

## **BITÜMLÜ ŞİSTLERİN ASİT EKSTRAKSİYONU İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

İlknur DEMİRAL<sup>1</sup>, Sevgi ŞENSÖZ<sup>2</sup>

**ÖZET :** Son yıllarda, sıvı yakıtlara ve organik kimyasal maddelere kaynak oluşturan petrol türevi hammaddelere gereksinim giderek artmaktadır. Bu gereksinimleri karşılayacak en önemli enerji kaynaklarından bir tanesi de bitümlü şistlerdir. Bu çalışmada Seyitömer-Kütahya linyit işletmesinde, linyit üretimi sırasında çıkarıldığı halde hemen hemen hiçbir şekilde değerlendirilmeyen yüksek mineral madde içerikli bitümlü şistlerinin çeşitli ekstraksiyon koşullarında mineral maddeleri giderilmeye çalışılmıştır. Yapılan çalışmada, bitümlü şistte kuru baza göre %72,24 olan mineral madde en uygun koşullarda HCl ile ilk kademe sonunda %64,31'e, HCl-HF ile ikinci kademe sonunda %17,24'e, üçüncü kademe ise HCl-Zn tozu ile %14,63'e indirilmiştir. Bu sonuçlara göre başlangıçtaki mineral kısmın %93,42'sinin giderildiği görülmüştür. Ürünler üzerinde yapılan ısı değer tayinlerinde, mineral madde gideriminin ısı değeri olumlu yönde etkilediği görülmüştür.

**ANAHTAR KELİMELELER :** Fosil yakıt, bitümlü şist, zenginleştirme, mineral giderme.

## **BENEFICATION OF OIL SHALES BY ACID EXTRACTION**

**ABSTRACT :** Recently, the need to liquid fuels and organic chemicals obtained from petroleum derivatives is increasing. One of the most important energy resources to fulfill this need is the oil shales. In this study, the removal of mineral matter from the Seyitömer-Kütahya oil shales, which were obtained from the lignite production process as a by-product and haven't been evaluated, was investigated under various extraction conditions. The 72.24% mineral matter content of the original oil shale was reduced to 64.31% by HCl extraction at the first stage and it was reduced to 17.24% by HCl-HF extraction at the second stage and to 14.63% after the last stage by HCl-Zn extraction. At the end of demineralization, 93.42% of the original mineral content of the oil shale was removed. Demineralization has affected the calorific value positively according to the calorific value determination results.

**KEYWORDS :** Fossil fuel, oil shale, beneficiation, demineralization.

---

<sup>1,2</sup> Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi,  
Kimya Mühendisliği Bölümü, 26480 Batı Meşelik, ESKİŞEHİR

## ***1.GİRİŞ***

Enerji, endüstrileşmenin, sosyal ve ekonomik gelişmenin en önemli girdilerinden biridir. Nüfus artışı ve teknolojik gelişmenin dünya enerji talebini hızla arttırması sonucunda, kömür ve petrol gibi yakıtların kullanımı günümüze kadar önemini korumuştur. Petrol rezervlerinin dünyanın belli başlı yerlerinde ve kömüre göre sınırlı olması, zaman zaman dünya ekonomisinde politik pazarlıklara ve dolayısıyla krizlere yol açmış, bu da haklı olarak dünya milletlerinin daha güvenilir enerji kaynaklarına veya kendi öz kaynaklarına yönelmelerine neden olmuştur [1].

Bugün varolan ve önümüzdeki yıllarda giderek büyük boyutlara tırmanacak olan kömür (özellikle linyit) açığının azaltılabilmesi için üretim seviyesinin arttırılması zorunluluğu vardır. Bu, kendi öz kaynaklarımıza dayalı bir enerji üretim-tüketim dengesinin kısa ve orta vadede kurulabilmesi, başka bir deyişle dışarıdan karşılanan kömür, doğalgaz, petrol ve ticari olmayan (odun, tezek gibi) yakıtların tüketimdeki paylarının azaltılması açısından önemlidir [1].

