

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ŞIRNAK-ÜÇKARDEŞLER ASFALTİT FİLONUNUN
GAZ İÇERİĞİ VE KENDİLİĞİNDEN YANMA
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Anıl SOYLU

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Maden Mühendisliği Programı

TEMMUZ 2024

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ŞIRNAK-ÜÇKARDEŞLER ASFALTİT FİLONUNUN
GAZ İÇERİĞİ VE KENDİLİĞİNDEN YANMA
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

**Anıl SOYLU
(505182001)**

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Maden Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Abdullah FİŞNE

TEMMUZ 2024

ISTANBUL TECHNICAL UNIVERSITY ★ GRADUATE SCHOOL

**INVESTIGATION OF GAS CONTENT AND SPONTANEOUS COMBUSTION
CHARACTERISTICS OF ŞIRNAK-ÜÇKARDEŞLER ASPHALTITE VEIN**

Ph.D. THESIS

**Anıl SOYLU
(505182001)**

Department of Mining Engineering

Mining Engineering Programme

Thesis Advisor: Prof. Dr. Abdullah FİŞNE

JULY 2024

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 505182001 numaralı Doktora Öğrencisi Anıl SOYLU, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ŞIRNAK-ÜÇKARDEŞLER ASFALTİT FİLONUNUN GAZ İÇERİĞİ VE KENDİLİĞİNDEN YANMA ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Abdullah FİŞNE**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Hanifi ÇOPUR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ümit ÖZER
İstanbul Üniversitesi

Doç. Dr. Cüneyt Atilla ÖZTÜRK
İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Abdülkadir KARADOĞAN.....
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : 24 Mayıs 2024
Savunma Tarihi : 5 Temmuz 2024





Eşime, aileme ve iyi kalpli insanlara,



ÖNSÖZ

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen faaliyetlerde birçok kişinin yeri doldurulamaz yardımları olmuştur. İsmi anılmayan ancak vesile olmuş nicelerine teşekkür ederek haklarında iyi dileklerimi sunuyorum.

Tez konusu sahaya erişmemi, laboratuvar imkanlarını sınırsızca kullanmamı sağlayan ve tezim hakkında her türlü özgürlüğü tesis eden danışman hocam Prof. Dr. Abdullah FİŞNE'ye teşekkür ederim. Deneyimlerini aktardığı ve gösterdiği sabır için minnettarım. Prof. Dr. Ahmet ARISOY ve Dr. Burhan YÖRÜK'e kendiliğinden yanma olgusu hakkında yıllarca biriktirdikleri deneyim ve imkanları paylaştıkları için teşekkür ederim.

Emekli olan hocamız Prof. Dr. Gündüz ÖKTEN'e sevgi dolu yaklaşımı ve tez kapsamındaki kritik deneyleri gerçekleştirdiğim laboratuvarın temellerini attığı için teşekkür ederek kullandığım cihazların temininde önemli emeği olan vefat etmiş hocamız Prof. Dr. Orhan KURAL'ı rahmetle anıyorum. Gaz içeriği ölçümü ve başka birçok konuda bana birşeyler katan, benimle arazilerde zorluklara göğüs geren laboratuvar partnerlerim Dr. Samet Can ÖZER, Dr. Olgun ESEN ve doktora adayı Ata RAMAZANİ-REND'e teşekkür ederim. İTÜ Maden Fakültesi ve özellikle Maden Mühendisliği Bölümü akademik personelini destekleri ve yol gösterici öğütleri için şükranla anıyorum. Tez konusu saha çalışmalarının yürütülmesi esnasında yardımlarını esirgemeyen ve yakın davranışlarıyla beni mutlu etmiş olan başta jeoloji mühendisi Çağatay KIZILATEŞ olmak üzere bütün Şırnak Enerji A.Ş. ve Silopi Elektrik Üretim A.Ş. çalışanlarına teşekkür ederim.

Beni yetiştiren, gözeten, sadece karşılıksız sevgiyle destekleyen aileme bu tezdeki dolaylı ancak büyük emekleri için teşekkür ederim.

Beni destekleyen, benimle birlikte ofislerde ve laboratuvar köşelerinde sabahlayan, her anlamda arkamı toplayan, birbirimize çalışmalarımızda asistan olduğumuz sevgili eşim Öğr. Gör. Nuray YERLİ SOYLU'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Haziran 2024

