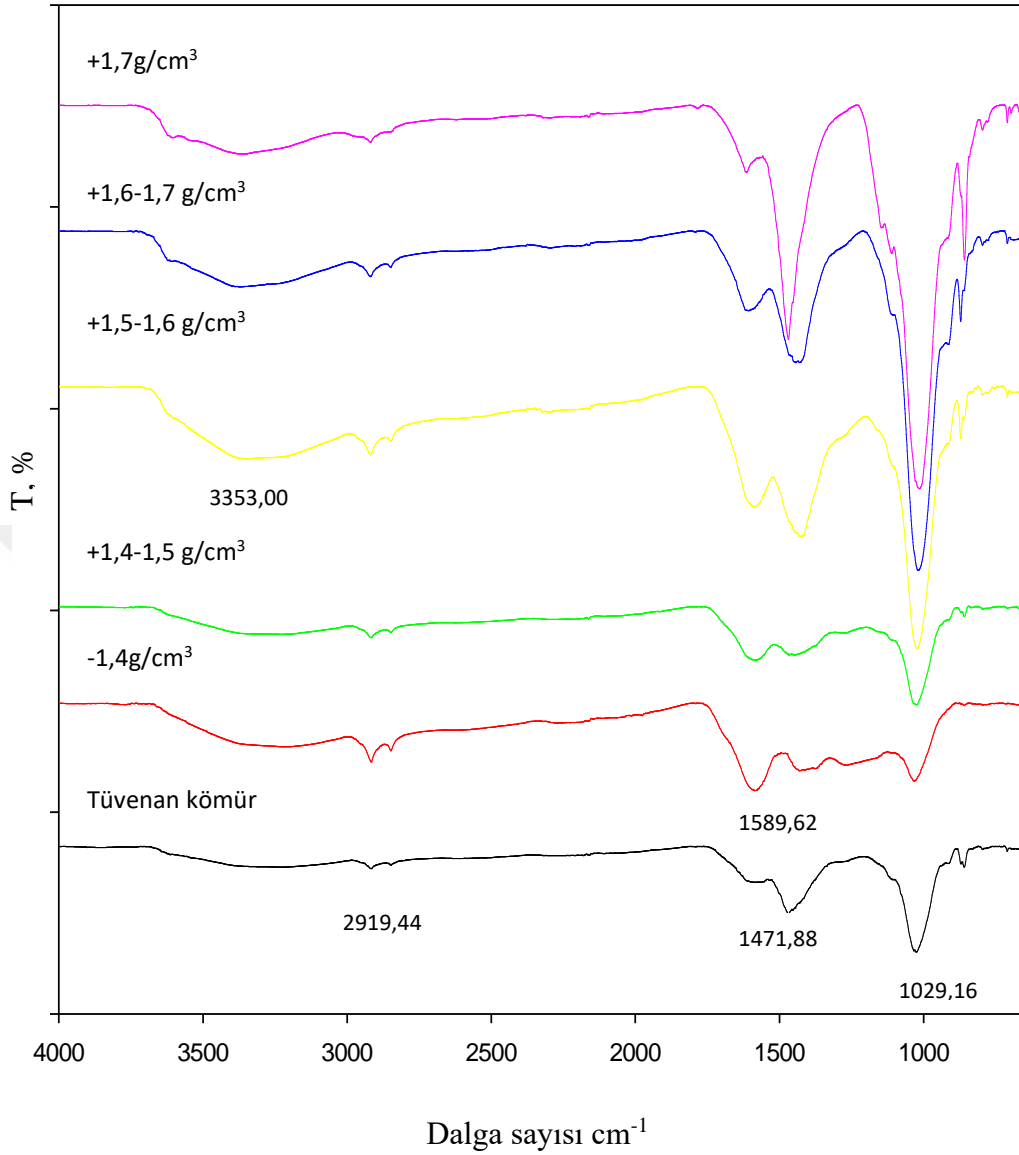


Şekil 4.2. -10+4,75 mm boyutundaki kömür için çizilen kömür yıkama eğrileri

Çizelge 4.3. -10+4,75 mm boyutundaki kömür için oluşturulan yüzdürme-batırma testi sonuç çizelgesi

Yoğunluk aralığı (g/cm <sup>3</sup> )	Yoğunluk aralığındaki malzeme				Toplam yüzen malzeme			Toplam batan malzeme			Parça küllü (%)	±0,1 Yoğunluktaki malzeme	
	Ağırlık		Kül (%)	Kül içeriği	Ağ (%)	Kül içeriği	Kül (%)	Ağ (%)	Kül içeriği	Kül (%)		Yoğ. (g/cm <sup>3</sup> )	Ağ. (%)
	(g)	(%)	(%)		(%)		(%)	(%)		(%)			
-1,4	106,01	16,51	13,47	219,09	16,51	219,09	13,27	100	3122,45	31,22	8,26	1,40	-
+1,4-1,5	270,11	42,09	26,57	1118,33	58,60	1337,42	22,80	83,49	2903,36	34,77	37,56	1,50	62,22
+1,5-1,6	122,76	19,13	36,29	694,23	77,73	2031,65	26,14	41,40	1785,03	43,12	68,17	1,60	35,05
+1,6-1,7	102,17	15,92	44,45	707,64	93,65	2739,29	29,25	22,27	1090,80	48,98	85,69	1,17	-
+1,7	40,74	6,35	60,34	383,16	100	3322,45	33,32	6,35	383,16	60,34	96,83		-
<b>Toplam</b>	<b>641,79</b>	<b>100</b>	<b>31,32</b>	<b>3132,39</b>									

### Yıkanmış Kömür Örnekleri için



Şekil 4.3. Yıkanmış kömür numunelerinin FTIR spektroskopileri

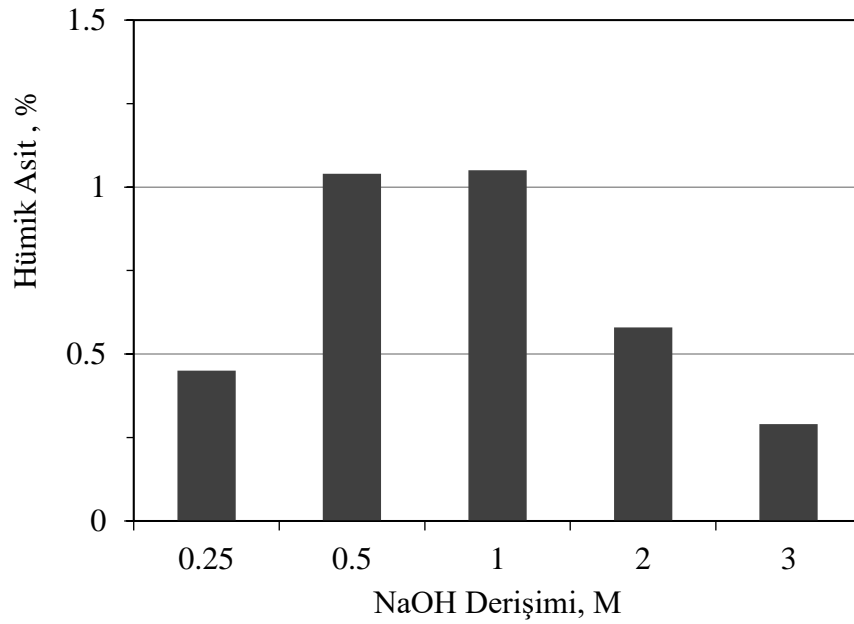
### 4.3. Alkali Liç Koşullarının Belirlenmesi

Bu aşamada ideal liç koşullarını saptamak için tüvenan kömür kullanılarak alkali liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. En yüksek hümitik asit veriminin elde edildiği değer saptanarak ideal deney koşulu olarak kabul edilmiş ve her bir deney için sabit tutulmuştur. Daha önce de belirtildiği gibi ham kömür üzerinde Çizelge 3.2'de verilen parametreler her bir değer aralığı için alkali liç deneyleri gerçekleştirilerek

sonuçlar grafiğe aktarılmıştır. Buradan her bir parametre için en uygun koşullar belirlenerek deney şartları oluşturulmuştur.

#### 4.3.1. Alkali derişiminin etkisi

İlk olarak alkali derişiminin etkisi incelenmiştir. Burada, 5 farklı NaOH derişiminde gerçekleştirilen liç işlemi ile elde edilen sonuçlar şekil 4.4'de gösterilmiştir. şekil 4.4 incelendiğinde, ortamdaki alkali konsantrasyonu artışı ile birlikte yaklaşık 1 M konsantrasyona kadar hümik asit veriminde artış belirlenmiştir. Ancak daha yüksek konsantrasyonlarda viskozite arttığı için yeterli çözünme gerçekleşememiş buna bağlı olarak da yüklü çözelti miktarı düşerek hümik asit miktarı azalmıştır. 0.5 ve 1 M NaOH konsantrasyonlarında elde edilen hümik asit yüzdeleri (~%1) birbirlerine çok yakın olması nedeniyle ve kimyasal sarfiyatını da azaltmak amacıyla sonraki deneylerde NaOH derişimi 0.5 M alınarak sabit tutulmuştur.

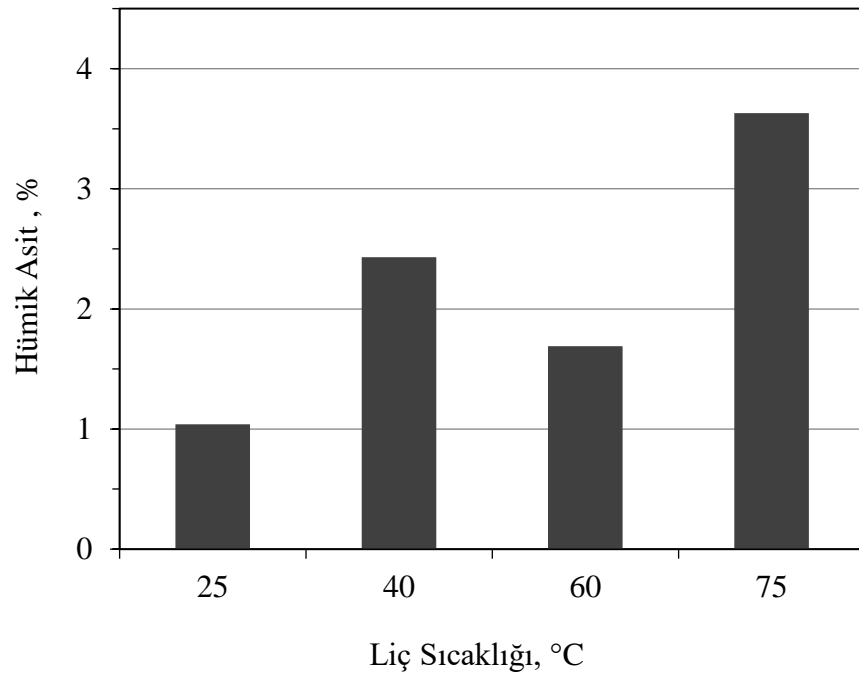


şekil 4.4. Alkali derişiminin hümik asit verimine etkisi (Liç sıcaklığı 25 C, liç süresi 3 saat, çözelti:katı oranı 6 mL/g, tane boyutu -212 m, karıştırma hızı 600 d/d)

#### 4.3.2. Liç sıcaklığının etkisi

Liç işlemlerini konu alan çalışmalara bakıldığında sıcaklığın önemli bir parametre olarak incelendiği görülmektedir. Bu grup deneyler için sıcaklık oda sıcaklığından (~25 C) başlanarak önceden belirlenen 40, 60 ve 75 C sıcaklıklarda

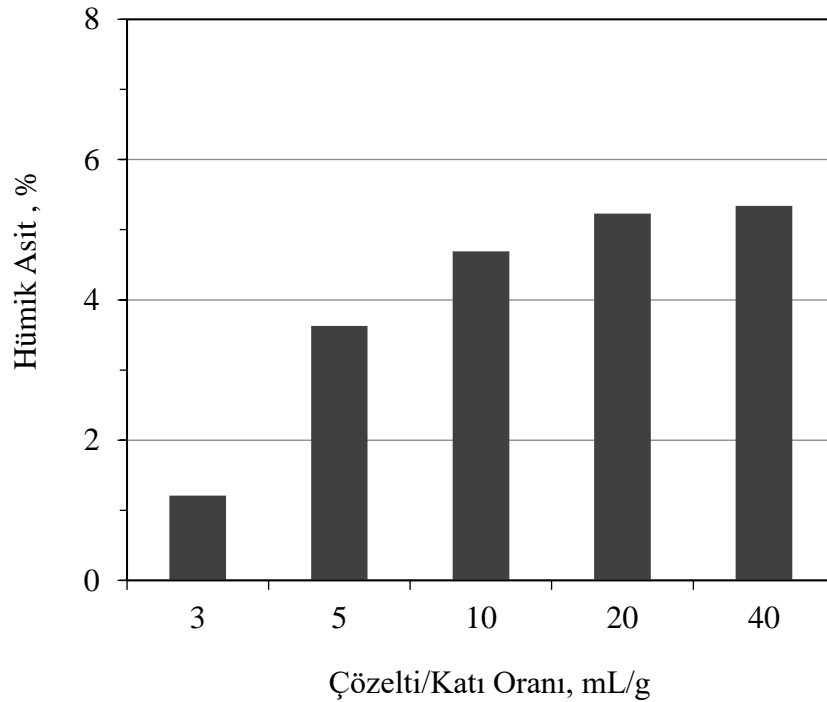
deneyler yapılmıştır. Bu deneylerden elde edilen sonuçların verildiği Şekil 4.5 incelendiğinde, genel olarak sıcaklık artışının hümik asit verimi üzerinde olumlu etkisinden söz etmek mümkündür. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen liç işlemi sonucu hümik asit verimi yaklaşık %1 iken, 40 °C’de artışla %2,5’e çıkarken 60 °C’de ise %2’nin altına düştüğü görülmüştür. Buna sebep olarak hümik asitlerin belli sıcaklıklarda çözeltiye daha aktif olarak geçtiği, ayrıca kömür türü ve yapısından da kaynaklanabileceği düşünülmektedir. 75 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen liç işlemi sonucu ise oda sıcaklığına göre hümik asit verimi yaklaşık dört kat artışla %4’e yaklaşmıştır. Bu artış trendinin daha yüksek sıcaklıklarda devam etmesi ve hümik asit veriminde bir miktar daha artış olabileceği düşünülmektedir. Ancak bu konuda yapılan bazı çalışmalarda hümik asitlerin yapısının bozulduğu belirtilmektedir. Bu nedenle liç işlemi çoğunlukla kaynama sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda yapılmaktadır. Bu çalışmada ise liç sıcaklığı 75 °C olarak tespit edilmiş ve tüm deneylerde sabit tutulmuştur.



