

156017

T.C
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KONYA BÖLGESİ DÜŞÜK KALİTELİ LİNYİTLERİNİN
AMONYAKLAŞMA TEKNOLOJİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Hüseyin DEVECİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Konya, 2004

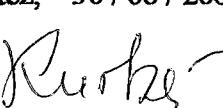
T.C
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

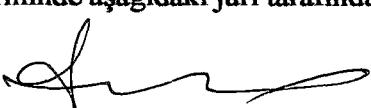
KONYA BÖLGESİ DÜŞÜK KALİTELİ LİNYİTLERİNİN
AMONYAKLAŞMA TEKNOLOJİSİNİN ARAŞTIRILMASI

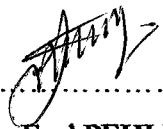
HÜSEYİN DEVECİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez, 30 / 06 / 2004 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

.....

Prof. Dr. Refika KURBANLI
(Danışman)

.....

Prof. Dr. Ayhan Demirbaş
(Üye)

.....

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
(Üye)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KONYA BÖLGESİ DÜŞÜK KALİTE LİNYİTLERİNİN AMONYAKLAŞMA TEKNOLOJİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Hüseyin DEVECİ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Refika KURBANLI
2004, 47 Sayfa

Jüri : Prof. Dr. Refika KURBANLI
Prof. Dr. Ayhan DEMİRBAŞ
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Bu tez çalışmasında toprağın humus ihtiyacını karşılamak için Türkiye'nin genç linyit yataklarından olan Konya çevresi Beyşehir, Ermenek ve Ilgın maden ocaqlarından toplanan düşük kaliteli linyitlerin hümik asit içeriklerinin belirlenmesi gerçekleştirilmiş, hem linyitlerin hem de Kreulen metotla elde edilen hümik asitlerin amonyaklaştırılmasının optimizasyonu araştırılmış, maksimum azot içerikli organo-mineral gübre eldesi için optimum amonyaklaşım şartları bulunmuştur. Elde edilen azotlaşmış hümik bileşiklerin ve organo-mineral gübrelerin özellikleri ve kullanım alanları araştırılmış, sera şartları altında yetişen ıspanak bitkisinin gelişimi üzerine olan etkisinin bulunması amaçlanmıştır.

Düşük kaliteli linyitlerden elde edilen hümik bileşiklerin ve organo-mineral gübrelerin özellikleri, ham madde olarak kullanılan linyitlerin yapısındaki hümik asitlerin miktarına bağlı olarak değişmekte olup, daha fazla miktarda hümik asit sahip olan organo-mineral gübrelerin deneysel bitkilerin gelişimini artırmakta olduğu gözlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda Konya çevresi düşük kaliteli linyitlerin yapısında hümik asit miktarı % 25 – 42 arasında değiştiği belirlenmiştir.

Bu nedenle, linyitlerin yapısındaki hümik asitlerden amonyum tuzlarının üretilmesinde etkili olan teknolojik parametrelerin optimum değerleri 50 Mesh, 55 °C, %15 NH₄OH, 1/6 K/S oranı ve 30 saat olarak bulunmuş, azotla zenginleştirilmiş linyitler tarımda denenmiş ve düşük kaliteli Konya çevresi linyitlerin bitki gelişiminde kullanılmak üzere organo-mineral gübre üretiminde kullanılabileceği önerilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Linyit, hümik asit, azot, optimizasyon, organo-mineral gübre

ABSTRACT

M.Sc.Thesis

THE INVESTIGATION OF AMMONIFICATION TECHNOLOGY OF LOW-RANK LIGNITES IN KONYA REGION

Hüseyin DEVECİ

**Selcuk University
Graduate School Natural and Applied Science
Department of Chemical Engineering**

**Supervisor : Prof. Dr. Refika KURBANLI
2004, 47 Page**

**Jury : Prof. Dr. Refika KURBANLI
Prof. Dr. Ayhan DEMİRBAŞ
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN**

In this study, the humic acid content of low-cost lignites, collected from Konya region mines such as Beysehir, Ermenek and Ilgin that are young lignite beds in Turkey, is determined in order to meet the humus need of the soil. Also the optimization of ammonification of both lignites and humic acids obtained with Kreulen method is investigated and optimum ammonification conditions is determined to get organo-mineral fertilizer with a maximum nitrogen content. The properties and usage areas of obtained nitrogenated humic compounds and organo-mineral fertilizers are investigated and it is aimed to find their effects on the growth of spinach under greenhouse conditions.

The properties of humic compounds and organo-mineral fertilizers obtained from low-cost lignites change with the amount of humic acids present in the structure of lignites used as raw material. It is observed that the organo-mineral fertilizers containing much more humic acid increase the growth of experimental plants.

As a result of the experiments, it is determined that the amount of humic acid of low-cost lignites from Konya region changes within 25- 42 %.

Therefore, the optimum values of technological parameters were found for the production of ammonium salts from the humic acids present in the structure of lignites. Lignites riched with nitrogen are tested in agriculture and it is suggested that the low-cost lignites from Konya region can be used in the production of organo-mineral fertilizer on condition that it is used in the growth of plants.

Key Words : Lignite, humic acid, nitrogen, optimization, organo-mineral fertilizer

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Prof. Dr. Refika KURBANLI yönetiminde yapılarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Bu çalışmanın seçiminde, hazırlanmasında ve araştırılmasında her türlü bilgi ve öneriyile bana yön veren, danışman hocam Sayın Prof. Dr. Refika KURBANLI'ya, çalışmam boyunca bana manevi yönden destek olan eşime, bölümümüzdeki diğer hocalarımı ve araştırma görevlisi arkadaşlarımı teşekkür ederim.

Hüseyin DEVECİ

Konya-2004

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Leonardit, Linyit ve Hümik Asit	2
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	13
3. MATERİYAL VE METOT.....	23
3.1. Deney Hammadeleri ve Malzemeleri.....	23
3.1.1. Deneyde Kullanılan Hammaddeler ve Kimyasallar	23
3.1.2. Alet ve Cam Malzemeler.....	23
3.2. Deneysel Bölüm.....	23
3.2.1. Linyitlerin Elek Analizi.....	24
3.2.2. Linyitlerin Yapısındaki Hümik Asit Miktarının Tayini.....	24
3.2.2.1. Kreulen Yöntemiyle Linyitlerden Hümik Asit Elde Edilmesi.....	24
3.2.2.3. Hümik Asitlerin Yapısının Spektral Metotla Tayini.....	25
3.2.4. Linyit ve Hümik Asitlerin Yapısındaki Karboksilik Asit Sayısının Tayini....	25
3.2.5. Hümik Asit ve Linyitlerin Amonyaklaşması.....	25
3.2.6. Sera Denemeleri.....	27
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI.....	28
4.1. Beyşehir, Ermenek ve İlgın Linyitlerindeki Hümik Asit Miktarları.....	28
4.2. Hümik Asitlerin Spektral Analiz Sonuçları.....	29
4.3. Linyit ve Hümik Asitlerdeki Karboksilik Asit Miktarları.....	30
4.4. Sera Sonuçları.....	31
4.5. Optimizasyon Çalışmaları.....	32
5. TARTIŞMA.....	37
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	40
7. KAYNAKLAR.....	41

1. GİRİŞ

Ülkemizde tarımsal üretimin artırılması için bitki fizyolojisine, gelişimine ve verimine büyük etki gösteren organik gübre üretiminde yeni teknolojinin geliştirilmesi hem hızla artan nüfusun beslenmesi, hem tarımsal ürünlerin ihracatının azaltılması hem de Türkiye için büyük tehlike olan erozyonun önlenmesinde çok önemlidir.

Bilindiği gibi organik maddelerin bitki gelişimi ve verimine doğrudan etkisi onların bitki tarafından bünyeye alınmasıyla oluşur. Bunun için toprağı sürekli olarak organik madde ile beslemek gereklidir. Ayrıca, erozyonun önlenmesinde de organik maddelerin rolü büyüktür. Bu nedenle toprağın organik madde ihtiyacı, toprağa humus kaynağı olan genç linyitlerin ilavesiyle karşılanır. Türkiye genç linyit yatakları bakımından zengin bir ülkedir. Bu linyitlerin yakıt olarak kullanılması dışında, başka amaçlarla, özellikle tarım alanında da kullanılabilme özelliğinin araştırılmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır (Kural 1978).

Son zamanlarda hümik asit (HA)'ler ve özellikle suda yavaş çözünen organomineral gübreler içerisinde linyit esaslı gübreler daha geniş yer kapsamaktadır. Humus gibi, çürümuş döküntülerden elde edilen bu maddeler bitki gelişimi üzerine güçlü bir etki göstermektedir. Son yıllarda, toprağın durumunu ve bitki büyümeyi geliştirecek "yavaş çözünebilen" gübrelerin geliştirilmesi önem kazanmıştır. Yapılan bir çok çalışmada, linyit esaslı azotlu gübrelerin, mineral azotlu gübrelerle aynı sonuçlara sahip olduğunu daha iyi ispatlandığını göstermektedir.

Bitkinin azot ihtiyacını temin etmek için topraga verilen doğal ve yapay azotlu gübreler suda çok kolay çözündüğünden suda az çözünen, toprakta uzun süre kalabilen, zamanla bitkilerce alınabilecek amonyum ve nitrat iyonlarına dönüştürebilecek azot içeren "yavaş yarayışlı azotlu gübreler" sentezi uzun süredir araştırılmaktadır (Kural 1978). Bütün azot bileşikleri suda kolay çözündüğünden azot içeren humus türevleri gibi organik azotlu gübreler bu probleme kısmen çözüm getirebilir.

Konya çevresi Beyşehir, Ilgin ve Ermenek linyitleri HA'ce zengin sayılabilen genç linyitler olduklarından, çalışmamızda Konya çevresi Beyşehir, Ermenek linyitleri ile Ilgin linyitlerinin üst, orta ve alt damar kısımlarından alınan numunelerdeki HA miktarları ve onların amonyum tuzlarına dönüştürülmesi için optimum şartın bulunması, elde edilen organo-mineral gübrelerin özellikleri ve kullanım alanları incelenmiştir.

1.1 Leonardit, Linyit ve Hümik Asit

Leonardite denilen oksitlenmiş linyit, kolaylıkla elde edilebilen hümik maddelerin kaynağıdır. Leonardit adıyla da bilinen ham linyit kömürü, doğal olarak hava ile oksitlenmiş olup, önemli miktarda organik madde ve yüksek oranda HA içeren bir materyaldir. Bu materyalin, toprak düzenleyici bir materyal olarak kullanılması, özellikle besin maddesi gereksinimlerini yeterince karşılayamayan ve organik maddece fakir topraklar için önem taşımaktır (Mukherjee and et al 1965). Leonarditi linyitten ayıran en önemli fark, oksijen yüzdesinin fazla olması ve yakıt olarak kullanılma olanaklarının az olmasıdır.

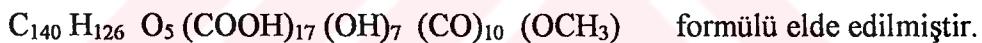
Fowkes ve Frost (1959) tarafından Amerika Birleşik Devletleri’nde yapılan çalışmalar üç çeşit leonarditin varlığını ortaya çıkarmıştır. Birincisi, siyah kolloidal olup suda kendi hacminin birkaç katı genişlemektedir ve alkali hidroksitlerde çözündüğünde hiç artık bırakmamıştır. İkinci çeşit leonordit, üstünde iki metreden az su geçirgen sedimentlerin bulunduğu yerlerde görülmüştür. Üçüncü çeşit, birincinin laboratuvara çöktürülmüş durumuna benzeyip ufak taneli kolloidalıdır. Ticari değeri olan ise üçüncü çeşit leonardittir.

Çizelge 1.1. ABD'de değişik bölgelerdeki leonarditlere ait analiz sonuçları (Fowkes ve Frost 1959)

	Bowman Country	Divide Country	Alpin
Rutubet (%)	53.4	42.6	7.63
Uçucu madde (%)	23.9	26.4	27.36
Sabit karbon (%)	15.00	22.6	16.75
Kül (%)	7.7	8.4	48.26
Elementler			
Hidrojen (%)	4.00	3.7	4.6
Karbon (%)	63.9	65.7	59.8
Azot (%)	1.2	1.3	2.4
Oksijen (%)	28.4	28.4	29.6
Kükürt (%)	2.5	0.9	3.6

k.k.b= Külsüz ve kuru baz

Yapılan bu kimyasal analizler sonucunda, leonardit için



Linyit, turba ile bitümlü kömür arasındaki bir varyete olup, kendisini oluşturan orijinal odunun tekstürü belirgindir. Buna aynı zamanda kahverengi kömür veya odun kömürü adları da verilmektedir. 1 m kalınlığında kahverengi kömürün (linvit) oluşabilmesi için 2400-3000 yıl gereklidir (Doğru 1978).