Anıl SOYLU
(Maden Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SEMBOLLER	xv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xix
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1 Asfaltitlerin Kullanım Alanları	3
2.2 Dünya’da Asfaltit Oluşumları	3
2.3 Güneydoğu Anadolu Asfaltitleri	5
2.4 Üçkardeşler Filonu Özellikleri	8
2.5 Bitümlü Formasyonların Gaz İçeriği.....	10
2.6 Kömürün Kendiliğinden Yanması	11
2.7 Bitümlü Formasyonlarda Por Karakteri	13
3. YÖNTEM.....	17
3.1 Numunelerin Eldesi.....	17
3.2 Gaz İçeriğinin Belirlenmesi	19
3.3 Kuluçka Deneyi.....	20
3.4 Gaz Bileşiminin Belirlenmesi	20
3.5 Fiziksel Sorpsiyon Deneyleri	22
3.6 Termal Analiz.....	23
3.7 Mekanik Deneyler	23
3.8 Kısa Kimyasal Analiz ve Elementel Analiz	24
3.9 Kızılötesi Spektroskopi	24
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	27
4.1 Kısa Kimyasal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	27
4.2 Element Analizi Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	30
4.3 Asfaltit Yüzeyinde Bulunan Organik Radikaller	31
4.4 Üçkardeşler Filonunun Gaz İçeriği	32
4.5 Gaz İçeriğinin Bileşimi	34
4.5.1 Kalitatif araştırma ve gaz bileşimi ortalamasına doğrudan yakınsama.....	34
4.5.2 Gaz bileşimi trendleri.....	36
4.5.3 Matematiksel model.....	38
4.5.4 Ağırlıklı ortalama gaz oranlarının belirlenmesi	39
4.5.5 Gaz bileşimi trendlerinin gazın enerji içeriğine etkisi	42
4.5.6 Gaz bileşimi trendlerinin gazın patlayıcılık parametrelerine etkisi	44
4.5.7 Hesaplanan gaz oranlarının jeolojik yorumlaması.....	46

4.5.8 Artık gaz kompozisyonunun değeriendirilmesi	47
4.6 Asfaltitlerin Gözenekliliğı	50
4.6.1 Farklı degaz sıcaklıklarında asfaltit yüzey alanının değışimi	50
4.6.2 Asfaltitlerin mezopor ve mikropor karakteri	51
4.6.3 Asfaltit gözeneklerinin gaz içeriğı ile ilişkisi	56
4.7 Termal Analiz Sonuçlarının Değeriendirilmesi	60
4.8 Asfaltitlerin Kendiliğinden Yanma Davranışını	63
4.8.1 Kuluçka deneyleri	63
4.8.2 Kendiliğinden yanma ürünü gazların oluşumu	66
4.8.3 Tepkime kinetiğı	68
4.8.4 Organik radikallerin kendiliğinden yanma sürecinde değışimi	73
4.8.5 Sıcaklık değışiminin malzeme dayanımı üzerindeki etkisi	74
4.9. Asfaltitlerin Yeraltı Madencilğinde Gaz Geliri ve Kendiliğinden Yanmanın Değeriendirilmesi	75
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	79
KAYNAKLAR	83
ÖZGEÇMİŞ	91

KISALTMALAR

BET	: Brunauer-Emmett-Teller
BJH	: Barrett-Joyner-Halenda
BTS	: Brazilian Çekme Dayanımı
CO₂ Ad.	: Gaz Kromatografisi
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonları Teorisi
D-A	: Dubinin-Astakhov
D-R	: Dubinin-Radushkevich
DSC	: Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
EA	: Elementel Analiz
GB	: Gaz Bileşimi
GC	: Gaz Kromatografisi
Gi	: Gaz İçeriği
FID	: Alev İyonlaştırma Dedektörü
FTIR	: Fourier-Transform Kızılötesi Spektroskopisi
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
KA	: Kısa Analiz
KT	: Kuluçka Testi
N₂ Ad.	: Gaz Kromatografisi
PLSI	: Nokta Yük Dayanım İndeksi
TCD	: Isı İletkenlik Dedektörü
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TOC	: Toplam Organik Karbon
UCS	: Tek Eksenli Basma Dayanımı
USBM	: United States Bureau of Mines



SEMBOLLER

A	: Frekans faktörü
AIT_i	: Bir gaz bileşiğinin öz ateşleme sıcaklığı
AIT_{mix}	: Gaz karışımının öz ateşleme sıcaklığı
Q₁	: Kayıp gaz içeriği
Q₂	: Yayılan gaz içeriği
Q₃	: Artık gaz içeriği
H₂	: Hidrojen
N₂	: Azot
CO₂	: Karbon dioksit
CH₄	: Metan
C₂H₆	: Etan
C₂H₂	: Asetilen
C₃H₈	: Propan
dT/dt	: Sıcaklığın zamana göre değişimi
E_a	: Aktivasyon Enerjisi
i-C₄H₁₀	: İzobütan
k	: Hız sabiti
LEL_i	: Bir gaz bileşiğinin alt patlama sınırı
LEL_{mix}	: Gaz karışımının alt patlama sınırı
n-C₅H₁₂	: Normal pentan
n-C₆H₁₄	: Normal heksan
R	: Evrensel gaz sabiti
T	: Sıcaklık(Kelvin)
V%	: Gazın hacimsel yüzdesi



