

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

BİTÜMLÜ FORMASYONLARDAN ÇEVRE
DOSTU ENERJİ ELDE EDİLMESİNİN
ARAŞTIRILMASI

DİDEM EKİNCİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2011

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

BİTÜMLÜ FORMASYONLARDAN ÇEVRE
DOSTU ENERJİ ELDE EDİLMESİNİN
ARAŞTIRILMASI

DİDEM EKİNCİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2011
DANIŞMANI
YRD.DOÇ.DR. M. SALİM ÖNCEL



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19.07.2011 tarih ve 20.11/25. sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 14./09./2011 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Didem EKİNCİ'nin tez çalışması Gebze Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) :

Y.Doç Dr. Salim ÖNCEL

ÜYE

: Doç. Dr. Gülede ENGİN

ÜYE

: Doç. Dr. Hatice CAN

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: BİTÜMLÜ FORMASYONLARDAN ÇEVRE DOSTU ENERJİ ELDE EDİLMESİNİN ARAŞTIRILMASI

YAZAR ADI: DİDEM EKİNCİ

Son yıllarda, sıvı yakıtlara ve organik kimyasal maddelere kaynak oluşturan petrol türevi hammaddelere olan gereksinim giderek artmaktadır. Bu ihtiyaçları karşılayacak en önemli enerji kaynaklarından bir tanesi de bitümlü şistlerdir.

Dünya'nın hızla artan enerji ihtiyacı ve buna karşılık yeterli olmayan birincil enerji kaynakları, araştırmacıları yeni enerji kaynakları üzerinde çalışmaya yöneltmiştir. Piroliz de bu yöntemlerden birisidir. Petrol rezervlerinin tükeneyeceği göz önüne alınırsa piroliz yöntemi oldukça önemlidir.

Bitümlü şistlerden enerji elde yolunda birçok yöntem kullanılmakta olup, bunlardan en çok kullanılanı piroliz yöntemidir.

Bitümlü şistten elektrik ve ısı üretiminde doğrudan yakma ve piroliz yöntemiyle şist petrolü üretimi, üzerinde durulan en önemli değerlendirme seçenekleridir.

Bu çalışmada Bahçecik bitümlü şistlerinin çeşitli koşullarda pirolizi gerçekleştirilmiştir. Deneyler sabit yatak piroliz reaktöründe, 375 °C den başlayan farklı sıcaklık ortamlarında normal piroliz koşullarında yürütülmüştür. piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, piroliz ürün verimleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Yapılan analizler sonunda elde edilen sıvı ürünün enerji kaynağı olarak kullanılabileceği görülmüştür.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: INVESTIGATION OF OBTAINING ENVIRONMENT FRIENDLY ENERGY FROM BITUMINOUS FORMATIONS

AUTHOR: DİDEM EKİNCİ

In recent years, petroleum-derived liquid fuels and organic chemicals, raw materials needed by the source is increasing. One of the most important energy sources to meet these requirements comprise schists in the bituminous.

Earth's rapidly growing energy needs and it is not adequate provision of primary energy resources, have led researchers to work on new energy sources. Pyrolysis is one of these methods. Given the method of pyrolysis is very important that oil reserves will run out.

Bituminous schist from the way energy is used in many ways, of which the most commonly used method of pyrolysis.

Bituminous schist directly to the production of electricity and heat production of oil shale combustion and pyrolysis method, the most important evaluation focused on the options.

In this study, pyrolysis was carried out in various conditions Bahçecik' s oil shales. Experiments fixed bed pyrolysis reactor, 375 ° C starting from the normal pyrolysis conditions was carried out in different temperature environments. pyrolysis temperature, heating rate, the effect on yields of pyrolysis products were investigated. At the end of the analysis were obtained from the lique product can be used as a source of energy.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmamda her türlü desteğini benden esirgemeyen ve değerli zamanını bana ayıran danışman hocam Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Salim Öncel'e,

Çalışmalarım sırasında yardımlarıyla bana her zaman destek olan öncelikli olarak Çevre Mühendisliği Bölümü Yüksek Lisans Öğrencisi arkadaşım Neslihan Erdem, çevre yüksek mühendisi Sibel Barışçı' ya,

Çevre Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi E.Ender Çelebi ye,

Kaynak yardımlarından ötürü MTA Marmara müdürlüğüne, Jeoloji Yüksek Mühendis Cihangir Özer'e,

GYTE deki tüm hocalarım ve arkadaşlarıma,

Ve her zaman yanımda olan, eğitim hayatım süresince bana maddi ve manevi destek veren aileme en içten duygularıyla teşekkür ederim.

,

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	iii
SUMMARY	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xi
1.GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
2. ENERJİ	6
2.1 Enerji Kaynaklarının Sınıflandırılması	6
2.1.1 Yenilenebilir Enerji Kaynakları	8
2.1.2 Yenilenemez Enerji Kaynakları	8
3. BITÜMLÜ ŞİSTLER	10
3.1 Bitümlü Şistlerin Genel Özellikleri	10
3.2 Bitümlü Şistlerin Oluşumu ve Yapıları	13
3.2.1 Büyük göl havzaları;	13
3.2.2 Küçük göl havzaları	14
3.2.3 Denizel havzalar	14
3.3 Dünyadaki Bitümlü Şist Rezervleri	14
3.4 Türkiye'deki Bitümlü Şist Rezervleri	16
3.4.1.Jeolojik etütleri tamamlanmış bitümlü şist Sahaları	18
3.4.1.1 Göynük (Bolu) Sahası	18
3.4.1.2 Himmetoğlu (Bolu) Sahası	18
3.4.1.3 Ulukışla (Niğde) Sahası:	19
3.4.1.4 Beypazarı-Çayırhan (Ankara) Sahası	19
3.4.1.5 Seyitömer(Kütahya) Sahası	19
3.4.1.6 Burhaniye- Balıkesir Sahası	19
3.4.1.7 Bahçecik-Kocaeli sahası:	20
3.4.2 Jeolojik etüdü tamamlanmamış sahalar	20

3.5 Dünya'daki Bitümlü Şistleri Değerlendirme Çalışmaları	21
3.6 Türkiye'deki Bitümlü Şistleri Değerlendirme Çalışmaları	24
3.7 Bitümlü Şistlerin Kullanım Alanları	25
4. BİTÜMLÜ ŞİSTLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ	27
4.1 Zenginleştirme	27
4.2 Yakma	29
4.3 Ekstraksiyon	29
4.4 Piroliz	30
4.4.1 Piroliz Teknikleri	34
4.4.1.1 Yavaş Piroliz	34
4.4.1.2 Hızlı Piroliz	35
4.4.1.3 Flash Piroliz	36
4.4.1.4 Vakum Pirolizi	36
4.4.2 Pirolizi Etkileyen Parametreler	36
4.4.3 Piroliz ürünleri	36
4.4.4 Pirolizin Çevre Üzerine Etkileri	37
5. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	39
6. MATERYAL VE METOT	42
6.1. Kullanılan Numunenin Özellikleri ve Numunenin Hazırlanması	42
6.1.1 Numunenin Kalorifik Değeri ve Numune Hazırlanması	42
6.1.2 Numunenin XRD Sonucu	43
6.2. Kullanılan Cihazlar ve Düzenekler	44
6.2.1 Piroliz Ünitesi	44
6.3 Deneysel Çalışmalar ve Numunenin Pirolizi	45
7. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	48
7.1 Basınç ve Sıcaklığın Piroliz Ürün Verimlerine Etkisi	48
7.1.1 Basıncılı ortamda elde edilen deney sonuçları	48
7.1.2 Basıncın olmadığı ortamda elde edilen deney sonuçları	50
7.1.3 Katalizörün piroliz ürün verimlerine etkisi	52
7.2 Piroliz Sıvısının Kimyasal Bileşimi	53
7.2.1 Alkenler (Olefinler)	55
7.2.2 Alkanlar	55

7.2.2.1 Alkanların kullanım alanları	56
7.3 Piroliz Kokunun Kimyasal Bileşimi	56
8. SONUÇ VE ÖNERİLER	58
KAYNAKLAR	60
ÖZGEÇMİŞ	66

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A.B.D	Amerika Birleşik Devletleri
AB	Avrupa Birliği
AR-GE	Araştırma Geliştirme
DAY	Dolaşımli Akışkan Yatakta
IEA	International Energy Agency-Uluslararası Enerji Ajansı
GSMH	Gayri Safi Milli Hasıla
MTA	Maden Tetkik Ve Arama
Mtep	Milyon Ton Eşdeğer Petrol
Kwh	Kilowatt-saat (1Wx103)
Mt	Milyon ton
MW	Megawatt (1Wx106)
TPAO	Türkiye Petrol Anonim Ortaklığı
Mton	Milyon Ton
XRD	X-Ray Diffraction (Kırınım)
XRF	X-ray Floresans
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Dünyadaki yıllık enerji üretimi ve ihtiyacı	1
3.1 Bitümlü şist arazi görünümü – Bahçecik	11
3.2 Bitümlü Şist Kerojenin Yapısı	12
3.3 Estonya, Rusya, İskoçya, Brezilya, Çin ve Almanya ‘daki bitümlü şist üretimi	16
3.4 Türkiye bitümlü şist sahaları	18
6.1 XRD analiz sonuçları	44
6.2 Bitümlü şist pirolizi amacıyla kullanılan ünite	45
6.3 Piroliz Akım Şeması	47
7.1 Sıcaklığa göre % piroliz sıvı ürün verimleri	51
7.2 Piroliz sıvı ürün GC-MS kromatogramı	53
7.3 Piroliz katı ürünün XRF analizi	56

TABLOLAR DİZİNİ

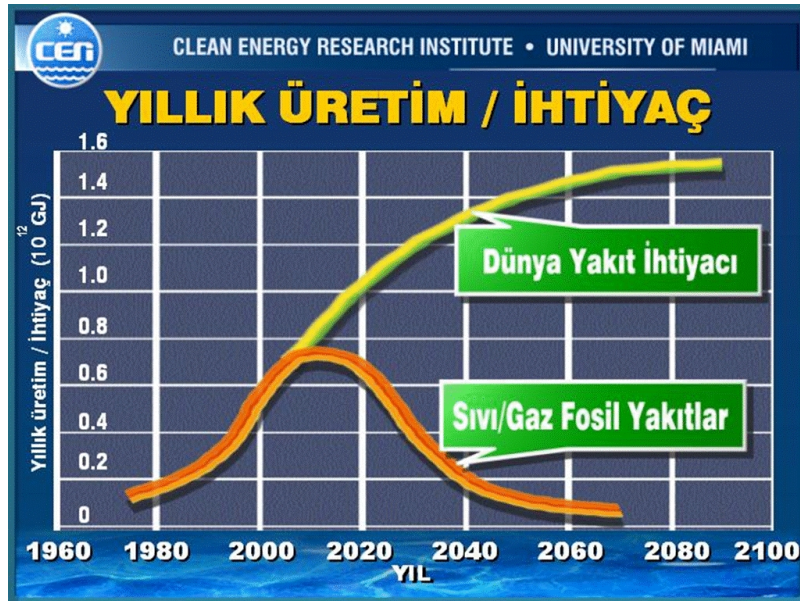
<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Enerji kaynaklarının sınıflandırılması	7
3.1 2007 Dünya bitümlü şist rezervleri	15
3.2 Çeşitli ülkelerin bitümlü şist rezerv ve üretim oranları	16
3.3 Türkiye bitümlü şist rezervleri	17
3.4 Türkiye’de ayrıntılı jeolojik etütleri tamamlanmamış sahalar	21
4.1 Piroliz tekniklerinin karşılaştırılması	34
6.1 Bitümlü şist analiz değerleri	42
6.2 Türkiye’deki çeşitli bitümlü şistlerin ortalama kalorifik değerleri	43
7.1 Basıncılı ortamda piroliz ürün verimleri	49
7.2 Basıncsız ortamda piroliz ürün verimleri	51
7.3 CaCO ₃ kullanımında piroliz ürün verimleri	52
7.4 GC-MS analiz sonuçları	54
7.5 Piroliz kokunun XRF analizi	57

1.GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Dünya nüfusunun sürekli artması ve gelişen teknolojiyle birlikte enerjiye olan talep her yıl % 1,6 oranında artmaktadır. Enerjinin başlıca unsuru olan elektrik enerjisi genellikle fosil yakıtlar ile hidrolik ve nükleer kaynaklardan elde edilen ikincil bir enerji türüdür. Fosil yakıtlar son iki yüzyıl içerisinde, üretim teknolojilerinin gelişmesi ve ucuz olması nedeniyle yaygın olarak kullanılması sonucu yenilenebilir enerji kaynaklar karşısında önemli bir üstünlük sağlamıştır. Petrol ve kömür egemenliğine dayanan enerji çağı uzun yıllar sorunsuz devam etmiştir.

Dünyadaki enerji talebinin % 90'ı fosil yakıtlardan karşılanmakta; bunun sonucu olarak fosil yakıtlara duyulan ihtiyaç artmakta ama mevcut rezervler ihtiyacı karşılayamamaktadır. Mevcut kullanım düzeylerinin sabit kalması durumunda bile özellikle petrol rezervlerinin kısa süre içinde tükeneyeceği tahmin edilmektedir. Bu durum şekil 1.1 de gösterilmektedir.



Şekil 1.1 Dünyadaki yıllık enerji üretimi ve ihtiyacı

Dünyamızın ekonomik ve politik geleceğine damgasını vuran petrol ve doğal gaz, alternatif enerji kaynaklarının aranması ve geliştirilmesi konusunda yapılan tüm çabalara karşın, bilimsel tahminlere göre; önemini büyük ölçüde 2000'li yıllarda da sürdürecektir. Dünyadaki kömürün toplam rezervi 909 milyar ton, doğal gazın rezervi yaklaşık olarak 180 trilyon metreküp, petrolün rezervi ise 161.8 milyar ton'dur. Bugünkü üretimle yeni rezervler bulunmaz ise kömür rezervleri 164 yıllık, doğal gaz rezervleri 67 yıllık, petrol rezervleri 40 yıllık ihtiyacı karşılayacaktır. Ülkemiz bunun yanında azımsanmayacak derecede linyit, bitümlü şist, taşkömürü ve asfaltit yataklarına sahiptir. Bu rezervlerin daha kısa sürede tükenebileceği düşünülse de, yeni teknolojik gelişmelerle bu rezervle yenilerinin katılacağı ve fosil yakıtların özellikle petrol ve doğal gazın uzun yıllar dünya gündeminde kalacağı yadsınamaz bir gerçektir (IEA, 2005).

Bu rakamlardan da anlaşıldığı gibi, ülkemizde ve dünyada önemli derecede rezervleri bulunan enerji kaynaklarımızın büyük bir kısmını oluşturan fosil kaynaklardan linyit ve bitümlü şistlerin kullanımı için yeni teknolojilerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle çeşitli analiz ve modellerde ortaya konan enerji açığının karşılanması için ön görülen alternatif kaynaklar arasında, katı yakıtların pirolizi; düşük nitelikli yakıtlardan petrol üretimi konusunda, ham petrolün yerini almaya en kuvvetli aday olarak görülmektedir. Aynı zamanda piroliz teknolojilerinin basit oluşu ve ucuzluğu diğer alternatif teknolojilere üstünlük sağlamaktadır.

Kalkınmanın temel unsuru olan enerjinin sağlanmasında ana kaynak olan fosil yakıtların gelişmiş sanayi toplumları ve gelişmekte olan ülkelerce de hızla tüketilmesi, enerji ithal eden ülkeleri kömür, petrol, doğal gazdan elde edilen hammadde ve enerjiyi başka doğal kaynaklardan üretmeyi sağlayacak yeni teknolojileri geliştirme çabasına yöneltmiştir.

Her geçen gün gelişen teknolojiyle birlikte enerji kaynakları dünyanın en önemli ilgi alanlarından biri olmaya devam etmektedir. Enerji; giderek pahalılaşan işgücü, sermaye ve toprak gibi üretim faktörleri arasında yer almıştır. Petrol fiyatlarının son yıllarda 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.

Türkiye, mevcut petrol ve doğal gaz kaynaklar açısından zengin bir ülke değildir ve enerji üretimi ithal edilen enerji kaynaklarına bağımlıdır. Şu anda; ülkemiz, petrolünün %91'ini ve doğal gazın %93'ünü Rusya, İran, Irak, Libya ve Nijerya gibi ülkelere ithal edilmekte ve enerji talebi genelde kömür, petrol ve hidrolik kaynaklarla sağlanmaktadır.

Türkiye, kalkınmakta olan ve nüfusu hızla artan bir ülke olması nedeniyle enerji tüketimi, geçtiğimiz yıllarda sürekli bir artış göstererek 2005 yılında yaklaşık 90.79 Mtep ulaşmıştır. Bu değerin, artışını sürdürerek, 2010 yılında 111.8 Mtep'e, 2020 yılında 197.5 Mtep ve 2030 yılında 322 Mtep'e ulaşacağı öngörülmektedir (IEA, 2003).

Hüyük kömür (linyit, taşkömürü, antrasit gibi) bugün sadece bir enerji kaynağı değil, aynı zamanda birçok sanayi dalının ana girdisinin üretildiği bir hammaddedir. Isınma ve ısıtma amacıyla kömür, termik santrallerde, konutlarda, sanayi kazan ve fırınlarında ve ulaşımda kullanılır. Kömürden teknolojik yöntemlerle birçok ürün elde edilebilir (Doğan ve Ünlü, 1986).

