

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

**SEYİTÖMER BİTÜMLÜ ŞİSTİNİN
MİNERAL ASİT EKSTRAKSİYONU İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Çalışmayı Yöneten: Doç. Dr. Ekrem EKİNCİ

**Araş.-Gör. Rıdvan GÖZOĞUL
Mimarlık - Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Bölümü
Eskişehir, 1983**

Danışmanlığımı üstlenerek çalışmanın bu duruma getirilmesinde değerli fikirleriyle yardımcı olan Hocam Doç. Dr. Ekrem EKİNCİ'ye ve görüşleriyle beni yönlendiren Hocam Dr. Şafak TÜRKAY'a en derin şükranlarımla teşekkürü bir borç bilirim.

Bölümümüzde bu yöndeki çalışmaların temelini atan, maddi ve manevi her türlü yardımcılarıyla bana destek olan Dekanımız Hocam Prof. Dr. Musa ŞENEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın bazı bölümlerinde yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm İ.T.. Kimya Mhendisliğ bölümündeki arkadaşlarıma, Eskişehir Çimento Fabrikası ile Çimento Müstahsilleri Birliğ Araştırma Geliştirme Merkezi Kimya Laboratuvarı şeflerine ve mesai arkadaşlarına teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmamın her safhasında moral ve desteklerini esirgemeyen bölümümüzdeki ağabeylerime, arkadaşlarıma ve diğr görevlilere de teşekkürü bir borç bilirim.

ÖZET

Kütahya-Seyitömer bitümlü şist rezervlerinden alınan numune üzerinde anorganik asitlerle birbirine bağlı üç kademede gerçekleştirilen mineral madde giderme işlemleri bu çalışmanın ana konusunu oluşturmaktadır.

Bitümlü şistte kuru baza göre % 68,44 mertebesinde bulunan mineral madde miktarı optimum şartlarda ilk kademe sonunda % 63,26'ya, ikinci kademe sonunda % 13,68'e, üçüncü kademe sonunda ise % 6,36'ya indirilebilmiştir. Sonuçta, toplam olarak başlangıçtaki mineral kısmın % 96,87'sinin giderilebildiği gözlenmiştir.

Mineral madde giderme işlemlerinin permütasyon çalışmalarında silis ve silikatların giderilmesi işlemi ile başlatılan mineral madde giderme permütasyonlarının daha verimli olduğu belirlenmiştir.

Ürünler üzerinde yapılan ısı değer tayinlerinde, mineral madde gidermenin ısı değeri olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Çalışmadaki orjinal bitümlü şistin üst ısı değeri 1800 kcal/kg mertebesinde iken mineral madde giderme işlemlerinin sonucunda bu değer 8000 kcal/kg mertebesine ulaşmıştır.

Mineral madde giderme işlemlerinin ürünlerine ait mineral kısımların yapılan kimyasal analizleri sonucunda ise anorganik yapıdaki silis ve silikat yüzdesinin, karbonat ve sülfat yüzdesi toplamından fazla olduğu anlaşılmıştır.

İ Ç İ N D E K İ L E R

Sayfa No.

ÖZET

1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ VE KAYNAK TARAMASI	4
2.1. BİTÜMLÜ ŞİSTLER	4
2.1.1. BİTÜMLÜ ŞİSTLERİN TANIMI VE ÖZELLİKLERİ	4
2.1.2. BİTÜMLÜ ŞİSTLERİN OLUŞUMU VE YAPILARI	5
2.1.2.1. BİTÜMLÜ ŞİSTLERİN OLUŞUMU	5
2.1.2.2. BİTÜMLÜ ŞİSTLERİN YAPILARI	6
2.1.3. BİTÜMLÜ ŞİST REZERVLERİ	10
2.1.3.1. BİTÜMLÜ ŞİST DÜNYA REZERVLERİ	10
2.1.3.2. BİTÜMLÜ ŞİST TÜRKİYE REZERVLERİ	14
2.2. BİTÜMLÜ ŞİSTLERİ DEĞERLENDİRME ÇALIŞMALARI	24
2.2.1. DÜNYADAKİ DEĞERLENDİRME ÇALIŞMALARI	24
2.2.2. TÜRKİYE'DEKİ DEĞERLENDİRME ÇALIŞMALARI	31
2.2.3. DEĞERLENDİRME ÇALIŞMALARINDA ORTAYA ÇIKAN SORUNLAR	33
2.3. BİTÜMLÜ MADDELERLE YAPILAN ÇALIŞMALAR	34
2.3.1. SIVILAŞTIRMA ÇALIŞMALARI	34
2.3.2. EKSTRAKSİYON ŞARTLARININ ÇÖZÜNME VERİMİNE ETKİSİ	37
2.3.3. MİNERAL MADDE GİDERME ÇALIŞMALARI	39
3. DENEYLER	43
3.1. KULLANILAN NUMUNENİN ÖZELLİKLERİ	43
3.2. MİNERAL MADDE GİDERME İŞLEMLERİ	44
3.2.1. KARBONAT VE SÜLFATLARI GİDERME İŞLEMLERİ	44

3.2.2. SİLİS VE SİLİKATLARI GİDERME İŞLEMLERİ	46
3.2.3. PİRİT GİDERME İŞLEMLERİ	47
3.3. MİNERAL MADDE GİDERME İŞLEMLERİNİN PERMÜ- TASYON ÇALIŞMALARI	49
3.4. ÜRÜNLER ÜZERİNDE YAPILAN TAYİNLER	50
3.4.1. TOPLAM KÜKÜRT MİKTARI TAYİNLERİ	50
3.4.2. ISIL DEĞER TAYİNLERİ	50
3.4.3. ANORGANİK YAPININ KİMYASAL ANALİZİ	51
4. SONUÇLAR	52
4.1. MİNERAL MADDE GİDERME İŞLEMİ SONUÇLARI	52
4.1.1. KARBONAT VE SÜLFATLARI GİDERME İŞLEMİ SONUÇLARI	52
4.1.2. SİLİS VE SİLİKATLARI GİDERME İŞLEMİ SONUÇLARI	56
4.1.3. PİRİT GİDERME İŞLEMİ SONUÇLARI	59
4.2. MİNERAL MADDE GİDERME İŞLEMLERİNİN PERMÜ- TASYON ÇALIŞMALARINA AİT SONUÇLAR	63
4.3. ÜRÜNLER ÜZERİNDE YAPILAN TAYİNLERİN SONUÇLARI	64
4.3.1. TOPLAM KÜKÜRT MİKTARI TAYİNİ SONUÇLARI	64
4.3.2. ISIL DEĞER TAYİNİ SONUÇLARI	65
4.3.3. ANORGANİK YAPININ KİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI	66
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER	67
6. KAYNAKLAR	70

1. GİRİŞ

İnsan yaşantısının önemli bir kısmında gerekli olan enerji, XX. yüzyılda sanayileşme hızının artması ile birlikte ihtiyacını daha yoğun bir şekilde hissettirmiştir. Geçmiş yıllarda gelişen sanayinin ihtiyacı olan enerji üretiminin önemli bir bölümü, işlenmelerinin kolay, fiyatlarının ucuz olması gibi birçok sebeplerle doğal gaz ve petrol kaynaklarından faydalanarak temin edilmiştir.

Enerji üretimi bu şekilde 1972 yılına kadar süre gelmiş olup bunda petrol fiyatlarının o yıla kadar hemen hemen sabit kalışı en büyük etkindir. Fakat bilim adamları doğal gaz ve petrol rezervlerinin tükenmez olmadığı gerçeğini gözler önüne serince 1972 yılından itibaren bu dalda üretim yapan ülkeler üretimlerini azaltıp, fiyatları arttırma yoluna gitmiştir. Fiyat ve üretimdeki bu ani değişme bilinen 1973 petrol krizini doğurmuştur. Bu kriz başta sanayileşmiş ülkeler olmak üzere sanayileşmekte olan ülkeleride fazlasıyla etkilemiştir. Daha sonra benzer bir krize yakalanmak istemeyen ülkeler, tasarrufla birlikte enerji üretimi için yeni kaynaklar yaratma yollarını araştırmışlardır. Araştırmalar, kömür ile linyit rezervlerinin yanı sıra, bitümlü şist ve asfaltit gibi katı yakıt rezervlerinin önemini ortaya koymuştur. Eldeki katı yakıt rezervlerinden azami ölçüde faydalanarak teknolojinin petrokimya, yakıt ve dolayısıyla enerji ihtiyacını karşılamak artık gündelik sorun haline gelmiştir.

Bugünkü teknolojide petrol, bir başka enerji kaynağı ile uzun yıllar yeri doldurulamayacak bir şekilde yer aldığından yapılan çalışmalar katı yakıt rezervlerinin, büyük ithalat girdisi olan petrolün yerini alacak biçimde, katı yakıtlardan petrol ve eşdeğeri ürünler elde etme yönünde gelişmiştir. Kömür ve linyitlerden petrol ve eşdeğeri ürün eldesi, bitümlü şist ve asfaltite göre daha güç ve düşük verimli olduğu için bu yöndeki çalışmalar bitümlü şist ile asfaltit rezervlerine kaymıştır. Yapılan bazı araştırmalar, bitümlü şistlerin bugünkü teknolojinin gelişim çizgisini uzun süre kesintiye uğratmayacak özelliklere sahip olduğunu göstermiştir.

Dünyadaki bu gelişmeler sırasında, başlangıçta, ülkemizin petrol ve doğal gaz rezervlerinin önemli ölçüde olmasının yanında fiatların ucuzluğu enerji üretimi için ithalatı daha çekici hale getirmiştir. Dolayısıyla ülkemizdeki sanayi dış alıma bağımlı olarak gelişmiştir. Her ne kadar enerji üretimindeki kaynakların değerlendirilmesi ve seçimi ülkenin belirli bir enerji politikası çerçevesinde yapılıyorsa da ekonomik ilişkiler, kaynak çeşitleri, sanayinin yapısı bu değerlendirmeye etki eden faktörlerdir.

Daha sonra dünya petrol ve doğal gaz rezervlerinin tükenmez olmadığı gerçeğinin kabul edilmesi, 1973 yılı petrol krizinden sonra petrol fiatlarının devamlı artışı ve enerji darboğazı ülkemizi de yeni kaynak yaratma çabası içine sokmuştur. Bu zorunluluk dış alıma bağlı petrol tüketimimiz karşısında her türlü enerji kaynağımızı değerlendirmemiz gerektiğini ortaya koymuştur. Alternatif enerji kaynakları olarak

kömür ve linyitlerin yanısıra bitümlü şist rezervlerinin de kullanılabileceği yapılan incelemeler sonunda anlaşılmıştır.

Ülkemizin artan ve uzun vadeli enerji ihtiyacının karşılanmasında katkısının olabileceği anlaşılan bitümlü şist rezervlerinin araştırılmasına ve geliştirilmesine önem verilerek yararlanma imkanlarının ortaya çıkarılması amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Rezerv tesbit çalışmaları sonunda ülkemizin bitümlü şistlerinin 5 milyar ton gibi önemli bir potansiyele sahip olduğu belirlenmiştir. Rezervlerin özelliklerinin ve yararlanma şeklinin tesbiti, ülkemizin enerji ihtiyacının karşılanmasında önemli faydalar sağlayacağı düşüncesinden hareket edilerek M.T.A. Enstitüsü bünyesindeki çalışmalara hız verilmiştir. Çalışmalar, özellikle Beypazarı bitümlü şist sahası üzerinde yoğunlaşmış olup çeşitli kullanım alanlarının belirlenmesine yöneliktir.

Açıklanan gerekçelere dayanılarak bu çalışmada, Seyit-Ömer bitümlü şistlerinin kullanım imkanlarına başlangıç olmak üzere, bitümlü şistin mineral kısmının giderilmesine çalışılmış, bu arada elde edilen ürünlerin özellikleri ile mineral kısmın yapısının mineral madde giderme işlemlerine göre değişimi araştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİ VE KAYNAK TARAMASI

2.1 BITÜMLÜ ŞİSTLER

2.1.1. BITÜMLÜ ŞİSTLERİN TANIMI VE ÖZELLİKLERİ

Bitümlü şist (Bituminous schist), Bitümlü şeyl (bituminous shale) ve Petrollü şeyl (Oil shale) ince taneli ve yapraklı yapıya sahip olan ve içinde kerojen adı verilen bir organik madde ihtiva eden, tortul kayalar olarak tanımlanabilir. Her ne kadar bitümlü şist tanımı kayacın yapısının yapraklı olmasından ileri gelen bir tanımlama ise de ülkemizde, kayaçların bitüm içermesinden dolayı yapılan bitümlü şeyl tanımı ile eş anlamlı olarak kullanılmaktadır. Bu sebeple çalışmanın bundan sonraki bölümlerinde bitümlü şist terimi kullanılacaktır. Petrollü şeyl tanımı, ısıtıldığı zaman ekonomik olarak (ton başına 9 - 10 gal.) petrol ve gaz üretilen bitümlü şistler için kullanılan bir tanımdır [1].

Bitümlü şistlerin rengi yeşil, siyah, siyah-kahverengi, kahverengi-gri, kırmızımsı olabilir. Kırılma yüzeyleri, konkoidal, bazen tabakalı bazen ise topraksı olup genellikle esnek bir yapıya sahiptir. Özgül ağırlığı $1,6-2,5 \text{ gr/cm}^3$ olan bitümlü şistlerin ihtiva ettikleri organik madde oranı arttıkça özgül ağırlıkları azalır. Bitümlü şistler uzun ve ısıli bir alevle yanarlar, destilasyonları sonunda önemli miktarlarda hidrokarbonlar elde edilir. Bitümlü şistlerin sahip oldukları uçucu madde miktarı % 20 ile % 30 değerleri arasında olup ton başına 150-220 kg uçucu maddeye karşılık gelir. Mineral maddeler ise % 60'tan % 75'e kadar çıkabilen miktarlarda

bulunur. Sabit karbon oranı % 5-10, kükürt oranı % 0,3-2,5 değerleri arasında bulunabilir. Yapıdaki azot oranı ise yağ ile orantılı biçimde değişmektedir {2}.

2.1.2. BITÜMLÜ ŞİSTLERİN OLUŞUMU VE YAPILARI

2.1.2.1. BITÜMLÜ ŞİSTLERİN OLUŞUMU

Bitümlü şistler; silikatlı bileşikler veya kireç taşı gibi ana mineraller ile çeşitli sporların, yosunların, fosillerin ve bitki artıklarının ana organik bileşen olarak birbiri içinde veya birbirlerinin arasında karışması sonucu oluşmuşlardır. Çeşitli ortamda çökelebilen bitümlü şistler için kömür oluşan bataklıklarla ilgili göller, lagünler, kıta platformları ve şelfler elverişli çökeltme ortamlarıdır. Bir çok yerde kömür tabakalarının hemen üstünde veya altında bitümlü şist yataklarına rastlanır. Bitümlü şistlerin oluşumu belirli bir jeolojik zamana bağlı olmayıp Kambriyen, Paleozoyik, Mezozoyik, Tersiyer, Oligosen, Eosen, Neojen gibi değişik yaşta olabilmektedir {2}.

Oluştukları ortama göre bitümlü şistleri üç ana grupta toplamak mümkündür : {1}.

1) Büyük göl basenlerinde çökelen bitümlü şistler;

Bu tip havzalarda oluşan bitümlü şistler dağ oluşumu ve blok faylanmalar ile meydana gelmiş olup geniş yayılımlıdır ve kalınlıkları 600 m'ye kadar ulaşmaktadır. A.B.D.'deki Eosen yaşlı Green River bitümlü şistleri bu tip yataklarda oluşmuşlardır.

2) Kıta sahanlığında ve kıta platformlarında, sığ denizlerde çökelen bitümlü şistler ;

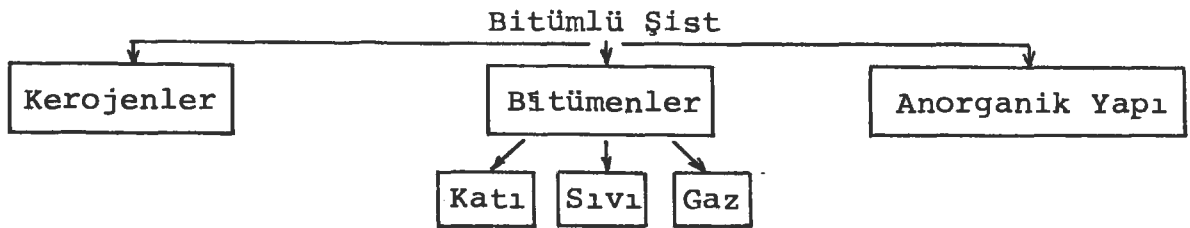
Geniş alanlar kaplayan fakat kalınlığı az olan bitümlü şistler bu tip ortamlarda oluşurlar. Kambriyen yaşlı Kuzey Sibirya ve Kuzey Avrupa, Devoniyen yaşlı doğu ve merkezi Kuzey Amerika ile Permiyen yaşlı Güney Brezilya bitümlü şistleri bu tip ortamlarda oluşmuşlardır.

3) Küçük göller, lagünler ve bataklıklarda oluşan bitümlü şistler ;

Bu tip sahalarda oluşan bitümlü şistler kömürle beraber (kömürün altında veya üstünde) bulunmakta olup iyi kaliteli fakat küçük rezervlidirler.

2.1.2.2. BİTÜMLÜ ŞİSTLERİN YAPILARI

Bitümlü şistler; bileşim, litolojik bağıntı ve oluşum yönünden farklılık gösterirlerse de genel yapıları birbirine benzer. Bir bitümlü şistin genel tertibi aşağıdaki gibidir{3}.



Bitümenler :

Bitüm'ün Türk Standartına göre tanımı şöyledir; Genellikle hidrokarbonlar ve bunların türevlerinden oluşan, karbon sülfürde çözünen, az akışkan, yarı katı veya katı bir petrol ürünüdür. Bitüm, uygun ham petrolerin damıtma artık-

larına veya bazı durumlarda en ağır fraksiyonlarına gerekli işlem uygulanarak elde edilebilir. Parafin bazlı, karışık bazlı, asfalt bazlı ve nafta bazlı petroler sıvı bitümenler sınıfına girerler. Doğal gaz, kömür gazı ve bataklık gazı gaz bitümenlerdendir. Petrol bitümenleri, pirobitümenler ile kömürler ise katı bitümenler sınıfındadırlar {4}.