Şekil 4.5. Liç sıcaklığının hümik asit verimine etkisi (NaOH derişimi 0.5 M, liç süresi 3 saat, çözelti/katı oranı 6 mL/g, tane boyutu -212 µm, karıştırma hızı 600 d/d)

### 4.3.3. Çözelti/katı oranının etkisi

Bu deney grubu için önceki basamaklarda belirlenen derişimde NaOH ile hazırlanan 120 mL çözelti kullanılmıştır. Katı miktarı ise değiştirilerek Çizelge 3.4'de verilen değerlerdeki oranlar ile gerçekleştirilmiştir. Buna göre katı miktarı azaldıkça çözelti/katı oranı artmakta böylece birim hacimdeki alkali çözelti başına düşen katı miktarı azalmış olmaktadır. Kimyasal çözücü maliyeti düşünülduğünde bu durum tercih edilir. Yani çözelti/katı oranının mümkün olduğunca düşük olması istenir. Şekil 4.6'da görüldüğü üzere çözelti/katı oranı artıkça hümik asit yüzdesi de artmaktadır. Çözelti/katı oranı 3 civarlarında elde edilen hümik asit verimi hemen hemen %1 iken, bu oran 20 olduğunda (120 mL NaOH çözeltisi + 6 g kömür) liç işlemi sonucu elde edilen hümik asit oranı %5'in üzerine çıkmıştır.

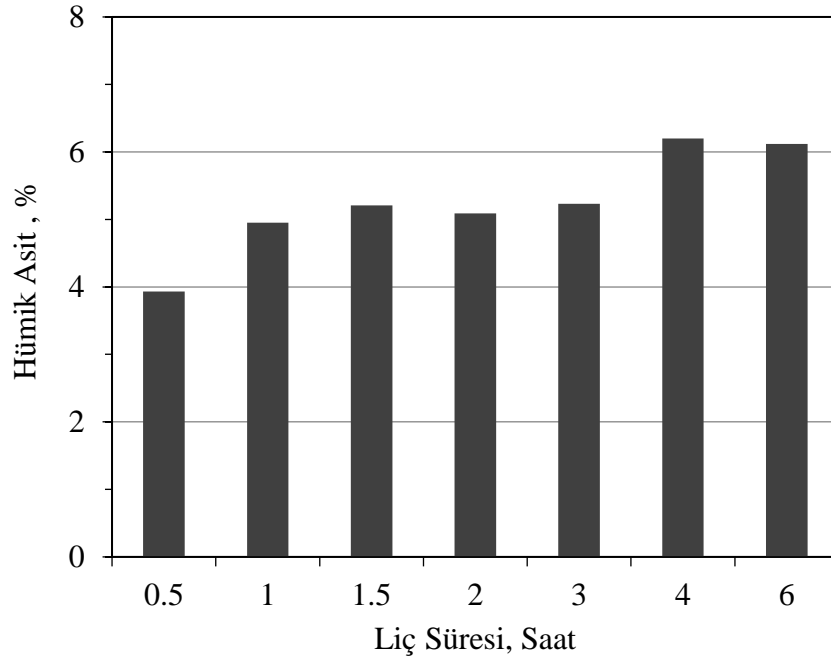


Şekil 4.6. Çözelti/katı oranının hümik asit verimine etkisi (NaOH derişimi 0.5 M, Liç sıcaklığı 75 °C, liç süresi 3 saat, tane boyutu -212 µm, karıştırma hızı 600 d/d)

### 4.3.4. Liç süresinin etkisi

Diğer çalışmalara bakıldığında liç süresinin hümik asit ekstraksiyon verimi üzerinde olumlu bir etkisi olduğu görülmektedir. Bu sebeple liç süresinin etkisi incelenmiş ve artan liç süresiyle birlikte hümik asit oranının da genel olarak arttığı

görülmüştür. Bu durum benzer çalışmalarla paralellik göstermektedir. Bir önceki deneylerde belirlenen uygun liç koşulları sabit tutulurken farklı sürelerde deneyler gerçekleştirilmiş elde edilen sonuçlar Şekil 4.7’de verilmiştir. Şekil 4.7 incelendiğinde, liç süresinin ekstraksiyon işleminde önemli bir parametre olduğu ve hümik asit verimi üzerinde ciddi bir iyileşme sağladığı çok net bir şekilde görülmektedir. Burada en yüksek hümik asit veriminin elde edildiği süre olan 4 saat ideal liç süresi olarak belirlenmiştir.

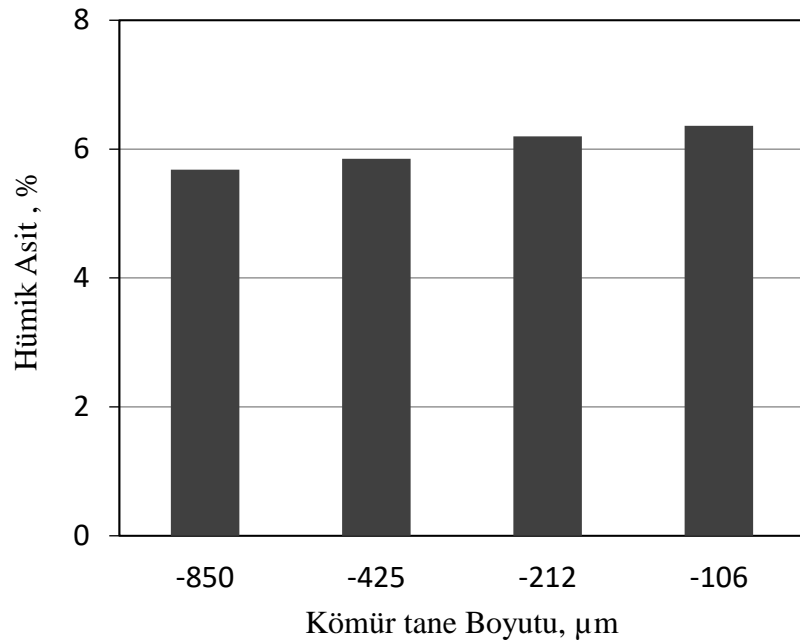


Şekil 4.7. Liç süresinin hümik asit verimine etkisi(NaOH derişimi 0.5 M, liç sıcaklığı 75 °C, çözelti/katı oranı 20 mL/g, tane boyutu -212 µm, karıştırma hızı 600 d/d)

#### 4.3.5. Kömür tane boyutunun etkisi

Liç işlemlerinde en önemli parametrelerden birisi de liç işlemine tabi tutulan katı malzemenin tane boyutudur. Bu kısımda dört farklı tane boyutuna öğütülmüş tüvenan kömür örnekleri (-850, -425, -212, -106 µm) liç işlemine tabi tutulmuş ve hümik asit verimleri karşılaştırılmıştır (Şekil 4.8). Sonuçta tane boyu incelidikçe toplam yüzey alanının büyüdüğü ve dolayısıyla çözücü ile temas yüzeyinin arttığı bilinmektedir. Bu bakımdan ince öğütülmüş kömürlerden elde edilecek hümik asit verimlerinde artacağı düşünülmektedir. Bu deney grubu için tüm diğer

parametreler yukarıdaki işlem basamaklarında belirlendiği değerlerde sabit tutulmuş yalnızca tane boyutları değiştirilerek alkali liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Burada beklenildiği üzere kömür numunesinin tane boyu küçüldükçe yüzey alanları artacağından kimyasalların etkinliği artmış ve daha fazla çözünme gerçekleşmiştir. Şekil 4.8’de bu durum açık bir şekilde görülmektedir. Deneylerde kullanılmak üzere en ince boyut olan ve en fazla hümik asit kazanımının olduğu -106  $\mu\text{m}$  ideal tane boyutu olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.8. Kömür tane boyunun hümik asit verimine etkisi (NaOH derişimi 0.5 M, liç sıcaklığı 75 °C, çözelti/katı oranı 20 mL/g, liç süresi 4 saat, karıştırma hızı 600 d/d)

En uygun liç koşullarını belirlemeye yönelik olarak gerçekleştirilen bu deneyler sonucunda, en yüksek hümik asit yüzdesinin elde edildiği değerler ideal liç koşulları olarak kabul edilmiştir(Çizelge 4.4).



Çizelge 4.4. İdeal liç koşulları

Liç parametresi	Birim	Değer aralığı
Alkali derişimi	M	0,5
Liç sıcaklığı	°C	75
Çözelti/katı oranı	mL/g	20/1
Liç süresi	dk	240
Tane boyutu	µm	-106
Karıştırma hızı	d/d	600*

\*Karıştırma hızı sabit tutulmuştur

#### 4.4. Tüvenan Kömürün Alkali Liç ve Hümik Asitlerin Karakterizasyonu

Daha öncede belirtildiği gibi kömürler farklı tane boyutlarına ayrıldığında kömür özellikleri de farklılaşmaktadır. Kömürün hümik asit içeriğinin de tane boyutuna bağlı olarak az veya çok değişebileceği düşünülmektedir.

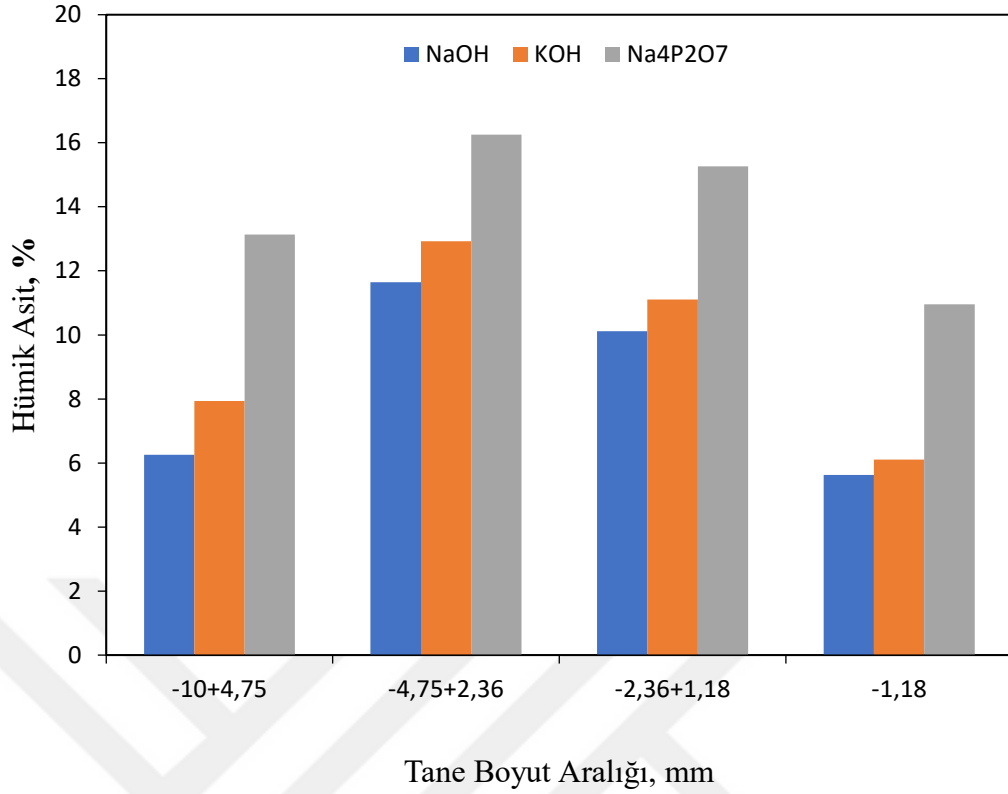
Bu bölümde farklı irilikteki kömürler kullanılarak liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Liç işlemi sonucu farklı irilikteki kömürlerden elde edilen hümik asit miktarları karşılaştırılarak tane iriliğinin etkisi irdelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak eleklerle sınıflandırılarak farklı tane boylarına ayrılmış tüvenan kömür örnekleri (-10+4,75; -4,75+2,36; -2,36+1,18; ve -1,18 mm) Çizelge 4.4’de verilen ideal liç koşullarında ayrı ayrı liç edilerek hümik asit verimi hesaplanmıştır. Daha sonra elde edilen katı hümik asitlerin elementel analizi yapılmış ve aynı numunelerin FTIR spektrumları da çektilerilerek karakterize edilmiştir.

##### 4.4.1. Tüvenan kömürün alkali liç

Herhangi bir yıkama işleminden geçirilmemiş ham kömürün alkali liçi yapılarak yüzde hümik asit oranları hesaplanmıştır. Burada önceden kömür hazırlama işlemleri sonucu çeşitli boyut aralıklarına ayrılmış kömür numuneleri kullanılarak tane boyut aralığına bağlı olarak kömür örneklerinin hümik asit içeriğinin nasıl değiştiği belirlenmiştir. Deneylerde kullanılan kömürlerin tane boyutu sırasıyla -10+4,75 mm; -4,75+2,36 mm; -2,36+1,18 mm ve -1,18 mm’dir. Ancak bu kömürler, liç işlemi öncesi, ideal tane boyutu olarak seçilen 106 µm’nin altına öğütülmüşlerdir.