Linyitten sonra Türkiye'nin en büyük fosil kaynaklı yakıtları bitümlü şistlerdir (Eskin ve Hepbaşlı, 2006). 2000 yılı verilerine göre 8.2 milyar ton linyit, 1.3 milyar ton bitümlü kömür, 81 milyon ton asfaltit ve 200 milyon ton turba rezervi bulunmaktadır. Türkiye'deki bitümlü şist rezervleri dikkate alındığında ise bu doğalgaz kaynağın ülkemiz ekonomisi için önemli bir değere sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca enerji kaynaklarımızın büyük bir kısmını oluşturan fosil kaynaklardan linyit ve bitümlü şistlerin kullanımı için yeni teknolojilerin incelenmesi, geliştirilmesi ve ülke koşullarına uyarlanması gerekmektedir.

Dünyada başta ABD, Brezilya ve Rusya'da olmak üzere bugün bilinen

600 civarında bitümlü şist yatağı mevcuttur ve 500 milyar tonluk bir rezerve karşılık gelmektedir. Kalorifik (ısı) değeri yaklaşık 3000 kcal/kg 'ın altında olan bu kaynakların kül oranları ise yüksektir (Arvo, 2007). Ülkemizde ise en önemli bitümlü şist yatakları Ankara, Bolu, Kocaeli ve Kütahya'da yer almakta olup 600 milyon tonluk bir görünür rezerv oluşturmaktadır.

Dünyanın bilinen fosil enerji kaynaklarının tükenebilir kaynaklar olduğu dikkate alındığında, hala büyük rezervleri bulunan bitümlü şistlerin önümüzdeki yıllarda giderek daha fazla önem kazanacağı düşünülmektedir.

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 (Demiral ve Şensöz, 2006). Bitümlü şistler, nükleer çözümler dışında, en gelecek vaat eden alternatiflerden biridir (MTA, 2009).

Kömür gibi termik santral yakıtı olarak veya damıtma yoluyla sentetik petrol üretimi için kullanılabilen bitümlü şistler karmaşık bir makromoleküler yapıya sahip organik ve inorganik kısımdan oluşur. Bitümlü şistlerin organik kısmı, kerojen ve bitümen adı verilen karbon, hidrojen, azot, oksijen ve kükürt içeren kompleks bileşiklerdir (Kirk ve Othmer, 1969). Kerojen organik çözücülerde çözünmeyen, bitümen ise organik çözücülerde çözünebilen kısımdır. Bu yapı özelliğinden dolayı sıvı yakıt ve gaz üretimi için kerojenden hidrokarbon eldesi ancak yapının ısıyla bozulması, yani pirolizi ile gerçekleştirilebilir (Doğan, 1996).

Bitümlü şistten elektrik ve ısı üretiminde doğrudan yakma ve piroliz yöntemiyle şist petrolü üretimi, üzerinde durulan en önemli değerlendirme seçenekleridir. Brezilya, Çin ve Estonya gibi ülkelerde halen ticari üretim gerçekleştirilmektedir. Örneğin Estonya'da 1 ton bitümlü şistten 125 kg şist petrolü (39800 kJ/kg) elde edilmektedir (Arvo, 2007).

Bitümlü şist teknolojisindeki gelişmeler, özellikle ikinci dünya savaşı yıllarında en yüksek seviyeye ulaşmış, bu yıllarda Japonlar savaş süresince

sıvı yakıt ihtiyaçlarını bu kaynaktan sağlamışlardır.

Etiyopya'nın yıllık petrol ürünleri ithalatı toplam ihracatının 1/3 nden fazladır. Bitümlü şistin ülkenin gelecekteki enerji bütçesinde muhtemelen önemli bir rol oynayabileceği değerlendirilmektedir. Kalorifik değerleri 581 ila 6065 cal/g arasında değişen Etiyopya bitümlü şistleri enerji sektöründe kullanıma elverişlidir (Wolelo, 2006).

Piroliz koşullarında yapılan değişikliklerin, bitümlü şistlerden piroliz neticesi elde edilen sıvı ürünlerin miktarına ve kompozisyonuna olan etkilerini anlamak, retorting proseslerinin optimizasyonu açısından büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada öncelikli olarak ısıtma hızının, son ısıtma sıcaklığının ve son sıcaklıkta bekleme sresinin piroliz ürünlerinin miktar ve kompozisyonlarına olan etkileri incelenmiştir.

2.ENERJİ

Enerji, insanların yaşamlarını sağlıklı, güvenli ve rahat bir şekilde sürdürebilmeleri için gerekli temel ihtiyaçların en başında gelir ve insan yaşamının vazgeçilmez bir kaynağı olarak, geçmişte olduğu gibi günümüzde de hala önemini korumaktadır. Literatür anlamıyla enerji; maddenin iş yapabilme özelliği olarak da tanımlanabilir. Isıtmada, aydınlanmada, elektrikli aletlerin çalıştırılmasında, taşımacılıkta ve sanayi gibi birçok alanda enerji kullanılmaktadır.

Enerji çeşitli formlarda bulunmaktadır. Bunlar kimyasal, termal, mekanik ve elektrik enerjisidir. Enerji yok olmamaktadır, formları arasında çeşitli şekillerde değişimler olmaktadır. Tıpkı fosil yakıtların yakılarak ısı enerjisi elde edilmesi ve bu enerjinin mekanizmalar, makineler ve motorlar vasıtası ile mekanik enerjiye çevrilmesi gibi (Karaosmanoğlu, 2004).

Her canlının normal yaşamını devam ettirebilmesi için, yeterli bir iç enerjiye ihtiyacı vardır. Ülkelerde böyledir. Enerjisi az olan ülkelerin dinamizmi ve gücü yoktur (Kasapoğlu, 1996).

2.1 Enerji Kaynaklarının Sınıflandırılması

Enerji kaynakları; madde haline, depo edilebilirliğine, kullanılabilirliğine ve dönüştürülebilirliğine göre birçok şekilde sınıflandırılabilir. Ayrıntılı sınıflandırılması Tablo 2.1’de verilmektedir.

Tablo 2.1 Enerji kaynaklarının sınıflandırılması (Yıldız, 2006)

A) Enerji Kaynaklarının Madde Haline Göre Sınıflandırılması		
Katı yakıtlar	Sıvı yakıtlar	Gaz yakıtlar
Kömür	a)petrol kökenli Benzin	a) Doğal gaz yakıtlar
Asfaltit	Motorin	Doğal gaz
Toryum	Fuel-oil	b) Yapay gaz yakıtlar
Bitümlü şist	b)Kömür kökenli	Sentez gazı
Odun	Benzol yağı	LPG
	Katran ve türevleri	Biyogaz
	c)biyodizel kökenli	Biyohidrojen
	Alkoller	
	Alternatif petrol sıvı ürünleri	
	biyodizel	
B) Enerji Kaynaklarının Depo Edilebilirliğine Göre		
1)Depolanan	2)Kısmen Depolanan	3)Depolanamayan
Kömür	Doğal gaz	Güneş
Odun kömürü	Su	Rüzgar
Nükleer yakıtlar		Gel-git
Petrol türevleri		
Biyoyakıtlar		
C) Enerji Kaynaklarının Yenilenebilirliğine Göre		
1) Yenilenemeyen E.K	2) Yenilenebilir E.K	
Kömür	Güneş enerjisi	
Doğalgaz	Rüzgar enerjisi	
Toryum	Biyokütle	
Uranyum	Jeotermal	
Petrol	Dalga enerjisi	
	Hidrolik vs.	
D) Enerji Kaynaklarının Dönüştürülebilirliğine Göre		
1)Birincil E.K	2)İkincil E.K	
Kömür	Elektrik enerjisi	
Doğalgaz	Termik enerji	
Güneş enerjisi	Elektromagnetik enerji	
Su gücü enerjisi		
Petrol enerjisi		
E) Enerji Kaynaklarının Kullanılabilirliğine Göre		
1) Alışılacelmiş E.K.	2) Alternatif E.K	
Kömür	Güneş enerjisi	
Doğal gaz	Rüzgar enerjisi	
Petrol	Sugücü enerjisi	
Uranyum	biyokütle	
Toryum		

Birincil enerji kaynakları içinde en önemli yeri kömür almakta olup dünya fosil kaynaklı enerji rezervleri içinde kömür %75-80 oranında yer tutmaktadır.

İkincil enerji kaynakları; elektrik enerjisi, petrol ürünleri, kok kömürü ve hava gazı gibi ikincil işlemlerle elde edilen ülke veya bölge ihtiyacını karşılamak için üretilen enerji kaynaklarıdır.

Enerji türleri oluşumlarına göre 'Yenilenemez Enerji Kaynakları (Fosil kaynaklar)' ve 'Yenilenebilir Enerji Kaynakları' şeklinde 2'ye ayrılmaktadır.

2.1.1 Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Tüketilmiş miktarlarından bağımsız olarak doğal bir şekilde sürekli yenilenebilen enerji kaynaklarıdır. Yenilenebilir enerji kaynakları Tablo 2.1 de verilmiştir.

2.1.2 Yenilenemez Enerji Kaynakları

Fosil yakıtlar ve radyoaktif elementler yenilenemez enerji kaynaklarıdır. Bu kaynakların bu şekilde isim almalarının nedeni kullandıkça bitmeleri ve yenilerinin gelmesinin çok uzun sürmesidir. Karbon bazlı olarak da adlandırabilecek kaynaklardır. Petrol, kömür ve doğalgaz en temel enerji kaynaklarıdır. Tablo 2.1' de yenilenemeyen enerji kaynakları verilmiştir.

Oluşumları, dünya ve yerkabuğu ile beraber milyonlarca yıl öncesine dayanır. Bu kaynaklar sabit bir miktarda bulunmakta ve kullanıma bağlı olarak bir süre sonra tükenenlerdir.

Yenilenemez enerji kaynaklarının kendilerini yenileme hızı, tüketim hızının 300 000 katı dolaylarında gerçekleştiği için bir süre sonra tüeneceği tahmin edilmektedir.

Türkiye enerji tüketimi, geçtiğimiz yıllarda sürekli bir artış göstererek 2000 yılında yaklaşık 82.2 milyon ton eşdeğer petrole (Mtep) ulaşmıştır. Bu değerin, artışını sürdürerek, 2005 yılında 115.2 Mtep'e ve 2010 yılında 153.9 Mtep 'e ulaşacağı öngörülmektedir (Türkeş, 2002).

3. BİTÜMLÜ ŞİSTLER

3.1 Bitümlü Şistlerin Genel Özellikleri

Bitümlü şist, bitümlü şeyli, petrol şeyli (oil shale) gibi isimlerle literatürde kullanılan bitümlü şistler, kısaca kömür sınıfına girmeyen oksijensiz ortamda petrokimyasal sıvı veren katı yakıtlar olarak tanımlanır (Kural, 1991).

2010 MTA genel müdürlüğünce yapılan ayrıntılı tanıma göre ise Bitümlü şistler; önemli miktarda I. veya II. Tip Kerojen (sapropelik kerojen; deniz veya göl tabanında oksijensiz ortamda depolanan, planktonik organizma kalıntıları, karadan taşınmış spor-polenler ve diğer organik madde kırıntıları kapsayan, siyah renkli lapa kıvamındaki çamura “sapropel” denir. İçindeki organik madde oranı %2 den fazladır) kapsayan, ince taneli, genellikle laminalı, yakıldıklarında % 33’ten fazla kül bırakan, havasız (oksijensiz) ortamda ve yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılmaları (damıtma, piroliz) halinde şist petrolü ve şist gazı üreten sedimanter kayalardır. Sentetik “şeyli petrolü” ise bu kayalarından ancak termal ve kimyasal işlemler sonucu elde edilebilmektedir (Arvo, 2007).

Bitümlü şistlerin rengi, yeşil, siyah, kahverengi ve kırmızımsı olabilir (Şekil 3.1). Kırılma yüzeyleri konkoidal bazen topraklı, bazen ise topraksızdır. Özgül ağırlığı $1.6-2.5 \text{ gr/cm}^3$ arasında değişir. Organik maddenin özgül ağırlığı 1 gr/cm^3 dolayındadır (Göktekin, 1977). Özgül ağırlığı düşük bitümlü şistlerin içindeki organik madde miktarı ise azdır (Williams, 1983). Bitümlü şistler içindeki toplam organik madde miktarı kaliteyi belirler. Bitümlü şistlerin ticari olarak değerlendirilmesi için organik madde/mineral madde oranının 0.75:5 ile 1.5:5 arasında olması istenmektedir (WEC, 2007). ABD Gren River Formasyonuna ait bitümlü şistlerde bu oran, ağırlık olarak % 14-20 arasında, Estonya ‘da bulunan ve yine bir bitümlü şist çeşidi olan kükersitlerde ise organik madde miktarı % 30-50 dolayındadır.



Şekil 3.1 Bitümlü şist arazi görünümü – Kocaeli- Bahçecik saha çalışması

Bitümlü şistler bileşim, litolojik bağıntı ve oluşum yönünden farklılık göstermesine karşılık yapısı organik ve inorganik yapı olmak üzere iki ana gruptan oluşur. Bitümlü şistlerde inorganik bileşenler (mineraller) çökelme koşulları hakkında önemli bilgiler verir. İnorganik olarak kil (ilit, kaolinit, klorit), karbonat (kalsit, dolomit), kuvars feldspat, pirit, markasit ve iz elementler bulunur. Bu bileşenler aynı zamanda iklim, canlı türü, çözeltinin kimyasal karakteri ve alterasyon hakkında bilgiler verir (Şengüler, 2007). Bazı bitümlü şistler kil minerali bakımından zengindir. İnorganik elementler ise; Al, Ca, Fe, Mg, K, Si, Na' dır. Bazı sahalarda (ABD 'de Eosen yaşlı Green river Formasyonu) bitümlü şistlerle ardalanmalı olarak trone, nahkolit, davsonit gibi değerli endüstriyel hammaddeler bulunmaktadır (MTA, 2010). Organik bileşenler (maseraller) ise çökelme ortamı yanında bitümlü seylin kalitesine yönelik önemli bilgiler verir (Şengüler, 2007).

Bitümlü şistler, içerdikleri inorganik bileşenlerce belirlenen üç litolojik grupta toplanabilirler:

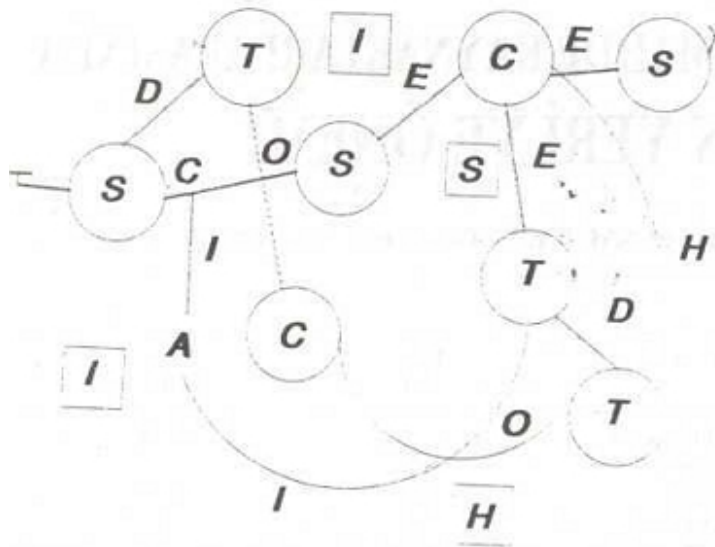
1) Karbonatça zengin bitümlü şistler: Daha çok kalsit ve dolomit mineralleri içeren bu tür bitümlü şistler oldukça iyi kalitelidirler. Zira bu tür şistlerdeki uçucu ve sıvı bileşenler yataklanmanın başlangıcından itibaren

yatak içinde tutulurlar.

2) Silisli bitümlü şistler: İnorganik bileşen olarak kuvars, feldspat, kil bazen çört ve opal içeren bu tür bitümlü şistler iyi kaliteli değildirler.

3) Kannel bitümlü şist: Organik madde oranı çok fazladır.

Kerojen; çökel kayaçlar içinde bulunan, büyük molekül ağırlıklı, CS_2 , CCl_4 ve diğer organik eriticiler içinde erimeyen bir çeşit organik maddedir. Kimyasal olarak kerojen karbon (%80,52), hidrojen (10,30) ve oksijenden (5,75) oluşur; çok az miktarlarda da nitrojen (2,39) ve sülfür (1,04) bulunur (Şekil 3.2). Çeşitli kerojen türleri vardır; farklılıkları, içerdikleri orijinal organik maddeler nedeniyle, kimyasal yapılarından kaynaklanır. Kerojen içindeki C/H ağırlıklı oranı 7,5 -10 arasında değişir. Kömürün C/H oranı 15, petrolün ise 6-7 arasındadır. Bu yönüyle kerojen kömür ile petrol arasında yer alır. Bir enerji hammaddesi olan kerojenin ısı değeri 10 000 kcal/kg dır (Güneyman,1986).