Kerojenler :

Kerojen, doymamış hidrokarbonları içeren ve kömür ile petrol arasında yer alan bir organik maddedir. Kerojen karbon sülfür, kloroform, aseton, eter, benzol, karbontetraklorür gibi petrol esaslı çözücüler de çözünmez, fluoresans ışığında petrol rengini verir ve ısı değeri 10 000 kcal/kg civarında dır.{5}. Kerojenin bitümlü şist içindeki miktarı (% ağırlık olarak) eser miktardan % 40'a kadar çıkabilir {6} . Tipik kerojen bileşimi Tablo 2.1.'de verilmiştir {3}.

Bileşenler	Miktar (% Ağırlık)
C	80,52
H	10,30
N	2,39
O	5,75
S	1,04
Atomik C/H oranı	7,81

Tablo 2.1. : Tipik kerojen bileşimi.

Kerojende; Tablo 2.1.'deki elementlerin dışında, daha düşük yüzdeye sahip olan U, Fe, V, Ni, Mo gibi değerli elementlerle, az değerli bazı elementlerde bulunmaktadır. Tablo 2.2.'de Mahogany Zone bitümlü şistinde bulunan bazı elementler ve maksimum bulunabilirlik miktarları verilmiştir {3}.

Element	Maksimum bulunabilirlik (% Ağırlık)	Element	Maksimum Bulunabilirlik (% Ağırlık)
As	0,005	P	0,400
B	0,003	Pb	0,090
Ba	0,030	Se	0,001
Cr	0,007	Sr	0,080
Cu	0,008	Ti	0,700
Mn	0,080	V	0,060
Mo	0,001	Zn	0,100

Tablo 2.2. Bitümlü şistte bulunan bazı elementlerle, bunların maksimum bulunabilirlik yüzdeleri

Anorganik Yapı :

Bitümlü şistlerdeki anorganik yapı bir yataktan diğerine büyük değişiklikler gösterir. Çoğunlukta olan mineral maddeler kuvars, feldispat, kil, opal, kalsit ve dolomit gibi karbonat ve silikatlardır. Bu minerallerden daha az oranlarda pirit ve diğer metal sülfürleri ile fosforlu minerallerde bulunur. Kaliteli bir bitümlü şistin tipik mineralleri, formülleri ve miktarları ile Tablo 2.3.'de verilmiştir {3}.

Mineral	Formül	Miktar(% Ağırlık)
Dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	33
Kalsit	CaCO_3	20
Plagioklas	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	12
İllit	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11
Kuvars	SiO_2	10
Analsim	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	7
Ortoklas	KAlSi_3O_8	4
Demir	Fe	2
Pirit	FeS_2	1

Tablo 2.3.: Kaliteli bir bitümlü şistin gerçek anlamdaki tipik mineralleri

A.B.D.'deki Green River bitümlü şist bölgesinden alınan 16 değişik numune üzerinde yapılan anorganik analiz sonuçlarına göre SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO gibi oksitler anorganik yapıda önemli yer tutmaktadır. Alınan numunelerin kaliteleri ton başına 10,5-75,0 gal. petrol verebilecek düzeydedir. Açıklanan bu sonuçlar Tablo 2.4.'de ayrıntılı olarak görülmektedir {3}.

Bileşenler	Miktar (% Ağırlık)		
	Minimum	Maksimum	Ortalama
SiO_2	21,1	40,9	27,6
Fe_2O_3	2,3	4,3	2,9
Al_2O_3	5,3	9,5	7,7
CaO	8,2	21,2	13,9
MgO	3,8	8,7	5,9
SO_3	0,1	2,6	1,4
Na_2O	1,0	2,7	2,1
K_2O	0,9	3,4	1,5

Tablo 2.4. : Green River bölgesine ait numunelerin analiz sonuçları

Öteyandan bitümlü şistlerdeki anorganik yapı, bitümlü şistlerin sınıflandırılmalarında da etkin bir rol almaktadır. Şöyleki bitümlü şistler anorganik yapılarındaki bileşenlerine göre üç ayrı litolojik grupta toplanabilir {7}.

1) Karbonatça zengin bitümlü şistler ;

Daha çok kalsit ve dolomit mineralleri içeren bu tip bitümlü şistler, oldukça iyi kaliteli şistlerdir. Bunun sebebi bitümlü şistlerdeki uçucu ve sıvı bileşenlerin yataklan-

manın başlangıcından itibaren yatak içinde tutulmasıdır. Bu tutulma ise, bitümlü şistin kalitesini artırmaktadır. Çünkü bitümlü şistlerin kaliteleri verebildikleri petrol miktarlarıyla artmakta olup petrol miktarıda içerdikleri sıvı bileşenlerine bağlıdır.

2) Silisce zengin bitümlü şistler;

Anorganik bileşen olarak kuvars, feldispat, kil bazen çört ve opal içeren bu tür bitümlü şistler iyi kaliteli değildirler. Çünkü bunlardaki uçucu ve sıvı bileşenlerin miktarı düşük düzeydedir.

3) Kannel bitümlü şistler ;

Bu tür bitümlü şistlerde anorganik yapı çok düşük bir yüzdeye sahip olup, organik madde oranı çok fazladır. Bu bitümlü şistler torbanitlerle ara katkılıdırlar.

2.1.3. BITÜMLÜ ŞİST REZERVLERİ

2.1.3.1. BITÜMLÜ ŞİST DÜNYA REZERVLERİ

Yeryüzündeki fosil enerji kaynakları (10^{21} joule 40 milyar ton taş kömürüne karşılık gelmek üzere) Tablo 2.5.'te verilmiştir {8}.

Enerji Kaynağı	Rezerv (10^{21} joule)
Kömür	180
Petrol	14
Doğal Gaz	11
Bitümlü Şistler	22

Tablo 2.5. : Dünya fosil enerji kaynaklarına ait rezervler.

Tablo 2.5.'den görüleceği gibi bitümlü şist kaynakları, dünya enerji kaynakları arasında enerji değeri olarak önemli bir yer tutmaktadır. Dünya bitümlü şist araştırmaları 18.yüzyıldan bu yana yapılmakta olup günümüze kadar 80 ülkede bitümlü şist yatakları bulunmuştur. Bu yatakların bölgelere göre rezervleri, Tablo 2.6.'da (Milyar varil olarak) petrol eşdeğeri şeklinde verilmiştir {9}.

Bölgeler	Yerindeki Petrol (Milyar Varil)		Potansiyel Rezervler (Milyar Varil)
	I [★]	II ^{★★}	
Kuzey Amerika	600	1600	80
Güney Amerika	Az	800	50
Avrupa	70	6	30
Afrika	100	Az	10
Asya	90	14	20
Avustralya ve Yeni Zelanda	Az	1	Az
Toplam	860	2421	190

Tablo 2.6.: Bölgelere göre dünya bitümlü şist rezervleri.

(★) Ton başına 25-100 galon petrol verebilecek kalitedeki bitümlü şist rezervleri

(★★) Ton başına 10-25 galon petrol verebilecek kalitedeki bitümlü şist rezervleri

Potansiyel rezervler : Bu tanım; geçerli teknolojiler kullanılarak, bitümlü şist kaynaklarının yüksek tenörlü ve kolay ulaşılabilen bölümlerinden elde edilebilecek petrol miktarı anlamına kullanılmıştır.

Yerindeki Petrol teriminin kaynaktaki şekli "Identified Shale Oil Resources of The World" biçimindedir.

Bu arada şunuda belirtmek gerekir ki, dünya bitümlü şist rezervlerine ait bilgiler hızla değişme ve gelişme göstermektedir. Son yıllarda bitümlü şist rezervlerinin ifade ettiği ekonomik değer, gerçek boyutlarıyla anlaşıldıkça, bu konudaki arama ve değerlendirme çalışmalarında yoğunlaşmakta ve ülkelerin belirlenmiş rezerv değerlerine ilaveler olmaktadır. Örneğin Kanada'daki Alberta Bitümlü Şistleri rezervlerinin yaklaşık 80 milyar ton olduğu belirlenmiş iken daha sonraki birkaç yıl içinde bu rezervin 153 milyar ton (50 milyar varil petrol eşdeğeri) olduğu anlaşılmıştır {7}. 1977 Eylül'ünde İstanbul'da yapılan 10. Dünya Enerji Konferansında sunulan bir tebliğde ise bu değer 950 milyar varil petrole eşdeğer olduğu bildirilmiştir {10}. Her ne kadar değişik kaynaklardaki dünya bitümlü şist rezerv miktarlarındaki önemli farklılıkların bir sebebi bu ise de diğer bir sebep kaynaklardaki tabloların düzenleniş biçimidir. Şöyleki bazı tablolar petrolü kumları kapsamakta, bazıları ise rezerv miktarlarını yapay petrol eşdeğerleri açısından vermektedir. Nitekim ülkemizdeki asfaltit rezervlerinde bazen bitümlü şist olarak alındığı da olmuştur {7}.

Dünya bitümlü şist rezervlerinin, ülkelere göre yapay petrol eşdeğerleri cinsinden belirlenmiş miktarları Tablo 2.7.'de görülmektedir. Tabloda ton başına en az 10 galon petrol verebilecek kalitedeki yatakların tahmini rezervleri verilmiştir {6}.

Ülkeler	Tahmini Rezerv (Milyon Varil)
A.B.D.	
Kolorado, Utah, Wyoming Eyaletleri	2.000.000
Orta ve Doğu Eyaletleri	200.000
Arjantin	400
Avusturalya (Tasmanya dahil)	770
Balkanlar ve Orta Avrupa (Arnav., Avus.,Bulg.,Çekos.,İsviçre, Yugoslavya dahil)	340
Batı Almanya	2.000
Birmanya (Burma)	2.000
Brezilya	800.000
Çin Halk Cumhuriyeti	2.000
Füshun,Mançurya	2.100
Diğer yataklar	21.000
Fransa	425
Güney Afrika Birliği	130
İngiltere	1.000
İskoçya	580
İspanya	280
İsrail	20
İsveç	2.500
Kanada (Alberta yatakları)	50.000
Kongo Cumhuriyeti	100.000
Lüksemburg	700
Sicilya	35.000
S.S.C.B.	
Estonya ve Leningrad Bölgesi	22.000
Birliğin diğer Avrupa devletleri	13.000
Sibirya	80.000
Şili	20
Tayland	800
Ürdün	45
Yeni Zelanda	560
Toplam	3.337.670

Tablo 2.7.:Ülkelere göre dünya bitümlü
şist rezervleri

Ülkemizde bitümlü şistlerin petrol eldesi açısından rezerv değerlendirilmesi yapılmadığı için Tablo 2.7.'deki değerlerle ülkemiz rezervlerini karşılaştırmak mümkün değildir. Fakat jeolojik düzeyde sağlıklı bir rezerv tesbiti yapılmamış olmakla birlikte ülkemiz bitümlü şistlerinin tahmini jeolojik rezervleri 5 milyar tonun üzerindedir {1}. Her ne kadar ülkemizdeki bitümlü şist rezervleri ile diğer ülkelerdeki rezervlerin nitelik ve nicelik yönünden karşılaştırılmaları henüz zor ise de eldeki çok sınırlı veriler, dünya petrol üretiminde kullanılan belli başlı bitümlü şistlerle kıyaslandığında, ülkemiz bitümlü şistlerinin bazı yönlerden yüksek kalitede oldukları görülmektedir. Bu açıdan da ülkemiz bitümlü şistleri önem taşımaktadır {11}.

2.3.1.2. BITÜMLÜ ŞİST TÜRKİYE REZERVLERİ

Ülkemizdeki bitümlü şistlerle ilgili ilk bilimsel çalışmalar 1928 yılında petrol elde etmek amacıyla yapılmıştır. Fakat rezervlerin kerojen yönünden zayıf oldukları gerekçeyle petrol üretimine elverişli olmayacağı düşünülerek çalışmalara ara verilmiştir {7}.

1935 yılında M.T.A. Enstitüsü kurulduktan sonra da aynı amaçlı incelemeler sürdürülmüş ve 1938 yılında Bolu-Mengen bölgesi şistlerinden petrol eldesi deneyleri şist sahasında yapılmıştır. Deney sonuçlarına göre bu işlemin ekonomik olmadığı görüldükçe bu tip çalışmalardan vazgeçilmiştir {1}.

Ancak, yakın geçmişte, konunun öneminin anlaşılması ve teknolojik gelişmelerin düşük tenörlü bitümlü şistlerin de kullanılmasının ekonomik olabileceği sonucunu ortaya çıkarması üzerine M.T.A. Enstitüsü tarafından 1965 yılından itibaren incelemelere yeniden başlanmıştır. M.T.A. Enstitüsü tarafından bugüne kadar yapılan çalışmalar sonucunda Türkiye'nin çeşitli bölgelerinde (Trakya, Orta ve Doğu Anadolu bölgeleri hariç) ve değişik stratigrafik horizonlara dağılmış çok zengin bitümlü şist yataklarının olduğu anlaşılmıştır. Bu yataklar genellikle tektonik hareket sonucu meydana gelen sığ basenlerde oluşmuş olup Kretase, Mezozoik, Oligosen, Neojen, Eosen, gibi değişik jeolojik yaşlara sahiptirler. Bulunan yataklar arasında endüstri sahalarına yakınlığı ve işletilmesinin ekonomik yönü gözönüne alınarak, öncelikle önemli görülen yedi sahanın genel jeolojik incelemesi tamamlanmıştır [1].

Bu sebeple, ülkemizin sahip olduğu bitümlü şist sahalarını ayrıntılı jeolojik incelemeleri tamamlanmış ve tamamlanmamış sahalar olmak üzere iki ana grup altında incelemek daha anlamlı olacaktır.

A) Türkiye'nin Ayrıntılı Jeolojik Etüdleri Tamamlanmış Bitümlü Şist Sahaları : {1,6,7}

1) Bahçecik-İzmit Sahası :

Türkiye'nin kuzey-batısında, İzmit körfezinin güneyinde, Bahçecik bucağının ise batısında olan saha Marmara Denizi kıyısında yer alır.

Sahadaki bitümlü şistler, Oligosen çökelleri içinde olup kalınlıkları 20-270 cm. arasında değişen 16 ayrı seviyeye sahiptirler. 418-1875 kcal/kg arasında değişen ısı değeri olan bu bitümlü şistlerdeki kül oranı % 70 olup kerojen yüzdesi ise 3-12,8 arasındadır. Sahada hesaplanan jeolojik rezerv 100 milyon tondur. Bitümlü şist bantlarının önemli kalınlıkta olan steril tabakalarla arakatkılı oluşu işletmecilik açısından olumsuz etkiler yaratmaktadır.

2) Beypazarı-Ankara Sahası :

1940 yılından beri bilinen bu saha Ankara'nın 130 km. batısında yer almaktadır.

Havzadaki kömür zonunun yaklaşık 15 metre üzerinde bulunan bitümlü şistler Miyosen yaşlı gölsel Hırka Formasyonu içinde yer alırlar. Yapılan analizlere göre ısı değeri 0-2616 kcal/kg, ortalama kül oranı % 65 olan 1030 milyon ton rezerv belirlenmiştir. Rezervin ortalama kalınlığı 11 metre olup kerojen oranı % 4-5 arasındadır.

Bu sahada yapılan 150 sondaja dayalı M.T.A. Enstitüsü fizibilite çalışmalarına göre ısı değeri 850 kcal/kg ve daha yüksek olan toplam görünür rezerv 309.878.738 ton, toplam üretilebilir rezerv ise 196.434.879 ton olarak belirlenmiştir.

3) Burhaniye-Balıkesir Sahası :

Türkiye'nin batısında, Ege denizi kıyısındaki bu küçük saha Burhaniye ilçesinin 1 km. doğusunda yer almaktadır.

Sahadaki bitümlü şistler Miyo-Pliyosen jeolojik yaşında olup Şarköy Formasyonunda yer almakta ve en fazla 4 metre kalınlığa ulaşabilmektedir. Bitümlü şistlerinin ısı değeri 1768 kcal/kg'a kadar çıkabilen sahada 80 milyon tonluk jeolojik rezerv tesbit edilmiştir. Şistlerin kerojen oranı % 5-6 arasındadır.

4) Gölpaazarı-Bilecik Sahası :

Bilecik ilinin 35 km. kadar Kuzey-doğusunda olan saha Göynük sahasının uzantısı niteliğindedir.

Oligosen jeolojik yaşındaki bitümlü şistler steril seviyelerle beraber 25-75 metre kalınlığa sahiptir. Isı değeri en fazla 1265 kcal/kg olup kerojen oranı % 10 kadardır.

356 milyon tonluk jeolojik rezerve sahip olan sahadaki steril tabakaların büyük kalınlık göstermesi yüzünden sahanın ekonomik olmadığı anlaşılmıştır.

5) Göynük-Bolu Sahası :

Bu saha, Türkiye'nin kuzey batısında, Marmara Bölgesi'nin doğusunda, Bolu'nun Göynük ilçesinin ise 27 km. güney-batısında yer alır.

Sahadaki bitümlü şistler Oligosen yaşlı gölssel kireçtaşları ile arakatkılı durumundadırlar. Kalınlığı 100-150 metre arasında değişen bitümlü şist zonunda % 20 oranında steril kısım mevcuttur. Yapılan analiz sonuçlarına göre ortalama yoğunluğu $2,40 \text{ gr/cm}^3$ olan bitümlü şistlerin ısı değeri 0-2450 kcal/kg, kerojen oranı ise % 1,0-19,6 arasında

değişmekte olup ortalama kül oranı % 60,5 olarak bulunmuştur. Ülkemizde bilinen en yüksek jeolojik rezerv tesbiti bu bölgede yapılmış olup tahmini rezerv 2,5 milyar tondur. Bu özelliklerinden başka açık işletmeye ve tesislerin elverişli topografik şartlara uygun olması sahanın önemli bir potansiyel olarak gözönünde tutulmasını gerektirir.

6) Seyitömer-Kütahya Sahası :

Seyitömer sahası Türkiye'nin batısında, Kütahya'nın ise 30 km. kuzeybatısındadır.