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Şırnak Segürük Filonu Kül Kompozisyonu (Ayhan ve diğ, 2004).....	8
Çizelge 2.2 : Üçkardeşler filonu gaz içeriği ölçüm sonuçları(Öztürk ve diğ, 2015)...	9
Çizelge 2.3 : Kömür ranklarında gaz içeriğinin değişimi (Zou, 2017).....	10
Çizelge 2.4 : Şeyl havzalarında gaz içeriği ve jeokimyasal parametreleri (Zou, 2017).	11
Çizelge 3.1 : Numunelere uygulanan analizler. (Gl: Gaz içeriği, GB: Gaz bileşimi, KA: Kısa analiz, EA: Elemental analiz, TOC: Toplam organik karbon, FTIR: Fourier transform kızılötesi spektroskopisi, N ₂ Ad.: Düşük sıcaklıkta azot adsorpsiyonu, CO ₂ Ad.: Düşük sıcaklıkta karbon dioksit adsorpsiyonu, BTS: Brazilian Çekme Dayanumu, PTSI: Nokta yük dayanım indeksi, KT: Kuluçka testi, TGA/DSC/DTA: Termogravimetrik analiz/Diferansiyel taramalı kalorimetri/Diferansiyel termal analiz) ...	18
Çizelge 4.1 : Numunelerin kısa kimyasal analiz sonuçları.....	28
Çizelge 4.2 : Numunelerin element analiz sonuçları ve elementlerin atomik oranları.	30
Çizelge 4.3 : Numunelere ait orijinal bazda ve kuru-külsüz bazda gaz içeriğinin bileşenleri(Q ₁ : Kayıp gaz, Q ₂ : Yayılan Gaz, Q ₃ : Artık Gaz).....	32
Çizelge 4.4 : Gaz bileşimi numunesinde ölçülen oranlar.	35
Çizelge 4.5 : Bileşimdeki baskın gazlar için hesaplanan doğal logaritmik gaz kompozisyonu trend fonksiyonlarının sabitleri ve belirlilik katsayıları.....	39
Çizelge 4.6 : Çok noktada yayılan gaz bileşimi sonuçlarının ağırlıklı ortalaması(M%: Kütlesel oran, V%: Hacimsel oran).	40
Çizelge 4.7 : Gaz bileşiklerinin net enerji içeriği (Eng ve diğ, 2008).	42
Çizelge 4.8 : Gaz bileşiklerinin öz ateşleme sıcaklıkları ve alt patlayıcı sınırları (Dimian ve diğ, 2014; Coward ve Jones, 1952).	44
Çizelge 4.9 : Numunelerin artık gaz kompozisyonları.	48
Çizelge 4.10 : Düşük basınçta N ₂ ve CO ₂ adsorpsiyon deney sonuçlarının özeti.	52
Çizelge 4.11 : Numunelerin farklı bölgelerde aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü değerleri.	71
Çizelge 4.12 : Asfaltitin kendiliğinden yanma sürecinde ana bölgeler.	72



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : (A) 56 mm çaplı Üçkardeşler asfaltiti-Güneydoğu Anadolu/Türkiye, (B) Guangyuan asfaltiti-Kuzeybatı Seşuan/Çin(Zhu ve diğ, 2020), (C) Güney Avusturalya kıyı hattı asfaltiti(McKirdy ve diğ, 2019).....	5
Şekil 2.2 : Şırnak asfaltit filonları statigrafik kesiti (Kara-Gülbay ve Korkmaz, 2012).....	6
Şekil 2.3 : Şırnak asfaltitleri hidrojen indeksi-Tmax diyagramı(Kavak, 2011).....	7
Şekil 2.4 : Üç kardeşler filonu 3B modeli (Öztürk ve diğ, 2015).....	9
Şekil 3.1 : Numunelerin elde edildiği sondaj kuyularının kesit görüntüsü.....	17
Şekil 3.2 : #4 no'lu numunede kayıp gaz(Q ₁) ve yayılan gaz(Q ₂) tayini.....	19
Şekil 4.1 : Kimyasal bileşenlerin ortalama ve standart sapma değerleri.....	27
Şekil 4.2 : 950 °C'de bekletilerek uçucu maddesi uzaklaştırılmış numune.....	29
Şekil 4.3 : Numunelerin kerojen tipi, atomik H/C ve O/C oranları.....	31
Şekil 4.4 : Numunelerin FTIR spektrogramları.....	31
Şekil 4.5 : Farklı kot seviyelerinde orijinal ve kuru-külsüz bazda gaz içerikleri.....	33
Şekil 4.6 : Numunelerin gaz içeriklerinin bileşenleri.....	34
Şekil 4.7 : #4 no'lu numunenin yayılan gaz oranlarının zamana bağlı değişimi.....	36
Şekil 4.8 : Numunelerin kompozisyonunda gaz bileşiklerin hacimsel oranları.....	41
Şekil 4.9 : Numunelerin kompozisyonunda gaz bileşiklerin kütle oranları.....	42
Şekil 4.10 : Desorpsiyon sürecinde yayılan gazın enerji içeriğinin değişimi.....	43
Şekil 4.11 : Desorpsiyon sürecinde yayılan gazın alt patlama sınırı ve öz ateşleme sıcaklığının değişimi.....	45
Şekil 4.12 : Propanın etanla ilişkisi.....	46
Şekil 4.13 : Asetilenin propanla ilişkisi.....	46
Şekil 4.14 : Etanın propana oranının derinlik ile ilişkisi.....	47
Şekil 4.15 : Artık gaz kompozisyonunda etanın propana oranının derinlikle ilişkisi.....	49
Şekil 4.16 : 30 °C sıcaklıkta degaz yapılmış #16 nolu numunenin izoterm eğrisi(Soylu ve diğ, 2024).....	50
Şekil 4.17 : Trend of BET yüzey alanı ve BJH ortalama por çapı değerlerinin degaz sıcaklığı ile değişimi(APW: Ortalama por çapı, BET: BET yüzey alanı, T: Degaz sıcaklığı)(Soylu ve diğ, 2024).....	51
Şekil 4.18 : Numunelerin düşük basınçta N ₂ adsorpsiyon izotermi.....	53
Şekil 4.19 : Numunelerin 2 – 50 nm aralığında kısmi por alanı dağılımı.....	54
Şekil 4.20 : Numunelerin 2 – 50 nm aralığında kısmi por hacmi dağılımı.....	54
Şekil 4.21 : Numunelerin düşük basınçta CO ₂ adsorpsiyon izotermi.....	55
Şekil 4.22 : Numunelerin 0,4 – 1,2 nm aralığında kısmi por hacmi dağılımı.....	55
Şekil 4.23 : Fay ilişkili numune hariç BET yüzey alanı ve gaz içeriğinin ilişkisi.....	57
Şekil 4.24 : Fay ilişkili numune hariç BET yüzey alanı ve desorbe olan gaz içeriğinin ilişkisi.....	57