Liç deneyleri NaOH, KOH, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> olmak üzere üç farklı çözücü ortamda önceden belirlenen ve sabit tutulan deney koşullarında gerçekleştirilmiş ve böylece hümik asit verimine çözücü cinsinin etkisi de ayrıca gözlenmiştir. Kullanılan alkali ortamlar sırasıyla 0,5 M sodyum hidroksit çözeltisi (2,4 g NaOH + 120 mL saf su ), 0,5 M potasyum hidroksit çözeltisi (3,36 g KOH + 120 mL saf su) ve 0,2 M alkali sodyum pirofosfat çözeltisidir. (8,96 g Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> + 7 g NaOH + 1000 mL saf sudan hazırlanmış alkali çözeltiden 120 mL alınarak hazırlanmıştır.) Bu çözeltilerle yapılan liç işlemiyle elde edilen sonuçlar Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.9'da görüldüğü üzere en yüksek hümik asit yüzdesi tüm boyut aralıklarında alkali sodyum pirofosfat çözeltisi ile elde edilmiştir. Burada büyük olasılıkla Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ve NaOH birlikte kullanılması çözünen hümik asit miktarını artırmıştır. Ayrıca sodyum pirofosfat, reaksiyon hızını artırır ve şelatlandırma ajanı olarak işlev görür. Tek değerlikli olup Lewis bazı olarak fonksiyon gösterir ve böylece çok değerlikli katyonları bağlamada etkilidir.

Bu deneyler sonucunda en yüksek hümik asit oranına (~16,5) -4,75+2,36 mm boyutundaki tüvenan kömürün liçi ile ulaşılmıştır. Bununla birlikte en ince tane boyut aralığı olan -1,18 mm de ise hümik asit yüzdesinin en düşük olduğu görülmektedir. Bu duruma kömür örneklerinin kırılması sonucu elde edilen farklı tane boyut aralıklarındaki kömür örneklerinin yapısındaki kolay ufanan ve ince boyutlarda daha fazla serbestleşen kil vb mimerallerin varlığına bağlı olarak özellikle -1,18 mm'de hümik asit yüzdesinin düştüğü görülmüştür. -4,75+2,36 mm ile -2,36+1,18 mm tana boyutlarının hümik asit kazanımlarının birbirlerine yakın olduğu görülmüştür. En iri tane boyut aralığı olan -10+4,75 mm'de kömürlerin hümik asit içeren kısımlarının bu boyutta yeterince serbestleşemediği ve buna bağlı olarak hümik asit kazanımının düştüğü düşünülmektedir.



Şekil 4.9. Kömür tane boyutu ve çözücü cinsinin hümik asit verimine etkisi

#### 4.4.2. Tüvenan kömürden elde edilen hümik asitlerin karakterizasyonu

Bu bölümde farklı tane boyutundaki kömürlerden elde edilen katı hümik asitler için karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Tüvenan kömürlerden elde edilen hümik asitlerin yapısının belirlenmesi için ilk olarak her bir örnek için ayrı ayrı elementel analiz ve FTIR analizi yapılmıştır. Çizelge 4.5’de tüvenan kömürlerin alkali liçi sonucu elde edilen hümik asit yüzdeleri ve elementel analizi sonuçları verilmektedir. Ayrıca bu çizelgede önceden temin edilen referans hümik asit numunesinde element yüzdesi verilmiştir. Buna göre elde edilen hümik asit örnekleriyle referans örneğinin analiz değerlerinin genel olarak uyumlu olduğunu ve birbirlerine yakın olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca elde edilen hümik asitlerin kimyasal içeriği, kömürden hümik asit üretimi konusunda yapılan çalışmaların (Francioso vd., 2003; Skhonde vd., 2006; Gezgin, 2012) sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir. Örneklerin C oranları %38-49, H oranları %2,5-4, N oranları %1-2, S oranları ise %1-3,5 arasında değişmektedir.

Çizelge 4.5. Farklı tane boyutundaki kömürlerden elde edilen hümik asitlerin elementel analiz sonuçları

Kömür tane boyut aralığı (mm)	Çözücü cinsi	Hümik asit (%)	Elementel İçeriği (%)				
			C	H	N	S	O
-10+4,75	NaOH	6,26	43,70	3,67	1,59	3,10	47,94
	KOH	7,94	41,09	3,31	1,48	2,99	51,12
	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	13,13	42,9	3,89	1,59	2,41	49,15
-4,75+2,36	NaOH	11,64	40,16	3,35	1,30	2,41	52,78
	KOH	12,62	38,93	3,47	1,35	2,55	53,70
	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	16,25	43,52	3,72	1,41	1,57	49,79
-2,36+1,18	NaOH	10,12	38,19	3,36	1,12	3,25	53,97
	KOH	11,10	42,40	3,70	1,37	3,09	49,44
	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	15,26	33,73	3,26	1,14	2,00	59,88
-1,18	NaOH	5,63	42,76	3,65	1,47	3,41	48,72
	KOH	6,11	40,62	3,30	1,46	3,14	51,47
	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	10,95	49,24	3,94	1,84	1,66	43,32
Referans hümik asit numunesi			41,02	3,89	1,30	-	53,79

Karbon oranı açısından değerlendirildiğinde, genel olarak kömür tane boyutu küçüldüğünde C oranı azalmaktadır. Bu beklenen bir durumdur. Çünkü kömür kırıldıkça özellikle kömürle birlikte bulunan kil mineralleri daha fazla ufalanmakta ve ince boyutlarda birikmektedir. Buna paralel olarak ince malzemenin C oranı da düşmektedir.

Hümik asitlerin karakterizasyonu için yapılan diğer bir çalışma ise her bir hümik asit örneği için FTIR spektrumlarını incelemek ve böylece yapıları hakkında bilgiler elde etmektir. IR spektrum analiz cihazı organik bileşiklerin kızıl ötesi yansımasının dalga boyuna bağlı olarak tanımlanması amacıyla kullanılır. Tüm bileşiklerin IR

spektrumu birbirlerinden farklıdır ve organik maddelerin yapısı ile ilgili doğrudan bilgiler elde edilir.

Bu çalışmada FTIR spektroskopisi yönteminin tercih edilmesinin nedeni numunelerin organik yapıları parçalanmadan incelenmesine olanak vermesi ve kısa sürede malzeme hakkında doğru bilgiler elde edilebilmesidir.

Malatya-Arguvan linyitlerinden tane boyutlarına göre sınıflandırılmış kömürler ve her biriden elde edilen hümik asitler gruplandırılarak her biri için ayrı ayrı FTIR spektrumları verilmiştir. Bu şekillere laboratuvarından temin edilen referans örneğinin de FTIR spektrumu karşılaştırmak için ayrıca eklenmiştir. Farklı tane boyut aralığındaki hümik asitlerin ve referans hümik asit örneğinin FTIR spektrumları Şekil 4.10-13'de verilmiştir.

Tüm örneklerin FTIR spektrumları tek tek incelenmiş ve tüm örneklerin benzer dalga boylarında pikler verdiği tespit edilmiştir. Bu dalga boyları, hümik asitlerin içinde farklı çözücü ortamlar kullanılmasına rağmen birbirlerine oldukça yakın seyretmektedir. Ayrıca yine referans örneğinin de FTIR spektrumu da elde edilen örneklerin spektrumlarıyla karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Referans örneğinden elde edilen bilgiler ve önceki çalışmaların ışığında hümik asitler için belli karakteristik dalga boylarının yakalandığı tespit edilmiştir. Liç işlemiyle elde edilen hümik asitlerin FTIR spektrumları incelendiğinde, hümik asitlere ait tipik fonksiyonel grupların var olduğu tespit edilmiştir. Bu gruplar ve dalga boyları aşağıdaki gibidir.

3300-3450  $\text{cm}^{-1}$  Hidroksil ve amin grupları O-H

2924-2851  $\text{cm}^{-1}$  –CH titreşimi

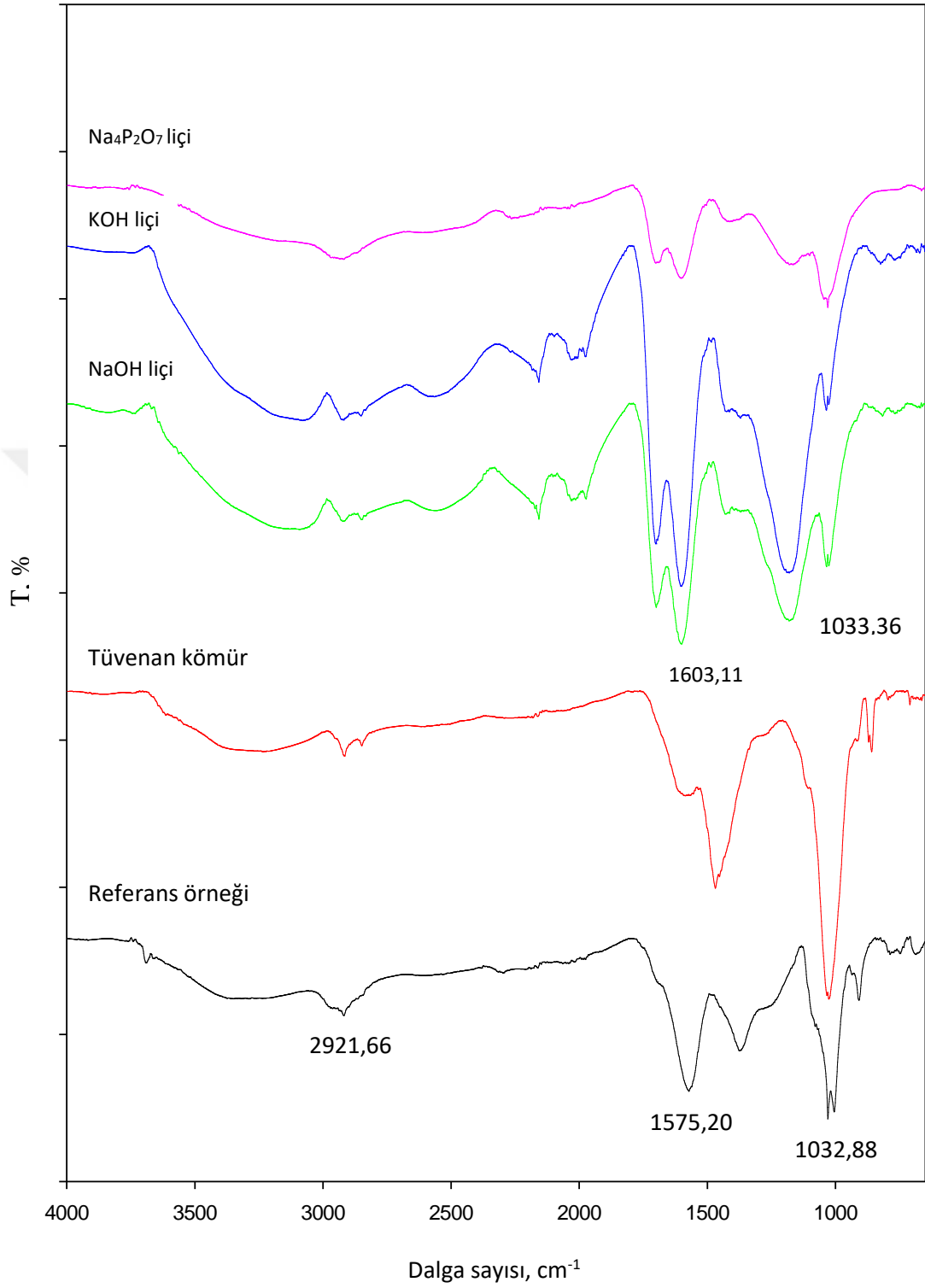
1720-1604  $\text{cm}^{-1}$  :C=C veya C=O esneme titreşimleri

1690-1720  $\text{cm}^{-1}$  Ketonik asitler ve alifatik amidler

Genel itibarıyla 3600-2000  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde geniş ve benzer pikler izlenmiştir. 3400-3000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında izlenen geniş bant hidrojen bağı yapmış hidroksil gruplarının varlığını işaret etmektedir. 3100-3000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında oluşması gereken aromatik C-H gerilme titreşimleri ise genel itibarıyla kaybolmuştur. 2920-2850  $\text{cm}^{-1}$