Birincil enerji kaynakları içinde en önemli yeri kömür almakta olup dünya fosil kaynaklı enerji rezervleri içinde kömür %75-80 oranında yer tutmaktadır. Rezervlerin kullanılma süreleri incelendiğinde günümüzdeki kullanım temposu ile mevcut kömür rezervlerinin 100-110 yıl, daha az miktarda olan petrol ve doğal gaz rezervlerinin ise 20-25 yıl sonra tükeneceği tahmin edilmektedir [2]. Ülkemiz bunun yanında hiç de küçümsenmeyecek derecede linyit, bitümlü şist, taşkömürü ve asfaltit yataklarına sahiptir. Ülkemizde halen belirlenmiş 8,3 milyar ton linyit, 1,6 milyar ton bitümlü şist, 1,1 milyar ton taşkömürü ve 8,2 milyon ton asfaltit rezervi bulunmaktadır [3]. Bu rakamlardan görüldüğü gibi, ülkemizde önemli derecede rezervleri bulunan enerji kaynaklarımızın büyük bir kısmını oluşturan fosil kaynaklardan linyit ve bitümlü şistlerin kullanımı için yeni teknolojilerin incelenmesi, geliştirilmesi ve ülke koşullarına uyarlanması gerekmektedir.

Bitümlü şistlerin teknolojik olarak kullanım alanları henüz tam olarak belirlenememekle beraber bu güne kadar yapılan çalışmalar sonucunda bitümlü şistler alternatif enerji kaynakları hammaddesi olarak görülmektedir. Bitümlü

şistlerden dünyada özellikle katı yakıt olarak yararlanılmakla beraber sentetik petrol eldesi çalışmaları da sürmektedir [1].

Bitümlü şistler bileşim, litolojik bağıntı ve oluşum yönünden farklılık göstermesine karşılık yapısı, organik ve inorganik olmak üzere iki kısımdan oluşur. Bitümlü şistlerin inorganik kısmı katı yakıtın kalitesini belirleme, çeşitli proseslere katalitik etkide bulunma, doğrudan kimyasal tepkimeye girme ve proses sonrası kalıntı olarak çevre kirliliği konusunda önem taşımaktadır [4]. Yüksek kül içerikli kömür, bitümlü şist ve petrol kaynaklı kayalar piroliz, sıvılaştırma, gazlaştırma, karbonizasyon ya da yanma gibi ısıl proseslerde etkin kullanım için uygun değildir [5-7]. Ayrıca inorganik yapı bitümlü şistin ısıl değerini olumsuz yönde etkilediği gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerinin araştırılmasında çeşitli güçlükler doğurmaktadır. Bitümlü şistlerden hidrokarbon yakıt veya kimyasal madde girdisi üretmek için, yapıdan inorganik kısımların uzaklaştırılması gerekir [4]. Bunun için yapıdaki inorganik kısmın giderilmesi bir değerlendirme yoludur. Yapıdaki mineral maddeler, fiziksel ve kimyasal yöntemlerle giderilebilir. Fiziksel yöntemler bitümlü şistlerin kül içeriğinin düşürülmesinde sınırlı şekilde etkili olur [6, 10]. Bu yüzden bitümlü şistin kül içeriği kimyasal yöntemlerle giderilmelidir. Kimyasal yöntemlerle inorganik yapıda bulunan karbonat ve sülfatlar hidroklorik asit, silis ve silikatlar ise hidroflorik asit ekstraksiyonu yapılarak bitümlü yapıdan uzaklaştırılabilir [8, 10]. Bitümlü şistte bulunan pirit ise sodyum bor hidrür ( $\text{NaBH}_4$ ), lityum alüminyum hidrür ( $\text{LiAlH}_4$ ) ve nitrik asit ile giderilebildiği gibi asit-çinko tozu karışımı ile de uzaklaştırılabilmektedir [8-9].

Fosil yakıtların sahip olduğu mineral maddenin giderilmesi ile ilgili pek çok çalışma yapılmış ve yüksek giderim yüzdeleri elde edilmiştir [10-16].

Bu çalışmada, ülkemizdeki linyit rezervleri arasında önemli bir yeri olan Seyitömer Linyit İşletmesinde, linyit üretimi sırasında çıkarıldığı halde hemen hemen hiçbir şekilde değerlendirilmeyen bitümlü şistlerin mineral madde içeriği giderilmeye çalışılmıştır.

