

## Afşin/Elbistan Linyitlerinden Amonyum Nitrohümat Kazanımı

M. Yıldırım

*Çukurova Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Adana*

G. Özbayoğlu

*Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara*

**ÖZET:** Bu bildiri, hümitik asitlerin özellikleri, önemli kullanım alanları ve Afşin/Elbistan linyitlerinden kazanım koşulları sunulmuştur. Belirli boyut aralığına sınıflandırılmış ve özellikle karbonatlı kül yapıcı içeriğinden temizlenmiş linyit numunesi içerdiği hümitik asitlerin alkali çözeltide çözünür hale dönüşmesi için nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ) çözeltisi ile oksitlenmiştir. Oksidasyon deneylerinde, esas olarak, sabit bir süre için asit konsantrasyonunun oksidasyona etkisi belirlenmiştir. Oksitlenmiş örnekteki hümitik asit içeriği bir otoklavda amonyum hidroksit ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) çözeltisi ile reaksiyona tabi tutularak amonyum nitrohümat (ANH) olarak çözeltiye alınmıştır. Amonyaklama işlemlerinde, NRj/liniyit oranının ve reaksiyon sıcaklığının ürünün kazanma verimine ve nitrojen (N) içeriğine etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak, örnekten yaklaşık % 87,5 verim ile % 10,6 nitrojen içeren bir ANH çözeltisi elde edilmiştir.

**ABSTRACT:** In this article, the properties of humic acids, their uses and recovery conditions from Afşin/Elbistan lignites were presented. The sample that was classified into a certain size interval and cleaned from carbonaceous ash bearing materials was oxidized by nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) solution to convert the humic acid content into alkali soluble form. In the oxidation experiments, the effect of the acid concentration for a certain time interval was determined. Humic acid content of the oxidized sample was extracted in the form of ammonium nitrohumate (ANH) by reacting with ammonium hydroxide ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) solution in an autoclave. Effects of  $\text{NH}_3$ /lignite ratio and reaction temperature on recovery and nitrogen content of the product were studied in the ammoniation treatments. As a result, an ANH solution containing 10.6 % nitrogen (N) was obtained with 87.5 % recovery from the sample.

## 1. GİRİŞ

Hüyük asitler, kömürleşme derecesi iyi olmayan, genç ve ısı değeri düşük bazı linyitlerde kontrollü oksidasyon reaksiyonu sonucu oluşabilen, yüksek molekül ağırlıklı (600-900 molekül/gram), kahverengi-siyah renkli ikincil bir maddedir. Kimyasal olarak homojen bir yapıya sahip değildir (Petkovic, 1986). Bağlı ve serbest fenolik (~OH), köprü birimleri olarak nitrojen (N), oksijen (O), karbonil (-C=O) ile aromatik halkaların üzerinde yer alan karboksil (-COOH) grupları tarafından temsil edilmektedir (Schwartz, vd., 1965 ; Elliott, 1981).

Hüyük asitler, kontrollü oksitlenmiş genç linyitlerden alkali hüyük asit tuzları (alkali-hüyük) olarak kazanılabilmektedir. Oksitleme işleminde kullanılacak en etken kimyasal  $HNO_3$  çözeltisidir. (Kiuncy, vd., 1950, Elliott, 1981). Oksitleme işlemi  $HNO_3$  ile yapıldığında, nitrojen linyit molekülleri arasında nitro ( $NO_2$ ) ve nitroso ( $NO$ ) grupları şeklinde girmektedir ve oksitlenmiş ürünün N içeriği bir miktar artmaktadır. Bu nedenle, bu ürünlerdeki hüyük asitlerin bir alkali hidroksitle çözülmesi sonucu elde edilen ürün o alkalinin "nitrohüyük" olarak adlandırılmaktadır.

Higuchi, vd., (1956), seyreltik  $HNO_3$  çözeltisi ile oksitlenmiş linyitin  $NH_4OH$  çözeltisi ile reaksiyonu sonucu üretilen ANH'm organik gübre olarak kullanılabildiğini göstermiştir. Yıldırım ve Özbayoğlu (1997) Tunçbilek linyitinin briketlenmesinde bağlayıcı olarak kül içeriği azaltılmış Afşın/Elbistan linyitinden ürettikleri ANH çözeltisini kullanmışlardır.