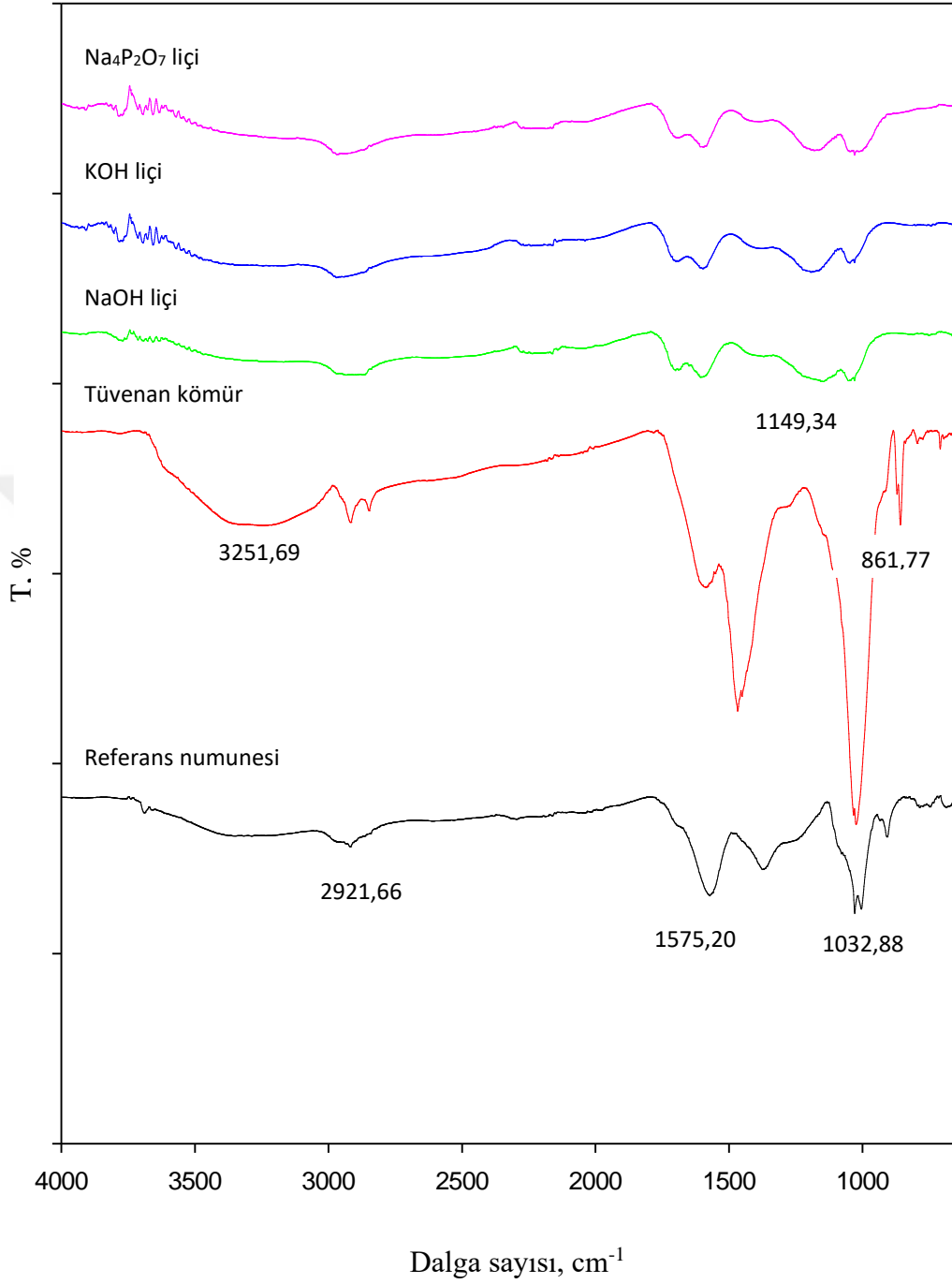
bölgesindeki pikler aromatik gruplardan kaynaklanan alifatik CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> gruplarına ait gerilme titreşimleri görülmektedir. Yaklaşık 2570 cm<sup>-1</sup> bölgesinde meydana gelen omuz karboksil gruplarından oluşan OH titreşimidir. Ayrıca spektrumlarda ortak olarak izlenen yaklaşık 1710 cm<sup>-1</sup> bandı karboksil, aldehit ve keton karbonillere ait ama karboksil grubunun durumuna göre piklerin yüksekliği de değişmektedir. 1600 cm<sup>-1</sup> civarındaki pikler ise aromatik yapıda meydana gelen C=C grubundan ve hidrojen bağı C=O grubundan ileri gelmektedir. Ayrıca 1580 cm<sup>-1</sup> bölgesinde ortaya çıkan piklerin ise ikincil amidlerdeki C-O-N yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. 1450 cm<sup>-1</sup> civarında izlenen piklerin ise alifatik C-H gerilme titreşimlerinden ileri geldiği düşünülmektedir. Ayrıca bu pikler silikatlara ait Si-O bağları sonucu da ortaya çıkabilmektedir. 1290-1220 cm<sup>-1</sup> bölgesinde izlenen pik grubunun ise C-O gerilme titreşimlerinden ileri geldiği söylenebilir. Bazı örneklerdeki pik yüksekliklerinin ise belirgin şekilde farklılaştığı görülmektedir (Şekil 4.10, 4.13). Bunun sebebi olarak bazı numunelerde hümik madde oluşumunun tamamlanamaması veya linyitlerin heterojen yapısı gösterilebilir.

-10+4,75 mm Tane Boyu için



Şekil 4.10. -10+4,75 mm tüvenan kömürden elde edilen hümik asitlerin FTIR spektrumları

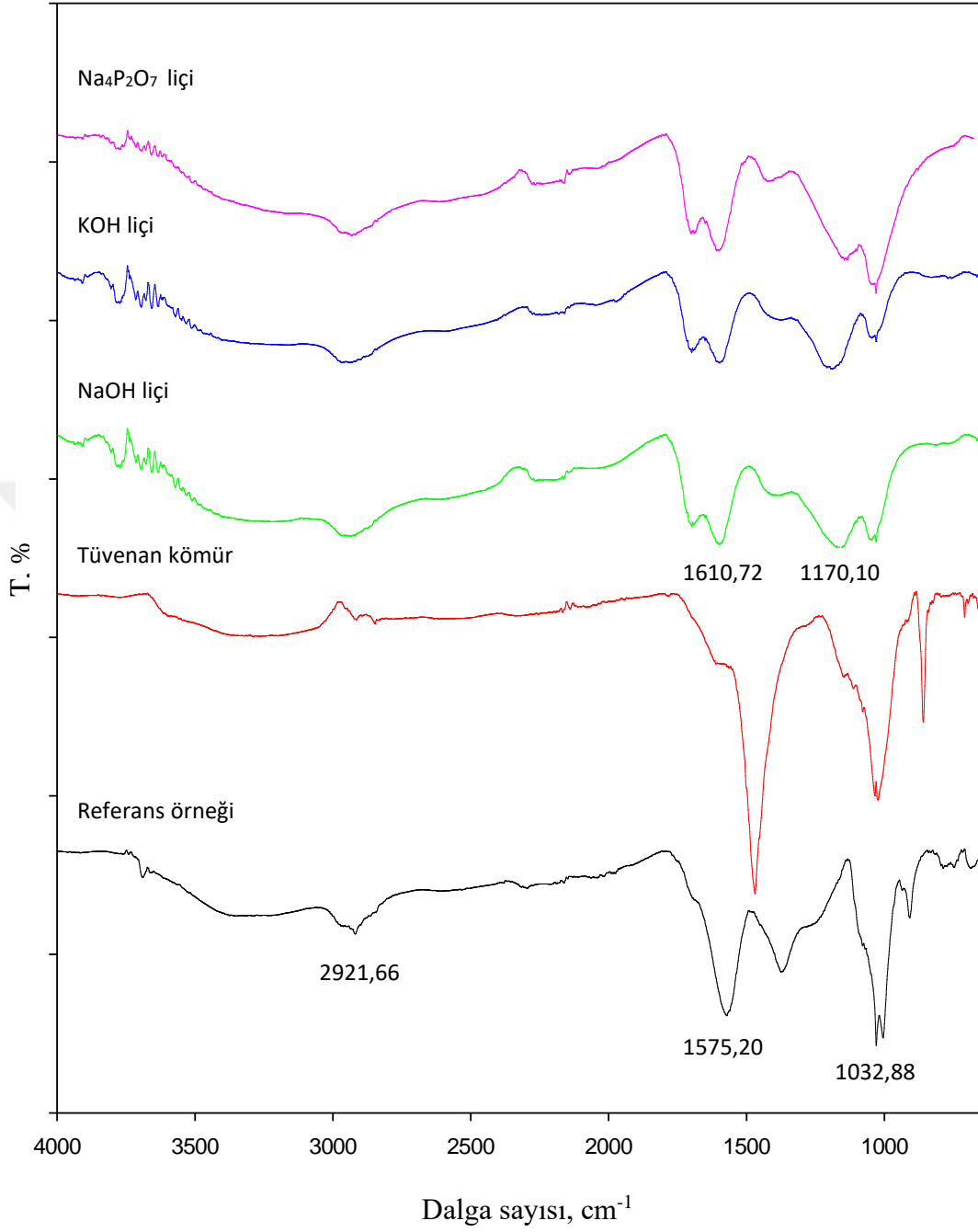
-4,75+2,36 mm Tane Boyu için



Şekil 4.11. -4,75+2,36 mm tüvenan kömürden elde edilen hümik asitlerin FTIR spektrumları

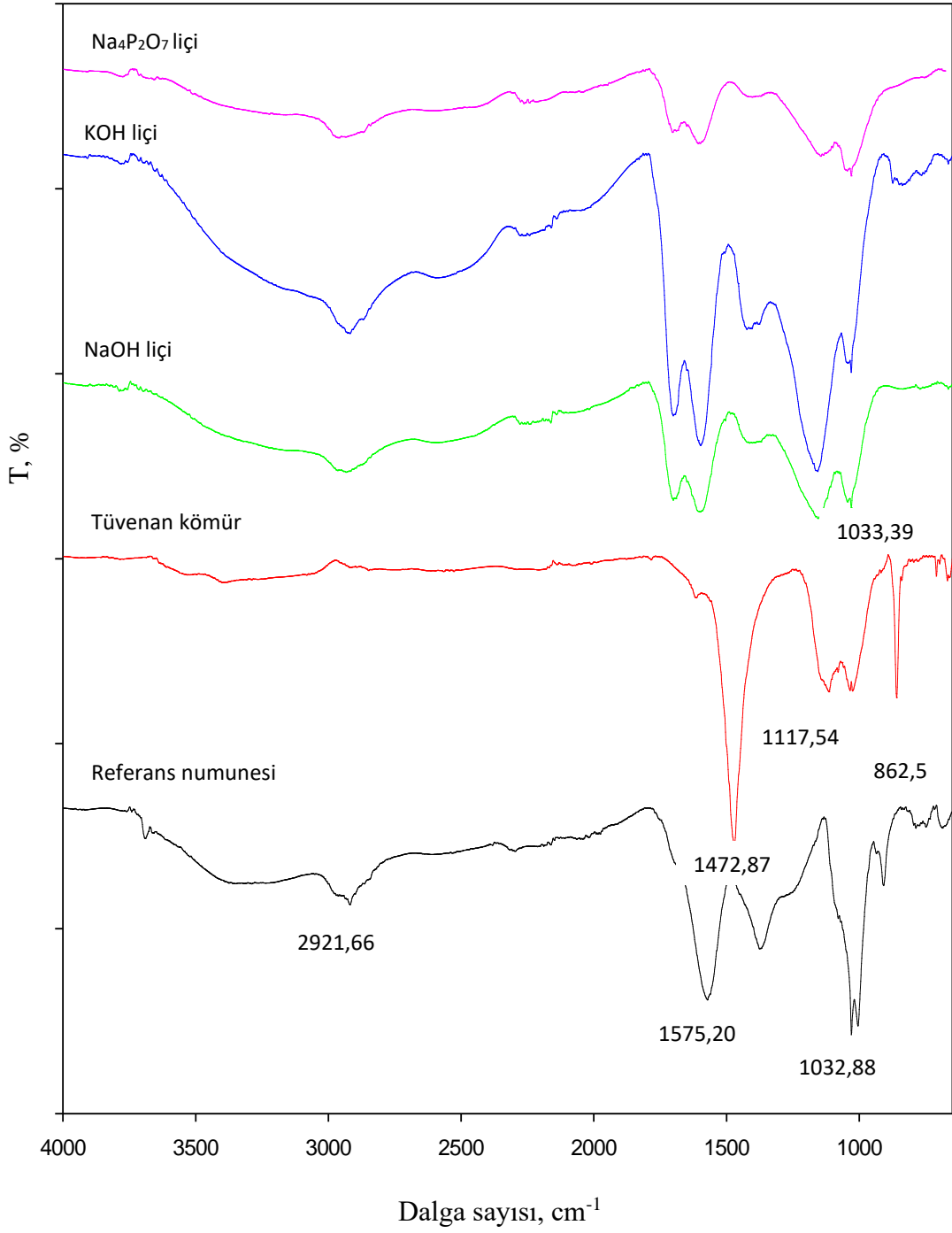


-2,36+1,18 mm Tane Boyu için



Şekil 4.12. -2,36+1,18 mm tüvenan kömürden elde edilen hümitik asitlerin FTIR spektrumları

-1,18 mm Tane Boyu için



Şekil 4.13. -1,18 mm tüvenan kömürden elde edilen hümik asitlerin FTIR spektrumları

#### 4.5. Yıkanmış Kömürün Alkali Liçi ve Hümik Asit Karakterizasyonu

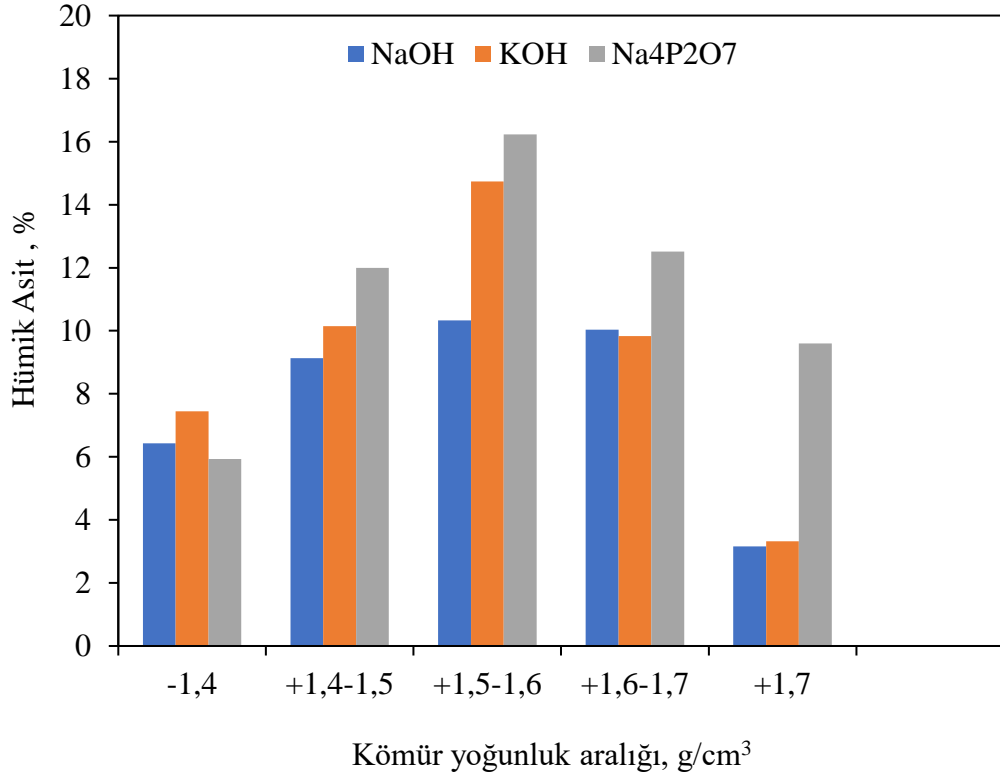
Bu bölümde kömür yıkamanın hümik asit ekstraksiyonu üzerine etkisini belirlemek için yıkanmış kömür örnekleri kullanılmıştır. Bu amaçla, tüvenan kömürün elenmesiyle elde edilen -10+4,75 mm tane boyutundaki en iri kömür yüzdürme-batırma işleminden geçirilerek farklı yoğunluk gruplarına (temiz kömür fraksiyonlarına) ayrılmıştır. Farklı yoğunluklardaki bu kömürler Çizelge 4.4'de verilen ideal liç koşullarında ayrı ayrı liç edilerek hümik asit verimi hesaplanmıştır. Daha sonra katı hümik asitlerin elementel analizi yapılmış ve aynı numunelerin FTIR spektrumları da alınarak karakterize edilmiştir.

