

## ALTERNATİF FOSİL ENERJİ KAYNAĞI: BİTÜMLÜ ŞEYL

Öner Yusuf Toraman<sup>1\*</sup>, Metin Uçurum<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Niğde Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 51200 Niğde

### Özet

Bitümlü şeyl; kömür, petrol ve doğal gaz gibi diğer fosil bazlı kaynaklarla karşılaştırıldığında rezerv bakımından ikinci sırayı almaktadır. Türkiye'deki bitümlü şeyl rezervleri dikkate alındığında ise bu doğal kaynağın ülkemiz ekonomisi için önemli bir değere sahip olduğu görülmektedir. Öte yandan, ülkemizdeki en önemli sorunlardan birisi enerji açığıdır ve ithal edilen ham petrol ve doğalgaza rağmen enerji sıkıntısı devam etmektedir. Enerji açısından dışa bağımlılıktan kurtulmak için kaynaklarımızdan azami ölçüde yararlanılmasına yönelik tedbirlerin alınması gerekmektedir. Ülkemizdeki önemli fosil enerji kaynaklarından linyit ve taşkömürüne günümüze kadar nispeten gerekli önem verilmiş olmasına karşın, bitümlü şeyl için bunu söylemek mümkün değildir. Bu çalışmada, bitümlü şeyler hakkında ayrıntılı bilgi verilerek, bu kaynakların değerlendirilmesinde öne çıkan yeni teknolojiler özetlenecektir.

**Anahtar Kelimeler:** Bitümlü şeyl, fosil yakıt, enerji kaynağı, değerlendirme

## ALTERNATIVE FOSSIL BASED ENERGY RESOURCE: OIL SHALE

### Abstract

Oil shale hold a place second tier in terms of reserve within fossil energy sources like coal, petrol and natural gas. It is to be easy seen that Turkey oil shale reserves are very important natural sources in terms of our country economics. One of the current problems of Turkey is energy shortage. Although, petrol and natural gas are imported, the energy shortage is continued in our country. To get rid of energy dependence, we must follow an energy policy which is harmonious and balanced with our sources. In the mean time, although the most important energy sources, based fossil, like lignite and pit coal have been given importance, it has not been made light of oil shale. It should be borne in mind that oil shale is very important alternative energy sources after used with suitable technology. In this study, it will be given detail knowledge about oil shale and the new technologies will be summarized for oil shale.

**Keywords:** Oil shale, fossil based fuel, energy resource, utilization

---

\* E-posta: otoraman@nigde.edu.tr

## 1. Giriş

Enerji kaynakları dünyanın en önemli ilgi alanlarından biri olmaya devam etmektedir. Petrol fiyatlarının son on yılda yaklaşık dört kat arttığı düşünüldüğünde petrol ve doğal gaz kaynakları çok sınırlı olan Türkiye gibi ülkeler için katı fosil yakıtlar çok daha büyük önem kazanmaktadır. Özellikle nüfus artışı ve sanayileşmeye bağlı olarak hızla artan enerji talebi önümüzdeki yılların sıkıntıları da beraberinde getireceğini göstermektedir. Linyitten sonra en büyük fosil yakıt kaynağımız bitümlü şeyllerdir. Karmaşık bir makromoleküler yapıya sahip organik ve inorganik kısımdan oluşur. Bitümlü şeyllerin ticari olarak değerlendirilmesi için organik madde/mineral madde oranının 0.75:5 ile 1.5:5 arasında olması istenmektedir [1].

Dünyada başta ABD, Brezilya ve Rusya'da olmak üzere bugün itibariyle bilinen 600 civarında bitümlü şeyl yatağı mevcuttur ve 500 milyar tonluk bir rezerv karşılık gelmektedir. Isıl değeri genellikle 3000 kcal/kg'ın altında olan bu kaynakların kül oranları ise yüksektir [2]. Ülkemizde ise en önemli bitümlü şeyl yatakları Ankara, Bolu ve Kütahya'da yer almakta olup 600 milyon tonluk bir görünür rezerv oluşturmaktadır. Isıl değerleri ise genellikle 1000 kcal/kg'ın altında kalmaktadır [3].

Bitümlü şeylden elektrik ve ısı üretiminde doğrudan yakma (combustion) ve piroliz yöntemi ile “şeyl petrolü” üretimi, üzerinde durulan en önemli değerlendirme seçenekleridir. Brezilya, Çin ve Estonya gibi ülkelerde halen ticari üretim gerçekleştirilmektedir. Örneğin Estonya'da 1 ton bitümlü şeylden 125 kg şeyl petrolü (39800 kJ/kg) elde edebilmektedir [2]. Öte yandan, özellikle piroliz öncesi zenginleştirme yöntemleri (flotasyon, aglomerasyon gibi) ile bitüm kalitesinin artırılmasına yönelik araştırma faaliyetleri de halen sürdürülmektedir.

Bu çalışmada; bitümlü şeyllerin oluşumları, rezerv ve kullanım durumları ile değerlendirilmesine yönelik son teknolojilere değinilecek ve ülkemiz bitümlü şeylleri için çeşitli öneriler getirilecektir.

## 2. Bitümlü şeyl ve oluşumu

Bitümlü şeyl; “kerojen” adı verilen organik madde içeren, ince taneli ve genellikle laminalı (yapraksı) bir yapıya sahip ve değişik jeolojik evreler sonucu oluşmuş sedimanter kayaç olarak tanımlanmaktadır. Kerojen içerikleri nedeniyle de bitümlü şeyller kömüre benzer bir tür enerji kaynağıdır [4]. Literatürde en yaygın kullanımı “petrollü şeyl” (oil shale) olan, ısıtıldığında petrol ve gaz üretilebilen bu organik kayaçlar, bitümlü şist (bituminous schist) veya bitümlü şeyl (bituminous shale) olarak da adlandırılmaktadır.