Şekil 4.25 : Etanın propana hacimsel oranının BET yüzey alanının D-R yüzey alanına oranıyla ilişkisi.....	58
Şekil 4.26 : Propanın asetilene hacimsel oranının BET yüzey alanının D-R yüzey alanına oranıyla ilişkisi.....	59
Şekil 4.27 : i-Bütanın D-R yüzey alanıyla ilişkisi.....	59
Şekil 4.28 : #7 nolu numunenin azot akışı altında TGA/DSC/DTA eğrileri (Soylu ve diğ, 2024).....	61
Şekil 4.29 : #7 nolu numunenin hava akışı altında TGA/DSC/DTA eğrileri (Soylu ve diğ, 2024).....	62
Şekil 4.30 : #10, #15 ve #16(A, C ve D (Soylu ve diğ, 2024)) numunelerine ait kuluçka deneyinde elde edilen sıcaklık zaman eğrileri.....	64
Şekil 4.31 : % 30 nem içeriğine sahip bir linyit numunesinin kuluçka deneyi sonuçları (Yoruk ve Arisoy, 2021).....	65
Şekil 4.32 : Düşük sıcaklıkta ısınma eğiminin ilk rampa süresi, oyalanma süresi, kuluçka süresi, ısıl sürüklenme eğimi ve oksijenin karbona oranı ile ilişkisi(Soylu ve diğ, 2024).....	66
Şekil 4.33 : Kuluçka sürecinde gaz çıkış hattında bileşiklerin hacimsel oranları(Soylu ve diğ, 2024).....	67
Şekil 4.34 : 40 ve 100 °C arasında gaz çıkış hattında bileşiklerin hacimsel oranları(Soylu ve diğ, 2024).....	68
Şekil 4.35 : Kuluçka sürecinde #10 nolu numunenin Arrhenius çizimi(Soylu ve diğ, 2024).....	70
Şekil 4.36 : Kuluçka sürecinde #15 nolu numunenin Arrhenius çizimi(Soylu ve diğ, 2024).....	70
Şekil 4.37 : Kuluçka sürecinde #16 nolu numunenin Arrhenius çizimi(Soylu ve diğ, 2024).....	71
Şekil 4.38 : Kendiliğinden yanma sürecinde FTIR spektrogramlarının değişimi (orijinal ve üç farklı sıcaklıkta sonlandırılan kuluçka deneyi sonrası)(Soylu ve diğ, 2024).....	73
Şekil 4.39 : Yüksek sıcaklıkta ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş PLSI ve BTS deneylerinin sonuçları(Soylu ve diğ, 2024).....	75

ŞIRNAK ÜÇKARDEŞLER ASFALTİT FİLONUNUN GAZ İÇERİĞİ VE KENDİLİĞİNDEN YANMA ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Asfaltitler, kömür ve bitümlü şeylin yanında üçüncü grup hidrokarbonları oluşturan Türkiye için önemli enerji hammaddeleridir. Yerüstünden üretimlerinin yavaş yavaş ekonomik sınırlarına yaklaşması nedeniyle asfaltitlerin yer altı madenciliği Türkiye için gelecekte önem kazanacaktır. Asfaltitlerin kimyasal bileşimi benzersiz özelliklere sahip olmasına rağmen, kömür ve bitümlü şeyllerle pek çok benzerliğe sahiptirler. Bu nedenle yer altı kömür madenciliğine eşlik eden iş güvenliği riskleri asfaltitler için de kritik bir konudur. Gelecekteki yeraltı asfaltit madeni tasarımlarına bir temel oluşturmak amacıyla havalandırmayla ilgili konuların ele alınması ve karakterize edilmesi gerekmektedir. Bu sebeple mevcut çalışmada asfaltitlerin gaz içeriği ve kendiliğinden yanma karakterinin ortaya konulması hedeflenmiştir. Bu çalışmada verilen sonuçlar ve bilgiler sadece asfaltit madenciliğini desteklemekle kalmayıp, aynı kömür madenciliğine de farklı bir bakış açısı da getirmektedir.

