



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



# Şırnak-Uludere bölgesinde yaygın olarak bulunan asfaltitlerden doğal hümik asit elde edilebilirliğinin incelenmesi

## *Investigation of obtaining natural humic acid from asphaltites commonly found in Şırnak-Uludere region*

*Yazar(lar) (Author(s)):* Edip TAŞKESEN<sup>1</sup>, Şükrü ACAR<sup>2</sup>, Fatih ARLI<sup>3</sup>, Hakan DUMRUL<sup>4</sup>, Görkem ERTUĞRUL<sup>5</sup>, Şaban BÜLBÜL<sup>6</sup>, Emine ÖZCAN<sup>7</sup>

ORCID<sup>1</sup>: 0000-0002-3052-9883

ORCID<sup>2</sup>: 0000-0002-9817-1419

ORCID<sup>3</sup>: 0000-0002-0899-3460

ORCID<sup>4</sup>:0000-0003-1122-3886

ORCID<sup>5</sup>:0000-0001-2345-6789

ORCID<sup>6</sup>:0000-0002-9268-1469

ORCID<sup>7</sup>:0000-0001-5139-4706

**Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz(To cite to this article):** Taşkesen E., Acar Ş., Arlı F., Dumrul H., Ertuğrul G., Bülbül Ş. ve Özcan E., “Şırnak-Uludere bölgesinde yaygın olarak bulunan asfaltitlerden doğal hümik asit elde edilebilirliğinin incelenmesi”, *Politeknik Dergisi*, 25(2): 691-697, (2022).

**Erişim linki (To link to this article):** <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

**DOI:** 10.2339/politeknik.766461

# Şırnak-Uludere Bölgesinde Yaygın Olarak Bulunan Asfaltitlerden Doğal Hümik Asit Elde Edilebilirliğinin İncelenmesi

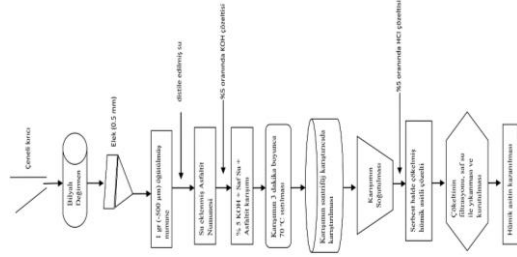
## Investigation of Obtaining Natural Humic Acid From Asphaltites Commonly Found in Şırnak-Uludere Region

### Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ Kullanılan asfaltit numunesinden en yüksek verimde doğal hümik asiti elde edebilmek için Kreulen yöntemi kullanılmıştır / The Kreulen method was used to obtain the highest yield of natural humic acid from the asphaltite sample used.
- ❖ Uludere bölgesi numunesinden sıcaklık deneyleri ile yapılan çalışmalar sonucunda en yüksek % 33,95 verimle doğal hümik asit elde edilmiştir/ Natural humic acid was obtained with the highest efficiency of 33.95% as a result of the studies conducted with temperature experiments from the sample of the Uludere region.

### Grafik Özet (Graphical Abstract)

Uludere ilçesinde bulunan maden rezervinden alınan asfaltit numuneleri doğal humik asit kazanma verimine yönelik yapılan deneylerde farklı parametrelerin etkileri incelenmiştir/ Asphaltite samples taken from the mine reserve in Uludere district were investigated the effects of different parameters in the experiments conducted for natural humic acid recovery efficiency.



Şekil. Uygulanan işlemin akım şeması /Figure. Flow chart of the applied process

### Amaç (Aim)

Asfaltit numunesinden doğal hümik asit elde edilmesi / Obtaining natural humic acid from asphaltite sample

### Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Kreulen yöntemi seçilerek sistem tasarlanmıştır/ The system was designed by choosing the Kreulen method.

### Özgünlük (Originality)

Literatürde Şırnak-Uludere bölgesindeki asfaltit numuneleri yapılan çalışma bulunmadığından dolayı, bu yönüyle özgün ve yenilikçi bir çalışmadır/ Since there is no study on asphaltite samples in Şırnak-Uludere region in the literature, it is an original and innovative study in this respect.

### Bulgular (Findings)

Uludere bölgesi asfaltit numunesinden sıcaklık deneyleri ile yapılan araştırmalar neticesinde en yüksek verime ulaşılmıştır/As a result of the researches made with temperature tests from the asphaltite sample of the Uludere region, the highest efficiency was achieved.

### Sonuç (Conclusion)

Şırnak-Uludere asfaltit numunelerinden hümkik asit kazanma verimleri, KOH, HCl, pH değeri, karıştırma süreleri ve sıcaklık faktörlerine göre sırasıyla, % 27.61, % 31.79, % 30.23, % 33.74 ve % 33.95 oranlarındadır/ The efficiency of humic acid recovery from Şırnak-Uludere asphaltite samples were 27.61%, 31.79%, 30.23%, 33.74% and 33.95%, respectively, according to KOH, HCl, pH value, mixing time and temperature factors.

### Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The author(s) of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission..