##### 4.5.1. Yıkanmış kömürün alkali liçi

Yüzdürme-batırma işlemlerinden geçirilmiş -10+4,75 mm tane boyut aralığındaki kömür numunesi yüzdürme-batırma testi ile -1,4; +1,4-1,5; +1,5-1,6; +1,6-1,7; +1,7 g/cm<sup>3</sup> yoğunluk fraksiyonlarına ayrılmış ve herbir yoğunluk aralığındaki kömür örnekleri üzerinde alkali liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Burada amaç kömür yıkamanın hümik asit üzerindeki etkilerinin incelenmesidir. Her bir yoğunluk aralığındaki yıkanmış kömür numuneleri Çizelge 4.4'de verilmiş liç parametreleri kullanılarak tüvenan kömürün liçinde olduğu gibi yine NaOH, KOH ve alkali Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> çözeltileri içinde ayrı ayrı liç edilerek hümik asit içerikleri hesaplanmıştır. Böylece kömür yoğunluğu ile hümik asit verimi arasındaki ilişki belirlenmiştir.

Yıkanmış kömürler için alkali liç sonucunda elde edilen hümik asit yüzdeleri Şekil 4.14'de topluca verilmiştir. Buradan açıkça görüldüğü üzere düşük yoğunluklardaki kömürlerin hümik asit içeriğinde önemli değişim olmazken en yüksek verim her üç çözücü ortam içinde +1,5-1,6 g/cm<sup>3</sup> yoğunluk aralığındaki yıkanmış kömürlerden elde edildiği görülmüştür. Yüksek yoğunluklarda ise kömürlerdeki kil gibi maddelerin artmasıyla yoğunluğunda arttığı ve C oranının ise azaldığı buna bağlı olarak da hümik asit içeriğinin azaldığı görülmüştür. Ayrıca -10+4,75 mm tane boyut aralığındaki ham kömür numunelerinin en yüksek hümik asit içeriği % 13,13 ile alkali sodyum pirofosfat çözeltisinden elde edilirken bu oran yıkanmış kömürün liçi ile % 16,23'e kadar çıkarılabilmektedir. Bununla beraber Şekil 4.14'de görüldüğü üzere sonuçlar genel olarak birbirleriyle uyumludur. Bu sonuçlara

göre kömür yıkamanın hümik asit verimi üzerinde olumlu etki gösterdiği çok açık şekilde görülmektedir.



Şekil 4.14. Kömür yıkamanın (farklı yoğunluk aralığındaki yıkanmış kömürlerin) ve çözücü cinsinin hümik asit verimine etkisi

#### 4.5.2. Yıkanmış kömürden elde edilen hümik asitlerin karakterizasyonu

Bu aşamada yıkanmış ve farklı yoğunluk aralıklarında sınıflandırılmış kömür örnekleri (-1,4; +1,4-1,5; +1,5-1,6; +1,6-1,7; +1,7 cm<sup>3</sup>) kullanılarak elde edilen hümik asitler için karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bunun için her bir kömür fraksiyonundan elde edilen hümik asit örneğinin elementel ve FTIR analizi yapılmıştır. Karakterizasyon işlemi için ayrıca laboratuvardan temin edilen hümik asit referans numunesi de karşılaştırma amacıyla elementel analizi de yapılarak alkalilik sonucu elde edilen hümik asit örneklerinin elementel analiz sonuçlarıyla birlikte değerlendirilmiştir. Çizelge 4.6'da üç farklı alkali ortamda (NaOH, KOH, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) lik işlemi gerçekleştirilmiş ve farklı yoğunluklardan elde edilen hümik asit yüzdeleri ve element içerikleri verilmiştir. Buna göre elde edilen hümik asit örnekleriyle

referans örneğinin analiz değerlerinin genel olarak uyumlu olduğunu ve birbirlerine yakın olduğu söylenebilir. Yine element içeriklerinin önceki çalışmalarla da örtüştüğü görülmüştür (Francioso vd., 2003; Skhonde vd., 2006; Gezgin, 2012).

Örneklerin C oranları %30-52, H oranları %3,0-4,5, N oranları %1,0-1,60, S oranları ise %2,0-3,8 arasında değişmektedir.

Çizelge 4.6. Farklı yoğunluktaki kömürlerin liçi ile elde edilen hümik asitlerin analizi

Kömür yoğunluk aralığı (g/cm <sup>3</sup> )	Çözücü cinsi	Hümik asit (%)	Elementel İçeriği (%)				
			C	H	N	S	O
-1,4	NaOH	6,43	45,36	4,81	1,39	2,71	45,73
	KOH	7,45	45,05	3,74	1,46	2,39	47,36
	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	5,93	48,21	4,11	1,58	2,32	43,78
+1,4-1,5	NaOH	9,13	42,34	3,73	1,40	2,76	49,77
	KOH	10,15	46,06	3,71	1,50	2,80	45,91
	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	12,00	48,28	3,40	1,64	3,13	42,96
+1,5-1,6	NaOH	10,33	44,47	3,42	1,49	2,53	48,09
	KOH	14,74	37,65	3,04	1,28	3,13	54,90
	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	16,23	49,99	3,86	1,72	2,92	43,52
+1,6-1,7	NaOH	10,04	41,78	3,49	1,49	2,64	50,60
	KOH	9,83	43,41	3,58	1,56	3,03	48,42
	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	12,51	48,60	4,01	1,86	3,04	42,49
+1,7	NaOH	3,16	43,41	3,47	1,56	3,19	48,38
	KOH	3,32	41,38	3,29	1,55	3,73	50,06
	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	9,6	47,34	3,74	1,77	3,15	44,01
Referans numunesi			42,02	3,89	1,30	-	53,79

Hümik asitlerin karakterizasyonu için yapılan diğer bir çalışma ise her bir hümik asit örneği için FTIR spektrumlarının incelenmesidir. Bu aşamada Malatya-Arguvan -10+4,75 mm tane boyut aralığına sahip yüzdürme-batırma işlemi ile elde edilen -1,4; +1,4-1,5; +1,5-1,6; +1,6-1,7; +1,7 g/cm<sup>3</sup> yoğunluk aralığına sahip yıkanmış kömürden alkali liç sonucunda elde edilmiş ve element içerikleri belirlenmiş hümik asit örnekleri kullanılmıştır. Farklı yoğunluklardaki kömürlerden elde edilen hümik asitlerin ve referans hümik asit örneğinin FTIR spektrumları Şekil 4.15-19'da verilmiştir.

Yıkanmış kömür örneklerinden alkali liç sonucu elde edilen hümik asitlerin FTIR spektrumları tek tek irdelenmiş ve tüm örneklerin benzer dalga boylarında pikler verdiği tespit edilmiştir. Bu dalga boyları, hümik asitlerin liçinde farklı çözücü ortamlar kullanılmasına rağmen birbirlerine oldukça yakın oldukları söylenebilir. Ayrıca yine referans örneğinin de FTIR spektrumu da her bir FTIR spektrum serisinde karşılaştırma yapılmıştır. Böylece referans örneğinden elde edilen bilgiler ve önceki çalışmaların ışığında hümik asitler için belli karakteristik dalga boylarının olduğu ve bu aralıkların az çok yakalandığı tespit edilmiştir. Bu analizler sonucunda örneklerin çeşitli fonksiyonel gruplara sahip oldukları belirlenmiştir. Bu gruplar ve dalga boyları aşağıdaki gibidir.

3300-3450 cm<sup>-1</sup> : O-H Hidroksil ve N-H amin grupları

2924-2851 cm<sup>-1</sup> : -CH titreşimi

1750-1850 cm<sup>-1</sup> : Karbonil grupları

1720-1604 cm<sup>-1</sup> :C=C veya C=O esneme titreşimleri

1690-1720 cm<sup>-1</sup> : Ketonik asitler ve alifatik amidler

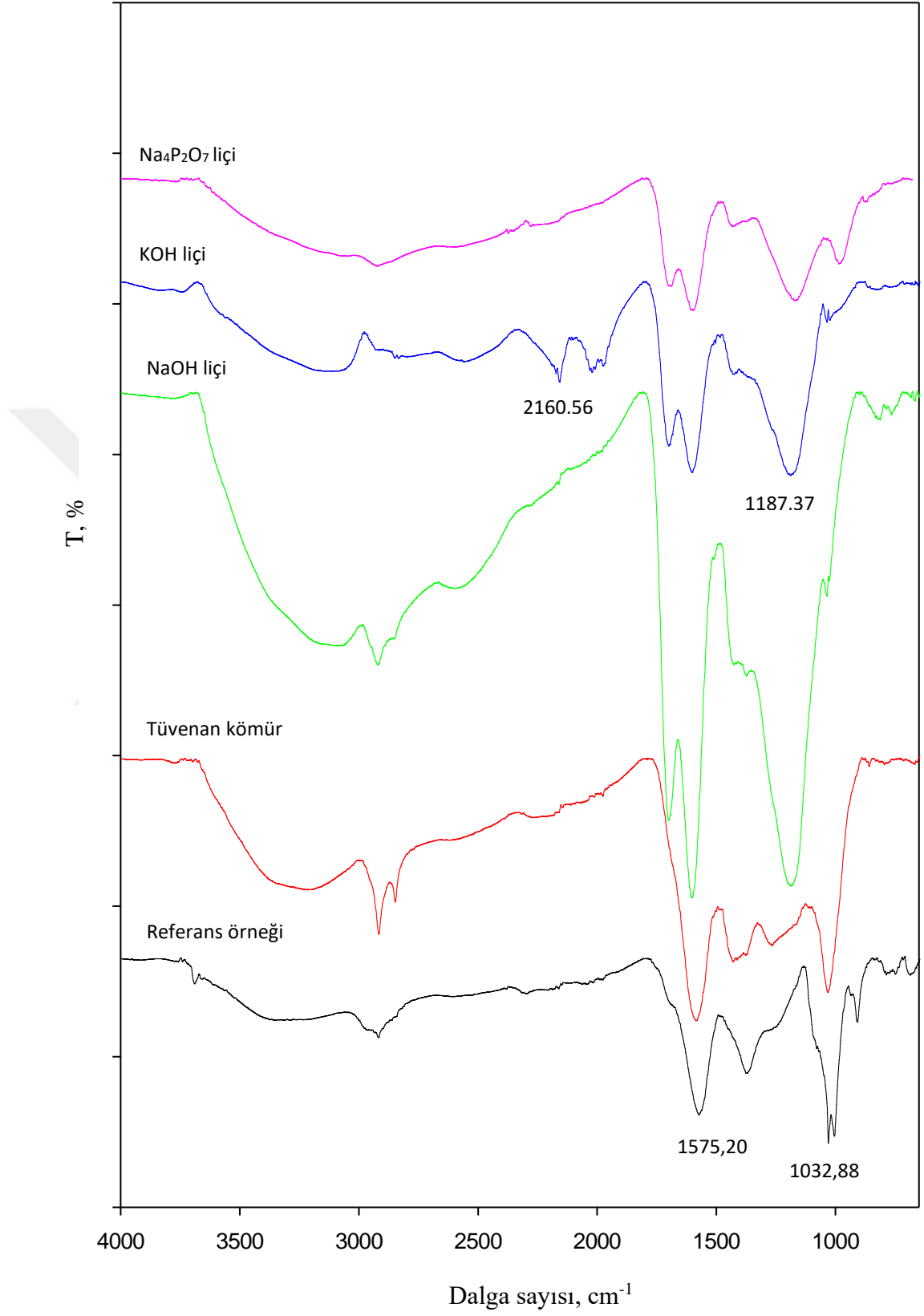
1375-1398 cm<sup>-1</sup> : Fenil grupları