Saha bitümlü şistleri Neojen jeolojik yaşlı olup Linyit serilerinin üzerinde yer almıştır. Burada, şist yapısı göstermeyen yüksek ısıllığa sahip yanıcı özellikteki çökellerde bulunmaktadır. Oluşum kalınlığı 20-40 m. olan bitümlü şistlerin ısıllık değeri 3000 kcal/kg'a kadar çıkmaktadır. Bulunan jeolojik rezerv 1000 milyon ton olup kerojen oranı % 1,5-12,7 arasındadır.

7) Ulukışla-Niğde Sahası :

Türkiye'nin güneyindeki bu saha Niğde'nin Ulukışla İlçesinin 8 km. batısında yer almaktadır.

Ulukışla Formasyonu içinde ve bir kaç seviye şeklindeki bitümlü şistler Miyosen yaşlı olup kalınlıkları 2,5-13 m arasında değişmektedir. Sahadaki bitümlü şistlerin ısıllık değeri 630-2790 kcal/kg, kerojen oranı % 10-13,7 arasında olup ortalama olarak % 65'lik bir kül oranına sahiptir. Belirlenen jeolojik rezerv ise 130 milyon ton kadardır.

Ülkemizin, ayrıntılı jeolojik etüdları tamamlanmış sahalarının çeşitli özellikleri ve rezervleri Tablo 2.8.'de toplu olarak verilmiştir.

S A H A	Jeolojik Yaşı	Kalınlığı (m)	Kerojen Oranı (%)	Ortalama Kül Oranı (%)	Isıl Değeri (kcal/kg)	Görünür Rezervi (Milyon ton)	Jeolojik Rezervi (Milyon ton)
Bahçecik-İzmit	Oligosen	0-2,7	3-12,8	70	418-1875	-	100
Beypazarı-Ankara	Miyosen	11	4-5	65	0-2616	309	1030
Burhaniye-Balıkesir	Miyos-Pliyosen	4	5-6	-	0-1768	-	80
Gölpazarı-Bilecik	Oligosen	25-75	10	-	0-1265	-	356
Göynük-Bolu	Oligosen	100-150	1-19,6	60,5	0-2450	400	2500
Seyitömer-Kütahya	Neojen	20-40	1,5-12,7	63,5	0-3000	480	1000
Ulukışla-Niğde	Miyosen	2,5-13	10-13,7	65	630-2790	-	100

Tablo 2.8.: Türkiye'deki ayrıntılı jeolojik etüdları tamamlanmış sahalar ve özellikleri

B) Türkiye'nin Ayrıntılı Jeolojik Etüdları Tamamlanmış Bitümlü Şist Sahaları : { 6,7 }

1) Akseki-Antalya Sahası

Türkiye'nin güneybatısında, Toros dağları arasındaki bu sahada 52 bin tonluk bir jeolojik rezerv tahmin edilmektedir. Kretase yaşlı sahada oluşum kalınlığı 7 m. ve kerojen oranı % 9-11 arasında olan bitümlü şistler mevcuttur.

2) Beyşehir-Konya Sahası :

Ülkemizin güneyinde, Konya'nın ise güney-batısında bu sahada Mezozoik zamana ait kalınlığı 100 m, kerojen oranı % 6-7 olan bitümlü şistler bulunmaktadır. Sahanın ayrıntılı

jeolojik rezervi tesbit edilmemiştir.

3) Demirci-Manisa Sahası :

Manisa'nın kuzey-batısında bu sahada Neojen yaşlı 127 milyon tonluk bitümlü şist rezervi mevcuttur. Dluşum kalınlığı 16 m olan bitümlü şistlerdeki kerojen oranı % 2-6 arasında değişmektedir.

4) Doyran-Antalya Sahası :

Bu saha Türkiye'nin güney-batısında, Akdeniz kıyılarında yer almaktadır. Sahada Kretase jeolojik yaşında, muhtemel rezervi 17,0 milyon ton olan bitümlü şistlerin oluşum kalınlığı 2 m, kerojen oranı ise % 7-16,8 arasındadır.

5) Kilis-Gaziantep Sahası :

Türkiye'nin güney-doğusunda, Gaziantep'in ise güney-batısındaki sahada jeolojik rezerv tesbiti yapılmamış olmakla birlikte bitümlü şist rezervinin önemli miktarda olduğu sanılmaktadır. Kerojen oranı % 7-9 olan sahanın jeolojik yaşı Kretase'dir.

6) Mengen-Bolu Sahası :

Eosen yaşlı saha ülkemizin kuzey-batısında Bolu'nun ise kuzey doğusundadır. 175 milyon tonluk tahmini rezervi olan bitümlü şistlerin oluşum kalınlığı 30-40 m olup kerojen oranı % 5-15 dolayındadır.

7) Suluova-Amasya Sahası :

Tahmini jeolojik rezervi 4,8 milyon ton olan bu

saha Türkiye'nin kuzeyindedir. Eosen yaşı bitümlü şistlerin oluşum kalınlığı 10 m olup % 5-9,7 arasında değişen kerojen oranı belirlenmiştir.

8) Ünye-Ordu Sahası :

Türkiye'nin kuzey-doğusundaki bu sahada jeolojik rezerv tesbiti yapılmamıştır. Fakat Eosen yaşı bitümlü şistlerin kerojen oranı % 1-30 arasında olup ortalama oluşum kalınlıkları 4 m civarındadır.

Ayrıntılı jeolojik etüdlere tamamlanmamış olan bitümlü şist sahalarımızın rezervleri ve bazı özellikleri Tablo 2.9.'da özetlenmiştir.

SAHA	Jeolojik Yaşı	Oluşum Kalınlığı (m)	Kerojen Oranı (%)	Jeolojik Rezerv (Milyon ton)
Akseki-Antalya	Kretase	7	9-11	0,052
Beyşehir-Konya	Mezozoik	100	6-7	-
Demirci-Manisa	Neojen	16	2-6	127
Doyran-Antalya	Kretase	2	7-16,8	17
Kilis-G. Antep	Kretase	-	7-9	-
Mengen-Bolu	Eosen	30-40	5-15	175
Suluova-Amasya	Eosen	10	5-9,7	4.8
Ünye-Ordu	Eosen	4	1-30	-

Tablo 2.9.: Türkiye'de ayrıntılı jeolojik etüdlere tamamlanmamış sahalar ve özellikleri

Ülkemizde iki ana grup halinde açıklanan bu sahalar-
dan başka üzerinde henüz çalışma yapılmamış Acıpayam, Akşe-

hir-Konya, Akyazı, Andırın-K.Maraş, Balıkesir, Bayati, Besni-Adıyaman, Bozdoğın, Bucak, Burdur, Develi-Kayseri, Eğri-dir, Erzincan, Hafik-Sivas, Ilgaz, Isparta, İnegöl, Kahta, Kaleciler, Karacaviran, Kayadibi, Merzifon, Sungurlu, Tarsus, Üçpınar, Zıvank bölgelerinde de bitümlü şistlerin varlığı tesbit edilmiştir. Diğer taraftan, ülkemizdeki bitümlü şist rezervlerini barındıran sahaların açıklanan bütün bu sahalar-la da sınırlı kalmayacağı da bilinmelidir. Her geçen gün yeni bir rezervin tesbit edilemeyeceğini hiç kimse iddia edemez. Bu sebeple bitümlü şist arama ve değerlendirme çalışmalarına devam edilmektedir {7}.

Türkiye'de bilinen belli başlı bitümlü şist sahaları Şekil 2.1.'de ayrıntılı olarak belirtilmiştir {1}.

2.2. BITÜMLÜ ŞİSTLERİ DEĞERLENDİRME ÇALIŞMALARI

2.2.1. DÜNYADAKİ DEĞERLENDİRME ÇALIŞMALARI

18'nci yüzyıldan beri varlıkları bilinen bitümlü şistleri ilk değerlendirme çalışmaları, deneysel düzeyde, 1830'da Lavrent de Reichenbach, 1839'da Sellirgne ve Artun tarafından yapılmıştır. 1845'de ise Young, İskoç bitümlü şistlerini büyük miktarlar halinde damıtmayı başarmıştır. Daha sonra 1856'da Saksonya'da, 1862'de Buxiere'de ve 1883-84'te A.B.D.'de ve 1890'da Kanada'da bitümlü şistleri damıtmak amacıyla endüstriyel girişimlerde bulunulmuş ve giderek önemli işletme faaliyetleri görülmüştür. 1850-1950 yılları arasında Avustralya, S.S.C.B. (Estonya), İsveç, İspanya, Çin (Mançurya-Füshun), Güney Afrika Cumhuriyeti ve Almanya'da da değişik tarihlerde bitümlü şist sanayileri kurulmuştur. Bu işletmelerden İsveç ve Almanya'dakiler II.Dünya Savaşı sırasındaki petrol ihtiyacını karşılamak için tesis edilmiştir. Günümüzde S.S.C.B., Kanada ve Çin Halk Cumhuriyeti dışında diğer ülkelerdeki bitümlü şist sanayileri (pilot tesis düzeyinde üretim yapanlar hariç) teknolojik ve ekonomik zorluklar yüzünden birer birer kapatılmışlardır. Bunun en canlı örneği, İskoçya'da bir asırdan bu yana yağ, yakıt ve kimyasal madde üreten bitümlü şist işletmesinin devlet yardımı kesilmesi yüzünden 1964 yılında kapanışdır {7}.

Başlangıçta, bitümlü şistlerle çoğunlukla yapay petrol elde etmek amacı ile ilgilenilmiştir. Halbuki son yüzyılda bitümlü şistler yapay petrol üretiminin dışında, katı

yakıt olarak termik santrallerde, gübre olarak tarım sektöründe ve gaz yakıt elde etmede kullanıldığı gibi küllerinden çimento sanayi ile inşaat ve refrakter malzemeleri yapımında yararlanmanın dışında içinde bulundurduğu eser elementlerin kazanılması gibi çok çeşitli alanlarda değerlendirilmektedir. Hepsi başlı başına bir sanayii olan bu alanların ayrıntılı olarak incelenmesi yararlı olacaktır.

Yapay Petrol Eldesinde Kullanım :

Bitümlü şistler, her ne kadar değişik alanlarda değerlendirilebilmekte iselerde, bunlarla yapılan çalışmaların çoğunluğu yapay petrol elde etmek amacını taşımaktadır. Günümüzdeki 110 milyar tonluk bir görünür petrol rezervine karşın bütün dünya bitümlü şistleri ve petrollü kumlarından bir araştırmaya göre {5} 448 milyar ton, diğer bir araştırmaya göre {11} ise 530 milyar tonluk yapay petrol elde etmenin mümkün olduğunun hesaplanması bu amaçla yapılan çalışmaların haklılığını vurgulamaktadır. Bitümlü şistlerden ekonomik olarak petrol elde edebilmek için kullanılacak yakıtlardan ton başına en az 10 galon ürün alınabilmelidir. Bu özelliğe sahip yataklardan yapay petrol elde edilmesi, bitümlü şistin bir retort'ta ısıtılmasıyla gerçekleştirilir. Üretim için biri yer altında (IN-SITU) diğeri yer üstünde (EX-SITU) olmak üzere iki yöntem uygulanmaktadır. Her iki yöntemde ana işlem, ısı etkisiyle, bitümlü şistin yapısında bulundurduğu organik bileşiklerin gaz halinde alındıktan sonra yoğunlaştırılması biçimindedir. Yoğunlaştırma sonunda elde edilen petrol,

kendine has bazı özellikler taşıyan rafinerilerde rafine edilir. Bu yöntemlerin birbirine göre bazı üstünlükleri ve sakıncalı tarafları bilinmektedir {1,6}.

Yapay petrol elde etmek amacıyla günümüzde çeşitli ülkelerde yapılan çalışmalar şu şekilde özetlenebilir;

A.B.D.'deki petrol, doğal gaz ve kömür kaynakları rezervlerinin fazla olması, bu ülkedeki bitümlü şist rezervlerinden yararlanmayı geri planda tutmuştur. Yapılan bütün çalışmalar pilot tesis düzeyinde olup daha ileri tarihte üretime geçecek şekilde çeşitli projeler üzerinde çalışılmaktadır.

Dünyada yıllardır faaliyette bulunan üç bitümlü şist endüstrisinden ikisini bünyesinde bulunduran Çin'de bu sanayi 1920'de kurulmuş ve hızla gelişmiştir. Günümüzde ülke ihtiyacı olan petrolün 1/3'ünü bu yoldan karşılayan Çin'deki bitümlü şistlerin kerojen oranı düşük olmasına rağmen, bitümlü şistler kömür yataklarının hemen üzerinde yer aldığı için işletme masrafları düşük olup halen işletilmektedir.

Geniş alanlara yayılmış petrollü kumlar şeklindeki rezervlere sahip olan Kanada'da 1890'dan bu yana süre gelen araştırmalara karşın çağdaş anlamdaki ilk sanayii 1968 yılında kurulan işletme ile başlamıştır. Halen orta büyüklükteki üç işletme ile öncü deneme işletmeleri niteliğindeki birkaç işletme yapay petrol üretimini sürdürmektedir {10,12}.

Rusya, dünyada Çinden sonra bitümlü şist endüstri-

sinin en geliştiği ikinci ülke olup gerçek işletme boyutlarındaki çalışmalar 1921'li yıllarda başlamıştır. Estonya'daki en önemli işletmede, ülkede yapılan bitümlü şist üretiminin % 80'inden fazlası gerçekleştirilmektedir. Geri kalan üretimin büyük bir kısmı ise Leningrad civarında yapılmakta olup 1975'teki yapay petrol üretiminin 29 milyon varil olduğu sanılmaktadır {9}.

Brezilya'da ise II.Dünya savaşından bu yana aralıklarla yapılan araştırmalar sonunda 1972 yılında bir pilot tesis kurulmuş olup ekonomik seviyede üretim yapma çalışmalarına hız verilmiştir.

Bu ülkelerden başka İsveç ve İspanya'da 1964-65 sonuna kadar bitümlü şistlerden yapay petrol üretilmekte iken tesisler rafineriye çevrilmiştir. Tayland'da da aynı amaçla bir pilot tesis kurulmuş durumdadır.

Termik Santrallarda Kullanım :

Parçalanıp, öğütüldükten sonra toz haline getirilen bitümlü şistleri termik santrallarda doğrudan doğruya, ya da kömürle karıştırıp yakmak suretiyle enerji üretmek mümkündür. Ağırlıkça % 3-12 dolayında kerojen içeren bitümlü şistleri enerji üretiminde kömür karıştırılmaksızın kullanmak mümkündür. Yapılarına ve yakılma yöntemlerine göre, ortalama % 60 oranında kl bırakan bitümlü şistlerdeki bu oran, aynı amaçla kullanılan linyitlerden açığa çıkan kl miktarından oldukça yüksektir {13}.

Yeryüzünde bitümlü şist kullanan termik santrallerin en eski ve en ünlüleri SSCB'deki Estonya bölgesindedir. Burada 1625 ve 1600 MW gücündeki iki santral 1921 yılından beri elektrik üretmektedir. Bu bölgede üretilen şistin % 60 kadarı enerji üretimi için harcanmaktadır. Batı Almanya'da Dönnhauser'de 10 MW kapasitesindeki santral 1959 yılından bu yana, İsveçte'ki termik santralde ise 1945'ten beri elektrik üretilmektedir. Diğer yandan Çin Halk Cumhuriyetinde, üretilen bitümlü şistlerin 1/3'i genellikle kömürle karıştırılarak aynı amaçla kullanılmaktadır. Tayland ve Romanya'da da yakıt olarak bitümlü şistleri kullanacak termik santraller yapım halindedir. 1970'lerde ortaya çıkan petrol krizi nedeni ile hızlı bir gelişme gösteren akışkan yatakta yakma teknolojisi bitümlü şist konusunda önemli avantajlar sağlamıştır. Bunlardan en önemli iki tanesi; Yanma sıcaklığı düşük olduğu için 1000 kkal/kg'dan daha düşük ısı değerli yakıtları ve dolayısıyla bitümlü şistleri enerji girdisi yapması, bitümlü şistin anorganik yapısında bulunan kalsiyum ve magnezyum karbonatların kalsinasyonu yoluyla, oluşan kükürtdioksit gazının bir kısmının yatakta tutularak çevre kirliliğini azaltıcı olmasıdır.

Gaz Yakıt Eldesinde Kullanım :

Rusya'da Estonya bölgesindeki yataklardan başka Slantze bölgesi yataklarından da gaz yakıt elde edilmekte olup üretilen gaz, şehir gazı olarak kullanılmaktadır. A.B.D.'de 1960'lardan bu yana bitümlü şistlerden gaz yakıt elde etmek amacı ile yapılan araştırmaların yanında bir pilot tesisin yapımında

tamamlanmıştır. Ayrıca, Amerika'nın doğusundaki bazı bitümlü şist rezervlerinde bulunan doğal gazın değerlendirilmesine çalışılmaktadır {7}.

Nadir Elementlerin Eldesinde Kullanım :

Amerika'da yapılan araştırmalara göre bitümlü şistlerin sodyum-alüminyum karbonat, sodyum bikarbonat yanında bol miktarda alüminyum içerdiği belirlenmiştir {13}.

Bitümlü şistlerden İsveç'te uranyum {6}, Romanya'da ise demir {14} elde edilmektedir. Demir, Romanya'da geliştirilen büyük buhar kazanlarında bitümlü şistin yakılması prosesinde elde edilmiştir.

Bütün bunlardan başka yine A.B.D.'de yapılan çalışmalar sonucunda bitümlü şistlerin ikincil ürünleri olarak; vaks, parafin, asfalt, etilen, propilen, bütilen, benzen ve nafta elde edilebileceği gözlenmiştir.

Ayrıca bitümlü şistlerden amonyak ve kükürt elde etmenin yanında, bitümlü şistler ilaç yapımında (S.S.C.B.-Kashpir) ve humuslu gübre hazırlanmasında da kullanılmaktadır.

Termik santrallarda kullanıldıktan sonra elde edilen bitümlü şist külünden çimento yapımında, yol kaplamalarında, yalıtım ve inşaat malzemeleri yapımında geniş ölçüde faydalanılmakta mümkündür.

Dünyanın çeşitli bölgelerindeki bitümlü şistleri değerlendirme çalışmaları; işletme şekilleri, işletme süreleri ve üretim amaçlarını kapsayacak şekilde Tablo 2.10.'da özetlenmiştir {6}.

