

ENERJİ KAYNAĞI OLARAK ASFALTİT: OLUŞUMU, İÇERİĞİ, TÜRKİYE REZERVLERİ, TEMİZLENMESİ

Seda DEMİRCİ¹ (ORCID: 0000-0001-9577-4970)*
Osman SİVRİKAYA² (ORCID: 0000-0001-8146-5747)
Hüseyin VAPUR³ (ORCID: 0000-0003-4438-3982)

¹Çukurova Üniversitesi, Aladağ Meslek Yüksekokulu, Madencilik ve Maden Çıkarma Bölümü, Adana

²Adana Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden ve Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü, Adana

³Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Adana

Geliş / Received: 17.01.2018

Kabul / Accepted: 19.03.2018

ÖZ

Petrolün tektonik hareketler sonucu kendi yatağından ayrılarak çevredeki yarık ve çatlaklara yerleşerek sıcaklık ve basıncın etkisi ile metamorfizmaya uğramış maddelere asfaltit denir. Petrol kökenli olması, kalorisinin yüksek olması ve içerisinde nikel, molibden, vanadyum gibi elementleri bulundurması nedeniyle önemli bir kaynak olarak görülmektedir. Türkiye’de Şırnak ve Hakkari illerinde 13 filon halinde bulunan asfaltit yatakları tespit edilmiştir. Kalori değerinin yüksek olması Şırnak-Silopi’de bulunan asfaltit kaynağının, 405 MW gücünde akışkan yataklı kazan teknolojili termik santral kurulmasına olanak sağlamıştır. Mineral madde ve kükürt asfaltitin yakıt olarak kullanılmasında büyük bir sorundur. Bu yüzden yerleşim merkezlerinde evsel ısıtmalarda kullanılması sakıncalıdır. Asfaltitleri çevreye uyumlu bir enerji kaynağı haline getirmek için çeşitli temizleme çalışmaları yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda kül oranında düşüş saptanmasına rağmen kükürt değerlerinde istenilen oranda düşüş gözlemlenememiştir. Bu çalışmada asfaltit hakkında bilgiler Türkiye’nin asfaltit kaynakları ile birlikte verilirken asfaltitin enerji kaynağı olarak kullanımından kaynaklanan çevresel zararlarını azaltmak için yapılan çalışmalar hakkında kapsamlı bilgiler sunulmuştur.

Anahtar kelimeler: Asfaltit, Enerji Kaynağı, Yüksek Kül ve Kükürt Oranı, Asfaltit Temizleme

ASPHALTITE AS ENERGY SOURCE; FORMATION, CONTENT, TURKEY RESERVES, CLEANING

ABSTRACT

Asphaltite is a substance originating from petroleum through metamorphism as a result of the impact of the temperature and pressure when petroleum settles in slits and cracks in the surrounding areas following tectonic movements. Asphaltites are often seen as vein-like masses along the bedding. Since it is a substance originating from petroleum, it has a high calorific value and consists of elements such as nickel, molybdenum and vanadium, it is regarded as a valuable source. In Şırnak and Hakkari provinces in Turkey, asphaltite deposits in the form of 13 veins were detected. The asphaltite source with a high calorific value in Şırnak-Silopi allowed the construction of a thermal power plant at 405 MW power with the fluidized bed boiler technology. The use of asphaltite as fuel is a big problem due to its mineral matter and sulfur content. Therefore, it is inconvenient to use it for domestic heating purposes in residential centers. Various cleaning works have been carried out to make asphaltites a suitable energy source for the environment. In these studies, although some decrease in the ash content has been achieved, no decrease in the sulfur content was observed. In this study, information about asphaltite as well as information about Turkey’s asphaltite sources was provided in addition to a comprehensive examination of the studies that were conducted to reduce environmental damages resulting from the use of asphaltite as an energy source.

Keywords: Asphaltite, Energy Source, High Ash and Sulfur Content, Asphaltite Cleaning

*Corresponding author / Sorumlu yazar. Tel.: +90 322 591 20 03 ; e-mail / e-posta: demircis@cu.edu.tr

*ENERJİ KAYNAĞI OLARAK ASFALTİT: OLUŞUMU, İÇERİĞİ, TÜRKİYE REZERVLERİ, TEMİZLENMESİ***1. GİRİŞ**

Nüfusun ve sanayileşmenin hızla artması gelişmekte olan ülkelerde enerjiye olan ihtiyacı hızla arttırmaktadır. Ekonomik ve sosyal kalkınma ülkelerin gelişme ve refah düzeyini yansıtmakta ana göstergelerdendir. Sosyal kalkınma, ekonomik iyileşme ve refah artışıyla enerji tüketimi artmaktadır [1] Tablo 1’de bazı ülkelerin ve Türkiye’nin enerji üretim ve tüketim miktarı verilmiştir

Tablo 1. Ülkelerin 2011 yılı nüfus, GSYİH/kişi, enerji üretim ve tüketim miktarı [2, 3]

Ülkeler	Nüfus (milyon kişi)	GSYİH/kişi (\$/kişi)	Enerji Tüketimi (Mtep*)	Elektrik Tüketimi (TWh)	CO ₂ Emisyonu (milyon ton)
Çin	1.348,1	5.445	2.613,21	4.700,07	8.979,14
ABD	313,1	48.112	2.269,33	4308	6.016,61
Rusya	142,8	13.089	685,63	1.051,59	1.675,04
Hindistan	1.242,6	1.489	559,10	1.006,17	1.797,99
Japonya	126,5	45.903	477,59	1.104,18	1.307,40
Kanada	34,3	50.345	330,27	607,59	624,44
Almanya	82,1	44.060	306,41	614,5	802,82
Brezilya	196,7	12.594	266,88	501,32	481,89
Kore	48,4	22.424	263,1	520,10	738,06
Türkiye	74,7	10.444	118,80	228,41	323,40
Dünya	6.978,3	10.027	12.274,62	22.018,12	34.032,75

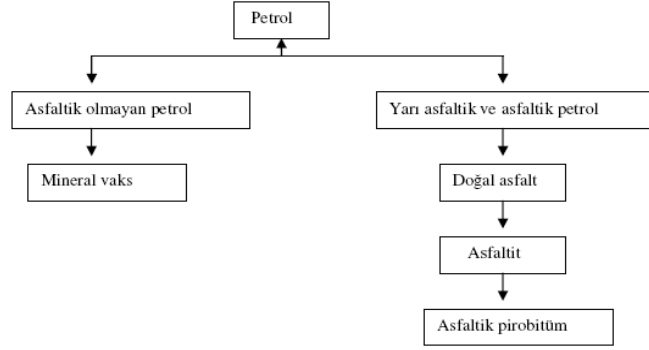
* : Mtep: Milyon ton eş değer petrol)

Ülkelerin ekonomik ve sosyal gelişmelerinin ihtiyacı olan ana öğelerden biri enerjidir. Gerekli ihtiyaçların karşılanması ve ekonominin gelişebilmesi için temiz, güvenilir sağlam kaynaklardan enerji sağlanmalıdır. Günümüzde teknolojik olmayan uygulamaların kullanılması ile çevreye geri dönülemez tahribatlar verilmiştir. Bu kötü gidişatın durdurulması için “Sürdürülebilir Kalkınma” kavramı gündeme gelmiştir. Bu kavramda sadece enerji üretimini temel alan planlamanın yerine doğaya uygun ekolojik enerji, üretim planlaması yapılmaya başlanmıştır [4]. Türkiye yüzölçümü ve nüfusu açısından dünyada kayda değer bir büyüklüğe sahiptir. Nüfusumuz 80 milyonu aşmaktadır. 2011 verileriyle gayri safi yurt içi hasılamız 772.298 milyar dolar olup kişi başına düşen milli gelir 10.444 \$ seviyelerindedir. Türkiye’nin enerji tüketimi 2011 yılında 118,8 Mtep (milyon ton eş değer petrol) olarak gerçekleşmiştir. Elektrik enerjisi tüketimi ise 2011 yılında, bir önceki yıla göre %8’lik bir artışla 228,41 milyar kWh’e ulaşmıştır [3]. Dünya’da kömür esaslı üretilen enerjinin payı %29,3 iken Türkiye’de bu oran %29,6’dır. Türkiye’nin mevcut kömür potansiyeli dikkate alındığında, bu oranın yükselme ihtimali oldukça fazladır. Türkiye’deki kömürün kullanım alanları incelendiğinde, kömürün %76’sının termik santrallerde, %14’ünün sanayide ve %10’un ise evsel ısınma amaçlı kullanıldığı görülmektedir [5]. Dünyada ve ülkemizde enerji açığı önemli bir problemdir. Ülkemizin enerji açısından dışa bağımlılığını azaltmak için enerji kaynaklarımızın etkili bir şekilde kullanılması gerekmektedir. Araştırmalar sonucunda asfaltitin sanayi hammaddesi olarak da kullanılabilmesi ortaya çıkmıştır. Asfaltitin yakılması sonucu külünün yapısında nikel, molibden, vanadyum, uranyum vb. elementlere rastlanmıştır. Türkiye’nin Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri’nde, asfaltit ısınma amaçlı ve son yıllarda kurulan termik santral ile elektrik üretiminde kullanım alanı bulmuştur. Şırnak-Silopi’de 2015 yılında tüm üniteleri faaliyete geçen termik santral 405 MW gücünde elektrik üretimi sağlamaktadır [6].