## 2. AMONYUM NİTRO H Ü MAT'İN ÖNEMLİ KULLANIM ALANLARI

### 2.1 Tarımda

Hüyük asitler, toprak bilimcileri tarafından sağlıklı gübrelenmiş bir toprağın en önemli içeriği ve

sağlıklı bir bitkiye en önemli katkısı olan maddeler olarak kabul edilmektedir. Bir amonyum-hüyük asit tuzu olan ANH tarımsal üretimde çözelti veya katı olarak kullanılabilir. Bu ürün, toprakta biyokimyasal olarak en aktif ve bitki için en gerekli maddedir.

Bu alanda çalışmalarını sürdüren araştırmacılar tarafından geliştirilen sentetik hüyük asit tuzlarının toprağı gübreleme ve bitki metabolizması açısından, doğal kaynaklarından elde edilenlerinden daha iyi olmadığı görülmüştür. Hüyük asitlerin bitkisel üretimde doğru olarak uygulanması ile aşağıdaki faydaları elde edilebilmektedir (Senn & Kingman, 1973).

#### 2.1.1 Fiziksel faydalar

- I. Toprağın su tutma kapasitesi artmaktadır.
- II. Toprakta havalandırma artmakta ve daha iyi aktiviteye ulaşılmaktadır.
- III. Hüyük asitler, kil minerallerinin yüzeyine tutunması sonucu kilin fiziksel, kimyasal ve biyolojik yapısında değişikliğe neden olarak toprağın bitki metabolizması için daha uygun hale gelmesini sağlamaktadır.

#### 2.1.2 Kimyasal faydalar

- I. Toprağın homojen içeriğini artırmaktadır.
- II. Toprağın pH'sını ayarlamaktadır.
- III. Toprağın iyon değişim kapasitesi maksimum düzeye çıkmaktadır.

#### 2.1.3 Biyolojik faydalar

- I. Bitkisel hücre bölünmesinin hızlandırılması sonucu daha iyi büyüme koşullarına ulaşılmaktadır.
- II. Bitkisel hücre duvarının kalınlığının artırılması sonucu daha uzun hücre ömrüne ulaşılmaktadır.
- III. Daha hızlı tohum çimlenmesi sağlanmaktadır.
- IV. Meyve tohumlarının vitamin içeriğini artırmaktadır.

V. Bitkilerin toprak altında daha uzun köklere sahip olmasını temin etmektedir.

VI. Bitkinin fotosentez kapasitesini artırmaktadır.

### 2.2 Çevresel uygulamalar

Doğal hümik asit tuzları çok birçok metal iyonları ile suda çözülebilen kompleksler oluşturulabilmektedir (Lubal, vd., 1998). Hümik asitler, sudaki zehirli metal iyonlarının herhangi bir yan etki yapmaksızın nükleer santral atık sularından uzaklaştırılmasında iyon değiştirme özelliğinden dolayı kullanılmaktadır (Ghabbour & Davies, 2001). Evsel atık sularının temizlenmesinde humusa duyarlı filtreler geliştirilmiştir. Bu tür filtreler krom işleyen tesislerden alınan atık sularındaki Cr iyonlarının, yağ ve boyaların uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır (Verstracte & Devliegheer, 1997). Hümik asit tuzlarını içeren çözeltiler baca gazlarındaki kirletici gazlardan kükürt dioksit (SO<sub>2</sub>)'in ve zehirli metalik buharların tutulmasında kullanılabilir (Green & Manahan, 1981).

### 2.3 Endüstriyel uygulamalar

Humus ve humus içeren maddeler inşaatta betonun donma hızının kontrolünde kullanılmaktadır. Seramik endüstrisinde hümik maddeler katkı maddesi ve mekanik dayanımın artırılmasında kullanılmaktadır. Hümik maddeler kağıt endüstrisinde, elektrik iletebilen kağıtların yapımında ve kağıtların geri kazanım işlemlerinde kullanılmaktadır (Duncan, vd., 1981; Pena-Mendez vd., 2004).