Kıtalar ve Ülkeler	Bitümlü Şist Rezervinin			
	İşletme devresi	İşletme Şekli	Kerojen Oranı %	Üretim Amacı
AFRİKA				
Güney Afrika Cum.	1935-1962	Yeraltı	19,5	Sıvı yakıt
AMERİKA				
A.B.D.	1884'den beri	Yeraltı	10,6	Sıvı yakıt
Brezilya	1897'den beri	Yeraltı	11,4	Sıvı yakıt
Kanada	1890'dan beri	Yeraltı	-	Sıvı yakıt
ASYA				
Çin Halk Cum.	1920'den beri	Açık İşletme	5,5	Sıvı yakıt, elektrik
AVRUPA				
B.Almanya				
Dotternhausen	1959'dan beri	Açık İşletme	4,5	Çimento, elektrik
Messel	1884-1963	Açık İşletme	7,0	Sıvı yakıt
Württemberg	1938-1949	Açık İşletme	3,4-7,8	Sıvı yakıt
Fransa				
Autun	1839-1957	Yeraltı	6,1	Sıvı yakıt
St.Hilaire	1943-1948	Yeraltı	5,0-7,0	Sıvı yakıt
İskoçya	1864-1885	Yeraltı	16,5	Sıvı yakıt
	1885-1940	Yeraltı	10-12,5	Sıvı yakıt
	1940-1963	Yeraltı	8,2	Sıvı yakıt
İspanya	1922-1965	Yeraltı	17,6	Sıvı yakıt
İsveç	1941-1964	Açık İşletme	5,7-7,6	Sıvı yakıt, çimento, elektrik, uranyum
S.S.C.B.				
Estonya	1921'den beri	Yeraltı	22,3	Sıvı yakıt, şehir gazı, elektrik
Kashpir	1960'tan beri	Yeraltı	18,0	Sıvı yakıt, şehir gazı, elektrik
Slantze	1952'den beri	Yeraltı	7,0	Sıvı yakıt, şehir gazı, elektrik
OKYANUSYA				
Avustralya	1947-1957	Yeraltı	38,0	Sıvı yakıt
Yeni Zelanda	1900-1910	Yeraltı	15,5	Sıvı yakıt

Tablo 2.10.: Dünyadaki bitümlü şist rezervlerinin değerlendirilme şekilleri

2.2.2. TÜRKİYE'DEKİ DEĞERLENDİRME ÇALIŞMALARI

Bitümlü şistlerin: çeşitli alanlarda değerlendirilebilme imkanının olması, ülkemizin petrol ve petrol ürünlerine ihtiyacının fazla olması, yapılan bir araştırmaya göre {5} kömür rezervlerimizin 32.10^{15} , bitümlü şist rezervlerimizin ise $7,6.10^{15}$ kcal'lik bir ısı verebilecek düzeyde bulunması gibi bir çok etkenler ülkemizde bitümlü şistler üzerinde araştırma çalışmalarının hızlandırılmasını zorunlu hale getirmektedir. Çeşitli sebepler yüzünden aralıklı olarak sürdürülen çalışmaların, 1965 yılında M.T.A. Enstitüsü tarafından daha anlamlı bir şekilde başlatıldığı önceki bölümde belirtilmişti. Fakat, başlatılan bu çalışmalar çeşitli sebeplerden laboratuvar çalışmaları düzeyinden öteye gidememiştir.

İlk olarak 1974 yılında M.T.A. Enstitüsü bünyesinde yaptırılan akışkan yataklı fırında Beypazarı ve Göynük sahalarına ait bitümlü şistlerin yakma denemeleri gerçekleştirilmiştir. 850 kcal/kg ve daha yüksek ısı değerli Beypazarı bitümlü şistleri ile yapılan deneyde fırındaki yakıt/hava oranının sabit tutulamaması yüzünden $800-850^{\circ}\text{C}$ gibi düşük bir yanma sıcaklığı elde edilmiş, Beypazarı linyitleri ile karıştırılıp yakılan bitümlü şistlerde ise linyit oranının artması ile küçük miktarda da olsa bir sıcaklık yükselişi gözlenmiştir. Göynük sahası bitümlü şistleri ile yapılan akışkan yataklı fırındaki yakma deneylerinde ise düzgün akışlı bir yanma sonunda 750°C ile 875°C arasında değişen yanma sıcaklıkları elde edilmiştir {15}.

M.T.A. Enstitüsü bünyesindeki bir başka çalışmada Beypazarı bitümlü şistlerine 550-600°C ta retortlama yöntemi uygulanarak ağırlıkça % 5,5 oranında sıvı yakıt ile düşük ısı değerli gaz yakıtın elde edilebileceği sonucu bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar bugün için ekonomik olmadığından Beypazarı bitümlü şistlerinin şimdilik sadece termik santrallarda katı yakıt olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur{15}.

T.E.K. tarafından, Seyitömer termik santralinde, kullanılan linyite 1/5 oranında bitümlü şist katılarak yapılan deneylerde olumlu sonuç alınmış ve ileride bu oranda bitümlü şist yakılması planlanmıştır {16}.

Bütün bu çalışmaların ışığı altında öncelikle, ülkemiz bitümlü şistlerinin gerçek durumlarının daha sağlıklı olarak incelenmesi gerektiği düşünülerek M.T.A. Enstitüsü tarafından Beypazarı sahasından başlamak üzere sırası ile Göynük, Seyitömer, Gölpazarı ve Bahçecik sahalarında fizibilite safhasına gelinmeside planlanmış bulunmaktadır {16}.

T.P.A.O.'daki planlama çalışmaları ise bitümlü şistlerden laboratuvar düzeyinde yapay petrol elde etmeyi amaçlamıştır.

Bunlardan başka Seyitömer, Gölpazarı, Göynük ve Beypazarı'nda (2 adet) kurulmak üzere toplam beş termik santralin sadece bitümlü şist yakmak suretiyle enerji üretmesi IV.Beş Yıllık Kalkınma Planına alınmıştır.

Özet olarak, termik santrallarda yakıt olarak kullanmanın dışında, ülkemiz bitümlü şistleri üzerine önemli bir çalışma yapılmamış durumdadır. Çalışmaların bu düzeyden ileri gidememiş olması, büyük ölçüde ülkemizin ekonomik durumuna bağlı olmakla birlikte değerlendirme çalışmaları sırasında ortaya çıkan bazı sorunlarla da ilgilidir.

2.2.3. DEĞERLENDİRME ÇALIŞMALARINDA ORTAYA ÇIKAN SORUNLAR

Bitümlü şistlerin değerlendirilmesi sırasında ortaya çıkan en önemli sorun yatırım sorunudur. Geçmiş yıllarda ham petrolün daha kolay elde edilebilmesi bu yöndeki çalışmaların bazı istisnalar hariç- ileri tarihlere bırakılmasını, dolayısıyla her geçen günün yatırımların maliyetine olumsuz yönde etkilemesi sonucunu ortaya çıkarmıştır. A.B.D.'de yapılan bir araştırmaya göre (1975-76 fiyatları ile) günde 100.000 varil bitümlü şist petrolü üretmek için gereken yatırımın 1,6 milyar dolar olması gerektiği bulunmuştur {1}. Ayrıca maliyetin % 40-60'ının madencilik safhasında harcanacağı başka bir çalışmada hesaplanmıştır {5}. Böyle büyük bir yatırım isteyen sanayii özel sektör için cazip gelmediğinden risk için devlet yardımı öngörülmektedir. Öte yandan, bitümlü şist tesislerinin kurulu olduğu varsayıldığında bu tesislerden bugün üretilecek yapay petrolün ithal edilen petrolden daha ucuz olabileceğide belirtilmiştir {1}. Katı yakıt olarak termik santrallarda bitümlü şist kullanıldığında sorunun daha az olacağıda söylenebilir. Bütün bu sorunlara ilave olarak, üretim sonunda küllerin değerlendirilmesi veya nadir element eldesi

maliyeti düşürücü faktörlerdendir.

Bitümlü şistlerin kömür gibi kırılğan olmamaları, maddencilik açısından işletilmelerini zorlaştırmaktadır. Dolayısıyla özel kazıcı ve patlayıcı maddeler kullanmak gerekir. Bu ise işletme masraflarının artması demektir. Fakat işletme kömürle birlikte yapılıyorsa harcamalar asgariye indirilebilmektedir. Ayrıca açık işletmeye elverişli yataklardaki işletme şekli masrafları olumlu yönde etkilemektedir.

Değerlendirme sırasında, hava kirliliği ve küllerin depolanması çevre kirlenmesi sorununu ortaya çıkarmıştır. Çalışmalar yeraltı yöntemi ile yapıldığında bu sorunlar asgari ölçüde önlenabilmektedir. Yerüstü yöntemi uygulandığında veya santrallarda yakıldığında ortaya çıkan külden ileri gelen sorunlar külün değerlendirilebilmesi ile kısmen azaltılabilir {1}.

Yapay petrol üretiminde veya santrallarda yakıt olarak bitümlü şist kullanılırken büyük miktarlardaki su ihtiyacında ayrı bir sorundur. Bu sorun üretim yöntemlerine ve faydanma şekillerine göre artmakta veya azalmaktadır.

Bütün bu sorunların yapılacak araştırmalarla minimum düzeye indirilebilmesi mümkün görülmektedir.

2.3. BITÜMLÜ MADDELERLE YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.3.1. SIVILAŞTIRMA ÇALIŞMALARI

Kullanım amaçlarına uygun özellikler taşıyan, sıvı ürünleri bitümlü maddelerden elde etmek için yapılan çalışma-

lar 1960'lı yıllara kadar uzanmaktadır. Katalitik hidrojenasyon, çözücü ekstraksiyonu olarak gruplandırılabilen çalışmalar esas olarak sıvılaştırma çalışmaları adı altında toplanabilir.

Katalitik hidrojenasyon grubundaki çalışmalar kömür üzerinde yoğunlaşmış olup çalışmalarda, kömürde düşük olan hidrojen yüzdesi artırılarak sıvı ürün elde etme amacı güdülmüştür. Bitümlü maddelerde, çözünebilir durumdaki bitümlü kısmın uygun çözücülerde çözülerek sıvı yakıt elde etme çalışmaları çözücü ekstraksiyonu grubundadır. Kullanılan çözücüler hidrojen verici özellikte olduğundan hidrojen karbon oranı artırılmaya çalışılmıştır. Ayrıca bu çalışmalarda, kullanılan çözücünün kritik sıcaklığı üstüne çıkıldığında, yani gaz fazdaki ekstraksiyonlarda verimin arttığı gözlenmiştir.

Hidrojenasyon çalışmalarının başlangıcı Friedrich Bergius tarafından yapılan denemelerle başlamıştır. Bu çalışmalar 200 atm. basınç altında 450°C'ta gerçekleştirilmiş olup termal krakinge uğrayan bitümlü maddedeki doymamış hidrokarbonlar hidrojenle doyurulmak suretiyle sıvı yakıt elde edilmiştir [17].

Storch ve Weller'in çalışmaları sonunda kömürden,

Kömür $\longrightarrow$ Asfalten $\longrightarrow$ Yağ

basamaklarından geçilerek sıvı ürün elde edilebildiği anlaşılmıştır [18].

Daha düşük sıcaklıkta hidrojenlemenin mümkün olduğu

Meys, Watermann ve Van Krevelen tarafından 400 atm., 300-350° C'ta gerçekleştirilen deneyler sonunda belirlenmiştir. Bu deneylerde daha fazla katalizör kullanılarak pridin ortamında çalışılmıştır {19}.

Bu yöntemlerle sıvı yakıt elde etmenin zorlukları, araştırmacıları çözücü ekstraksiyonu ile sıvı ürün elde etme yoluna itmiştir. Çözücü ekstraksiyonu ile yapılan araştırmalarda, çeşitli araştırmacılar tarafından benzen, alkol, eter, kloroform, karbon sülfür, pridin, kinolin gibi çözücüler denenmiştir. Araştırmacılardan Wheeler pridin, Fischer ve Bune ise benzen sistematiğini geliştirmişlerdir. Çözücü sınıflaması ve çözünmenin mekanizmasında fiziksel ve kimyasal şartların incelenmesi sonunda ekstraktların kolloidal yapısı, yüzey gerilim faktörleri, vizkozite ölçümleri ve çözücünün kaynama noktasının çözünme verimini etkilediği ve oksijen ihtiva eden çözücülerinde farklı kısımları çözdükleri belirlenmiştir {19}.

Çözücüler üzerinde yapılan çalışmalar sonunda, çözücüler etkilerine göre beş grupta toplanmıştır {18}.

1) Normal çözücüler :

Normal çözücülerle düşük çözünme verimi sağlanır. Bitümlü madde içindeki reçine ve vaksları ekstrakte edebilen bu çözücülerle 120°C sıcaklığa kadar çıkabilir. Örnek çözücü: Etil alkol.

2) Spesifik çözücüler :

220°C'da yüksek verim sağlayan bu tip çözücülerle

yapılan ekstraksiyon bir çeşit fiziksel çözünmedir. Örnek çözücü : Pridin.

3) Degratif Çözücüler :

Bitümlü maddeler için oldukça verimli olan bu çözücüler ekstraksiyon sonucu tekrar kazanılabilirler. Degratif çözücülerle 425°C gibi yüksek sıcaklıklarda çalışıldığından çözünme verimi artmaktadır. Çünkü 425°C gibi yüksek sıcaklıklarda bitümlü maddeler termal krakinge uğrarlar. Örnek çözücü : Antrasen yağı, fenantren.

4) Reaktif Çözücüler :

Bu tip çözücüler, bitümlü madde ile reaksiyona girerek ekstraksiyon yaptıklarından istenilen amaca uygun ürünler elde etmek mümkündür. Reaktif çözücüler tekrar hidrojene edilebilir. Örnek çözücü : Tetralin.

5) Yüksek Reaktiviteye Sahip Çözücüler :

Bitümlü maddeyi kuvvetli bir krakinge uğratarak küçük moleküllere ayıran bu çözücüler yakıt teknolojisinden çok kimyasal yapı araştırması için önem taşımaktadırlar. Örnek çözücü sistem : Alkali-Oksijen gazı.

2.3.2. EKSTRAKSİYON ŞARTLARININ ÇÖZÜNME VERİMİNE ETKİSİ

Bilindiği gibi ekstraksiyon verimi ve ekstraksiyon hızı ekstraksiyon şartlarının seçimine bağlıdır. Yapılan seçim ne kadar iyi yapılırsa ekstraksiyon o kadar çabuk ve verimli olur.

Yapılan araştırmalarla tane büyüklüğünün ekstraksiyon hızına etki etmesine rağmen verim üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Her ne kadar tane büyüklüğü ekstraksiyon verimini etkilemesede yapılan bir öğütme işleminin ekstraksiyon süresini büyük ölçüde kısalttığı gözlenmiştir. Öğütme sonunda temas yüzeyi büyüdüğü için çözücü-çözünen etkileşmesi daha fazla olacağından sonuç normal karşılanmalıdır.

Ekstraksiyon sıcaklığının yükseltilmesi ise ekstraksiyon verimini oldukça artırmaktadır. 250°C'in üzerindeki sıcaklıklar bitümlü madde yapısında önemli kimyasal değişikliklere sebep olacağından sıcaklık seçimi dikkatli yapılmalıdır {18}.

Bitümlü maddenin yumuşama sıcaklığında yapılacak bir ön ısıtma işlemi de ekstraksiyon hızını ve verimini yükseltecek yönde etki etmektedir. Kloroformun çözücü olarak kullanıldığı bir çalışmada ön ısıtmanın, sıcaklık ve sürenin çözünme verimine etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada 400°C'in üstüne çıkıldığında termal kraking hızlandığından uçuculaşma şiddetlenmiş, böylece yüksek sıcaklıktaki ön ısıtmanın çözünme verimini olumsuz yönde etkilediği gözlenmiştir {19}.

Aynı şekilde bitümlü maddenin ekstraksiyon öncesi ve ekstraksiyon sırasında oksidasyona uğraması, ekstraksiyon verimini düşürücü yönde etkilemiştir.

Öteyandan çözücü/madde oranının artmasıyla çözünürlük artmakta, fakat 5/1 oranının üstünde fazla bir değişme olmamaktadır {19}.

Karıştırma işlemi ise çözücü madde temasını artırdığı için önemli bir çalışma şartı olarak gözönünde tutulmalıdır {18}.

2.3.3. MİNERAL MADDE GİDERME ÇALIŞMALARI

Bitümlü şistlerin yapıları açıklanırken anorganik yapının yanında bitüm ve kerojen bulunduğu belirtilmişti. Bitümlü şistlerde bulunan anorganik kısım (bitümlü şistin bulunduğu sahaya göre 0-75 arasında değişen yüzdelerde sahiptir.) bitümlü şistin ısı değerini olumsuz yönde etkilediği gibi organik yapıyı oluşturan bitüm ve kerojenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılmasında çeşitli güçlükler doğurmaktadır. Bu güçlüklerin ve organik kısmın özelliklerinin belirlenebilmesi için yapıdaki anorganik kısmın giderilmesi gerekmektedir.

Anorganik yapının, kimyasal metodlardan başka ultrasonik, elektrostatik, magnetik gibi bazı tekniklerin yanında flotasyon ve santrifüjleme gibi yöntemlerin yer aldığı fiziksel işlemler ile giderilebilmesi imkan dahilindedir. Fakat fiziksel ayırma işlemleri, bitümlü şistlerde bulunan anorganik kısmın küçük bir bölümünün giderilmesinde etkindir. Bu sebepten bitümlü yapıdaki mineral maddenin giderilmesinde en uygun yöntem kimyasal metodlarla yapılan giderme işlemleridir. Çünkü kimyasal metodlarla anorganik yapının daha büyük bir bölümünü gidermek mümkündür.

Kimyasal metodlarla yapılan mineral madde giderme işleminde anorganik yapıda bulunan karbonat ve sülfatlar hidro-

klorik asit, silis ve silikatlar ise hidroflorik asit ekstraksiyonu yapılarak bitümlü yapıdan alınabilir. Bitümlü şistte bulunan pirit yüzdesi fazla ise bununda giderilmesi gerekir. Pirit, sodyum bor hidrür (NaBH_4), lityum alüminyum hidrür (LiAlH_4) ve nitrik asit ile giderilebildiği gibi hidroklorik asit-çinko tozu karışımı da pirit çözünürleştirilmesinde kullanılabilir.