Bitki ve hayvan kalıntılarının kara, deniz ve göllerde birikimi, bu kalıntıların farklı jeolojik periyotlar ve kimyasal süreçler geçirmesi sonucu oluşan bu maddelerin çok az bir kısmı organik çözücüler içerisinde çözünebilmektedir. Sentetik “şeyl petrolü” ise bu kayaçlardan ancak termal ve kimyasal işlemler sonucu elde edilebilmektedir. Bitümlü şeyl oluşumunu sağlayacak başlangıç maddelerinin türü ve bu maddelerin geçirdiği evreler, meydana gelecek şeylin renk, şeyl petrolü verimi gibi özelliklerini doğrudan etkilemektedir [5]. Organik yapıda büyük oranda liptinit maseralleri bulunmakta, bu durum ise bitümlü şeyl oluşumunu sağlayan karasal bitkiler, deniz ve göllerde yaşayan organizmaların lipit bakımından zengin olmalarından kaynaklanmaktadır. Kömürün yapısındaki vitrinit ve inertinit türü maseraller ise yapıda bitümlü şeyllerin türüne bağlı olarak farklı oranlarda bulunabilmektedir. Bitümlü şeyller çökme ortamlarına göre üç grupta toplanabilir. Bunlar; büyük göl ortamları, sığ denizel ortamlar ve bataklık ortamları ile bağlantılı göl ve lagünlerdir.

Bataklık ortamları ile bağlantılı göl ve lagünlerde çökelen bitümlü şeyllere örnek olarak ülkemizde Miyosen yaşlı Seyitömer (Kütahya) sahası ile birlikte Himmetoğlu (Bolu) sahası gösterilebilir. Himmetoğlu formasyonu gibi yüksek miktarda organik madde içeren çökel istifler, organik madde üretiminin yüksek olduğu alanların ürünüdür. Bu formasyonda, düşey istif boyunca kömür ve bitümlü şeyllerin kısa aralıklarla ardalanması, çökme dönemindeki koşulların değişimlerinin bir göstergesidir. Havzada kömürün üzerinde yer alan ve kalınlığı 1-1.5 m arasında değişen, yüksek toplam organik karbon (%20-60 TOC) içeriğine sahip bitümlü şeyller literatürde yerini almıştır. Bitümlü kayaçlar Seyitömer (Kütahya) sahasında ise marn fasiyesinde olduklarından “bitümlü marn” olarak adlandırılmıştır. Neojen yaşlı gölsel birim içinde yer alan ve yüksek ısıl değere sahip Seyitömer bitümlü marnları, genellikle gri, yeşilimsi gri ve açık kahverengi olup kiltaşları ve yer yer de killi kireçtaşları ile ardalanmalı olarak bulunurlar. Ortalama 40 m kalınlık sunan bitümlü marnlar, ana linyit damarının hemen üzerinde bulunmaktadır ve linyit işletilirken dekapaj malzemesi olarak alınmaktadır [6].

Bitümlü şeyllerin bileşenleri inorganik ve organik olmak üzere iki gruba ayrılır. İnorganik bileşenler (mineraller) çökelme koşulları hakkında önemli bilgiler sunar ve genellikle kuvars, kil, karbonat, sülfid, sülfat, zeolit ve evaporit minerallerinden oluşmaktadır. Bu bileşenler aynı zamanda iklim, canlı türü, çözeltinin kimyasal karakteri ve alterasyon hakkında ipuçları verir. Organik bileşenler (maseraller) ise çökelme ortamı yanında bitümlü şeylin kalitesine yönelik önemli bilgiler verir [6].

### 3. Bitümlü şeyl rezervleri

Bitümlü şeyller, dünyanın çeşitli bölgelerinde yaygın olarak bulunmakla birlikte, bitümlü şeyl yatakları ile ilgili bilgiler daha ziyade arama sondajları ve analitik çalışmalarla ortaya konulduğundan gerçek rezerv ve kalite tahmininde bulunmak biraz da spekülatif olmaktadır. 27. Uluslararası Jeoloji Kongresi'nin verilerine göre 1984 yılında dünya bitümlü şeyl rezervi yaklaşık 11.5 trilyon ton civarındadır. Yine dünyadaki bitümlü şeyl rezervleri kimi kaynaklarca 411 milyar ton civarındayken bazı kaynaklarda da 300-550 milyar ton arasında değiştiği belirtilmektedir. Öte yandan, dünyadaki toplam bitümlü şeyl rezervinin %62-72'si (213 milyar ton) ise tek başına ABD'ne aittir (Örneğin, ABD'nin doğusundaki Devonian-Missisiphian'de bulunan bitümlü şeyller, 647.000 km'lik bir alana yayılmıştır). Brezilya ve Rusya'da yer alan rezervleri kattığımızda ise bu oran %86'ya ulaşmaktadır [7]. Bitümlü şeyllerin ülkelere göre petrol-eşdeğeri rezerv durumları ise Çizelge 1'de verilmiştir. Dünya bitümlü şeyl rezervlerinin bu bakımdan 2.8-3.3 trilyon varil olduğu tahmin edilmektedir.

**Çizelge 1.** Dünyadaki bitümlü şeyl petrol-eşdeğer rezervleri (2004) [8]

Ülke	Petrol-Eşdeğer Rezerv (Milyar varil)
ABD	626
Brezilya	300
Rusya	41
Zaire	38
Avustralya	17
Kanada	16
İtalya	13

Bitümlü şeyl rezervelelerinden yararlanan ülkelerin durumu ise Çizelge 2'de özetlenmektedir. Estonya rezervlerinden en çok yararlanan ülke konumundadır. Örneğin, Estonya'da 1 ton bitümlü şeylden 850 kwh elektrik veya 125 kg şeyl petrolü (39800 kJ/kg) elde edilebilmektedir. Bunun dışında Çin ve Brezilya'da da endüstriyel uygulamalar mevcuttur. Ayrıca, Almanya, İsrail ve Rusya gibi ülkelerde de bazı üretim tesisleri bulunmaktadır [2].