Yapılan çalışmada mineral madde giderme işlemlerinin amacı; Seyitömer bitümlü şistin içerdiği mineral maddelerin giderilmesindeki en uygun parametreleri belirlemek, mineral maddeleri kısmen veya tamamen giderilmiş çeşitli ürünlerin ısıl değer ve kül miktarı tayinlerini yaparak ürünlerin

zenginleştirilebilme ve kullanılabilme ölçüsünü ve bu yönde ileride yapılabilecek çalışmalara bazı ön bilgiler sağlamaktır.

## ***II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR***

Deneysel çalışmada Seyitömer-Kütahya Linyit İşletmesi ocaklarından alınan bitümlü şist örnekleri kullanılmıştır. Hammaddenin içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz işlemi Tübitak-Gebze araştırma merkezinde Carlo Erba 1106 elementel analiz cihazında gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada kullanılan bitümlü şist örnekleri ile deneylerde her bir kademe sonucunda elde edilen örneklerin ısı değer tayinleri Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında Gallenkamp Autobomp adyabatik kalorimetre bombası ile ASTM D 3286'ya göre yapılmıştır. Deneysel çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında, öğütülen örnek oda sıcaklığında kurutulduktan sonra elek analizine tabi tutularak nem, kül, uçucu madde ve ısı değer tayinleri yapılmıştır. İkinci aşamada ise örneğe ekstraksiyon işlemleri uygulanmıştır. Deneysel çalışmalarda; ekstraksiyon sıcaklığı (90, 70, 50 °C), asit derişimi (% 5, 10, 15, 20) ve ekstraksiyon süresi (2, 4, 6 saat) gibi parametrelerin mineral madde giderme üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Deneysel çalışmada daha önceden gerçekleştirilen bir çalışmada en uygun parçacık boyutu olarak belirlenen  $0,224 < D_p < 0,425$  mm parçacık boyutuna sahip 10 gram ham bitümlü şist kullanılmıştır [17]. Deneysel çalışmanın ilk aşamasında örneğe sırasıyla 90, 70 ve 50 °C ekstraksiyon sıcaklıklarında, 100 ml'lik % 5, 10, 15 ve 20 derişimlerinde HCl ilave edilerek geri soğutucu altında su banyosunda karıştırma ile 2, 4 ve 6 saatlik süreler için ekstraksiyon işlemleri uygulanmıştır. Bu işlem ile ham bitümlü şistin inorganik yapısında bulunan sülfat ve karbonat şeklindeki mineraller giderilmeye çalışılmıştır [8, 10]. Yapılan çalışmalarda belirlenen ekstraksiyon sürelerinin bitiminde asidin fazlasının giderilmesi için tromp vasıtasıyla her bir deney için süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Tromptaki ürün distile su ile pH 6-7 civarında olacak şekilde yıkandıktan sonra kurumaya bırakılmıştır. Havada kurumaya bırakılan üründe nem ve kül yüzdeleri her bir parametre için tayin edilerek giderilen mineral madde miktarı hesaplanmıştır. Bu

deneyle sonucunda en uygun koşullar ekstraksiyon sıcaklığı için 70 °C, asit derişimi için %15 ve ekstraksiyon süresi için 2 saat olarak belirlenmiştir.

Daha sonraki deneylelerde ise 70 °C ekstraksiyon sıcaklığında ve %15'lik HCl derişimine ilave olarak %5, 10 ve 15'lik HF karışımı ile 1, 2, 3 saatlik ekstraksiyon sürelerinde deneyleler yapılmış ve HCl-HF karışımı ile karbonat, sülfat, silis ve silikatların giderimi incelenmiştir. Bu deneyleler sonucunda %15HCl + %10HF derişimi ve 2 saatlik ekstraksiyon süresi en uygun koşul olarak belirlenmiştir.

Son aşamada ise daha önceden belirlenen en uygun koşullarda (%15HCl + %10HF derişimi ve 2 saat ekstraksiyon süresi) mineral maddesi giderilen örnek, çinko tozu/örnek oranı 1/10 olacak şekilde çinko tozu ile karıştırılarak %15'lik HCl ile farklı sürelerde ekstraksiyon uygulanmış ve kül giderimleri hesaplanmıştır [8-10].