Daireler: kerojenin temel bileşenleri

Kareler: kerojen yapısı içinde bulunan moleküller

I: izoprenoid, S: Steroid, T: Terpenoid, C: Karenoid köprüler

D: Disülfid, O: Eter, E: Ester, H: heterosiklik, A: Alkadien

Şekil 3.2 Bitümlü Şist Kerojenin Yapısı (Ballice ve diğ.,1995)

Bitümlü şistler içinde kerojenle birlikte çok az miktarda (% 1-2) olmak üzere bitüm de bulunabilmektedir. Bitüm, kerojenden farklı olarak, organik

eriticiler içinde eriyen bir organik maddedir. Başka bir deyişle genellikle hidrokarbonlar ve bunların türevlerinden oluşan karbon sülfürde çözünen, az akışkan, yarı katı veya katı bir petrol ürünüdür.

Bitümlü şistlerin değerlendirilmeleri, ton başına üretilebilen petrol miktarı ya da ısı değeri göre olmaktadır. Petrol üretiminde, bitümlü şistin ton başına en az 8-10 galon (30-38 litre) petrol üretmesi gerekir (Ünal, 1978). Bitümlü şeyllerin enerji hammaddesi olarak değerlendirilmesi, ton başına şeyl petrol eldesi, Kcal/kg olarak belirtilen ısı gücüne veya içerdiği bitüm yüzdesine göre yapılır. Isıl gücü en az 850 Kcal/kg veya daha yüksek olanlar termik santrallerde yakıt olarak kullanılır (Bağcı ve diğ., 2000).

Amerika Birleşik Devletleri'nde ton başına 42 litre veya daha fazla şist petrolü üreten bitümlü şistlere oil shale (petrol şisti) denmektedir (Burger, 1973; Younquist, 2004). Bu rakam ağırlık yüzdesi olarak yaklaşık %10 organik madde içeren şistlere karşılık gelir. Ticari değer taşıyan bitümlü şistlerin petrol verimi 100-200 l/t kadardır (Dyni, 2006).

3.2 Bitümlü Şistlerin Oluşumu ve Yapıları

Hümk kömürlerden (linyit, taşkömürü, antrasit gibi) farklı olarak, bitümlü şistler bataklığın ötesinde, tatlı veya tuzlu su ortamlarında (göl deniz) depolanır. Havza tabanındaki anaerobik ortamda organik çamur, yani sapropel şeklinde biriken çökel, daha sonra gömülme ile diyajenez geçirerek, yani taşlaşarak bitümlü şiste dönüşür.

Oluştukları ortamlara göre bitümlü şistleri üç ana grupta toplamak mümkündür.

3.2.1 Büyük göl havzaları

Katmanlı, çökelen bitümlü şistler genellikle çamurtaşı, şist, marn ve killi kireçtaşı fasiyesindedir. Karbonat oranı yüksektir.

Büyük göl havzasına ait bitümlü şist örneği ABD’de Colorada, Utah ve Wyoming eyaletlerinde 42 000 km ² bir alanda yaygın olan Erken-Orta Eosen yaşlı Gren River Formasyonuna ait şistlerdir.

3.2.2 Küçük göl havzaları

Bataklık alanlarda oluşan küçük ve uzun ömürlü göllerde de sapropel çökebilir. Bu göllere ait bitümlü şistler çoğunlukla kömür seviyeleri ile aralanmalıdır. Bu çeşit göllerin Türkiye’deki örnekleri Kütahya-Seyitömer ve Bolu-Göynük-Himmetoğlu bitümlü şist sahalarıdır. Bu sahalarda linyitin hemen üzerinde bitümlü şist seviyeleri yer almaktadır. Bu göllere ait bitümlü şistlerin petrol verimi yüksektir (Lee,1991). Lagünler de bitümlü şist çökelimine uygun ortamlardır.

3.2.3 Denizel havzalar

Denizel havzalara ait bitümlü şistler çörtlü, killi ve bazen karbonatlıdır (Tissot ve Welte, 1984). Geniş alanlar kapsayıp ama az kalınlığa sahiptirler. Kuzey Sibirya ve kuzey Avrupa’da Siluriyen ve Geç Devoniyen, ABD’de Devoniyen, Güney Brezilya, Uruguay ve Arjantin’de Permiyen, Batı Avrupa’da Toarsiyen yaşlı çökeller içinde siyah şistler yaygındır. Bu şistler genellikle fazla gömülme nedeniyle jeolojik geçmişte bir miktar petrol üretmiş oldukları için, şimdiki petrol verimleri düşüktür (Lee,1991). Buna karşılık Sicilya ve Kaliforniya’da bulunan ve jeolojik açıdan çok daha genç (Miyosen) olan denizel siyah şistlerin petrol verimleri yüksektir.

3.3 Dünyadaki Bitümlü Şist Rezervleri

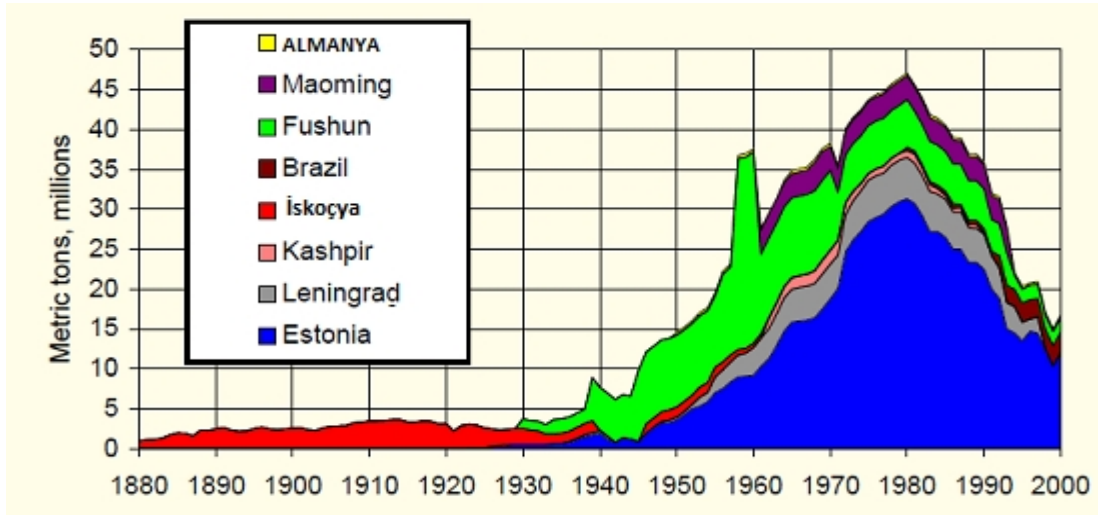
Dünyadaki bitümlü şist rezervleri kimi kaynaklarca 411 milyar ton civarındayken bazı kaynaklarda da 300-500 milyar ton arasında değiştiği belirtilmektedir (Tablo 3.1). Diğer taraftan, dünyadaki toplam bitümlü şist rezervinin % 62-72 si (213 milyar ton) ise tek başına ABD’ye aittir (Toraman ve Uçurum, 2009).

Çeşitli yazarlara göre yeryüzünde 300 ile 550 milyar ton arasında değişen değerlerde ham petrole eşdeğer bitümlü şist rezervi bulunmakta ve bunun günümüz teknolojisiyle 30-112 milyar tonunun ekonomik olarak işletmeye elverişli olduğu belirtilmektedir (Ünalan,1978).

Tablo 3.1 2007 Dünya bitümlü şist rezervleri (Jiang, 2007)

Kıtalar	Bilinen rezervler (10 ⁹ varil)			Toplam rezerv (10 ⁹ varil)		
	25-100	10-25	5-10	25-100	10-25	5-10
Afrika	100	Az	Az	4000	80000	450000
Asya	90	14	-	5500	110000	590000
Avustralya ve Yeni Zelanda	Az	1	-	1000	20.000	100.000
Avrupa	70	6	-	1400	26.000	140.000
Kuzey Amerika	600	1600	2200	3000	50.000	260.000
Güney Amerika	50	750	-	2000	40.000	210.000
Toplam	910	2400	2200	17.000	325.000	1.750.000

Bitümlü şeyl rezervlerinden yararlanan ülkelerin durumu ise Tablo 3.1'de özetlenmektedir. Estonya rezervlerinden en çok yararlanan ülke konumundadır (Şekil 3.3). Örneğin, Estonya'da 1 ton bitümlü seylden 850 kwh elektrik veya 125 kg seyil petrolü (39800 kJ/kg) elde edilebilmektedir.



Şekil 3.3 Estonya, Rusya, İskoçya, Brezilya, Çin ve Almanya'daki bitümlü şist üretimi

Bunun dışında Çin ve Brezilya'da da endüstriyel uygulamalar mevcuttur. Ayrıca, Almanya, İsrail ve Rusya gibi ülkelerde de bazı üretim tesisleri bulunmaktadır (Arvo, 2007).

Tablo 3.2 Çeşitli ülkelerin bitümlü şist rezerv ve üretim oranları (Laherrere, 2005)

Ülke	Üretim payı %	Rezerv payı %
Estonya	48	0,5
Brezilya	27	2,5
Çin	17	0,5
Avustralya	8	1
ABD	0	78
Ürdün	0	1
Fransa	0	0,2
Toplam	100	100

3.4 Türkiye'deki Bitümlü Şist Rezervleri

Türkiye'deki bitümlü şistler ilgili bilimsel araştırmalar 1928 yılından beri yapılmaktadır. İlk yıllarda bu kayaçlardan yalnızca şist petrolü üretimi

amaçlanmış, ancak kerojen oranlarının düşük olduğu, dolayısıyla petrol üretimine elverişli olmadıkları görüşüyle aramalara bir süre ara verilmiştir. Daha sonraki yıllarda, kerojen oranı düşük olan bitümlü şistlerin termik santrallerde yakıt olarak kullanılabilecekleri görüşünden hareketle, aramalara 1965 yılında yeniden başlanmış ve 1980 li yılların sonuna kadar süren bu çalışmalarla tamamı Anadolu'nun batı yarısında yer alan 11 sahanın jeolojik incelemeleri tamamlanmıştır (Tablo 3.3).

Tablo 3.3 Türkiye bitümlü şist rezervleri (MTA, 2010)

Saha adı	Görünür rezerv	Muhtemel rezerv	İşletilebilir rezerv	Toplam rezerv
Ankara-Beypazarı	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-Hatıdağ	78,372	281,587	-	359,959
Kocaeli-bahçecik	-	42,000	-	42,000
Kütahya-Seyitömer	83,320	38,850	63,292	122,170
Niğde-Ulukışla	-	130,00	-	130,000
Eskişehir-Sarıcakaya	-	300,000	-	300,000
Çorum-Dodurga	-	138,000	-	138,000
Amasya çeltek	-	90,000	-	90,000
Toplam	555,344	1,086,037	269,262	1,641,381



Şekil 3.4 Türkiye bitümlü şist sahaları

Ülkemizin sahip olduğu şist yatakları ayrıntılı jeolojik incelemeleri tamamlanmış ve tamamlanmamış sahalar olmak üzere 2 ana grupta toplanmaktadır. Ayrıntılı jeolojik incelemeleri tamamlanmış bitümlü şist sahaları aşağıda verildiği gibidir (MTA, 1993).

3.4.1 Jeolojik etütleri tamamlanmış bitümlü şist sahaları

3.4.1.1 Göynük (Bolu) Sahası

Bolu-Göynük ile Nallıhan ilçeleri arasında yer alan büyük sahalardan biridir. Bitümlü şistlerin önemli bir bölümü, kalınlığı 100-150 m arasında değişen bir zon içinde tabakalar şeklindedir.

Sahada saptanan jeolojik rezerv 800 milyon tondur. Şistlerin bitüm yüzdeleri 14,6 ya kadar çıkabilmekte, ısı değeri 2450 kcal/kg'dır. Kül oranı %65 dir. Kerojen oranı %1-15 arasındadır.

3.4.1.2 Himmetoğlu (Bolu) Sahası

Göynük ilçesinin 20 km güneyindedir. Bitümlü şistler Orta Miyosen yaşlı şist, marn, killi kireçtaşlarından oluşan Himmetoğlu formasyonu içinde ve

bir kömür seviyesinin hemen üzerinde yer alır. toplam kalınlığı 20 m'yi bulan şistlerin ortalama kalorifik değeri 1576 kcal/kg dır ve toplam 66 milyon ton görünür bitümlü şist rezervi bulunmaktadır.

3.4.1.3 Ulukışla (Niğde) Sahası

Niğde'ye bağlı Ulukışla ilçesinin 8 km batısında yer alır. Bitümlü şistler, Ulukışla formasyonu içinde ve birkaç seviye şeklindedir. Bu seviyelerin toplam kalınlıkları yer yer 13 m'ye varabilir. Şistlerin kalorifik değeri 630–2790 kcal/kg arasında değişmekte olup, kül oranı % 65 dir. Kerojen oranı % 10–13.7 arasındadır. Jeolojik rezerv 130 milyon tondur.

3.4.1.4 Beypazarı-Çayırhan (Ankara) Sahası

Ankara'nın 130 km batısındadır. Bitümlü şistlerle linyitler arasında yer alan kesimin yaklaşık kalınlığı 15 m'dir. Beypazarı şistlerinde ölçülen maksimum kalorifik değer 2616 kcal/kg'dır. Ortalama kül oranı % 65, kerojen oranı % 4-5 arasındadır. Jeolojik rezerv 150 milyon tondur.

3.4.1.5 Seyitömer(Kütahya) Sahası

Saha, Kütahya'nın 20 km kadar kuzeybatısındadır. Yörede istif, ofiyolitli melanj ile onun üzerine uyumsuz gelen Neojen'e ilişkin karasal çökellerden oluşur. Seyitömer bitümlü şistleri işletilmekte olan linyitlerin üzerinde ve her ikisi miyosen yaşlı göl sel çökellerden oluşur. Bitümlü şistlerin ortalama kalınlığı 12 m, bitüm yüzdeleri en fazla 31.9, kalorifik değeri maksimum 3887 kcal/kg, kül oranı, ortalaması ise %70 dir. Kerojen miktarı 2,5-12.8 arasındadır. Jeolojik rezerv 1 milyar tondur.

3.4.1.6 Burhaniye- Balıkesir Sahası

Ege denizi kıyısındaki bu küçük saha Burhaniye ilçesinin 1 km doğusunda yer almaktadır. Sahadaki bitümlü şistler Miyo-Poliyesen jeolojik

yaşında olup Şarköy Formasyonunda yer almaktadır. Bitümlü şist seviyesi en fazla 4 m kalınlığa ulaşabilmektedir. Kerojen oranı % 5-6 olan bu bitümlü şistlerin kalorifik değeri 1768 kcal/kg a kadar çıkmaktadır. Sahadaki jeolojik rezerv 80 milyon tondur.

3.4.1.7 Bahçecik-Kocaeli sahası

İzmit körfezinin 15 km güneybatısındaki, Bahçecik ilçesi ile Ferhadiye, Ümmiye köyleri arasında yer alır. Sahadaki bitümlü şistler Oligosen çökeltileri içinde olup kalınlıkları 20–270 cm arasındadır.

Sahada koyu renkli seviyelerin de bulunmasına karşın, çok açık renkli bitümlü çökeller çoğunluktadır.

MTA tarafından incelenen ve kimyasal analizleri yapılan çeşitli bitümlü şistlerin 1060 kcal/kg civarında ısı değeri sahip olduğu görülmüştür. Bitüm oranı %2–19.2, kül oranı %61.85-84.87, su miktarı %0.14-4.14 olan 42,000,000 milyon ton jeolojik rezerv belirlenmiştir.

Bahçecik bitümlü şistlerinin yoğunluğu 1.90–2.70 gr/cm³ arasında değişmektedir. Ortalama olarak 2,30 gr/cm³ tür.

8 km lik bir sahada yer alan İzmit-bahçecik bitümlü şistleri, 10 cm ile 3,20 metre arasında değişen kalınlıktaki seviyeler halinde bulunmaktadır. Sahanın doğu tarafındaki bitümlü şistler 3 ile 5, batıda ise Ferhadiye deresinde görüldüğü gibi 7 seviye halindedir. Yapılan değerlendirmeler neticesinde sahada 42.000 ton muhtemel bitümlü şist rezervi mevcuttur.

3.4.2 Jeolojik Etüdü Tamamlanmamış Sahalar

Türkiye'nin ayrıntılı jeolojik etütleri tamamlanmamış bitümlü şist sahaları Tablo 3.4 te verilmiştir.

Tablo 3.4 Türkiye’de ayrıntılı jeolojik etütleri tamamlanmamış sahalar

Saha Adı	Kalınlık (m)	% Kerojen	Jeolojik rezerv (milyon ton)
Akseki-Antalya	7	9-11	0,052
Beyşehir-Konya	100	6-7	
Demirci-Manisa	16	2-6	127
Doyran-Antalya	2	7-16,8	17
Kilis-Gaziantep		7-9	
Mengen-Bolu	30-40	5-15	175
Suluova-Amasya	10	5-9,7	4,8
Ünye-Ordu	4	1-30	
TOPLAM			323,852

3.5 Dünya’daki Bitümlü Şistleri Değerlendirme Çalışmaları

Dünyanın hemen yer tarafına yayılmış bulunan bitümlü şistler özellikle alternatif enerji kaynaklarının kıt olduğu yerlerde kullanılmıştır. Elde edilen çoğunlukla bu şistlerden çıkarılan petrol şeklinde yararlanmaya sunulmuş, az bir kısmı da katı yakıt olarak kullanılmıştır.