Asfaltit açısından Türkiye’nin en önemli iki sahası Güneydoğu Anadolu Bölgesi’nde bulunmaktadır. Filon topluluğu şekline olan bu sahalardan biri Şırnak’ın güneyinde ikincisi ise Silopi’nin kuzeydoğusundadır. MTA tarafından yapılan sondajların değerlendirilmesi sonucu hesaplanan toplam asfaltit rezervi yaklaşık 82 milyon tondur. Türkiye’de üretilen asfaltitler yıllardır Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgesi’nde evsel ısınma amaçlı olarak kullanılmaktadır. Fakat yüksek kükürt içeriğinden dolayı asfaltitlerin yerleşim merkezlerinde kullanılması sakıncalıdır [7]. Bunun için asfaltitleri, temizleme işlemleri ile kalitesinin artırılması ve kükürdünün azaltılması araştırmalara konu olmuş ve olmaktadır. Bu çalışmada, asfaltitlerin oluşumları, Türkiye rezervleri, kullanım alanları ve temizlenmesine yönelik bilgiler verilerek değerlendirmeler yapılmıştır.

2. ASFALTİT, OLUŞUMU VE İÇERİĞİ

Yeraltında petrolden oluşan veya petrole benzer kökenden gelen çeşitli hidrokarbonlar bulunur. Bunların en başında petrol çanağının üstünün açılmasıyla veya petrolün zaman, sıcaklık ve basıncın etkisi altında metamorfizmaya uğraması sonucu petrolün çanağını terk etmesi ile hafif maddelerin uçmasıyla meydana gelen "asfalt gölleri" ve "bitümlü kumlar" gelir [8-10]. Kaya çatlaklarını dolduran veya damarlar şeklinde bulunan bu hidrokarbonlar, "asfaltit" ve "asfaltik pirobitümen" olmak üzere iki türdür. Hidrokarbonlar, hidrojen kaybına uğrayarak karbonca zenginleşirler ve sonunda yumuşak ve sert doğal asfalt, asfaltit ve asfaltik pirobitümü oluştururlar [11]. Petrolden metamorfizma sonucu oluşan asfaltik maddeler Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Petrolden metamorfizma sonucu oluşan asfaltik maddeler [12]

Asfaltitler, parlak veya donuk siyah renkli, sertliği 2-3, özgül ağırlığı 1.03-1.20, ısı değeri yaklaşık 10-23 MJ/kg (2.388-5.493 kcal/kg) arasındadır [13]. Karbon sülfürdeki (CS₂) çözünürlükleri % 90-100, ergime dereceleri 120-315 °C arasında değişmektedir. Esas olarak hidrojen ve karbondan oluşur. Mineral madde oranı % 40'a kadar çıkabilmektedir [14].

Mesozoik-Senozoik jeolojik zamana ait asfaltit yatakları büyük miktarda kil, kuvars, albit, ortoklaz ve pirit mineralleri içermektedirler [15]. Asfaltitler, üçüncü jeolojik zamana ait fayların birbiri üzerine binmesi sırasında meydana gelen kırılmalar sonucu faylanma düzlemlerinin içine girmiştir [16]. Ayrıca, asfaltitler yüksek kül içerikli, Mo, Ni ve Ti içeren metallerce zengin maddelerdir [17, 18]. Geçmişte, kömür, turba gibi bitkisel atıkların ürünü olarak kabul edilen filon şeklinde yataklanmış asfaltit üzerine daha sonra yapılan araştırmalar sonucu linyitin içerdiği oksijen oranının asfaltitin içerdiği oksijen oranından fazla olmasının tespiti ile asfaltitin kökeninin petrol olduğunu kanıtlanmıştır. Asfaltitte oksijen yaklaşık %3 dolayında iken, değişik kömür türlerinde bu oran %3-44 arasında değişmektedir [8].

Türkiye'de Şırnak İl merkezinin güneyi ve Silopi İlçesi'nde asfaltit ve asfaltik pirobitümlerin ekonomik büyüklükteki oluşumlarına rastlanır [19, 20]. MTA raporlarında bu asfaltitlerin kalori değer aralığı 3.000 ve 6.000 kcal/kg olarak belirtilmektedir. Bu asfaltitlerin % 1-2 nem, %4-7 kükürt, %35-40 kül içerdiği belirtilmiştir. Yapılan laboratuvar çalışmalarında, asfaltit küllerinde radyoaktif mineraller ile kimi ender rastlanan mineraller ve elementler bulunmuştur [12, 20]. Asfaltit teshin amaçlı yakacak kaynağı olarak kullanımının yanı sıra termik santrallerde enerji üretiminde de kullanılmaktadır [19].

3. ASFALTİT TÜRLERİ

Belli başlı asfaltit türleri jilsonit (uintahit), glance zifti (glance pitch) ve grahamit olup ABD ve Türkiye'de yatakları mevcuttur. Asfaltit türlerini birbirinden ayırt etmede aşağıda belirtilen sabit karbon oranlarından yararlanılmaktadır. Sabit karbon oranına bağlı olarak sınıflandırılan asfaltit türleri Tablo 3'de verilmiştir. Ayrıca asfaltitin yumuşama sıcaklığı ve özgül ağırlıkları da asfaltitin türünün belirlenmesinde kullanılır [21].

Tablo 3. Asfaltit türleri [22]

Asfaltit tipi	Sabit karbon, %
Jilsonit	10-20
Glance zifti	20-30
Grahamit	30-55

*ENERJİ KAYNAĞI OLARAK ASFALTİT: OLUŞUMU, İÇERİĞİ, TÜRKİYE REZERVLERİ, TEMİZLENMESİ***3.1. Jilsonit**

Parlak, siyah renkli ve konkoidal, kırılanma sunan ve obsidyene benzeyen bir asfaltit türüdür. Tipik örneği Uinta havzasında (Utah-ABD) eosen yaşlı Uinta Formasyonu'nu kesen dayklar şeklindedir. CS₂'deki çözünürlüğü %95-98 ve ergime sıcaklığı 161-230 °C, yoğunluğu ise 1,03-1,10 g/cm³'tür [23]. Tablo 4'de jilsonitin kısa analizi ve fiziksel özellikleri ve Tablo 5'de jilsonitin element bileşimi verilmiştir. Şekil 5'de ise jilsonitin görünümüne ait bir fotoğraf verilmiştir.

Tablo 4. Jilsonitin fiziksel özellikleri [24]

Kül (%)	Nem (%)	C (%)	Uçuşu Madde (%)	Yumuşama noktası (°C)	Ergime derecesi (°C)	H ₂ S'de çözünürlüğü (%)
2,4	0,9	43	53,7	132-190	161-230	95-98

Tablo 5. Jilsonitin element bileşimi [24]

C	H	N	S	O
81	6,7	0,84	2,1	2,3

**Şekil 5.** Jilsonitin görünümü [25]

Jilsonit en çok boya, mürekkep üretiminde ve yalıtım sektöründe kullanım alanı bulmaktadır. ABD'den başka Kanada, Meksika, İran ve Çin de jilsonit yatakları bulunmaktadır.

3.2. Glance zifti

Parlak, siyah renkli ve konkoidal kırılanmalı asfaltit çeşitidir. Yoğunluğu 1,10-1,15 g/cm³ sabit karbon oranı %20-30, kükürt oranı %2-8 kadardır. Kül oranı ise düşüktür. Jilsonite benzer ancak yoğunluğu ve sabit karbon oranı daha yüksektir. Ergime sıcaklığı 110-121°C arasındadır. Mineral maddesinden arındırılmış saf glance zifti CS₂ içinde %97-100 oranında çözünür. Diğer adı manjak olan bu asfaltitin Küba, Meksika, Nikaragua, Salvador, Kolombiya, Arjantin, Şili, Suriye, Irak'ta yatakları bulunmaktadır [23].

Tablo 6. Glance Ziftinin element bileşimi [26]

C	H	N	S	O
82	7,4	1,02	8,69	0,9

3.3. Grahamit

Yoğunluğu 1,15-1,50 g/cm³ ve sabit karbon oranı %30-55 aralığında olabilecek kadar diğer asfaltit türlerinden yüksektir. Ergime derecesi 175-315°C arasında değişir. Saf grahamit CS₂ içinde %90-100 oranında çözünür. Batı

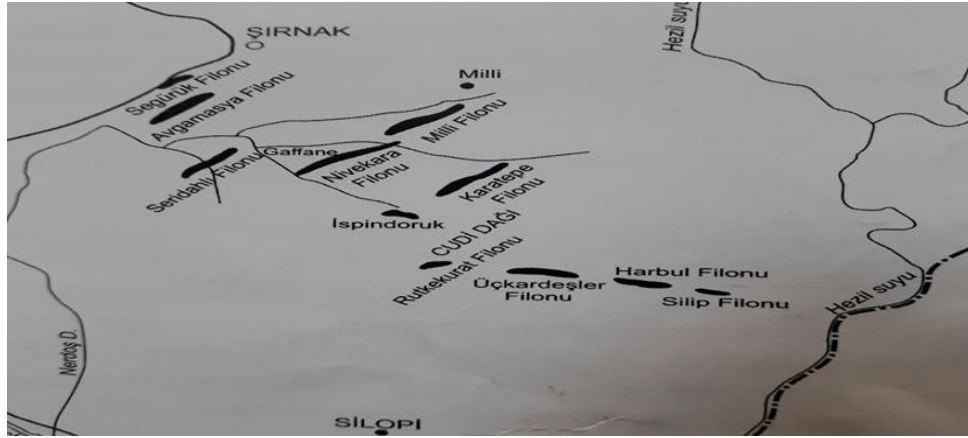
Virginia Oklohama, Meksika, Kanada, Küba, Arjantin ve Peru'da damar tipi yatakları mevcuttur [23]. Türkiye de ki asfaltitlerin de grahamit tipte olduğu bilinmektedir [27]. Tablo 7'de asfaltit türlerinin özellikleri özetlenmiştir.