Şırnak asfaltitlerinin bir üyesi olan Üçkardeşler filonu bu kapsamda incelenmiştir. Dikey yerleşimli filonu izometrik olarak kesen iki eğimli sondaj kuyusundan toplanan on altı adet karot numunesi üzerinde yapılan birçok deneyle hedeflenen konular araştırılmıştır. Gaz içeriği USBM direkt yöntemi uygulanarak ölçülmüştür. Bunun için karot numuneleri yeryüzüne ulaşır ulaşmaz desorpsiyon kanisterlerine yerleştirilmiş ve ölçümlerin bir kısmı sondaj alanında yapılmıştır. Gaz içeriğinin bileşiminin belirlenmesi için, desorpsiyon süreci sırasında yayılan gazdan dört kez numune alınmış ve ölçülmüştür. Ek olarak süreç sonunda karotlar kanisterden çıkartılarak artık gaz miktarı ölçümleri sırasında bileşimi de belirlenmiştir. Sonuçlara göre Üçkardeşler filonu görece homojen davranış göstermektedir. Numunelerin ortalama nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon içerikleri %5,3, %37,2, %48,5 ve %9,0'dır. Ortalama gaz içeriği 1,68 m³/t olmakla birlikte fayla kesişen bölgede 2,78 m³/t seviyesine çıkmaktadır. Yayılan gazda ortalama metan, etan, propan ve asetilen oranları %68,18, %20,66, %8,47 ve %1,74'tür. Bileşim, düşük miktarda karbon dioksit ve hidrojen içermekle beraber çoğunlukla hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Desorpsiyon sürecinde metan ve hidrojen azalan eğilimler gösterirken, etan, propan, asetilen, i-bütan ve n-heksan logaritmik fonksiyonlarla temsil edilebilecek şekilde artan eğilimler göstermektedir. Artık gaz bileşimi, düşük miktarda metan ve etan ile yüksek miktarda asetilen ve diğer hidrokarbonları içermektedir. Derinliğin etan yerine propanı, propan yerine asetileni tercih ettiği anlaşılmaktadır. Artık gaz içeriği toplam gaz içeriğinin yaklaşık %10'udur. Gazların asfaltit gövdesinden desorpsiyon kolaylığı şu şekilde sıralanmıştır: H₂ > CH₄ > C₂H₆ > C₃H₈ > C₂H₂ > i-C₄H₁₀ > n-C₅H₁₂ > n-C₆H₁₄.

Asfaltitlerin mezopor ve mikropor yapıları, bu yapıların kimyasal karakteristik özellikleri ve gaz içeriğiyle ilişkileri incelenmiştir. Öğütülmüş asfaltit numuneleri üzerinde elementel analiz, organik karbon tayini ve kızılötesi spektroskopisi yapılarak organik kısmının kimyasal karakteri ortaya konulmuştur. Düşük basınçta N₂ ve CO₂

izotermeleri üretilerek mezopor ve mikropor yapılarına ait temel parametreler elde edilmiştir. Gaz içeriği, gaz bileşimi ve kısa analiz verileriyle birleştirilerek bütün bu unsurların birbirleriyle ilişkileri masaya yatırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan anlaşıldığı üzere asfaltitler IUPAC sınıflandırmasına göre Tip 3 grubunda yer alan izotermelere sahip olarak 1.05 ve 1.55 m²/g arasında değişen BET yüzey alanına sahiptir. Dubinin-Radushkevich yüzey alanları 10.5 ve 16.1 m²/g arasında değişmektedir. Asfaltit yüzeyinde diğer hidrokarbonlarla benzerlikler arz eden –CH, –CH₂, –CH₃, –C₂S=O, –OH, C=C ve C≡C organik radikallerinin bulunduğu görülmüştür. Asfaltitin gaz içeriğinin yaklaşık % 85’ini oluşturan metan ve etan gazlarının mezoporlarda yoğunlaştığı, bu mezoporların çoğunlukla yayılma kanallarına bağlı olduğu anlaşılmıştır. Propan, asetilen, izobütan ve diğer gazların büyük ölçüde mikroporlarla ilişkili olduğu, benzer geometrik büyüklüklere sahip olmaları sebebiyle mikroporların tek molekül içerdikleri tespit edilmiştir.