### **III. DENEY SONUÇLARI**

Hammadde üzerinde yapılan nem, kül, uçucu madde, elementel analiz ve ısıl değer tayin sonuçları Çizelge 1 ve Çizelge 2'de verilmiştir.

**Çizelge 1.** Bitümlü şistin analiz sonuçları.

<b>Analiz</b>	<b>Yöntem</b>	<b>%Ağırlık</b>
Nem	ASTM D 3173-03	4,04
Kül	ASTM D 3174-73	72,24
Uçucu madde	ASTM D 3175-77	20,10
Sabit karbon	(Farktan)	3,62

**Çizelge 2.** Bitümlü şistin elementel analiz ve ısıl değer sonuçları.

<b>Bileşen</b>	<b>% Ağırlık</b>
C	18,64
H	2,45
N	0,39
O	78,52
Isıl değer (MJ/kg)	5,42

Seyitömer bitümlü şistin hidroklorik asit ekstraksiyonu ile farklı sıcaklık, derişim ve ekstraksiyon süreleri sonunda elde edilen kül giderimleri;

$$\frac{(A/B) - (C/D)}{A/B} = E \text{ eşitliği ile hesaplanmıştır.}$$

Burada;

A=Hammaddenin başlangıç kül miktarı (gr)

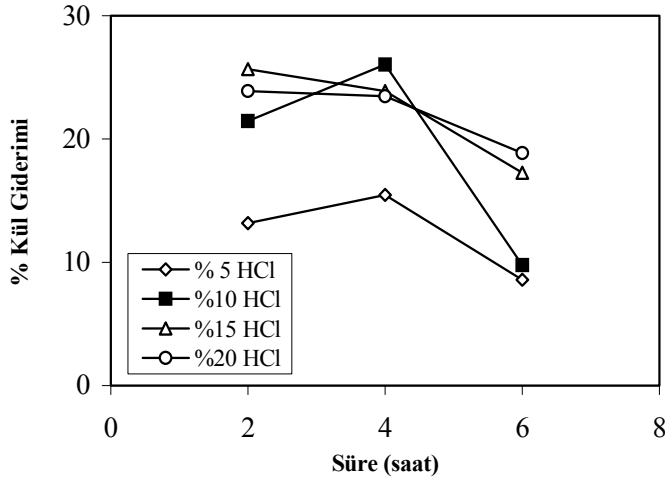
B=Hammaddenin organik madde miktarı (gr)

C=Mineral maddesi giderilmiş örneğin kül miktarı (gr)

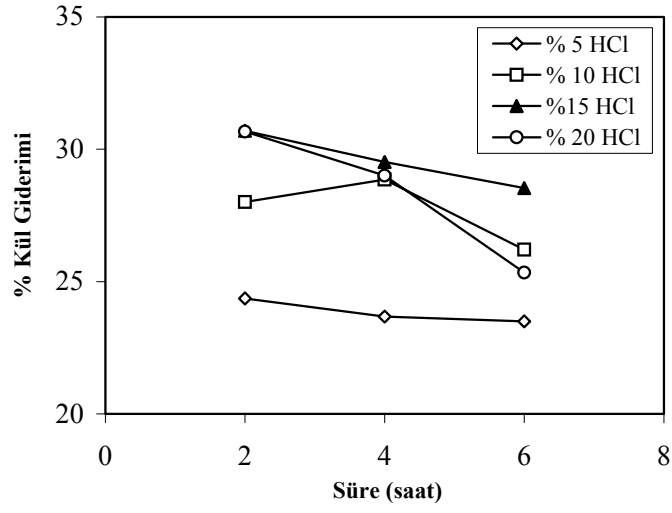
D=Mineral maddesi giderilmiş örneğin organik madde miktarı (gr)

