

LİNYİTTEN AZOTLU GÜBRE

Halim BARIŞÇI - Salih DİNÇER(**)

ÖZET

Elbistan'dan alınan bir linyit örneği gübre elde etmek amacıyla iki kademe nitrik asitle yükseltgenmiş ve üçüncü aşamada da elde edilen ürün amonyaklanmıştır. Birinci kademe seyreltik nitrik asit, ikinci kademe ise derişik nitrik asit kullanılmıştır. Bir kesirli ayrimsal deney tasarımı ile düzenlenen deneylerin sonucunda seçilen bağımsız değişkenlerin en iyi değerleri baz değiştirme sıgası ve azot yüzdesi için bulunan ampirik doğrusal modellerden bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen ürünlerin baz değiştirme sıgalarının ve azot içeriklerinin başka araştırmacılar tarafından elde edilen kömür kökenli azotlu gübrelerine eşdeğer veya onlardan daha iyi olduğu görölmüştür,

SUMMARY

A sample of lignite from Elbistan was oxidized by nitric acid in two stages and then ammoniated to produce a coal - based fertilizer. In the first stage of oxidation relatively dilute acid and in the second stage of oxidation concentrated acid was used. The experiments performed in all these stages were designed by a fractional factorial design and the best values of independent variables selected were determined from the empirical linear models expressed for the base exchange capacity or nitrogen content. It was observed that base exchange capacity and nitrogen content of coal • based fertilizers produced in this work were as good as or better than those obtained by other investigators.

(*) ETH. Zürich, İSVİÇRE

(**) Doç. Dr. öğretim Üyesi, Boęaziçi Üniversitesi Kimya Mühendislięi Bölümü, İSTANBUL

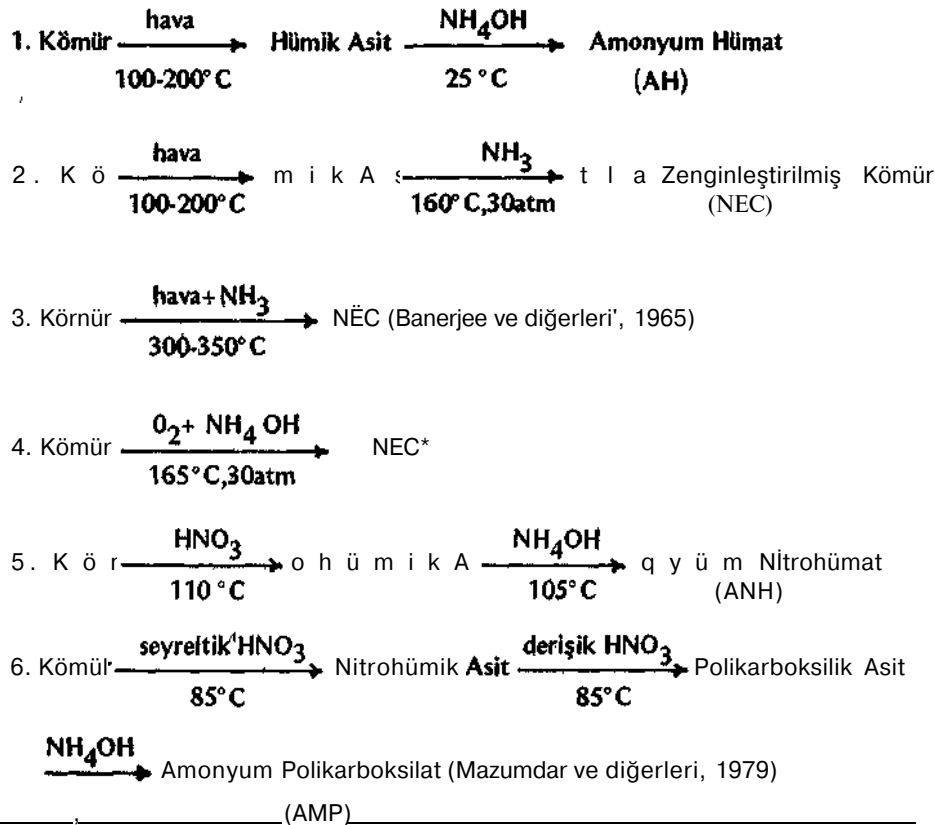
1. GİRİŞ

Tarımda azotlu gübrelere önemli özellikleri kontrollü azot verim ve karbon besleme olarak belirlenmiştir. Anorganik azotlu gübreler genellikle azotlu büyüyen bitkilerin alabileceğinden daha hızlı olarak toprağa verilir. Bu da çeşitli azot kayıplarına yol açar (Singh ve diğerleri, 1979). Azot kayıplarını azaltmak için yavaş azot veren gübreler geliştirilmiştir. (Gasser, 1975),