Bitümlü şistler; petrol, kömür ve doğal gazın yanında, dünya kaynakları arasında önemli bir yer tutmaktadır. Petrol ya da kömür eşdeğeri olarak düşünüldüğünde, dünya petrol rezervinin üç katı, kömür rezervinin ise dörtte üçü oranında bitümlü şist rezervi bulunmaktadır ki, bu miktar bulunmaktadır ki, bu miktar toplam rezervinin yaklaşık üçte birini oluşturmaktadır (Değirmenci, 2002).

Birçok bitümlü şist endüstrisinin ekonomik olmadıkları gerekçesiyle faaliyetlerini durdukları 1961 yılına kadar geçen 125 yıllık süre boyunca, yeryüzünde toplam 770 milyon ton kadar bitümlü şist çıkarılmıştır. Bunun

içerdiği enerji tahminen 1000-1125 milyon kcal mertebesinde (Güneyman, 1986).

Dünya’da enerji (petrol) krizi dönemlerinde doğal ham petrolün yerine geçebilecek alternatif enerji kaynaklarından birisi de petrollü şistlerden üretilen şist petrolüdür. Dünyanın en büyük bitümlü şist yataklarının bulunduğu Wyoming’de (ABD) bitümlü şistlerin karakteristiklerin belirlenmesi ve yerinde damıtma teknikleri üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Dünya rezervinin yaklaşık 2/3’üne karşılık gelen 270 milyar ton rezerve sahip Wyoming bitümlü şistlerinden 75 litre/ton şist petrolü eldesinin mümkün olduğu belirtilmektedir. Bu miktar 1.6 trilyon varil olup, ABD’de bugün bilinen petrol rezervlerinin yaklaşık beş katına eşdeğerdir.

Fransa’da 1950 ‘li yıllarda ısı değeri 1400–4500 kcal/kg olan bitümlü şistler elektrik santralinde pülverize yakıt olarak kullanılmış, ancak büyük sorunlarla karşılaşmıştır. Kullanılacak bitümlü şistlerin ortalama alt ısı değerlerinin 980 kcal/kg olduğu ve şistlere yanma esnasında % 13-15 nispetinde ağır yağ karıştırılacağı verilen bilgiler arasındadır (Birön,ve diğ 1979).

Romanyalılar sadece şistleri santralde yakmakla kalmayıp şist içindeki diğer elemanlardan da yan ürün olarak faydalanmak istemişlerdir. Örneğin triyaj ve ayırma sonunda elde edilen demirli kısımlardan demir elde etmeyi düşünmektedirler. Ayrıca küldeki alüminyum bileşiklerinden alümina yapmak, külün kendisi ise çimento endüstrisinde kullanmak gibi tasarıları vardır (Birön ve diğ, 1979).

Avrupa, Avustralya ve ABD’nin doğu bölgelerinde, 19. yüzyıl boyunca deniz orijinli siyah şistlerden ve diğer bitümlü şist yataklarından aydınlatmada kullanılmak üzere gaz çıkarılmıştır. Birçok Avrupa devletlerinde, bitümlü şist endüstrisinde ham petrol eldesinde yan ürün olarak elde edilen şist gazı yerel olarak ısıtma veya güç üretiminde kullanılmıştır (Birön,ve diğ 1979).

Dünyadaki kaynaklar arasında özel bir sınıfta bulunan Estonya bitümlü

şistleri 80 yılı aşkın bir süredir zenginleştirme teknolojileri sürekli geliştirilmekte ve çalışmalar devam etmektedir 1930 yılında kurulan elektrik santrali her yıl daha da iyileştirilerek günümüze kadar gelmiştir (Veiderma, 2003). Dünya petrol şiste dayalı elektrik üretimi yaklaşık 3000 MW kapasiteye, Estonya yer almaktadır.

Brezilya da bitümlü şist rezervinin 2,7 milyar varil şist petrolüne eşdeğer olduğu tahmin edilmektedir. Bu ülkede Petrosiks dizaynı ile damıtma yapılmaktadır

2008 itibariyle sanayide Brezilya, Çin, Estonya ve Almanya İsrail ve Rusya bitümlü şist kullanır. Birçok ülke, deneysel üretim tesisleri inşa etti. Bitümlü şist Estonya, Brezilya ve Çin'de petrol üretimi için, Estonya, Almanya ve Çin çimento üretimi için, Estonya, Çin, İsrail ve Almanya enerji üretimi için ve Çin, Estonya, Rusya ve kimya sanayileri için hizmet vermektedir. 2009 itibariyle kullanılmak üzere % 80'i Estonya da olmak üzere bitümlü şist çıkarıldı.

Estonya'da bitümlü şeyllerden elektrik, gaz, sıvılaştırılmış hidrokarbon ve diğer kimyasal ürünlerin eldesinde yararlanılmaktadır. Dünya bitümlü şeyl üretiminin %70'i Estonya'da gerçekleştirilmektedir. Günümüzde bitümlü şeyl, Estonya'nın en önemli enerji kaynağı olup, ülkede kullanılan elektriğin %92'si bitümlü şeyl ile çalışan iki termik santralden elde edilmektedir. AB içerisinde uygulanmaya konulan tüm çevresel yaptırımlara karşın, Estonya'da elektrik enerjisi üretiminin 2015 yılına kadar bitümlü şeylden sağlanmasına karar verilmiştir. Şeyl petrolü üretimi 4400 varil/gün olarak gerçekleştirilmektedir (Murat, 2010).

Kanada ve Türkiye enerji üretimi için kömür ile birlikte bitümlü şist yakmak için planlar yaparken. Ürdün ve Mısır bitümlü şist ile çalışan elektrik santrallerini inşa etme planı yapmaktadır (Brendow, 2003).

3.6 Türkiye'deki Bitümlü Şistleri Değerlendirme Çalışmaları

Ülkemizdeki bitümlü şistlerin genelde kül oranları yüksek, kalorifik değerleri ise düşüktür. Ayrıca bu kayaçların kırılğan olmamaları yer altı veya yer üstü madenciliği ile üretilmeleri, kömüre oranlara daha zordur. Bundan dolayı bugüne kadar Türkiye' de bitümlü şist üretimi ve tüketimi yaygın değildir. Bolu-Himmetoğlu sahasında, üretilmekte olan bir kömür seviyesinin üzerinde yer aldığından ötürü, pasa olarak atılan bitümlü şistler ayıklanarak, bir süre yerel ihtiyaçların karşılanmasında katı yakıt olarak kullanılmıştır (MTA, 2010).

İlk olarak 1974 yılında Beypazarı ve Göynük sahasına ait bitümlü şistleri yakma denemeleri MTA Enstitüsü tarafından yaptırılan bir akışkan yataklı fırında gerçekleştirilmiştir. 850 kcal/kg ve daha yüksek ısı değeri Beypazarı bitümlü şistleri ile yapılan deneyde fırındaki yakıt/hava oranının sabit tutulmaması yüzünden 800–850 C gibi düşük bir yanma sıcaklığı elde edilmiştir. Beypazarı linyitleri ile karıştırılıp yakılan bitümlü şistlerde ise linyit oranının artması ile küçük miktarda da olsa bir sıcaklık yükselmesi gözlenmiştir. Göynük sahası bitümlü şistleri ile yapılan akışkan yataklı fırındaki yakma den şistlerinde ise düzgün akışlı bir yanma sonunda 750 C ile 875 C arasında değişen yanma sıcaklıkları elde edilmiştir (Gözoğul, 1983).

MTA enstitüsü laboratuvarlarında Beypazarı bitümlü şistleri üzerinde retortlama yöntemi ile sentetik ham petrol eldesi araştırmaları yapılmıştır. Bu araştırmaya göre ağırlıkça % 5,5 oranında sentetik sıvı yakıt alınabileceği anlaşılmıştır. Elde edilen ürün yapısal olarak doğal ham petrole çok yakın olmakla beraber miktarı bugün için kabul edilen ekonomik sınırın çok altındadır. Fakat bu araştırma Beypazarı bitümlü şistlerinin termik santrallerde katı yakıt olarak kullanılabileceği sonucu vermiştir (Akkuş, 1981).

Ülkemizde bitümlü şistlerin ilk kullanım alanı Seyitömer Termik Santralidir. Burada belli bir oranda bitümlü şistler linyite karıştırılarak katı yakıt

olarak kullanılmaktadır. Bu miktar ilave üniteler yapıldığında daha da artacaktır (Akkuş, 1981).

TPAO'daki planlama çalışmaları ise bitümlü şistlerden laboratuvar düzeyinde yapay petrol elde etmeyi amaçlamıştır (Akkuş, 1981).

İçerdikleri inorganik maddelerden dolayı bazı bitkilerin yetişmesinde gübre olarak kullanılabileceği düşüncesiyle son yıllarda bu konuda da araştırmalar sürdürülmektedir (Güneyman,1986).

Ülkemizde yeni belirlenen ve önemli petrollü şist potansiyel rezervine sahip olduğunu düşündüğümüz Ereğli–Bor Neojen havzası ülkemizde yerinde retortlama yöntemi ile şist petrolü üretiminde ön araştırma yapılabilecek miktarda uygun petrollü şistleri bulundurmaktadır (MTA, 2010).

Ülkemizde günümüze kadar 1.64 milyar ton petrollü şist rezervi belirlenmiştir, ancak bu potansiyelden henüz yeterince faydalanılamamaktadır.

3.7 Bitümlü Şistlerin Kullanım Alanları

1. Isıl işlem (retortlama veya piroliz) sonucu sentetik petrol veya gaz üretilir.

2. Termik santrallerde katı yakıt olarak kullanılabilir.

3. Bitümlü şist külleri çimento sanayinde, gübre sanayinde ve refrakter malzeme yapımında kullanılabilir.

4. İçerdikleri altın, uranyum, vanadyum, nikel vs. gibi nadir elementler yan ürün olarak elde edilebilir.

5. Bitümlü şistlerden ayrıca toz halinde boya sanayinde, ham olarak yalnız veya linyitle karıştırılarak termik santrallerde yakıt olarak kullanılabilmektedir.

Organik bölümün damıtılarak sıvı yakıt elde edilmesi veya şistin doğrudan yakılması yolları ile olabilir. Her iki yöntem sonucunda geriye

kömüre oranla 10 misli daha fazla kül kalır. Bu nedenle buna ek olarak, bitümlü şist kül tekstil fabrikası atıkları, reaktif boyalar mevcut bir adsorbent olarak kullanılabilir.

Dünya petrol şist üretiminin yaklaşık% 25 i şist petrol ve yanıcı gaz halinde işlenir ve jet yakıtı, benzin, hafif fuel-oil, asfalt, kok, fenoller, sıvılaştırılmış gaz şist, balmumu, yağlama yağı vb. olarak da kullanılmaktadır.

Bitümlü şist ise yüksek CaCO_3 içeriği ile iyi bir kükürt giderici olarak değerlendirilebilmektedir. 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 atık su arıtmada çeşitli ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılabilmesi mümkündür (Shawabkeh ve diğ. 2004).

4. BİTÜMLÜ ŞİSTLERİ DEĞERLENDİRME YÖNTEMLERİ

Dünya'daki ve Türkiye'deki rezerv durumu dikkate alındığında oldukça büyük alternatif enerji kaynağı olarak gözüken bitümlü şistlerin şimdiye kadar farklı şekillerde kullanıldığı görülmektedir. Zaman zaman yaşanan petrol krizi dönemlerinde bazı ülkeler bu kaynaktan yararlanma yoluna gitmişlerse de yeni petrol kaynaklarının bulunması, yüksek kapasitede ve emniyetli taşımacılık imkânlarının ortaya çıkması bu kaynakların değerlendirilmesi ile ilgili çalışmaları ikinci plâna itmiştir. Ancak içinde bulunduğumuz dönemde bu çalışmaların yeniden güncellik kazandığı görülmektedir.

Bitümlü şistlerden petrol üretiminde genel prensip madencilik işlemleri ile sistin çıkarılması, kırılması ve yakılarak damıtılmasına dayanmaktadır. Elde edilen ürün içindeki azot, kükürt gibi safsızlıklar ilave rafineri işlemleri ile uzaklaştırılır. Bunların yanı sıra yerinde kazanım veya yeraltında damıtma adı verilen daha zor olan prosesler üzerinde de çalışmalar devam etmektedir (Bozoğlu, 2008).

Bitümlü şistten elektrik ve ısı üretiminde doğrudan yakma (combustion) ve piroliz yöntemi ile “seyl petrolü” üretimi, üzerinde durulan en önemli değerlendirme seçenekleridir. Brezilya, Çin ve Estonya gibi ülkelerde halen ticari üretim gerçekleştirilmektedir. Örneğin Estonya'da 1 ton bitümlü şistten 125 kg şist petrolü (39800 kJ/kg) elde edebilmektedir (Arvo, 2007). Diğer yandan, özellikle piroliz öncesi zenginleştirme yöntemleri (flotasyon, aglomerasyon gibi) ile bitüm kalitesinin artırılmasına yönelik araştırma faaliyetleri de halen sürdürülmektedir.

4.1. Zenginleştirme

Bitümlü şisttin büyük bir kısmı enerjiye dönüştürülebilir niteliktedir. Dolayısıyla bitümlü şisttin 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 su prosesler öne çıkmaktadır:

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

Bitümlü seyl içerisindeki organik içerikli partiküllerin mineralli kısımlardan ayrılması için çeşitli fiziksel ve kimyasal ayırma yöntemleri (gravite ayırma, flotasyon ve yağ aglomerasyonu gibi) önerilmiştir (Shirly,1985). Örneğin Tsai ve Lumpkin (1984) tarafından bitümlü seylin 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.

Sayıları çok sınırlı olsa da ülkemiz bitümlü seylleri üzerinde de ön zenginleştirme çalışmaları yakın zamanda başlatılmış bulunmaktadır. Örneğin, Altun ve diğ. (2006) tarafından gerçekleştirilen Himmetoğlu (Bolu) bitümlü seylleri üzerinde karakteristik belirleme ve flotasyonla zenginleştirme çalışmalarında bitümlü seylin 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 Othoom (2008) tarafından Ürdün'deki Eljjun bitümlü seyllerin (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 seylden ayrılmıştır.

4.2. Yakma

Bitümlü seyllerin yakılması tek basına olabileceği gibi kömürle birlikte de gerçekleştirilebilmektedir.

Öte yandan, büyük bitümlü seyl rezervlerin bulunduğu Çin'de DAY konusunda yoğun çalışmalar yürütülmektedir. Örneğin, yapılan araştırmalarda Çin'deki en büyük bitümlü seyl yatağı olan Haudian için geliştirilen ve karakteristik özellikleri dikkate alındığında bitümlü seyllerin enerji kaynağı olarak kullanımı için 3 yöntem önerilmektedir (Jiang ve diğ. 2007). Bunlar;

1- Bitümlü seylin yüksek kükürt içeren yakıtlarla birlikte yakılması (co-combustion): Bu özellikle kükürt giderimi için yüksek CaO içeren bitümlü seyllere uygun olan yöntemdir.

2- Bitümlü seylin Dolaşımli Akışkan Yatakta (DAY) tek basına yakılması: Laboratuar ve pilot ölçekli çalışmalarda başarılı sonuçlar elde edilmiş ancak büyük ölçekli (endüstriyel) uygulaması için her tür bitümlü seyl için uygun olabilecek DAY boylerlerin geliştirilmesi gerekmektedir.

3- Bitümlü seylin retortlanması, elde edilen ürünün (shale oil) rafine edilmesi, bitümlü seyl semi-kokun elektrik ve ısı üretimi için DAY'ta yakılması.

4.3. Ekstraksiyon

Piroliz işlemlerine alternatif olabilecek başka bir yöntem de ekstraksiyondur. Bitümlü seyllerde organik yapının değişik çözücü ortamında bozundurulması esasına dayanan bu yöntemde, çalışma şartlarına bağlı olarak değişik özellikte ve verimde seyl petrolü üretilebilmektedir. Farklı

çözücülerle yapılan ekstraksiyonda verim çok düşük olmaktadır. Yapıdaki organik kısmın çözünübilirliğini arttırmak için seylerdeki inorganik kısmın uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu işlem inorganik asitler ile mümkün olabilmektedir.

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 kademede 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 (Demiral ve Şensöz, 2006).

4. 4 Piroliz

Piroliz (Pyrolysis) kelimesi yunanca bir kelime olup pyr = Ateş; olysis = ortaya çıkmak anlamına gelmektedir. Yine Yunanca'da ortamda gaz (inert, indirgen veya yükseltgen gaz) olmaksızın gerçekleştirilen ısı bozundurma anlamına gelmektedir. Kimyasal bağlar, oksijensiz ortamda termal olarak bozunurlar. En tanınmış piroliz prosesi odun kömürü üretimidir. Bu bir yavaş pirolizdir, degazifikasyon olarak da bilinir (Üçgöl, 2010).

Piroliz teknolojisi, hidrokarbon (organik) yapıdaki maddelere (aktif çamur, biyokütle, kömür, plastik vb.) uygulanan ısı enerji dönüşüm süreçlerinden biridir, diğer dönüşüm süreçleri ise gazlaştırma ve sıvılaştırmadır.