Tablo 7. Asfaltit türlerinin özellikleri [28]

Asfaltit türü	Yoğunluk (g/cm ³)	Ergime derecesi (°C)	Yumuşama noktası (°C)
Jilsonit	1,03-1,10	161-230	132-190
Glance zifti	1,10-1,15	110-121	132-190
Grahamit	1,15-1,50	175-315	188-329

4. TÜRKİYE'NİN ASFALTİT REZERVLERİ

Dünyada oldukça sınırlı sayıda bulunan asfaltit yataklarının bir kısmının, Çin, İspanya, Küba ve Arjantin'de olduğu bilinmektedir [11]. Türkiye'nin önem taşıyan iki asfaltit sahası Güneydoğu Anadolu Bölgesi'ndedir. Filon toplulukları şeklinde olan bu sahalardan biri Şırnak'ın güneyinde, ikincisi ise Silopi'nin kuzeydoğusundadır. Şırnak'ın güneyinde yer alan Avgamasya, Segürek, Seridahlı, Nivekara, Milli, İspindoruk, Karatepe ve Rutkekurat filonlarıdır. Silopinin kuzeydoğusundakiler ise Üçkardeşler, Harbul ve Silip filonları şeklinde adlandırılırlar. Şırnak Uludere'nin güneydoğusunda da, Irak sınırı yakınında Ortasu asfaltit filonu bulunmaktadır. Türkiye'nin sahip olduğu MTA tarafından hesaplanan toplam asfaltit rezervi yaklaşık 82 milyon tondur [29]. En büyük rezervlerin olduğu filonlar ise sırasıyla Harbul (25,8 milyon ton), Üçkardeşler (20,4 milyon ton) ve Avgamasya (14 milyon ton) dır [30]. Güneydoğu Anadolu Bölgesi'ndeki asfaltit filonları Türkiye'nin sahip olduğu önemli asfaltit kaynaklarıdır ve bu filonlar Şekil 2'de verilen harita üzerinde gösterilmiştir. Şekil 3'de ise asfaltit rezervlerinin grafik olarak dağılım oranları verilmiştir.



Şekil 2. Güneydoğu Anadolu Bölgesi'ndeki asfaltit filonları [31].

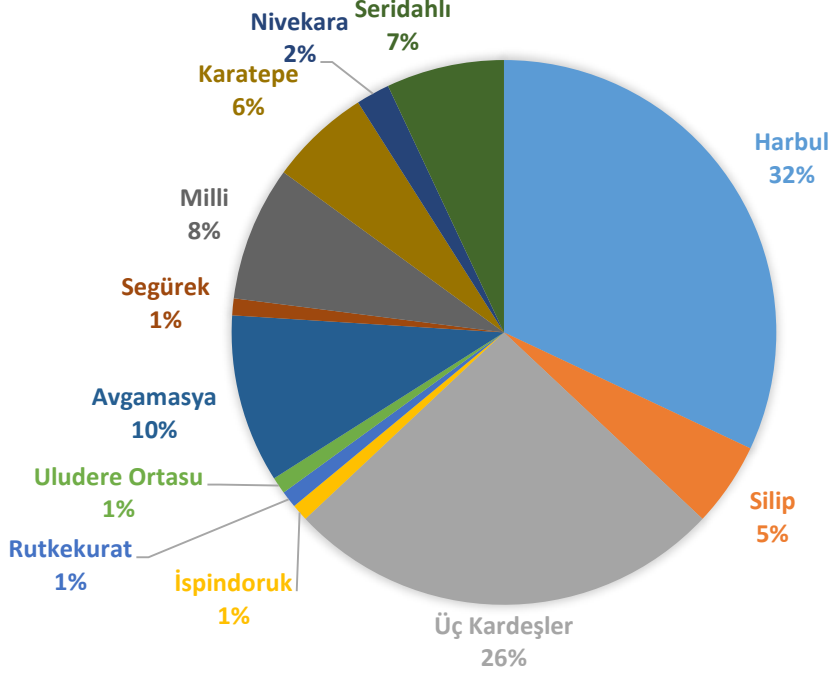
Şırnak'ın güneyindeki filonlar KD-GB doğrultulu dayklar şeklindedir. Bunlardan Rutkekurat, İspindoruk ve Uludere, Ortasu filonları mesozoik yaşlı Cudi karbonatları içinde yer alır. Geri kalan Avgamasya, Segürek, Seridahlı, Milli, Nivekara, Karatepe filonları ise geç kretase-paleosen yaşlı marn, çakıltaşı, kumtaşı aralanmasından oluşan Germav formasyonu içindedir. Filonlar dik veya dike yakındır. Germav formasyonlarının katmanlarını belli bir açıyla kesmektedir. Bazı filonlar veya bir filonun belli bir kesimi doğrusal ve çatlağın dolgusu şeklinde, diğerlerinin kesiti ise huni veya ağaç dallarını andırmaktadır. Yani yüzeyde birbirine az çok paralel olan filonlar derine doğru gidildikçe birbiriyile tek bir filon, yani ana filonu oluştururlar.

Filonların bu geometrisi, filonu kapsayan formasyonun sertliği ile ilişkilidir. Tek ve düz bir hat şeklinde uzanan sert formasyonlar içinde, ağaç dallarını andıran filoncuklar ise yumuşak formasyonlar içinde, ya da aynı formasyonun yumuşak kesimlerinde oluşmuştur [18]. Tablo 2'de Türkiye'de araştırılmış 13 asfaltit filonunun rezerv bilgileri ile analiz sonuçları verilmiştir.

Silopinin kuzeydoğusundaki asfaltit seviyeleri (Üçkardeşler, Harbul ve Silopi) ise eosen yaşlı karasal Gerçüş formasyonu içinde yaklaşık Doğu-Batı uzanımlı, katmanlamaya paralel ya da az çok paralel uzanan sil

ENERJİ KAYNAĞI OLARAK ASFALTİT: OLUŞUMU, İÇERİĞİ, TÜRKİYE REZERVLERİ, TEMİZLENMESİ

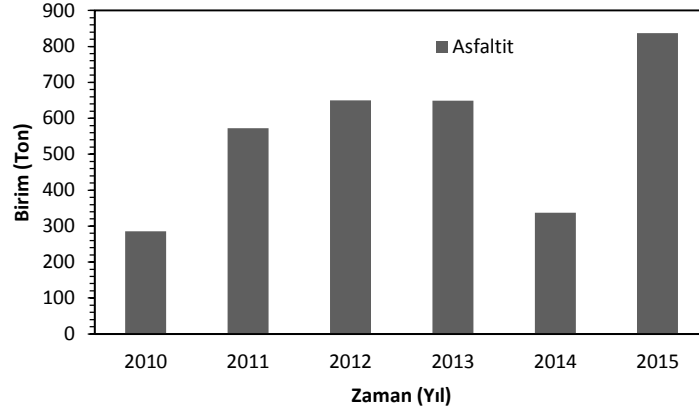
görünümündedir [29]. 2010 ve 2015 yılları arasında Türkiye’de gerçekleştirilen asfaltit üretim miktarları Şekil 4.’de gösterilmiştir.



Şekil 3. Şırnak asfaltit rezervlerinin filonlara göre dağılım oranları [32]

Tablo 2. Türkiye asfaltit filonlarının rezerv bilgileri ile analiz sonuçları [32]

SAHA ADI	Rezerv (*1000 ton)						İçerik			
	Görünür	Muhtemel	Mümkün	Toplam	Toplam	İşletilebilir	Nem %	Kül %	S %	AİD Kcal/kg
Silopi Harbul	17.914	7.851	-	25.765	25.765	7.000	0,88	35,93	8,23	5536
Silopi Silip	3.071	1.335	-	4.406	4.406	-	1,35	36,25	8,10	5485
Silopi Üçkardeşler	9.472	10.881	-	20.352	20.352	-	1,21	35,55	7,70	5474
Avgamasya	7.481	673	-	8.154	8.154	7.000	0,47	39,68	5,64	4191
Milli	2.000	2.900	1.600	6.500	6.500	-	2,13	47,38	4,01	3400
Karatepe	500	2.000	2.500	5.000	5.000	-	3,58	42,56	3,48	3695
Seridahlı	3.534	1.254	1.279	6.067	6.067	-	0,22	46,72	4,92	3174
Nivekara	300	1.000	700	2.000	2.000	-	5,40	42,72	5,83	3400
İspindoruk	100	500	500	1.100	1.100	-	0,33	51,93	4,76	3300
Segürük	550	450	-	1.000	1.000	-		38,80	6,36	4500
Rutkekurat	-	-	1.000	1.000	1.000	-	3,60	42,12	4,40	3250
Uludere Ortasu	551	53	-	604	604	-	0,40	46,03	5,08	2876
TOPLAM	45.473	28.897	7.579	81.949	81.949	14.000				



Şekil 4. 2010 ve 2015 yılları arasında Türkiye’de gerçekleştirilen asfaltit üretim miktarları [33].