Elde edilen numuneler üzerinde kuluçka deneyi yapılarak zamana bağlı sıcaklık verileri elde edilmiş, kuluçka deneyi esnasında kompozisyonu analiz edilen gaz numuneleri alınmış, yanmaya maruz kalan malzemenin farklı sıcaklıklarda spektrogramları elde edilmiştir. Numuneler üzerinde bu deneylerin yanısıra TGA/DSC/DTA ile termal analiz, degaz sıcaklığına bağlı BET yüzey alanı ve BJH pore çapı, sıcaklığa bağlı mekanik deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre asfaltit ve düşük ranklı kömürlerin kendiliğinden yanma davranışları temelde aynı sebeplere dayansa da bazı farklılıklar göstermektedir. Kömürlerde nemden kaynaklanan 100 °C civarında gerçekleşen oyalanma, asfaltitlerde bir başka faz değişikliği olan erime ile 60-80 °C aralığında oluşmaktadır. –OH grupları bu oyalanma bölgesine kadar önemli ölçüde azalarak ilk oksidasyon sürecini taşımakta daha sonra –CH ve –CH₂ gelmekte ve ısıl sürüklenme başlamaktadır. Bununla birlikte asfaltitlerde artan sıcaklıkla yüzey alanı ve por çapları azalarak oksidasyon kapasitesini düşürmektedir. Artan sıcaklıkla asfaltitlerin basma ve çekme dayanımları önemli ölçüde düşmektedir. Kömürlerdeki gibi karbon dioksit ve karbon monoksitin kendiliğinden yanmayı ihbar edici nitelikte olup karbon monoksitin sıcaklıkla düzenli artış gösterdiği görülmüştür. Asfaltitin kendiliğinden yanmasında 75 °C’den sonra homojen reaksiyon gerçekleştiği oluşan Arrhenius formu ile görülmüştür.

INVESTIGATION OF GAS CONTENT AND SPONTANEOUS COMBUSTION CHARACTERISTICS OF ŞIRNAK ÜÇKARDEŞLER ASPHALTITE VEIN

SUMMARY

Asphaltite holds importance as an energy raw material for Türkiye, comprising the third group of hydrocarbons alongside coal and oil shale. Underground mining of asphaltites will be an issue for Türkiye in the future since surface excavations are slowly closing to their economic limit. Although chemical composition of asphaltites have unique features, they share many similarities with coal and oil shale. Therefore, occupational safety risks accompanying underground coal mining are critical issues for asphaltites as well. In order to establish a base for future underground asphaltite mine developments, ventilation related issues must be handled and characterized. In this study, a good part of this task is presented that gas content and spontaneous combustion character of asphaltites is revealed. The results and insights given in this work are not only promoting asphaltite mining but also providing different perspective into coal mining.

In order to research on gas content and spontaneous combustion potential of asphaltites, 16 samples were collected from Üçkardeşler asphaltite vein located in Şırnak province of Southeastern Türkiye. The samples are obtained from two inclined drillholes isometrically cutting through vertical asphaltite vein. The core samples are obtained and prepared according to experimental procedure.

Thirteen samples having equal intervals were used to research gas content character of the vein. The samples were put into desorption canisters at drill site, and initial measurements were carried out on the spot. After couple of days, the canisters are transported to Istanbul Technical University, Faculty of Mines, Mine Ventilation and Safety Laboratory. The United States Bureau of Mines (USBM) direct method was employed to determine the gas content. Gas composition analysis was performed on gas samples, which were collected four times throughout the desorption period. Residual gas composition is determined as well. During desorption period, methane and hydrogen ratios exhibited decreasing trends, while others have increasing trends. In evaluating of the collected data, the desorption order between gas compounds are revealed. Logarithmic trend functions are generated to estimate the concentrations of gas compounds at specific time points. With these functions and gas content measurement data, weighted average concentrations for gas compounds are determined. These concentration functions and the weighted average results are used to create engineering tools showing unit energy content of desorbed gas through desorption period both instantaneous and cumulative. Similarly, change in lower explosive limit and auto-ignition temperature during desorption period is shown. The weighted average gas concentrations obtained are used to interpret geological insights as they are the actual gas composition of the samples. In the study, gas content characteristic properties of Üçkardeşler asphaltite vein is comprehensively presented.

Accordingly, the mean gas content, excluding one sample with a value of 2.78 m³/t at a location near a fault intersection, was found to be 1.66 m³/t. The average volumetric concentrations of methane, ethane, propane, and acetylene in the desorbed gas were determined as 61.6%, 24.5%, 10.7%, and 2.3%, respectively. The remaining part primarily consisted of heavier hydrocarbons, with low amounts of carbon dioxide and hydrogen. It is understood that depth favors propane over ethane while it favors acetylene over propane. Residual gas content is approximately 10 % of overall gas content. Ease of desorption of gases from asphaltite body is put in order as H₂ > CH₄ > C₂H₆ > C₃H₈ > C₂H₂ > i-C₄H₁₀ > n-C₅H₁₂ > n-C₆H₁₄.

After the gas content investigation, the samples recovered from the desorption canisters to be used in following experimental procedure. Proximate analysis was applied on all collected samples. Proximate analysis results as well as other experiments reveal relatively homogeneous nature especially when compared with low rank coals. The average moisture, ash, substance contents and fixed carbon contents of the samples are 5.3%, 37.2%, 48.5% and 9.0%.