# Şırnak-Uludere Bölgesinde Yaygın Olarak Bulunan Asfaltitlerden Doğal Hümik Asit Elde Edilebilirliğinin İncelenmesi

*Araştırma Makalesi / Research Article*

**Edip TAŞKESEN<sup>1\*,a</sup>, Şükrü ACAR<sup>2</sup>, Fatih ARLI<sup>3,a</sup>, Hakan DUMRUL<sup>1,a</sup>, Görkem ERTUĞRUL<sup>4</sup>, Şaban BÜLBÜL<sup>5</sup>, Emine ÖZCAN<sup>6</sup>**

<sup>a</sup> Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Şırnak Üniversitesi, Türkiye

<sup>1</sup> Teknoloji Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Karabük Üniversitesi, Türkiye

<sup>2</sup> Sarayönü Meslek Yüksekokulu, Gıda İşleme Bölümü, Konya Selçuk Üniversitesi, Türkiye

<sup>3</sup> Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Ankara Yıldırım Beyazıt Üniversitesi, Türkiye

<sup>4</sup> Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Şırnak Üniversitesi, Türkiye

<sup>5</sup> Seydişehir Ahmet Cengiz Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Konya Necmettin Erbakan Üniversitesi, Türkiye

<sup>6</sup> Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Konya Selçuk Üniversitesi, Türkiye

(Geliş/Received : 08.07.2020 ; Kabul/Accepted : 19.01.2021 ; Erken Görünüm/Early View : 25.01.2021)

## ÖZ

Şırnak ve çevresinde önemli miktarlarda bulunan asfaltitlerin, fiziksel ve kimyasal özellikleri kömüre yakındır. Fakat oluşum kaynakları ve kimyasal süreçler nedeniyle kömürden farklıdır. Asfaltitler, tektonizmle sıvı haldeki petrolün kendi konumundan ayrılarak başka konumlara yerleşip, jeolojik süreçler boyunca kimyasal reaksiyonlarla sertleşip, katı faza dönüşmüştür. Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde ısınma ihtiyacının çoğu asfaltitlerden karşılanmaktadır. Ancak, düşük ısı değeri, yüksek oranlarda kül, kükürt ve nem içeriği sahip olmalarıyla kalorisini düşük ve hava kirliliğine olumsuz etki etme potansiyeli yüksek hammadde. Yapısında azot ve sulu ortamda yavaş çözünen hümik asit bulunmakta ve toprak güçlendirici olarak kullanılabilir. Bu çalışmada, Uludere ilçesinde bulunan maden rezervinden alınan asfaltit numunelerinin içeriğinden doğal hümik asitin elde edilmesine yönelik araştırmalar yapılmıştır. Numuneler ile yapılan deneylerde optimal humik asit kazanma verimine yönelik, pH değişimleri sıcaklık değişimleri, karıştırma sürelerinin değişimleri, KOH ve HCl çözeltisindeki çöktürmenin etkileri incelenmiştir. Buna göre Uludere bölgesi numunesinden sıcaklık deneyleri ile yapılan çalışmalar sonucunda en yüksek % 33,95 verimle doğal hümik asit elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Asfaltit, hümik asit, humat, çözünme, toprak güçlendirici.

## Investigation of Obtaining Natural Humic Acid From Asphaltites Commonly Found in Şırnak-Uludere Region

### ABSTRACT

The physical and chemical properties of asphaltites found in significant amounts in Şırnak and its surroundings are close to coal. But it differs from coal because of its formation sources and chemical processes. Asphaltites were separated from the oil in liquid state by tectonism and settled in other locations, hardened by chemical reactions during geological processes and turned into solid phase. Most of the heating need in the Southeastern Anatolia Region is met by asphaltites. However, it is a raw material with low calorific value, high content of ash, sulfur and moisture, and high potential to adversely affect air pollution. It contains nitrogen and humic acid that dissolves slowly in aqueous media and can be used as soil reinforcement. In this study, researches were made to obtain natural humic acid from the content of asphaltite samples taken from the mine reserve in Uludere district. In the experiments made with samples, the effects of pH changes, temperature changes, changes in mixing times, precipitation in KOH and HCl solution were investigated towards optimal humic acid recovery efficiency. Accordingly, natural humic acid was obtained with the highest efficiency of 33.95% as a result of the studies conducted with temperature experiments from the sample of the Uludere region.

**Keywords:** Asphaltite, humic acid, humate, dissolution, soil booster.

\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)  
e-posta : muhammedtalha.unal@gazi.edu.tr

### 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Tarım sektöründe toprak güçlendiriciler bitki büyümesinde anahtar rol üstlenmiştir. Bitkilerin hızlı

büyümesi tarımsal performans ve verimliliğinin artmasına, gün geğtikçe dünya da artan nüfusun gıda ihtiyaçlarının giderilmesine, ölkelerin iç piyasadaki tarım ürünlerinin ihracatının azalmasına ve bitkilerin hızlı gelişimini sağladığı için dolaylı yoldan tarımcılığı olumsuz etkisi olan toprak kayması ve heyelan faktörlerinin risklerini düşürmektedir.