E=Giderilen kül yüzdesi

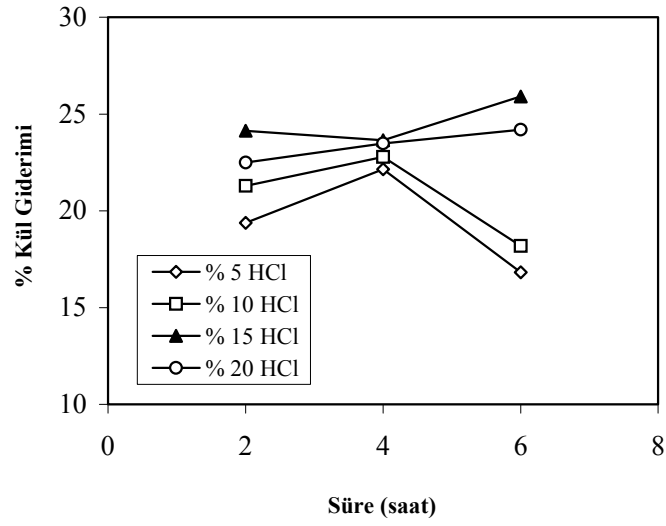
Değişik hidroklorik asit derişimleri ve ekstraksiyon sıcaklıklarında gerçekteşen kül giderimlerinin asit derişimi ve zamana göre değişimleri Şekil 1, 2 ve 3'de verilmiştir.



Şekil 1. 90 °C'de hidroklorik asit ile yapılan deneylerde kül gideriminin asit derişimi ve zamana göre değişimi.



Şekil 2. 70 °C'de hidroklorik asit ile yapılan deneylerde kül gideriminin asit derişimi ve zamana göre değişimi.

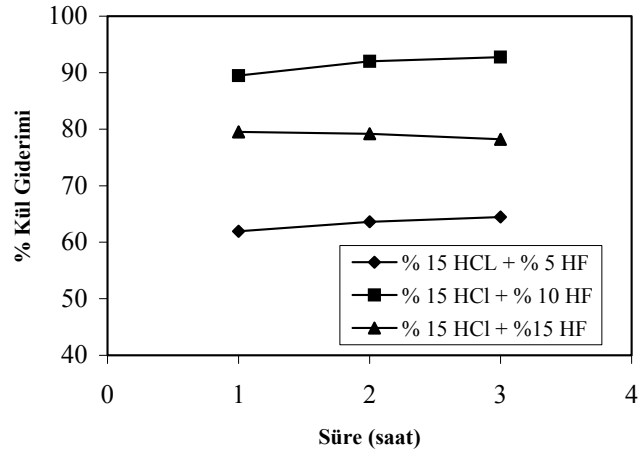


Şekil 3. 50 °C'de hidroklorik asit ile yapılan deneylerde kül gideriminin asit derişimi ve zamana göre değişimi.

Şekil 1, 2 ve 3'den görüldüğü gibi ekstraksiyon sıcaklığının 90 °C seçildiği deneylerde en yüksek kül giderimi, %10'luk HCl ile 4 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda %26,04; ekstraksiyon sıcaklığının 70 °C seçildiği deneylerde en yüksek kül giderimi %15'lik HCl ile 2 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda %30,70; ekstraksiyon sıcaklığının 50 °C seçildiği deneylerde en yüksek kül giderimi ise %15'lik HCl ile 6 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda %25,91 olarak bulunmuştur.

HCl ile gerçekleştirilen ilk kademe ekstraksiyon deneyleri sonucunda en uygun koşul olarak %30,70 kül gideriminin elde edildiği 70 °C ekstraksiyon sıcaklığı, %15 HCl derişimi ve 2 saatlik ekstraksiyon süresi belirlenmiştir. Burada giderilen kül miktarı, örnekteki karbonat ve sülfatların giderimi olarak bilinir [8, 10].

Deneylerin ikinci aşamasında, bitümlü şistin hidroklorik asit ekstraksiyonu sonucu belirlenen optimum sıcaklık ve asit derişimi kullanılarak, farklı hidroflorik asit derişimi (HCl/HF derişimi 1:1 olacak şekilde) ile kül gideriminde meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. Bu amaçla HCl + HF karışımı ile yapılan deneylerde elde edilen kül giderimlerinin asit derişimi ve zamana göre derişimi Şekil 4'de verilmiştir.