Amonyum sülfat veya ure gibi gübrelere sürekli kullanımları sonucunda toprağın humusu azalır ve toprağın fiziko-kimyasal özellikleri (baz değişim kapasitesi, su tutma kapasitesi v.s.) bitki yetişmesi için elverişsiz bir hale gelir (Singh ve diğerleri, 1979). Bu durumda karbonlu gübrelere kullanım önem kazanır çünkü bu tür gübreler dengeli bir toprak metabolizması ve dolayısıyla arzu edilen bir bitki büyümesi sağlarlar.

Organik azotun, büyüyen bitkilerce talep edildiği gibi, daha yavaş verilmesi ve toprağın baz değişim kapasitesinin organik madde içeriği dolayısıyla artması araştırmacıları kömür kökenli gübrelere yöneltmiştir. Turba, linyit ve kömürlerin oldukları gibi veya yükseltildikten sonra amonyaklanmalarıyla elde edilen ürünlerin gübre olarak kullanılmaları yeni bir olay değildir (Lowry, 1945; BirÖn, 1973,). Çeşitli yöntemlerle elde edilen kömür kökenli gübreler Çizelge 1'de gösterilmiştir.

Çizelge 1. Kömür Kökenli Gübreler



Çizelge Vde görülen kömür kökenli gübreler şöyle açıklanabilir. Amonyum hümat (AH) ilk defa Banerjee ve diğerleri (1961) tarafından üretilmiş fakat verimli bir gübre olmasına karşın azot içeriğinin düşük olduğu gözlenmiştir. Azotla zenginleştirilmiş kömürün (NEC) yüksek azot içeriği olmasına karşın gereğinden daha yavaş azot verdiği görülmüştür (Berkowitz ve diğerleri, 1970). Amonyum nitrohümat (ANH) fe amonyum polikarboksilat (AMP) azotu gereken yavaşlıkta veren gübrelerdir. Bu tür gübrelerin toprak için çok yararlı olduğu görülmüştür (Mazumdar ve diğerleri, 1979), AHN ve AMP arasındaki en önemli fark azot içeriklerinde, baz değiştirme sığalarında ve suda çözünme özelliklerindedir. ANH suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı bir kompleks maddeden (nitrohümat asitten) oluşmaktadır. AMP ise suda çözünen ve basit asitler halinde olan polikarboksilik asitlerden oluşmaktadır.