## 3. MALZEME VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 3.1 Malzeme

Orijinal Afşin/Elbistan linyit örneği kırılıp - 1,250+0,250 mm'ye sınıflandırıldıktan sonra kül içeriği, özellikle karbonatlı organizma kalıntıları,

sarsıntılı masa ile oksidasyon öncesi atılmıştır. Temizlenmiş ürünün elementel analizleri Çizelge 1 'de görülmektedir.

Çizelge! Orijinal ve temizlenmiş çimelerin elementel analiz sonuçları.

Elementler	Original (% KKB)	1 Temizlenmiş (% KKB)
C	63,61	66,03
H	4,87	4,88
N	1,66	1,64
O	26,57	25,47
S	3,29	1,98

KKB' Kuru külsüz baz

### 3.2 Deneysel çalışmalar

Amonyum nitrohümat çözeltilerinin hazırlanmasında temel iki işlem bulunmaktadır. Bunlar oksidasyon ve NH<sub>4</sub>OH çözeltisi ile oksitlenmiş taneciklerdeki hümik asitlerin çözeltiye alınmasıdır. Belirli ağırlıktaki örnek, 2 litrelik cam kaba konulduktan sonra (katı/sıvı oranı: 0,75) miktarı ve konsantrasyonu önceden belirlenmiş HNO<sub>3</sub> çözeltisi ilave edilerek yaklaşık 60 dakika karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda ilk başlarda çıkan sarı renkli gaz ve dumanların bittiği gözlenmiştir. Süre bitiminde katı kısımda hiç asit kalmayacağı kadar çeşme suyu ile yıkanıp, süzülüp kurutulmuştur. Bu deneylerde HNO<sub>3</sub> konsantrasyonunun ANH verimi ve N içeriği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. En iyi oksidasyon koşulunun belirlenmesi için, oksitlenmiş örnek sabit şartlarda (90°C, NH<sub>3</sub> linyit oranı ağırlıkça:(. 1) NH<sub>4</sub>OH çözeltisi ile karıştırılarak örnekteki hümik asitler çözeltiye alınmış ve katı/sıvı oranı yapıldıktan sonra sıvı kısma pH<2,5 olana kadar HCl ilave edilmiştir. Oluşan jel filtre ile ayrıldıktan sonra kurutulup tartılmıştır.

Amonyum hidroksit ile çözeltiye alma yine 2 litre hacimli, elektrik ile ısıtılabilen karıştırmalı laboratuvar tipi bir otoklavda yapılmıştır. Sabit şartlarda (% 4,87 HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu ve 60 dakika süre) oksitlenmiş örnek, belirli miktardaki NH<sub>4</sub>OH çözeltisi ile değişik şartlarda 60 dakika karıştırılarak en iyi çözeltiye alma koşulu

araştırılmıştır. Bu deneylerde  $NH_3$  /linyit oranının ve reaksiyon sıcaklığının etkileri belirlenmiştir. Oksitlenmiş örneğin ve elde edilen ANH'm elemental analizleri Çizelge 2'de görülmektedir.

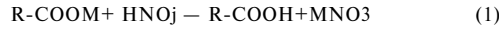
Çizelge 2 Oksitlenmiş örnek ve anın'ın elemental analizleri

Elementler	Oksitlenmiş ürün (% KKB)	Anh (% KKB)
C	61,01	56,19
H	4,48	4,88
N	2,78	10,60
O	29,22	26,21
S	2,51	2,12

KKB. Kuru külsüz ba/

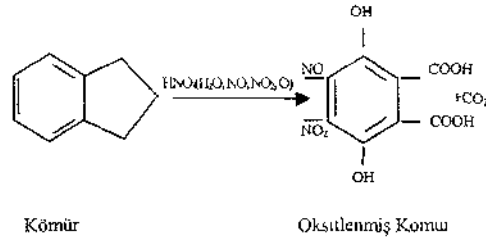
#### 4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Nitrik asit oksidasyonunda mümkün reaksiyonlar aşağıda görülmektedir. Karboksil guruplarının katyonik tuzları ile  $HNO_3$  arasındaki reaksiyon (Fowkes ve Frost, 1960).