Doğal organik maddelerin gübre olarak kullanımı çevre, insan sağlığı ve bitkilerin sağlıklı bir şekilde gelişimi için olumlu katkıları bulunmaktadır [1-3]. Bunun devamlılığını sağlamak için, periyodik şekilde toprağa doğal organik madde verilmesi gerekmektedir. Ancak suda çabuk çözünen ve hava koşullarında kimyasal reaksiyona duyarlı toprak güçlendiricilerin kullanılması, bitki büyümesinin azalmasına ve bu nedenle de tarımsal verimliliğinin düşmesine neden olabilmektedir. Bu sorunun yaşanmaması için öncelikle toprak ortam koşullarına dayanıklı ve bitkinin verimli şekilde büyümesi için suda çözülme süresi yavaş olan toprak güçlendiricilerin seçilmesi gereklidir. Bu toprak güçlendiricilerden en önemlisi koyu kahverengi ve siyah renkte olan hümik asittir. Hümik asit, düşük asidik değerlerde ve alkali yapıda olmaktadır. Moleküler ağırlığı fazla olan, uzun karbon zincirleri sahip olan bu asit, yüksek pH değerlerdeki alkali çözeltilerde yavaş çözülebilmekte, çevreye olumsuz etkileri olmamakta ve kimyasal bileşiminde azot ve karbon gibi toprak verimine faydalı organik elementler olması nedeniyle organik karakterli moleküler yapısı bulunmaktadır. Hümik asit doğada, organik madde artıkları olan hayvansal ve bitkisel kalıntılarda ortaya çıkan mikro organizmaların aktiviteleriyle meydana gelen biyolojik ve kimyasal hümifikasyon sonucunda ortaya çıkmaktadırlar. Bu asit, bitkilerin sağlıklı gelişimi ve olgunlaşmasında önemli katkıları bulunan, toprağın içeriğindeki vitaminler ve mineralleri zenginleştirerek bitkilerin beslenmesini kolaylaştırmaktadır. Toprağın süzme özelliğinde, havalandırmada, topraktaki iyon değişiminde, nem tutmada, toprağın tamponlanmasında ve uzun hidro-karbon zincirleri nedeniyle toprağın adezyon ve kohezyon kuvvetlerini artırarak aynı ve farklı kimyasal yapıdaki toprak birbirine bağlanmasını sağlayıp, erozyondan kaynaklı verimli toprak kaybının azaltılması gibi olumlu etkiler yaratmaktadır [3-5]. Hümik asit gibi fulvik asitte toprağın zenginleştirilmesinde kullanılabilir. Ancak suda hızlı bir şekilde çözünüp dağılmasından dolayı, bitkiler yeterli beslenememekte dolayısıyla, zirai uygulamalarda istenen verime ulaşamamaktadır [3]. Tarım sektörünün iyileştirilmesine yönelik yapay hümik asit ürünleri geliştirilmiştir. Fakat bu ürünlerin pilot çapta tarım sektöründe ki denemelerde istenilen hedefe ulaşamamıştır. Bu nedenle doğal hümik asitlerin kullanımı önem kazanmış ve özellikle alkalide çözünebilir ve düşük ısı kalitesine sahip linyit ve turbalardan elde edilen hümik asitin değeri artmıştır. Ayrıca, bu asit birçok gübreye göre, üretilmesi daha düşük maliyette gerçekleştirilmekte ve bitki gelişiminde daha verimli sonuçlar elde edilmektedir [1,2]. Torf yataklarında, toprakta, taze su kaynaklarının bünyesinde

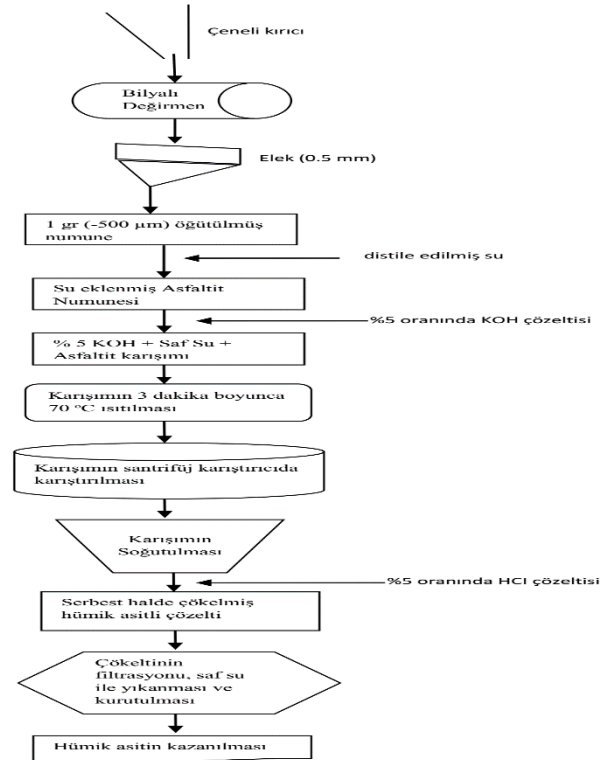
hümik asit bulunmasının yanında, yeraltı toprak katmanlarının altında bulunan linyit ve leonardit gibi kömür rezervlerinde oldukça fazla miktarda hümik asite rastlanılmaktadır [2,5]. Dünyadaki birçok ölkede organik tarımın desteklenmesi artmıştır. Organik tarımın sağlanmasında kilit rol oynayan hümik asit konusuna 40 yıldan fazla süredir odaklanılmış ve doğal hümik asit kaynaklarının belirlenmesi, kazanılması ve bitki gelişimlerinin analiz edilmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalara göre [6-10];