1360-1390 cm<sup>-1</sup> : Nitrit grubun O-N=O

Genel itibarıyla 3600-2000 cm<sup>-1</sup> bölgesinde geniş ve benzer pikler izlenmiştir. 3400-3000 cm<sup>-1</sup> aralığında izlenen geniş bant hidrojen bağı yapmış hidroksil gruplarını işaret etmektedir. 3100-3000 cm<sup>-1</sup> aralığında oluşması gereken aromatik C-H gerilme titreşimleri ise genel olarak izlenememektedir. 2920-2850 cm<sup>-1</sup> bölgesindeki pikler aromatik gruplardan kaynaklanan alifatik CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>

gruplarına ait gerilme titreşimleridir. Yaklaşık  $2570\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde meydana gelen omuz karboksil gruplarından oluşan OH titreşimidir. Ayrıca spektrumlarda ortak olarak izlenen yaklaşık  $1710\text{ cm}^{-1}$  bandı karboksil, aldehit ve keton karbonillere ait ama karboksil grubunun durumuna göre piklerin yüksekliği de değişmektedir. Bu değişim COOH grubunun asit ve tuz formlarının titreşim farklılıklarından kaynaklanmakta. COOH gruplarının  $\text{COO}^-$  ye dönüşmesi durumunda  $1380\text{ cm}^{-1}$  piklerinin yüksekliğinde  $1712\text{ cm}^{-1}$  civarındaki piklere göre artmalar meydana gelmektedir  $1600\text{ cm}^{-1}$  civarındaki pikler ise aromatik yapıda meydana gelen C=C grubundan ve hidrojen bağı C=O grubundan ileri gelmektedir. Ayrıca  $1580\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde ortaya çıkan piklerin ise ikincil amidlerdeki CON yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir.  $1450\text{ cm}^{-1}$  civarında izlenen piklerin ise alifatik C-H gerilme titreşimlerinden ileri geldiği düşünülmektedir. Ayrıca bu pikler silikatlara ait Si-O bağları sonucu da ortaya çıkabilmektedir.  $1290\text{-}1220\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde izlenen pik grubunun ise C-O gerilme titreşimlerinden ileri geldiği söylenebilir. Bazı örneklerdeki pik yüksekliklerinin ise belirgin şekilde farklılaştığı görülmektedir. Bunun sebebi olarak bazı numunelerde hümik madde oluşumunun tamamlanamaması veya linyitlerin heterojen yapısı gösterilebilir. Ayrıca farklı yoğunluklara sahip oldukları için bu farklılıkların olabileceği düşünülmektedir. Alkali liçler farklı ortamlarda olmasına rağmen genel olarak spektrumlar incelendiğinde görüldüğü üzere birbirleriyle uyumludurlar

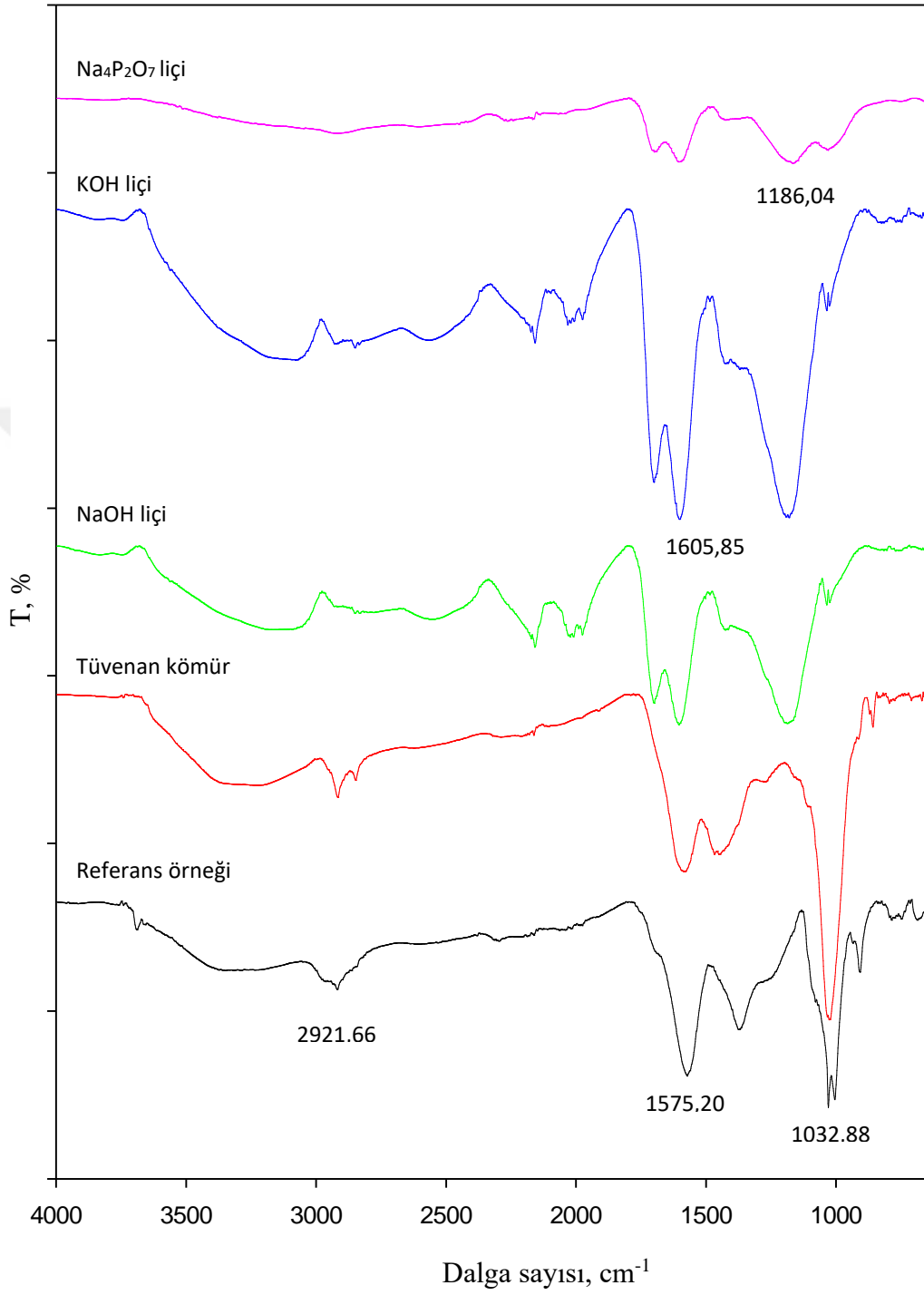
-1,4 g/cm<sup>3</sup> Yoğunluk için



Şekil 4.15. -1,4 g/cm<sup>3</sup> yoğunluklu kömürden elde edilen hümitik asitlerin FTIR spektrumları

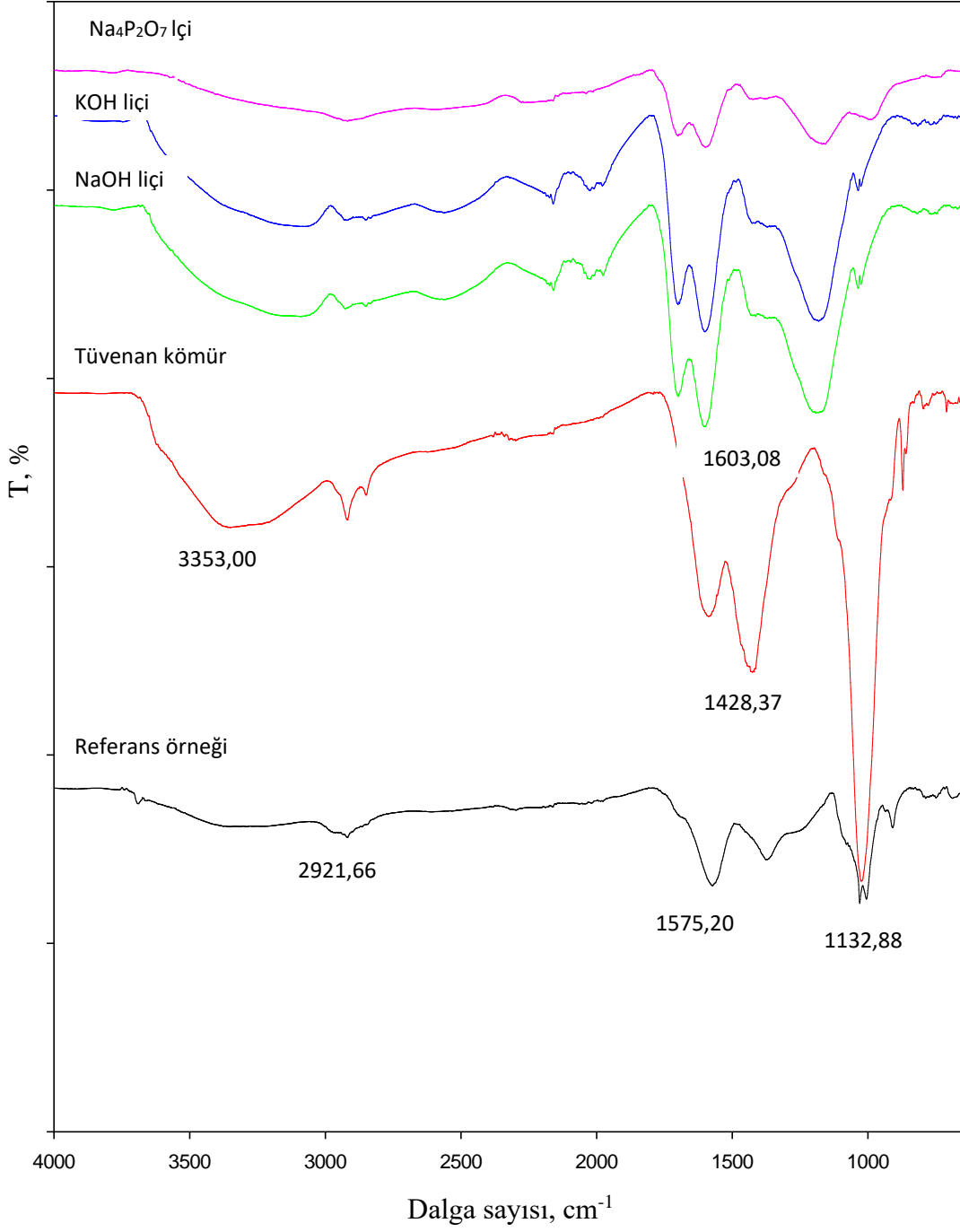


+1,4-1,5 g/cm<sup>3</sup> Yoğunluk için



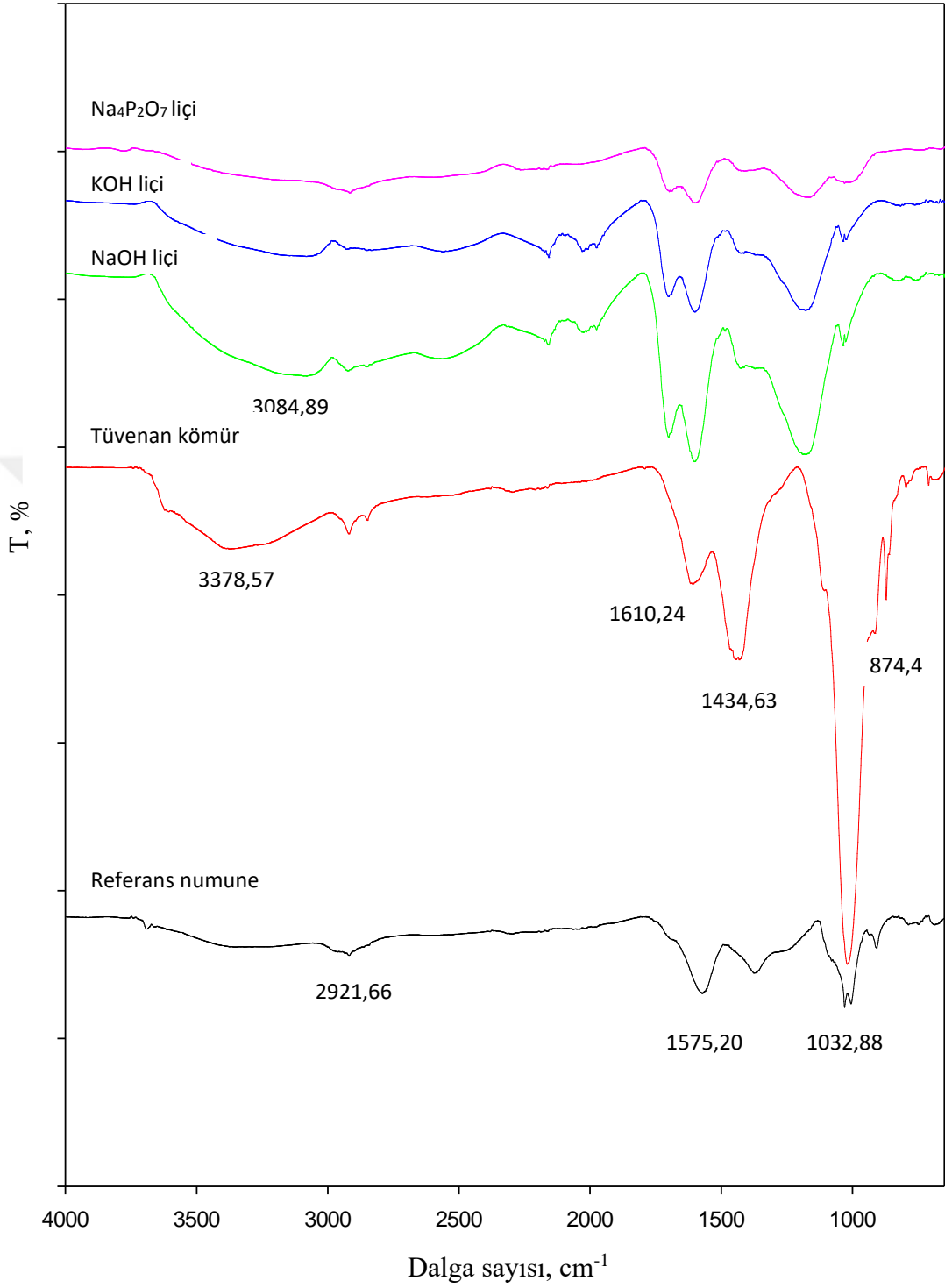
Şekil 4.16. +1,4-1,5 g/cm<sup>3</sup> kömürden elde edilen hümik asitlerin FTIR spektrumları