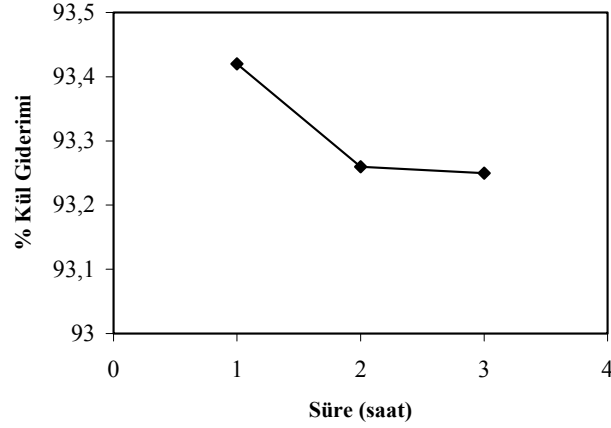


Şekil 4. 70 °C'de hidroklorik–hidroflorik asit karışımı ile yapılan deneylerde kül gideriminin asit derişimi ve zamana göre derişimi.



İkinci kademedede 70 °C ekstraksiyon sıcaklığı ve %15'lik HCl derişimi kullanılarak HF-HCl ekstraksiyonu gerçekleştirilmiş ve burada da yine en uygun ekstraksiyon süresi ve en uygun HF derişimi belirlenmeye çalışılmıştır. Deneyleer 70 °C ekstraksiyon sıcaklığı, %15 HCl + (%5, 10, 15) HF karışımları ile 1, 2 ve 3 saatlik ekstraksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Deneyleer sonucunda en yüksek kül giderimi, 70 °C ekstraksiyon sıcaklığında %15 HCl + %10 HF karışımı ile 3 saatlik ekstraksiyon süresi ile %92,74 ve 2 saatlik ekstraksiyon sonucunda ise %91,99 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlardan 2 saatlik bir ekstraksiyon süresinin seçiminin daha uygun olacağı görülmektedir. Buradaki giderim karbonat, sülfat, silis ve silikatların giderimi olarak bilinmektedir.

İkinci kademe sonunda elde edilen en uygun koşullardaki örneklerin, çinko tozu /örnek oranı 1/10 olacak şekilde çinko tozu ile karıştırılarak %15'lik HCl ekstraksiyonu ile farklı süreler sonunda toplam kül giderimlerinin zamana göre değişimi Şekil 5'de verilmiştir.



**Şekil 5.** 70 °C'de çinko tozu-hidroklorik asit karışımı ile yapılan deneyleerde toplam kül gideriminin zamana göre değişimi.

Üçüncü aşamada ikinci aşama sonucu belirlenen optimum koşullardaki örnek kullanılmış ve örnek, çinko tozu/örnek oranı 1/10 alınarak %15'lik HCl derişimi ile örnek 1, 2 ve 3 saatlik ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Bu kademe sonunda en uygun koşul olarak %15'lik HCl ve 1/10'luk çinko tozu/örnek oranı karışımı ile 1 saatlik ekstraksiyon süresi belirlenmiştir.

En uygun koşullar belirlenerek gerçekleştirilen ekstraksiyon deneyleri sonucunda ham bitümlü şistte kuru baza göre %72,24 olan kül miktarı ilk kademe sonunda %64,31'e, ikinci kademe sonunda %17,24'e ve üçüncü kademe sonunda %14,63'e indirilmiştir. Bu sonuçlara göre, başlangıçtaki inorganik yapının birinci kademe sonucunda %30,70'inin, ikinci kademe sonucunda %91,99'unun ve üçüncü kademe sonucunda toplam %93,42'sinin giderilebildiği saptanmıştır. Bu çalışmaya paralel olan ve yine Seyitömer-Kütahya bitümlü şistin inorganik yapısının giderilmesindeki en uygun koşulları belirlemeye yönelik yapılan diğer bir çalışmada başlangıçtaki inorganik yapının %96,87'sinin giderilebildiği belirlenmiştir [17].