**Çizelge 2.** Çeşitli ülkelerin bitümlü şeyl rezerv ve üretim oranları (2005) [9]

Ülke	Üretim Payı, %	Rezerv Payı, %
Estonya	48	0.5
Brezilya	27	2.5
Çin	17	0.5
Avustralya	8	1.0
ABD	0	78
Rusya	0	7
Ürdün	0	1.0
Fransa	0	0.2
<i>Toplam</i>	<i>100</i>	<i>100</i>

Türkiye'de ise mevcut bitümlü şeyllerin toplam rezervi, linyit rezervlerinden sonra ikinci sırayı almaktadır. Ancak bu rezervin petrol eşdeğeri rezerv (varil) olarak ele alınması durumunda bitümlü şeylin gerçek potansiyelini yansıtabilecektir. Ülkemizde ilk olarak MTA tarafından başlatılan ve dünyada olduğu gibi sentetik petrol eldesi amacıyla sürdürülegelen bitümlü şeyl etütleri sonucunda bugüne kadar Beypazarı (Ankara), Seyitömer (Kütahya), Hatıldığ (Bolu), Himmetoğlu (Göynük-Bolu), Mengen (Bolu), Ulukışla (Niğde), Bahçecik (Kocaeli), Burhaniye (Balıkesir), Beydili (Ankara), Dodurga (Çorum) ve Çeltek (Amasya) gibi sahalarda 1.6-1.8 milyar tonluk bir rezerv belirlenmiştir (Çizelge 3). Bu bilgiler genellikle yapılan arama sondaj çalışmalarının sonucu olarak elde edilmiştir.

Ayrıca, Boyalı (Kastamonu), Demirci (Manisa), Iıslık (Çankırı) ve Aspiras (Kastamonu) sahalarında da MTA tarafından prospeksiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir [6].

**Çizelge 3.** Türkiye'deki bitümlü şeyl rezervleri (1000 ton) [3]

Saha Adı	Görünür Rezerv	Muhtemel Rezerv	İşletilebilir Rezerv	Toplam Rezerv
Ankara-Beyazarı	327.684	-	205.970	327.684
Balıkesir-Burhaniye	-	15.600	-	15.600
Bolu-Himmetoğlu	65.968	-	-	65.968
Bolu-Mengen	-	50.000	-	50.000
Bolu-Hatıldağ	78.372	281.587	-	359.959
Kocaeli-Bahçecik	-	42.000	-	42.000
Kütahya-Seyitömer	83.320	38.850	63.292	122.170
Niğde-Ulukışla	-	130.000	-	130.000
Eskişehir-Sarıcakaya	-	300.000	-	300.000
Çorum-Dodurga	-	138.000	-	138.000
Amasya-Çeltek	-	90.000	-	90.000
<i>Toplam</i>	<i>555.344</i>	<i>1.086.037</i>	<i>269.262</i>	<i>1.641.381</i>

Türkiye'deki bitümlü şeyl yatakları çoğunlukla Batı ve Orta Anadolu'da yer almakta olup, özellikle Himmetoğlu, Seyitömer, Hatıldağ ve Beyazarı yatakları öne çıkmaktadır. Bu sahaların bazı özellikleri Çizelge 4'te gösterilmektedir.

**Çizelge 4.** Türkiye'deki önemli bitümlü şeyl sahaları ve özellikleri [10] [11]

Saha	Mineral Bileşenleri	Üst Isıl Değeri, kcal/kg	Bitüm İçeriği, %
Himmetoğlu	Kalsit, Aragonit, Kuvars, Pirit, Jips ve Kil mineralleri	4992	43.0
Seyitömer	Kuvars, Dolomit, Muskovit-İllit ve Sementit	847	5.0
Hatıldağ	-	774	5.3
Beyazarı	Dolomit ve Kuvars	812	5.4

Türkiye'deki bitümlü şeyllerin kalorifik değeri 1000 kcal/kg civarında veya bunun biraz daha altındadır. Kül oranları ise yüksektir. Üretim yöntemi olarak, toplam rezervin küçük bir bölümü açık işletmeye, geri kalanı ise derinlerde olduğu için yeraltı işletmeciliğine uygundur [12].

#### 4. Bitümlü şeyllerin değerlendirilmesi

Kömürden sonra değerlendirilebilecek fosil kaynakların başında gelen bitümlü şeyllerin belli başlı değerlendirme imkânları üzerine yapılan araştırmalar ve son teknolojiler aşağıda özetlenmektedir.

##### 4.1. Zenginleştirme

Bitümlü şeylden sentetik petrol (şeyl petrolü) üretimi teknik olarak uygulanabilir olmasına karşın ekonomikliği konusu halen tartışmalıdır. Zira bitümlü şeylin sadece %10-15'lik kısmı enerjiye dönüştürülebilir niteliktedir [13]. Bu yüzden bitümlü şeylin zenginleştirilmesi önem kazanmaktadır. Bu amaçla yapılan çalışmaların önemli bir kısmı laboratuvar-pilot ölçeğinde çeşitli testler veya patent çalışmaları ile sınırlı kalmış, bugüne kadar herhangi bir endüstriyel uygulama belirtilmemiştir. Ayırma ve zenginleştirme yöntemi olarak şu prosesler öne çıkmaktadır:

- Ağır ortam ayırma (yüzdürme-batırma)
- Flotasyon
- Aglomerasyon

Bitümlü şeyl içerisindeki organik içerikli partiküllerin mineralli kısımlardan ayrılması için çeşitli fiziksel ve kimyasal ayırma yöntemleri (gravite ayırma, flotasyon ve yağ aglomerasyonu gibi) önerilmiştir [14]. Örneğin,