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

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

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

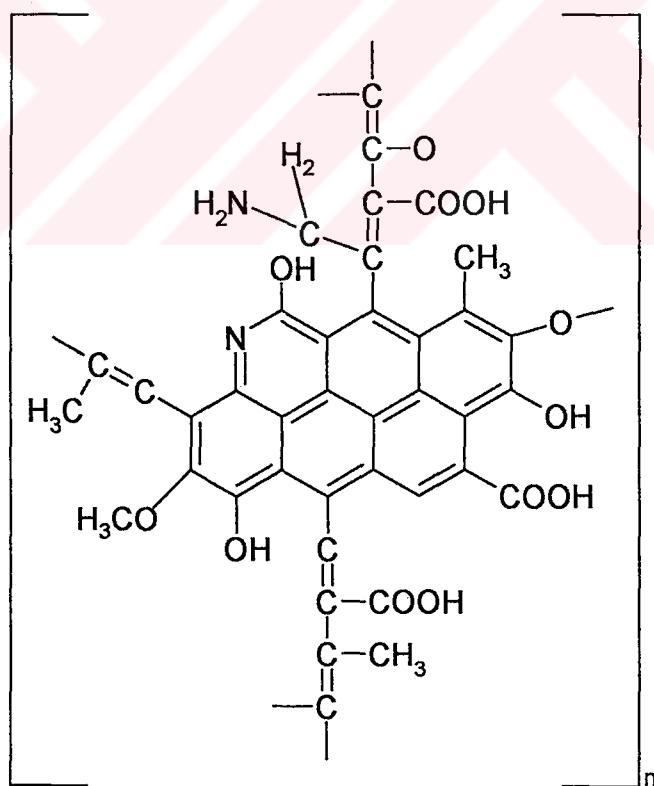
Çizelge 1.2. Türkiye'de Linyit rezervlerinin bölgesel dağılımı ve ortalama kimyasal özellikler (Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, 2001)

Bölgeler	Rezerv (10 ⁹ Ton)	Nem (%)	Kükürt (%)	Kül (%)	İsıl Değer (Kcal/Kg)
Kuzey-Batı Anadolu Bölgesi (Kütahya-Balıkesir-Bursa-Manisa-Çanakkale)	1,80	20,00	1,70	20,00	3500
Güney-Orta Anadolu Bölgesi(Adana-K.Maraş)	3,50	50,00	2,00	20,00	1200
İç Anadolu Bölgesi (Ankara-Konya-Çankırı-Çorum-Yozgat-Sivas)	1,45	30,00	3,20	20,00	3000
Güney Batı Anadolu Bölgesi(Aydın-Muğla-Denizli-Isparta- Afyon)	0,90	30,00	2,00	25,00	2500
Trakya Bölgesi (Tekirdağ-Edirne-Kırklareli-İstanbul)	0,40	30,00	3,20	20,00	2500
Doğu Anadolu Bölgesi (Bingöl-Erzincan-Erzurum-Van)	0,20	20,00	1,20	20,00	3000

HA'ler bütün linyitlerin en önemli kısmını teşkil etmekte olup, bitkisel ve odunsal kısımların, ağaçların kimyasal değişimi sonucu meydana gelmişlerdir.

Hümik maddeleri asit karakterlidir. Asit özelliği, önemli fonksiyon grupları olan karboksil (COOH) ve hidroksil (OH) gruplarından gelmektedir. Bunların dışında karbonil (CO), metoksil (OCH_3) ve amin (NH_2) grupları da bulunmaktadır. HA'in ortalama molekül ağırlığı 200 ile 1200 arasında değişmekte olup, kompleks polimerik yapı olarak bilinmektedir (Kural 1978).

Kukharenko'ya (1965,1966) göre HA'ler tekrar olunan esas atom gruplarının birbirine bağlanarak oluşturdukları yüksek moleküllü bileşiklerdir. HA'lerin molekül yapısının kinoid çift bağlı kondensleşmiş aromatik sistemdenoluğu gösterilmiştir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Hümik asitin tahmin edilen formülü (Kukharenko, 1966)

HA'ler tarımda yaygın olarak kullanılmaktadır. HA'ler bitkiler tarafından çok zor benimsenilebilen tuzları parçalayarak kolay benimsenilebilen hale dönüştürürler. Ayrıca HA'ler toprağın yapısının dayanıklılığına, nemliliğin sağlanmasına sebep olmaktadır.

HA'ler içerdikleri fonksiyonel gruplar nedeniyle toprakta önemli bir negatif yük kaynağıdır. Söz konusu aktif gruplar içerisinde en önemli olanları; karboksil (COOH) ve fenolik (OH) gruplarıdır. HA'ler, hidrofilik özellik göstermeleri nedeniyle iyi su tutucudurlar. Sodyum, potasyum gibi alkali elementlerle yaptığı bileşikler suda çözünür. Kalsiyum, baryum gibi toprak alkali elementlerle yaptığı bileşikleri ise güç çözünürler. İz elementlerin bir çoğu ile şelat veya zayıf bağlar oluşturarak, bunların suyla yıkanmasını ve kök çevresinden uzaklaşmasını önlerler. HA'ler aynı zamanda, hücre gözeneklerini genişletecek, besin maddelerinin bünyeye geçmesini kolaylaştırırlar. Linyit ve turbalarda yapılan çalışmalarla, bu materyallerin HA'ce zengin olduğu, bu özelliklerinin tarımda kullanılabilecekleri belirlenmiştir (Kunç 1998).

HA'lerin zayıf konsantrasyondaki çözeltileri bitkilerin büyümeyi pozitif yönde etkiler. Bu nedenle, HA'ler çok etkili ve ucuz gübre olarak kullanılmaktadır. HA'lerin yapısında çok aktif gruplar olduğundan suyun yumuşatılması için sorbent olarak kullanılabilir. Hatta, belirli miktarlarda (dozlarda) HA'ler antiseptik özelliğe sahiptir. Hayvanların deri hastalıkları tedavisinde kullanılmaktadır.

HA'lerin bazik çözeltileri ucuz ve önemli tabii boyalar olarak kağıt sanayinde kullanılmaktadır, kağıt hamurlarında hümatların ilavesiyle kağıdın dayanıklılığının artmasına sebep olmaktadır (Akalan 1964).

Organik madde, bitki besin maddelerini kapsayan ve depolayan bir organik kompleks olarak çok iyi bir toprak düzenleyicisidir. Ülkemizdeki tarım topraklarının % 21.47'sinde organik madde miktarı %1'in altında, % 43.78'i % 1-2 arasında, % 22.62'si % 2-3, % 7.57'si % 3-4 ve % 4.56'sı ise > %4 olarak belirlenmiş olup ülke topraklarının organik maddeye olan ihtiyacını bu şekilde ortaya koymaktadır (Çolakoğlu 1996, Eyüpoglu 1999).

Kömür; karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt ile az miktarlarda potasyum ve fosfor içermektedir. Toprağa karıştırılan ham kömür tozlarının toprağın su tutma ve ısı kapasitelerini artttırduğu tespit edilmiştir (Charmbury ve Polansky 1957).

Charmbury ve Polansky (1957), bitkiler üzerinde yaptıkları kömürlü ve kömürsüz denemelerde olumlu sonuçlar alarak kömürün gübre olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Önce kömürü nitrik asit ile oksitlemişler, nitrohumatları ve ayrıca saf olmayan amonyum nitrat tuzları elde etmişlerdir. Ayrıca nitrifikasyon çalışmaları yaparak toprak bakterileri tarafından gübrelerde mevcut azotun nitratlara dönüştürüldüğünü tespit edip, çeşitli gübreler için kıyaslamalar yapmışlardır (Çizelge 1.3).

Çizelge 1.3. Kömürden türetilen gübrelerde mevcut azot miktarı (Charmbury ve Polansky 1957)

Ürün Adı	Azot, %
Kömür	1,30
Saf amonyum nitrohumatlar	8,67
Saf olmayan amonyum nitrohumatlar	13,62
Saf potasyum nitrohumatlar	3,60
Saf olmayan amonyum nitrat tuzları	24,09

Jeolojik bakımdan genç kömürlerde HA'ler genellikle yüksek çıkmaktadır. Ülkemizde 70 numune arasında en fazla humik asidin Kahramanmaraş-Elbistan linyitinde (%48,75) bunu sırasıyla Çankırı Ilgaz-Alibey (%39,39); Bolu Merkeşler-Adasal (%35,29); Edirne-Keşan (%29,67); Erzurum İspir (%28,93); Muğla-Yatağan (%27,81); Sivas-Kangal (%25,76); İstanbul Kilyos-Kısrıkaya (%22,13) ve Muğla Karakuyu-Yatağan (%18,47) takip etmektedir (Kural 1978). Konya-Beyşehir linyitlerine ise %42 HA olduğu belirlenmiştir.

Gürüz (1976) dokuz kömür havzasının linyitleri üzerinde yaptığı çalışmada, bölgelere göre sonuçları Çizelge 1.4'deki gibi bulmuştur. Yapmış olduğu analizler sonucunda Elbistan linyitinin, gübre elde ediminde ürün artışına önemli oranda katkıda bulunduğu belirlemiştir.

Çizelge 1.4. Dokuz farklı havzadaki linyitlerin bölgelere göre humik asit içerikleri (Gürüz 1976)

Bölge	HA (%)
Elbistan	50,1
Seyit Ömer	26,2
Muğla – Yatağan	25,4
Hasan Çelebi	17,5
Beypazarı	10,8
Dodurga	9,2
Soma	6,6
Tunçbilek	5,7
Çayırlı-Çilhoroz	4,9

Linyitlerde yapılan analizlerde, HA dağılımının derinlikle de ilgili olduğu rapor edilmiştir. Yüzeye yaklaşıkça HA miktarı artmaktadır, bunun nedeni de linyitin hava oksijeni ile oksitlenmesidir. Konya çevresi İlgin linyitlerinin farklı tabakalarında yapılan analizlerde HA miktarı üst tabakada % 32, alt tabakada % 25, orta tabakada ise %30 olduğu belirlenmiştir (Deveci ve Kurbanlı 2002).

Özellikle, sera denemelerinde HA kullanılmaktadır. Kullanılan HA, bitkilerde ürün miktarını ve kaliteyi artırırken, şahitelere göre yapılan denemelerde HA kullanıldığından bitkilerde daha hızlı büyümeye olduğu görülmüştür. Yaptığımız çalışmalar sonucunda elde edilen organo-mineral gübreler sera şartları altında yetişen ıspanak bitkisinin büyümesi ve gelişimi üzerine etkisi incelenmiş olumlu sonuçlar elde edilmiştir (Deveci ve Kurbanlı 2003).

Hızlı nüfus artışının söz konusu olduğu ülkelerde artan gıda ihtiyacını karşılamak için verimlilik artışı sağlayan tekniklerin kullanımı önemlidir. Bu nedenle gelişmekte olan ülkelerde gübre kullanımını artmaktadır. Ülkemizde de gübre ihtiyacının büyük bir kısmı ya hammadde olarak yada ürün olarak dışarıdan satın alınmaktadır. Yıllık gübre ticaretimiz Çizelge 1.5'de verilmektedir.

Çizelge 1.5. Türkiye Gübre Dış Ticareti (bin ton) (DPT 1997;2002, Dölekoğlu ve Çakaryıldırım)

Yıllar	İthalat	İhracat
1970	239	0
1980	770	0
1990	624	0
1995	909	68
1996	958	24
1997	791	30
1998	1.117	27
1999	1.141	25
2000	1.419	16
2001	1.023	37
2002	836	21

Çizelge 1.5 den de görüldüğü gibi gübre açığımız oldukça yüksek bir değerdedir. Fiyat avantajları ve yurt içi üretimin rekabet gücünün zayıflığı gübre ithalatının giderek artmasına neden olmaktadır.

Üretimin ithalata bağımlı olması ve döviz fiyatlarına bağlı olarak dalgalanması ve tüketim miktarının altında gerçekleşmesi ülkemizdeki gübre sektörünün başlıca sorunudur. Ülkemizde kullanılan gübreler ve bölgelere göre tüketimi ise Çizelge 1.6 da verilmektedir.

Çizelge 1.6. Tarım Bölgelerinde Tüketilen Gübre Miktarları (bin ton) (Eyüpoglu, 2002)

Tarım Bölgeleri	Azotlu		Fosforlu		Potashı	
	79/ 89	90/ 00	79/ 89	90/ 00	79/ 89	90/ 00
Orta kuzey	136,5	181,6	114,0	126,2	3,2	4,6
Ege	137,9	168,7	64,6	73,2	9,2	18,4
Marmara	157,9	174,5	94,1	69,2	10,7	9,3
Akdeniz	176,2	236,7	76,3	83,1	7,7	18,7
Kuzeydoğu	142	20,6	9,2	16,5	0,6	1,8
Güneydoğu	56,2	93,3	35,8	56,4	0,2	0,6
Karadeniz	89,3	95,5	33,0	36,6	2,4	5,4
Ortadoğu	48,3	63,2	34,7	47,3	2,5	2,7
Ortagüney	109,8	187,9	87,4	112,2	3,2	8,7
Toplam	926,7	1225,4	544,8	622,6	39,8	70,4

Çizelge 1.6 dan ülkemizde gün geçikçe gübre tüketiminin artmakta olduğunu ve özellikle azotlu gübrelere olan ihtiyacın ne kadar önemli olduğu çok net bir şekilde görülmektedir.

Kömür çeşitlerinin enerji kaynağı olduğu herkes tarafından bilinmekte beraber, bunlardan gübre ve toprak ıslah maddesi olarak da yararlanılabileceği birçok kimse tarafından bilinmemektedir. Kömürün gübre veya toprak ıslah materyali olarak kullanılması, özellikle yeterli miktarda turba ve linyit gibi düşük değerli yakıtlara sahip olup da, gübre gereksinimlerini yeterince karşılayamayan ülkeler için önem taşımaktadır.

Toprak organik maddesi, bitkisel ve hayvansal artıklardan oluşmaktadır. Toprağın organik maddesi denilince iki kavramdan söz edilmektedir. Bunlardan biri organik madde diğeri humustur.

Humus toprağa düşen bitkisel ve hayvansal artıkların mikroorganizmaların etkisi ile ayrışma ve parçalanması sonucu oluşan, rengi kahverengiden siyaha kadar değişebilen bir maddededir. Bununla beraber, toprak bilimi terminolojisinde organik madde denilince genellikle humus anlaşılmaktadır (Kononova 1961).

Toprak humusu ve gerekse kömür humusu, daha önceki bitkilerden kalan, artık organik kısımlardan oluşmakta ve her iki humus çeşidi benzer fiziksel ve kimyasal özellikler içermektedirler. Düşük kalori değerli linyit ve leonardit gibi materyallerin çeşitli amaçlarla değerlendirmesi fikri, Avrupa'da uzun yillardır araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Bu konuda ülkemizde yapılan çalışmaların yetersizliği yanında, söz konusu materyallerin tarımsal amaçlı kullanımları da, tarım dışındaki disiplinlerce araştırılmıştır (Peker 1978).