5. TÜRKİYE’NİN ÖNEMLİ ASFALTİT SAHALARI

Avgamasya Formasyonu

Güneydoğu Anadolu Bölgesi’nin KD-GB uzanımlı en büyük asfaltit filonudur. Uzunluğu 3 km, genişliği en fazla 75 m’dir. Filon yüzeyde geç kretase paleosen yaşlı Germav formasyonunu kesmektedir. Filonun güneybatı bölümü tek bir kırığın dolgusu şeklindedir. Kuzeydoğu kesimi ise harita görüntüsü olarak çatallanan sonra tekrar bileşen filon topluluğu şeklindedir.

Tablo 8. Avgamasya asfaltitlerinin kısa ve elementel analizi (%) [34]

Nem (%)	Kül (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)
0,40	47,28	34,30	18,02	42,1	3,57	0,5	5,55	47,88

Türkiye’de asfaltit filonları içerisinde rezerv ve nitelik açısından en değerli filon Avgamasya’dadır. Yaklaşık 14 milyon ton rezerve sahiptir. Avgamasya damarı 20-30 m genişliğinde ve 3.5 km uzunluğundadır [14,18]. Avgamasya filonunda kalsit, dolomit, pirit, kuvars ve az miktarda feldspat, illit, jips mineralleri bulunmaktadır [35]. Avgamasya asfaltitleri ortalama 15 mikronluk ince gözeneklere sahiptirler. Yaklaşık %12 oranında pirit içermektedir. R_{max} değeri %0,54 dür. Kil ve inorganik madde oranı ise %20’dir [36].

Harbul Filonu

Cudi Dağı’nın güneye doğru olan bindirmesinin önünde, otoktana ait eosen yaşlı ve devrik Gerçüs formasyonu içinde, katmanlanmaya az çok paralel mercekli seviye şeklindedir. Filonun uzunluğu 1850 m genişliği ise en çok 55 m’dir. 300 m derinliğine kadar olan kesimi için hesaplanan toplam rezerv 25.765.000 ton olup bunun 17.914.000 tonu görünür rezerve sahiptir. TKİ tarafından, açık işletmeye uygun ve 150 m derinliğe kadar olan kesim için saptanan rezerv ise 7.000.000 tondur [32]. Harbul asfaltitleri renk olarak çok koyudur. R_{max} değeri çok düşük, ancak pirit içeriği %10 ve inorganik madde içeriği %20 değerlerinde yüksektir [36]. Harbul asfaltiti içerisinde kuvars, kalsit, dolomit, pirit, jips, feldspat, mika ve kil mineralleri içermektedir. Harbul asfaltitlerinin kısa ve elementel analiz sonuçları Tablo 9’da verilmiştir.

Tablo 9. Harbul asfaltitlerinin kısa ve elementel analizi

Nem (%)	Kül (%)	Uçucu Madde (%)	Toplam Kükürt (%)	Alt Isıl Değer (kcal/kg)	Üst Isıl Değer (kcal/kg)	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
1,77	29,29	55,42	7,81	5583	5854	56,49	5	0,75	1,68

ENERJİ KAYNAĞI OLARAK ASFALTİT: OLUŞUMU, İÇERİĞİ, TÜRKİYE REZERVLERİ, TEMİZLENMESİ**Silip Filonu**

Harbul filonunun 1 km doğusunda yer alan filonda 1982-86 yılları arasında dik ve eğik olmak üzere toplam derinliği 5.112,70 m olan 22 adet sondaj yapılmıştır. Diğer filonlardan farklı bir yataklanma şekli olan Silip filonunda toplam 4.406.314 ton (görünür + muhtemel) rezerv belirlenmiştir [32].

Üçkardeşler Filonu

Harbul filonunun 4 km batısında yer alan filonda 1980-84 yılları arasında sığ, dik ve eğik olmak üzere toplam derinliği 10.584,10 m olan 54 adet sondaj yapılmıştır. 1985-86 yıllarında yapılan 5 adet eğik sondaj ile filonda yapılan sondaj derinliği 11.527,50 m'ye ulaşmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda filonda toplam 20.352.000 ton (görünür + muhtemel) rezerv belirlenmiştir [32].

İspindoruk Filonu

Filonda 1972-74 yılları arasında 11 adet yarma ve 2 adet eğik sondaj yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda 100 m derinlik için toplam 1.100.000 ton (görünür + muhtemel + mümkün) rezerv belirlenmiştir [32].

Rutkekurat Filonu

Silopi'nin kuzeyinde Cudi Dağı'nda yer alan filonda sondajlı arama çalışması yapılmamıştır. Yapılan 7 adet yarma ile 800 m yayılım ve 50 m derinlik için 1.000.000 ton mümkün asfaltit rezervi belirlenmiştir [32].

Uludere Ortasu Filonu

Filondaki çalışmalar 1982 yılında prospeksiyon ile başlamıştır. 1984 yılında dik ve eğik olmak üzere 12 adet sondaj ve 12 adet yarma yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda toplam 604.985 ton asfaltit rezervi belirlenmiştir [[32].

Milli Filonu

Filon üzerindeki çalışmalara 1964 yılında başlanmış ve aralıklarla çalışmalar 1974 yılına kadar sürmüştür. Bu sürede filon üzerinde 23 yarma ve 10 adet eğik sondaj gerçekleştirilmiştir. Rezervi 6.500.000 tondur. Milli filonu yaklaşık %4 pirit içermektedir. R_{max} değeri %0,38 olduğundan dolayı uçucu madde oranının az olduğu düşünülmektedir. Yaklaşık %13 civarında da kil ve benzeri inorganik madde içermektedir [36]. Tablo 10'da Milli filon asfaltitlerinin analizi gösterilmiştir [32].

Tablo 10. Milli asfaltitlerinin analizi

Nem (%)	Kül (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Toplam Kükürt (%)	Alt Isıl Değer (Kcal/kg)	Üst Isıl Değer (Kcal/kg)
2,22	50,42	37,82	9,54	4,018	2953	3084

Karatepe Filonu

1972-74 yılları arasında yapılan çalışmalarda 24 adet yarma ve toplam derinliği 307,30 m olan 4 adet eğik sondaj gerçekleştirilmiştir. Rezervi 5.000.000 tondur. Minerolojik olarak analizine; kalsit, dolomit, kil mineralleri ve piritte rastlanmıştır. Analizi Tablo 11'de gösterilmektedir [32].

Tablo 11. Karatepe asfaltitlerinin analizi [37]

Nem (%)	Kül (%)	Uçucu madde (%)	Sabit Karbon (%)	Toplam Kükürt (%)	Alt Isıl Değer (Kcal/kg)	Üst Isıl Değer (Kcal/kg)
3,61	46,86	21,11	22,42	5,56	3760	3910

Nivekara Filonu

Nivekara Filonu'nda 0.5-11.80 m arasında genişlik gösteren 3300 m'lik kısım için 100 m derinliğe kadar 1.914.410 ton mümkün + muhtemel rezerv tespit edilmiştir [9].

Segürek Filonu

Segürek asfaltitleri büyük gözenekli ve açık gri renklidirler. R_{max} değeri %0,66'dır. Boşluklarını çoğunlukla %14 oranındaki pirit doldurmaktadır. Kil ve inorganik madde oranı %6'dır [36].

S. DEMİRCİ, O. SİVRİKAYA, H. VAPUR

Seridahli Filonu

Seridahli filonu Şırnak ilinin 12 km güneybatısındadır. Damarın uzunluğu 1750 m ve genişliği 1.9-14 m arasındadır [14,18]. R_{max} değeri %1,48'dir. Pirit içeriği %5 ve inorganik madde içeriği %17'dir [36]. Tablo 12'de Seridahli asfaltitlerin analizi verilmektedir.

Tablo 12. Seridahli asfaltitlerinin analizi

Nem (%)	Kül (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Toplam Kükürt (%)	Alt Isıl Değer (Kcal/kg)	Üst Isıl Değer (Kcal/kg)
4,05	40,36	23,03	32,56	5,33	4406	4581

6. ASFALTİT KULLANIM ALANLARI

Öncelikle boya ve kimyasalların üretiminde kullanılan asfaltit geniş kullanım alanına sahiptir. 1920'lerden yaygın olarak asfalt yapımında kullanılmıştır. Günümüzde ise boya, cila, yalıtım, otomobil lastiklerinin üretimi, yol yapımında, elektrik izolasyonu, su geçirmez kablolar, fayanslarda, mürekkep vb. üretimlerde kullanım alanları bulmaktadırlar. Aynı zamanda amonyak üretimi için de kullanılmaktadır. Ülkemizde büyük çoğunlukla katı yakıt olarak ve termik santrallerde elektrik üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca piroliz yoluyla sentetik petrol üretimi üzerinde de çalışmalar yapılmaktadır [30, 38].