Six of the gas content samples are selected to characterize mesoporous and microporous structures of asphaltites, chemical characteristics and their relations with the gas content of asphaltite. The essential parameters of mesopore and micropore structures were obtained by producing N₂ and CO₂ isotherms at low pressure. Infrared spectroscopy, elemental analysis and organic carbon determination were performed on pulverized asphaltite samples to reveal the chemical character of the organic part. The gas content, composition and data of the samples and their relations with pore structures are discussed. The results indicate that the asphaltite samples have BET surface areas ranging between 1.05 and 1.55 m²/g, having isotherms in Type 3 group according to IUPAC classification. Dubinin-Radushkevich surface area values vary between 10.5 and 16.1 m²/g. It has been observed that there are -CH, -CH₂, -CH₃, -C₂S=O, -OH, C=C and C≡C organic radicals on the asphaltite surface, which exhibit similarities to other geological hydrocarbons. The results are showing that methane and ethane gases, which constitute approximately 85% of the gas content of asphaltite, are concentrated in the mesopores, and these mesopores are mostly connected to the open desorption channels. It has been determined that propane, acetylene, isobutane and other gases are mostly associated with micropores, and because they have similar geometric sizes with micropores, they contain a single molecule.

Four of the samples were used to explore the potential for spontaneous combustion during underground mining production and describes a generalized process by highlighting similarities and differences with self-heating of coal. Incubation tests, gas composition analysis, and infrared spectroscopy of self-heated material through incubation period were conducted. Thermal analysis, surface area and pore diameter change with temperature, mechanical testing for different temperatures, proximate analysis, and ultimate analysis were performed on the samples. The results reveal key attributes in the spontaneous combustion behavior of asphaltites compared to low-rank coals. Change in phase, melting, present between 60-80 °C, replaces the moisture-related retention observed in coals. The role of different functional groups, such as -OH, -CH, and -CH₂, in fueling the initial oxidation processes and other radicals initiating thermal runaway is identified. The reduction in surface area and pore diameters of asphaltites at higher temperatures limit their oxidation capacity. The compressive and tensile strengths of asphaltites significantly decrease with temperature. Similar to coals, carbon dioxide and carbon monoxide are indicative of spontaneous combustion, with carbon monoxide exhibiting a regular increase in

temperature. The Arrhenius form confirms the occurrence of homogeneous reactions in asphaltite spontaneous combustion after 75 °C. Main spontaneous combustion zones of incubation period are identified as initial oxidation ramp, retention zone and thermal runaway zone which is divided into two for asphaltites as weak and strong.

These findings presented in this study provides valuable insights into spontaneous combustion and gas content related issues. A universal mechanisms and warning signs of spontaneous combustion, aiding in the development of effective prevention strategies are given. A new method for gas content exploration activities is described and applied to be an example. Relationship of pore structure with gas content is explained in details. In conclusion part, all key findings of this thesis are listed.





1. GİRİŞ

Asfaltitler, yüksek hidrokarbon ve enerji içerikleri nedeniyle enerji üretiminde kullanılan hammaddelerdir. Hidrokarbon içeren kayalar arasında kömür ve bitümlü şistlerden farklı bir grup olarak sınıflandırılırlar. Petrol türevi malzeme olarak sığ derinlik koşullarında oluştukları düşünülmektedir. Bununla birlikte, literatürde asfaltitlerle ilgili çalışma sayısının kömür ve bitümlü şeyllere kıyasla oldukça azdır. (Gordadze ve diğ, 2018). Asfaltitler koyu siyah renkli ve diğer hidrokarbon içeren kayalara göre nispeten iyi bir dayanıma sahip malzemelerdir (Hunt, 1995). Yapılarında belirteç vasıflı asfaltenlerin yanında apolar alifatik hidrokarbonlar, polar aromatik hidrokarbonlar vb. gibi organik makromoleküller bulunmaktadır. Bu organik bileşenler kerojenlerin ayrışması sonucu oluşmaktadır (Bukka ve diğ, 1991; Corrick ve diğerleri, 2020). İnorganik kısımları ise çeşitli mineral maddeleri ve iz elementlerini içermektedir (Aydın ve diğ, 2012; Ayhan ve diğ, 2004).

Kömür ve bitümlü şeyllerin gaz içeriği, bileşimi ve diğer ilgili özellikleri hakkında önemli miktarda deneyim, yapılan çalışmalarda elde edilmiştir(Diamond ve Levine, 1981; Diamond ve Schatzel, 1998; Liu ve diğ, 2010; Curtis, 2002; Jenkins ve Boyer, 2008). Ancak asfaltitlerinin gaz içeriğinden bahseden sadece iki çalışma bulunmaktadır (Durucan ve diğ, 1987; Öztürk ve diğ, 2015). Bildirildiği kadarıyla asfaltitin gaz içeriği, kömür gazı içeriği için geliştirilen USBM direkt yöntemi kullanılarak ölçülebilmektedir(Kissel ve diğ, 1973). Bu çalışmalarda az sayıda(4 ve 5 adet) numune üzerinde yapılan ölçümlere göre asfaltitlerin gaz içeriği 1,22 m³/t ile 2,33 m³/t arasında değişmektedir. Ayrıca sonuçlar, gaz içeriği ile derinlik arasında zayıf bir pozitif korelasyon olduğunu göstermektedir. Durucan ve diğ gaz numunesinin desorbe edilmiş gazdan değil, öğütülmüş asfaltitten elde edilen bir numune için gaz bileşimi sonuçlarından bahsetmektedir(1987). Artık gaz bileşiminin sonuçları %5,07 metan, %18,96 etan, %29,56 propan, %5,63 i-bütan, %11,14 n-bütan, %1,8 i-pentan, %2,92 n-pentan, %0,31 karbondioksit ve %24,61 gösterir. azot. Ayrıca gaz akışı için düşük geçirgenlik dikkat çekmektedir. Asfaltitin genellikle yeraltı madenciliği üzerine yoğunlaşması nedeniyle gaz içeriği bu çalışmaların alt konusudur.