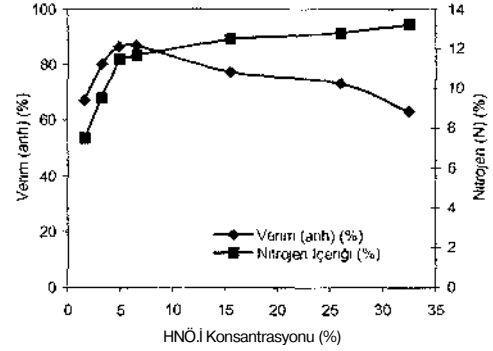
(M: Karboksil tu/u oluşturan bir katyon)

Kömür ile seyrettik  $HNO_3$  arasındaki reaksiyon (Roberts & Marjone, 1977).



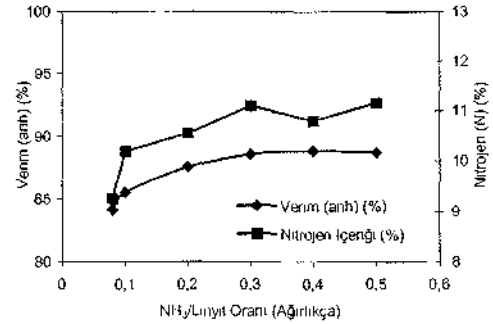
Yukarıdaki reaksiyonlardan görüldüğü gibi  $HNO_3$ , örnekteki karbonatlı taneciklerle olan reaksiyonlarının dışında çoğunlukla karboksil ve hidroksil guruplarının oluşumunda tüketilmiştir. Bunun yanında bir miktar nitrojen  $NO$  ve  $NO_2$

olarak bağlanarak, örneğin N içeriğini arttırmıştır (bkz. Çiz. 1-2).



Şekil 1.  $HNO_3$  konsantrasyonunun oksidasyona etkileri

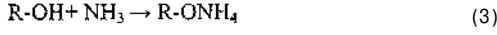
Şekil 1.'den görüldüğü gibi,  $HNO_3$  konsantrasyonu arttıkça ANH kazanım verimi de artmaktadır. Ancak oksidasyon reaksiyonunun ekzotermik olduğu gözlenmiştir ve oluşan sıcaklıkla çok küçük taneciklerin yanarak kaybolabileceği, bu nedenle yüksek konsantrasyonlarda çalışıldığında kayıplara neden olunabileceği düşünülmektedir. Diğer taraftan konsantrasyonun % 4,87'ye kadar artmasına karşın N içeriği de artmış, sonraki konsantrasyon değerlerinde ise önemli ölçüde artış gözlenmemiştir.



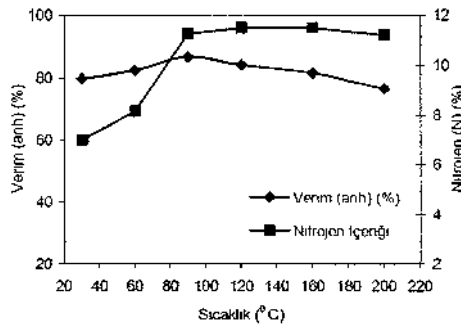
Şekil 2.  $NH_3$  /linyit oranının  $NH_4OH$  ile çözeltiye almaya etkileri

$NH_4OH$  çözeltisi ile oksitlenmiş ürünlerdeki lümit asitlerin çözeltiye alınması işleminde mümkün

reaksiyonlar aşağıda görülmektedir (Yıldırım & Özbayoğlu, 1997).



Şekil 2'deki eğrilerden görüldüğü gibi  $\text{NH}_3$ /linyit oranı 0,1'den sonraki değerlerde elde edilen ürünün N içeriği ve kazanma verimi önemli ölçüde artmamıştır. Bu nedenle, daha yüksek oranlara çıkmanın, ürünün N içeriği ve kazanma verimi açısından çok etken olmayacağı sonucuna varılmıştır.