Bugün için kendisini tartışmasız olarak kabul ettirmiş bir gerçek vardır o da; Organik maddenin gerek toprağın fiziksel ve kimyasal özellikleri, gerekse bitkilerin gelişimi üzerine çok önemli etkilere sahip bulunmasıdır. Organik maddenin toprakta su ve katyon tutma kapasitesine olan etkisi ve bitki besin elementleri için besin kaynağı oluşu, verimlikte özel bir yer alması için yeterli sayılabilir.

Topraktaki organik madde yetersizliğini en yaygın giderme yolu, toprağa ahır ve işletme gübrelerinin ilavesidir. Fakat bunlar bir yandan pahalı iken, diğer yandan miktarları da yetersiz olup, her zaman her yerde bulunamamaktadırlar. Bu nedenle, bu açığı giderecek çeşitli organik kökenli materyaller günümüzde kullanılmaktadır.

Organik madde, toprağa henüz düşmüş bitki ve hayvan atıkları yanında, kökeni olan bitki ve hayvan dokularına ait hiç bir iz taşımayan, oldukça stabil durumdaki organik maddeler ve ikisi arasında bulunan çeşitli ara ürünlerini de kapsamaktadır. Organik madde, yapısı gereği toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerine önemli katkılarda bulunmakta, bunun doğal bir sonucu olarak da bitkilerin gelişimini olumlu yönde etkilemektedir. Ülkemiz tarım topraklarının büyük çoğunuğunda, organik madde miktarının % 1'in altında olması, ülke topraklarının nedenli organik maddeye ihtiyacı olduğunu ortaya koymaktadır.

Ülkemizdeki toprakların ihtiya ettiği organik madde her yıl giderek azalmaktadır. Çünkü toprağa atılan bu suni gübreler hem kısa süre etkili gübrelerdir ve hem de toprakta birikmeyip bitkinin faydalananamadığı kısımlar sulama suları ile taşınmaktadır. Bunun sonucu olarak topraklarımıza ihtiya ettiği zaten çok az olan organik madde miktarı her geçen gün giderek azalmakta yani topraklarımıza fakirleşmekte ve verimsiz hale gelmektedir. Bunun sonucu olarak da topraklarımıza atılması gereken suni gübre miktarı her geçen yıl giderek artmaktadır. Ancak belli bir süre sonunda ne kadar suni gübre atılırsa atılsın bu topraklardan verim alma imkansız hale gelecektir ve topraklarımıza çölleşmeacaktır.

Organik gübre kullanılması halinde ise bu durum tamamen tersine dönmeye başlayacak ve giderek topraklarımıza ihtiya ettiği organik madde miktarı artacaktır. Organik gübre bitkinin ihtiyacı olan mineral maddeleri absorblayarak bitkinin ihtiyaç duyduğu anda bitkiye veren ve mineral maddelerin de taşınmasını engelleyen bir gübredir.

Ülkemiz koşullarında bugün için toprağa verilecek organik madde kaynağı esas olarak çiftlik gübresidir. Bununla birlikte son yıllarda artan endüstrileşmeye ve gelişmeye bağlı olarak pek çok organik atık ve materyal açığa çıkmakta ve bu materyaller tarım arazilerinin geliştirilmesi amacıyla toprağa ilave edilmektedir (Chen ve ark. 1991).

Anadolu'nun çeşitli bölgelerine dağılmış şekilde çok sayıda linyit ve turb kömürleri mevcuttur. En geniş rezervlere sahip olanları Kahramanmaraş Elbistan, Konya Beyşehir-Ermenek-Ilgın, Sivas Kangal, Bingöl Karlıova ve Seyit Ömer turba ve linyitleridir. Bu kömürler düşük kalorili kömürleridir. Bunların ısınma ve elektrik üretimi amacı ile kullanılması çok yanlış ve ekonomik değildir. Bu nedenle bu kömürleri en iyi değerlendirme usulü organik gübre üretimidir. Organik gübre üreten fabrikaların ülkemizin çeşitli bölgelerine kurulması halinde sağlayacağı istihdamda dikkate alınmalıdır. Bu şekilde ülkemizin işsizlik sorununun azaltılmasına da önemli katkı sağlayacaktır.

Sunulan bu çalışmada; bol miktarda düşük kalori değerli linyitin bulunduğu ülkemizde ekonomik olarak degersiz, fakat organik madde içeriği yüksek olan Konya çevresi Beyşehir, Ermenek ve Ilgın linyitleri ham madde olarak kullanılarak linyitlerin yapısındaki N miktarını artırmak için NH₄OH ile amonyaklaşma reaksiyonunun optimizasyonunu araştırmak, elde edilen organo-mineral gübrelerin sera şartları altında yetişen ıspanak bitkisinin gelişimi ve ürün verimine etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Linyitlerin gübre olarak kullanılması fikri yarınlardır dikkat çekmektedir. Bazı batı ülkelerin bilim adamları bu konu üzerine birçok çalışmalar yapmış, patentler almışlardır. Bu nedenle ülkemizde de linyit gibi humusça zengin kömürlerin doğrudan veya yapay gübrelerle karıştırılarak komple bir gübre olarak kullanılması da düşünülebilir.

Mukherjee et al. (1955), Hindistan'da yapılan bir çalışmada, dört bölgeden alınan kömür ve linyitlerde amonyakla tepkime sonucu oluşan azot arasında bir ilişki bulmuşlardır. Azot, düşük karbonlu kömürlerde daha sabit bir yapıda bulunduğuundan, bu ilişkinin gerçeğe daha yakın olduğunu rapor etmişlerdir (Kural 1978).

Uggla et al. (1956) tarafından Frisch Haff'daki gytta depozitelerinin yulaf verimine ve kalitesine etkisini belirlemek amacıyla yürütülen sera denemeleri sonunda, en yüksek yulaf verimi ve en iyi kaliteli yulaf, hafif kumlu topraklarda 75 ton/ha gytta ile 40 kg N, 35 kg P₂O₅ ve 75 kg K₂O karışımlarından elde edilmiştir. Bu araştırmada kullanılan gytta'nın % 64,7 kuru madde ihtiva ettiği belirtilmektedir.

Charmbury ve Polansky (1957) yaptıkları sera çalışmalarında, kömürden türetilen gübrelerle, ticari gübrelerin hububat verimine etkisini araştırmışlar ve buldukları sonuçları kıyaslamışlardır. Bu araştırmacılar kömür orijinli gübrelerin buğday, arpa, yulaf gibi hububatların büyümelerini hızlandırdıklarını görmüşler ve sonuçların ticari amonyum nitratın verdiği sonuçlara yakın olduğunu rapor etmişlerdir. Toprakta azot, potasyum ve fosforlu gübreler yalnız başına

kullanılmazlar. Çünkü bu şekilde bir kullanım toprak üzerinde özel bir avantaj göstermemiştir. Azot içeren gübrelerin fosfor ve potasyumlu gübrelerle birleştirilerek uygulanmaları halinde bitkilerin uzunluk ve ağırlığında önemli bir artma kaydedilmiştir. Sera çalışmalarının olumlu sonuç vermesinden sonra yapılan tarla denemelerinde de uygun sonuçlar alınmıştır (Depel 2000).

Aslander ve Armolik (1964) tarafından İsveç'te potasyumu bağlama açısından yapılan bir deneyde turba, linyit ve ticari gübre kullanılmış, her birinden 1 g numune alınarak bir ay 10 mg'lık K₂O çözeltisinde bırakılmıştır. Turba, % 10 potasyumu bağlarken, linyit ve ticari gübrenin potasyumu bağlamadığı görülmüştür.

Kukharenko (1965), Değişik bölgelerden 20 numuneyle yaptığı bir çalışmada, kömürlerin gübre olarak kullanılma değerlerini gösteren en önemli etkenlerin, HA yüzdesi ve amonyak tutma kapasitesi olduğunu bulmuştur. Yine Kukharenko (1966)'da, yaptığı başka bir araştırmada HCl ile tepkimeden evvel ve sonraki amonyak tutma kapasitesi arasında fark olduğunu görmüştür (Kural 1978).

Rumyantseva et al. (1966) tarafından, düşük değerli kömürlerle yapılan bir çalışmada iki metot seçilmiş, birinci metoda göre; kömür ve süperfosfat karışımına amonyak çözeltisi ilave edilerek gübre hazırlama yoluna gidilirken, ikinci metotta ise; 10 N nitrik asit çözeltisinin ısıtılmaksızın kömüre etki ettirilmesi ve oksidasyon ürününün kurutulup süper fosfatla karıştırılması denenmiştir. Hazırlanan bu karışımın bir kısmı amonyakla nötralize edilirken, diğer kısmı da asitli bırakılmaktadır. Bu durumda gübrede mevcut azot miktarı, ilave edilen süperfosfatın miktarı ile değişmektedir. Bu çeşit gübrelerle pamuk bitkisi üzerinde testler yaparak tatmin edici sonuçlar almışlardır. Rumyantseva et al. (1966), Shurab Bölgesinin % 12.6 su, % 8.33 HA ve % 1.1 azot içeren kömürü 1:1 ve 1:4 oranında süperfosfat ile karıştırarak, başarılı bir şekilde gübre olarak kullanmışlardır (Kural 1978).

Uggla ve Rytelewski (1966), Gyttja uygulamasının yulaf verimine etkilerini araştırmışlardır. 75 ton/ha gyttja ile 100 kg (NH₄)₂SO₄, süperfosfat ve 75 kg potasyum tuzu karışımlarının hepsinin ekimden önce uygulanmasının N, P, K'nın tek başına uygulanmasından daha etkili olduğunu ve yulaf veriminin 1.71 ton/ha kadar arttığını rapor etmişlerdir. Wallace ve Hadikhadr (1966) tarafından, kömür orjinli

gübrelerle arpa, tütün, fasulye gibi bitkilerle yapılan sera çalışmalarında tütün üzerine yapılan teste, tütünde mevcut nikotin miktarının arttığı görülmüştür. Diğer bitkilerde ise önemli bir etki görülmemiştir.

Kozak (1967), Macaristan'da kireçli toprak, kestane renkli toprak ve killi toprak içeren üç saksıya "Matra" bölgesinden elde edilen linyit tozunun eklenmesiyle yaptığı çalışmada, bir kilo toprağa 20 g linyit tozu atıldığında, ürün miktarında artış olduğunu rapor etmişlerdir. Kireçli toprakta azot kaybını linyit tozu azaltmıştır. Araştırmacı, değişik Macar linyitlerinin gübre olarak değerini belirlemek için yaptığı sera çalışmalarında çavdar bitkisini kullanmıştır. Kireçli kumlu toprakta nadastan doğan bitki besin maddesi kaybını (30°C sıcaklıkta ve 30 gün içinde) linyit uygulaması azaltmış fakat asidik toprakta olumlu bir sonuç alınmamıştır (Kural 1978).

Freeman et al. (1968), kömürden elde edilen gübreler ile denemeler yaparak, domates bitkisinin büyümeyi incelemiştir ve ürün ağırlığında artış kaydetmiştir. Fiedler ve Malek (1967), Çekoslovakya'da kömürden elde edilen gübreye % 10-50 arasında, 3 mm altında linyit tozu ilave ettiklerinde verimli sonuçlar almışlardır.

Prokhorov (1967) tarafından Rusya'da diğer bir çalışmada Rusya'nın beş değişik kömür havzasının linyitleri gübre amacıyla incelenmiş, genellikle üst katlarda bulunan linyitler gübre olarak uygun bulunmuştur (Kural 1978).

Reutov ve Vigdergauz (1968) tarafından, Rusya'da bu konuda geniş çalışmalar yapılmıştır. % 50-55 kül ve % 20 'den fazla HA' e sahip olan amonyakla tepkimeye sokulan Ukrayna linyiti, gübre olarak kullanılmıştır. Linyit özellikle kabak, domates gibi sebzelerde olumlu sonuç vermiştir (Kural 1978).

Akalan (1969), topraklarda bulunan organik maddenin toprak yapısı için özel bir önemi olduğunu belirtmiştir. Toprağa organik maddenin ilavesiyle granülasyonda hızlı bir artış olduğunu ve organik maddenin azalmasıyla toprak strütüründe bozulmaların olduğunu rapor etmiştir. Topraktaki iyi bir yapının temini ve devamı için eksilen organik maddenin toprağa ilave edilmesinin gerektiğini açıklamıştır.

Nosochenko et al. (1969) tarafından, Abanskii Bölgesinde yapılan çalışmalarda, 25 numunenin kimyasal analizinde, özellikle okside olmuş linyitlerin HA yüzdelerinin yüksek olduğu ve ekonomik değer taşımadığı görülmüştür. Kukharenko et al. (1965), Irsha-Borodino ve Nazarova Açık İşletmelerinde yürütükleri aynı tip bir çalışmada amonyak eklenmesiyle zenginleştirilen linyitlerin sera denemelerinde verimde artışlar olduğunu bulmuşlardır. Nosochenko et al. (1969) Rusya'da yaptıkları çalışmalarda, bazı linyitlerin doğrudan doğruya ekonomik gübre olarak kullanılabileceği sonucuna varmışlardır (Kural 1978). Skryabin et al. (1970), hava ile okside edilmiş kömürü amonyakla işleme tabi tutarak elde ettikleri karbon-humik gübrelerini mineral gübrelerle (N-P-K) karıştırarak toprağa ilave etmişler ve pamuçun büyümeye hızında artış kaydetmişlerdir.