2. DENEYSEL YÖNTEM

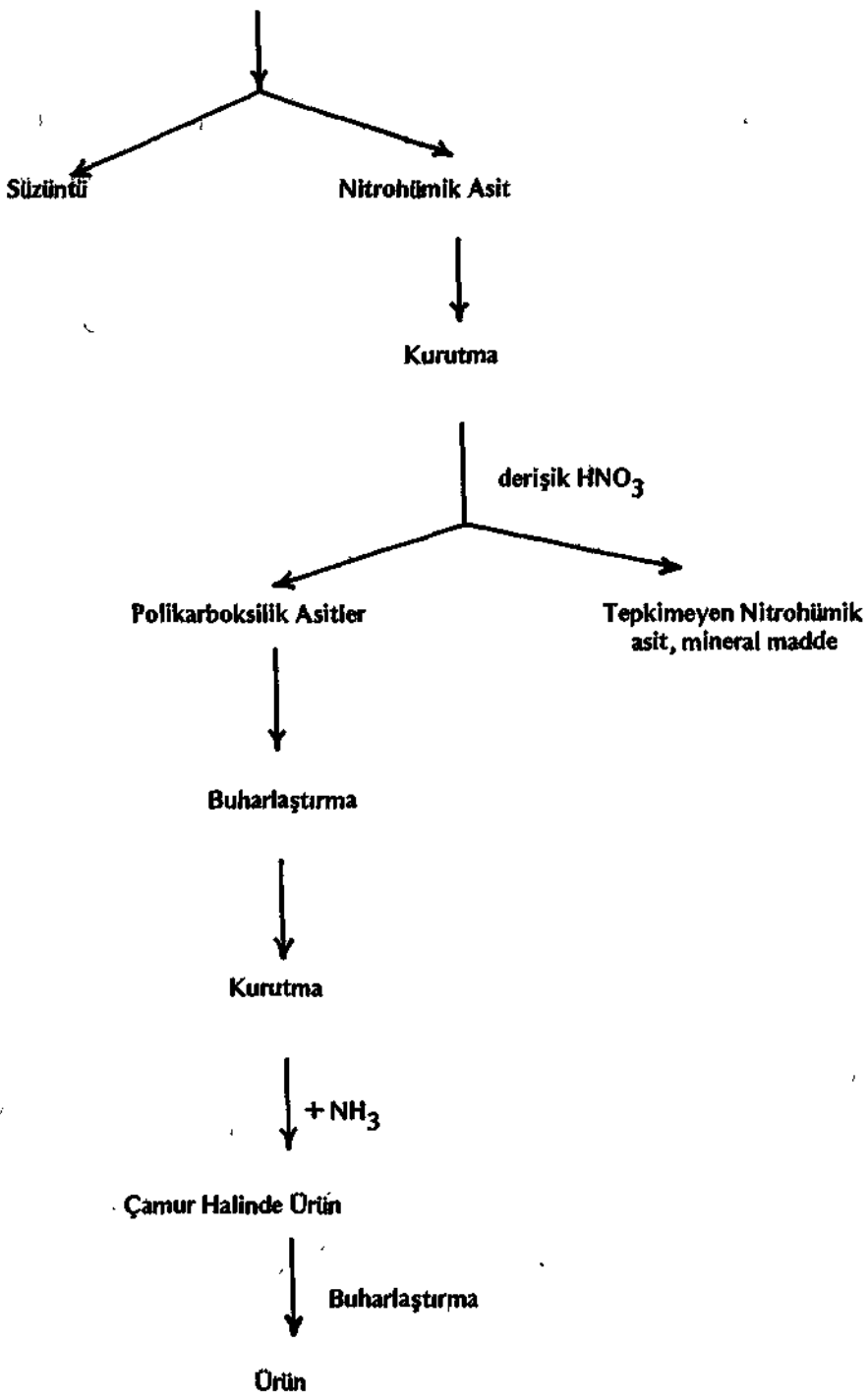
Gürüz (1976) %20'den fazla hümat asit içeriği olan kömürlerin gübre üretimi için uygun olduğunu belirtmiştir. Türkiye'deki linyitler arasında en fazla hümat asit içeriğine (%50 dolayında) Elbistan linyitleri sahiptir (Kural, 1978). Elbistan'daki büyük linyit rezervleri bu linyitlerin kullanılması için bir avantaj sayılabilir. Bu çalışmada kullanılan linyitin nem içeriği % 16.2, kül içeriği %34.2, azot içeriği %0.98, baz değiştirme sığası 0.085 meq/g ve hümat asit içeriği %54.2'dir.

Burada kullanılan deneysel yöntem nitrik asitle iki kademeli yükseltgemen ve daha sonra da amonyaklamadan oluşmaktadır (Barış, 1981). Birinci yükseltgeme kademesinde linyit seyrettik nitrik asitle nitrohümat asitlere dönüştürülmektedir. İkinci yükseltgeme kademesinde ise derişik nitrik asit kullanılarak birinci kademe elde edilen nitrohümat asitler suda çözünen bir Ürüne dönüştürülmektedir. Üçüncükademe ise yükseltgenmiş Ürün amonyaklanmaktadır. Bütün deneyler atmosferik basınçta yapılmıştır. Tepkime kabı olarak dıştan ısıtmalı ve karıştırmalı bir cam balon kullanılmıştır. Her kademe den çıkan gaz ürünleri saliverilmiştir. Deneysel yöntem Şekil 1 'de özetlenmiştir.