7. ASFALTİTİN TEMİZLENMESİ KONUSUNDA YAPILAN ÇALIŞMALAR

Asfaltit kükürt, uçucu bileşik ve kül içeriği yüksek olan enerji kaynağıdır. Temizlik gerektirmeden yanma ile doğrudan kullanımı çevresel, endüstriyel ve teknolojik problemlere yol açmaktadır [33, 34] Bu nedenle yakıt olarak kullanımında istenmeyen içeriklerden arındırılması gerekmektedir. Asfaltitin ısınma amaçlı kullanımı dışında, diğer kullanımı olanaklarının araştırılmasına yönelik olarak 1970'li yıllarda MTA tarafından Güneydoğu Anadolu asfaltiti zuhurlarının çok yönlü değerlendirilmesi projesi hazırlanmış ve bu proje kapsamında ilk aşamada, asfaltitlerden damıtma yoluyla petrol ve gaz üretimi yanında küllerindeki V, Ni, Mo ve U_3O_8 'in kazanılması amacıyla laboratuvar bazında araştırmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda 900°C de ve atmosfer basıncında %35,39 oranında damıtılabilmiş ve bu işlem sonucu %64,61 kok, %11,80 petrol (26,6 API) %19,08 gaz (4800 kcal/m³) ve H₂S, NH₃ gibi yan ürünler elde edilmiştir [29].

Asfaltit küllerinde bulunan V, Ni, Mo ve U_3O_8 'in kazanılması amacıyla yapılan araştırmalarda atmosferik basınç altında ve bir ton kül için 1100 kg H₂SO₄ kullanılarak %90 verimle Mo, V, U_3O_8 ve %44 verimle Ni elde edilmiştir. Yapılan laboratuvar deneylerinden sonra yörede entegre tesisin kurulması gündeme gelmiş ise de toplam asfaltit rezervinin yeterli olmayacağı ayrıca bu kaynağın yöredeki ısınma amaçlı kullanımından vazgeçilemeyeceği düşüncesiyle proje fizibilite aşamasına gelmeden gündemden çıkarılmıştır [29].

Hava kirliliğinin insan ve çevre üzerinde etkisinin azaltılması ya da önlenmesi gerekmektedir. Asfaltit yüksek kükürt ve kül içeriğinden dolayı temizlenerek kullanılması gereken bir enerji kaynağıdır. 06.06.2008 tarihli 26898 sayılı Resmi Gazete' de yayımlanan "Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği'ne göre insan sağlığının korunması için SO₂ gazının limit değeri 350 µg/m³ 'tür ve bir yılda 24 defadan fazla aşılmaması gerekmektedir. Asfaltit kullanımından kaynaklanan hava kalitesine olumsuz etkilerini azaltmak amacıyla bilim adamları çeşitli asfaltit temizleme yöntemleri geliştirmeye çalışmışlardır. Asfaltit temizleme çalışmalarında, asfaltitlerin kül ve kükürt içeriklerini azaltmak için çeşitli yöntemler denense de başlıca iki yöntem üzerine yoğunlaşmıştır. Bunlar flotasyon ve liç yöntemleri ile asfaltit temizleme çalışmalarıdır.

7.1. Flotasyon Yöntemi İle Asfaltit Temizleme Çalışmaları

Önal ve Girgin [39], asfaltitin içerdiği inorganik maddelerin uzaklaştırılması olanaklarını araştırmışlardır. %44 kül ve %13 sülfür içerikli asfaltitte flotasyon metodu uygulanmıştır. Yanma veriminin %27 gibi oldukça düşük olduğu % 15. 4 küllü temiz bir asfaltit ürünü elde etmişlerdir.

Doymaz ve arkadaşlarının [40] yaptığı çalışmada flotasyon ve demineralizasyon yöntemleri kullanılarak Şırnak asfaltitlerindeki kül oranları azaltılarak kalorifik değerleri artırılması amaçlanmıştır. Asfaltit numunesine yapılan kısa analiz sonucu; %0,64 nem, %34,35 kül, %28,79 uçucu madde, %6,34 toplam kükürt, 7165,37 kcal/kg net kalorifik değer olarak saptanmıştır. -250µm boyutunda asfaltit flotasyon deneylerinde temizlendikten

ENERJİ KAYNAĞI OLARAK ASFALTİT: OLUŞUMU, İÇERİĞİ, TÜRKİYE REZERVLERİ, TEMİZLENMESİ

sonra NaOH ile muamele edilmiştir. Ardından HCl, HNO₃, H₂SO₄ ve HF gibi çeşitli asit solüsyonları kullanılarak liç yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda en iyi sonuç; %5 NaOH + %40 HF asitleri kullanılarak %40,50 kül giderimi, 8490,97 kcal/kg net kalorifik değerine ulaşılmıştır.

Ayhan ve arkadaşları [41], asfaltitin flotasyon ile temizlenebilirliği araştırmışlardır. Laboratuvarında yapılan testlerde; pülp yoğunluğu, bastırıcı miktarı, pH, toplayıcı miktarı ve öğütme süresinin flotasyona olan etkisi araştırılmıştır. Kullanılan asfaltitin kısa analizi; %0,46 nem, %44,63 kül, %37,84 uçucu madde, %6,02 toplam sülfür, 4796 kcal/kg net kalorifik değeri içermektedir. En iyi sonucun alındığı optimum şartlar %5 katı oranı, pH: 8, 150 g/t sodyum silikat (Na₂SiO₃) bastırıcı, 100 g/t köpürtücü (çam yağı) miktarı olarak saptanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda en temiz asfaltitin % 32,5 kül oranında %76,61 yanma verimi ile elde edilebileceği belirlenmiştir.

Hiçyılmaz ve Altun'un [30], yaptığı çalışmada Şırnak asfaltitlerinin kül içeriğini azaltmak için gravite ve flotasyon yöntemlerinin kullanımı araştırılmıştır. Asfaltit içeriğindeki organik bileşikler saptanmıştır. Kül içeriği gravite yöntemi ile %75 yanabilir verimle %44,86'den %31,44'e düşürülmüştür. Flotasyon yöntemi ile de aynı yanabilir verimle %24 kül içerikli temiz asfaltit ürünü elde edilmiştir.

Demir ve arkadaşlarının [42], yaptığı çalışmada Şırnak Karatepe asfaltitleri kullanılmıştır. Şırnak Karatepe asfaltit numunesinin gravite ayrımı ve flotasyon yöntemleriyle zenginleştirilmesine çalışılmıştır. Numunenin kısa analiz sonuçları, kül ve kükürt içeriğinin sırasıyla %46,86 ve %5,56 olduğunu göstermiştir. Multi gravite separatör, sallantılı masa ve Falcon konsantratörü gibi gravite tabanlı temizleme ekipmanları kül ve kükürt giderimi için tatmin edici bir sonuç vermemiştir. En düşük kül içeriği -100 mikron boyutundaki numunenin Falcon konsantratöründe iki kere temizlenmesiyle elde edilmiştir. Çalışma süresince Karatepe asfaltitinin flotasyon parametreleri de incelenmiştir. Kademeli olarak Accoal 9630 kollektörü ve Na₂SiO₃ bastırıcısı ilavesiyle yürütülen çok temizlemeli flotasyon çalışmasıyla asfaltitin kül içeriği %15,31 yanabilir verimiyle %17,59'a düşürülmüştür. Her ne kadar kül içeriği flotasyonla azaltılmışsa da temiz asfaltitin kükürt içeriği %6,68 olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, Karatepe asfaltitin içerdiği kükürdün, kül yapıcı maddelerin uzaklaştırılması ile azaltılamayacağını göstermiştir.

Temel [43]'in Şırnak asfaltitinin tuz flotasyonunda KCl, BaCl₂, FeCl₃ tuzları kullanılarak 1200 rpm, %5 katı oranı, köpürtücü 40 g/ton MIBC, pH: 7, tane boyutu -200 mikron olarak kullanılmıştır. Toplam %6,05 olan kükürt içeriği, KCl flotasyonunda %4,65'e, BaCl₂ flotasyonunda %4,54'e, FeCl₃ flotasyonunda %4,51'e düşürülmüştür. Kül içeriklerine baktığımızda ise %44,84 olan kül içeriği, KCl flotasyonunda %31,41'e, BaCl₂ flotasyonunda %32,55'e, FeCl₃ flotasyonunda %30,02'e düşürülmüştür.