+1,5-1,6 g/cm<sup>3</sup> Yoğunluk için



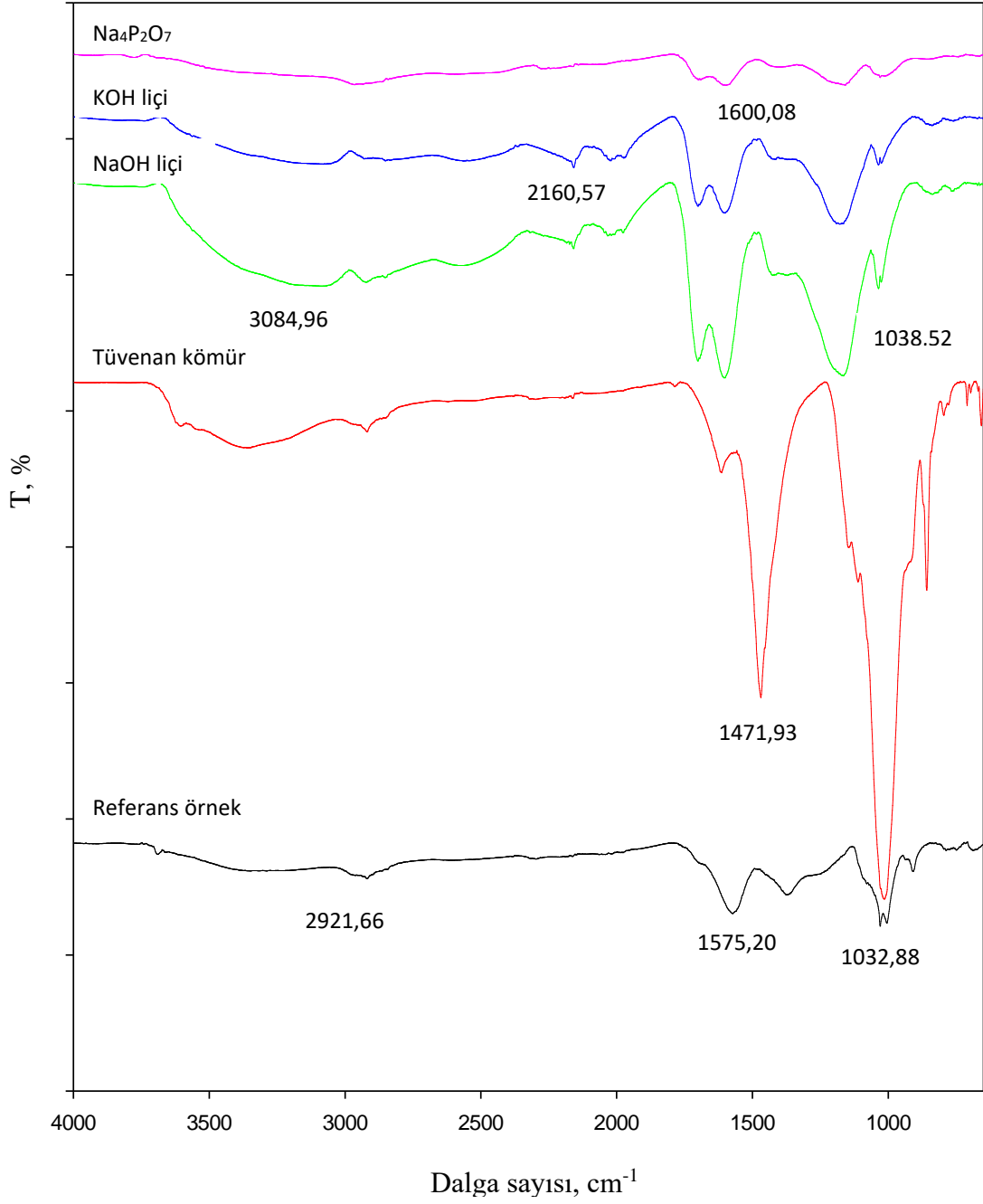
Şekil 4.17. +1,5-1,6 g/cm<sup>3</sup> yoğunluklu kömürden elde edilen hümik asitlerin FTIR spektrumları

+1,6-1,7 g/cm<sup>3</sup> Yoğunluk için



Şekil 4.18. +1,6-1,7 g/cm<sup>3</sup> yoğunluklu kömürden elde edilen hümik asitlerin FTIR spektrumları

+1,7 g/cm<sup>3</sup> Yoğunluk için



Şekil 4.19. +1,7 g/cm<sup>3</sup> yoğunluklu kömürden elde edilen hümik asitlerin FTIR spektrumları

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Bu yüksek lisans tezinde, Malatya-Arguvan yöresinden temin edilen düşük kaliteli linyit kömüründen hümkik maddelerin ekstraksiyonu çalışılmıştır. Bu çalışma yapılırken hem tüvenan kömür hem de yıkanmış kömür örnekleri alkali liç işlemine tabi tutulmuş ve hümkik madde içerikleri belirlenmiştir. Böylece kömür yıkama işleminin liç verimine etkisi bu çalışmayla ilk defa araştırılmıştır.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır.

1. -10+4,75 mm boyutundaki kömürün yüzdürme-batırma işleminden geçirilmesiyle elde edilen sonuçlar ve bu boyut aralığına ait kömür yıkama eğrileri birlikte değerlendirildiğinde, Arguvan linyitinin zor yıkanan kömür sınıfına girdiği tespit edilmiştir.

2. En uygun liç koşullarının araştırıldığı deneyler sonucunda; 0,5 M alkali derişimi, 75 °C liç sıcaklığı, 4 saat karıştırma süresi, 20/1 çözelti/katı oranı, -106 µm kömür tane boyutu ideal liç koşulları olarak belirlenmiştir.

3. İri ve ince tane boyutundaki kömürlerin liçi birbirinden farklı sonuçlar vermiştir. Bununla birlikte orta irilikteki kömürlerin hümkik asit içerikleri yaklaşık aynı değeri vermiştir. En yüksek hümkik asit verimine (%16,25) -4,75+2,36 mm aralığındaki kömürün Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> liçi ile ulaşılmıştır.

4. Yıkanmış kömürün liç deneylerinde, önce -10+4,75 mm tane boyut aralığında kömür numunesi yüzdürme-batırma işlemine tabi tutularak kömür yıkama işlemi gerçekleştirilmiş ve -1,4; +1,4-1,5; +1,5-1,6; +1,6-1,7; +1,7 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğunda beş farklı malzeme elde edilmiştir. Daha sonra bu malzemeler liç edilerek hümkik asit oranları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, özellikle düşük yoğunluktaki kömürlerden elde edilen hümkik asit oranının aynı boyut aralığındaki tüvenan kömürün hümkik asit oranından daha yüksek olduğu saptanmıştır. En yüksek hümkik asit oranına +1,5-1,6 g/cm<sup>3</sup> yoğunluk aralığında kömürün liçi ile ulaşılmıştır. Bu yoğunluk aralığındaki kömürün NaOH, KOH ve alkali Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> çözeltilerindeki liçi ile ulaşılan hümkik asit verimi sırasıyla %10,33, %14,74 ve %16,23 iken; aynı tane boyutundaki tüvenan kömür için ise bu değer %6,26, %7,94 ve %13,13 olarak

bulunmuştur. Bu sonuçlar karşılaştırıldığında, kömür yıkamanın liç verimi üzerinde olumlu bir etki gösterdiği açıkça görülmektedir.

5. Tüvenan kömürlerden elde edilen hümik asitlerin element içeriklerinin %38-49 C, %2,5-4 H, %1-2 N, %1-3,5 şeklinde dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Buna karşılık faklı yoğunluktaki yıkanmış kömürlerden elde edilen hümik asitlerin element içeriği %30-52 C, %3,0-4,5 H, %1,0-1,60 N, %2,0-3,8 S arasında değişim göstermiştir. Bu değerler birbirleriyle uyumlu olup, hümik asitler için öngörülen sınırlar içerisindedir.

6. FTIR analizlerinde ise elde edilen hümik asitlerin genel olarak aynı dalga boylarında pikler verdiği ve bu piklerin birbirleriyle ve referans örneğiyle uyumluluk gösterdiği saptanmıştır. Ayrıca yine hümik asitler için karakteristik olan belirli dalga boyu aralığındaki karboksil, karbonil, amin ve hidroksil piklerin de yakalandığı görülmüştür.

7. Deneysel çalışmalar sonucunda Arguvan kömüründen alkali liç yöntemiyle hümik asit eldesinin mümkün olabileceği görülmektedir. Bununla birlikte hümik asit verimi nispeten düşük çıkmıştır. Elde edilen en yüksek hümik asit oranı kömür içerisindeki inorganik safsızlıkların uygun yıkama yöntemleriyle uzaklaştırılması durumunda bile ancak %16 kadardır.

## 5.2. Öneriler

1. Parçikan linyit damarının farklı derinliklerinden alınacak numune üzerinde liç denemeleri yapılarak hümik asit verimleri karşılaştırmalı olarak kontrol edilebilir.

2. Diğer boyutlardaki kömürler de (özellikle -4,75+2,36; -2,36+1,18 mm) yıkanarak liç edilmesi durumunda hümik asit veriminin iyileşebileceği düşünülmektedir.

3. Hümik asit oranını arttırmak için başta direk alkali liç yapılması yerine alkali liçten önce asitle muamele edilerek, hümik asit kazanımı artırılabilir.

4. Deneysel çalışmalarda denenmemiş parametre olarak kalan karıştırma hızını arttırarak daha fazla organik maddenin çözeltilmeye geçeceği böylece hümik asit içeriğinin de artacağı düşünülmektedir.

5. Hümik asitlerin daha çok okside olmuş linyitlerin yapısında olduğu bilinmektedir. Bu yüzden buradaki kömürlerin önce oksitlendirilip daha sonra liç işlemi yapılarak hümik asit oranları artırılabilir.

## 6. KAYNAKLAR

- Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., MacCarthy, P. (1985). *Implications of Elemental Characteristics of Humic Substances in Soil, Sediment and Water. Geoghemistry, Isolation, and characterization*, Wiley-Interscience, USA, 692.
- Akıncı, Ş. (2011). Hümik Asitler. Bitki Büyümesi ve Besleyici Alımı. *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, **23(1)**, 46-56.
- Aksoğan, A. (2017). *Zenginleştirme Yöntemlerinin Değişik Linyit Proliz Ürün verimleri Üzerine Etkisi*. Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Aksoğan, A., Bentli, İ. (2017). Determination of Washability Characteristics of Arguvan-Malatya Lignite by Different Washability Index Methods. *Energy Sources, Part A: Recovery Utilization and Environmental Effects*, **39(14)**, 1572-1580.
- Aktaş, M. (1994). *Bitki Besleme ve Toprak Verimliliği*. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Ankara.
- Al, Z.(2011). *Adıyaman Gölbaşı Linyit Kömürlerinin Teknolojik Etüdü*. Bitirme Ödevi (Yayınlanmamış), İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Allard, B., (2006). A Comparative Study on the Chemical Composition of Humic Acids from Forest Soil, Agricultural Soil and Lignite Deposit, Bound Lipid, Carbohydrate Andamino Acid Distributions. *Geoderma*, **130**, 77-96.
- Allard, B., Derenne, S. (2007). Oxidation of Humic Acids from an Agricultural Soil and a Lignite Deposit: Analysis of Lipophilic and Hydrophilic Products. *Organic Geochemistr*, **38**, 2036-2057.
- Anonim, (2004). Tarımda Kullanılan Organik, Organomineral, Toprak Düzenleyicileri ve Mikrobiyal Gübrelerin Üretimi, İthalatı, İhracatı, Piyasaya Arzı ve Denetimine dair Yönetmelik. *Resmi Gazete*, Sayı: **25452**, Tarih: 04.05.2004.
- Anonim,(2019a).[http://www.humintech.com/049/industry/applications/other\\_applications.html](http://www.humintech.com/049/industry/applications/other_applications.html). (Erişim Tarihi 19 Temmuz 2019).
- Anonim, (2019b). <http://www.humates.com/methodology.html>. (Erişim Tarihi: 14 Ekim 2019).
- Anonim, (2019c). [http://www.tki.gov.tr/dosyalar/kömür\\_nedir.pdf](http://www.tki.gov.tr/dosyalar/kömür_nedir.pdf). (Erişim Tarihi 23 Kasım 2019).
- Anonim,(2020).[http://mme.deu.edu.tr/wpcontent/uploads/2017/10/Kimyasal\\_Metalurji\\_2\\_Hafta.pdf](http://mme.deu.edu.tr/wpcontent/uploads/2017/10/Kimyasal_Metalurji_2_Hafta.pdf). (Erişim Tarihi: 10 Şubat 2020).
- Ateşok, G. (2009). *Kömür hazırlama ve teknolojisi*. Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı Yayını, İstanbul, 376s.