En iyi tepkime koşullarını saptamak için ampirik doğrusal modeller kurulmuştur. Bağımlı değişken olarak ürünlerin azot İçerikleri (NC) ve baz değiştirme sığaları (BEC) seçilmiştir. Bağımsız değişkenler olarak da tepkime sıcaklığı (T), tepkime süresi (t), nitrik asit veya amonyak derişimi (C) ve nitrik asitin veya amonyakın linyit kökenli girdiye oranı (R) seçilmiştir. Deneyler her üç kademe için de iki seviyeli bir kesirli ayrımsal deney tasarımıyla planlanmıştır. Bu tasarımda kullanılan alt ve üst seviyeler Çizelge 2'de gösterilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Deneysel sonuçlar için kurulan doğrusal modellerden her kademe için en uygun olanı istatistiksel analiz ile belirlenmiştir. Bu modellerden elde edilen iyi iyi tepkime koşulları Çizelge 3'de gösterilmiştir. İkinci ve üçüncü kademelerin girdileri bir önceki kademenin en iyi tepkime koşullarında elde edilen Üründür. Çizelge 3'de görüldüğü gibi, ikinci kademe yükseltgeme ürününün amonyaklanması sonucunda azot içeriği 9615.1 olan bir ürün elde edilmiştir. Karşılaştırma amacıyla, en iyi tepkime koşullarında elde edilen birinci kademe yükseltgeme ürünü Çizelge 3'de verilen amonyaklama koşullarında amonyaklanmış ve elde edilen ürünün azot içeriği %10.6 olarak bulunmuştur. Böylece ikinci kademe yükseltgemenin amonyaklanmış ürünün azot içeriğini % 10.6'dan %15.1'e çıkardığı görülmüştür. Bu da daha yüksek azot içeriği için ikinci kademe yükseltgemenin gerekli olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 1. Deneysel yöntemin şeması

Çizelge 2. Bağımsız Değişkenliklerin Deneylerin Planlanmasında Kullanılan bir Alt ve Üst Seviyeleri

| | C ⁺ | T(°C) | t(dak) | R ^{**} |
|-----------------------|----------------|-------|--------|-----------------|
| 1. Kademe Yükseltgeme | | | | |
| Alt Seviye | 4N | 50 | 15 | 4 |
| Üst Seviye | 8N | 85 | 60 | 8 |
| | | | | 4 |
| 2. Kademe Yükseltgeme | | | | |
| Alt Seviye | 8N | 40 | 20 | 4 |
| Üst Seviye | 14N | 80 | 60 | 10 |
| Amonyaklama | | | | |
| Alt Seviye | %6.25 | 20 | 15 | 4 |
| Üst Seviye | %25 | 80 | 45 | 10 |

* Yükseltgeme kademelerindeki nitrik asitin ve amonyaklama kademesindeki amonyak çözeltilisinin derişimi.

**Yükseltgeme kademelerinde nitrik asitin, amonyaklama kademesinde ise amonyak çözeltilisinin girdiye oranı

Çizelge 3. En (yi Tepkime Koşulları, BEC ve NC Değerleri

| Kademe | C | T(°C) | t(dak) | R | BEC(meq/g) | NC(%) |
|----------------|-----|-----------|-----------|-----------|-------------|-------|
| 1. Yükseltgeme | 6N | 85 | 45 | 8 | 4.96 | |
| 2. Yükseltgeme | 14N | 50 | 30 | 10 | 15.2 | |
| Amonyaklama | %25 | 80 | 30 | 10 | — | 15.1 |

Başka bir deneyde de ikinci kademe yükseltgeme ürünü filtre edilmeden amonyaklanmıştır. Filtre edilmezse, ikinci kademe yükseltgeme ürünü genellikle nitrohümik asitlerin, polikarboksilik asitlerin ve minerallerin bir karışımıdır. Filtre yapılmadan elde edilen ürünün amonyaklanması sonucunda %16.2'lik bir azot içeriği elde edilmiştir. Bu ürüne burada karma amonyum karboksilat (CAMP) denilmiştir. Çizelge 4'de Türkiye'de ve dışarda kömür kökenli gübreler üzerinde yapılan çeşitli araştırmalar verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi bu çalışmada elde edilen AMP ve CAMP türündeki kömür kökenli gübrelerin BEC ve NC değerlerinin diğer kömür kökenli gübrelere oranla biraz daha iyi olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4. Kömür Kökenli Gübrelerin Karşılaştırılması

| | Bu Çalışma | | | Türkiye'deki diğer çalışmalar | | | Türkiye dışındaki çalışmalar | | | |
|----------------|------------------|------|------|-------------------------------|------------------|------------------|------------------------------|------------------|------------------|-------------------|
| | ANH ¹ | AMP | CMP | ANH ² | ANH ³ | NEC ⁴ | ANS ⁵ | ANC ⁶ | AMP ⁶ | CAMP ⁶ |
| BEC (meq/g) | 4.69 | 15.2 | — | 14.6 | — | — | 4.1 | 3.5 | 8 | — |
| NC (%) | 10.6 | 15.1 | 16.2 | 12 | 9 | 8.04 | 10 | 9.5 | 14–15 | 14.5 |

1. Birinci kademe yükseltgeme ürününün amonyaklanmış hali
2. Gürüz ve Öney (1977).
3. Peker (1978)
4. Somer ve Gerçekler (1973)
5. Ramchadran ve diğerleri (1974).
6. Mazumdar ve diğerleri (1979).