gravite yöntemi olarak ağır ortam ayırma (yüzdürme-batırma) uygulanabilmektedir. Burada yoğunlukları 1.1-1.2 civarındaki organik partiküllerden daha ağır fakat mineralce zengin partiküllerden (kuvars=2.7, dolomit=2.9, pirit=5 gibi) daha hafif bir yoğunluğa sahip “ağır ortam sıvısı” içerisinde fiziksel ayırma işlemi gerçekleştirilmektedir. Laboratuvar ölçeğinde yapılan bu çalışmalarda özgül ağırlığı yaklaşık 2 olan çinko klorür çözeltisi kullanılmaktadır. Ayırma için maksimum tane boyutu 19 mm veya tercihen yaklaşık 13 mm'dir. Ayırma işleminden önce 75 µm'den daha ince taneler uzaklaştırılmaktadır. Kırma, eleme ve yaş öğütme sonrası [13 mm-75 µm] boyut aralığındaki bitümlü şeyl ile ağır ortam sıvısı karışımı ağır ortam siklonunda atık ve ürün olarak ayrılmakta ve en iyi ayırma verimi (%40-50) bu boyut aralığında elde edilmektedir. Organik kısımların toplandığı ürün (yüzen) piroliz kazanına mineralce zengin kısım ise (batan) depolama sahasına gönderilmektedir. Flotasyon yönteminde ise köpük oluşturmak üzere kullanılan “köpürtücü” ile organik içerikli partiküllerin yüzeylerinde hava kabarcığı oluşturan “kollektor” kullanılarak daha hidrofobik özellikteki organik partiküllerin hava kabarcıkları tarafından adsorplanması sağlanarak ayırma işlemi gerçekleştirilmektedir. Bitümlü şeyldeki organik bileşenler (kerogen) mineral bileşenlerden daha zor öğütülmektedir. Dolayısıyla öğütme esnasında mineral tabakalar daha ince partiküllere ufalanma eğilimindeyken ufalanmaya karşı dirençli olan organik kısım daha iri partiküller oluşturmaktadır. Bu yüzden maksimum tane iriliği kritik önem taşımaktadır. Buna göre etkin bir ayırma işlemi için bitümlü şeylin maksimum tane iriliğinin 1 mm veya tercihen 0.5 mm olması, besleme aralığı olarak [0.5 mm-0.075 mm] boyut aralığının kullanılması önerilmektedir. Ayrıca, 75 µm'den daha ince taneler için selektif (seçimli) bir ayırma mümkün olmadığından uzaklaştırılmaktadır. Flotasyon yönteminde %40-50 verim elde edilmektedir. Bitümlü şeyldeki bileşenlerin yüzey özelliklerindeki farklılıklardan yararlanarak ayırmanın gerçekleştirildiği yağ aglomerasyonunda ise su ile birlikte hidrokarbon sıvının (tercihen rafine şeyl petrolü veya kerosen) istenen vizkoziteye ayarlanmış karışım oranı ile bitümlü şeylin karıştırılması sonucu organik içerikli kısım aglomerat, mineralli kısım ise sulu fazla süspansiyon oluşturmakta ve ayırma işlemi gerçekleşmektedir. Maksimum tane boyutu en iyi selektivitenin olduğu 0.152 mm olarak önerilmektedir. Bu ayırma işlemi sonucunda 1-10 mm arasında organikçe zengin aglomeratlar oluşmaktadır. Aglomerasyon yönteminde %60-80 verim elde edilebilmektedir. Yukarıda sözü edilen üç farklı yöntemin birlikte kullanılması durumunda ise boyut aralığına göre aşağıdaki yöntemler önerilmektedir:

- +13 mm → yeniden öğütme için değirmene
- 13 mm+0.250 mm → gravite ayırmaya (siklon)
- 0.250 mm+0.150 mm → flotasyon selülüne
- 0.150 mm → aglomerasyon ünitesine

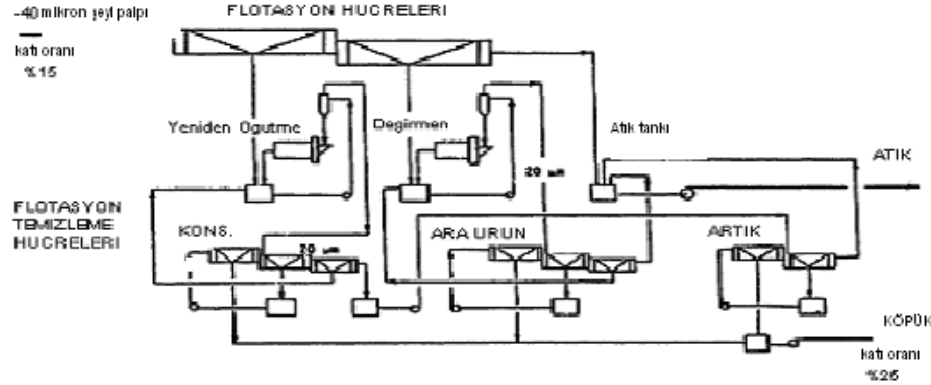
Şeyl petrolü eldesi için retorta (piroliz kazanı) gönderilebilir konsantre ürünler elde edilebilmektedir.

Öte yandan, retortlama prosesinde gerekli yüksek sıcaklık nedeniyle bu ısıyı elde etmek için büyük miktarlarda enerji gerektiğinden daha az bitümlü şeylden mümkün olduğunca yüksek oranda sentetik petrol elde etmek istenmektedir. Bu amaçla, boyut küçültme ve ağır ortam ayırma yöntemi ile bitümlü şeyllerin (ABD'deki Colorado ve Kentucky bölgesi) zenginleştirilmesi için bir proses geliştirilmiştir [15]. Buna göre, yaklaşık 76-152 mm tane iriliğindeki ham bitümlü şeylin kırma ve öğütme (pulverize öğütme) işleminden sonra [10 mm-1.6 mm] ağır ortam seperatörü ile “yüzen” bitüm kısmı ayrıldıktan sonra piroliz için retorta aktarılırken “batan” kısımdaki artık ise depolama alanına gönderilmektedir. Ağır ortam sıvısı olarak genellikle istenen özgül ağırlığı sağlamak üzere hazırlanan halojenli hidrokarbon çözeltileri tercih edilmektedir. Bu çözeltiler karbon tetrabromür, karbontetraklorür ve asetilen tetrabromür karışımından oluşmaktadır. En iyi sonuçlara 2.0-2.1 özgül ağırlıkta yapılan yüzdürme-batırma testlerinde ulaşılmıştır.