Karbonat ve sülfatların giderilmesinde kullanılan hidroklorik asit anorganik yapının yanında organik yapıya da etki eder. Hidroklorik asidin esterleri (R-COOR), amidleri (R-CONH_2), poli sakkaritleri (-NHCHR-CO-)_n, proteinleri hidrolize uğrattığı, olefinlerle katılma reaksiyonu verdiği ve alkollerle (R-OH) alkil halidleri oluşturduğu bilinmektedir. Bu, fonksiyonel gruplara olan etki, karbon miktarında değişmelere sebep olur. Hidroklorik asit muamelesi sonucu ekstrakte edilebilir yağ asidi miktarında bir artış görülmüştür. Bu artışın, organik yapıda bulunan yağ asidi metal tuzlarının bozunmasından ileri geldiği anlaşılmıştır. Ayrıca mineral madde ekstraksiyonunun, çözücü moleküllerinin çözünebilir bitümlü yapıya daha fazla nüfuz etmesini sağlayarak çözünürlüğü artırdığı belirtilmiştir {20}.

Hidroklorik asit kullanılarak yapılan karbonat ve sülfat giderme işleminde karbonatlar



reaksiyonuna göre çözünürler. Reaksiyon devam ettiği sürece karbonatların bozunmasından ileri gelen gaz çıkışı görülür.

Sülfatlar ise asit çözeltisi ile doğrudan etkileşerek çözünüp çözelti fazına geçerler {21}.

Silis ve silikatların giderilmesi sırasında kullanılan hidroflorik asit de anorganik yapıyla birlikte organik yapıya da etki etmektedir. Hidroflorik asit, hidroklorik asidin meydana getirdiği hidroliz ve katılma reaksiyonlarını oluşturduğu gibi

$R_2C = CR_2 + R - H$, $R - H$ (Aromatik) + $R - X$, $R - OH + R - OH$ (Aromatik) fonksiyonel gruplarıyla kondensasyon reaksiyonları verir.

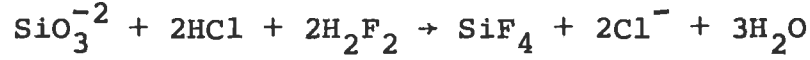
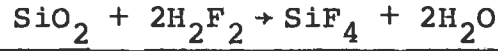
Klorür ve florür asitlerinin bitümlü şistlerle etkileşmeleri sonunda bitümlü yapıdaki O/C ve H/C oranlarında da değişimler kaydedilmiştir.

Sidney bitümlü şisti üzerinde yapılan mineral madde giderme işlemlerinin, organik yapıda meydana getirdiği değişiklikler, yapılan elementel analiz sonucunda belirlenmiştir. Bu çalışmaya ait sonuçlar Tablo 2.11.'de görülmektedir {20}.

İşlem	Kuru ve külsüz baza göre % olarak							Kül %
	C	H	N	O	S	Cl	F	
Orjinal numune	83,8	10,5	1,1	3,8	0,9	<0,5	<0,3	32,6
Çözücü ekstraksiyonu	82,8	10,5	0,8	5,0	0,9	<0,5	<0,3	30,7
HCl işlemi	84,3	10,9	0,9	2,9	0,9	<0,5	<0,3	32,6
HF işlemi	86,0	11,0	1,0	0,9	1,0	<0,5	0,9	1,7
LiAlH ₄ işlemi	85,1	11,1	0,6	2,5	0,7	<0,5	<0,3	3,9

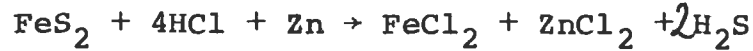
Tablo 2.11.: Sidney bitümlü şistindeki mineral madde giderme işleminin organik yapıdaki etkileri

Silis ve silikatların giderilmesi; hidroflorik asidin hidroklorik asitle birlikte



reaksiyonlar dizisiyle anorganik yapıyı etkilemesi sonunda gerçekleştirilir. Oluşan SiF_4 , beyaz renkli bir gaz halinde ortamdan uzaklaşır {21}. Bu reaksiyonlar sırasında oluşabilecek $\text{NaAlF}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, CaF_2 , MgAlF_5 ve $\text{Fe(II) [Al, Fe(III)]F}_5 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ gibi florürler bir problem teşkil etmektedirler. Amonyum karbonat veya doymamış borik asit kullanılarak, oluşabilecek bu florürleri çözeltiden almak mümkündür.

Anorganik yapıdaki pirit içeriği, çeşitli şekillerde giderilebildiği gibi çinko tozu ve hidroklorik asit etkisiyle oluşan



reaksiyonuna göre de giderilebilir. Genelde pirit giderme işlemi zor olduğu için defalarca asit muamelesini gerektirir{21}.

Mineral madde giderme işlemlerinin etkisi, her işlem den sonra yapılacak kuru (nemsiz) bazlı kül tayinleri ile ölçülebilir. Kül tayinleriyle elde edilen yüzdeler mineral madde bileşimlerini tam olarak vermezler. Bu sebeple kül tayini sonuçlarını, kesin mineral madde bileşimi olarak değilde, mineral madde giderilme işleminin sonucu olarak kabul etmek daha doğru olacaktır.

3. DENEYLER

3.1. KULLANILAN NUMUNENİN ÖZELLİKLERİ

Numune, Garp Linyitleri İşletmesinin (G.L.İ.), Seyit-Ömer Linyitleri açık ocak işletmesindeki kömür yatakları üzerinde bulunan bitümlü şist rezervlerini temsil edecek şekilde, Mad.Müh. Hasan Sülüoğlu nezaretinde Ağustos 1982'de alınarak bölümümüze getirilmiştir. 20 mm. tane büyüklüğüne sahip olacak şekilde çeneli kırıcıda kırılan numune, havada kurutularak 0,21 mm'lik elek altına geçecek şekilde öğütüldükten sonra ağzı kapalı kaplarda deneyler için saklanmıştır.

Yapılan analizler sonunda numunenin belirlenebilen özellikleri aşağıda verilmiştir.

Nem	% 7,10
Kül	% 63,57
Uçucu Madde	% 26,41
Sabit Karbon	% 1,92
Gaz	% 34,51
Kok	% 65,49
Toplam Kükürt	% 1,84
Üst Isı Değeri	1766 kcal/kg.

Yukarıdaki özelliklerden nem yüzdesi T.S. 438'e, kül yüzdesi T.S. 1042'ye, uçucu madde yüzdesi T.S. 711'e göre tayin edilmiş olup sabit karbon yüzdesi ise farktan hesaplanmıştır. Toplam kükürt yüzdesi ile üst ısı değeri 22 no.lu kaynaktan faydalanarak bulunmuştur.

3.2. MINERAL MADDE GİDERME İŞLEMLERİ

Bazı anorganik asitlerin ve çözücü karışımlarının kullanıldığı, ekstraksiyonlarla yapılan mineral madde giderme işlemlerinin amacı ;

a) Seyitömer bitümlü şistinin içerdiği mineral maddelerin giderilmesindeki optimum şartları (süre, sıcaklık, asit derişimleri ve reaktif/numune oranları) belirlemek,

b) Mineral maddeleri kısmen veya tamamen giderilmiş çeşitli ürünlerin ısııl değer ve kükürt tayinlerini yaparak ürünlerin zenginleştirilebilme ve kullanılabilme ölçüsünü araştırmak,

c) Bu yönde ileride yapılabilecek çalışmalara bazı ön bilgiler sağlamaktır.

Mineral madde giderme işlemleri, birbirine bağlı üç kademedede yapılan anorganik asit ve çözücü karışımlarının kullanıldığı ekstraksiyonlar ile gerçekleştirilmiştir.

Mineral madde giderme işlemlerinin sonuçları, her kademe sonunda yapılan kül tayinlerinden elde edilen mineral kısmın organik kısma olan oranının, orjinal bitümlü şistteki aynı oran ile karşılaştırılması sonucunda elde edilerek rapor edilmiştir.

3.2.1. KARBONAT VE SÜLFATLARI GİDERME İŞLEMLERİ

Bu kademe, 0,210 mm. tane büyüklüğüne sahip orjinal bitümlü şist numunesine belirli oranda ve derişimde asit ila-

ve edilerek geri soğutucu altında, sabit sıcaklıktaki su banyosunda karıştırma ile yapılan bir ekstraksiyon işlemidir. Bu işlemde orjinal numunenin anorganik yapısında bulunan sülfat ve karbonat şeklindeki mineraller giderilmeye çalışılmaktadır. İşlem sırasında çıkışı görülen gaz, karbonatların bozunduğunu gösteren CO_2 gazıdır. Sülfatlar ise işlem sırasında çözeltiye geçtiklerinden işlem sonunda çözeltinin renginde bir kahverengileşme görülür. Yapılan çalışmalarda belirlenen sürelerin bitiminde karışım, asidin fazlasının giderilmesi için su banyosunda bekletildikten sonra süzülür. Süzme işleminin kısa zamanda yapılması için bir tromptan süzmek daha faydalıdır. Tromptaki ürün destile su ile pH 6-7 civarında olacak şekilde yıkandıktan sonra kurumaya bırakılır. Havada kuruyan üründe bağıl nem ve kül yüzdeleri tayin edilerek mineral maddenin giderilebilmiş miktarları belirlenir.

Hidroklorik asitle yapılan bu ekstraksiyon işleminde karbonat ve sülfatları optimum düzeyde giderebilmek amacı ile süre ve asit konsantrasyonu değiştirilmiştir.

Optimum asit/numune oranı ve sıcaklık değerleri ise anorganik yapısı bitümlü şistlerle benzer yapıya sahip olan asfaltitler üzerinde yapılan bir çalışmada belirlenen değerler olarak alınmıştır {23}.

Optimum karbonat ve sülfat giderme şartlarının aranması için kullanılan deney düzeneği Şekil 3.1.'de verilmiştir.

Optimum şartlar bulunduktan sonra büyük miktarlardaki numunelerden karbonat ve sülfatları giderme işlemleri yapıla-

rak daha sonraki kademelere stok numune hazırlanır. Hazırlanan numune havada kuru hale getirildikten sonra diğer kademeler için kullanılabilir.

3.2.2. SİLİS VE SİLİKATLARI GİDERME İŞLEMLERİ

Burada, birinci işlemten sonra karbonat ve sülfatlarından kurtarılmış stok numunedeki silis ve silikatları gidermek için HCl-HF karışımı ile ekstraksiyon yapılmıştır.

Fakat bu kademedeki kullanılan hidroflorik asitin özelliklerinden dolayı dikkatli çalışmak gerekir. Çünkü hidroflorik asitin vücudun herhangi bir kısmı ile veya buharlarının gözle teması, tedavisi mümkün olmayan çok zararlı sonuçlara sebep olur. Bu yüzden silis ve silikat giderme işlemlerinin mutlaka çeker ocakta, kuvvetli havalandırma sistemi altında yapılması gerekir. Ayrıca hidroflorik asitin porselen ve cam malzemeye etki etmesi çalışılan malzeme seçiminin iyi yapılmasını gerektirir. Bunun içinde, burada yapılan işlemler plastik malzemelerden oluşan düzenekte gerçekleştirilmiştir.

Optimum silis ve silikat giderme şartlarının belirlenmesi için karbonat ve sülfatları giderilmiş stok numune üzerinden yapılan ekstraksiyonlarda da asit derişimi ve sürenin etkisi incelenmiştir. Birinci kademedeki gibi asitin uğurulması için su banyosunda bekletilen karışımlar süzölüp destile su ile iyice yıkandıktan sonra havada kurumaya bırakılır.

Havada kuru hale gelen karbonat, sülfat, silis ve silikatları giderilmiş olan bu ürünlerde de bağıl nem ve kül ta-

yinleri yapılarak giderilen mineral madde miktarı bulunur. Deneylerin sonundaki küllerin kıızıl-kahverengi bir renkte olmasının, külde kalmış olan piritten geldiği düşünülmüştür.

Optimum silis ve silikat giderilme şartlarının aranması için kurulan deney düzeneği Şekil 3.2.'de görülmektedir.

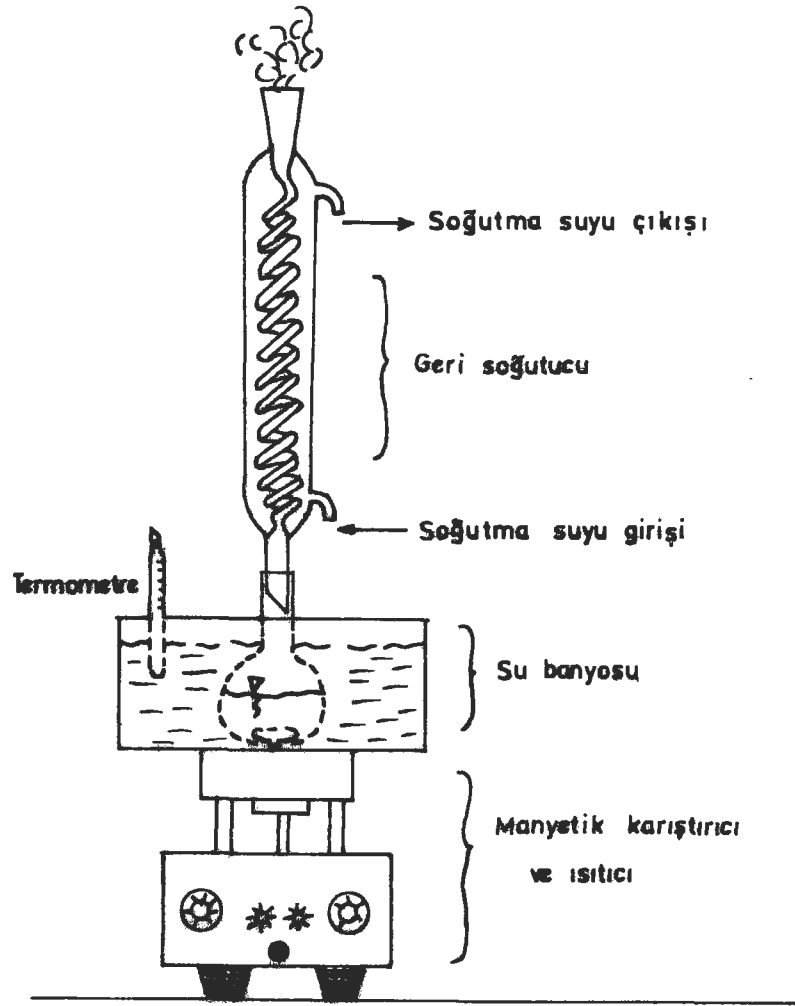
3.2.3. PİRİT GİDERME İŞLEMLERİ

Birinci ve ikinci kademedede bulunan optimum şartlara göre yapılan ekstraksiyonlar sonunda karbonat, sülfat, silis ve silikatlarından kurtarılmış numune bu kademedede hidroklorik asit çinko tozu karışımı ile muamele edilerek mevcut pirit giderilmeye çalışılmıştır.

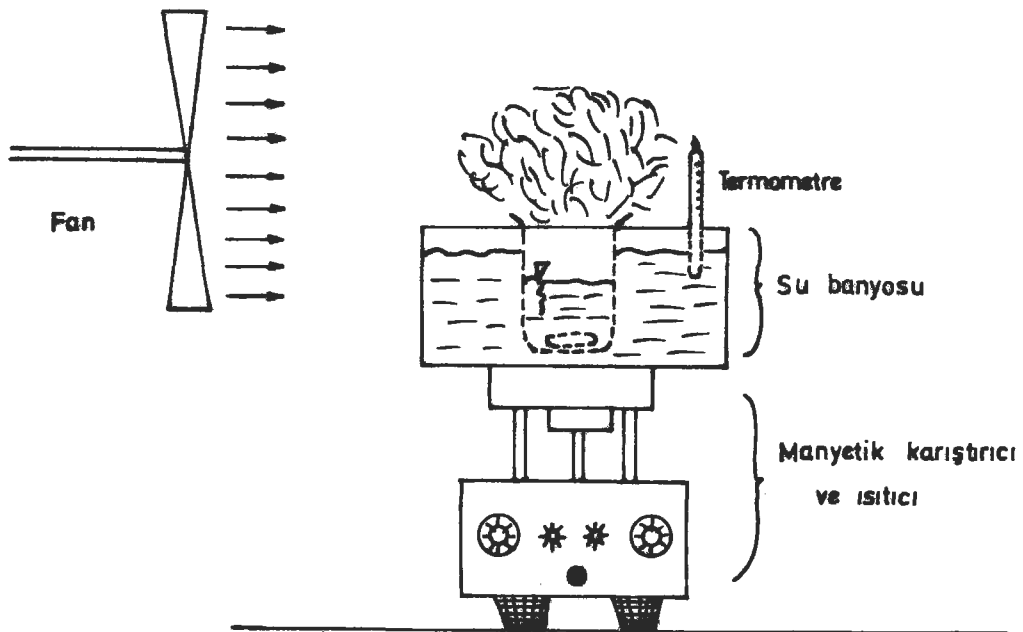
Pirit giderme işleminde, numune çinko tozu ile karıştırılarak asitle muamele edilir. Reaksiyon sırasında H_2S gazının çıkışı kokusu ve kurşun asetatlı kağıdı boyaması ile teşhis edilir.

Buradaki deney düzeneği birinci kademedede kullanılan deney düzeneğinin benzeri bir düzenek olup, çalışmada süre, asit derişimi ve çinko tozu/numune oranları değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Diğer iki kademedede de olduğu gibi bu kademedede de numuneyi asidinden kurtarmak için karışım su banyosunda bekletilir, süzülür, destile su ile yıkanır ve sonra havada kurumaya bırakılır. Havada sabit tartıma gelen üründe bağıl nem ve kül tayinleri yapılarak giderilebilen pirit miktarı belirlenir.

Başlangıçta gri-yeşil renkli orjinal bitümlü şist nu-



Şekil 3.1 : Karbonat ve sülfatları giderme düzeneği



Şekil 3.2 : Silis ve silikatları giderme düzeneği

munesinin yukarıda açıklanan üç ayrı kademede gerçekleştirilen mineral madde giderme işlemleri sonunda siyah-kahverengi arası bir renk aldığı gözlenmiştir.

3.3. MİNERAL MADDE GİDERME İŞLEMLERİNİN PERMÜTASYON ÇALIŞMALARI

Burada önceki bölümde yapılan mineral madde giderme işlemlerinde bulunan optimum şartlar kullanılarak kademele-
rin permütasyonları yapılmıştır.