Piroliz diğer bir ifadeyle oksijensiz ortamda, kompleks organik moleküller, ısı etkisi ile pirolize uğratılan materyalin organik yapısı katı (char =

car), sıvı (katran = tar = oil= biooil = pirolitik sıvı) ve gaz (yoğunlaşmayan) ürünler vermek üzere bozunur (ayrışır). Pirolizde gerekli olan ısı miktarı, organik maddenin kimyasal yapısını bozacak ve yeni kimyasal maddelerin oluşumunu sağlayacak seviyede olmalıdır (Akkuş, 2009).

Isıl bozundurma işlemi genellikle katı yakıt açısından değerlendirildiğinde “karbonizasyon”, sıvı ve gaz yakıt açısından değerlendirildiğinde ise “piroliz” olarak adlandırılır.

Azot, helyum gibi gazlarla inert ortam sağlanabileceği gibi hidrojen gazı varlığında hidropiroliz, vakum altında vakum pirolizi yapılabilir. Vakum pirolizinde uçucu ürünlerin piroliz ortamından çabuk uzaklaştırılması mümkündür. Bunun avantajı da ikincil reaksiyonlara engel olunması böylece sıvı veriminin artmasıdır (Akkuş, 2009).

Piroliz süreçlerini birbirinden ayıran en önemli noktalardan biri de reaktör tipidir. Reaksiyon parametrelerine ve çeşitli piroliz metotlarına bağlı olarak sıvı, gaz ve katı ürünler elde edilir.

Gaz, sıvı, sulu organik bileşikler ve katı ürün (char) üretimi için eski zamanlardan beridir bilinmektedir. Son yüzyıla kadar piroliz yalnızca asetik asit, metanol ve evsel amaç için katı ürün üretiminde tek yöntem olmuştur. Gaz, sıvı ve katı ürünlerin oranı kullanılan piroliz tekniğine ve reaksiyon parametrelerine bağlıdır (Maggi, 1994).

Uzun sürelerde gerçekleştirilen yavaş ısıtma prosesleri, orta miktarlarda sıvı ürün ve maksimum miktarlarda katı ürün verirken yüksek ısıtma hızları ve kısa kalma süreleri ile yüksek miktarlarda sıvı ürün elde edilebilmektedir.

Piroliz biyokütleden sıvı, katı ve gaz yakıt üretimi için kolaylıkla uygulanabilen bir termokimyasal yöntemdir (Kaygusuz ve Türker, 2002; Acaroğlu ve diğ., 1999; Bridgwater, 1996).

Piroliz, kok kömürü üretimi için yüzyıllardır kullanılmaktadır. Yüksek

verimde katı ürün elde etmek için düşük sıcaklıklarda yavaş reaksiyon gerekmektedir (McKendry, 2002).

Piroliz sırasında temel reaksiyonlarla ilgili açıklamalar W.Peters tarafından verilmiştir. Bu araştırmacı katı ısı transferi ve kesikli reaksiyonlar yöntemi ile çalışmış ve reaksiyon ürünlerini analizleyerek reaksiyona giren kömür maserallerini ve teşekkül eden her koku ayrı ayrı incelemiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda görülmektedir (Güneyman,1986).

110–150 C :Absorblanmış (soğurulmuş) su ayrılır.

150-300 C :Absorblanmış gazlar (CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , H_2S) ayrılırlar.

270–300 C : İnce dağılmış piritlerden ve organik maddeden H_2S oluşur.

330–350 C : Organik madde, yüksek karbonlu atık (semi kok) ile kaynama noktası 330–350 C olan uzun dallanmış kompleks moleküllerden oluşan pirabitüme ayrışır.

350–450 C : 350C de pirobitüm buharlaşmaya başlar. Meydana gelen buharlar ısı transfer oranını düşürdüğü için bu yavaş endotermik bir reaksiyondur. Bundan dolayı her taneciğin dış kısımlarında sıcaklık yükselmesi olur. Bu sırada orta kısımlarda pirobitüm ve koka parçalanma devam etmektedir.

450–600 C :Kararlı olmayan pirobitüm buharları 460 C nin üstünde gaz, hafif hidrokarbonlar ve karbonsal artığa parçalanma eğilimindedir. Bu parçalanma reaktör duvarları ile temasta olan taneciklerin daha sıcak olan dış kısımlarında ve diğer kömür ve mineral taneciklerinin yüzeylerinde olur. Karbonsal artıktan metan ve etan şeklinde daha başka hidrokarbon gazları ile H_2 , CO_2 ve CO ayrılarak geriye sadece karbonsal iskeleti kalır.

600 C: Koktan CH_4 , CO , H_2 ayrılması devam ederek reaksiyon yeteneğinin düşük olan yüksek oranda grafitleşmiş kok meydana gelir.

800 C : Grafitleşme başlar.

900 C : Çatlaklı bir kok elde edilir.

900–1200 C: Koklaşmanın son aşamasıdır. İçerden dışarıya doğru olmak üzere kuru kömür, ergime, yarı kok ve kok bölgeleri içeren kok malzemesi elde edilmiş olur.

Pirolizde genellikle belli sıcaklıklara kadar sıvı ve gaz dönüşümleri artarken belli sıcaklıktan sonra sıvı veriminde azalma olmakta ve gaz ürünlere dönüşüm artmaktadır. Seçilen ısıtma hızına ve ısıtma sıcaklığına göre buhar fazdaki gaz ve sıvı ürünlerin oranları değiştirilebilmektedir. Dolayısıyla elde edilmek istenilen fraksiyona göre sıcaklığın seçilmesi daha etkili sonuçlar vermektedir.

Piroliz işlemi sırasında H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , $\text{C}_2\text{-C}_4$ parafin ve olefinler gibi gaz ürünlerde oluşur. Bu gaz ürünlerin veriminin artması için yüksek sıcaklıkta (700–900 °C) ve düşük ısıtma hızlı piroliz sistemleri uygulanabilir (Yılmaz, 2005).

Organik maddelerin pirolizi karbon monoksit (CO), hidrojen, metan (CH_4) ve diğer hidrokarbonlar içeren yanabilir gazlar üretir. Sıvı ürünler yağ/katran ve su bakiyesinden oluşur. Piroliz genellikle atmosferik basınç altında ve 430 °C' nin üstündeki sıcaklıklarda gerçekleşir (<http://www.frtr.gov>).

Bu dönüşüm süreçlerinin genel amacı daha temiz ve değerli ürünler (katı, sıvı, gaz) üretmektir. Böylece petrolden üretilen gaz ve sıvı yakıtların eşdeğeri sentetik yakıtların ve kimyasalların petrol dışı kaynaklardan elde edilmesi amaçlanır. Bu genel amacın yanında taşıma kolaylığı, iyileştirilmiş katı ürün eldesi, daha temiz kullanım, biyokütle bağlamında yenilenebilir kaynaklara yönelme ve daha az CO_2 salınımı gibi hedefler de gözetilir.

4.4.1 Piroliz Teknikleri

4.4.1.1 İleri piroliz teknolojiler

- ✓ Vakum pirolizi
- ✓ Hidropiroliz
- ✓ Hızlı ısıtma pirolizi
- ✓ Hızlı pirolizi
- ✓ Flash pirolizi
- ✓ Ultra hızlı piroliz (Balkanlı,2001) (Tablo 4.1)

Piroliz ısıtma hızına göre yavaş piroliz (slow pyrolysis) ve çabuk piroliz (flash pyrolysis) ortamına göre de basınç altında veya vakum altında, değişik ortamlarda (indirgen, yükseltgen ve inert) piroliz olarak sınıflanabilir. Pirolizin inert ortamda gerçekleşen bir işlem olduğunu söyledik, buna göre; Azot, helyum gibi gazlarla inert ortam sağlanabileceği gibi hidrojen gazı varlığında hidropiroliz, vakum altında vakum pirolizi yapılabilir.

Tablo 4.1 Piroliz tekniklerinin karşılaştırılması (Bridgwater ve Grassi,1991)

Piroliz teknikleri	Alıkonulma Süresi	Isıtma Hızı	Maksimum Sıcaklık (C)	Ürünler
Yavaş	5-30 dk	Düşük	600	Sıvı, kok, gaz
Hızlı	0.5-5 s	Oldukça yüksek	650	Sıvı
Vakum	2-30s	Orta	400	Sıvı
Flaş sıvı	<1 s	Yüksek	<650	Sıvı
Flaş gaz	<1 s	Yüksek	< 650	Kimyasal madde ve gaz
Ultra	<0,5 s	Çok yüksek	1000	Kimyasal madde ve gaz
Hidropiroliz	<10 s	Yüksek	<500	Sıvı ve kimyasal madde
Metanopiroliz	<10 s	Yüksek	>700	Kimyasal madde

4.4.1.2 Yavaş Piroliz

Organik maddelerin oksijensiz veya havasız ortamda ve sabit yatak reaktörlerde maksimum 400-450⁰C civarındaki sıcaklıklarda, uzun ısıtma zamanlarında katı ve sıvı ürünlere dönüştürülmesidir. Yavaş piroliz daha çok kok kömürü üretiminde kullanılmaktadır (Klass, 1998). Elde edilen katı son ürün karbon bakımından zengindir. Gaz ürün ise yanabilen hidrojen, karbon monoksit, metan ve düşük molekül ağırlığa sahip hidrokarbonlardan oluşmaktadır.

Yavaş pirolizde en önemli parametreler sıcaklık ve süredir.

Yavaş pirolizde, hızlı pirolize göre yaklaşık % 40 katı ürün verimi daha yüksektir. Fakat elde edilen gaz ve sıvı ürün verimi daha az ve daha düşük enerjili olmaktadır. Ayrıca yavaş pirolizin ilk yatırım maliyeti hızlı pirolize göre daha düşük olmaktadır. (Brown ve d, 2010).

4.4.1.3 Hızlı Piroliz

Çabuk pirolizi yavaş pirolizden ayıran en belirgin özelliği ısıtma hızı ve maddenin parçalanması ile oluşan ürünlerin piroliz ortamında kalış süresidir. Özellikle kömürlerin alternatif değerlendirme yollarından biri olan çabuk piroliz, kömürden hidrokarbonların elde edilmesi açısından oldukça etkin bir yöntemdir. Çabuk pirolizde maddenin piroliz ortamında kalma süresi milisaniye-saniye mertebesindedir (Sezer, 2007).

4.4.1.4 Flash Piroliz

Flash pirolizde ısıtma hızı ($> 10^2$ C/ saniye) ve kalma süresi milisaniye-saniye mertebesindedir. Ayrıca flash pirolizde elde edilen uçucu ürün veriminin yüksek olması, bozunma ve bozunma ürünlerinin kontrolünün sağlanması flash piroliz avantajlarındandır. Flash piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün, iyileştirme işlemleri sonucunda benzin ve motorin gibi ürünlere

dönüşülmektedir (Balkanlı, 2001).

4.4.1.5 Vakum Pirolizi

Vakum pirolizinde ısı aktarım hızı, hızlı pirolizdekinden daha yavaş olmakla birlikte uçucu ürünlerin piroliz ortamından çabuk uzaklaştırılması mümkündür. Bunun avantajı da ikincil reaksiyonlara engel olunması böylece sıvı veriminin artmasıdır.

4.4.2 Pirolizi Etkileyen Parametreler

Pirolizde amaç gaz ve özellikle de sıvı ürün üretimidir ve işletme şartları bu amaca yönelik şekilde belirlenir. Piroliz ürünlerinin verimi ve bileşimleri kullanılan piroliz tekniğine (hızlı, yavaş), reaktör türüne (sabit yataklı, akışkan yataklı, sürüklemeli akışlı, serbest düşmeli), piroliz ortamına (inert, kısmen reaktif, vakum, basınçlı, hidrojen esliğinde) ve piroliz parametrelerine (sıcaklık, parçacık büyüklüğü, alıkonma süresi) ve hammaddeye bağlıdır (Akur, 2009).

4.4.3 Piroliz ürünleri

Hem kömür ve biyokütle gibi hammaddelerin hem de çeşitli atıkların pirolizi sonucu, esas olarak, katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç tür ürün elde edilir. Bu ürünler sonraki aşamalarda, istenirse çeşitli işlemlerle başka ürünlere (ikincil ürünler) dönüştürülebileceğinden birincil ürünler olarak da nitelendirilebilir. Katı ürüne 'char', sıvı ürüne 'katran (tar)' da denir.

Car (char) da denilen piroliz katı ürünü yakıt olarak, ısı ve elektrik enerjisi üretmek için kullanılabileceği gibi özellikleri uygunsa aktivasyona tabi tutmaksızın doğrudan veya aktive ederek absorban olarak da kullanılabilir.

Gaz ürün hammaddenin ısı parçalanma reaksiyonlarından elde edilir. İçeriğinde H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 gibi bileşikler bulunur. Gaz ürün yakıt

olarak kullanılabilir

Gaz ürün aynı zamanda H_2 kaynağı olarak değerlendirilebileceği gibi, sentez gazı ($CO+H_2$) ayrıştırılarak bu karışımdan başka ürünler elde etmek de mümkündür.

Piroliz sıvısının su içeriği ürünün viskozitesinin ve ısı değerin düşmesine neden olduğu gibi kimyasal kararlılık ve saflaştırma işlemlerinde de etkilidir. Piroliz sıvısındaki suyu uzaklaştırmak zordur, Çünkü 100 C dolayında ürünün kimyasal ve fiziksel yapısı bozulur (Bridgewater and Cottam, 1992). Sıvı ürünler asetik ve formik asit gibi tahrip edici bileşenlere de sahip olduklarından taşıma ve depolamada dayanıklı malzemelerin kullanılması gerekir. Piroliz sıvı ürünü doğrudan yakıt olarak kullanılabileceği gibi ileri işlemlere (rafinasyon) tabi tutularak daha değerli sentetik yakıta dönüştürülebilir ayrıca kimyasallar için hammadde olarak da kullanılabilir.

4.4.4 Pirolizin çevre üzerine etkileri

Piroliz ve gazlaştırma geleneksel yakma işlemine göre daha çok avantajları olan işlemlerdir. Bunlar (<http://www.foe.co.uk>):

- ✓ Daha az oksijen kullanılır, daha az hava emisyonları üretilir.
- ✓ Kapasite değişimine kolay adapte olabilecek üniter sistemler şeklinde kurulabilir.
- ✓ Proses süresince elektrik üretimi ve/veya ısıtma amaçlı olarak kullanılabilecek yakıt üretilir.
- ✓ Standart yakma prosesleri ile karşılaştırıldığında daha yararlı ürünler üretilir. Petrokimyasallar ve diğer uygulamalar için besleme veya yakıt olarak kullanılabilecek gaz, yağ ve kok gibi ürünler elde edilir.
- ✓ Proseste hiçbir kimyasal katkı maddesi kullanılmaz (dolayısıyla çevre dostudur)
- ✓ Proses süreci ve sonucunda toprak, hava ve su kirliliği

kesinlikle oluşmamaktadır

- ✓ Yüksek kalorifik değerde gaz üretimi (10-20 MJ/m³)
- ✓ Katma değer yaratır (elde edilen ürünlerin tamamı piyasa değeri olan sanayi hammaddeleridir). <http://www.en-tek.org/>
- ✓ Piroliz sonucu üretilen gaz uygun işlenme sonucu yüksek ekonomik değerlere ulaşabilir.
- ✓ Sistemi çalıştırma ve işletme maliyetleri çok düşüktür.

5. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Birçok ülkede bitümlü şistlerin, yapısı ve özellikleri ile ilgili birçok araştırmacı değişik çalışmalar yapmıştır. Bunların yanında, sıvı ürün verimini arttırmak için değişik proses şartları ve farklı retortlama yöntemleri üzerine çalışmalar yapılmış ve bu yöntemlerin etkileri araştırılmıştır.

Bu bölümde bitümlü şistlerin geçmişten günümüze dünyada ve ülkemizde yapılan çalışmalar kısaca özetlenmiştir.

İki farklı bitümlü şist örnekleri ile yapılmış olan çalışmada, laboratuvar ölçekli sabit yataklı bir reaktörde, yağ verimi üzerine piroliz sıcaklığının, bitümlü şist cinsi ve tane boyutunun etkilerini araştırmışlardır. Tane boyutunun artışıyla yağ veriminde hafif bir artış gözlemişlerdir. Isıl bozunma sırasında oluşan yağın reaktörü terk etmeden önce katı partiküllerde tutunduğu, parçacık boyutunun azalması katı yüzey alanını artıracağından daha fazla yağın katı yüzeyde tutulacağı ve dolayısıyla piroliz sırasında reaktörde yağın ikincil parçalanmalara uğradığı ileri sürülmüştür. Ayrıca piroliz sıcaklığının artışıyla yağ verimi azalırken gaz veriminde artış gözlenmiştir. Termal gravimetri analizleri bitümlü sistin 500 °C ye kadar olan sıcaklıklarda sadece kerojenin ısıl bozunmaya uğradığını, 550 °C nin üzerindeki sıcaklıklarda ise şistteki karbonat bileşiklerinin bozunduğunu göstermiştir (Jaber ve diğ.,1999).