Rytelewski (1969) 7,5 ve 15 ton/ha dozlarındaki gyttja'yı süperfosfat ve KCl gübreleri ile birlikte ve gübresiz uygulayarak acı baklanın verimine olan etkilerini incelemiştir. Gyttja gübrelerle beraber uygulandığında verimde 43 kg/da'lık bir artış elde edilmesine rağmen, gyttja'nın gübresiz (yalnız olarak uygulandığı) konulardaki ürün artışı 25 kg/da olmuştur. Vladimir et al. (1969), Yugoslavya'da yürütükleri çalışmada, linyiti % 30 azot ve % 19 P₂O₅ ile zenginleştirip değişik topraklarda yulaf, patates ve buğday yetiştirmiştir. Özellikle kış buğdayı ve patateste çok iyi sonuçlar almışlardır (Kural 1978).

Jones (1971), humusca zengin madenlerinin bir yan ürünü olan oksihumeliti, ahır gübresi, kanalizasyon atıkları ve amonyaklı su ile karıştırarak toprak ıslah edici madde olarak kullanmayı denemiştir. Bu karışım 25:1 den yüksek C/N oranı nedeni ile azotun hareketsiz kalmasına neden olmuş, ancak inorganik N ilavesinden sonra buğday ve ot randımanları sırası ile % 40 ve % 80 oranlarında bir artış göstermiştir.

Given ve Dickinson (1972), turbalarda humifikasyon süresinin genellikle bitki organları yüzeyinin kaybolmasıyla aerobik fazla olduğunu, bunu ayıurma oranı en düşük olan anaerobik fazın takip ettiğini belirtmişlerdir. Turbalardaki bitki dokusu ayırmasının besin maddeleri eksikliğinden değil, kimyasal reaksiyonlarının sınırlı olması nedeniyle engellendiğini belirtmişlerdir.

Gerçekler (1973), Fethiye-Köyceğiz turbaları üzerinde çalışmıştır. Orijinal HA yüzdesi % 36,3 (k.k.b) olan turbaları, iki basamaklı bir yöntem sonucu zenginleştirilerek % 70,8 (k.k.b) HA ve % 8,04 azot içeren bir gübre elde etmiştir.

Flaig (1966), Almanya'da yaptığı bir çalışmada, kağıt fabrikası artığı olan linyit sülfonatın 110 – 130 °C sıcaklık ve 10-13 atmosfer basınç altında, amonyum hidroksit ile tepkimeye sokulması sonucu % 18-22 azot içeren bir madde üretmiştir. Tarla denemeleriyle bu maddenin tam anlamıyla yavaş yarayışlı azotlu gübre niteliği taşıdığı belirlenmiş olup, halen bu yöntemle çalışan 500 ton/yıl kapasiteli, pilot çapta bir tesis bulunmaktadır.

Uggla ve Nozynski (1964) tarafından yürütülen bir çalışmada, hafif topraklarda yetiştirilen bazı kültür bitkilerinde gytta ve turbaların gübreleme etkilerini belirlemek amaçlanmıştır. Çalışmada patates, yulaf ve baglagil münavebesinin uygulandığı kumlu topraklarda NPK'a ilave olarak 35-55 cm sürüm derinliğine 75 ve 150 ton /ha turba veya gytta uygulanmıştır. Araştırmalar turbanın uygulanan her iki dozu ve gytta'nın en yüksek dozunun patates verimini önemli miktarda artırdığını, hububatlarda turba ve gytta'nın toprak yüzeyinden 35 cm derinlikte karıştırılmasıyla, baklagillerde ise sürüm derinliğine uygulanmasıyla daha iyi sonuç alabileceğini belirlemiştir (Depel 2000).

Ülgen ve Dıgdıgoğlu (1975), kum ve toprak kültüründe yulaf ve misir bitkileri ile yaptıkları araştırmada Elbistan linyitinin gübre değerini araştırmışlardır. Araştırmacılar Elbistan linyitinin toprakla % 5 oranında karıştırılması sonucu asit tepkimeli toprakta önemli oranda ürün artışı sağladığını belirtmişlerdir. Bu araştırmacılar linyit kömür külünün, gübre değerini araştırmak amacıyla yaptıkları çalışmada kömür külünün asit tepkimeli toprakla % 25 oranında ve alkali tepkimeli toprakla da % 5 oranında karıştırılması sonucunda yulaf bitkisinin ürün miktarında istatistiksel yönden önemli düzeyde artış sağladığını belirlemiştir.

Ülgen ve Dıgdıgoğlu (1975 a), Afşin-Elbistan linyit kömürlerinden elde edilen kömür külünün gübre değerini araştırmak amacıyla, asidik ve alkalin reaksiyonlu topraklarda kömür külü ilavesi ile bunun N, NP ve NPK karışımıları halinde yulaf bitkisi üzerinde yürüttükleri sera denemesi sonucunda, Afşin-Elbistan

linvit kömürünün az da olsa bir gübreleme değeri olduğu fakat kullanılacak miktarların fazlalığı nedeniyle bu amaçla kullanılmasının bugünkü şartlarda ekonomik olmayacağı belirtmişlerdir.

Ülgen ve Dıgdıoğlu (1975 b), gyttja'nın gübre değerini araştırmak amacıyla, asidik ve alkalin reaksiyonlu topraklarda gyttja ilavesi ile bunun N, NP ve NPK kombinasyonları halinde yürüttükleri sera denemesi sonucunda, Afşin-Elbistan linyit havzasından elde edilen gyttja'ların tarım alanlarında bir gübre gibi kullanılmasının ürün artışında etkili olmayacağı söylemişler ve bu materyalin yerinde değerlendirmeye olanaklarının araştırılmasını önermişlerdir. Aynı araştırmacılar gyttja materyalinin saturasyon değerinin % 85 olduğunu ve pH'sının 7,65 olduğunu rapor etmişler ve gyttja materyalinin % 0,042 total tuz, % 58,7 kireç, % 0,31 toplam azot, % 8,76 organik karbon, 13,16 kg/da P₂O₅ ve 6,5 kg/da K₂O içerdigini belirtmişlerdir.

Beresiniewicz (1977), Konin, Patnow ve Adamow enerji istasyonlarından açığa çıkan kahverengi kömür (linvit) atıklarının çeşitli tekstüre sahip topraklar üzerine olan etkisini, standart kireçleme materyali ile mukayese etmiştir. Araştırmada kullanılan küller, tarlada yetişirilen domates bitkilerine olumlu yönde etki yapan değişik miktarlarda mikro elementleri kapsamaktadır. Bu küllerin aynı zamanda turbanın kireçlenmesine de uygun olduğu ancak yeterli miktarda makro element kapsamadığı belirlenmiştir.

Kacar vd. (1977), Kütahya azot fabrikaları katı atıklarının tarımda kullanılma olanaklarını araştırdıkları çalışmalarında, değişik işleme kademelerinden aldıkları atıkları, besin maddeleri ile birlikte toprağa uygulamışlardır. Yulaf, şekerpancarı, yonca ve İngiliz çiminin yetiştirildiği deneme sonucunda, katı atıkların ürün miktarı üzerinde ayrımlı etkileri olduğu bildirilmiştir. Limonit atığı ile birlikte verilen ahır gübresinin, azot ve fosforlu gübrelerin, yulaf ve İngiliz çimi bitkilerinde ürün miktarı üzerinde fazladan önemli bir etki oluşturmadığı görülmüştür.

Nuttall (1977), saman, turba, ahır gübresi ve odun talaşı gibi materyalleri toprağa % 2,5 oranında ilave ederek yaptığı çalışmada, söz konusu materyallerin ilave edilmeleri ile oluşturulan konularda su tutma kapasitesinin yükseldiği, fakat bu materyallerin 0,35-15,8 bar basınçlarında tutulan su miktarına etkilerinin düşük

olduğunu rapor etmiştir. Swift ve Posner (1977), organik materyalin huminleşmesi üzerine yaptıkları araştırmada, bitkisel materyalin büyük bir kısmının en fazla üç ay içerisinde ayırtığını ve kalan kısmının ayışmasının çok yavaş olduğunu belirtmişlerdir.

Sadıq (1979), Seyit Ömer Linyit ocaklarında atık madde olarak ortaya çıkan ve çevre kirlenmesine yol açan linyit tozları, Kütahya Azot Sanayinin atık maddesi olan limonit tozlarının Eskişehir ve Alpullu ovalarında yer alan siltli tınlı ve killi toprakların fiziksel durumunun düzeltilmesine ve ürün miktarı üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Siltli tınlı toprağa ilave edilen 3 ton/da'lık limonit ve linyit tozları, 6 ton/da'lık ilavelerden daha yüksek bir yaprak ve kök ağırlığı alınmasına neden olmuştur. Killi toprakta limonitin her iki dozunda şeker pancarının kök ve yaprak randımanı azalmış, buna karşın linyitin her iki dozu da randıman artışına neden olmuştur.

Peker (1980), düşük değerli linyitlerden azotlu gübreler hazırlanması üzerine yaptığı araştırmada, sera denemelerinde, buğdayın özel gübreler, kömür türevli gübreler ve bu gübrelerin karışımı halinde gelişmesini izlemiştir, gerekli kıyaslamalar yapıldığında kömür kökenli gübrelerin teşvik edici olduğunu belirtmiştir.

Yörük (1981), Afşin-Elbistan linyit yatakları üzerinde örtü tabakası halinde ve linyit tabakaları arasında katmanlar halinde bulunan gyttja materyalinin tarımda kullanılma olanaklarını belirlemek amacıyla hem serada hem de tarlada denemeler yapmıştır. Sera çalışmalarında toprağa 0, % 15 ve % 45 oranında gyttja ilave edilmesinin NPK uygulandığı ve uygulanmadığı koşullarda buğdayın kuru madde miktarına etkisi araştırılmıştır. Araştırcı sera çalışmalarında gyttja ilavesi ile buğday veriminin önemli miktarda artabileceğini belirlemiştir, en yüksek ürünü % 15-25 arasındaki gyttja'nın NPK ile beraber uygulandığı konularda elde etmiştir. Tarla çalışmalarında ise şekerpancarı, nohut ve buğday bitkilerinde en yüksek ürün miktarı 50 ton /da gyttja uygulanan konularda alınmıştır. Tarla çalışmalarındaki en yüksek gyttja uygulanan denemedede, sera araştırma konularından toprak + gyttja (%15)

denemesinde elde edilen sonuca yakın bir değer olduğu göz önünde tutularak, sera ve tarla çalışmaları sonuçlarının uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

Kaya (1982), organik maddenin, toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini iyileştirici etki yaptığını ortaya çıkarmıştır. Aynı zamanda organik atıkların ayrışmasıyla aşağı çıkan ayıurma ürünlerinin polimerizasyonu sonucu oluşan HA'lerin, şelatlama özelliklerinden dolayı topraktaki mineral elementlerin, özellikle ağır metallerin ve fosforun özümlenmesini kolaylaştırdığını bildirmiştir.

Aydeniz ve Danışman (1983) tarafından yapılan çalışmada, şeker endüstrisi atıklarından melas ve şilempenin, tarımda kullanım olanakları araştırılmıştır. Toprağa artan düzeylerde (0, 500, 1000, 2000 ve 2500 ppm) uygulanan atıklardan melasın, arpa bitkisinin kuru madde miktarını ve azot kapsamını kontrol uygulamasına göre önemli oranda arttığı belirlenirken, şilempe ve kurutulmuş şilempenin kuru madde üzerine sınırlı bir etki yaptığı belirtilmiştir.

Lohr et al. (1984), taze ve olgun atık mantar kompostunun özelliklerini inceledikleri çalışmalarında; hacim ağırlığı ve toplam gözeneklilik açısından taze ve olgun atık mantar kompostunun bitki yetiştirciliği için uygun olduğunu, ancak her iki atığın tuz kapsamının yüksek bulunduğu belirlemiştir. Araştırmacılar taze atık mantar kompostunda NH₄-N miktarının oldukça yüksek olduğunu belirlemiştir, atıkların yapısında K, Ca ve Mg yönünden dengesizlikler olduğunu rapor etmişlerdir. Wang et al. (1984) tarafından, atık mantar kompostunun tarımda kullanılmasına ilişkin yapılan bir diğer çalışmada ise; artan düzeylerde (20, 100 ve 200 ton/ha) uygulanan atık mantar kompostunun, fasulye ve salatalıkta ürün miktarını artırdığı, soğanda ise düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Buna karşın lahana, turp ve domatesin ürün miktarına katkısına atık mantar kompostunun önemli bir etkisi olmadığını belirtmişlerdir.

Brohi (1989 ve 1991) tarafından sigara fabrikası atığı (tütün tozu) ile yapılan araştırmalarda; artan düzeylerde uygulanan atığın farklı oranlarının çim, buğday, mısır, çeltik ve patates bitkilerinin ürün miktarları üzerine olumlu etkileri olduğunu belirtmiştir. Ayrıca sigara fabrikası atığının toprağın organik madde başta olmak üzere fosfor ve potasyum kapsamını artırdığını rapor etmiştir.

Çaycı (1989), ülkemizde toplam 16 yöreden alınan turba örnekleri üzerinde, bazı fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal analizler yapmış ve elde ettiği araştırma bulgularına göre Muş, Adıyaman, Antalya-Söğüt, Afyon, Bolu, Niğde, Trabzon-Meryemana ve Trabzon Sürmene örneklerinin fiziksel özellikler açısından diğer örneklerle göre daha yüksek bir potansiyele sahip olduklarını belirtmiştir. Ayrıca bununla beraber bazı fiziksel özellikleri düşük olan turba örneklerinin, eksik olan özelliklerinin tamamlanmasıyla, uygun bir bitki yetiştirme ortamı olabileceklerini belirtmiştir.