- Doğal hümik asitin topraklarda bitkilere zararlı olabilen tuzluluğun azaltılmasını,
- Metallerle kilyet bağları oluşturulmasıyla, bitkiler için yararlı olan metalik yapıları sulu ortamlarda çözülebilir hale getirmesini,
- Bitkilerin beslenmesinin kolaylaştırılmasını,
- Son olarak, metal katyon değişim kapasitesinin artması ve bitkilerin ve toprağın yapısına zararlı olan civa ve kurşun gibi ağır metallerin toksikolojik etkisinin minimize edilmesini sağladığı ifade edilmiştir. Hümik asit fulvik asite göre, uygun iklim ve toprak pH koşullarında, bitkiler için faydalı olan biyo reaksiyonlar için optimum ortamı oluşturarak, daha fazla hümin maddeler ortaya çıkartmaktadır. Bu maddeleri bitkiler doğal ortamlarda alması olanaksız olup, dışarıdan verilmesi gerekmektedir. Linyit ve linyit olmayan tabakalardan elde edilen ekonomik değere sahip hümik asit ve fulvik asitlerin mısır bitkisi büyümesi ve toprağın jeokimyasal özelliklerine etkileri incelemiştir. spektral analiz ve infrared analizler sonuçlarında hümütlerin temelde hümik asit ve çok küçük miktarlarda fulvik asit bileşiminde olduğunu belirtmiştir. Ayrıca, linyit hümütünden elde edilen hümik asidin, linyit olmayandan elde edilene göre daha çok azot, karbonhidrat ve aromatik bileşikler içerdiği saptanmıştır. Mısırın büyümesiyle ilgili yapılan araştırmada, mısırın gövde kuru ağırlığında meydana gelen değişimi incelendiğinde, linyit kökenli hümik asitten linyit olmayanlara göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir [11]. Hümik asitlerin topraklara olgunlaşmamış ve kısmen hümifikasyona uğramış farklı yapı ve orjinlerdeki organik atık ilavesinin doğal topraktaki hümik asidin yapısını belirlenebilir şekilde etkilemekte ve hümik asitler fulvik asitlerle karşılaştırıldığında, daha yoğun olduğunu özellikle protein, lignin ve alifatik yapı içeren toprakta ileri seviyedeki bozunmalara dayanıklı yapılar oluşturduğu saptanmıştır. Ayrıca, atıkların toprağa karıştırılmasından sonra zamanla toprak hümik asitte meydana gelen moleküler ve kimyasal değişimlerin daha az belirgin hale geldiği ve doğal hümik asitlerinin moleküler özelliklerine yaklaşan yapı kazandığı gözlenmiştir [12-18].Doğal hümik asit elde edilmesine yönelik literatür çalışmalarına bakıldığında çoğunun düşük kaliteli kömürlerden ve ananas bitkisi üzerinde çalışmalar mevcuttur. Ancak Petrolün katı hali diyebileceğimiz asfaltit hammaddesi üzerinde hümik asit kazanımına yönelik herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada, Ölkemizin Güneydoğu

Anadolu Bölgesi'nde enerji ve ısınma ihtiyaçlarının giderilmesi için kullanılan düşük ısı değerli, yüksek oranlarda kül, nem ve sülfür içeren asfaltit numuneleri kullanılmıştır. Bu numuneler üzerinde yapılan kimyasal analizlerle yüksek miktarlarda hümik asit tespit edilmiştir. Pratikte bunun doğal organik gübre olarak değerlendirilmesi yapılmıştır. Bu çalışmalar çerçevesinde, hem yatırımcılara hem de ülke ekonomisine daha fazla ürün ve katma değer kazandırabilecektir. Şırnak-Uludere bölgesinden farklı noktalardan toplanan numunelerden doğal hümik asit elde edilmesine yönelik yapılan deneylerde, KOH ve HCl kullanılarak bazik ve asidik ortamlarda bekletilmiştir. Ayrıca, pH, ısıtma ve karıştırma işlemleri uygulanarak doğal hümik asit kazanım değerleri incelenmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

Araştırmanın deneysel çalışmaları, asfaltit numunelerin hazırlanması ve bu numunelerden hümik asitin kazanılması olarak 2 farklı aşamada yapılmıştır. Numune hazırlama işleminde, % 85 saflıkta KOH, % 37 saflıkta HCl ve 2 kez distile edilmiş saf su kullanılmıştır. Hümik asitin kazanılması aşamasında Kreulen yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde, humik asit kazanma işlemlerinde, hidrokarbon zincirleriyle kimyasal ayırım reaksiyon duyarlılığı fazla ve yüksek ekstraksiyon verimliliği elde edilmektedir [19]. Bu avantajlardan dolayı Kreulen yöntemi tercih edilmiştir. Çalışmada, KOH'ın içeriğindeki potasyum (K), bitkilerin gelişiminde değerli bir elementtir ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda hümik asitin içeriğindeki hidrokarbon zincirinde kalması nedeniyle tercih edilmiştir [3]. HCl asfaltit numunelerinde bulunan karbonat kökenli elementlerin uzaklaştırılması ve güçlü asit (pH~2) olmasından dolayı hümik ve fulvik asitin ayrılması için kullanılmıştır [19,20]. Suyun içeriğindeki patojen maddelerin deney çalışmalarını olumsuz yönde etkilemesini önlemek için 2 kez distile edilmiş saf su kullanılmıştır. Deneyin hazırlık aşamasında, KOH ve HCl çözeltileri hazırlanmıştır. %5'lik 500 ml KOH çözeltisi ve aynı hacim ve derişimde HCl çözeltisi hazırlanmıştır. Uludere ilçe sınırlarında asfaltit rezervinin bulunduğu sahadan toplanan numuneler, öncelikle daha iyi öğütmenin olması amacıyla çeneli kırıcıya beslenmiştir. Sonra, çeneli kırıcıdan alınan ufalanmış numuneler bilyalı değirmende öğütülerek mikron tane boyutuna getirilip, buradan çıkan numune optimum ayırım reaksiyonunun oluşmasını sağlayacak yüzey elde etmek için, -500 µm standart Tyler serisi eleklerden geçirilmiştir. Sonra, numune üzerine 10 ml saf su ve % 5 oranında 20 ml KOH eklenmiştir