Permütasyon çalışmalarının amacı hangi sıranın takip edilerek maksimum miktarda kül giderilmesine ulaşılacağı ve dolayısıyla ısı değerlerinin çalışmalara göre değişimini belirlemektir.

A : Hidroklorik asitle yapılan karbonat ve sülfatları giderme işlemini;

B : Hidroklorik asit-Hidroflorik asit karışımıyla yapılan silis ve silikatları giderme işlemini,

C : Hidroklorik asit-Çinko tozu karışımıyla yapılan pirit giderme işlemini göstermek üzere yapılan permütasyonları aşağıdaki gibi özetlemek mümkündür :

Birinci permütasyon	=	A + B + C
İkinci permütasyon	=	A + C + B
Üçüncü permütasyon	=	B + A + C
Dördüncü permütasyon	=	B + C + A
Beşinci permütasyon	=	C + A + B
Altıncı permütasyon	=	C + B + A

Burada permütasyonların her kademesinde bağıl nem ve kül tayinleri, permütasyonların sonunda ise ısıl değer tayinleri yapılarak hangi permütasyondaki kül giderilmesinin ve ısıl değerinin maksimum düzeyde olduğu araştırılmıştır.

3.4. ÜRÜNLER ÜZERİNDE YAPILAN TAYİNLER

3.4.1. TOPLAM KÜKÜRT MİKTARI TAYİNLERİ

Çalışmanın bu bölümünde orjinal bitümlü şist numunesinde ve mineral madde giderilmesi sırasındaki her bir kadenin ürünlerinde toplam kükürt tayinleri yapılarak ürünlerin kullanımında kükürt miktarının etkili olup olmayacağı belirlenmeye çalışılmıştır.

Çimento Müstahsilleri Birliği Araştırma Geliştirme Merkezi Kimya Laboratuvarında gerçekleştirilen toplam kükürt miktarları tayinleri yaş usulde Eschka metoduna göre yapılmıştır.

3.4.2. ISIL DEĞER TAYİNLERİ

Burada ise toplam kükürt miktarları tayinleri yapılan numunelerle, mineral madde giderme işlemleri permütasyonlarının ürünlerinde ısıl değer tayinleri yapılarak, giderilen kül miktarlarının ısıl değeri hangi yönde etkilediği araştırılmıştır.

Eskişehir Çimento Fabrikası Kimya Laboratuvarında yapılan ısıl değer tayinlerinde, numuneler tablet haline getirilmeye çalışılmış, tablet haline getirilemeyen numuneler ise kuvars krozeye toz halinde konulmuştur. Isıl değerler Alman malı Julius Peters (Berlin NW 21) marka kalorimetre kabı ile

kalorimetre bombasında gerçekleştirilmiştir.

3.4.3. ANORGANİK YAPININ KİMYASAL ANALİZİ

Bu yöndeki çalışmanın amacı mineral madde giderme işleminin her bir kademesi sonundaki mineral kısımla birlikte bitümlü sistin mineral kısmının yapısındaki bileşenleri tayin etmektir.

Yukarıdaki amaca uygun olarak çalışmanın bu bölümünde mineral madde giderme işlemlerinin kademeleri sonunda elde edilen ürünlerin mineral kısımları kimyasal analize tabi tutulmuştur. Yapılan analiz T.S. 687'e göre, Çimento Müstahsilleri Birliğinin Araştırma Geliştirme Merkezi Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Analizler sonunda, numunenin orjinal halinin ve mineral madde giderme işlemlerinin her kademesine ait ürünlerin anorganik yapılarının bileşenleri belirlenmiştir.

4. SONUÇLAR

4.1. MİNERAL MADDE GİDERME İŞLEMİ SONUÇLARI

4.1.1. KARBONAT VE SÜLFATLARI GİDERME İŞLEMİ SONUÇLARI

Mineral madde giderme işlemlerinden ilki olan hidroklorik asit muamelesi sonunda tam kuru orjinal numunelerdeki % 68,44 olan kül miktarı % 62,08'e düşürülmüştür. Başka bir deyişle anorganik yapının % 22,44'ü giderilebilmiştir. Hidroklorik asit derişimi ve süre taramasının yapıldığı bu kademede en iyi sonucun sıcaklığı 90°C'ta sabit tutulan su banyosunda ağırlıkça % 15'lik hidroklorik asitle 6 saat süreyle yapılan ekstraksiyonda elde edildiği görülmüştür. Bu çalışmaya ait sonuçlar Tablo 4.1.'de verilmiştir. Her ne kadar maksimum giderilen kül yüzdesi 6 saatlık sürede en büyük miktarda ise de çalışmada optimum süre olarak 4 saatlik süre alınmıştır. Çünkü 4 saatten sonra yapılan ilave 2 saatlik ekstraksiyonda giderilebilen kül yüzdesi ancak % 1,95 kadar küçük bir değerde artabilmiştir. Bu yüzden optimum süreyi 4 saat olarak almanın uygun olacağı düşünülmüştür.

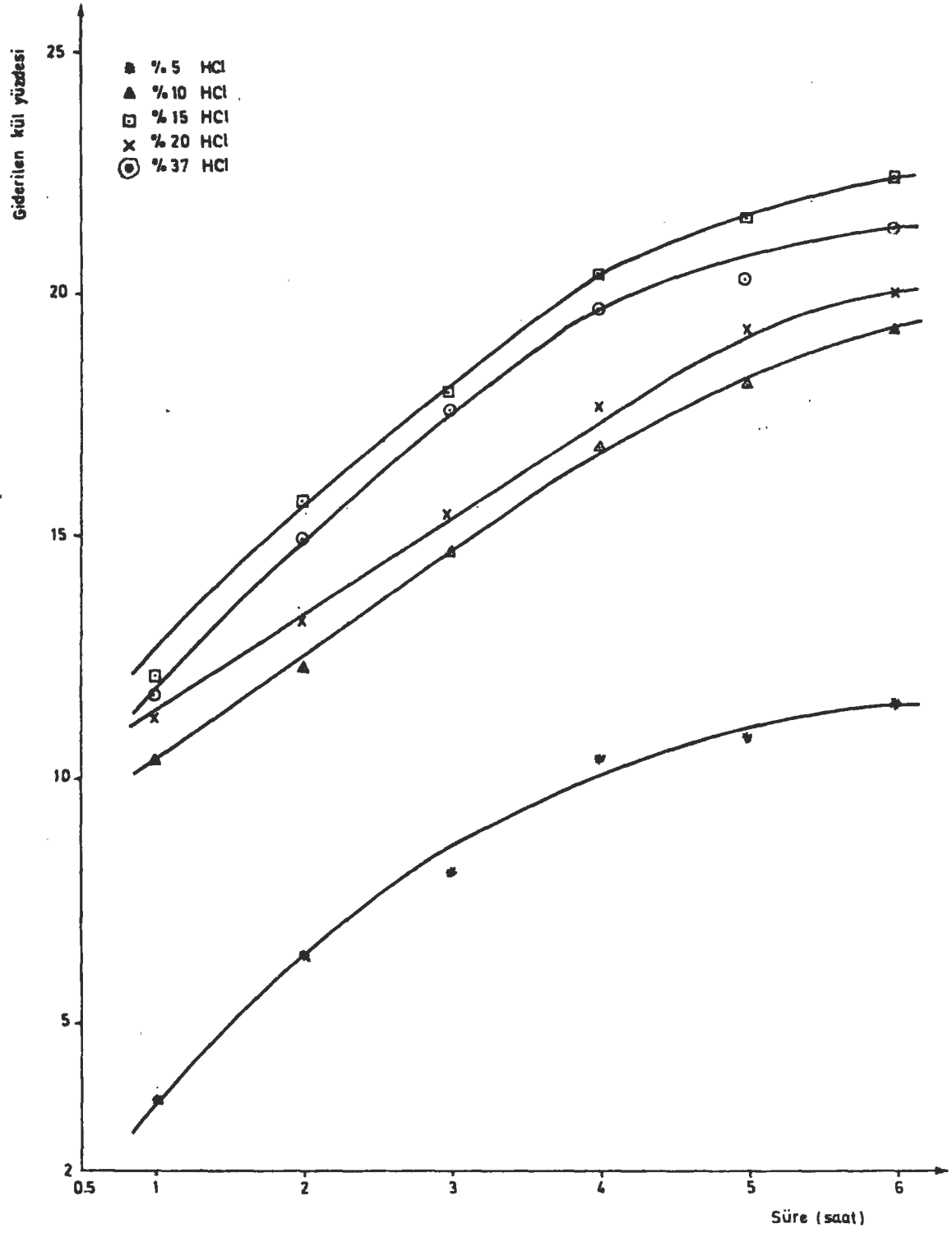
Yapılan denemelerde giderilen kül yüzdesinin asit derişimi ve süreye bağlı olarak değişimi Şekil 4.1.'de görülmektedir. Şekil 4.2.'de ise optimum sürede giderilen kül yüzdesinin asit derişimine göre değişimi verilmiştir. Optimum asit derişiminde giderilen kül yüzdesinin süreye bağımlılığı Şekil 4.3.'tedir.

Bundan sonraki kademe olan silis ve silikatları giderme işleminde numune, önce burada bulunan optimum şartlarda reaksiyona tabi tutulmuştur.

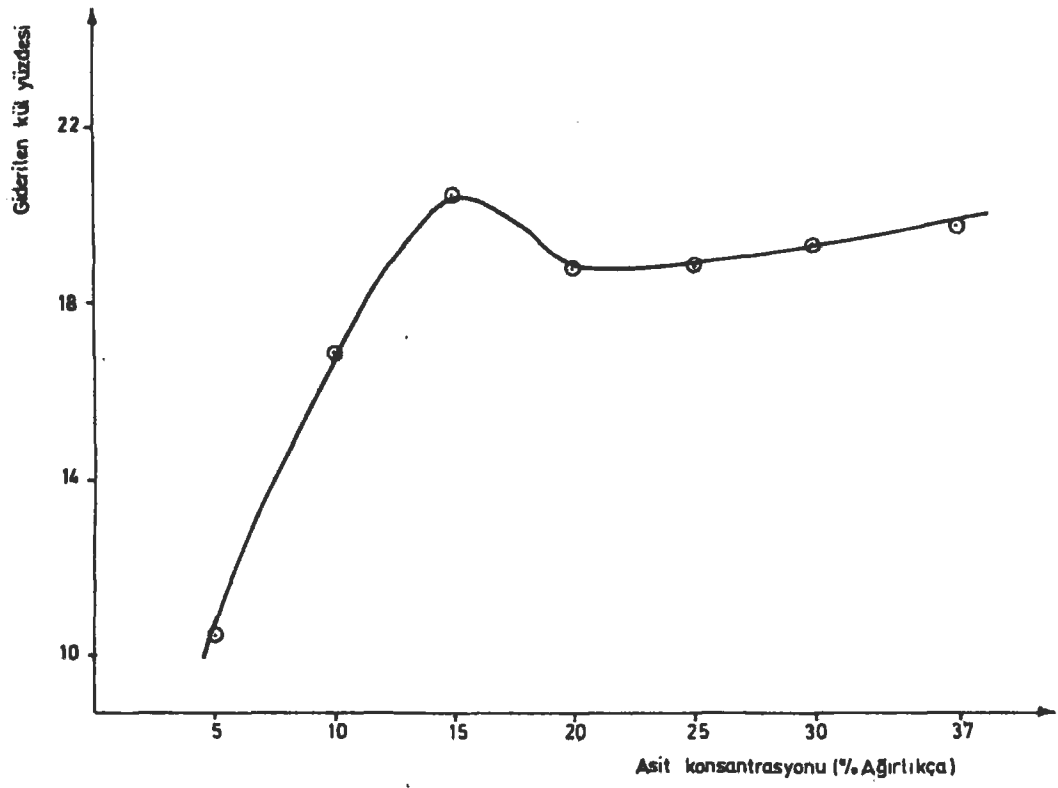
Asit Derişimi (% Ağırlık)	Süre (Saat)	Ortalama Rutu- bet %(Ağırlık)	Ortalama kül %(nemsiz baz)	Ortalama Gi- derilen kül %
5	1	5,5960	67,6643	3,4465
5	2	5,6160	67,0418	6,4317
5	3	5,8295	66,6417	8,0857
5	4	5,3579	66,0924	10,4826
5	5	5,4722	65,9361	10,9786
5	6	4,5831	65,6860	11,6430
10	1	7,3216	66,0633	10,4665
10	2	7,1116	65,5764	12,3213
10	3	6,5989	64,7715	14,7043
10	4	6,0884	64,0879	16,8612
10	5	6,1079	63,8012	18,2039
10	6	5,3501	63,4369	19,3689
15	1	7,1088	65,6111	12,1090
15	2	6,0333	64,7612	15,7447
15	3	5,8579	64,0314	18,0677
15	4	4,5025	63,2619	20,4923
15	5	4,6432	62,8523	21,6848
15	6	3,2112	62,5842	22,4393
20	1	9,0479	65,7454	11,3085
20	2	8,1828	65,2134	13,2394
20	3	7,8655	64,5773	15,4609
20	4	6,7192	63,7922	18,7632
20	5	6,6752	63,6868	19,2743
20	6	5,9109	63,4465	20,0794
25	1	8,8668	65,6620	11,8068
25	2	8,4979	65,1043	13,7884
25	3	7,3287	64,3929	16,3652
25	4	6,9257	64,0414	18,7217
25	5	6,1955	63,6565	19,0620
25	6	5,7592	63,3160	20,4923
30	1	8,5855	65,6958	11,7692
30	2	8,4356	64,9964	14,1460
30	3	8,1356	64,1617	17,5035
30	4	7,3469	63,8796	19,2506
30	5	7,2844	63,6238	19,8112
30	6	6,7014	63,1632	20,6630
37	1	6,6844	65,7142	11,7715
37	2	7,6144	64,8925	14,9312
37	3	7,6257	64,0956	17,6354
37	4	7,1406	63,7018	19,6882
37	5	6,3922	63,4028	20,3205
37	6	5,3732	63,0560	21,3383

Tablo 4.1.: Hidroklorik asitle karbonat ve sülfatların giderilmesine ait çalışma sonuçları.

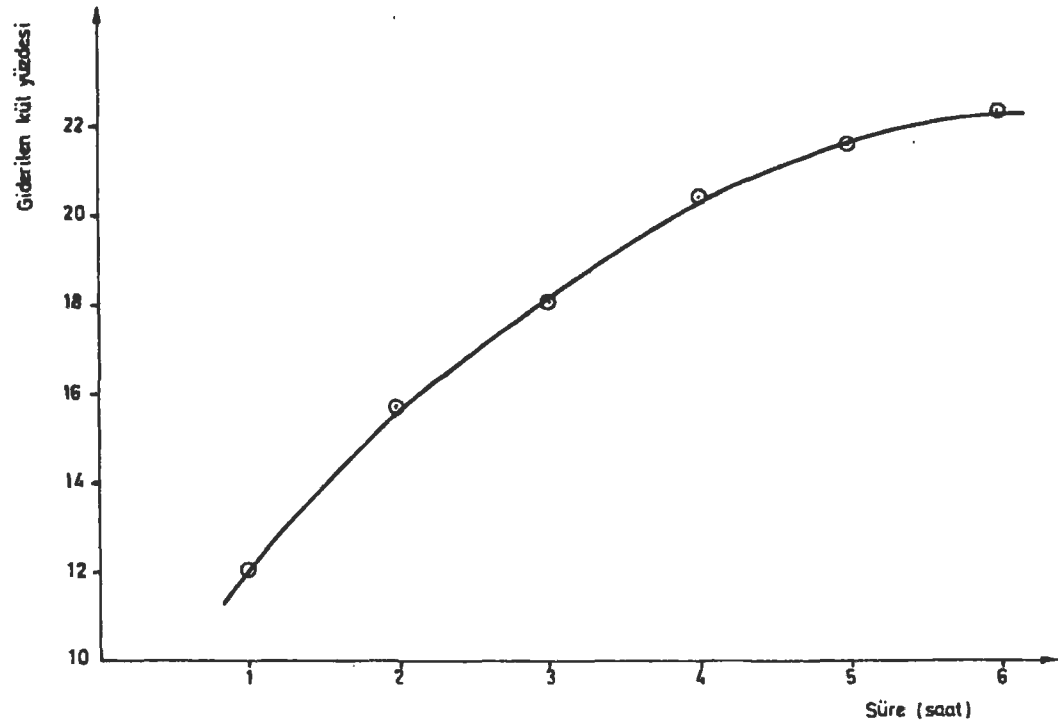
*Yapılan her bir denemede numune miktarı 10 gram, asit miktarı 100 cc, sıcaklık 90°C'tir.



Şekil 4.1: Hidroklorik asitle yapılan ekstraksiyonlarda, giderilen kül yüzdesinin süre ve asit derişimine bağımlılığı.



Şekil 4.2: Optimum sürede giderilen kül yüzdesinin asit derişimine göre değışimi.



Şekil 4.3: Optimum asit derişiminde giderilen kül yüzdesinin süreye bağımlılığı.