Chen et al. (1988) yaptıkları bir araştırmada üzüm cibresinin fiziksel özelliklerinin ideal substratin özelliklerine ve tanımına yakın sonuçlar verdiği ve havalandırma kapasitesinin yüksek olduğunu tesbit etmişlerdir. Chen et al. (1991), yaptığı araştırmada kömür külü, tuf, ahır gübresi ve üzüm cibresi karışımlarını bitki yetiştirme ortamı olarak incelemiştir, kömür külü ve tuf kıyaslandığında her ikisinin de tipki kumlu materyaller gibi düşük su tutma kapasitesi ve düşük bitki besin maddeleri içermelerine rağmen, yüksek havalandırma porozitesine sahip materyaller olduğunu bildirmiştirlerdir. Ayrıca üzüm cibresi ve ahır gübresinin, ortamın N, P, K düzeyini artırrarak, bu karışımın, karanfil ve süs bitkileri yetiştiriciliğinde ticari ortamlar kadar iyi bir yetiştirme ortamı olduğunu bildirmiştir(Depel 2000).

Anonymous (1992), toprağa uygulanan organik materyaller ve kompostların toprak fiziksel ve kimyasal özelliklerine olumlu katkılarının yanında mikrobiyal aktiviteyi de artırdığını, organik materyal uygulanmayan topraklara oranla uygulananlarda mikrobiyal aktivitenin 3 kat fazla olduğunu belirtmektedir (Depel 2000)

Hudson ve Headley (1993), kömür külüne karıştırılan organik kompostların yalnızca iyi bir yetiştirme ortamı olmayıp, aynı zamanda bu karışımının toprağa verildiğinde iyi bir toprak düzenleyici olduğunu belirtmişlerdir.

Wasquez (1994), yayınladıkları raporlarında, organik atıkların tarımda kullanılmasının hem tarım hem de çevre koruma açısından yararlı ve atıklardan kurtulmanın en ucuz yolu olduğunu bildirmiştir.

Baran vd. (1995a), tütün tozu, üzüm cibresi ve mantar kompostu gibi organik madde kapsamları yüksek olan bazı işletme atıklarının, bitki yetiştirmeye ortamı açısından önemli bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerini araştırmışlardır. Araştırmadan elde edilen sonuçlara göre, bütün materyallerin bazı fiziksel özellikleri yetersiz bulunurken, besin maddesi kapsamları son derece yüksek olarak tespit edilmişlerdir. Baran vd. (1995b) üzüm cibresi fiziksel özellikler açısından özellikle havalandırma kapasitesi iyi özelliklere sahip olmakla birlikte, havalandırma kapasitesi perlit, turba gibi iyi materyallerle karıştırılırsa ideal özelliklere sahip bir ortamın elde edilebileceğini bildirmiştir.

Kacar vd. (1996), çay atıklarının zenginleştirilmiş organik gübreye dönüştürülerek kullanılması için yaptıkları bir çalışmada, zenginleştirilmiş çay atığının organik madde; N, K bakımından zengin, P bakımından fakir olduğunu; EC sinin düşük, pH'nın ise çay toprakları için sorun yaratmayacak boyutta olduğunu, ayrıca çay atığının ağırlığının 2.6 katı su tutabildiğini tespit etmişlerdir. Atıklarda yapılan bitkili denemelerde tatmin edici sonuçlar elde etmişlerdir. Kacar vd. (1996), değişik oranlarda katkı maddeleriyle zenginleştirikleri çay atığını yonca, İngiliz çimi, arpa ve mısır bitkilerine uygulamışlar ve gelişim üzerine olan etkiyi azotlu ve fosforlu gübrelerle karşılaştırmışlardır. Zenginleştirilmiş çay atığı ve ahır gübresi 30 ton/ha hesabıyla, azot 80 kg N/ha (üre) ve fosfor 40 kg P/ha (TSP) hesabıyla uygulanmıştır. Araştırma sonucunda, zenginleştirilmiş çay atığının etkisinin özellikle çok yıllık bitkilerde daha belirgin olduğu belirlenmiştir. Deneme bitkilerinden elde edilen kuru madde miktarının, kontrol ve ahır gübresi uygulamasına oranla zenginleştirilmiş çay atığında daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Ülkemizde, tarımcıların neredeyse üzerinde hiç çalışılmamış olan ham linyit materyalinin, değişik bitkilerle, önce sera daha sonra tarla koşullarında incelenmesi, bu konuda daha ayrıntılı ve güncel sonuçların elde edilmesi bakımından faydalayacaktır.

3. MATERİYAL ve METOT

3.1. Deney Hammadde ve Malzemeleri

3.1.1. Deneyde Kullanılan Hammadde ve Kimyasallar

Hammadde olarak Konya çevresi düşük değerli Beyşehir, Ermenek, Ilgın (üst, orta ve alt damar tabaka) linyitleri, amonyaklaşma için değişik konsantrasyonlarda NH_4OH hazırlanmış ve NaOH , KOH , HCl v.b. kimyasallar deneylerde kullanılmıştır.

3.1.2. Deneyde Kullanılan Alet ve Cam Malzemeler

Kjeldahl Azot Tayin Cihazı (S.Ü. Müh.-Mim. Fak. Kimya Müh. Bölümü)

IR-Spektrum (S.Ü. Fen-Edeb. Fak. Kimya Bölümü)

pH-Metre, Otomatik Büret, Otomatik Kontrtrollü Isıtıcı, Etüv (S.Ü. Müh.-Mim.Fak. Kimya Müh. Bölümü)

İki Boyunlu Rodajlı Balonlar, Beherler, Erlenler, Kurutma Kapları v.b. deneylerde gerekli olan çözücü ve cam kaplar.

3.2. Deneysel Bölüm

3.2.1. Linyitlerin Elek Analizi

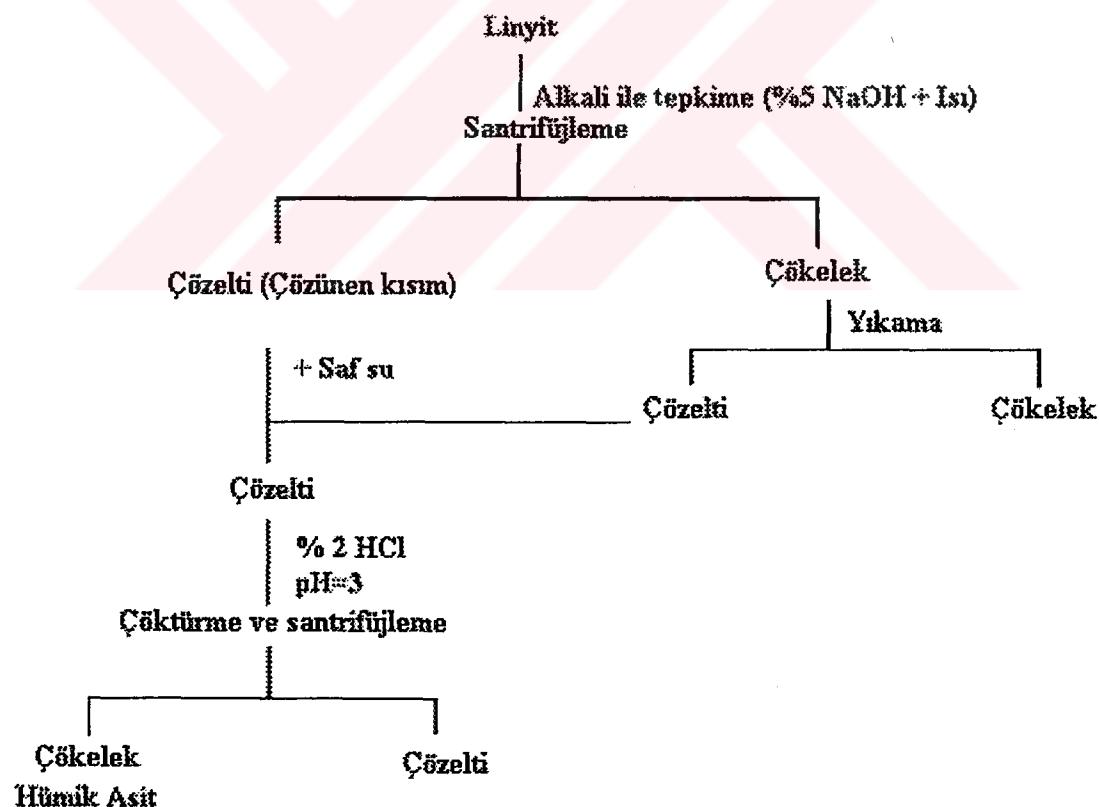
Konya çevresi Beyşehir, Ermenek, Ilgın düşük değerli linyitlerin üst, orta ve alt damar tabakalarındaki maden ocaklarından linyitler alınmıştır. Bu linyitlerin boyutları ilk önce kaba yöntemle çekiçle parçalarına ayrılarak küçültülmüştür. Daha sonra çarklı degirmende ezilerek boyutları toz hale getirilmiştir. Toz haldeki linyitler Tyler serisi eleklerinde 30- 50- 80- 100- 120- 150- 200 mesh tane büyüklüklerine ayrılmıştır.

3.2.2. Linyitlerin Yapısındaki Hümik Asit Miktarının Tayini

Linyitlerin yapısı çeşitli organik madde karışımıdır. Bu karışımlardan hümik asidin ayrılması için, çalışmamızda kullandığımız Beyşehir, Ilgin ve Ermenek linyitleri yapısındaki atmosferik ve higroskopik nem kurutulmuş, daha sonra ise Kreulen yöntemi ile HA miktarları tayin edilmiştir.

3.2.2.1. Kreulen Yöntemiyle Linyitlerden Hümik Asit Elde Edilmesi

1 gr linyit 300 ml'lik bir erlene konur, üzerine 10 ml saf su ve 20 ml % 5'lik NaOH ilave edilir, 3 dakika kaynatılır. Sonra su altında hemen soğutulur ve üzerine % 2'lik HCl'den ortamın pH'sı 3 olana kadar ilave edilir. Bu halde HA'in sodyum tuzu asit (HCl) etkisi ile hümik aside dönüşür, suda çözünmediğinden dolayı çökelek verir, kolaylıkla santrifüjle ayrılır, kurutulur ve tartılır.



Şekil 3.2.2.1.1. Kreulen Yöntemiyle Hümik Asit Eldesi

3.2.3. Hümik Asitlerin Yapısının Spektral Metotla Tayini

Her üç bölgeden alınan linyit numunelerinden ayrılan HA'lerin yapıları IR-Spektometre'sinde incelenmiştir (bk. Şekil 4.2.1).

3.2.4. Linyit ve Hümik Asitlerin Yapısındaki Karboksilik Asit Sayısının Tayini

Linyitler, Linyit+NH₄OH, HA ve HA+NH₄OH'lerdeki karboksilik asit miktarları pH-metre ve titrasyon yardımıyla tespit edilmiştir. Titrasyonda ayarlı KOH ve HCl kullanılmıştır. Numune üzerine KOH ilave edilerek pH'sı okunmuş ve her ml asit ilavesinde pH'daki değişiklikler kaydedilmiştir. pH = 7'den aşağı düşüğü andaki HCl sarfiyatı dikkate alınmıştır ve M₁.V₁ = M₂.V₂ eşitliğinden hesaplanarak yüzdesine geçilmiştir (bk. Çizelge 4.3.1 - 4.3.4).

3.2.5. Hümik Asit ve Linyitlerin Amonyaklaşması

Araştırmada materyal olarak Konya çevresindeki Beyşehir, Ermenek, İlgin ham linyiti ve NH₄OH çözeltisi kullanılmıştır.

Ham linyitler değişik büyülüklüklerde tane boyutlarına ayrılarak, 105 °C etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur. Elde edilen kuru kömür değişik sabit sıcaklıklarda, farklı konsantrasyonlarda, farklı tane büyülüklüklerinde, değişik katı/sıvı oranlarında ve değişik sürelerde NH₄OH ile muamele edilerek kömüre azot bağlanması çalışılmıştır. Deney parametreleri Çizelge 3.2.5.1. de verilmektedir.

Deneylerde TAGUCHİ'nin (Şirvancı 1997) deney tasarımlı metodundan yararlanılmıştır. TAGUCHİ (Çizelge 3.2.5.2.) metoduyla parametrelerin değişik şartlarda birbirlerine olan etkileri de göz önüne alınmıştır. Deneyler beş parametrenin 4 değişik seviyesinde birbirine paralel olarak 2 seri halinde yapılmıştır. Elde edilen numuneler kurutulduktan sonra H₂SO₄ ile 4-5 saat süreyle 550 ± 25 °C'de yaşı yakma metoduyla yakılmıştır. Numunelerdeki toplam azot ise Kjeldahl metoduna göre belirlenmiştir.