Şekil 1. Uygulanan işlemin akım şeması (Flow chart of the applied process)

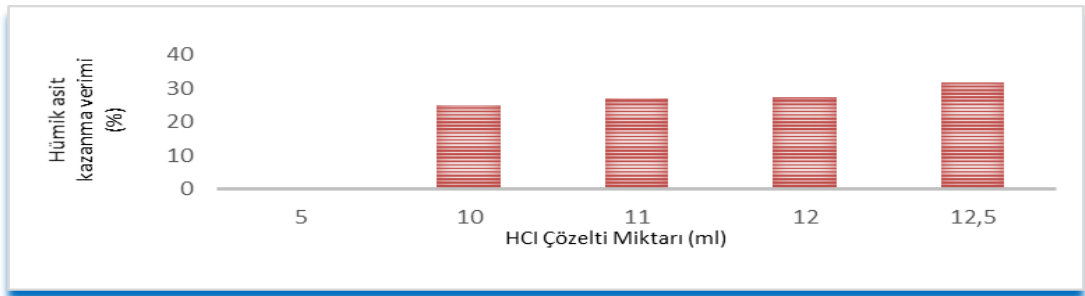
Uludere ilçe sınırlarında asfaltit rezervinin bulunduğu sahadan toplanan numuneler, öncelikle daha iyi öğütmenin olması amacıyla çeneli kırıcıya beslenmiştir. Sonra, çeneli kırıcıdan alınan ufalanmış numuneler bilyalı değirmende öğütülerek mikron tane boyutuna getirilip, buradan çıkan numune optimum ayırım reaksiyonunun oluşmasını sağlayacak yüzey elde etmek için, -500 µm standart Tyler serisi eleklerden geçirilmiştir. Sonra, numune üzerine 10 ml saf su ve % 5 oranında 20 ml KOH eklenmiştir. Daha sonra bu karışım hızlı çözünmesinin sağlanması için 71 °C' ye ulaşana kadar 3 dakika boyunca ısıtılmış ve manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Soğuyan bu çözeltiliye, taşmanın olmaması için damlatılmak suretiyle % 5'lik 20 ml HCl çözeltisi eklenmiştir. Bu çözeltilde çöken hümik ve fulvik asitten oluşan karışımın sıvıdan ayrılmasında filtrasyon işlemi uygulanmıştır. Sonra, hümik ve fulvik asitin birbirinden ayrılması için saf su kullanılarak fulvik asit çözeltiliden uzaklaştırılmış ve tekrar filtrasyon yapılarak sulu hümik asit kazanılmıştır. Son işlemde sulu hümik asitten suyun uzaklaştırılması için kurutucuya bırakılmıştır (Şekil 1).

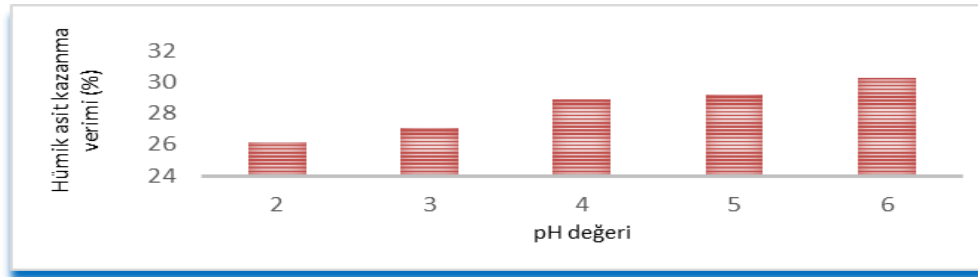
## 3. BULGULAR (CONCLUSIONS)

Kreulen yöntemine göre yapılan hümik asit kazanımında, KOH/HCl çözelti miktarları, pH değişimi, karıştırma süreleri ve sıcaklığın hümik asit elde verimlerine (%) etkilerinin olduğu bulunmuştur (Tablo 1).

**Çizelge 1.** KOH, HCl, pH, karıştırma süreleri ve sıcaklık faktörlerinin hümik asit kazanım verimine etkisi (Effects of KOH, HCl, pH, mixing times and temperature factors on humic acid recovery efficiency)

KOH çözeltisi (ml, $\pm 0.05$ ml duyarlı)	5	10	15	20	25	-
KOH çözeltisinde hümik asit kazanma verimi (%)	23,41	23,04	21,62	27,04	27,61	-
HCl çözeltisi (ml)	5	10	11	12	12,5	-
HCl çözeltisinde hümik asit kazanma verimi (%)	-	25,12	26,95	27,21	31,79	-
pH değeri	2	3	4	5	6	-
pH değişimiyle hümik asit kazanma verimi (%)	26,15	27,04	28,85	29,19	30,23	-
Karıştırma süreleri (saat)	1	3	5	7	9	-
Karıştırma ile hümik asit kazanma verimi (%)	29,01	31,78	32,34	32,86	33,74	-
Sıcaklık ( $^{\circ}$ C)	15	25	40	50	60	70
Sıcaklık değişimiyle Hümik asit kazanım verimi (%)	29,15	29,46	31,05	30,99	33,74	33,95