Tsai ve Lumpkin [16] tarafından bitümlü şeylin flotasyonla zenginleştirilmesi üzerine yapılan çalışmada özellikle ekonomik nedenlerden dolayı çok küçük tane boyutuna öğütme gerçekleştirilmeden en iyi ayırma veriminin [500-150 µm] besleme boyutunda elde edildiği, köpürtücü ve kollektör miktarının artmasıyla verim ve organik madde kazanımının arttığı ve sonuç olarak %40-50 ayırma verimine ulaşıldığı belirtilmiştir.

Öte yandan, Western (ABD) bitümlü şeyllerinin zenginleştirilmesi ve elde edilen konsantreden sentetik petrol eldesi konusunda Weiss ve arkadaşları [13] tarafından yapılan gerek lab. ölçekli testler gerekse akım şeması geliştirmek suretiyle gerçekleştirilen fizibilite çalışmaları farklı öğütme seçenekleri (bilyalı değirmen, spiral değirmen ve otojen öğütme gibi) ile farklı zenginleştirme alternatifleri (flotasyon, agregasyon ve doğrudan peletleme) üzerinde yoğunlaşmıştır. Buna göre flotasyon yönteminde (Şekil 1) elde edilen konsantre ve atık ayrı ayrı filtre edilmekte ve artık filtre keki depolama alanına, konsantre kek ise peletlenerek kurutma sonrası konveyörlerle piroliz kazanına gönderilmektedir. Sonuç olarak, bilyalı değirmende öğütme sonrası flotasyon ile zenginleştirme ve elde edilen konsantrenin pirolizinin bitümlü şeyllerin klasik pirolizi (bitümlü şeylin doğrudan pirolizi) ile -ekonomik yönden- mukayese edildiğinde özellikle öğütme işleminin yüksek yatırım ve enerji maliyeti dolayısıyla cazip olmadığı

belirtilmiştir. Zenginleştirilmiş şeyden petrolün kazanımına alternatif olabilecek ve doğrudan pirolizle de rekabet edebilecek prosesin ekstraksiyon yöntemi olduğu aynı araştırmacılar tarafından belirtilmiştir.



Şekil 1. Bitümlü şeyli flotasyon akım şeması [13]

Sayıları çok sınırlı olsa da ülkemiz bitümlü şeyleri üzerinde de ön zenginleştirme çalışmaları yakın zamanda başlatılmış bulunmaktadır. Örneğin, Altun ve arkadaşları [17] tarafından gerçekleştirilen Himmetoğlu (Bolu) bitümlü şeyleri üzerinde karakteristik belirleme ve flotasyonla zenginleştirme çalışmalarında bitümlü şeyin hidrofobik yapıya sahip olduğu ve bu yüzden yüzdürülmesinin son derece zor olduğu, bunun hümit yapısından kaynaklandığı belirtilmiştir. Bunun üzerine gerçekleştirilen ters flotasyonla mineral madde amino-asitle yüzdürülmüş ve kül içeriği %34'ten %23 seviyelerine düşürülmüştür. Yanabilir madde kazanma verimi ise %83'e ulaşmıştır.

Yine; Al Ootom [18] tarafından Ürdün'deki Eljün bitümlü şeylerin (fosfat yatakları arasında gelişen) kalsit ve fosfat gibi inorganik bileşenlerinin ayrılması amacıyla kollektör olarak kerosen, köpürtücü olarak MIBC'ın kullanıldığı deneylerde tek kademede düşük verim elde edilmesine karşın iki kademede gerçekleştirilen deneylerde fosfatın %99.7'si, kalsitin ise %99.9'u bitümlü şeyden ayrılmıştır.

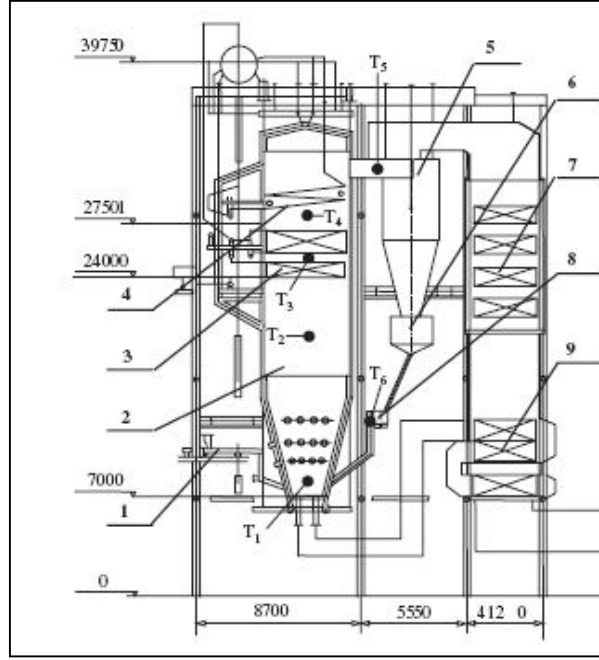
## 4.2. Yakma

Bitümlü şeylerin yakılması tek başına olabileceği gibi kömürle birlikte de gerçekleştirilebilmektedir. Aşağıda her iki yönteme ilişkin öne çıkan teknolojiler verilmektedir.