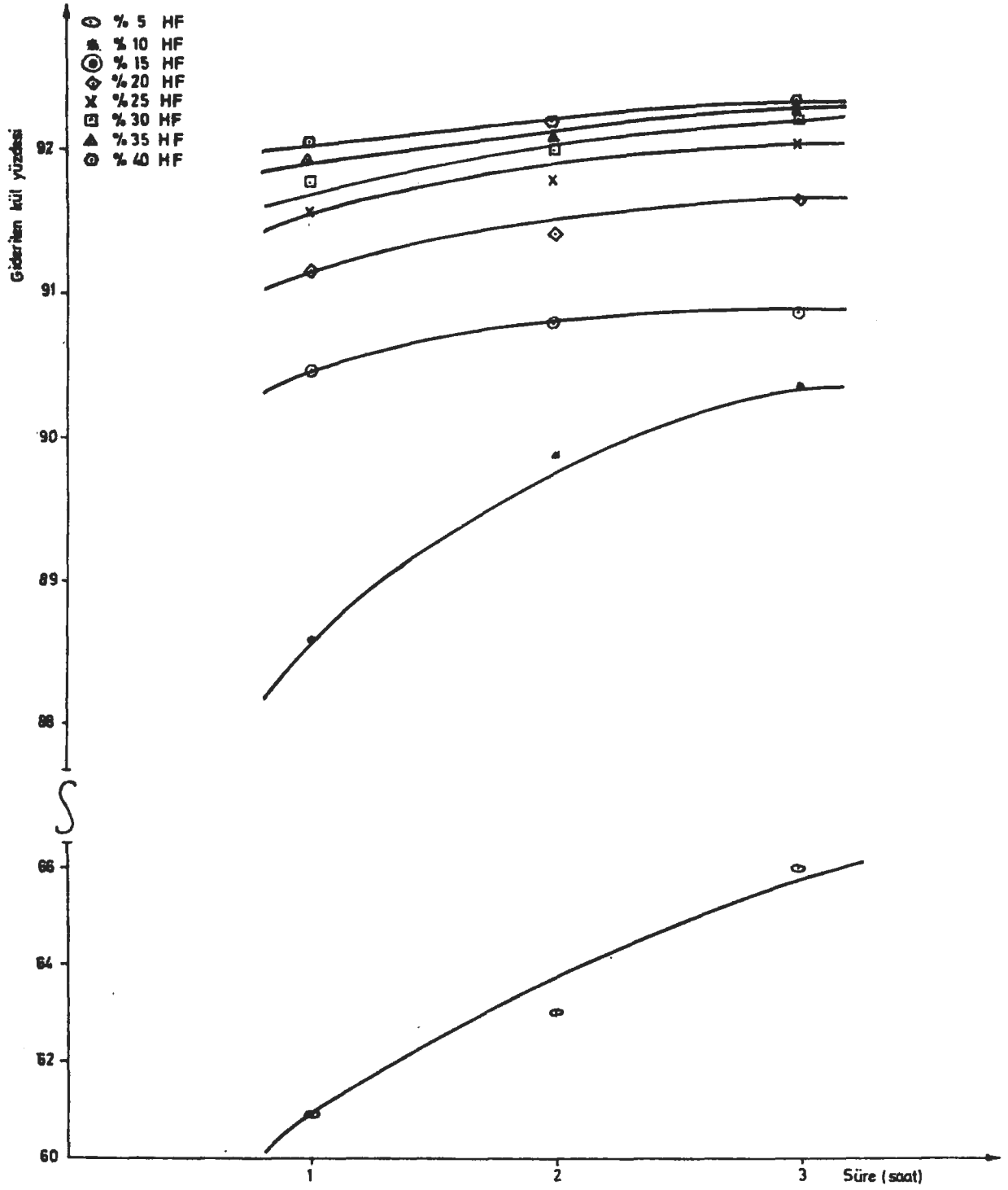
4.1.2. SİLİS VE SİLİKATLARI GİDERME İŞLEMİ SONUÇLARI

Karbonat ve sülfatları giderilmiş olan bitümlü şist numunesinde yapılan silis ve silikatları giderme işlemindeki optimum şartlar olarak, ağırlıkça % 15'lik HCl ve % 15'lik HF derişimleri ve 2 saatlik ekstraksiyon süresi kabul edilmiştir. Buradaki ekstraksiyon işlemlerinde ise ağırlıkça % 40'lık HF ve % 15'lik HCl karışımı ile 3 saat sürede kalan mineral kısmın yalnızca bu kademedede % 92,27'lik bir kesri giderilmiş iken optimum şartlarda % 90,80'lik bir kesri giderilmiştir. Aradaki % 1,47 kadarlık bir fark kullanılan asit derişimi ve süreye göre önemli bir fark değildir. Bu önemsiz değer yapılan kabulün doğru olduğu sonucunu göstermektedir. Ekstraksiyon sıcaklığı bir önceki kademedede olduğu gibi 90°C'tir. Buradaki çalışmaya ait sonuçlar Tablo 4.2.'de verilmiştir.

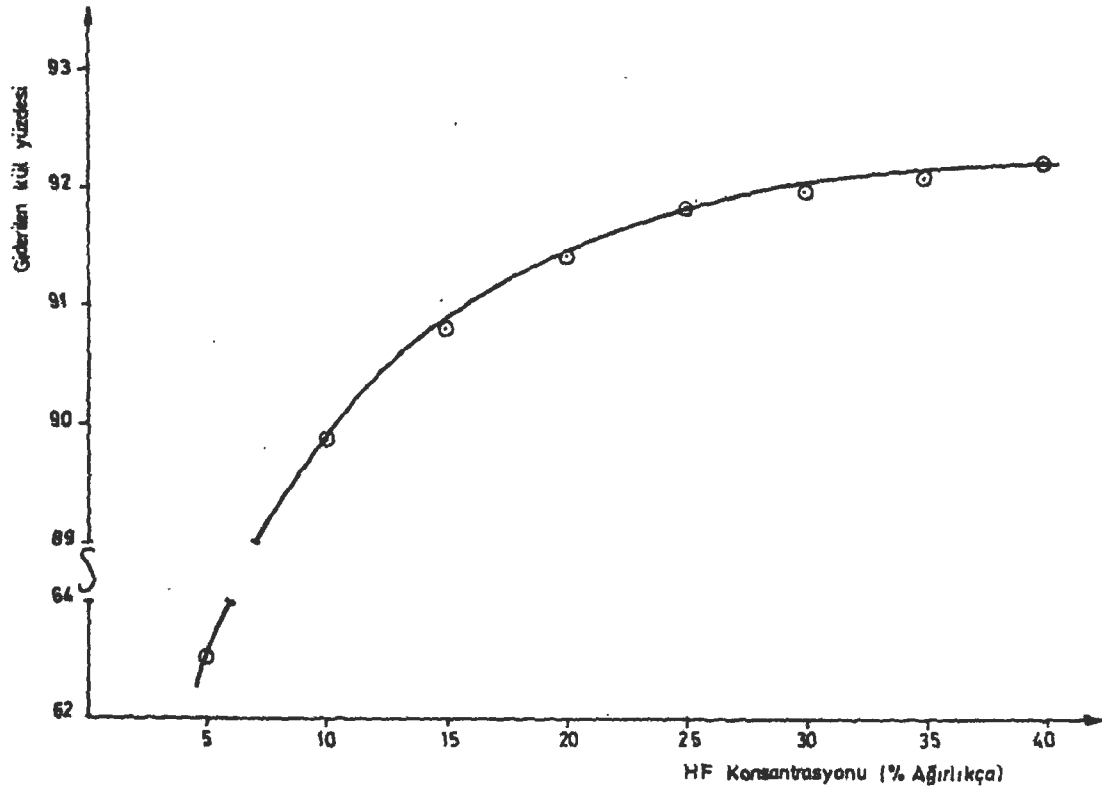
HCl ve HCl/HF karışımları ile yapılan ekstraksiyonlar sonunda orjinal numunede mevcut olan kül kuru bazda % 13,68'e inmiştir.

Yapılan ekstraksiyonlardaki asit derişimi ve sürenin giderilen kül yüzdesine etkisi Şekil 4.4.'te görülmektedir. Optimum sürede giderilen kül yüzdesinin karışımdaki HF konsantrasyonuna göre derişimi Şekil 4.5.'tedir. Şekil 4.6.'da ise optimum HF derişiminde giderilen kül yüzdesinin süreye bağımlılığı verilmiştir.

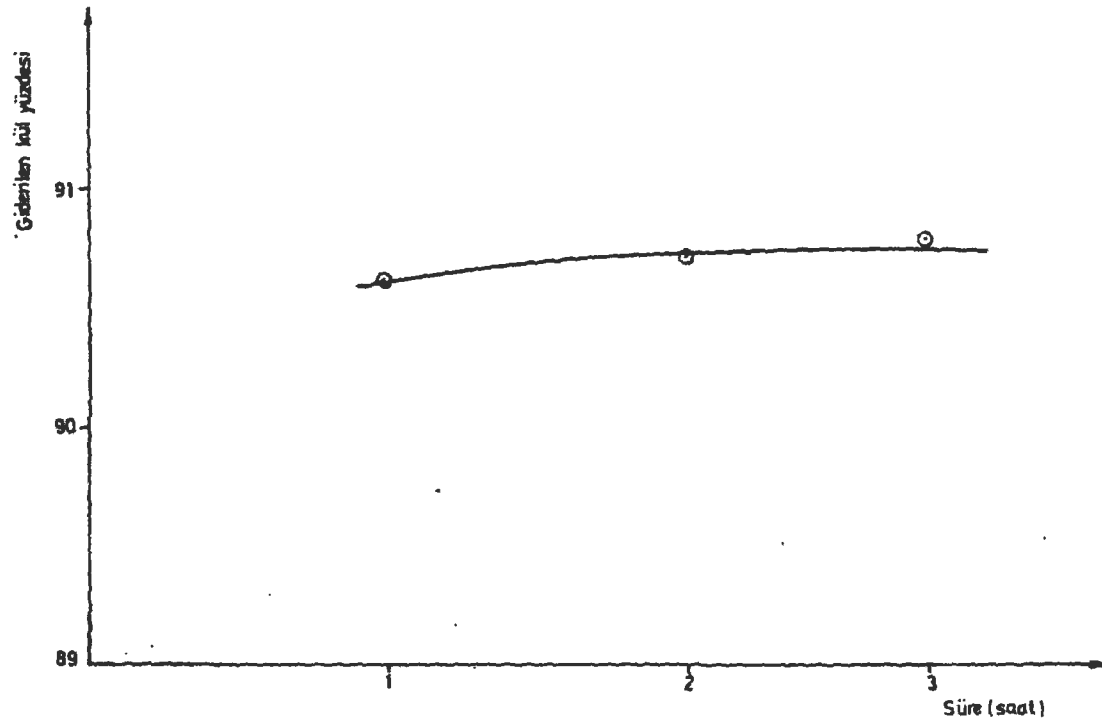
Son kademe olan pirit giderme işleminde kullanılan numune, silis ve silikatları da giderilmiş durumda olan üründen oluşacaktır.



Şekil 4.4: HCl-HF karışımı ile giderilen kütle yüzdesinin karışımdaki HF derişimine ve süreye göre değişimi.



Şekil 4.5 : Optimum sürede giderilen kül yüzdesinin HF derişimine (HCl + HF karışımındaki) göre değişimi.



Şekil 4.6 : Optimum HF derişiminde giderilen kül yüzdesinin süreye bağımlılığı.

HF Konsantras. (% Ağırlık)	Süre (Saat)	Rutubet % (Ağırlık)	Ortalama kül % (nemsiz baz)	Giderilen kül %
5	1	1,1447	40,2202	60,9382
5	2	1,0000	38,8560	63,0574
5	3	0,9956	36,8654	66,0996
10	1	1,4270	16,4228	88,5915
10	2	1,8904	14,8397	89,8804
10	3	1,8891	14,2333	90,3623
15	1	2,4201	14,0925	90,4784
15	2	2,4535	13,6789	90,7956
15	3	2,8305	13,5933	90,8674
20	1	2,3011	13,2101	91,1635
20	2	2,2119	12,8940	91,4073
20	3	2,4395	12,5661	91,6570
25	1	2,4253	12,8337	91,5583
25	2	2,3055	12,3774	91,7963
25	3	2,4335	12,0264	92,0634
30	1	1,9684	12,3947	91,7847
30	2	2,0883	12,1503	91,9705
30	3	2,2736	11,8614	92,1853
35	1	2,4566	12,1677	91,9589
35	2	2,4608	12,0243	92,0634
35	3	2,6096	11,9418	92,2273
40	1	2,2686	12,0329	92,0576
40	2	2,3574	11,8601	92,1853
40	3	2,5080	11,7433	92,2724

Tablo 4.2.: HCl-HF karışımı ile kül giderilmesine ait deneme sonuçları

*Yapılan her bir denemede numune miktarı, 10 gram, asit miktarı (HF ve HCl) 100'er cc, sıcaklık 90°C'tir.

4.1.3. PİRİT GİDERME İŞLEMİ SONUÇLARI

Burada, piritik yapıyı gidermek için çinko tozu hidroklorik asit karışımı ile yapılan reaksiyonlar sonucunda kuru bazda kül % 6,36'ya indirilebilmiştir. Bu kül yüzdesine varabilmek için yapılan denemelere ait sonuçlar Tablo 4.3.'tedir.

Yapılan denemeler sonucunda ağırlıkça % 15'lik HCl ile 90°C'ta 4 saat sürede Zn tozu/Numune oranının 0,1 olduğu durumda optimuma ulaşılmıştır.

Pirit giderme işlemlerinde giderilebilen kül yüzdesinin Zn tozu/Numune oranı ve süreye göre değişimi Şekil 4.7.'dedir. Optimum sürede giderilen kül yüzdesinin Zn tozu/Numune oranına göre değişimi ise Şekil 4.8.'de görülmektedir.

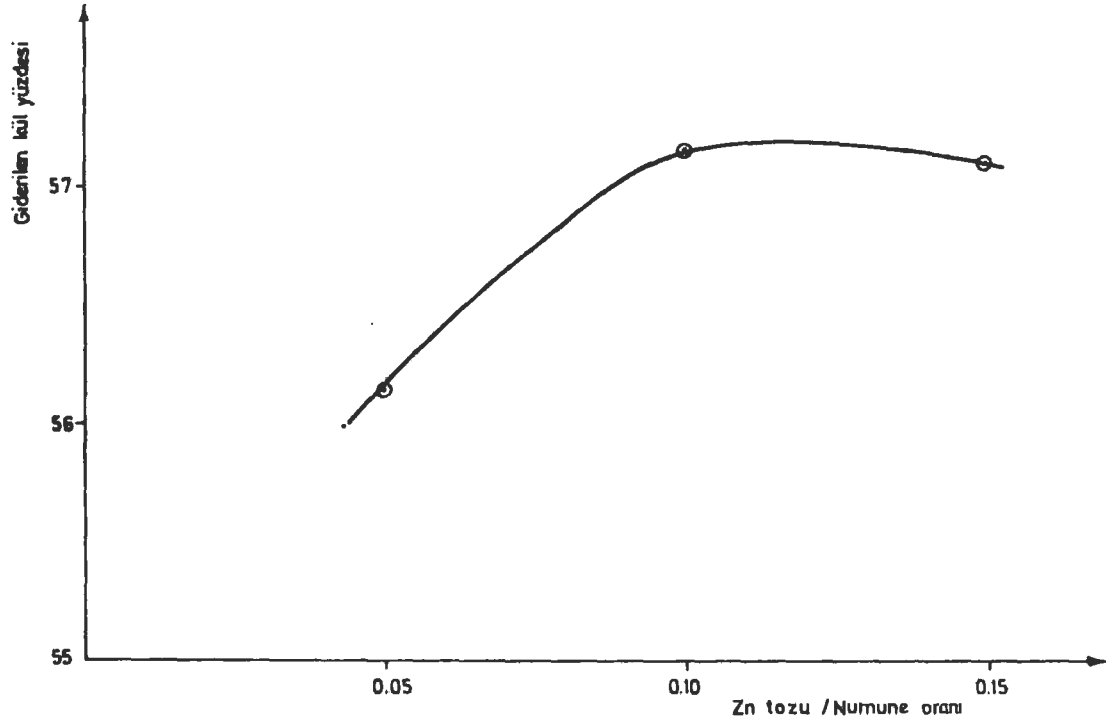
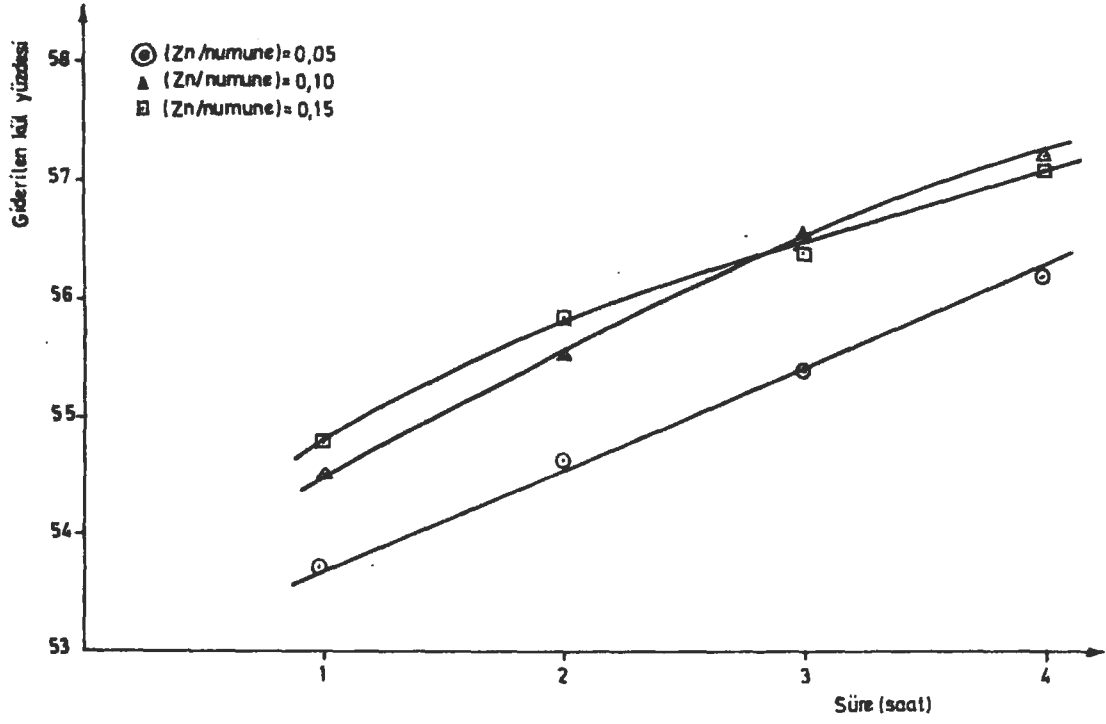
Üç kademedeki yapılan mineral madde giderme işlemleri sonucunda, mevcut anorganik yapının % 96,87'si giderilebilmiştir. Mineral madde içeriği dışında kalan kısım organik yapı, bitüm ve kerojen olarak tanımlanabilir.

Her bir kademe sonunda mineral maddenin hangi oranda giderilebilmiş olduğu, nemsiz baza göre yapılan kül tayinleri ile belirtilebilmiştir. Yapılan mineral madde giderme işlemlerinin toplu sonuçları Tablo 4.4.'te verilmiştir. Tablo 4.5.'te ise külün, dolayısıyla mineral madde bileşiminin yaklaşık miktarları görülmektedir. Giderilemeyen kısım pirit olabilir. Fakat kesin emin olunmadığından diğer mineraller olarak belirtmek yararlı olur.