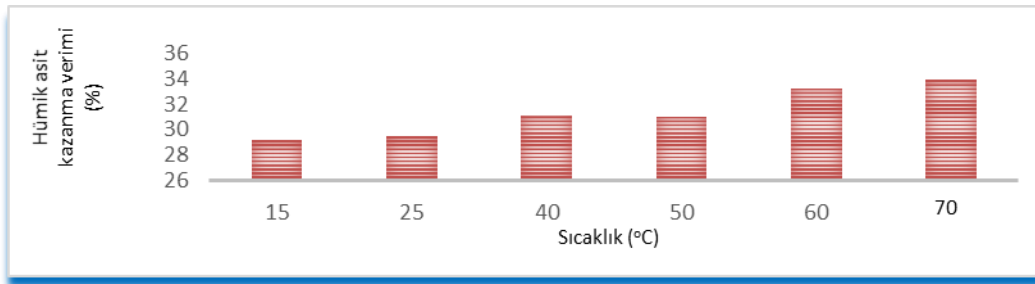
**Şekil 2.** KOH çözeltisinde hümik asit kazanma veriminin değişimi (Variation of humic acid recovery efficiency in KOH solution)**Şekil 3.** HCl çözeltisinde hümik asit kazanma veriminin değişimi (Variation of humic acid yield in HCl solution)



Şekil 4. pH'a göre hüyük asit kazanma veriminin değışimi (Variation of humic acid recovery efficiency according to pH)



Şekil 5. Karıştırma süresine göre hüyük asit kazanma veriminin değışimi (Variation of humic acid recovery efficiency according to mixing time)



Şekil 6. Sıcaklık değışimine göre hüyük asit kazanma veriminin değışimi (Variation of humic acid recovery efficiency according to temperature change)

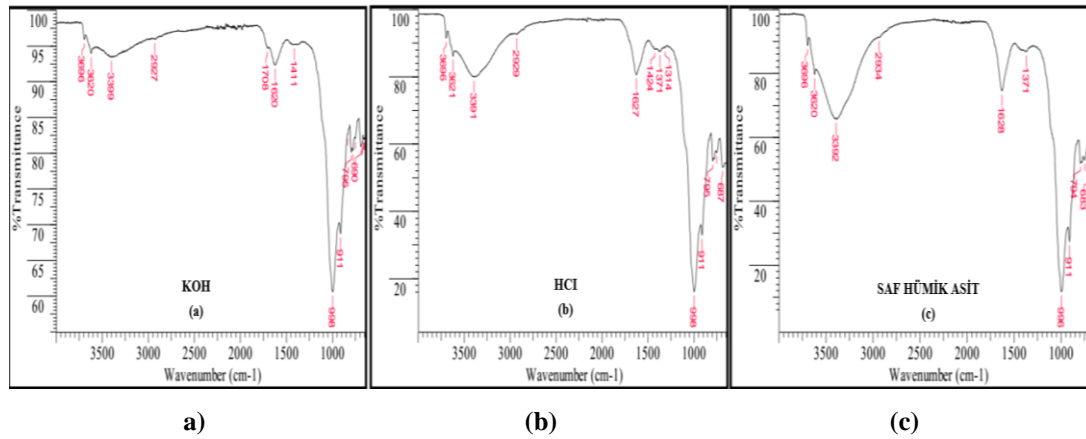
Hüyük asitin eldesinde, 5, 10 ve 15 ml KOH çözeltilerindeki değışim, hüyük asitin elde verimini ortalama % 3.87 oranında azalttığı görülmüştür. 20 ve 25 ml çözeltilerde artış gözlenmiştir. 5, 10 ve 15 ml'lik çözeltiler eklendikten sonra verimin düşmesindeki etken, KOH çözeltilerinin asfaltitin içeriğinde bulunan humatları ayırmamasından kaynaklanmaktadır. 15-20 ml ile 20-25 ml KOH eklenmesi ile K-Humatları ayırarak Potasyumhumat şeklinde bağlamaktadır. Buna karşın 25 ml çözeltilerden sonraki numunelerde K elementi doyma noktasında dolayısıyla veriminde önemli etkisi bulunmamaktadır. (Şekil 2). KOH çözeltileri ile yapılan alkali ekstraksiyonundan sonra potasyumhumatın bulunduğu karışıma HCl çözeltileri eklenerek işlem devam etmiştir. HCl çözeltilerine reaksiyon duyarlılığının yüksek olduğu ve bu nedenlerle ekstraksiyon verimleri önemli değışimler olduğu görülmüştür (Şekil 3). pH değışimlerinin hüyük asit ekstraksiyon verimlerine etkileri incelendiğinde, bunun da çözünme ortamındaki