### 4.2.1. Tek başına yakma

Bitümlü şeylerin konvansiyonel sistemlerde yakılması pulverize sistemde yüksek sıcaklık sebebiyle oluşan korozyon, kirletici emisyonlar ile cüruf problemleri gibi bir takım problemler oluşturmaktadır. Bir diğer yakma yöntemi olan kabarcıklı (bubbling) akışkan yataklı sistemde ise kazan kapasitesinin sınırlı olması, ayrıca uçucu küldeki yüksek karbon içeriği -dolayısıyla düşük yanma verimi- nedeniyle, Dolaşım (Sirkülasyonlu) Akışkan Yatak (DAY) (Şekil 2) yakma sistemleri öne çıkmaktadır. Bitümlü şeylerin bu sistemde yakılmasının avantajları -kömürdekine benzer şekilde- genel olarak aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- Yüksek yanma verimi (düşük sıcaklıkta -800-900 °C- yakmadan dolayı)
- Düşük NO<sub>x</sub> ve SO<sub>2</sub> emisyonları,
- Düşük kaliteli kömürlerin yakılmasına imkan tanınması,
- Uygun yatırım ve işletme maliyetleri (ilave desülfürizasyon ve deNO<sub>x</sub> tesisi gerekmemektedir)



- |                          |                                  |
|--------------------------|----------------------------------|
| 1. Yakıt besleme sistemi | 6. Kül silosu                    |
| 2. DAY ana kolon         | 7. Ekonomizer                    |
| 3. Süper ısıtıcı         | 8. Spiral conta                  |
| 4. Buharlaşma tüpü       | 9. Hava önısıtıcı                |
| 5. Siklon                | T1-T6 : Sıcaklık ölçüm noktaları |

Şekil 2. 65 ton/saat kapasiteli bitümlü şeyl yakma (DAY) sistemi [19]

Yukarıda belirtilen avantajlara karşın DAY yakma sisteminin bitümlü şeyllerin yakılmasında uygulanabilmesi için şu hususların mutlaka dikkate alınması gerekmektedir [8]:

- Bitümlü şeyl tane yapısı
- Yüksek uçucu içeriği
- Yüksek Ca/S oranı
- Yüksek kül içeriği ve küldeki çok çeşitli bileşenler
- Külün cüruf özellikleri
- Kül sirkülasyon sistemi

#### 4.2.2. Kömürle birlikte yakma (Co-Combustion)

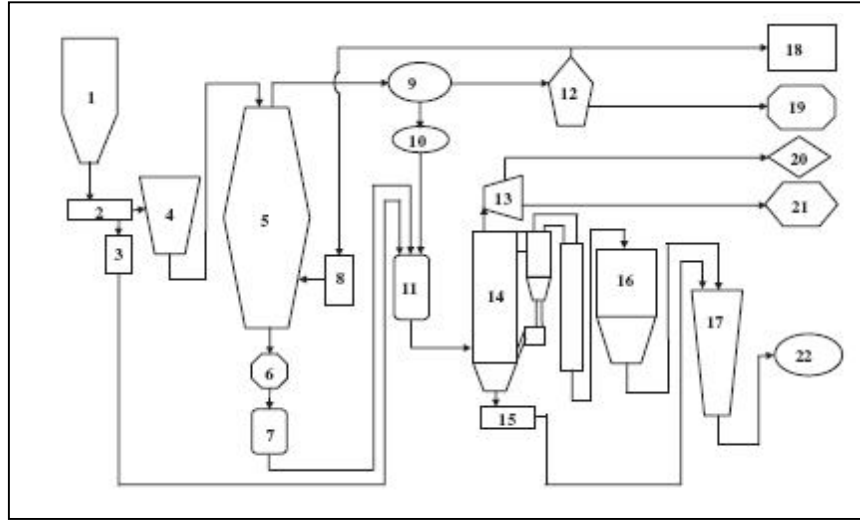
Yüksek kükürlü kömürlerin yakılması özellikle kükürt giderme işlemlerini de zorunlu kılmaktadır. Bu amaçla genellikle yakma sistemine kireç enjeksiyonu gerçekleştirilmektedir. Ancak, bu yöntem boylerde ısı kaybına neden olmakta ve ayrıca işletme maliyetlerini arttırmaktadır. Bitümlü şeyl ise yüksek  $\text{CaCO}_3$  içeriği ile iyi bir kükürt giderici olarak değerlendirilebilmektedir. Bitümlü şeylin yanabilir nitelikteki en önemli bileşeni özellikle düşük sıcaklıklarda kolayca tutuşmayı sağlayan ve yanma işleminin ilk aşamasında kuvvetli yanan uçucu bileşenleridir. Bu yüzden özellikle düşük sıcaklık yakma proseslerinde çok daha etkili olmaktadır [19].

Bu konuda Şengüler ve arkadaşları [20] tarafından 2 MW'lık pilot ölçekli DAY yakma tesisinde yapılan test sonuçları Seyitömer bitümlü marnlarının linyit ile karıştırılarak yakılmasında duraylı bir yanmanın gerçekleştiğini göstermiş ve marnların yüksek kalsiyum içeriğinin, linyitle birlikte yanma sırasında oluşan kirletici emisyonları düşürmede olumlu etki yaptığını göstermiştir.

Öte yandan, büyük bitümlü şeyl rezervlerin bulunduğu Çin'de DAY konusunda yoğun çalışmalar yürütülmektedir. Örneğin, Jiang ve arkadaşları [19] tarafından yapılan araştırmalarda Çin'deki en büyük bitümlü şeyl yatağı olan

Haudian için geliştirilen ve karakteristik özellikleri dikkate alındığında bitümlü şeyllerin enerji kaynağı olarak kullanımı için 3 yöntem önerilmektedir. Bunlar;

- 1- Bitümlü şeylin yüksek kükürt içeren yakıtlarla birlikte yakılması (co-combustion): Bu özellikle kükürt giderimi için yüksek CaO içeren bitümlü şeyllere uygun olan yöntemdir.
- 2- Bitümlü şeylin Dolaşım Akışkan Yatakta (DAY) tek başına yakılması: Laboratuar ve pilot ölçekli çalışmalarda başarılı sonuçlar elde edilmiş ancak büyük ölçekli (endüstriyel) uygulaması için her tür bitümlü şeyl için uygun olabilecek DAY boylerlerin geliştirilmesi gerekmektedir.
- 3- Bitümlü şeylin retortlanması, elde edilen ürünün (shale oil) rafine edilmesi, bitümlü şeyl semi-kokun elektrik ve ısı üretimi için DAY'ta yakılması (Şekil 3)