- Arlı, F. (2015). *Güneydoğu Anadolu Bölgesinde Çıkarılan Linyitlerdeki Hümik Asit Miktarlarının Araştırılması: Şırnak-Cizre linyitleri örneği*. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Ay, F. (2015). Hümik Asit ve Hümik Asit Kaynaklarının Jeolojik ve Ekonomik Önemi. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi*, **36 (1)**, 28-51.
- Baglieri, A., Ioppolo, A., Négre, M. and Gennari, M. (2007). A Method for Isolating Soil Organic Matter after the Extraction of Humic and Fulvic Acids. *Organic Geochemistry*, **38(1)**, 140-150.
- Bentli, İ., Demir, U., Karaağaçlıoğlu, İ.E., Çelik, M.S. (2015). Tarımsal Verimi Arttırmada Leonarditten Alkali Liç Yöntemiyle Hümik Asit Üretimi. *6. Madencilik Doğal Kaynaklar ve Teknolojiler Fuarı MİNEX*, May 14-16, İzmir.
- Birinci, M. (2013). Determination of washability characteristics of Parcikan (Malatya) lignite. (pp 189-192). *Proceedings of the 17th International Coal Preparation Congress*, October 1-6, İstanbul.
- Birinci, M., Şentürk, K. (2018). An Experimental Study On Humic Acid Extraction From Arguvan (Malatya) Lignite. (pp. 559-564). *Proceedings of International Conference on Innovative Engineeing Applications*. Cumhuriyet University, September 20-22, Sivas.
- Bozkurt, M. 2005. *Ayrışma Dereceleri Farklı Peatlerin Humik Asit Kapsamlarının İki Ayrı Yöntemle Karşılaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi (Yayınlanmamış), Ankara.
- CDFA (1996). Humic Acid Method. California Department of Food and Agriculture, Agricultural Commodities & Regulatory Services Section, Center for Analytical Chemistry, 3292. Method Number: HA4/JC, Sacramento.
- Çelik, C. (2003). Tabiat Ananın Gizemli Hediyesi; Humik Maddeler (II). *Hasad Dergisi*, **19**, Sayı: 217.
- Çöteli, M., Dereköy N., Usul M. (2008). *Türkiye Linyit ve Turbalarından Humik Bileşikler Ve Organomineral Gübreler Üretilebilirliğinin ve Tarımda Kullanılabilirliğinin Araştırılması*. Rapor No: R-154, TAGEM–BB–TOPRAKSU, Ankara.
- Çinku, K., Demir, İ. (2007). *Kömür Yüzdürme-Batırma Deneyleri*. Kömür Hazırlama Dersi, İstanbul Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 48 s.
- Detroit, W.J., Lebo, S.E., Bushar, L.L. (1997). *Production of Acid Soluble Humates*. US Patent 5.663.425.
- Deveci, H. (2004). *Konya Bölgesi Düşük Kaliteli Linyitlerinin Amonyaklaşma Teknolojisinin Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- 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.



- Doğan, H., Koral, M., İnan, T., Yıldız, E., Eren, T. (2010). *Laboratuvar Ölçekte Hümik Asit Esaslı Adsorban ve Diğer Alternatif Maddelerinin Geliştirilmesi*. TUBİTAK. MAM. 508G20. KE 02.2010.04.Proje sonuç raporu.
- Doğru, A.R. (1978). *Türkiye'deki Bazı Linyitler Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri*. Hacettepe Üniversitesi Mezuniyet Sonrası Eğitim Fakültesi Yönetmenliğinin Kimya Bilim Dalı için öngördüğü Doktora Tezi, HÜ, Ankara.
- Ellerbrock, R. H., Kaiser, M. (2005). Stability and Composition of Different Soluble Soilorganic Matter Fractions - Evidence from D13c and FTIR Signatures. *Geoderma*, **68**, 229-241.
- Engin, V.T., Cöcen, E.İ., İnci U. (2012). Türkiye'de Leonardit. *SAÜ Fen Edebiyat Dergisi*, **1(2)**, 435-443.
- Erdoğan, Ş.G. (2014). *Konya Bölgesindeki Linyitlerin Yıkabilirliliği ve Termal Özelliklerinin Belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Eser, G. (2011). *Türk Linyitlerinden Organik Gübre Üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- 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 Parameters, 1H-NMR and DTA Analyses. *Bioresource Technology*, **88**, 189-195.
- Gerçeker, A. (1973). *Production of Fertilizer from Peat*. Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Gezgin S., Dursun N., Yılmaz G. F. (2012). Bitki Yetiştiriciliğinde Hümik ve Fülvik Asit Kaynağı Olan TKİ-Humas'ın Kullanımı. *Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Dergisi*, **14(1)**, 159-163.
- Giannouli, A., Kalaitzidis, S., Siavalas, G., Chatziapostolou, A., Christanis, K., Papazisimou, S., Papanicolaou, C., 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.
- Hiradate, S., Yonezawa, T., Takesako, H. (2007). Fine Fractionation and Purification of the Fulvic Acid Fraction Using Adsorption and Precipitation Procedures, *Soil Science and Plant Nutrition*, **53**, 413–419.
- Ibarra, J.V., and Orduna, P. (1986). Variation of the Metal Complexing Ability of Humic Acids with Coal Rank. *FUEL*, **65(7)**,1012-1016.
- Janos, P., Krizenecka, S., Madronova, L. (2008), Acid–Base Titration Curves of Solid Humic Acids. *Reactive & Functional Polymers*, **68**, 242-247.

- Jegatheesan, V., Vigneswaran, S. (1997). Interaction Between Organic Substances and Submicron Particles in Deep Bed Filtration, *Separation and Purification Technology*, **12**, 61-66.
- Jones, M.N., Bryan, N.D. (1998). Colloidal Properties of Humic Substances. *Advanced Colloid Interface Science*, **78(1)**, 1-48.
- Kavuşan, G. (1993). Beypazarı-Çayırhan Linyitlerinin IR-Spektrofotometrik İncelenmesi. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, **115**, 91-98.
- Kolsarıcı, Ö., Kaya, M.D., Day, S., İpek, A., Uranbey, S. (2005). Farklı Hümik Asit Dozlarının Ayçiçeğinin (*Helianthus annuus* L.) Çıkış ve Fide Gelişimi Üzerine Etkileri. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, **18(2)**, 151-155.
- Kunç, Ş. (2002). Hümik Asitlerin Tarımda Kullanımı. *Hasad Dergisi*, **III** (Temmuz), 50.
- Kural, O. (1978). *Türkiye Linyitlerinde Hümik Asit Dağılımının İncelenmesi*. Doktora Tezi, İ.T.Ü. Maden Fakültesi, İstanbul.
- Kural, O. (1988). *Kömür Kimyası ve Teknolojisi*. İstanbul, Türkiye, 658s.
- Kural, O. (1998). *Kömür Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre İlişkileri*. İstanbul, Türkiye, 785s.
- Kurbanlı, R., Gür, K., Pehlivan, E., Bayramov, D., Kurbanlı, S., Zengin, M., Özcan, S., Yılmaz, Z. (2002). A Case Study on The Production of Humic Substances From The Low Grade Lignites And Their Effects Upon The Improvement of Some Physical Conditions of A Coarse Sandy Loam Soil (pp 190-195). *International Conference on Land Use and Management*, Çanakkale 18 Mart University, June 10-13, Turkey.
- Küçükymruk, Z., Demirekin, H., Almaz, M., Erdal, İ. (2004). Leonardit ve Mikorizanin Biber Bitkisinin Gelişimi ve Besin Elementi Konsantrasyonu Üzerine Etkisi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*. **9(2)**, 42-48.
- Lamar, R.T., Talbot, K.H. (2009). *Critical Comparison of Humic Acid Test Methods*. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. **40**, 2309-2322.
- Lehtonen, K., Hanninen, K., 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., Hafidi, M. (2005). Analysis of Humic Acids from Aerated and Non-Aerated Urban Landfill Composts. *Internetal Biodeterioration & Biodegradation*, **56(1)**, 8-16.
- Lipczynska, E., Kochany, J. (2008). Effect of Humic Substances on the Fenton Treatment of Wastewater at Acidic and Neutral pH. *Chemosphere*, **73(5)**, 745-750.
- Lopez, R., Gondar, D., Iglesias, A., Fiol, S., Antelo J., 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.

- Mackowiak, C. L., Grossl, P.R., Bugbee, B.G. (2001). Beneficial Effects of Humic Acid on Micronutrient Availability to Wheat. *Soil Science Society*, **65**, 1744-1750.
- Metzger, L. (2010). Humic & Fulvic Acids: The Black Gold of Agriculture? *Products And Trends, New AG International*, 22-34.
- MTA, (2011). *Malatya-Yazihan Linyit Sahasının Buluculuk Talebine Esas Jeoloji ve Rezerv Raporu*. Ruhsat no: AR-200803711, MTA, Ankara.
- Önal, M., (1995). Malatya Graben Havzası Kuzeyinin Stratigrafisi, Kömür Potansiyeli ve Neotektoniği. Süleyman Demirel Üniversitesi, *Mühendislik Mimarlık Fakültesi Jeoloji Dergisi Seksiyonu*, Isparta, 159-175.
- Özdemir, A. (2011). *Linyitlerinden Hümik Asit ve Fulvik Asit Üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Özkan, A.(2008). *Humik Asit İçeren Toprak Düzenleyicilerinin Humik Asit Kapsamlarının Uygun Yöntemlerle Belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Özkan, S. (2007). *Türk linyitlerinden hümik asit ve gübre üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Peker, C., Kural, O. (1979). Linyitlerin Gübre Olarak Değerlendirilmesi. *Kimya Mühendisliği Dergisi*, **95**, 35-38.
- Randolph, J.M. (1997). *Characterizing Flotation Response: A Theoretical and Experimental Comparison of Technique*. Master of Science, State University, Virginia.
- Sarıkaya, M., Karakuş, M., Kumral, M. (1995). The Washability Characteristics of Malatya (Arguvan-Çobandere) Lignite (pp 657-662). *International Conference on Mineral Processing: Recent Advances and Future Trends*, Allied Publishers Limited, December 11-15, India.
- Skhonde, M.P., Herod, A.A., Van der Walt, T.J., Tsatsi, W.L., 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 Processing*, **81(1)**, 51-57.
- Souza, F., Bragança, S.R. (2017). Extraction and Characterization of Humic Acid from Coal for the Application as Dispersant of Ceramic powders. *Journal of Materials Research and Technology*, **7(3)**, 254-260.
- Sönmez, Y.M. (2011). *Fülvik Asit Prosesinin Geliştirilmesi ve Tasarımı*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Sparks, D.L. (2003). *Environmental soil chemistry*. Academic Press, San Diego, USA, 267p.
- Stevenson, F.J. (1982). *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. Wiley-Interscience, USA, p 512.

- Stevenson, F.J. (1994). *Humus Chemistry: Genesis, Composition and Reactions*. Wiley-Interscience, USA, p 489.
- Tatzber, M., Stemmer, M., Spiegel, H., Katzlberger, C., Haberhauer, G., Mentler, A., Gerzabek, M.H. (2007), FTIR-Spectroscopic Characterization of Humic Acids and Humic Fractions Obtained by advanced NaOH, Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> extractio procedures. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, **170(4)**, 522–529.
- TS, (2003), *Kahverengi Kömürler ve Linyitler-Hümik Asitlerin Tayini*, TS 5869 ISO 5073, Türk Standartları Enstitüsü.
- Tuncalı, E., Çiftçi, B., Yavuz, N., Toprak, S., Köker, A., Aycık, H., Gencer, Z., Şahin, N. (2002). *Türkiye Tersiyer Kömürlerinin Kimyasal ve Teknolojik Özellikleri*. Maden Tetkik ve Arama yayınları, Ankara, Türkiye.
- Ünlü, M. (1990). The Washabihty Characteristics and Washing Possibilities of Turkish Lignites. (ss: 274-286). *3 Uluslar Arası Cevher Hazırlama Sempozyumu*, İTÜ, September 11-13, İstanbul.
- Ünver, Ö. (1994). Kömür Zenginleştirme Tesislerinin Ekonomisi. *Madencilik*, **33(3)**, 3-12.
- Valdrighi, M.M., Pear, A., Agnolucci, M., Frassinetti, S., Lunardi, D., Vallini, G. (1996). Effects of Compost-Derived Humic Acids on Vegetable Biomass Production and Microbial Growth Within A Plant (*Cichorium İntybus*)-Soil System: A Comparative Study. *Agriculture Ecosystems Environment*. **58**,133-144.
- Wang, W., Yang, H., Wang, X., Jiang, J., Zhu, W. (2010). Effects of Fulvic Acid and Humic Acid on Aluminum Speciation in Drinking Water. *Journal of Environmental Sciences*, **22(2)**, 211–217.
- Yayık, H. (2006). *Arguvan-Parçikan (Malatya) Yöresi Neojen Ostrakodlarının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- Zancani, M., Petrusa, E., Krajnakova, J., Casolo, V., Spaccini, R., Piccolo, A., Macri, F., Vianello, A. (2009). Effect of Humic Acids on Phosphate Level and Energetic Metabolism of Tobacco-2 Suspension Cell Cultures. *Enviromental and Experimental Botany*. **65(2)**, 287-295.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	Kader Şentürk
Doğum Yeri ve Tarihi	Malatya-1987
Adres	Özalper Mh. 2. Cd. Mektup Sk. No:16 Malatya/Yeşiyurt
Tel	0542-644-7024
e-posta	Kader454445@gmail.com
Eğitim	Önlisans: İnönü Üniversitesi, MYO Maden Teknikerliği Lisans: İnönü Üniversitesi, Maden Mühendisliği Y. Lisans: İnönü Üniversitesi, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı/Cevher Hazırlama Bilim Dalı (devam ediyor)
İş	Analiz Madencilik (daimi Nezaretçilik), İSG Uzmanlığı (C sınıfı)

### TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR

- 1) Birinci, M., Şentürk, K. (2018). An Experimental Study on Humic Acid Extraction from Arguvan (Malatya) Lignite. International Conference on Innovative Engineering Applications, CIEA 2018(pp. 559-564). Sivas, Turkey.
- 2) Şentürk, K., Birinci, M., (2019). Humate extraction from Arguvan (Malatya) lignite. Proceedings of The 26th International Mining Congress And Exhibition of Turkey, IMCET 2019(pp.1088-1094),, April 16-19, Antalya, Turkey.
- 3) Şentürk, K., Birinci, M., (2019). Malatya Kömür Yatakları ve Kullanım Olanakları. III. Uluslararası Battalgazi Bilimsel Çalışmalar Kongresi Tam Metin Kitabı(s.626-634), Malatya, 21-23 Eylül.