Zn tozu/Numune oranı	Süre (Saat)	Rutubet (% Ağırlık)	Ortalama kül % (nemsiz baz)	Giderilen kül %
0,05	1	1,8253	6,8365	53,6909
0,05	2	1,6647	6,7058	54,6372
0,05	3	1,6800	6,6021	55,3943
0,05	4	1,7672	6,4981	56,1514
0,10	1	1,8476	6,7244	54,5110
0,10	2	1,7729	6,5832	55,5205
0,10	3	1,3989	6,4451	56,5069
0,10	4	1,4086	6,3571	57,1609
0,15	1	2,2001	6,6906	54,7613
0,15	2	1,9564	6,5438	55,8232
0,15	3	1,3682	6,4601	56,4038
0,15	4	1,3777	6,3611	57,0978

Tablo 4.3.: HCl-Zn tozu karışımı ile pirit giderilmesine ait deneme sonuçları

★ Bu kademedeki de asit miktarı 100 cc, numune miktarı 10 gram, sıcaklık 90°C olacak şekilde denemeler yapılmıştır.



Orjinal Numunede <u>gr kül</u> gr organik yapı 2,1674	HCl Muamelesi sonunda <u>gr kül</u> gr organik yapı 1,7220	HCl Muamelesi sırasında giderilen kül % 20.4923
--	---	---

HCl/HF Muamelesi Sonunda <u>gr kül</u> gr organik yapı 0,1585	HCl/HF Muamelesi sırasında giderilen kül % 72,1948
--	---

Zn tozu/HCl Muamelesi sonunda <u>gr kül</u> gr organik yapı 0,0679	Zn tozu/HCl Muamelesi sırasında giderilen kül % 4,1801
---	---

Tablo 4.4.: Toplam kül giderme yüzdesi : 96,8672

Bileşenler	Mineral Madde Bileşimi (% Ağırlık)	
	Külde	Bitümlü Şistte
Karbonat ve sülfatlar	20,4923	14,0226
Silis ve Silikatlar	72,1948	49,4017
Pirit	4,1801	2,8604
Diğer mineraller	3,1328	2,1437

Tablo 4.5.: Mineral madde giderme işlemleri sonucunda, bitümlü şistteki yaklaşık mineral madde bileşimi.

4.2. MİNERAL MADDE GİDERME İŞLEMLERİNİN PERMÜTASYON ÇALIŞMALARINA AİT SONUÇLAR

Permütasyon çalışmaları sonundaki tayinlere göre silis ve silikatların giderilmesi ile başlayan permütasyonlarda daha verimli sonuçlar elde edilmiştir.

Kül yüzdesi üçüncü permütasyon olan B + A + C permütasyonunda % 5,22 ye, dördüncü permütasyon olan B + C + A permütasyonunda ise % 5,29'a indirilmiştir. Halbuki mineral madde giderme işlemlerinin yapıldığı A + B + C permütasyonunda kül yüzdesi % 6,36'ya indirilebilmiştir.

Bu bölümde yapılan çalışmalar Tablo 4.6., 4.7. ve 4.8.'de verilmiştir. Tablo 4.6. karbonat ve sülfatların, Tablo 4.7. silis ve silikatların, Tablo 4.8. ise pirit giderilmesi ile başlayan permütasyonlara ait deney sonuçlarını ihtiva etmektedir.

Permütasyon	Permütasyon Kademesi	Ortalama Rutubet %(Ağır.)	Ortalama Kül % (nemsiz baz)	Giderilen kül %
A + B + C	1 (A)	3,8000	63,2740	20,5101
	2 (A + B)	1,8919	13,6882	90,7952
	3 (A + B + C)	1,3755	6,3549	57,2125
A + C + B	1 (A)	3,8000	63,2740	20,5101
	2 (A + C)	2,3147	61,4238	7,5818
	3 (A + C + B)	1,3384	9,5182	93,3935

Tablo 4.6.: Karbonat ve sülfatların giderilmesi ile başlayan permütasyon çalışmalarına ait sonuçlar

Permütasyon	Permütasyon Kademesi	Ortalama Rutubet %(Ağırlık)	Ortalama kül % (nemsiz baz)	Giderilen kül %
B + A + C	1(B)	1,3588	35,0285	75,1252
	2(B + A)	1,9256	6,1179	87,9122
	3(B + A + C)	1,5094	5,2221	15,1937
B + C + A	1(B)	1,3588	35,0285	75,1252
	2(B + C)	1,8794	5,4639	89,2784
	3(B + C + A)	1,2691	5,2944	3,2872

Tablo 4.7.: Silis ve silikatların giderilmesi ile başlayan permütasyon çalışmalarına ait sonuçlar.

Permütasyon	Permütasyon Kademesi	Ortalama Rutubet %(Ağırlık)	Ortalama kül % (nemsiz baz)	Giderilen kül %
C + A + B	1(C)	3,7600	62,2349	23,9666
	2(C + A)	1,9171	60,6289	6,5595
	3(C + A + B)	1,5994	10,0007	92,7852
C + B + A	1(C)	3,7600	62,2349	23,9666
	2(C + B)	1,3499	12,3526	91,3167
	3(C + B + A)	1,2480	6,4399	91,2493

Tablo 4.8.: Pirit giderilmesi ile başlayan permütasyon çalışmalarına ait sonuçlar

4.3. ÜRÜNLER ÜZERİNDE YAPILAN TAYİNLERİN SONUÇLARI

4.3.1. TOPLAM KÜKÜRT MİKTARI TAYİN SONUÇLARI

Mineral madde giderme işlemlerinin her kademesi sonundaki ürünlerde ve başlangıçtaki orjinal bitümlü şistteki toplam kükürt miktarlarına ait sonuçlar Tablo 4.9.'da toplanmıştır.

Tablodan da görüleceği gibi kademelerdeki toplam kükürt yüzdesi giderek artmaktadır. Sonuçlar orjinal numune üzerinden verildiğinde ise toplam kükürt yüzdesinin kademeler ilerledikçe azaldığı görülmektedir.

Tayin Yapılan Örnekler	Toplam S %	Orjinal Bitümlü Şiste Göre Toplam S %
Orjinal Bitümlü Şist	1,87	1,87
I.Kademe (A) Ürünü	1,94	1,67
II.Kademe (A + B) Ürünü	3,35	1,61
III.Kademe(A + B + C)Ürünü	4,41	1,13

Tablo 4.9.:Çeşitli örneklerdeki toplam kükürt tayini sonuçları

4.3.2. ISIL DEĞER TAYİNİ SONUÇLARI

Mineral madde giderme işlemindeki her kademe ürününde ve başlangıçtaki orjinal bitümlü şistte yapılan ısı değer tayinleri Tablo 4.10.'da verilmiştir.

Mineral madde giderme işleminin permütasyon çalışmalarına ait son kademe ürünlerinde yapılan ısı değer tayinleri ise Tablo 4.11.'dedir.

Sonuçlardan, kademelerdeki kül yüzdesinin azalması ile birlikte ısı değerinin artmakta olduğu görülmektedir.

Tayin Yapılan Örnekler	Isıl Değer (kcal/kg.)
Orjinal Bitümlü Şist	1766
I.Kademe(A) Ürünü	2824
II.Kademe(A + B)Ürünü	5856
III.Kademe(A + B + C)Ürünü	7848

Tablo 4.10.: Mineral madde giderme işlemlerindeki ürünlerin üst ısı değerleri

Tayın Yapılan Permütasyonlar	Isıl Değer (kcal/kg.)
Birinci permütasyon(A + B + C)	7848
İkinci permütasyon(A + C + B)	7270
Üçüncü permütasyon(B + A + C)	8024
Dördüncü permütasyon(B + C + A)	8002
Beşinci permütasyon(C + A + B)	7191
Altıncı permütasyon(C + B + A)	7831

Tablo 4.11.: Mineral madde giderme işlemlerinin permütasyonlarına ait ürünlerin üst ısı değerleri

4.3.3. ANORGANİK YAPININ KİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI

Mineral madde giderme işlemlerindeki herbir kademe ürününe ve orjinal bitümlü şiste ait anorganik yapının kimyasal analiz sonuçları Tablo 4.12.'de verilmiştir.

Bileşenler	Orjinal Bitümlü Şist	I.Kademe Ürünü		II.Kademe Ürünü		III.Kademe Ürünü	
	I	I	II	I	II	I	II
SiO ₂	49,85	62,35	49,58	60,47	4,426	47,33	1,487
Al ₂ O ₃	13,78	17,16	13,64	21,67	1,586	28,92	0,909
Fe ₂ O ₃	15,78	10,52	8,37	4,88	0,357	11,41	0,358
R ₂ O ₃	29,56	28,08	22,33	26,55	1,943	40,33	1,267
CaO	4,89	2,58	2,05	1,22	0,089	2,57	0,081
MgO	11,31	4,11	3,27	7,21	0,528	6,50	0,204
SO ₃	1,70	0,13	0,10	0,26	0,019	0,60	0,019
Na ₂ O	0,52	0,64	0,51	0,64	0,047	0,26	0,008
K ₂ O	1,35	1,66	1,32	1,49	0,109	0,23	0,007
Kızdırma Kay.	0,53	0,59	0,47	1,37	0,100	1,81	0,057

Tablo 4.12.: Çeşitli örneklerin kimyasal analiz sonuçları

- (I) : Örneğin, anorganik kısmının kimyasal analiz sonuçları
(II) : Örneğin, anorganik kısımdaki bileşenlerin orjinal bitümlü şist üzerinden hesaplanmış analiz sonuçları

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER

Seyitömer-Kütahya bitümlü şistin anorganik yapısının giderilmesindeki, optimum şartların belirlenmeye çalışıldığı bu araştırmada HCl, HCl-HF ve HCl-Zn tozu karışımları kullanılarak yapılan ekstraksiyonlarda asit derişimleri ve süre değiştirilmiştir. Birbirine bağlı üç kademe gerçeleştirilen ekstraksiyonların ilk kademesindeki optimum şartlar, ağırlıkça % 15'lik HCl ile 4 saat; ikinci kademesindeki optimum şartlar, ağırlıkça % 15'lik HCl ve % 15'lik HF asit karışımı ile 2 saat; üçüncü kademesindeki optimum şartlar ise ağırlıkça % 15'lik HCl ve 0,1 lik Zn tozu/numune oranı karışımı ile 4 saat'tir.

Bulunan optimum şartlar uygulanarak orjinal bitümlü şistte nemsiz baza göre % 68,44 oranında olan kül miktarı ilk kademe sonunda % 63,26'ya, ikinci kademe sonunda % 13,68'e, üçüncü kademe sonunda ise % 6,36'ya indirilebilmiştir. Sonuçta, toplam olarak başlangıçtaki anorganik yapının % 96,87'sinin giderilebildiği görülmüştür.

Mineral madde giderme çalışmaları sonunda bitümlü şistin anorganik kısmının % 20,49'unun karbonat ve sülfatlar, % 72,20'sinin silis ve silikatlar, % 4,18'inin pirit'ten ibaret olduğu bulunmuştur. Buna göre Seyitömer bitümlü şisti düşük kaliteli şistler sınıfına girmektedir denilebilir.

Mineral madde giderme işlemlerine ait permütasyonlarda maksimum kül giderilme yüzdesine ulaşılan, dolayısıyla en yüksek verimin alındığı permütasyonun; önce silis ve silikat-

ların sonra karbonat ve sülfatların ve en sonunda pirit'ik yapının çekildiği III.permütasyon olduğu yapılan kül tayinleri ile belirlenmiştir.

Anorganik yapıda büyük oranda bulunan silis ve sili-katların önce giderilmesi, daha sonraki ekstraksiyonlardaki yapının gözenekliliğini ve dolayısıyla verimini artırmış olabileceği mümkün görülmektedir.

Yapılan ısı değer tayinleri,başlangıçta 1766 kcal/kg mertebesinde olan üst ısı değerinin mineral madde giderme işlemlerinin birinci kademesi sonunda 2824, ikinci kademesi sonunda 5856 ve üçüncü kademesi sonunda 7848 kcal/kg mertebelerine yükselmiş olduğunu göstermiştir. Elde edilen sonuçlara göre mineral madde giderme işleminin ısı değerleri olumlu yönde etkilediği ve başlangıçtaki değerinin yaklaşık dört katına çıkardığı söylenebilir. Aynı sonuç mineral madde giderme işlemlerinin permütasyon çalışmalarına ait ürünlerde yapılan ısı değer tayinlerinde de görülmektedir.En yüksek verimin alındığı permütasyonda yine en yüksek ısı değere ulaşıldığı yapılan tayinler sonucunda anlaşılmıştır.

Mineral madde giderme işlemlerine ait ürünlerde yapılan toplam kükürt miktarı tayini sonuçlarına göre ürünlerin yakıt olarak kullanılabilirliği giderek azalmaktadır. Katı yakıtlarda istenilmeyen bileşen olan kükürt miktarının artmış olması bu sonucu doğurmaktadır.

Bu ürünlerin katı yakıt olarak kullanılması her ne kadar içerdikleri kükürt miktarı yönünden sakıncalı ise de za-

ten ürünlerin katı yakıt olarak kullanımı ekonomik görülmemektedir. Çünkü bu tür bitümlü şistlerin hiç bir işleme tabi tutulmaksızın akışkan yatakta yakıt olarak kullanımı daha uygundur. Açıklanan sebepten yapılan çalışma, bitümlü şistten katı yakıt elde etmek olarak değil, bitümlü şistin mineral yapısının giderilmesinde kullanılacak bir yöntem olarak kabul edilmelidir. Bu nedenle mineral madde giderme işlemlerindeki veya permütasyonlardaki herhangi bir kademe ürününün sıvı yakıt üretimine yönelik olarak kullanımı incelenmelidir. İncelemeler değişik kademelerin ayrı ayrı değerlendirmeye tabii tutulmasını gerektirecektir. Probleme bu açıdan bakıldığında artan kükürt miktarı bir engel teşkil edecek gibi görülmüyorsa da, kükürtün sıvılaştırma işlemi sırasında ortamdan uzaklaştırılmasının mümkün oluşu kükürt engelini elimine etmektedir.

Mineral madde giderme işlemlerine ait kademe ürünlerinin ve orjinal bitümlü şistin anorganik kısımlarının yapılan kimyasal analiz sonuçları, kül tayinlerinden faydalanarak elde edilen anorganik yapı bileşiminin hemen hemen doğru belirlendiğini göstermektedir. Ayrıca kademelerde giderilmek istenilen bileşenlerin giderilebildiğinin sonuçlardan anlaşılması bu çalışmanın istenilen hedefe ulaştığını gözler önüne sermektedir.

6. KAYNAKLAR

1. AKKUŞ, F.MEHMET, "Bitümlü Şeyl ve Türkiye'nin Bitümlü Şeyl Potansiyeli", Türkiye'deki Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Semineri, Ankara (1981).
2. HIMUS, G.W., "The Elements of Fuel Technology", London (1958).
3. NÓWACKİ, PERRY, "Oil Shale Tecnical Data Handbook" Sf. 16-18, New Jersey (1981).
4. "Türk Ansiklopedisi", Cilt VII, Sf. 19.
5. ÖZUSLU, TAYGUN, "Türkiye Bitümlü Şistlerine Toplu Bir Bakış", M.T.A. Yay. No. 5526, (1975).
6. LOKMAN, KEMAL, "Bitümlü Şist ve Türkiye", Enerji Dünyası 1975, Dünya Enerji Konferansı Türk Milli Komitesi, Ayyıldız Matbaası, Ankara.
7. "Bitümlü Şist" T.S.K.B. Kimya Sektör Araştırması (Ek Araştırmalar, Yayın No : Kimya 7, İstanbul (1979))
8. KÜTÜKÇÜOĞLU, AHMET, "Petrol Krizi ve Türkiye", Enerji Dünyası 1976, Dünya Enerji Konferansı Türk Milli Komitesi, Ayyıldız Matbaası, Ankara.
9. SEHRAMM, L.W., "Shale Oil", Mineral Facts and Problems, Bureau of mines Bulletin 667, U.S. Department of the interior, (1975)
10. COWIER, G.W.,BOWMAN, C.W., "Status and Challences in the Recorvery of Hydrocarbons From the Oil Sands of Alberta", Canada, 10.Dünya Enerji Konferansı,Div.1,İstanbul (1977).

11. "Enerji Sorunları ve Yerbilimleri", Yeryuvarı ve İnsan Dergisi, C.I, Sayı 2, Sf.12, (1976).
12. WATSON, J.F. (Çev. Bumin GÜRSES), "Konvansiyonel Olmayan Kaynaklardan Hampetrol Üretimi", BP Shield International'den çeviri (Petrol Dergisi, Sf.26, 1973).
13. ARSAL, A.ONUR, "Bitümlü Şistler ve Türkiye", Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Enerji Dairesi Plan ve Koordinasyon Heyeti Müdürlüğü (Teksir), Ankara (1976).
14. POPOVİCİ, T., BOGDAN, I., MOTOIN, C. ve diğerleri, "Achievements and Studies Concerning the Use of Domestic Low Grate Lignite and Bituminous Shales in Rømania for Power Production", 10.Dünya Enerji Konferansı, Div. 1., İstanbul, (1977).
15. YILDIRIM, AYKUT ve diğerleri, "Beypazarı Bitümlü Şistlerinden Retortlama Yöntemi ile Sentetik Ham Petrol El-desi Olanaklarının Araştırılması", M.T.A. Eab. Dairesi Bşk., Ankara (1978).
16. "1977 Yılı Uzun Vadeli Enerji Hammaddeleri Projesi Programları", Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Ankara (1977).
17. ABRAHAM, H., "Asphalts and Allied Substances" Vol I-IV (1960).
18. WISE, W.S., "Solvent Treatment of Coal", (1971).
19. VAN KREVELEN, D.W., "Coal" , (1961)

20. YEN, T.F., CHILINGARIAN, G.V., "Oil Shale", (1976).
21. BÖLÜKBAŞI, SELMA, "Diploma Çalışması" İ.T.Ü. (1972).
22. ALPAR, S.RIZA ve diğerleri, "Sınai Kimya Analiz Metodları" Sf. 29-47, İ.T.Ü. Yay., İstanbul (1971).
23. TOLAY, MUSTAFA, "M.M.L.S. Diploma Tezi", İ.T.Ü. (1982).