- |                        |                           |                              |
|------------------------|---------------------------|------------------------------|
| 1. Bitümlü şeyl silosu | 9. Uçucu kül seperatörü   | 16. Elektrostatik toz tutucu |
| 2. Titreşimli elek     | 10. Uçucu kül silosu      | 17. Kül silosu               |
| 3. İnce malzeme silosu | 11. Karışım silosu        | 18. Yakıt gaz tankı          |
| 4. İri malzeme silosu  | 12. Petrol-gaz seperatörü | 19. Şeyl petrolü tankı       |
| 5. Retort fırın        | 13. Buhar türbini         | 20. Isı değiştirici          |
| 6. Kurutma ünitesi     | 14. DAY yakma kazanı      | 21. Elektrik ünitesi         |
| 7. Semi kok silosu     | 15. Soğutma ünitesi       | 22. Kül değerlendirme tesisi |
| 8. Gaz fırın           |                           |                              |

Şekil 3. Bitümlü şeylin değerlendirilmesi akış diyagramı [19]

Yakma sonucu açığa çıkan küller ise kimyasal bileşimlerine bağlı olarak çimento, tuğla, yol yapım malzemesi gibi çeşitli alanlarda değerlendirilmesi mümkündür. Ayrıca, bu külün zeolite dönüştürülerek atıksu arıtmada çeşitli ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılabilmesi mümkündür [21].

#### 4.3. Piroлиз (Retortlama)

Piroлиз işlemi, bitümlü şeyllerin inert ortamda ısı parçalanmaya uğratarak sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülme işlemi olarak tanımlanabilir. Değişik literatürlerde bu işleme "retortlama", işlemin gerçekleştirildiği reaktöre de "retort" denilmektedir. Retortlama işlemi yeraltı (in-situ) ve yerüstünde olmak üzere iki şekilde uygulanabilmektedir. Bitümlü şeyllerin retortlanması tıpkı kömür gazlaştırma ünitelerinde olduğu gibi doğrudan veya dolaylı ısıtma yöntemleri ile gerçekleştirilebilmektedir. Doğrudan ısıtma yönteminde gerekli ısı herhangi bir yakıtın yakılması sonucu elde edilmektedir. Dolaylı ısıtma yönteminde ise yakıtın yakılması ile elde edilen ısı, öncelikle ayrı bir kamarada bulunan ve daha sonra içinde bitümlü şeylin bulunduğu retorta nakledilecek olan ısıtma malzemesinin (örneğin seramik topraklar gibi) belirli bir sıcaklığa yükseltilmesinde kullanılmaktadır [22]. Son yıllarda akışkan yataklı (fluidized bed) retortlama işlemi ile ilgili yaygın araştırmalar yapılmaktadır.



#### 4.4. Ekstraksiyon

Piroliz işlemlerine alternatif olabilecek başka bir yöntem de ekstraksiyondur. Bitümlü şeyllerde organik yapının değişik çözücü ortamında bozundurulması esasına dayanan bu yöntemde, çalışma şartlarına bağlı olarak değişik özellikte ve verimde şeyl petrolü üretilebilmektedir. Farklı çözücülerle yapılan ekstraksiyonda verim çok düşük olmaktadır. Yapıdaki organik kısmın çözünebilirliğini arttırmak için şeyldeki inorganik kısmın uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu işlem inorganik asitler ile mümkün olabilmektedir. Ancak bu durumda organik yapı zarar gördüğünden verim düşmektedir. Bu nedenle asit ile işleme sokmak yerine ekstraksiyon işlemini retort içinde yüksek sıcaklık ve basınçlarda gerçekleştirme çalışmaları yapılmış ve oldukça yüksek verimlere ulaşılmıştır. Bu konuda yapılan çalışmalar henüz araştırma ve pilot çalışma düzeyinde olup büyük çaplı üretimlerde henüz denenmemiştir [23].

#### 5. Sonuç ve öneriler

Bitki ve hayvan kalıntılarının farklı jeolojik periyotlar ve kimyasal süreçler geçirmesi sonucu oluşan bitümlü şeyller, dünyanın çeşitli bölgelerinde olduğu gibi ülkemizde de yaygın olarak bulunmaktadır. Ülkemizdeki bitümlü şeyl yatakları çoğunlukla Batı ve Orta Anadolu'da yer almakta ve ortalama ısı değeri 1000 kcal/kg dolayında veya bunun altında kalmaktadır. Kül oranları ise oldukça yüksektir. Bitümlü şeylden petrol üretimi teknik olarak uygulanabilir olmasına karşılık ekonomikliği tartışmalıdır. Zira bitümlü şeylin %10-15'lik kısmı ancak enerjiye dönüştürülebilir niteliktedir. Bu yüzden zenginleştirme işlemi önem kazanmaktadır. Bu amaçla yapılan çalışmaların önemli bir kısmı ise laboratuvar ölçeğinde veya patent çalışması ile sınırlı kalmış ve bugüne kadar herhangi bir endüstriyel uygulaması belirtilmemiştir. Ayırma ve zenginleştirme yöntemi olarak özellikle şu prosesler öne çıkmaktadır: Ağır ortam ayırma (yüzdürme-batırma), flotasyon ve aglomerasyon. Öte yandan; yakma, piroliz (retortlama) ve ekstraksiyon yöntemleri de gerek doğrudan bitümlü şeylin gerekse bitüm konsantrasyonunun yakıt olarak değerlendirildiği teknolojilerdir. Özellikle DAY yakma teknolojisi kendine özgü avantajları (yüksek yanma verimi, düşük kirletici emisyonlar vb.) nedeniyle bitümlü şeyllerin yüksek kükürtlü kömürlerle birlikte yakılmasında öne çıkmaktadır. Bu proseslerden açığa çıkan küllerin de çimento, tuğla, yol yapım malzemesi gibi çeşitli alanlarda değerlendirilmesi mümkün olabilmektedir.

Bütün bunların ışığında özellikle ülkemizdeki bitümlü şeyl potansiyelinin değerlendirilmesi için aşağıdaki tespit ve öneriler yapılabilir.