Çizelge 3.2.5.1. Deney parametreleri

<i>Parametre</i>		<i>Seviye</i>			
		1	2	3	4
A- Sıcaklık (°C)		25	40	55	65
B- Konsantrasyon (%)		5	10	15	24
C- Zaman (saat)		9	18	24	30
D- Katı/Sıvı Oranı (1/ x)		4	6	8	10
E- Tane	Mesh	50	80	100	200
Büyüklüğü	mm	0,297	0,177	0,149	0,074

Çizelge 3.2.5.2. Taguchi (1997) 5 x 4 deney tasarım tablosu

D.No	A	B	C	D	E
1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3
4	1	4	4	4	4
5	2	1	2	3	4
6	2	2	1	4	3
7	2	3	4	1	2
8	2	4	3	2	1
9	3	1	3	4	2
10	3	2	4	3	1
11	3	3	1	2	4
12	3	4	2	1	3
13	4	1	4	2	3
14	4	2	3	1	4
15	4	3	2	4	1
16	4	4	1	3	2

3.2.6. Sera Denemeleri

Bilindiği gibi organik maddelerin toprağın fiziksel özelliklerine etkisi, özelliklede bitki fizyolojisi, gelişimi ve verimi üzerine etkisi büyüktür. Bitkilerin büyümesi için gerekli olan besleyici elemanlarından biride azottur. Bu nedenle toprağın humus ihtiyacını karşılamak için, Konya çevresi düşük değerli Beyşehir-Ermenek-Ilgın kömürlerinden elde edilen azotlu organo-mineral gübreler sera şartlarında toprağa verilmiş bu şartlarda ıspanak bitkisinin büyümesi ve gelişimi üzerine etkisi incelenmiş ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen organo-mineral gübrelerin sera denemeleri Selçuk Ün. Ziraat Fak. seralarında 2 kg toprak içeren saksılarda yapılmış, büyümeye periyodunun sonunda, ıspanak bitkileri kesilmiş ve fırında kurutulmuştur. Sonuçta bitkinin kuru ve yaşı ağırlıkları kaydedilmiştir. Denemeler doğal ve sentezlenen organo-mineral gübrelerin ıspanak bitkisi gelişiminde uygulaması ile 5 farklı şartlarda yapılmış, 2 çeşit azotlu gübrenin (NH_4OH -Üre) bitki büyümesindeki etkileri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4.1 de verilmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

4.1. Beyşehir, Ermenek ve İlgin Linyitlerindeki Hümik Asit Miktarları

Her üç bölgeden alınan linyit numunelerindeki HA miktarları Kreulen yöntemiyle tayin edildi. Ayrıca İlgin linyitinin alt, orta ve üst tabakalarından alınan numunelerde bulunan HA miktarları da tayin edildi. Elde edilen sonuçlar çizelgede 4.1.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.1.1. Konya Çevresi Linyitlerinin Hümik Asit Yüzdeleri

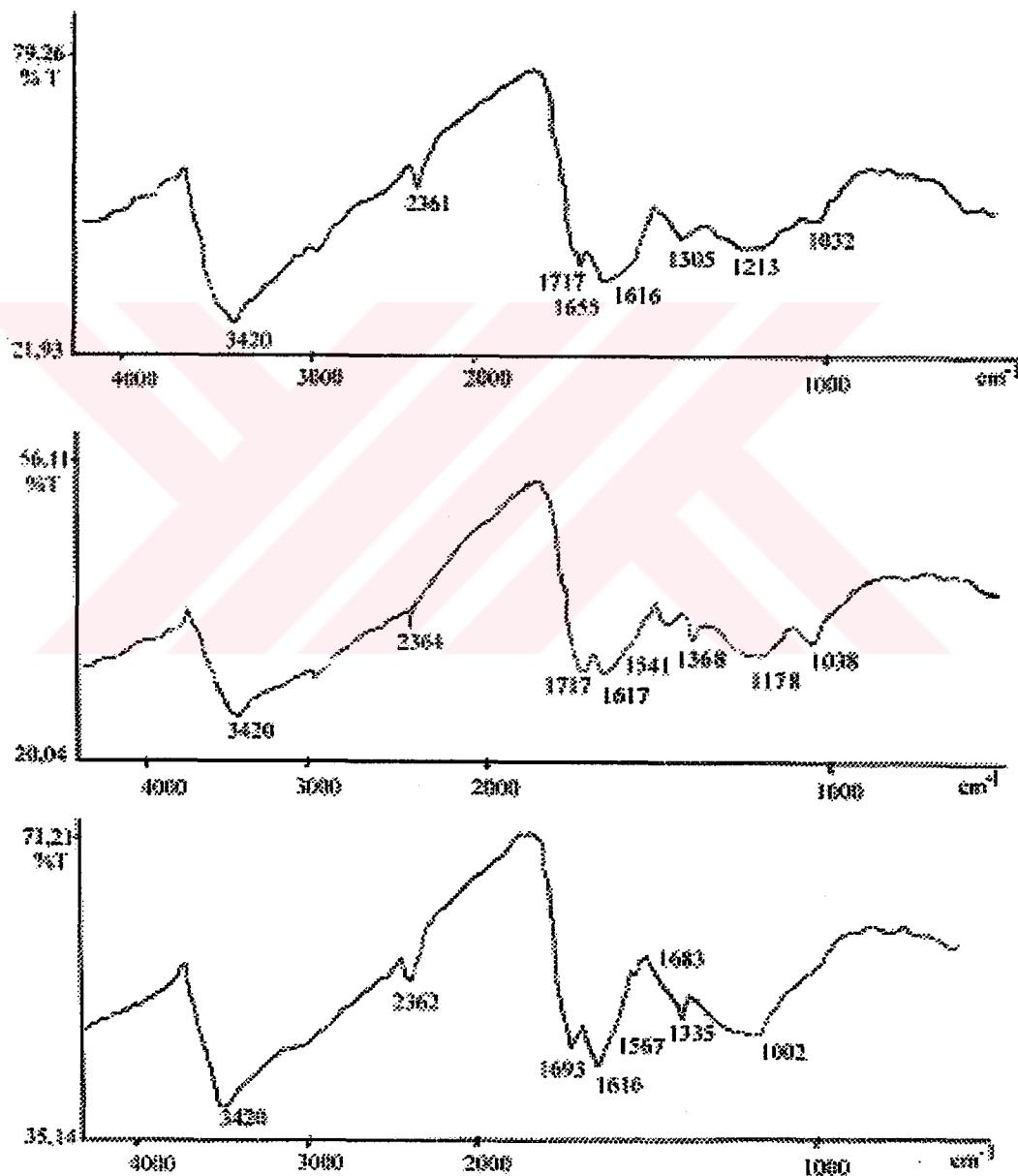
Kömürün Cinsi	% HA
Beyşehir	42,0
Ermenek	25,0
İlgin	Alt Tabaka
	Orta Tabaka
	Üst Tabaka

Çizelge 4.1.1. de de görüldüğü gibi Konya çevresi genç linyitlerinden Beyşehir, Ermenek ve İlgin linyitlerinde HA yüzdesi %25 ile %42 arasında değişmektedir. Konya çevresi linyitleri arasında en fazla HA yüzdesi %42 ile Beyşehir linyitlerinde bulunmaktadır. Beyşehir linyitlerinden sonra en yüksek HA yüzdesi yaklaşık %30'la İlgin linyitlerinde bulunmaktadır. İlgin linyitlerini ise %25 HA yüzdesiyle Ermenek linyitleri takip etmektedir.

Ayrıca İlgin linyitlerinin çeşitli tabakalarındaki HA değerleri karşılaştırıldığında en yüksek değer üst tabakada görülmektedir. Tabakalar arasındaki asit miktarları derinliklere doğru gidildikçe azalmaktadır. En üst tabakada %32,5 HA bulunurken, en alt tabakada yaklaşık %25 HA bulunmaktadır. Orta tabakada linyitlerdeki HA miktarı %31,4 değeriyle alt ve üst tabakadaki değerler arasındadır.

4.2. Hümik Asitlerin Spektral Analiz Sonuçları

IR-Spektrofotometrede yapılan analizler sonucu HA'lerin yapılarındaki karboksil (COOH) gruplarının $1600\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$, hidroksil (OH) gruplarının $3400\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ alanında varlığı belirlenmiştir.



Şekil 4.2.1. Sırasıyla Beyşehir, Ilgın ve Ermenek HA'lerinin IR-Spektrumları

4.3. Linyit ve Hümik Asitlerdeki Karboksilik Asit Miktarları

Linyit, HA, Linyit+NH₄OH, HA+NH₄OH'lerdeki asit yüzdesini belirlemek için yapılan deneylerden sırasıyla aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.3.1. Hümik asitlerdeki karboksilik asitlerin miktarı (%)

Hümik Asit	-COOH
Beyşehir	13,55
İlgın	11,77
Ermenek	11,58

Çizelge 4.3.2. Hümik asit+NH₄OH karboksilik asitlerin miktarı (%)

HA + NH ₄ OH	-COOH
Beyşehir	1,38
İlgın	1,19
Ermenek	1,17

Çizelge 4.3.3. Linyitlerdeki karboksilik asitlerin miktarı (%)

Linyit	-COOH
Beyşehir	5,12
İlgın	4,81
Ermenek	3,70

Çizelge 4.3.4. Linyit + NH₄OH karboksilik asitlerin miktarı (%)

Linyit + NH ₄ OH	-COOH
Beyşehir	1,37
İlgın	1,29
Ermenek	0,99

4.4. Sera Sonuçları

Çizelge 4.4.1. Organo-mineral Gübrelerin İspanak Bitkisi Gelişimine Etkisi

Uygulama	Uygulama Seviyeleri (kg/da)	Taze Ağırlık (kg/da)	Fırında Kurutulmuş Ağırlık(kg/da)
HA'ın NH₄ tuzu	0	492,02	86,06
	10	564,39	105,31
	20	649,17	123,26
	40	691,39	133,62
	80	989,07	160,19
N- ile Doyurulmuş Linyit	0	492,02	86,06
	10	574,93	107,57
	20	599,39	110,37
	40	629,71	120,48
	80	784,12	144,62
Üre (%44)	0	492,02	86,06
	10	645,71	122,86
	20	657,54	128,86
	40	762,45	128,52
	80	1082,07	140,41

Çizelge 4.4.1.de gösterildiği gibi bitki gelişiminin artırılması için kullanılmakta olan azotlu gübrelerle kıyasla linyitten elde edilen organo-mineral gübrelerin etkileri arasında önemli bir fark yokken, kontrollerle karşılaştırılan organo-mineral gübreler kullanıldığında bitkinin ıslak ve kuru ağırlıklarında önemli derecede artış göstermektedir. Elde edilen sonuçlar Konya çevresi Beyşehir, Ermenek ve Ilgin linyitlerinde HA'ın yeterince zengin miktarda bulunduğu göstermekte olup, bu ilçelerin düşük değerli linyitleri organo-mineral gübre eldesi için hammadde kaynağı olarak tavsiye edilmektedir (Deveci ve Kurbanlı 2003).

Ayrıca (Depel 2000) yaptığı bir çalışmada araştırılan ve ticari olarak pazarlanan ham linyit materyalinin, bitki gelişimini engelleyecek düzeyde çözünebilir tuz ve iz elementler içerdiği tespit etmiştir. Bununla beraber, yıkanarak bu yüksek tuz kapsamı düşürülen ham linyitin toprağa artan düzeylerde uygulanmasının bitki gelişimini desteklediğini belirlemiştir.

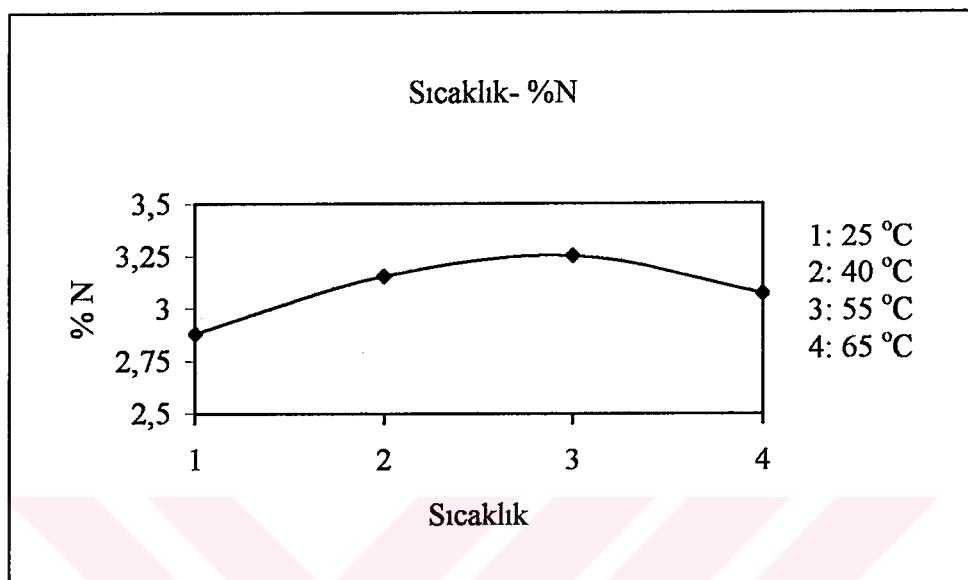
4.5. Optimizasyon Çalışmaları

En uygun çalışma şartlarını belirlemek için yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5.1.'de verilmektedir.