HCl miktarıyla doğru orantılı olduğu görülmektedir. Çözelti içindeki potasyum humatla, yeteri kadar HCl eklendikçe hüyük asit dipte toplanmaya başlamaktadır. Dolayısıyla tepkime verimini etkilemektedir. pH 2 değerinde çökelmenin olduğu tespit edilmiştir. pH 2, 3, 4, 5 ve 6 bandları analiz edildiğinde, pH değerinin artmasıyla (zayıf asidik değere) verimini arttırdığı, pH 6'da ise, hüyük asitin daha fazla çökelmesi gözlemlenmiş ve buna bağlı olarak hüyük asit kazanma veriminin maksimum değere ulaştığı tespit edilmiştir. Daha yüksek pH seviyelerinde, çökelmeye etkisi olmadığı saptanmıştır. pH'ın 2 ile 3, 5 ile 6 ve 4 ile 5 arasındaki kazanma veriminin artışının pH 3 ile 4 arasındaki artışa göre daha az olduğu gözlenmiştir (Şekil 4). Karıştırma işlemi, numunelere eklenen KOH ve HCl, asfaltitin tüm moleküllerine nüfuz etmesi için önemlidir. Çünkü çözünmenin artmasına ve daha çok çözünme tepkimesini sağlanmakta ve kazanım veriminin artmasına olumlu yönde katkısı olmaktadır. İlk bir saatlik karıştırmada

çözünme tepkimelerinin gerçekleştiği ve dolayısıyla hümik asit kazanımının gerçekleştiği tespit edilmiştir. Daha sonraki sürelerde bu verim daha da artmıştır. 1, 3, 5, 7, 9 saat karıştırıldıktan sonra kazanım verimleri bulunmuştur. Karıştırma sürelerinin kazanıma etkisi analiz edildiğinde, karıştırma süreleriyle doğru orantılı olarak arttığı görülmüş 9 saat süreyle karıştırmanın daha yüksek verim elde edildiği saptanmıştır (Şekil 5). Son olarak, sıcaklık değişiminin hümik asit kazanımı verimine etkisi incelendiğinde, sıcaklık arttıkça KOH ve asfaltitin parçalanıp çözünmesi ve potasyum humatların tepkimeye girip birleşmesi hızlandığı gözlenmiştir. Başka bir ifadeyle tepkimedeki moleküler kinematığı hızlandırıp, belli bir değerde (70 °C) kazanma verimini

- C-O-C (dialkil) gerilmeleri (1300-1000  $\text{cm}^{-1}$ ),
- Aromatik C-H gerilmeleri (3020-3000  $\text{cm}^{-1}$ ) ve
- Aromatik C=C gerilmeleri (1600-1400  $\text{cm}^{-1}$ ) yapılarına rastlanmıştır.

Ayrıca 1250-600  $\text{cm}^{-1}$  bölgesi parmak izi bölgesidir ki bu bölge kompleks ve karmaşık yapıların aydınlatılmasında büyük katkı sağlanmaktadır. Analiz sonucunda numunelerden elde edilen hümik asit örnekleri ile saf hümik asitin IR spektrumu arasında hiçbir fark gözlenmemiştir. Spektrumlardaki yapısal benzerlikler sonucunda numunelerden elde edilen humikasitin yapısı ispat edilmiştir.



Şekil 7. Numunelerin FTIR Spektroskopisi (FTIR Spectroscopy of Samples)

tepe noktasına ulaştırıyor. 15, 25, 40, 50, 60 ve 70 °C’de derecelerde karıştırılmıştır. 15, 25 ve 40 °C’de arttığı sonra 50 °C’de biraz düştüğü ve 60 ve 70 °C’de ise, kazanma veriminde oldukça fazla artış olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6). Numunelerin karbonhidrat, fosfolipit, aminoasit ve protein yapıları ile kalite kontrolünü belirlemek amacıyla FTIR Spektroskopisi analizleri yapılmıştır (Şekil 7). Numunelerin IR karakterizasyonu grafiklendirilmiştir.

KOH ve HCl ile elde edilen hümik asit ile saf hümik asit numunesinin FTIR spektrumları analiz edilmiştir. IR spektrumlarında yapının büyük ve kompleks bir yapı olması nedeniyle, bazı fonksiyonel grupların pikleri birbirini içerisine girmiştir. Asfaltitin KOH (Şekil. 7a) ve HCl (Şekil. 7b) ile muamele edildikten sonra elde edilen yapılar ile saf hümik asit (Şekil. 7c) yapısının IR spektrumundaki fonksiyonel grupların benzerlikleri tespit edilmiştir. Bu tespitlerde;

- Amidlerdeki N-H gerilmeleri (3696-3621  $\text{cm}^{-1}$ ),
- R-NH gerilmeleri (3390-3400  $\text{cm}^{-1}$ ),
- Alifatik zincirlerin C-H gerilmeleri (2934-2927  $\text{cm}^{-1}$ ),
- Keton, Amid ve Karboksilli Asit (C=O) gerilmeleri (1750-1630  $\text{cm}^{-1}$ ),
- İmin C=N gerilmeleri (1690-1640) ile aromatik C=C yapıları (1600-1475  $\text{cm}^{-1}$ ),

#### 4. SONUÇ (CONCLUSION)

Şırnak-Uludere asfaltit numunelerinden optimum şartlarda hümik asit kazanma verimleri, KOH, HCl, pH değeri, karıştırma süreleri ve sıcaklık faktörlerine göre sırasıyla, % 27.61, % 31.79, % 30.23, % 33.74 ve % 33.95 oranlarındadır. Bu değerlere göre, Şırnak-Uludere asfaltitlerinin kazanılmasında sıcaklık faktörünün en etkili olduğu bulunmuştur. Bu faktörler dikkate alınarak yapılan çalışma sonucunda bulunan değerler literatürle uyum içerisindedir. Çalışmada kullanılan işlemler, enerji ve malzeme sarfiyatı bakımından düşük maliyet faktörü gözönünde bulundurularak yapılmıştır.

#### ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

#### YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

**Edip Taşkesen:** Deneyleri yapmış ve sonuçlarını analiz etmiştir. Makalenin yazım işlemini gerçekleştirmiştir..

**Şükrü Acar:** Deneyleri yapmış ve sonuçlarını analiz etmiştir. Makalenin yazım işlemini gerçekleştirmiştir.



**Fatih Arlı:** Deneyleri yapmış ve sonuçlarını analiz etmiştir. Makalenin yazım işlemini gerçekleştirmiştir.

**Hakan Dumrul:** Deneyleri yapmış ve sonuçlarını analiz etmiştir. Makalenin yazım işlemini gerçekleştirmiştir.

**Görkem Ertuğrul:** Makalenin yazım işlemini gerçekleştirmiştir.

**Şaban Bülbül:** Makalenin yazım işlemini gerçekleştirmiştir.

**Emine Özcan:** Çalışmanın danışmanlığını yapmıştır.

#### ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Acar Ş, "Azot İçeren Linyit Gübrelerinin Sentezi", *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2005).
- [2] Tan, K. H., "Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies", CRC Press, (2014).
- [3] Arlı F, "Güneydoğu Anadolu Bölgesinde Çıkarılan Linyitlerdeki Hüyük Asit Miktarlarının Araştırılması: Şırnak-Cizre Linyitleri Örneği", *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2015).
- [4] Tipping, E., "Cation Binding by Humic Substances", Cambridge University Press, (2002).
- [5] Steinberg C, "Ecology of humic substances in freshwaters: determinants from geochemistry to ecological niches", *Springer Science & Business Media*, (2013).
- [6] El-Damaty A.A., Elgala A.M., Hilal M.H., Abd-El Latif I.A., "Studies on Humus Acids in Soils. II. Effect of Organic Residues and Soil Types on The Chemical Characteristics of Humic and Fulvic Acids", *Egyptian Journal of Soil Science*, 15 (2): 175-183, (1975)
- [7] Meisel T., Lakatos B., & Mady G., "Biopolymer-metal complex systems. 7. Ion-exchange and redox capacity of peat humic substances", *Agrokémia és Talajtan*, 26(3-4), 269-280, (1977).
- [8] Gumuzzio J., Polo A., Diaz M. A., & Ibanez J. J., "Ecological aspects of humification in saline soils [in the Central Region of Spain, Province of Toledo]", *Revue d'Ecologie et de Biologie du Sol* (France), 22:1993-207, (1985).
- [9] Gerzabek M. H., & Ullah S. M., "Influence of fulvic and humic acids on Cd and Ni-toxicity to Zea mays (L.)" *Bodenkultur*, 41(2):115-124, (1990).
- [10] Schulze D.G., Nagel J.L., Van Scoyoc G.E., Henderson T.L., Baumgardner M.F., "Significance of Organic Matter in Determining Soil Colors. In: Bigham JM, Ciolkosz EJ, editors. Soil color", *SSSA Special Publication*, 31: 71-90, (1993).
- [11] Lobartini J. C., Tan K H., Rema J. A., Gingle A. R., Pape C., & Himmelsbach D. S., "The geochemical nature and agricultural importance of commercial humic matter", *Science of the total environment*, 113(1-2): 1-15, (1992).
- [12] Senesi N., Miano T. M., & Brunetti G., "Humic-like substances in organic amendments and effects on native soil humic substances", In *Humic substances in terrestrial ecosystems* 531-593, *Elsevier Science BV*, (1996).
- [13] Shinozuka T., Ito A., Sasaki O., Yazawa Y., & Yamaguchi T. "Preparation of fulvic acid and low-molecular organic acids by oxidation of weathered coal humic acid" *Nippon Kagaku Kaishi*, (3), 345-350, (2002)
- [14] Lehtonen K., Hänninen K., & Ketola M., "Structurally bound lipids in peat humic acids", *Organic Geochemistry*, 32(1), 33-43, (2001).
- [15] Novak J., Kozler J., Janoš P., Čezíková J., Tokarová V., & Madronová L., "Humic acids from coals of the North-Bohemian coal field: I. Preparation and characterisation", *Reactive and Functional Polymers*, 47(2):101-109, (2001).
- [16] Francioso O., Ciavatta C., Montecchio D., Tugnoli V., Sanchez-Cortes S., & Gessa C., "Quantitative estimation of peat, brown coal and lignite humic acids using chemical parameters, 1H-NMR and DTA analyses", *Bioresource technology*, 88(3):189-195, (2003).
- [17] Ahmed O H., Husni M. H. A., Anuar A. R., & Hanafi M. M., "Production of humic acid from pineapple leaf residue", *Journal of sustainable agriculture*, 22(1):113-124, (2003).
- [18] Doskočil L., Burdíkóvá-Szewieczková J., Enev V., Kalina L., & Wasserbauer J., "Spectral characterization and comparison of humic acids isolated from some European lignites", *Fuel*, 213, 123-132, (2018)
- [19] Stevenson F. J., "Humus chemistry: genesis, composition, reactions", *John Wiley & Sons*, (1994).
- [20] Acar Ş, "Humic Acid Produced by Low Quality Lignite: Samples From Konya Province", *Energy Education Science and Technology Part A*, 29 (1): 543-548, (2012).