Pakistan'ın iki bölgesinden iki ayrı jeolojik yastaki bitümlü sist örneklerinin ısıl bozunmalarını, TGA cihazında ve sabit yataklı bir reaktörde incelemişlerdir. 5–40 °C.dk-1'lık farklı ısıtma hızlarında yapılan TG analizler ısıtma hızındaki artışı bitümlü şistlerin bozunma reaksiyonunu yüksek sıcaklıklara kaydırıldığını göstermiştir. Sabit yataklı reaktörde 400–650 °C sıcaklık aralığında yapılan piroliz çalışmalarında en yüksek yağ verimi (% 12-16,5) 500 °C sıcaklıkta ve 20–21 °C.dk-1'lık ısıtma hızında elde edilmiştir. Gaz veriminin piroliz sıcaklığı ile arttığı ve gaz ürünün baslıca hidrojen, karbon monoksit, karbon dioksit ve metan içerdiği saptanmıştır (Williams ve diğ., 2000).

Düşük sıcaklık koklaştırılması olarak bilinen bir yöntemle, bitümlü şist bir retort içerisinde ısı parçalanmaya uğratarak anorganik kısmı oluşturulan mineraller uzaklatılmaya ve sıvı ürünlere dönüştürülmeye çalışılmaktadır. Bitümlü şistin ısıtılması ya doğrudan retort içerisine hava üfleyerek karbon içeren bakiye şistin yakılmasıyla, ya da önceden ısıtılan ısı taşıyıcıların yardımıyla sağlanmaktadır (Rodriguez ve diğ., 2000).

Seyitömer bitümlü şisti ve linyitin enerji ve yakıt potansiyelini araştırmak için şist ve linyit numunelerini belli oranda karıştırarak sabit yatakta pirolizini yapmışlardır. Değişik karışım miktarları, piroliz sıcaklığı arttıkça elde edilen ürün dağılımına ve ürünün kimyasal bileşimine etkisini çalışmışlardır. 520 °C sıcaklıkta en fazla % 32 lik bir verime ulaşmışlar ve karışımdaki linyit içeriğinin artmasıyla yağ verimin azaldığını belirlemişler. Gaz, su ve kok miktarlarının da doğrusal olarak değiştiğini ve elde edilen yağlardaki H/C oranlarının 1.83-1.48 arasında olduğunu göstermişler. Karışımın tabi tutulduğu retortlama işleminden elde edilen yağın kimyasal özelliklerinin ham yağ ile benzer olduğunu bulmuşlardır (Şensöz ve diğ., 2000).

El-Lajjun bitümlü şistini 0.007 Ks⁻¹ lik bir ısıtma hızında 698–773 K sıcaklık aralığında retortlama işlemine tabi tutularak, 0,02 kg koktan elde edilecek yağın miktarını tayin etmek için kloroform ile sokslet ekstraksiyonu deneylerini yapmıştır. Retortlama deneylerine göre sıcaklığın artmasıyla yağ veriminde % 3.24 ten %9.77 ye kadar bir artış meydana geldiğini ekstraksiyon sonucunda ise artık kokun yağ içeriğinin % 8.10 dan %3.32 ye azaldığı saptanmıştır (Khraisha, 2000).

EL-Lajjun ve Sultani bitümlü şistlerinin 400–500 °C arasında değişen sıcaklıklarda akışkan yatak reaktörde gerçekleştirilen pirolizinde yağ verimleri artan sıcaklıkla %15,5 den %18,6 ya yükselmiştir. Aynı bitümlü şistlerle yapılan yavaş piroliz denemelerine göre yüksek yağ verimleri elde edilmiştir. Bu çalışmada bitümlü şist tanecik boyutunun piroliz verimine etkisi gözlenmemiştir (EL-Lajjun ve diğ., 2000)

Ürdün'ün güneyindeki El-Lajjun bitümlü şistini sabit yataklı piroliz

reaktöründe 400 ile 620 C sıcaklığında pirolizini gerçekleştirmiştir. Hem azot hem de azot/ buhar gazı sürüklemişler. Ürün verimlerini ve gaz bileşimini araştırmışlar. Gazlar (H_2 , CO, CO_2) ve hidrokarbonlar (C1 ile C4) analiz etmişlerdir (Nazzal, 2001).

Apak ve arkadaşları, Göynük bitümlü şistini 550 °C de pirolizlemişler ve elde ettikleri piroliz yağındaki katranı karbon lifi elde etmede kullanmışlardır (Apak ve diğ., 2002).

Göynük bitümlü şistlerinin yanma ve piroliz kinetiği termo gravimetrik analiz ile incelenmiştir. Piroliz ve yanma reaksiyonları için birinci mertebe reaksiyon modeli önerilmiştir. Deneysel çalışmalar, Göynük şistinin piroliz ve yanmasında ısıtma hızının toplam dönüşümü etkilemediği ancak maksimum bozunma hızı sıcaklığının ısıtma hızı arttıkça arttığı gözlenmiştir (Yağmur ve diğ., 2006).

Seyitömer (Kütahya) bitümlü marn sahasında yapılan ayrıntılı çalışmalar sonunda, söz konusu kayaçların havzada bulunan ve termik santralde yakıt olarak kullanılan linyit ile birlikte değerlendirilmesinin gelişmiş yakma teknolojileri (akışkan yatak) kullanılarak, mümkün olduğu ortaya konulmuştur. Ayrıca, 2 MW' lık bir pilot santralde gerçekleştirilen deneylerde, bitümlü marnların yüksek kalsiyum içeriğinin, linyit ile birlikte yanma sırasında oluşan kirletici emisyonları düşürmede olumlu bir etki yaptığı da gözlenmiştir (Şengüller, 2007).

6. MATERYAL VE METOT

6.1 Kullanılan Numunenin Özellikleri Ve Numunenin Hazırlanması

Tez çalışması için kullanılan bitümlü şist İzmit körfezinin 15 km güneybatısındaki, Bahçecik ilçesi ile Ferhadiye, Ümmiye köyleri arasından alınmıştır.

Alınan Bahçecik bitümlü şistlerinin nem içeriği, organik madde miktarına, karbon miktarına ve kül oranına bakılarak analiz edilmiştir. Analiz değerleri Tablo 6.1 de verilmiştir.

Tablo 6.1 Bitümlü şist analiz değerleri

Analiz yöntemleri	% içerik	Ortalama
Nem içeriği	0,5–8	3,45
Organik madde	10–25	14,05
Karbonat miktarı	65–75	70,6
Kül oranı	80–85	83

6.1.1 Numunenin Kalorifik Değeri ve Numune Hazırlanması

Deneyler için kullanılan bitümlü şist, deneylere başlamadan önce; önceden kalibrasyonu yapılmış IKA C 200 model kalorimetre cihazında 10 ayrı numunenin ısı (kalorifik) değeri hesaplanmıştır. Yapılan analizlerde; alt ısı değeri 1260 cal/gr üst ısı değeri ise 2278 cal/gr olarak belirlenmiştir. Ortalama olarak 1800 cal/gr dır.

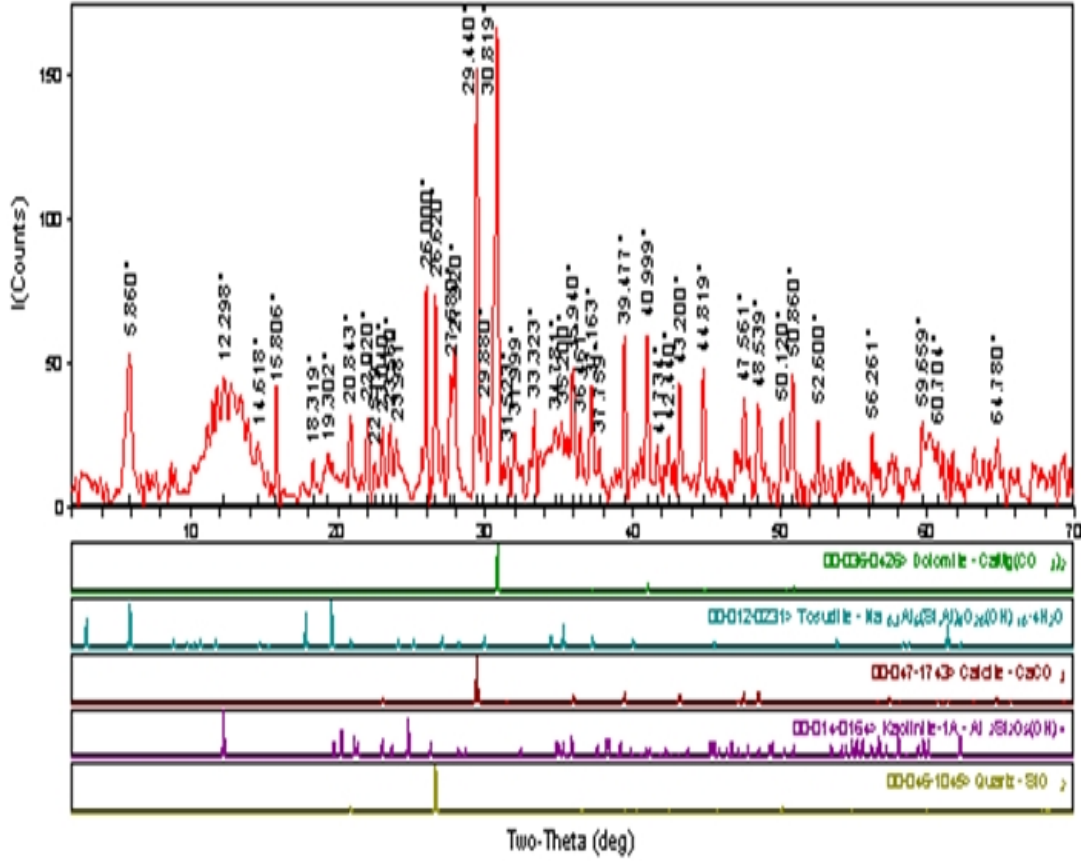
Tablo 6.2 de Türkiye'deki çeşitli bitümlü şistlerin ortalama kalorifik değerleri

Türkiye'deki diğer sahalar	Kalorifik Değer mt(kcal/kg)
Göynük (Bolu)	2450
Himmetoğlu (Bolu)	1576
Ulukışla (Niğde)	630-2790
Beypazarı-Çayırhan (Ankara)	2616
Seyitömer(Kütahya)	3887
Burhaniye- Balıkesir	1768

6.1.2 Numunenin XRD Sonucu

Piroliz deneylerine başlanmadan önce numuneler öğütülerek Rigaku Dmax 2200 cihazında X-ışını Kırınımı (XRD) si çekilmiştir. X-ışını kırınımı, numuneyi oluşturan bilinmeyen kristalin fazın nitel mineralojisi ve karışım halindeki kristalin fazların nitel ve nicel mineralojisinin yorumlanması ilkesine dayanır.

İnorganik olarak kil (ilit, kaolinit, klorit), karbonat (kalsit, dolomit), kuvars feldspat, pirit, markasit ve iz elementler bulunan bitümlü şist XRD analiz sonuçları Şekil 6.1 de verilmiştir.



Şekil 6.1 XRD analiz sonuçları

Sonuçlarda görüldüğü gibi yüksek pikler kalsiyum ve magnezyumlu karbonat bileşiminde bir mineral olan dolomit ve kalsiyum karbonat olan kalsit vermektedir. Anlaşıldığı üzere karbonat ve kil minerallerinden oluşmaktadır.

6.2 Kullanılan Cihazlar ve Düzenekler

6.2.1 Piroliz Ünitesi

Piroliz ünitesi Şekil 6.2' de görülen sabit yataklı bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Silindir şeklinde olan reaktörün çapı 25 cm ve boyu 25 cm olan, paslanmaz çelikten yapılmış ve 12265 cm^3 hacmindedir. Ayrıca üzerine sıcaklığı ölçebilmek için maksimum 600 °C'yi gösteren bir termometre ve basıncı takip edebilmek için de 5 bar'a kadar çalışabilen bir barometre monte edilmiştir. Üniteye üç ayrı çıkış vanası mevcuttur. Sızdırmazlığı sağlayabilmek için ise ünitenin ağzı dairesel bir contayla sarılmıştır. Isıtma ev

tüpüyle gerçekleştirilmiştir. Ayrıca ısı kaybının önlenmesi için de alevi ve ünitenin bir kısmını içine alan iki tarafı açık, silindirik metal bir levha vardır.



Şekil 6.2 Bitümlü şist pirolizi amacıyla kullanılan ünite

6.3 Deneysel Çalışmalar ve Numunenin Pirolizi

Deneylere başlamadan önce Kocaeli ilinin Bahçecik Beldesi'nden alınan bitümlü şistler Retsch Germany D-42781 model cihazıyla 10 mesh (2 mm) lik tanecikler şeklinde öğütülmüştür. Retsch model başka bir cihazla daha ince 140 mesh'liğe (0,100 mm) kadar öğütülmüştür. Daha sonra her deneyde 500 gr. ve farklı tane boyutlarında numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan numune piroliz ünitesinin içerisine yerleştirilmiştir. Kapak tamamen sızdırmaz olacak şekilde kapatıldıktan sonra reaktör sistemindeki havayı uzaklaştırmak için gaz giriş ve çıkış vanaları açılmış ortam 5–10 dk süreyle N_2 gazı ile temizlenmiştir. Daha sonra basınçlı ortamlarda yapılacak deneyler için gaz çıkış vanaları kapatılmış başlangıç azot basıncı 3 bar oluncaya kadar reaksiyon ortamına azot gazı basılmıştır. Reaktörde herhangi bir kaçağın olup olmadığını kontrol etmek için 10-15 dk bekletilmiş reaktör basınç göstergesinde bir düşme olup olmadığı kontrol edilmiştir. Bu şekilde sistem deney yapmaya hazır hale getirildikten sonra alttan ısıtma ev tipi tüp ile sağlanarak piroliz deneyleri başlatılmıştır. Yüksek ısıtma hızı $5\text{ }^{\circ}\text{C/dakika}$ olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca fraksiyon işlemi buz ile sağlanmıştır.

Literatürde yer alan bazı çalışmalar incelenmiş olup; bu çalışmalardan yola çıkılarak optimum ortamı belirlemek için 300 °C den sıcaklıkla başlanıp 550 °C ye kadar çıkılıp farklı sıcaklıklar ve farklı tane boyutları denenmiş fakat tane boyunun etkisi görülmemiştir. Piroliz ünitesinin başlangıç sıcaklığı 30-35 °C'dir ve her bir deneyde, bu sıcaklıktan son sıcaklığa kadar ısıtma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca daha iyi verim elde edebilmek için basınç 3 bar olacak şekilde çalışılmıştır. Dolayısıyla deneyler basıncın etkisini görebilmek için basınçlı ve basınçsız olmak üzere iki farklı şekilde yapılmıştır.

Basınç, sıvı ürün verimini arttırıcı bir etki göstermektedir. Aynı zamanda sistemde belli bir basıncın olması daha kısa sürede sıvı ürün toplanmasını sağlamakta, dolayısıyla deney süresini kısaltmaktadır. Bu durum maliyeti de düşürmektedir. Sıvı ürün; basınç 3 bar'a çıktığında, reaktörün gaz çıkış vanası açılarak. basınç tekrar 0 oluncaya kadar toplanmaya devam edilir. 15- 20 dakika da bir basınç 3 bar'a çıkmakta ve 20-25 saniyede tekrar 0'a düşmektedir. Daha sonra çıkış vanası kapatılıp, tekrar 3 bar'a geldiğinde aynı işlemler son sıcaklığa kadar bu şekilde yinelenmiştir. Deney sonucunda oluşan yüksek mol kütleli sıvı ürün cam kondensede toplandı, daha düşük mol kütleli gaz ürün olarak geçti, reaktörde kalan kısım ise artık kok olarak alındı.

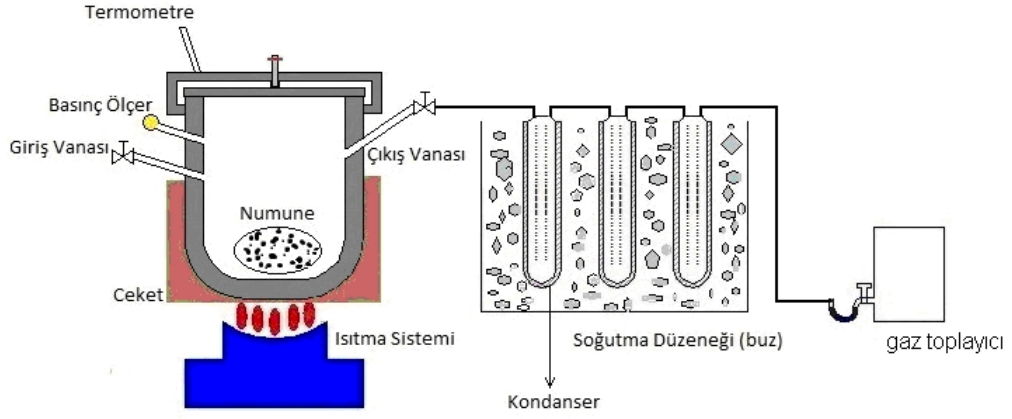
Sıvı ve katı ürünler reaktör soğuduktan sonra toplanmıştır.

Basıncın 3 bar olarak belirlenmesi, yapılan deneylerle mümkün olmuştur. Reaktör soğuduktan sonra toplanan katı ürün verimi, reaktörde kalan katı ürün tartılarak; sıvı ürün verimi, kondense olabilen gazların soğutulması sonucu elde edilen sıvıdan katran süzülerek ayrıldıktan sonra tartım işlemi yapılarak; gaz ürün verimi ise toplam kütle denkleğinden hesaplanmıştır.