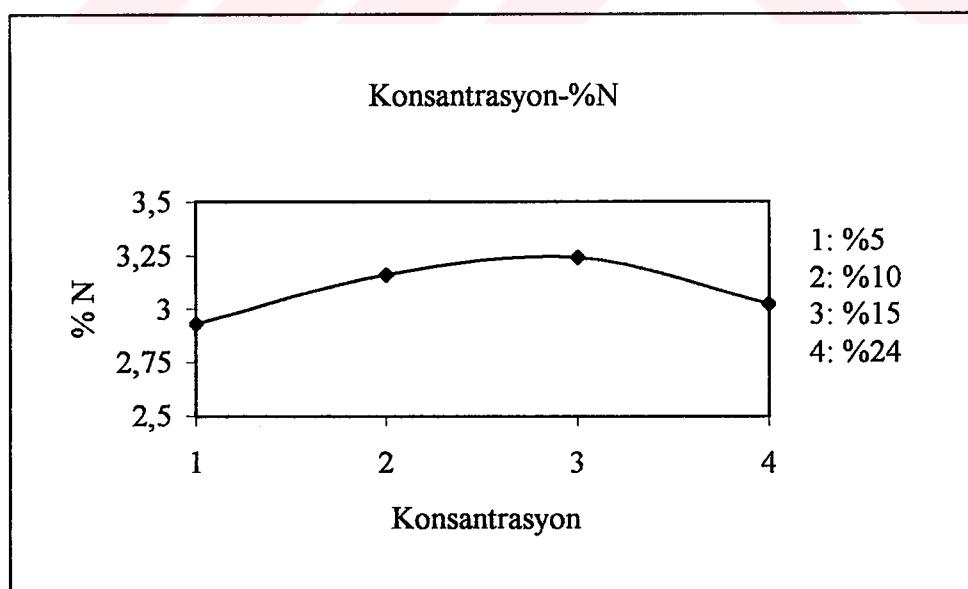
Çizelge 4.5.1. Numunelerdeki Azot Yüzdeleri

D. No	1.seri	2.seri	Ort (%N ₂)
1	2,490	2,521	2,505
2	3,125	3,066	3,095
3	3,390	3,146	3,268
4	2,525	2,779	2,652
5	2,489	3,239	2,864
6	2,390	2,271	2,330
7	3,929	3,390	3,659
8	3,763	3,760	3,761
9	3,008	2,961	2,985
10	4,196	4,173	4,184
11	2,801	2,591	2,696
12	3,060	3,197	3,129
13	3,478	3,256	3,367
14	3,010	3,055	3,033
15	3,216	3,465	3,341
16	2,618	2,467	2,543

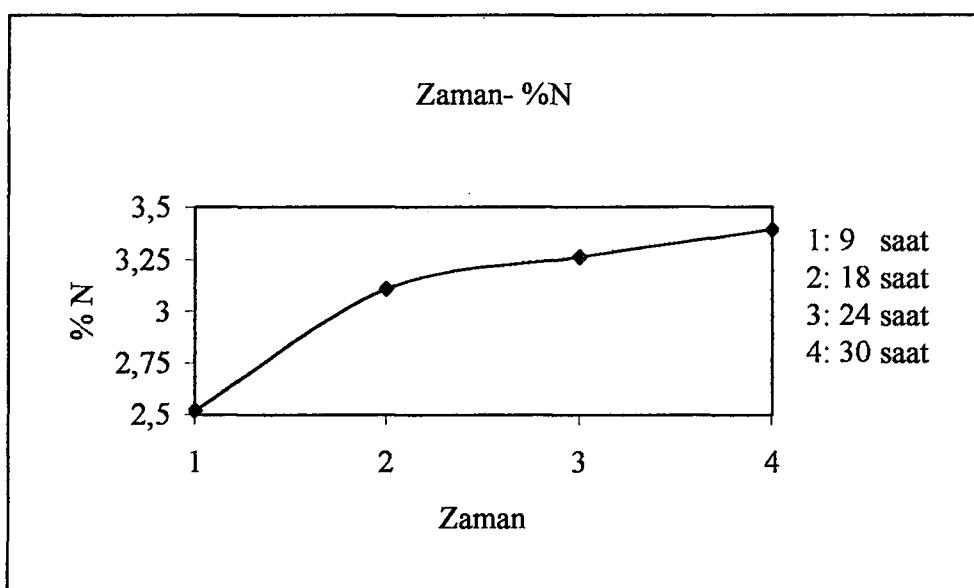
Elde edilen sonuçlardan, bütün parametrelerin değişen her bir değeri için toplamlarının aritmetik ortalaması alınarak grafiğe geçirildiğinde sırasıyla aşağıdaki şekiller elde edilmiştir.



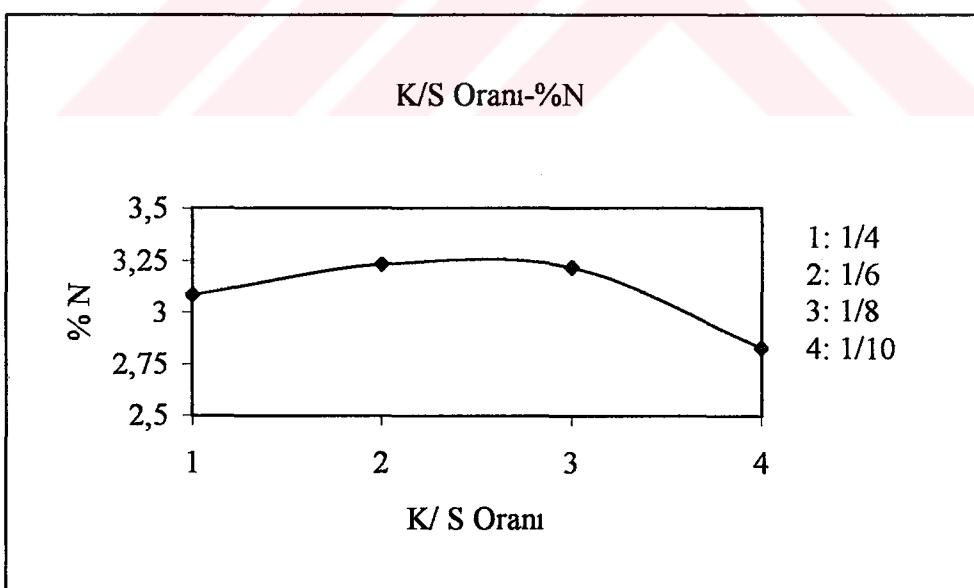
Şekil 4.5.1. Sıcaklık - % N grafiği



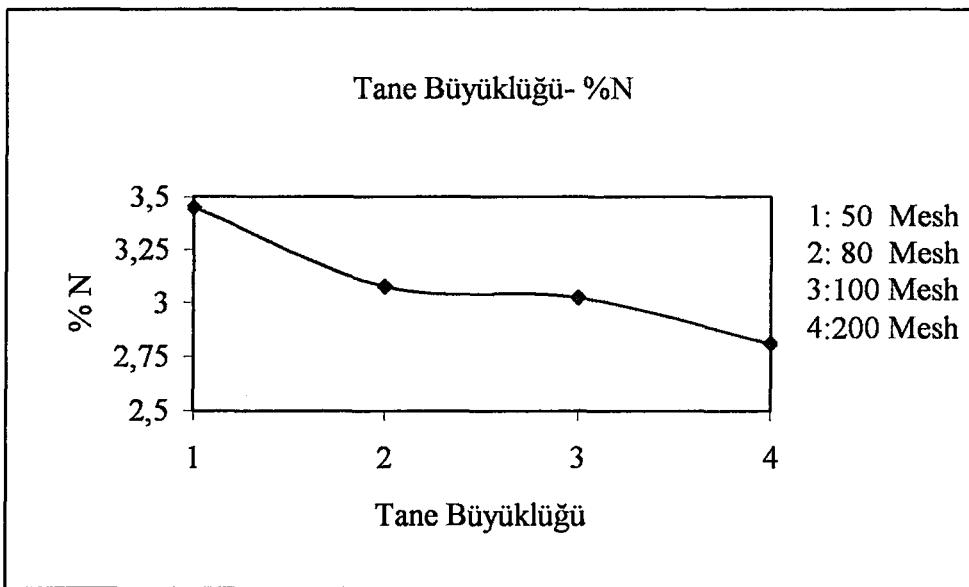
Şekil 4.5.2. Konsantrasyon - % N grafiği



Şekil 4.5.3. Zaman - %N grafiği



Şekil 4.5.4. Katı /Sıvı Oranı - %N grafiği



Şekil 4.5.5. Tane Büyüklüğü - % N grafiği

Şekillerden de görüleceği gibi azot bağlanması miktarını etkileyen en önemli faktör zamandır. Diğer bir önemli etken parametre ise tane büyüğüdür, tane büyüğü arttıkça bağlanan azot miktarı da artmaktadır. Diğer parametreler ise fazla etkin gözükmemektedir.

Elde edilen grafiklere göre optimum deney şartları; zaman 30 saat, tane büyüğü 50 mesh, sıcaklık 55 °C, konsantrasyon % 15 NH₄OH ve 1/6 katı-sıvı oranıdır.

Çizelge 4.5.2. Optimum Deney Şartları

A-Sıcaklık	B-Konsantrasyon	C-Zaman	D-K/S Oranı	E-Tane Büyüklüğü
3 (55 °C)	3 (%15)	4 (30 saat)	2 (1/6)	1 (50 Mesh)

Bigisayarda yapılan varyans analizinde ise bulunan optimum deney şartlarında yapılacak deneylerde İlgin linyitleri için %3,92 azot yüzdesinin elde edilmesi beklenilmektedir.

Bu optimum şartlarda yaptığımz deneyde ise elde edilen maksimum azot miktarı 3,91 olarak bulunmuştur.

Beyşehir, Ermenek ve Ilgın linyitleri için optimum şartlarda yapılan deneylerde elde edilen maksimum N miktarları ise Çizelge 4.5.2. de verilmiştir.

Çizelge 4.5.2. Optimum şartlarda bağlanabilen azot miktarları(%).

Linyit	% N
Beyşehir	4,39
Ermenek	4,09
Ilgın	3,91

5. TARTIŞMA

Linyitin içерdiği azot miktarı materyalin oluşum ve çevre şartlarına bağlı olarak genelde % 1-3 arasında değişmektedir fakat linyit kömürlerindeki azot miktarı çok değişken olup, % 8 –10 arasında değerlerde olduğuna da rastlanmıştır (Nakoman 1971). Yıldırım (1995) leonordit'te azot içeriğini % 1.19 tespit ederken, Fowkes ve Frost (1959) ABD'deki bazı linyit materyallerindeki azot içeriğini %1.2- 2.4 arasında bulmuşlardır. Yapılan çalışmalarda linyit materyalleri alındıkları havzadan, hatta aynı havzadaki farklı damarların karakteristiklerinden etkilenerek, değişik azot düzeyleri sergileyebilmektedirler (Kural 1978).

Bu çalışmada amacımız Konya çevresi linyitlerinin amonyaklaşmadan sonra yapısına daha fazla azot bağlanması, yani linyitlerin yapısındaki HA'lerin maksimum miktarda amonyum tuzuna dönüştürülmesini sağlamaktır. Bu amaçla, linyitlerin ve linyitlerden elde edilen HA'lerin değişik şartlarda NH₄OH ile amonyaklaşması sonucunda maksimum miktarda amonyum tuzuna dönüştürülmesinin, yani maksimum miktarda azot bağlanmasıının optimum deney şartı bulunmuştur (bk. Çizelge 4.5.2).

Çizelge 4.3.1. ve 4.3.2. den de görüldüğü gibi, amonyaklaşmadan sonra Beyşehir linyitlerindeki HA'lerin yapısındaki karboksilik asit miktarı % 13,55'ten % 1,38'e, Ilgin linyitlerindeki HA'lerin yapısındaki karboksilik asit miktarı % 11,77'den % 1,19'a ve Ermenek linyitlerindeki HA'lerin yapısındaki karboksilik asit miktarı %11,58'den % 1,18'e kadar azalmıştır.

Konya çevresi Beyşehir, Ermenek ve İlgin kömürlerindeki azot ve NH₄OH çözeltisi ile optimum deney şartlarında muamele edilen linyitlerdeki azot yüzdeleri sırasıyla Çizelge 5.1'de verilmektedir.

Çizelge 5.1. Ham ve zenginleştirilmiş linyitlerdeki N (%) miktarları

Linyitin Cinsi	Linyitlerdeki (%) azot	(Linyit + NH ₄ OH)'ki azot
Beyşehir	1,52	4,39
Ermenek	1,41	4,09
Ilgın	0,61	3,91

Çizelge 5.2. Ham linyit, zenginleştirilmiş linyit, HA ve zenginleştirilmiş HA'lerdeki karboksilik asit miktarları(%)

-COOH	Linyit	Linyit+NH ₄ OH	HA	HA+NH ₄ OH
Beyşehir	5,12	1,37	13,55	1,38
Ilgın	4,81	1,29	11,77	1,19
Ermenek	3,70	0,99	11,58	1,17

Çizelge 5.1. ve 5.2.'ye birlikte bakıldığından bağlanan azot miktarları artıkça linyitlerdeki dolayısıyla linyitlerde bulunan HA'lerdeki karboksilik asit miktarları da azalmaktadır.

Aynı şartlarda yapılan deneylerde sadece amonyak miktarı %100 artırıldığından ise elde edilen sonuçlar Çizelge 5.3'te verilmektedir.

Çizelge 5.3. Aşırı NH₄OH ilavesiyle elde edilen karboksilik asit sayıları

Linyit	HA + NH ₄ OH	Linyit + NH ₄ OH
Beyşehir	1,35	1,34
Ilgın	1,17	1,26
Ermenek	1,15	0,97

Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3 karşılaştırıldığında ortama verilen NH₄OH miktarı % 100 artırıldığından, asit sayısında belirgin bir azalma olmadığı için linyitlere bağlanan N miktarında önemli bir artış olmadığını anlayabiliriz. Sarf edilen amonyak miktarındaki artış % 100 iken asit sayısındaki azalma % 1,98 olmaktadır.

Bu sonuçlar amonyak miktarını optimum şartlara göre % 100 artırmanın, bağlanan azot miktarında kayda değer bir artış göstermediği için sanayide (üretimde) ekonomik olmayacağı göstermektedir.

Elde edilen verilerden Konya çevresi linyitlerine en uygun şekilde azot bağlayabilmek için 50 mesh tane büyülüüğündeki linyiti % 15'lik NH₄OH ile 1/6 Katı sıvı oranında 55 °C'de 30 saat süreyle reaksiyona tabi tutulması gerektiği sonucuna varılmıştır.

6. SONUÇ ve ÖNERİLER

Konya yöresi düşük ısı değerli Beyşehir, Ermenek ve Ilgın linyitlerinde sırasıyla %42,0; %25,0 ve %32,4 HA bulunduğu yapılan deneylerden anlaşılmıştır. Bu HA yüzdesi linyitlerden gübre üretmek için linyitlerde aranan HA miktarınca zengin sayılabilecek bir değerdir.

Yaptığımız optimizasyon çalışmalarıyla da NH₄OH ile linyitlere en uygun N bağlama şartlarının 50 meshlik linyitin % 15'lik NH₄OH'la 1/6 Katı /Sıvı oranında 55 °C'da 30 saat süreyle reaksiyona tabi tutulması gerektiği sonucuna varılmıştır. Optimum şartlarda yapılan deneylerde ise Beyşehir linyitlerinde %4,39; Ermenek linyitlerinde %4,09 ve Ilgın linyitlerinde %3,91 N azot yüzdesine ulaşılmıştır.