Şekil 3. Reaksiyon sıcaklığının MHiOH ile çözeltilmeye etkilere

Şekil 3'teki verilerden, sıcaklık artışı ile ürünün N içeriğinin de arttığı görülmektedir. Ancak bu artış 90°C'ye kadar belirgin bir şekilde görülmekte, sonraki sıcaklık değerlerinde ise dikkate değer olmadığı görülmektedir. Diğer taraftan, anh kazanma verimi 90°C'de maksimum değere ulaştıktan sonra azalmıştır. Bu nedenle, bu işlemde daha yüksek sıcaklıklara çıkmanın prosesin ekonomisi açısından gerekli olmayacağı sonucuna varılmıştır.

## 5. SONUÇLAR

1. Oksitleme işlemi  $\text{HNO}_3$  ile yapıldığı takdirde, asit tüketiminin azaltılabilmesi için orijinal örneğin içerdiği çoğunlukla organizma kalıntılarında oluşan karbonatlı kül yapıcılar önceden temizlenmelidir
2. Afşin/Elbistan linyiti  $\text{HNO}_3$  ile oksitlendiğinde, oksitlenmiş ürünün N içeriği artmaktadır.
3. Oksitleme işleminde, yeterli oksidasyon için, 0,75 katı/sıvı oranında % 4,87  $\text{HNO}_3$  konsantrasyonu yeterlidir.
4. Oksitlenmiş üründeki Mimik asitler,  $\text{NH}_4\text{OH}$  çözeltisi ile 90°C'de bir amonyum hümat tuzu (ANH çözeltisi) olarak elde edilebilmektedir. Bu çözeltilinin ANH konsantrasyonu seyreltilerek azaltılabilir, buharlaştırılarak artırılabilir, batta katt olarak da kazanılabilir.

## TEŞEKKÜR

Yazarlar, bu bildirinin yazılması aşamasında yardımları için Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü Arş. Gör. Ahmet TEYMEN'e teşekkür eder.

## KAYNAKLAR

- Duncan D. A., W W Bolde, D P Banejnd; 1981, Energy from biomass and waste. 5th Symposium Papers, Institute of Gas Technology, Chicago, PP. 917.
- Flliott M. A , 1981, Chemistry of coal utilization , 2nd Supplementary volume, Willey fnterscience, USA
- Fowkes W. W, and Frost C. M, 1959, Leonardite A lignite byproduct, U. S Buncau of Mines, RI, 5611
- Ghabbour E. A , and Davies G , 2001, Ilumic substances, models and functions, Based on Proceedings, RSC, Cambridge, P 401
- Green J. B. And Manahan S E, 1981, Absorption of sulfur dioxide by sodium humâtes, Fuel, 60, PP. 488-494.
- Higuchi K. et al., 1956, The chemistry of humic acids and some new utilization of lignite, coal chemicals

- Research Laboratory, Hokkaido Colly and Steamship Co. Ltd.
- Kinney R. C., and Friedman B. D., 1950, Humic acids from coal, *Ind. And Eng. Chem.* Vol. 42, No. 12, PP. 2525-2529.
- Lubal P Siroky D., and Fetsch J. II., 1998, The acidobasic and complexation properties of humic acids, study of complexation of Czech humic acids with metal ions, *Talanta* 47, PP. 401-412.
- Pena-Mcndez E. M., Havel J., and Patocka J., 2004, Humic substances in agriculture, industry, environment and biomedicine, No. 3, PP. 1-12.
- Petkovic D., 1986, A survey of humic matters, Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, Belgrade, P. 7.
- Roberts D. J., and Marjorie ce., 1977, *Basic Principles of Organic Chemistry*, 2nd. Edition, W. A. Benjamin Inc.
- Senn T. L., and Kingman A. R., 1973, A review of humus and humic acids, Research Series, No. 145, South Caroline Agricultural Experiment Station, Clemson University, Clemson S. C.
- Schwai tz D , Asfeld L., and Gren R., 1965, *Fuel*, Vol. 44, PP. 417-424.
- Verslraele W., and Devlieghcr W., 1997, Formation of non-bioavailable oiganic residues in soil, perspectives foi site remediation. *Biodegradation* 7, PP. 471-485.
- Yıldırım M., and Ozbayoglu G., 1997, Production of ammonium nitrohumate from Elbistan lignite and its use as a coal binder, *Fuel* Vol. 76. No. 5, PP. 385-389.