Basıncın olmadığı ortamlarda ise gaz çıkış vanası deney sonuna kadar açık olup ürünler deney sonunda toplanmaktadır. Bu şekilde daha uzun sürede daha az verim elde edilmiştir.

Elde edilen sıvı ürün GC-MS cihazında incelenmiştir.

Piroliz akım şeması şekil 6.3’de gösterilmiştir.



Şekil 6.3 Piroliz Akım Şeması

7. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1 Basınç ve Sıcaklığın Piroliz Ürün Verimlerine Etkisi

Yapılan deneysel çalışmalarda kerojenin bozunması için gerekli olan piroliz sıcaklığına ulaşmak ve sıcaklığın piroliz ürün verimlerine nasıl bir etkisinin bulunduğunu görmek için; deneyler basınçlı ve basınçsız ortam olmak üzere paralel sıcaklıklarda yapılmıştır. Artan sıcaklıkla birlikte piroliz verimi artarken basınçlı deneyler de bu durum deney süresini de kısaltmaktadır. Basınçsız ortamda düşük sıcaklıklarda sıvı ürün elde edilememiştir. Çünkü gaz çıkış vanası açılıp, oluşan gaz reaktörden dışarı verildiğinde ani bir soğuma olur ve gazlar yoğunlaşabilir. Basınçsız ortamda bu durum söz konusu değildir. Dolayısıyla kütle kaybı olmakta ve ürünler gaz şeklinde toplanabilmektedir.

Sıvılaştırılmada, bitümlü şistin parçalanarak önemli ölçüde radikal oluşumunun sağlanabilmesi için reaksiyon sıcaklığının en az 375 °C olması gerekmektedir (Karaca, 1998; Karaca ve diğ., 2001; Shah 1981). Dolayısıyla deneyler 375 °C den başlayıp sırasıyla 425 °C, 475 °C, 525 °C ve 575 °C olmak üzere farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

Yapılan deneyler aşağıda incelenmiştir.

7.1.1 Basınçlı ortamda elde edilen deney sonuçları

Basıncın olduğu ortamlarda yapılan deneyler 6.3 'te anlatıldığı şekliyle tekrarlanmıştır.

375 °C sıcaklıkta ilk sıvı ürün elde edilmiştir. Elde edilen sıvı ürün 18 ml dir. Deney süresi 50 dakikadır.

425 °C sıcaklıkta yapılan deneyde 39 ml sıvı ürün toplanıp deney süresi 60 dakikadır.

475 °C sıcaklıkta yapılan deneyde 45 ml sıvı ürün toplanabilmiştir. Deney süresi 1 saat 15 dakikadır.

525 °C sıcaklıkta yapılan deneyde 51 ml sıvı toplanabilmiş ve sıvının yoğunluğu katrana doğru ilerlemektedir. Deney süresi 1 saat 30 dakikadır.

Tüm sıcaklıklarda yapılan deney sonuçları Tablo 7.1 de gösterilmiştir.

Sıvılaştırma sonunda elde edilen ürünlerin dönüşümleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

Katı (Çar) verimi:

$$\% \text{ Çar verimi (kkt)} = \text{kkt Çar (g) / kkt örnek (g)} \times 100$$

Toplam dönüşüm oranı (sıvılaştırma ürünleri + gazlar) :

$$\% \text{ Toplam dönüşüm} = 100 - \% \text{ Çar verimi (kkt)}$$

Tablo 7.1 Basınçlı ortamda piroliz ürün verimleri

Isıtma hızı: 5°C/dak				
Sıcaklık (°C)	Verim			Piroliz dönüşümü %
	Sıvı ürün verimi %	Gaz ürün verimi %	Katı ürün verimi %	
375	3,6	1,8	94,6	5,4
425	7,8	1,6	90,6	9,4
475	9	1,5	89,5	10,5
525	10,2	0,9	88,9	11,1
575	10,6	0,8	88,6	11,4

Yapılan deneylerden görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça sıvı ürün verimi artmakta ve gaz verimi ise azalmaktadır. Ayrıca artan sıcaklıkla birlikte piroliz dönüşümü de artmaktadır. Kalan katı ürünlerin (çar) ise refrakter tuğla yapımında, çimento fabrikaları gibi yerlerde kullanılabilir.

7.1.2 Basıncın olmadığı ortamda elde edilen deney sonuçları

375 °C de sıvı ürün alınamamıştır. Yukarıda anlatıldığı gibi düşük sıcaklıklarda sıvı ürün verimi çok düşüktür. Deney süresi 2 saat 30 dakika sürmüştür.

425 °C sıcaklıkta yapılan deneyde; deney süresi 2 saat 45 dakika olup sıvı ürün 10 ml dir. Ayrıca sıvının bir kısmı reaktörün içinde kapağın üst kısmında yoğunlaşmıştır.

475 °C sıcaklıkta yapılan deneyde; deney süresi 3 saat olup 15 ml sıvı ürün toplanabilmiştir.

525 °C sıcaklıkta yapılan deneyde deney süresi artmakta olup 3 saat 10 dakikada gerçekleşmiştir. Sıvı ürün ise 17 ml toplanabilmiştir.

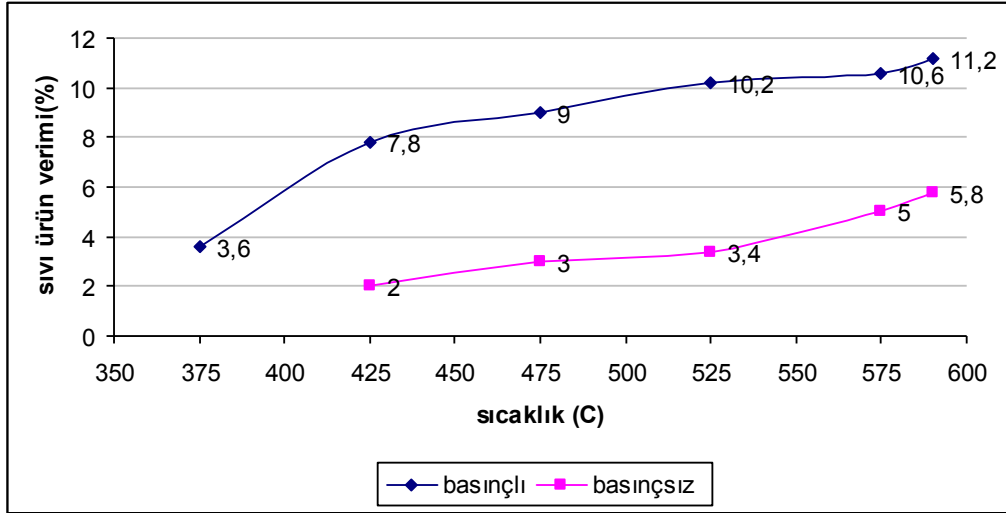
Tüm sıcaklıklarda yapılan deney sonuçları Tablo 7.2 de gösterilmiştir.

Tablo 7.2 Basıncsız ortamda piroliz ürün verimleri

Isıtma hızı: 5°C/dak				
Sıcaklık (°C)	Verim			Piroliz dönüşümü %
	Sıvı ürün verimi %	Gaz ürün verimi %	Katı ürün verimi %	
375		1	99	1
425	2	1,4	96,6	3,4
475	3	1,5	95,5	4,5
525	3,4	1,8	94,8	5,2
575	4	1,9	94,1	5,9

Tablo 7,2 de görüldüğü gibi gaz ürün verimi sıcaklık arttıkça artmaktadır, gaz emisyonları açısından istenen bir durum değildir.

Laboratuar ortamında yapılan deneylerden anlaşıldığı üzere; basınç sıvı ürün ve deney süresi üzerinde çok etkili olmuştur (şekil 7.1).



Şekil 7.1 Sıcaklığa göre % piroliz sıvı ürün verimleri

7.1.3 Katalizörün piroliz ürün verimlerine etkisi

Bu bölümde, deneyler normal piroliz ortamında CaCO_3 katalizörü kullanılarak yapılmıştır. Katalizörlü ortamda gerçekleştirilen deneyler katalizörsüz olarak gerçekleştirilen piroliz ile karşılaştırmak için basınçlı ortamda aynı şekilde yapılmıştır.

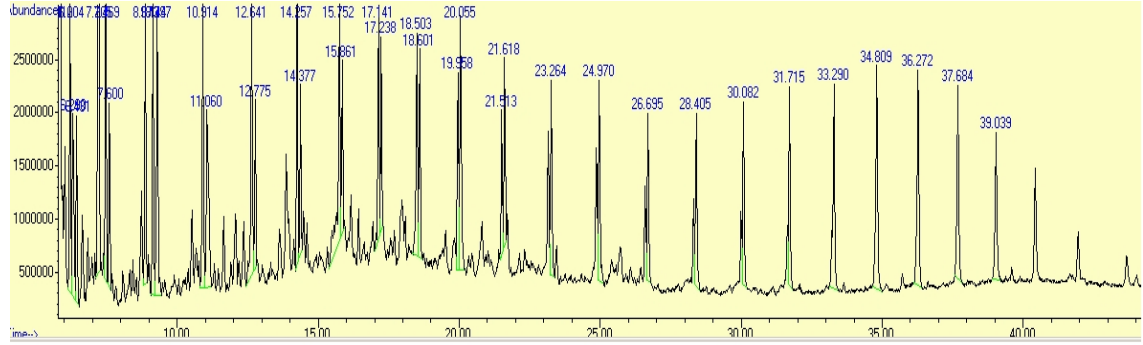
Tablo 7.3 CaCO_3 kullanımında piroliz ürün verimleri

Isıtma hızı: 5°C/dak				
Sıcaklık (°C)	Verim			Piroliz dönüşümü %
	Sıvı ürün verimi %	Gaz ürün verimi %	Katı ürün verimi %	
375	3,4	1,6	95	5
425	8,1	1,4	91,5	9,5
475	8,9	1,1	90	10

Yapılan deneylerden elde edilen verilere göre; katalizör türünün değişmesi deney bitiş süresi ve ürün verimi üzerinde çok önemli etkisi olmamıştır. Bu nedenle deneyler; maliyeti gereksiz artırmamak ve deneyleri daha ekonomik şartlarda gerçekleştirmek amacıyla katalizörsüz ortamda yürütülmüştür.

7.2 Piroliz Sıvısının Kimyasal Bileşimi

Piroliz sonrası sıvı ürün gaz kromatografisi- kütle spektrometresi (GC-MS) (GC 6890 N-5975C MS) model cihazın da analizi edilmiştir. Yapılan analiz sonuçları şekil 7.2 ve tablo 7.4 te verilmiştir.



Şekil 7.2 Piroliz sıvı ürün GC-MS kromatogramı

Tablo 7.4 GC-MS analiz sonuçları

Çıkış zamanları	% içerik	Molekül ismi	Molekül formülü	Molekül ağırlığı g/mol
5,70	28,36	Penten	C ₅ H ₁₀	72,15
5,18	50,08	Hekzen	C ₆ H ₁₂	84
6,20	0,64	Hepten	C ₇ H ₁₄	98
6,29	0,64	Heptan	C ₇ H ₁₆	100
6,43	0,40	Furan	C ₄ H ₄ O	68
7,20	1,53	Toluen	C ₆ H ₅ CH ₃	92
7,46	0,64	1-bütil-2-metilsiklopropan	C ₈ H ₁₆	112
7,59	0,3	Oktan	C ₈ H ₁₈	114
8,87	1,53	Benzen 1,3 dimetil	C ₈ H ₁₀	106
9,14	0,64	Nonen	C ₉ H ₁₈	126
10,91	0,81	Deken	C ₁₀ H ₂₀	140
11,06	0,72	Dekan	C ₁₀ H ₂₂	142
12,64	0,81	Undeken	C ₁₁ H ₂₂	154
12,77	0,40	Undekan	C ₁₁ H ₂₄	156
14,25	0,56	Dodeken	C ₁₂ H ₂₄	168
14,37	0,32	Dodekan	C ₁₂ H ₂₆	170
15,75	0,89	Trideken	C ₁₃ H ₂₆	182
15,86	0,96	Tridekan	C ₁₃ H ₂₈	184
17,14	0,48	Tetradeken	C ₁₄ H ₂₆	196
17,23	0,40	Tetradekan	C ₁₄ H ₂₈	198
19,95	0,48	Hekzadeken	C ₁₆ H ₃₂	224
21,51	0,32	Hekzadekan	C ₁₆ H ₃₄ O	242
21,61	1,68	Hekzadekan	C ₁₆ H ₃₄	226
23,26	0,96	Pentadekan	C ₁₅ H ₃₂	212
26,69	0,48	Eicosan	C ₂₀ H ₄₂	282
28,40	0,48	Heneicosan	C ₂₁ H ₄₄	296
30,08	1,92	Docosan	C ₂₂ H ₄₆	310
31,71	2,64	Tricosan	C ₂₃ H ₄₈	324
33,28	0,64	Tetracosan	C ₂₄ H ₅₀	338

Piroliz sonucu elde edilen sıvı üründe Tablo 7.3 te görüldüğü üzere yüksek oranda (% 50,08) hekzen ve penten (% 28,36) tespit edilmiştir. Ayrıca alkan ve alkenler tespit edilmiştir. Bu bölümde tespit edilen maddeler incelenecektir.

7.2.1 Alkenler (Olefinler)

Genel formülleri C_nH_{2n} olan doymamış hidrokarbonlara Alkenler denir. Fiziksel durum molekül ağırlığına (etenden bütene kadar gaz, pentenden sonra sıvı) bağlıdır. En basit alkenlerden olan eten, propen ve büten gazdır. 5-16 arası karbona sahip olan düz zincirli alkenler oda sıcaklığında sıvıdır, daha fazla karbon sayısına sahip olanlar katıdır.

Aynı C sayısına sahip alkanlara göre erime ve kaynama noktaları daha düşüktür.

Alkenler petrokimya endüstrisinde katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır çünkü birçok reaksiyona katılabilme özelliğine sahiptirler.

7.2.2 Alkanlar

Açık zincirli alkanların genel formülleri C_nH_{2n+2} dir. Alkanlarda bütün karbon atomları, birbirine tek bağlarla (sigma bağları ile) bağlanmışlardır. Kimyasal tepkimelere karşı ilgileri yok denecek kadar azdır. Bu nedenle parafinler olarak adlandırılır.

Alkanlar yeteri kadar oksijen ile yakıldıklarında CO_2 ve H_2O oluşur.

Alkanların bazı ayırt edici özelliklerinin benzerlik göstermesi, karışımlarından ayrılma yöntemlerini güç hale getirir. Bunun için genellikle karışım halinde bulunurlar.

Petrolde, ağırsal damıtma yoluyla çeşitli hidrokarbonlar elde edilir. Metan gazına taş kömürü yataklarında rastlanır.

7.2.2.1 Alkanların kullanım alanları

Yakıldıklarında büyük miktarda ısı açığa çıktığından yakıt olarak kullanılırlar.

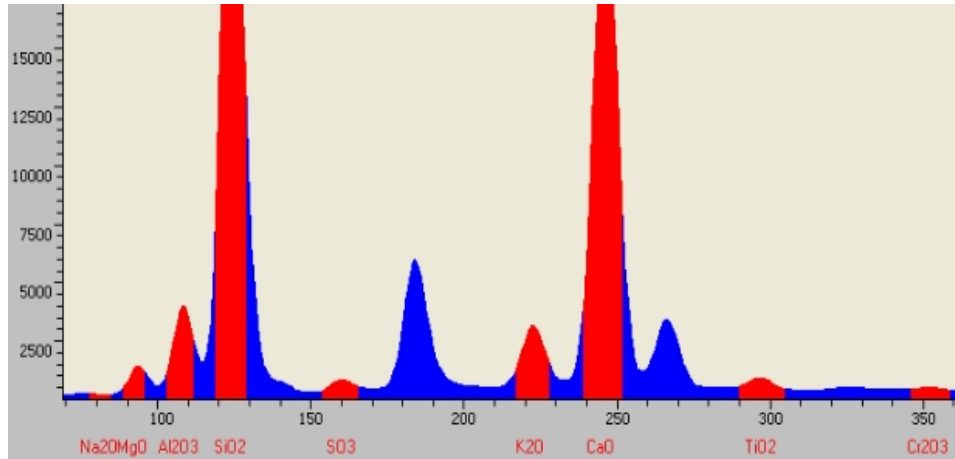
Alkanlar yeterli miktarda oksijen içinde tam yandıklarında karbon dioksit (CO_2) ve su (H_2O) meydana gelir ve ısı enerjisi açığa çıkar.

Alkanların yetersiz oksijen nedeniyle tam olmayan yanmaları sonucunda karbon monoksit (CO), aldehitler, ketonlar, karboksilik asitler ve is şeklinde karbon meydana gelir; bunlar da önemli hava kirleticilerdir.

7.3 Piroliz Kokunun Kimyasal Bileşimi

Mineral içeriği açısından piroliz sonrası kalan kok (char) bitümlü şist örnekleri EDX-6000B model XRF cihazı tarafından karakterize edilmiştir.

Tablo 7.5 te ve şekil 7.3 te gösterildiği gibi diğer minerallerin yanı sıra CaO , Al_2O_3 , SiO_2 ana metal oksitler bulundu.