Bu optimum şartlarda elde edilen organo-mineral gübrelerin sera denemeleri sonucunda tarımda da kullanılabileceği tespit edilmiştir.

Bu şekilde linyitlerden gübre üretimi için sanayiye ciddi bir yatırım yapıłarsa linyitlerden üretilen gübreler sayesinde gübre ve gübre hammadde bakımından dışa bağımlılığımız azalacaktır. Gübreler daha ucuz elde edileceği için ülkemizde gübre tüketimi artacak, topraklarımız organik madde yönünden zenginleşecek ve tarım alanındaki mahsüllerde verimlerimiz artacaktır. Bu şekilde gıda bakımından da dışa bağımlılığımız azalacaktır.

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

7. KAYNAKLAR

- Akalan, İ. 1964. Effect of adding farm manure on the moisture retention capacity of soils.
- Akalan, İ. 1969. Kuzey-Batı Çukurova topraklarında organik madde miktarı ile suya dayanıklı agregatlar arasındaki ilişki. A.Ü.Ziraat Fak. Yıllığı, Yıl 19, Ankara.
- Altaş, M. 1994. Genel Enerji Planlaması, Sonuçları ve Linyitin Yeri, 2000'li yıllara doğru linyit sektörümüz sempozyumu, 14-15 Kasım, Ankara.
- Anonymous. 1992. Accumulated organic matter and its nitrogen mineralization in soil particle size fractions with longterm application of farmyard manure or compost. Japenese journal of soil science and plant Nutrition . 63 (2) s. 161-168 Japan.
- Arioglu, E. ve Cander, Y. 1996. Kömür aramacılığı, yurt madenciliğini geliştirme vakfı, Vakıf haftası etkinliği, İ.T.Ü.
- Aslander, A. and Armolik, N. 1964. The influence of organic materials on the potassiumfixation in the soil. Trans. Roy. Inst. Technol. Stockholm, No. 236, 1-45.
- Aydeniz, A. ve Danışman, S. 1983. Şeker endüstrisi atıklarının gübre olarak değerlendirilmesi. TÜBİTAK 7. Bilim Kongresi, Ankara.
- Baran, A.Çaycı, G. ve İnal, A. 1995a. Farklı tarımsal atıkların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri. Pamukkale Ünv. Müh.Bil.Der.1 (2-3).s.169-172.
- Baran, A., Özkan, İ., Çaycı, G., Öztürk, H.S. 1995b. Farklı tarımsal atıkların killi tınlı bir toprağın bazı fiziksel özellikleri üzerine etkileri. Ankara.Ünv.Ziraat Fakültesi Yayınları, No: 1456, Ankara.
- Beresniewicz, A.and Nowosielski, O. 1977. Preliminary studies on the use of brown coal ash as fertilizer. Roczniki Gleboznawcze 28 (2): 183-204.

Brohi, A.R. 1989. Çimlerde tütün tozunun gübre olarak kullanılması. Toprak İldi Derneği 10. Bilimsel Toplantı Tebliğleri No:5, Ankara.

Brohi, A.R. 1991. Sigara fabrikasından çıkan tütün atıkları ile Tekel'in depolarında imha için bekletilen düşük kaliteli tütün yapraklarından gübre olarak yararlanma olanaklarının araştırılması. C.Ü. Tokat Ziraat Fakültesi Yayınları 7. Bilimsel Araştırma ve İncelemeler 4, Tokat.

Charmbury, H.B. and Polansky, T.S. 1957. Bituminous Coal as a source for the production of an. Organic Fertilizer, The Pennsylvania State University, Serial Report No. 58.

Chen, Y., Inbar, Y. And Hadar, Y. 1988. Composted agricultural wastes as potting media for ornamental plants. Soil Science. 154 (4), S. 298-303.

Chen, Y., Gottesman, A., Aviad, T. and Inbar, Y. 1991. The use of bottom-ash coal cinder amended with compost as a container medium in horticulture. Acta Horticulturae No. 294, s. 173-181.

Çaycı, G. 1989. Ülkemiz peat materyallerinin bitki yetiştirme ortamı olarak özelliklerinin tespiti üzerine bir araştırma. Ankara Ünv. Zir. Fak. Toprak Anabilim Dalı Doktora Tezi.

Çolakoğlu, H. 1996. Organo-mineral gübre üretimine yeni yaklaşımlar. Tr.J. of Agriculture and Forestry 20, p: 25-28 . Özel sayı Tübitak.

Depel, G. 2000. Düşük Değerli Linyitin Tarımda Kullanılma Olanağı. Ankara Ünv. Ziraat Fak. Yüksek Lisans Tezi

Deveci, H., Kurbanlı, R. 2002. Konya Çevresi Linyit Tabakalarında Hümik Asit Dağılımının İncelenmesi (Poster), V.UKMK, Ankara.

Deveci, H., Bayrak, A., Kurbanlı, R. 2003. Amonyaklaştırılmış Düşük Kaliteli Linyitlerin Özelliklerinin ve Tarımda Kullanımının İncelenmesi (Sözlü), XVII. UKK, İstanbul

Doğru, A.R. 1978. Türkiye'deki bazı linyitlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri. Hacettepe Üniversitesi mezuniyet sonrası Eğitim Fakültesi Yönetmeliğinin Kimya Bilim Dalı için ön gördüğü Doktora Tezi . Ankara.

Dölekoğlu, C.,Çakaryıldırım, N. 2003. Gübre Sanayi, Sayı 2, Nüsha 3, Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü

D.P.T. 1997. Ekonomik ve Sosyal Sektördeki Gelişmeler, Ankara

D.P.T. 2002. Ekonomik ve Sosyal Sektördeki Gelişmeler, Ankara

Eyüpoğlu, F. 1999. Türkiye topraklarının verimlilik durumu. Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Yayınları Genel Yayın No: 220, Teknik Yayın No: T-67, Ankara.

Eyüpoğlu, F. 2002. Türkiye Gübre Gereksinimi, Tüketimi ve Geleceği, TKİB, Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü, Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü İşletme Müdürlüğü Yayınları, Genel Yayın No:2, Teknik Yayın No:T-2, Ankara.

Flaig, W. 1966. Chemistry of Humic Substances, Use Isatop Soil Organic. Matter Studies, Rep., FAO/IAEA, 103-127.

Freeman, P.G. 1968. The Effect of some coal-derived humates on the growth of tomato plants in hydroponic culture, U.S. Bureau of mines, Information circular, 8376, 191-201.

Fowkes, W.W and Frost, C.M. 1959. Leonardite A Lignite Byproduct. U.S. Bureau of Mines, Report of Investigation 5611, 1-12.

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

Given, P.H., Dickinson, C.H. 1972. Physicochemical characteristics of peat-forming environments. Biochemistry and Microbiology of Peats, Chapter 4, p.132-161.

Görür, N. 1996. Kömür aramacılığı. Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı, Vakıf Haftası Etkinliği. İ.T.Ü. İstanbul.

Gürüz, K. 1976. 9 havzanın linyitleri üzerinde yapılan bir çalışmaya. ODTÜ Kimya Müh.Böl. Ankara.

Hudson, C. and Headley, Q. 1993. Composts as soil ameliorates. Soils and fertilizers Vol. 56, No: 1s. 86-87.

Jones, Jr. J.B., Wolf, B., Mills, H.A. 1971. Plant Analysis Handbook. Micromacro Publishing, Inc. USA.

Kacar, B. Arat, A., Sağlam, Ç., Karacan, A. 1977. Kütahya azot fabrikaları katı atık maddelerinden tarımda yararlanma olanakları. A.Ü.Z.F. Yıllığı cilt: 27, Fasikül No: 3-4, 547-559. Ankara.

Kacar, B., Taban, S. ve Kütük, A.C. 1996. Çay atıklarının zenginleştirilmiş organik gübreye dönüştürülerek kullanılması araştırma-geliştirme-uygulama projesi. Çay İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Rize.

Kaya, Z. 1982. Çukurova Bölgesinde yaygın bazı toprak serilerinde fosforun statüsü ve toprak –bitki sistemindeki dinamiği. Doçentlik tezi, Ç.Ü.Ziraat Fakültesi, Adana.

Kononova, M.M. 1961. Soil organic matter, its nature, its role in soil formation and in soil fertility, Pergamon Press, Oxford, London.

Kukharenko, T.A., Tolchinskaya, R.Y. 1965. Determination of humic acid contents in brown coals by the pyrophosphate method.

Kukharenko, T.A., Ekarterinia, L.N. 1966. Determination of quinoid groups in fractions of humic acids in connection with their biological activity.

Kunç, Ş. 1998. Türkiye topraklarının sorunları ve çözümleri. Delta Tarım Kimyasalları San.ve Tic.AŞ. Yayın No:1, Ankara.

- Kural, O. 1978. Türkiye Linyitlerinde humik asit dağılımının incelenmesi. İ.T.Ü. Maden Fakültesi, Maden Müh. Böl., Doktara Tezi. İstanbul.
- Lohr, V.I., Brien, R.G. and Coffey, D.I. 1984. Spent mushroom compost in soilless media ad its effects on the yield and quality of transplants. j. Amer. Soc.Hort.Sci. 109 (S) s. 693-697.
- Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, 8.Bes Yıllık Kalkınma Planı Kömür Grubu Raporu.2001.
- Mukherjee, P.N., Bhaumik, J.N., Lahiri, A. 1965. Production of fertilizers from coal, Indian Journal of Techologh, 3-3-90.
- Nakoman, E. 1971. Kömür, MTA Eğitim Serisi Yayıni, No:8, Ankara.
- Nuttall, W.F. 1977. Effect of organic amendment on some physical properties of luvisolic soils in relation to emergence of rapeseed in a growth chamber. Canadian J. of Soil Sci. 50, p: 397-402.
- Peker, İ. 1978. Düşük değerli demirciköy linyitinden azotlu gübreler hazırlanması. İ.T.Ü. Kimya Fakültesi. Doktara Tezi. İstanbul.
- Peker, İ.1980. Düşük değerli linyitlerden azotlu gübreler hazırlanması. Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu VII. Bilim Kongresi Mühendislik Araştırma Grubu (Kimya Seksyonu) sayfa: 557-567.
- Rumyantseva, Z.A., Vafina, F.G., Alekseev, I.E., Egorova,E.S. (1966). Preparation of C-humin fertilizers based on ordinary and oxidized brown coals of the Shurab deposit. Akad. Nauk. Tadzh. SSR, Fizicheskaya Teknika Khicheskikh Nauk, 85-89.
- Rytelewski, J. 1969. Effect of gyttja application on yields of yellow lupion. Zesz. Novk. Wyzsz. Szk. Roln. Olsztym. 25.

Sadiq, M., A. 1979. Limonit'in ve Seyit Ömer Linyit Tozu'nun Eskişehir Ovası killi ve siltli tınlı topraklarını fiziksel özelliklerine etkileri. AÜZF, Toprak Bölümü, Doktora Tezi, Ankara.

Skryabin, F.A. and Melentevo, E.V. 1970. Effectiveness of applying weathered coals and carbon-humic fertilizers under cotton, Tr.Uses. Nauch-Issle Inst. Khlopkovad, No. 16, 98-110.

Swift, R.S., and Posner, A.M. 1977. Humification of plant material; properties of humic acid extracts. Soil organic matter studies. IAEA-S.M-211-19.

Şentürk, N. 1996. Kömür aramacılığı, Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı; Vakıf Haftası, Aralık.

Şirvancı Mete, 1997. Kalite için Deney Tasarımı “ TAGUCHİ Yaklaşımı ”

Uggla, H.J., Nozynski, A. 1964. Comparison of the fertilizing effect of peat and gyttja on the productivity of some cultivated crops on linyit soil. Soil and Fertilizer, Vol. 28, P: 387.

Uggla, H.J., Rytelewski, J. 1966. Effect of gyttja application on the yield of oats. Soil and Fertilizer, Vol. 31, P: 66.

Uggla, H., Sabina, I., Woclawek, T. 1956. Effect of gyttja deposits in Frisch Haff on the level and properties of oat yields. Soil and Fertilizer, Vol.31, p:66.

Ülgen, N., Dıgdıgoğlu, A. 1975. Linyit kömürünün gübre değerinin saptanması. 1975 yılları araştırma raporu. Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Genel Yayın No: 67., Ankara.

Ülgen, N., Dıgdıgoğlu, A. 1975a. Kömür külünün gübre değerinin saptanması. 1973-1975 yılları araştırma raporu. Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Genel Yayın No: 67., Araştırma Raporları No: 11. Ankara.

Ülgen, N., Dıgdıgoğlu, A. 1975b. Gyttja toprağının gübre değerinin saptanması. Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü, 1973-1975 yılları araştırma raporları, Genel Yayın No. 67.

Wallace, A. and Hadikhadr, A. 1966. Some plant physiological effects of humic acids derived from leonardite. Symposium paper in current topics in plant nutrition, publ. by A. Wallace, Univ.of California, Los Angeles, p: 45-52.

Wang, S.H. Lohr, S. And Coffey, D. 1984. Spent mushroom compost as a soil amendment for vegetables. Jour. of Amer. Soc. Hort. Sci. 109(5):698-702.

Wasquez Minguela, J. 1994. Organic Wastes and Agriculture. Soils and fertilizers Vol. 57 No: 10 s: 1125 –1126.

Yıldırım, M. 1995. Production of water resistant coal birquettes by the use of humic acid as binder. Middle East Technical University. A Doctor of philosophy thesis. Ankara.

Yörük, M. 1981. Afşin-Elbistan linyit kömürü havzasından elde olunan gyttja'ların tarımda kullanılma olanakları üzerinde bir araştırma. AÜZF Toprak Bölümü, Doktora Tezi, Ankara.