4. ÖNERİLER

AMP ve CAMP türündeki kömür kökenli gübrelerin azot içeriklerine ve baz değiştirme sıgalarına bakılarak gübre olarak kullanılabilceği ortaya çıkmaktadır. Dışarda tarla denemeleri yapılmış olan AMP ve CAMP türündeki gübrelerin Türkiye'de de tarla denemeleri yapılarak gübre değerleri saptanmalıdır. Öununla birlikte kömür kökenli gübrelerin geleneksel gübrelere oranla daha az azot içeriğine sahip olduğu bir gerçektir. Fakat kömür kökenli gübrelerin yavaş azot verme, çok miktarda su tutma ve karbon besleme gibi özellikleri geleneksel gübrelere oranla bazı avantajlı yönleridir. Akla gelen bir öneri geleneksel ve kömür kökenli gübrelerin karıştırılarak birlikte kullanılmalarıdır. Fakat herşeyden önce AMP ve CAMP gibi kömür kökenli gübrelerin Türkiye'de tarla denemeleri yapılmalı ve Türkiye'de üretilmelerinin uygun olup olmadığı bir fizibilite etüdü ile saptanmalıdır.

5. TEŐEKKÜR

Yazarlar çeşitli yardımlarından dolayı Hindistan'daki Central Fuel Resarch Institute'den Dr. A.Banerjee'ye ve İ.T.Ü'den Dr. O. Kural'a, ayrıca kullanılan linyit numunesini temin eden Yeřilköy Zirai Araştırma Enstitüsünden A.Alpbař'a teőkürü bir borç bilirler.

KAYNAKLAR

- Banerjee, S., Chakrabarty, R.K., Lahiri, A., 1965, indian Patent, No. 93031.
- Banerjee, A.K., Mukherjee, P.N., Lahiri, A., 1961, Proc. Indian Acad. Sei. Sec, A—31, 127.
- Bariř, H., 1981, M.S. Tezi, Bođaziçi üniversitesi.
- Berkowitz, N., Chakrabarty, R.K., Cook, F.D., Fuzikawa, J.I., 1970, Soil Science, 110, 211.
- Birön, C., 1973, "Coal as a Fertilizer", CENTO Sempozyumu, İstanbul.
- Gasser, J.K.R., 1975, "Modern Methods for Increasing the Efficient and Effective Use o Fertilizers", CENTO Semineri, Ankara.
- Gürüz, K., 1976, "Azotlu GÜbre üretimi", Türkiye I. Kömür Kongresi, Ankara.
- Gtiriz, K., Üney, M., 1977, "Elbistan Linyitlerinden Amonyum Nitrohümat üretimi", TÜBİTAK Projesi MAG—427.
- Kural, O., 1978, Doktora tezi, İ.T.Ü.
- Lowry, H.H., 1945, "Chemistry of Coal Utilization", Wiley, New York.
- Mazumdar, B.K., Mitra, A., Singh, G., Das, S.K., Banerjee, A., Sanyal, J.M., Chatterjee, A.K., Sanya, P.K., Ganguly, S., Gupta, S.K., 1979, "AMP: Its Evaluation and Function as a Multi-purpose Organic Nitrogenous Fertilizer", Int. Symposium on "Coal Science and Technology for the Eighties", CFRI, India.
- Peker, i., 1978, Doktora Tezi, i .T.ü.
- Ramchadran, L.V., Saran, T., Singh, G., Mukherjee, P.N., Lahiri, A., 1974, indian J. Technol., 12,403.
- Singh, G., Das, S.K., Gupta, S.K., Mazumdar, B.K., 1979, "Coal Acids as an Aid to the Fertilizer Industry", Jnt. Symposium on "Coal Science and Technology for the Eighties", CFRI, India.
- Somer, T.G« Gerceker, A., 1973, "Linyitlerden Azotlu GÜbre üretimi", 4. TÜBİTAK Kongresi, Ankara.