Şekil 7.3 Piroliz katı ürünün XRF analiz

Tablo 7.5 Piroliz Kokunun XRF Analizi

Element	İçerik (%)
TiO ₂	0.5014
SiO ₂	55.1869
Al ₂ O ₃	7.5073
Fe ₂ O ₃	4.0074
MgO	3.7717
Na ₂ O	0.0000
K ₂ O	1.4521
CaO	15.8588
Cr ₂ O ₃	0.5606
SO ₃	0.4982

Yapılan analizden görüldüğü üzere SiO₂ miktarı %55 tir. SiO₂ oranı yüksek olan refrakterlere asidik refrakter denir. Asidik refrakter, asidik karakterli cüruflara karşı ve ısıyı devamlılık arz eden fırınların kemerlerinde kullanılır. Ayrıca asidik refrakterler, metalürji sanayinde asit yöntemle çalışan çelik üretim fırınlarında, cam fırınlarında kok fırınlarında ve tünel seramik fırınlarının kemerlerinde kullanılırlar.

Asidik refrakterlerin kullanım alanları şu şekilde sıralanabilir.

- Cam endüstrisi cam eritme fırınlarında
- Demir çelik endüstrisinde asidik yönelme çalışan metalürji fırınlarında (yüksek fırın, ark fırınları, sıcak metal tankları)
- Çimento endüstrisinde döner fırınlarında
- Antrasit kömürlerden kok ve gaz elde etme fırınlarında
- Seramik sanayinde pişirme fırınlarında
- Termik santrallerde
- Kimya endüstrisinin çeşitli dallarında kullanılan fırınlarında
- Sobaların iç kapsamalarında ve Şöminelerde
- Elektrik ocaklarında rezistans yuvası
- Kalorifer kazanlarının ateş bölgesinde
- Kireç kalsine fırınlarında
- Metal döküm sistemlerinde pota tıkaçları, metal akıtma yolluklarında kullanılmaktadır (Böcek, 2011).

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Kocaeli-Bahçecik bölgesinden temin edilmiş olan bitümlü şistlerle çalışılmıştır. Yurdumuzda çok önemli bir rezerve sahip olmasına rağmen kullanılabilmesi mümkün olmayan sistin ekonomik katkı sağlayan ürünlere dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Bu amaç bitümlü şist pirolizlenmişlerdir. İşlem sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünler elde edilmiştir. Bunlar tek tek incelenerek kullanılabılme kapasiteleri araştırılmıştır

Asfaltit ve bitümlü şistlerde bulunan karbon/hidrojen kütleli oranı yaklaşık 8 dir. Bu değer ham petrol ve kömürdeki C/H oranlarının arasındadır. Bu nedenle, bitümlü şist ve asfaltitlerden elde edilen sıvı yakıtların ham petrol ile benzer özelliklere sahip bulunması nedeniyle söz konusu yakıtların kömürden elde edilmesine göre daha basit ve ekonomik olacağı açıkça görülmektedir.

Dünyada ve ülkemizdeki rezerv durumu dikkate alındığında oldukça büyük bir doğal kaynak olduğu görülen bitümlü şistlerden ileriye yönelik petrol ve petrokimyasal hammadde üretim çalışmaları desteklenmeli ve bu çalışmalar kısa sürede uygulamaya sokulmalıdır.

Organik özellikleri üstün olan bitümlü şeyllerden petrol elde etmeye yönelik çalışmalar desteklenmelidir.

Bitümlü şeyi alanlarının ekonomik işletilebilirliğini ortaya koyan çalışmalara önem verilmelidir.

Sonuç olarak yapılan çalışmada bitümlü şistlerin pirolizi ile elde edilen sıvı ürün incelenip, umut verici sonuçlar bulunmuştur. Bu bulgulardan hareketle ülkenin enerji sorunu karşısında yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak bitümlü şistlerin potansiyelinin değerlendirilmesi ve bu konudaki çalışmaların ve araştırmaların genişletilerek sürdürülmesi gerektiği düşünülmektedir. Ayrıca piroliz ünitesi modifiye edilerek çok daha iyi sonuçlar

elde edilebilir. Örneğin, piroliz ünitesine bağlı borular daha geniş tutularak, biriken katranın daha rahat temizlenmesi sağlanabilir

KAYNAKLAR

- Akkuş, M. F., 1981, Bitümlü Şeyl ve Türkiye'nin Bitümlü Şeyl Potansiyeli, Türkiye'deki Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Semineri, Ankara.
- Altun N.E., Hiçyılmaz C., Hwang J.Y., Bağcı A.S., 2006, 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.
- Arvo, O., 2007, Estonian Oil Shale Properties and Utilization in Power Plants, *Energetika*, 53 (2) 8-18.
- Atılğan İ., 2000, Türkiye'nin Enerji Potansiyeline Bakış, Gazi Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Dergisi, Cilt 15, No:1 S:31–47.
- A.Y. Al-Otoom, An Investigation into Beneficiation of Jordanian El-Lajjun Oil Shale by Froth Flotation, *Oil Shale*, 25 (2) 247-253, (2008).
- Apak E., Yardım M. F. 2002 , Ekinci E., Preparation of carbon fibre precursors from the pyrolysis and copyrolysis of Avgamasya asphaltite and Goynuk oil shale: vacuum distillation and hexane extraction, *Carbon* 40 , 1331–1337.
- Ballice, L., Reimert, R., 2002, Temperature-programmed Co-pyrolysis of Turkish Lignite with Polypropylene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 65; 207-219.
- Barışçı, S., 2011, Tekstil Atıklarından Piroлиз Yöntemi İle Enerji Elde Edilmesi Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Koceali.
- Birön, C., Eskikaya, Ş., Eskikaya, T., 1979, Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu Beypazarı Bitümlü Şistlerinin Yanabilirlik ve Kazılabilirlik Etüdü, İTÜ Maden Fakültesi, Maden İşletmesi ve Makinaları Kürsüsü, Rapor No:4, İstanbul.
- Brendow, K., 2003, Global Oil Shale Issues and Perspectives, Synthesis of the Symposium on Oil Shale. 18–19 November,. *A Scientific-Technical Journal* (Estonian Academy Publishers) 20 (1): 81–92, Tallinn.
- Bridgwater, A.V., Grassi, G., 1991, Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation, Elsevier Applied Science, 12-30, London-England.
- Brown, T.R., Wright, M.M., Brown, R.C., 2010, Estimating Profitably of Two

- Biochar Production Scenarios: Slow Pyrolysis vs Fast Pyrolysis, 1-2.
- Böcek, E., 2011, Refraktör Malzemeler, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü
- Deglise, X., Magne, P., 1987, *Pyrolysis and Industrial Charcoal*, Biomass: Regenerable Energy, Elsevier Applied Science, London and New York, 221-235.
- Değirmenci, L., Ulusoy, T., 2002, Polistiren, Bitümlü Şist Ve Karışımlarının Piroliz Kinetiklerinin Termogravimetrik Analiz Cihazı Kullanılarak İncelenmesi, Proje No: Misag-180
- Demiral İ., Şensöz S., 2006, Bitümlü Şistlerin Asit Ekstraksiyonu İle Zenginleştirilmesi, *Osmangazi Üniversitesi Müh.Mim.Fak.Dergisi C.XIX, S.1., Eskişehir.*
- Demirbaş, A., 2005, Pyrolysis of Ground Beech Wood in Irregular Heating Rate Conditions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.*
- Doğan, H., Şahin, N., Ünlü, M., 1986, Bolu-Göynük Linyiti Yıkanabilirlik Ve Bitümlü Şistlerden Bitümce Zengin Konsantre Elde Etme Çalışmaları, Bolu.
- Doğan, Ö. M., Uysal, B.Z., 1996, Himmetoğlu Bitümlü Şistin Pirolizi ve Sıvı Ürünün FTIR ile Fonksiyonel Grup Analizi, İkinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İstanbul, 1380-1385.
- Dyni, J. R. 2006, Geology and Resources of Some World Oil Shale Deposits. *Oil Shale* , 20,3, 193-252.
- Eskin, N., Hepbaşlı A., 2006, Development and Applications of Clean Coal Fluidized Bed Technology, *Energy Sources*, 28, 1085–1097.
- Francu, J., Harvie, B., Laenen, B., Siirde, A., Veiderma, M., 2007, A Study on the EU Oil Shale Industry Viewed in the Light of the Estonian Experience. A Report by EASAC to the Committee on Industry, Research and Energy of the European Parliament. European Academies Science Advisory Council. Pp. 12–13; 18–19; 23–24; 28. Oil Shale in Jordan. Natural Resources Authority of Jordan.
- Göktekin, A., 1977, Yılı Uzun Vadeli Enerji Hammaddeleri Projesi Programları Bitümlü Şist, Enerji ve Tabi Kaynaklar Bakanlığı, MTA Enstitüsü Genel Direktörlüğü, Ankara.

- Gözoğul, R., 1983, Seyitömer Bitümlü Şistinin Mineral Asit Ekstraksiyonu İle Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mühendislik Ve Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir.
- Güneyman, M., 1986, Göynük ve Seyitömer Bitümlü Şistinden Piroлиз Yöntemi ile Sentetik Yakıt Üretimi ve Ürünlerin Karakterizasyonu, Yüksek lisans tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- Jaber J.O., Probert SD., Williams PT., 1999 Evaluation of oil yield from Jordanian oil shales , *Energy* , 24 ,761–781.
- Jiang, X.M., Han, X.X., Cui, Z.G., 2007, New Technology for the Comprehensive Utilization of Chinese Oil Shale Resources, *Energy*, (32) 772–777.
- Karaca, H., 1998, Katalizör Emdirme Yöntemi ile Bazı Türk Linyitlerinin Sıvılaştırılması, Doktora tezi, A.Ü. Kimya Mühendisliği Böl., Ankara,
- Karaca, H., Ceylan K. and Olcay A.,2001, Catalytic Dissolution Of Two Turkish Lignites İn Tetralin Under Nitrogen Atmosphere: Effect Of The Extraction Parameters On The Conversion, *Fuel* 80;559-564.
- Karaosmanoğlu F., 2004, Enerjinin Önemi, Sınıflandırılması ile İhtiyaç Dengesi ve Gelecekteki Enerji Kaynakları, Dünya ve Türkiye'deki Enerji ve Su Kaynaklarının Ulusal ve Uluslar Arası Güvenliğe Etkileri, 15-16 Ocak, s. 12, Harp Akademiler Komutanlığı, İstanbul.,
- Kasapoğlu, İ., 1996, Enerji Tüketiminde İthalatın Yeri ve Etkileri, Türkiye Enerji Sempozyumu, TMMOB, s.1.
- Kaygusuz, K., Türker, M.F., 2002, Biomass Energy Potential in Turkey, *Renewable Energy* 26, 661-678.
- Khraisha, Y.H., 2000, Retorting Of Oil Shale Followed By Solvent Extraction of Spent Shale: Experiment And Kinetic Analysis, *Energy Sources*, Vol. 22, pp 347-355.
- Klas, L.D. 1998, Biomass for Renewable Energy Fuels and Chemicals, Academic Pres, 225-270, the USA.
- Koralay, D.B., Sarı, A., 2007, Ağsaklar Yöresindeki Bitümlü Kayaçların Organik Jeokimyasal İncelenmesi, Bolu.
- Kural, O., 1991, Kömür, Kurtiş Matbaası, 975 s., İstanbul.
- Kural, O., 1998, Kömür özellikleri, teknolojisi ve çevre ilişkisi, Özgün Ofset Matbaacılık A. Ş.

- Laherrere J.,2005, Review of Oil Shale Data, www.hubbartpeak.com/laherrere/OilShaleReview.pdf.
- Lee, S. 1991. Oil Shale Technology, CRC Press, 280p.
- Liang, Y., 2006, Current Status of Oil Shale Industry in Fushun, China, International Oil Shale Conference, Amman, Jordan.
- Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü (MTA) Raporları, 1993.
- Maggi, R., Delmon, B., 1994, Comparison Between Slow and Flash Pyrolysis Oils From Biomass, *Fuel*, 73(5), s.671-677.
- Murat, A., 2010, Ülkemizde Yeni Belirlenen Petrollü Şeyl Potansiyel Rezervi ve yerinde şeyl petrolü üretiminin araştırılması, Mta Dogal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni
- Nazzal, J.M., 2001, Gas Evolution From Pyrolysis Of Jordan Oil Shale in a Fixed Bed Reactor, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 65, pp. 847-857.
- Sengüler, İ., 2007, Asfaltit ve Bitümlü Seylin Türkiye'deki Potansiyeli ve Enerji Değeri, TMMOB Türkiye VI. Enerji Sempozyumu-Küresel Enerji Politikaları, Ankara.
- Sezer, M.K., 2007, Şırnak-Silopi Asfaltiti ile Polietilenin Eş Pirolizi ve Piroliz Ürünlerinin Değerlendirilmesi, Ankara üniversitesi, doktora tezi.
- Shah, Y.T., 1981, Reaction engineering in direct coal liquefaction, Addison-Wesley Publishing Company, USA.
- Shawabkeh, R., Al-Harash, A., Hami, M., Khlaifat, A., 2004, Conversion of Oil Shale Ash into Zeolite for Cadmium and Lead Removal from Wastewater, *Fuel*, (83) 981–985.
- Şensöz, S., Pütün, E., Koçkar, Ö.M., 2000, Liquid Product From Pyrolysis of Synthetic Blends Of Turkish Oil Shales and Lignites, *Energy Sources*, vol. 22 (8), pp 751–762.
- Taşdemiroğlu E., 1988, Solar Energy Utilization: Technical and Economic Aspects, Mechanical Engineering Department, M.E.T.U., Ankara.
- Toraman, Ö., Uçurum, M., 2009, Alternatif Fosil Enerji Kaynağı: Bitümlü Şeyl,
- Tuncer G., Eskibalci M.F., 2003, Türkiye Enerji Hammaddeleri Potansiyelinin Değerlendirilebilirliği, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yerbilimleri Dergisi, C.16, S.1, s. 81 - 92, İstanbul.
- Türk Sanayicileri ve İşadamları Derneği, 1998, 21. Yüzyıla Giderken Türkiye'nin

- Enerji Stratejisinin Değerlendirilmesi, Tüsiad-T/98-12/239, İstanbul.
- Türkeş, M., 2002, İklim Değişikliği ve Sürdürülebilir Kalkınma Ulusal Değerlendirme Raporu, Türkiye Teknoloji Geliştirme Vakfı, Dünya Sürdürülebilir Kalkınma Zirvesi Ulusal Hazırlıkları, 62 s., Ankara.
- Üçgül, İ., Akgül, G., 2010, Biyokütle Teknolojisi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Yenilenebilir Enerji Kaynakları Araştırma ve Uygulama Merkezi, Yekarum Dergi, 1(1), 3-11 3, Batı Yerleşkesi, Isparta.
- Ünalan, G., 1978, Bitümlü Şeylerden Enerji Hammaddesi Olarak Yararlanma Yolları, 10. Dünya Enerji Konferansı Tebliği, 35-58.
- Veiderma, M. 2003. Estanian oil shale- resource and usage. Oil Shale, 20, 3, 295-303.
- Williams, P.F.V., 1983, Oil Shales and Their Analysis, Organic Geochemistry Unit, Drummond Building, University Of Newcastle Upon Tyne, Newcastle Upon Tyne, NE1, 7 RU, the UK.
- Williams Paul T., Ahmad N. 2000, Investigation of oil shale pyrolysis processing conditions using thermogravimetric analysis, Applied Energy 66 ,113-133
- World Energy Council (WEC), Survey of Energy Resources, 21, ISBN 0946121265, Retrieved on 2007-11-13.
- Wolela, A., 2006, Fossil Fuel Energy Resources of Ethiopia: Oil Shale Deposits.
- Yağmur S., Durusoy T.,2006, Kinetics of the pyrolysis and combustion of Göynük oil shale , Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 86 , 2, 479–482
- Yıldız, M., 2006, Dünyada ve Türkiye’de Alternatif ve Fosil Enerji Kaynaklarının Geleceğe Yönelik etüdü, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi.
- Zaror, C.A., Pyle, D.L., 1982, The Pyrolysis of Biomass: A General Rewiev.Proc. Indian Acad. Sci., 5, 269-285.
- ISSN 0208-189X. http://www.kirj.ee/public/oilshale/9_brendow_1_03.pdf. Retrieved 2007-07-21.
- http://www.worldenergy.org/documents/ser2007_final_online_version_1.pdf. Retrieved 2007-11-13. (2007)

http://www.sdnj.gov/International_Oil_Conference/rtos-A106.pdf. Retrieved 2007-06-29.

http://www.easac.org/fileadmin/PDF_s/reports_statements/Study.pdf. Retrieved 2010-06-21.

http://www.nra.gov/images/stories/pdf_files/Oil_Shale.pdf. Retrieved 2007-06-29.

Survey of energy resources (21 ed.). World Energy Council. 2007. pp. 93–115. ISBN 0-946121-26-5.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Diyarbakır'da doğan Didem Ekinci, öğrenim hayatına Diyarbakır'da başlayıp, ilköğretime Kocaeli'nde devam etmiştir. 2008 yılında Niğde Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde lisans öğrenimini bitirdikten sonra 2009 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans öğrenimine başlamıştır.