Güney ve arkadaşlarının [44] yapmış olduğu çalışmada ise, geleneksel ve kolon flotasyonu yöntemi ile asfaltitin temizlenmesi araştırılmıştır. Şırnak'tan alınan asfaltit numunelerinin kuru bazda kısa analizi %43,69 kül, %35,9 uçucu madde ve %19,67 sabit karbon olarak bulunmuştur. Sodyum silikat, kerosen ve izoaktanol kimyasalları sırasıyla bastırıcı, toplayıcı ve köpürtücü olarak kullanılmıştır. Geleneksel flotasyon deneyi sonuçlarına göre %21,3 verimle %18,65 kül ve %30,5 yanabilir verimli temiz asfaltit elde edilebileceği belirlenmiştir. Kolon flotasyonu sonuçlarında ise optimum şartlar; 320 g/t kerosen, 75-80 L/saat hava hızı, 90 L/saat yıkama suyu oranı, 100g/t köpürtücü, köpük yüksekliği 150 cm olarak belirlenmiş ve kül oranı %18,82, yanabilir verim % 26,4 olan temiz asfaltit ürünü elde edilmiştir.

Güney ve arkadaşları [45], %43,69 kül, %35,9 uçucu madde, %19,7 sabit karbon ve %4,64 toplam kükürt içeren asfaltit numunesi üzerinde flotasyon çalışmaları yapmışlardır. Çalışmalar 30 L'lik flotasyon selüllerinde gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 100 g/t izoaktanol köpürtücü olarak kullanılmıştır. Partikül boyutu, nozul borusunun yüksekliği, türbülans ve laminer zonun kalınlıklarının etkileri incelenmiştir. Flotasyon sonucunda %66,4 yanabilir verim ile %19,66 küllü temiz asfaltit elde edilmiştir.

Tosun [46]'un Şırnak asfaltitlerinin yıkama bilirliliği ve toz kömür yıkama tesisi yatırım maliyet risk etüdü konulu çalışmasında; %42 kül, %6,9 toplam kükürt içeren Şırnak asfaltitlerinin yıkama bilirlilik etüdü yapılarak maliyet etüdü irdelenmiştir. Larkodem, humprey spirali, kolon flotasyonu, ve geleneksel flotasyon koşulları ile yıkama tesis proje tasarımı araştırılmıştır. Humprey spirali ile yıkamada %57,5 kömür verimi ile %28,4 küllü asfaltit kazanılmıştır. Geleneksel flotasyon deneylerinde %20 katı oranında 1500 rpm karıştırma hızında 300 g/ton kerosen, 400 g/t MIBC kullanılarak; sonuçta %76,5 yanabilir randımanla % 28,4 küllü toz kömür elde edilmiştir. Kolon flotasyonunda %20 katı oranında 200 ml/dk yıkama suyunda 30 cm köpük yüksekliğinde 300 g/ton kerosen, 400g/ton MIBC kullanılarak %40,6 yanabilir randımanla %27,5 küllü temiz asfaltit elde edilmiştir. Yıkama işlemi uygulandığında elde edilen temiz ürünün %25,2 kül, %4,3 yanar kükürtlü ve 6700 kcal/kg alt ısı değerli olduğu rapor edilmiştir.

7.2. Liç Yöntemi İle Asfaltit Temizleme Çalışmaları

Hamamcı ve arkadaşlarının [27], yaptıkları çalışmada Şırnak ve Hazro asfaltitlerinden kükürdü uzaklaştırmak için Meyers (Fe₃ tuzları) yöntemi kullanılmıştır. Demir tuzunun konsantrasyonu, asfaltit tanecik boyutu, sıcaklık

S. DEMİRCİ, O. SİVRİKAYA, H. VAPUR

ve zamanın ekstraksiyon verimine etkileri araştırılmıştır. Deneysel sonuçlarda, pirit kaynaklı kükürdün ve sülfat kaynaklı kükürtün büyük bir kısmının asfaltitten uzaklaştırıldığı belirlenmiştir. En iyi sonuca ulaşılan optimum koşullar; 12 saat süre ile -120 mesh tane boyutunda, 120 °C sıcaklık ve 1 M demir nitrat solüsyonu ile gerçekleşmiştir. Yapılan liç sonucunda toplam kükürt %7.7'den %2.15'e, pritik kükürt %5.4 den % 0,18'e Şırnak asfaltitlerinde ise; toplam kükürt %5,6'den %3,8'e piritik kükürt ise %1,9'dan %0,47'ye indirilmiştir.

Ziyadanoğulları ve Aydın [28], asfaltit içinde bulunan molibden, vanadyum, uranyum, titanyum ve nikel elementlerinin çözeltiye alınırken meydana gelen reaksiyonların incelenmesi ve yüklü çözülden elementlerin kazanılması amaçlanmıştır. Bu elementlerin çözeltideki miktarları 50-80 ppm'dir. İlk aşamada, bu elementlerin basınç altında çözünmesinde kül/ H₂SO₄ oranı, sıcaklık ve zaman parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. En iyi çözünme, 100 g asfaltit kül örneklerinin 90 mL 15 M H₂SO₄ ile 100 dk ve 225°C'de otoklav ortamında sağlanmıştır. Çözünme verimleri, sırasıyla, %99,5 Mo, %100 V, %100 U, %100 Ti ve %99,9 Ni'dir. İkinci aşamada, bu çözelti Alamine 336 ile ekstrakte edilerek Mo, V, U'ün organik faza alınması sağlanarak ve ayrıca hava, KMnO₄, H₂O₂ ve MnO₂ gibi yükseltgenlerin etkisi de araştırılmıştır. En iyi sonuç, hava ile elde edilmiştir. Organik faza alınma ekstraksiyon verimleri, %98 Mo, %89 V ve %93 U olarak belirlenmiştir. Sıyırma işleminde 75 g/L Na₂CO₃ çözeltisi kullanıldığı rapor edilmiştir.

Doymaz ve arkadaşlarının [47] yüksek küllü Şırnak asfaltitlerinde deminerilizasyon işlemlerinde NaOH'i takip eden HNO₃, HCl, H₂SO₄, ve HF asitleri kullanılmıştır. Deneysel sonuçlarda %5 NaOH, %10 H₂SO₄ ve %40 HF asitleri ile muamele edilerek maksimum deminerilizasyon %59,56 olarak bulunmuştur. Aynı zamanda asfaltitin kalorifik değeri 7165.37 kcal/kg dan 8660.55 kcal/kg'a yükselmiştir. Orijinal numunenin kül oranı %34,35 iken çalışmalar sonucu elde edilen temiz asfaltit ürününde %13,89'a indirildiği belirtilmiştir.

Saydut ve arkadaşları [48] tarafından kostik liç metodu kullanılarak asfaltit numunesi için deminerilizasyon ve desülfürizasyon yapılmıştır. Liç üzerinde alkali konsantrasyonu, süre ve zamanın etkisi araştırılmıştır. Kostik konsantrasyonu 0.1 M'dan 1 M'a, sıcaklık 100 °C'den 180 °C'a ve süre 4 saatten 16 saat aralıklarında çalışılmıştır. Yüksek alkali konsantrasyonu, liç sıcaklığı ve sürenin uzaması kül ve toplam kükürtün uzaklaştırılma yüzdesini artırmıştır. Kostik liç sonucunda asfaltitin kül oranı %75 verimle %40,08'den %22,14'e düşürülmüştür. Toplam kükürt oranı %6,74'den %2,49'a indirilmiştir. Uçucu madde oranı ise % 33,72'den %19,10'a düşürülmüştür.

Duz [49] yaptığı çalışma eritilmiş kostik liç yönteminin asfaltitten pritik ve organik kükürtlerin ve kül yapıcı minerallerin önemli miktarda uzaklaştırılmasında etkili olduğunu ortaya koymuştur. Segürek ve Harbul filonlarından alınan asfaltit örneklerinde eritilmiş sodyum hidoksit ve hafif kuvvetli asit liçinin desülfürizasyon ve deminerilizasyon etkisi araştırılmıştır. Segürek asfaltitinde %76,18 verimle; asfaltit ve NaOH oranı 1/1'de 90 dk ve 400°C sıcaklıkta pritik sülfür %2,35 den %0'a, organik sülfür ise %4,08'den %1,20'ye, toplam sülfür ise %6,74'den %1,20'ye düşmüştür. Kül içeriği %40,08'den %12,16'ya, uçucu madde ise %33,72'den %10,21'e düşürülmüştür. Harbul asfaltitlerinde ise %68,56 verimle; asfaltit ve NaOH oranı 1/1'de 90 dk ve 400 °C sıcaklıkta pritik sülfür %1,50'den %0'a organik sülfür ise %5,25'den %1,24'e toplam sülfür ise %7,02'den %1,54'e düşmüştür. Kül içeriği %32,49'dan %10,32'ye, uçucu madde ise %46,74'den %9,90'a düşürülmüştür.

7.3. Diğer Yöntemler İle Asfaltit Temizleme Çalışmaları

Önal'ın [50] yaptığı çalışmada Şırnak asfaltitlerinin kükürdünün uzaklaştırılması için yüksek alan şiddetli yağ manyetik ayırıcı kullanılmıştır. %85,6 verim ile kükürt oranı %2,94 dan %1,40 indirilmiştir.

Majumder ve arkadaşları [51] asfaltitlerin özelliklerinin iyileştirilmesinde MGS ile yapılan çalışmalar sonucunda, besleme katı oranı ve tambur dönüş hızının elde edilen temiz asfaltitin yanabilir verim ve kül oranında etkili olduğu saptanmıştır. Testler sonucunda %71,23 yanabilir verimle %24,61 kül içeriği ile beslenen asfaltit %14,67 kül içerikli temizlenmiş asfaltit olarak kazanılmıştır.