Ekstraksiyon deneylerinin sonrasında bitümlü şistler üzerinde yapılan ısı değer tayinleri sonucu; başlangıçta 5,42 MJ/kg olan ısı değerinin mineral madde giderme işlemlerinin ilk kademesi sonucunda 10,35 MJ/kg, ikinci kademe sonunda 23,44 MJ/kg ve üçüncü kademe sonunda 25,76 MJ/kg değerlerine yükselmiş oldukları belirlenmiştir. Tüm bu sonuçlara göre mineral madde giderme işleminin bitümlü şistin ısı değerini olumlu yönde etkilediği, ısı değeri yüksek daha kaliteli bir bitümlü şistin ise termokimyasal dönüşüm proseslerinde etkin bir rol oynayacağı düşünülmektedir.

#### ***IV. KAYNAKLAR***

[1] Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Enerji Hammaddeleri Alt Komisyonu: Kömür Çalışma Grubu Raporu, 1996, Yayın No: DPT: 2440-ÖİK:496, ss. 153, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı, Ankara.

[2] M. Saraçoğlu, "21.yüzyılın çok fonksiyonlu, yenilenebilir, çevre dostu ve temiz enerji kaynağı: Enerji ormancılığı", Biyoenerji 2004 Sempozyumu, 20-22 Ekim 2004, İzmir, Bildiri kitabı, ss. 38-46.

[3] [www.mta.gov.tr](http://www.mta.gov.tr)

[4] O. Kural, "Kömür özellikleri, teknolojisi ve çevre ilişkisi", Özgün Ofset Matbaacılık A. Ş, 1998.

[5] S. Mukherjee and P. C. Borthakur, "Effects of alkali treatment on ash and sulphur removal from Assam coal", *Fuel Processing Technology*, Vol. 85, pp. 93-101, 2003.

- [6] D. K. Sharma and S. Gihar, "Chemical cleaning of low grade coals through alkali-acid leaching employing mild conditions under ambient pressure", *Fuel*, Vol. 70, pp. 663-665, 1991.
- [7] E. Bolat, S. Sağlam and S. Pişkin, "Chemical demineralization of a Turkish high ash bituminous coal", *Fuel Processing Technology*, Vol. 57, pp. 93-99, 1998.
- [8] F. V. Acholla and W. L. Orr, "Pyrite removal from kerogen without altering organic matter: The chromous chloride method", *Energy&Fuel*, Vol. 7, pp. 406-410, 1993.
- [9] J. D. Saxby, "Isolation of kerogen in sediments by chemical methods", *Chemical Geology*, Vol. 6, pp. 173-184, 1970.
- [10] T. L. Robl and B. H. Davis, "Comparison of the HF-HCl and HF-BF<sub>3</sub> maceration techniques and the chemistry of resultant organic concentrates", *Org. Geochem.*, Vol. 20, pp. 249-255, 1993.
- [11] H. Kara and R. Ceylan, "Removal of sulphur from four Central Anatolian lignites by NaOH", *Fuel*, Vol. 67, pp. 170-172, 1988.
- [12] D. C. Cronauer, J. T. Joseph, A. Davis, J. C. Quick and P. T. Luckie, "The beneficiation of Martin Lake Texas Lignite", *Fuel*, Vol. 71, pp. 65-73, 1992.
- [13] S. Mukherjee, S. Mahiuddin and P. C. Borthakur, "Demineralization and desulfurization of subbituminous coal with hydrogen peroxide", *Energy&Fuel*, Vol. 15, pp. 1418-1424, 2001.
- [14] Y. Onal and K. Ceylan, "Effects of treatments on the mineral matter and acidic functional group contents of Turkish lignites", *Fuel*, Vol. 74, pp. 972-977, 1995.
- [15] H. I. Nascu, D. I. Comsulea and G. Niac, "The distribution of inorganic elements between coal and mineral matter in Rumanian lignite", *Fuel*, Vol. 74, pp. 119-123, 1995.
- [16] S. Mukherjee and P. C. Borthakur, "Effect of leaching high sulphur subbituminous coal by potassium hydroxide and acid on removal of mineral matter and sulphur", *Fuel*, Vol. 82, pp. 783-788, 2003.
- [17] R. Gözoğul, "Seyitömer bitümlü şistin asit ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1983.