- Türkiye'de bitümlü şeyllerden bazı lokal kullanımlar dışında şimdiye kadar yararlanılmamıştır. Ancak günümüzde petrol ve doğal gaz gibi enerji hammaddelerindeki yüksek fiyatlar ve önümüzdeki yıllar içerisinde beklenen yüksek artışlar dolayısıyla bitümlü şeyllerden yararlanma yollarının şimdiden ortaya konulması gerekmektedir.
- Doğrudan piroliz, yakma ve ekstraksiyon yöntemleri yanında ön işlem olarak zenginleştirme yöntemlerinin (başta ileri flotasyon teknikleri olmak üzere) geliştirilmesi ve bunun için ülkemizdeki bitümlü şeyllerin karakteristik özelliklerinin tespit edilmesi kısa vadede büyük önem taşımaktadır.
- Yakma sistemi ele alındığında ise DAY teknolojisi üzerinde durulmalı ve özellikle ülkemizde kükürtlü kömürlerle birlikte yakılması üzerine araştırmalar artırılmalıdır.
- Zenginleştirme sonrası atıkların veya yakma ürünü küllerin büyük miktarlara ulaşacağı düşünüldüğünde bu konudaki çalışmalar (çimento ve yapı malzemesi olarak kullanımı) hızlandırılmalı, diğer muhtemel kullanım olanakları (tarımda gübre/toprak düzenleyici veya tekstilde adsorbent olarak kullanımı gibi) üzerinde araştırmalar başlatılmalı, var olan araştırmalar geliştirilmelidir.
- Yerli kaynaklarımızdan olan bitümlü şeyllerin daha etkin ve verimli kullanımı amacıyla ülkemiz enerji politikaları içerisinde yer verilmeli ve bu konuda gerçekleştirilecek ar-ge çalışmaları desteklenmelidir.

#### Kaynaklar

- [1] World Energy Council (WEC), Survey of Energy Resources, 21, ISBN 0946121265, Retrieved on 2007-11-13.
- [2] O. Arvo, Estonian Oil Shale Properties and Utilization in Power Plants, *Energetika*, 53 (2) 8-18, (2007).
- [3] Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü (MTA) Raporları, (1993).
- [4] G. Ünal, Türkiye Enerji Kaynaklarının Genel Değerlendirmesi, *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 27 (1) , (2003).
- [5] Probst and Hicks, Synthetic Fuels, Mc Graw Hill Chemical Engineering Series, 322-373, (1982).
- [6] İ. Şengüler, Asfaltit ve Bitümlü Şeylin Türkiye'deki Potansiyeli ve Enerji Değeri, *TMMOB Türkiye VI. Enerji Sempozyumu-Küresel Enerji Politikaları*, Ankara, (2007).

- [7] EASAC Report, A Study on the EU Oil Shale Industry-Viewed in the Light Oil the Estonian Experience, A Report by EASAC to the Committee on Industry, Research and Energy of the EU Parliament, May (2007).
- [8] USA Department of Energy, Strategic Significance of America's Oil Shale Resource, Vol.II, Section 2.1., March (2004).
- [9] J. Laherrere, Review of Oil Shale Data, [www.hubbertypeak.com/laherrere/OilShaleReview.pdf](http://www.hubbertypeak.com/laherrere/OilShaleReview.pdf) (2005).
- [10] Kök, M.V., Oil Shale Resources in Turkey, *Oil Shale*, 23 (3) 209–210, (2006).
- [11] K. Güleç, A. Önen, Turkish oil shales: reserves, characterization and utilization, Proceedings of the 1992 Eastern Oil Shale Symposium, University of Kentucky, Institute for Mining and Minerals Research, Lexington, USA, pp. 12–24 (1993).
- [12] DPT, 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı, ÖİK Raporu, (2001).
- [13] M.A. Weiss, I.V. Klumpar, T.A. Ring, and C.R. Peterson, Shale Beneficiation and Oil Recovery from the Concentrate, *Engineering Costs and Production Economics*, (13) 135-154, (1988).
- [14] US Patent, Ser.No.375407, Oil Shale Beneficiation, Inventor: Tsai, C. Shirly (1985).
- [15] US Patent, No.4528090, Oil Shale Beneficiation by Size Reduction Combined with Heavy Media Separation, Inventor: Tsue, Tien-Fung, (1985).
- [16] S.C. Tsai, and R.E.Lumpkin, Oil Shale Beneficiation by Froth Flotation, *Fuel*, 63 (4) 435-439, (1984).
- [17] N.E. Altun, C. Hiçyılmaz, J.Y. Hwang, A.S. Bağcı, Beneficiation of Himmetoğlu Oil Shale by Flotation as a Solid Fuel Substitute. Part 1: Materials Characteristics and Flotation Behavior, *Energy & Fuels*, 20 (1) 214-221, (2006).
- [18] A.Y. Al-Otoom, An Investigation into Beneficiation of Jordanian El-Lajjun Oil Shale by Froth Flotation, *Oil Shale*, 25 (2) 247-253, (2008).
- [19] X.M. Jiang, X.X.Han, Z.G. Cui, New Technology for the Comprehensive Utilization of Chinese Oil Shale Resources, *Energy*, (32) 772–777, (2007).
- [20] İ. Şengüler, N. Sonel, M. Şener, Seyitömer (Kütahya) Bitümlü Marılarının Termik Santralda Linyit ile Birlikte Değerlendirilmesi, *Türkiye 11. Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı*, 10-12 Haziran 1998, Bartın-Amasra, Türkiye,(1998).
- [21] R. Shawabkeh, A. Al-Harashsh, M. Hami, A. Khlaifat, Conversion of Oil Shale Ash into Zeolite for Cadmium and Lead Removal from Wastewater, *Fuel*, (83) 981–985, (2004).
- [22] C.S. Scuten, Coal, Gas and Petroleum, Chapter 25, 795-798, (1990).
- [23] L. Ballice, M. Yüksel, M. Sağlam, C. Hanoğlu, Mevcut Enerji ve Kimyasal Hammadde Kaynakları Arasında Bitümlü Şistlerin Yeri ve Önemi, *Ekoloji*, (14) 9-13, (1995).