Abakay ve arkadaşlarının [52], çalışmasında Şırnak asfaltitlerinin aglomerasyon yöntemi ile temizlenmesi araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda sırasıyla; kül %44,8, kükürt %6,0, uçucu madde %38,0 ve sabit karbon oranı %17,2 içerikteki asfaltit numunesi üzerinde çalışma yapılmıştır. Laboratuvar testlerinde, öğütme süresi, kollektör tipi, kollektör olarak kullanılan reaktifin konsantrasyonu, pülp oranı ve karıştırıcı hızının aglomerasyon prosesindeki etkileri araştırılmıştır. Ayrıca deniz suyu ve göl suyunun yanma verimi ve kül içeriğine etkisi de araştırılmıştır. Optimum şartlar 50 dk öğütme süresi, %50 kerosen ve %50 mazot bağlayıcı sıvı türü, %30 kollektör konsantrasyonu, %13 pülp oranı ve 1800 rpm karıştırma hızı olarak belirlenmiştir. %61,5 yanabilir verim ile %40,6 küllü asfaltit elde edilmiştir. Deniz ve göl suyunun kül azaltımına etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

Tosun [53], yaptığı çalışmada Tunçbilek, Bolu Mengen, Kütahya Gediz linyitleri ve Şırnak asfaltitlerinin temiz ürünlerine ikinci temizleme çalışması yapılmıştır. Tüp çöktürücünün performansını ve koagülasyonun temizleme verimini belirlemek ve karşılaştırmak için 2 ve 3 aşamalı 1,5 ve 1,7 gr/cm³ yoğunluklu ZnCl₂ çözeltisinde

ENERJİ KAYNAĞI OLARAK ASFALTİT: OLUŞUMU, İÇERİĞİ, TÜRKİYE REZERVLERİ, TEMİZLENMESİ

yüzdürme batırma yapılmıştır. Şırnak asfaltitinin 100 mikron altında yüzdürme batırma sonucunda kül içeriğinin azaltılabildiği belirlenmiştir. Laboratuvar boyutlarındaki mikrodalga fırını içerisinde numune 3-10 dk işlem görerek kömür yüzeyindeki pirit modifikasyona uğratılmıştır. 3 dk'lık mikrodalgada işlem gören Şırnak asfaltitinde %55 kükürt giderme, seçici koagülasyon kontrol testlerinde ise %44 kükürt giderimine ulaşılmıştır.

Tosun [54], Türk linyitleri ve Şırnak asfaltit örnekleri üzerinde çalışmıştır. Bond bilyalı değirmende 4 mm'nin altına öğütülen asfaltit numunesinden 50 gr'ı laboratuvar tipi mikrodalga fırında 900 watt güçle 30-480 saniye ısıtılmıştır. 10-5 mm boyut fraksiyonunda %52, 3-1,5 mm boyutta %34, 0,5 mm boyutta ise %12 öğütme verimi elde edilmiştir. Mikrodalga aktiveli değirmende daha etkili öğütme sağlanarak Şırnak asfaltitlerinde Hardgrove indeksinde %43 artış belirlenmiştir. Bu çalışmada Şırnak asfaltitinde flotasyon sonucunda kül ve kükürt giderimi sırasıyla %19 ve %22 olarak hesaplanmıştır.

8. SONUÇLAR

Asfaltitler petrol kökenli metamorfizmaya uğramış hidrokarbonlardır. Dünyada ve ülkemizde çeşitli bölgelerde bulunmaktadır. Ülkemizde asfaltit yatakları Şırnak ve Hakkari bölgesinde 82 milyon ton rezerv olarak yayılış göstermektedirler. En büyük rezervlerden birine sahip olan Avgamasya ile birlikte 13 filon olarak yerleşim göstermişlerdir. Ortalama ısı değerleri 3000-6000 kcal/kg, kükürt değeri %4-7, kül değeri ise %35-40 arasında değişmektedir. Kükürt ve kül oranları oldukça yüksektir. Petrol kökenli olması nedeni ile sentetik gaz, sentetik petrol, sıvı yakıt, amonyak, kükürt ve kok eldesinde kullanılmaktadır. Sentetik petrol üretimi üzerine çalışmalar yapılmış ancak ekonomiklik açısından araştırmalar devam etmektedir. Ancak enerji kaynağı olarak kullanım alanı gelişmektedir. Isıtma amaçlı kullanılması için kül ve kükürt oranlarının azaltılmasına yönelik birçok çalışma yapılmıştır. Temizleme yöntemi olarak literatürde özellikle flotasyon, aglomerasyon ve liç ayrıca bazı diğer yöntemler uygulanmıştır. Endüstriyel olarak termik santralde akışkan yataklı kazanlar kullanılarak kükürt oranı azaltılması çalışmaları devam etmektedir. Bu proses sonucu açığa çıkan küllerde de vanadyum, uranyum, molibden, nikel, titanyum bulunduğu tespit edilmiş ve kazanılmaları için laboratuvar çalışmaları halen devam etmektedir. Enerji kaynağı olarak kullanımının dışında; boya, vernik, oto lastiği, elektrik, yalıtım, batarya, su geçirmeyen kabloların yapımında da kullanım alanı bulmaktadır.

Ülkemizde asfaltit rezervlerinin değerlendirilmesi için aşağıdaki öneriler yapılabilir.

- Türkiye de asfaltitlerin değerlendirilmesi önceleri bölgesel evsel ısıtılarda kullanılsa da son yıllarda gelişen teknoloji ile termik santralde kullanılarak 405 MW gücünde elektrik eldesi sağlanmıştır. Bulduğu bölge itibari ile de ekonomik kalkınmanın sağlanabilmesi için enerjiye ihtiyaç vardır. Bu nedenle asfaltitin enerji kaynağı olarak daha fazla kullanılabilmesi için araştırma ve yatırımların yapılması gerekmektedir.
- Sentetik petrol üretimi için piroliz ve akışkan yataklı yakma teknikleri gibi enerji üretiminde kullanılabilmesi için flotasyon, aglomerasyon liç ya da yeni geliştirilecek kombine yöntemler ile ön zenginleştirme yapılarak çevresel etkilerinin azaltılması önem arz etmektedir.
- Yakma sonrası açığa çıkan küllerdeki önemli elementlerin kazanılması sağlanarak, küllere kullanım alanı bulunması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] KOÇ, E., KAPLAN, E.. "Dünyada ve Türkiye'de Genel Enerji Durumu-I Dünya Değerlendirmesi," Termodinamik Dergisi, sayı: 187, s.70-80., 2008.
- [2] THE WORLD BANK. "Gross Domestic Product per Capita by Country in Current US\$," <http://data.worldbank.org/indicator/NY.GDP.PCAP.CD> (erişim tarihi: 23.12.2012).
- [3] BP STATİSTİKAL REVİEW OF WORLD ENERGY. British Petroleum (BP), London, UK., 2012.
- [4] PAMİR, R. KOK, M. V., Pyrolysis kinetics of oil shales determined by DSC and TG/DTG // Oil Shale. Vol. 20, No. 1. P. 57-68, 2003.
- [5] RWE, 2009. World Energy Report.
- [6] AYDIN O., "Çözüm süreci ve madencilik" Madencilik Türkiye Dergisi, ss.82-95. 2013.
- [7] DPT Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 9-58,2001
- [8] KURAL, O., ve PİŞKİN, S., "Asfaltitlerin Değerlendirilmesi ve Konya İlgın Kömürlerinde Katkı Maddesi Olarak Kullanılması" Türkiye 6. Kömür Kongresi 23-27 Mayıs syf, 261-264, 1988.
- [9] MADEN TETKİK ARAMA GENEL MÜDÜRLÜĞÜ RAPORU, "Asfaltit Rezervlerimiz ve Değerlendirme İmkanları", Ankara, s. 10. 1982.

S. DEMİRCİ, O. SİVRİKAYA, H. VAPUR

- [10] MADEN TETKİK ARAMA GENEL MÜDÜRLÜĞÜ RAPORU,; "Asfaltitler ve Türkiye'deki Asfaltit Yatakları", Ankara, 1990.
- [11] KURAL, O., Kömür, Kurtiş Matbaası, İstanbul. 1991.
- [12] ORHUN, F., "Güneydoğu Türkiye'deki Asfaltit Madenlerin Özellikleri, Metamorföz Dereceleri ve Klasifikasyon Problemleri", MTA Enstitüsü Dergisi, 72 s. 146-158, Ankara. 1969.
- [13] NAKOMAN, E, Sedimanter uranyum yatakları ve Türkiye'nin bu yönden olanakları. Prospektör, no. 3, pp, 22, 1977.
- [14] İŞİGANER, T., "Mardin-Silopi-Harbol (Aksu) ve Üçkardeşler Asfaltit Filonlarına ait Jeoloji Raporu", Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü, Ankara, s. 92, 1985.
- [15] PARNELL, J., "Timing of Hydrocarbon-Metal Interactions During Basin Evolution", Source, Transport and Deposition of Metals", Proceedings of The 25 Years SGA Anniversary Meeting Nanncy, s. 573-576, 1991.
- [16] PARNELL, J., "Hydrocarbons and Other Fluids: Paragenesis, Interactions and Exploration Potential Inferred from Pétrographie Studies", Geofluids: Origin, Migration and Evolution of Fluids in Sedimentary Basins Geological Society Special Publication, sayı.78, s. 275-291, 1994 b.
- [17] SALTOĞLU, T., AKYÜZ, T., ve ALPARSLAN, E.,; "Quantitative Determination of Molybdenum, Nickel, Vanadium and Titanium in The Asphaltites and asphaltite ashes by XRF Spectroscopy", Turkish Mineral Resources Exploration Bulletin, sayı. 91, s. 89-93, 1978.
- [18] LEBKÜCHNER, R.F., ORHUN, F. ve WOLF, M.,; "Asphaltic Substances in Southeastern Turkey", American Association of Petroleum Geologists Bulletin, sayı. 56, s. 1939-1964, 1972.
- [19] SEYHAN, I., Doğu ve Güneydoğu Anadolu'nun Kalkınması İçin Önemli Olan Maden Yatakları. 2000.
- [20] TKİ, Asfaltit, Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu Genel Müdürlüğü, Eğitim Dairesi Başkanlığı, Ankara. 2007.
- [21] BERKOWITZ, N., Fossil Hydrocarbons: Chemistry an tecnology . Elseviver Science and Technology, 1st ed., 351p. 1997
- [22] KELSO J. L. and ALFRED R. Powell Bulletin of the American Schools of Oriental Research No. 95 pp. 14-18, 1944.
- [23] KOGEL, J. E., TRİVEDİ, N. C., BARKER, J. M. ve KRUKOWSKİ, S. T. Industrial Minerals and Rocks: Commodities, Markets and Uses. Society for Mining and Exploration, 7th edition, 1548p., 2006.
- [24] JAHANİAN, H.R., SHAFABAKHSH, G., DİVANDARİ H., Performance Evaluation of Hot Mix Asphalt (HMA) Containing Bitumen Modified with Gilsonite. Construction and Building Materials. 131(156-164). 2017.
- [25] (<http://www.oxigil.com/eng/gilsonite/applications/> (erişim tarihi 16,12.2016)
- [26] ERDMAN J., VİRJİNİA G.R., Rates of Oxidation of Asphaltenes And Other Bitumes by Alkaline Permanganate. Geochimica et Cosmochimica Acta veol, 25 pp, 175-188. 1961.
- [27] HAMAMCI, C., KAHRAMAN, F., DÜZ, Z.,M., Desulfurization of southeastern Anatolian asphaltites by the Meyers method. Fuel Processing Technology Volume 50, Issues 2–3, February 1997, Pages 171-177, 1997.
- [28] ZİYADANOĞULLARI R., AYDIN I.,. "Leaching of Asphaltite Ash With H2SO4 and Extraction of Mo, V, U in Solution". Çankaya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Journal of Arts and Sciences : 4 / Aralık. 2005
- [29] ÜNALAN, G., 2010. "Kömür Jeolojisi". MTA Genel Müdürlüğü Eğitim serisi, Ankara.
- [30] HİÇYILMAZ, C., ALTUN, E., "Improvements on combustion properties of asphaltite and correlation of activation energies with combustion results", Fuel Processing Technology Volume 87, Issue 6 ;: 563-570,2006.
- [31] GÖNENÇ O.,. " Asfaltitler ve Türkiye de ki asfaltiti yatakları. MTA Genel Müdürlüğü Raporu (yayımlanmamış)Ankara. 1990.
- [32] ŞENGÜLER, İ.,. Asfaltit Ve Bitümlü Şeylin Türkiye'deki Potansiyeli Ve Enerji Değeri Tmmob Türkiye V1. Enerji Sempozyumu - Küresel Enerji Politikaları Ve Türkiye Gerçeği. 2008.
- [33] KOCAMAN R., KACAMAN B., Kömürden Enerji elde edilmesi. Enerji Verimliliği Forum Ve Fuarı İstanbul, 11-12 Ocak 2017.
- [34] CHİLİNGARİAN, G.V., YEN T.F.,. Bitumes, Asphalts, and tar sand. DDevelopments in Petroleum Science. 1978.
- [35] KARAYİĞİT, A. İ., QUEROL, X. Mineralogy and elemental contents of the Şırnak asphaltite, Southeast Turkey // Energ. Source. Vol. 24. P. 703–713. 2002
- [36] KAVAK O.,CONNAN J., ERİK N.Y., YALÇIN M.N.; Organic Geochemical Characteristics of Şırnak Asphaltites in Southeast Anatolia ,Turkey. Oil Shale vol.27, no:1, pp 58-83. 2010.

ENERJİ KAYNAĞI OLARAK ASFALTİT: OLUŞUMU, İÇERİĞİ, TÜRKİYE REZERVLERİ, TEMİZLENMESİ

- [37] Demir E., Atalay M. Ü., Özbayoğlu G., Sivrikaya O., Cleaning of Şırnak Karatepe asphaltites, Edited by Gülsoy Ö.Y., Ergün L., Can N.M., Çelik İ.B., 6-8 October, Kapadokya, Nevşehir, Turkey, XIIth International Mineral Processing Symposium, 1, 957-963; 2010.
- [38] SAYDUT A, DUZ MZ, TONBUL Y, BAYSAL A, HAMAMCI C. Separation of liquid fractions obtained from flash pyrolysis of asphaltite. *J Anal Appl Pyrol.*; 81: 9, 5-99, 2008a.
- [39] ÖNAL G. GİRĞİN S., A study on the beneficiation of asphaltite. *Proceedings of the 9th Balkan Mineral Processing Congress. Istanbul. Turkey*; 379–383. 2001.
- [40] DOYMAZ, D., GÜLEN, J., PİŞKİN, S., "Removal of mineral matter from Silopi asphaltites by stepwise methods", *Yıldız Teknik Üniversitesi Dergisi*, 2003.
- [41] AYHAN, F.D., ABAKAY, H., KAHRAMAN, F., "Deashing of Şırnak asphaltites by froth flotation", *Madencilik Vol 42 No. 1*, 2003: 27-34.
- [42] DEMİR, E., *Cleaning of Şırnak Karatepe Asphaltites. A Thesis submitted to Middle East Technical University. 2009*
- [43] TEMEL H.A., "Salt Flotation of Şırnak Asphaltite". *Energy sources Part A., Recovery, Utilization and Environmental Effects.* 33: 2147-2156. 2011.
- [44] GÜNEY, A., YÜCE, A. E., GÜL, A., BULUT, G., ÖZER M., BURAT, F.,. *Proceedings of 14 th International Mineral Processing Symposium- Kuşadaşı Turkey. Syf: 313-319.* 2014.
- [45] Güney A, Burat F., KAYADUMAN M., KANGAL O., "Deminerlization of asphaltite using free jet flotation". *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering.* 12:42-49. 2016.
- [46] TOSUN İ.Y., Şırnak Asfaltitlerinin yıkanabilirliği ve toz kömür yıkama tesisi yatırım maliyet risk etüdü. 20. Kömür Kongresi. P:1-12, 2016.
- [47] DOYMAZ, I., GULEN, J., PİSKİN, S. and TOPRAK, S."The Effect of Aqueous Caustic and Various Acid Treatments on the Removal of Mineral Matter in Asphaltite," *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 29:4,: 337 -346. 2007
- [48] SAYDUT, A., DÜZ, M. Z., ERDOĞAN, S., TONBUL, Y., HAMAMCI, C.,. *Chemical leaching on sülfür and mineral matter removal from Asphaltite (Harbul, SE Anatolia, Turkey). Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. Syf: 383-391.* 2007.
- [49] DUZ, M. Z., ERDOĞAN, S., SAYDUT, A., MERDİVAN, M. and HAMAMCI, C., "Effect of Molten Caustic Leaching on Deminerlization and Desulfurization of Asphaltite", *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 30:17,: 1637-1644; 2008.
- [50] ÖNAL, G., "Linyit Kömürlerinin Kükürden Arındırılması", *Türkiye 1. Kömür Kongresi.*: 651-659, 1978
- [51] MAJUMDER, A. K., BHOİ, K S; BARNWAL, J P., "Multi-gravity separator: an alternate gravity concentrator to process coal fines", *Minerals & Metallurgical Processing Vol. 24, No. 3.*: 133-138. 2007.
- [52] ABAKAY, H., AYHAN, F.D., KAHRAMAN, F., "Selective oil agglomeration in Şırnak asphaltite beneficiation", *Fuel Journal Vol 83* ,: 2081-2086. 2004.
- [53] TOSUN İ.Y., *Microwave Activated Desulfurization Of Turkish Coals And Lignite, Şırnak Asphaltite - Micro Selective Coagulation In Modified Tube Settling Seperator. XVII. Balkan Mineral Processing Congresss. 77-86. Antalya/Turkey.* 2017.
- [54] TOSUN Y. İ., *Microwave Activated Crushing And Grinding Of Turkish Coals And Shale For Cleaning, and Desulfurization. IJCCE 2017, International Journal of Clean Coal and Energy, 2017.*