Asfaltitlerin kimyasal yapısında bulunan unsurlar kömür ve şeyl ile çeşitli benzerliklere sahiptir. Çeşitli çalışmalarla varlıkları tespit edilen organik radikallerin oksijen altında reaktif davranışı, kömür vb. malzemelerde ortaya konulmuştur. Kendiliğinden yanma konusunda literatürde yapılmış çalışmaları incelediğimizde iki çalışmada orta derecede kendiliğinden yanmaya yatkınlık gösterdiği belirtilmiştir (Durucan ve diğ, 1987; Öztürk ve diğ, 2015). Ancak bu çalışmalar asfaltitin kendiliğinden yanmasına odaklanmak yerine yeraltı madenciliği özelliklerini genel anlamda ele almış çalışmalardır. Bu sebeple asfaltitlerin kendiliğinden yanma karakteri üzerine detaylı bilgi sağlamamaktadırlar.

Asfaltitlerin yeraltı madenciliği, hem Türkiye için gelecekte zorunlu bir uygulamadır hemde diğer ülkelerde zaman zaman asfaltit oluşumları tespit edilerek üretilmektedir. Asfaltitlerin yeraltı madenciliği esnasında ortaya çıkartacağı gaz geliri ve kendiliğinden yanma risklerinin detaylı analizi, asfaltit üretimini destekleyeceği gibi bu kömür madenciliği risklerine farklı bir yaklaşım getirecektir. Bu sebeplerle Şırnak Üçkardeşler asfaltitlerinin gaz içeriği ve kendiliğinden yanma olguları, bu tezin konusu olarak detaylı analiz edilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Asfaltitlerin Kullanım Alanları

Asfaltit pirolizi birçok araştırmacı tarafından farklı tekniklerle çalışılmıştır (Ballice, 2002; Çıtıroğlu ve diğ, 1991; Altun ve diğ, 2003; Sert ve diğ, 2011; Sezer ve diğ, 2008). Bu çalışmalarla petrol türevi malzemenin enerji hammadresi olarak daha nitelikli değerlendirilmesi hedeflenmiştir. Asfaltitlerle ilgili literatürün bir kısmı enerji üretimi dışında olası kullanım alanları ile ilgilidir. Bunlara örnek olarak asfaltitlerden yüksek basınca dayanıklı köpük üretimi (Baran ve diğ, 2013) ve aktif karbon üretimi (Tsytarski ve diğ, 2013) de değerlendirilmiştir. Ayrıca kül içeriğinden molibden gibi değerli minerallerin üretilmesi de araştırılmıştır (Aydın ve diğ, 2012). Bu tür çalışmalar, çeşitli fiziksel ve kimyasal karakterizasyon sonuçlarını içermektedir.

2.2 Dünya’da Asfaltit Oluşumları

Güney Avusturalya’nın kıyı hattında görülen asfaltit yapıları hakkında çeşitli çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalar genellikle asfaltitin jeokimyasal kökeni hakkında yapılan araştırmaları içermektedir. Bu bölgede oluşmuş asfaltitler kretase dönemine ait olup deniz tabanında anoksik ve öksinik süreçler kökenlidir. Yine bu asfaltitlerde %3,6-%4,4 mertebelerinde sülfür varlığı gözlemlenmiştir (Corrick ve diğ, 2020). Çalışma içerisinde literatürdeki araştırmalar işaret edilerek (Jones ve Starkey, 1957; Thode ve diğ, 1961) sülfürün kökeni hakkında deniz suyu sülfatları ve erken gömülme süreçlerindeki mikroorganizmaların metabolik faaliyetleri gösterilmiştir. Ayrıca bozunmanın daha çok gözlemlendiği asfaltitlerde düşük karbonlu organik bileşiklerin azaldığı vurgulanmıştır. Bir başka çalışmada (Hall ve diğ, 2014) 20 karbona kadar olan organik bileşiklerin bozunmaya uğramış asfaltitlerde az olmasının nedeni olarak deniz suyunun yıkama etkisi işaret edilmiştir. Bunun yanı sıra numuneler üzerinde yapılan deneylerde ortalamada asfaltitler % 48,5, doymuş hidrokarbonlar % 22,3, aromatikler % 13,7 ve polar bileşikler % 15,6 olarak belirlenmiştir. Aynı ekip tarafından yayınlanmış daha güncel bir çalışmada asfaltitlerin iç ve dış kısımları deneylere tabi

tutulmuş ve bozuşmaya daha çok uğrayan dış bölgelerde düşük karbonlu bileşiklerin daha çok uzaklaşmış olduğu gösterilmiştir (McKirdy ve diğ, 2019).

Arjantin’de bulunan asfaltit örnekleri hakkında yapılan bir çalışmada nem % 11,47, uçucu madde % 26,18, sabit karbon % 68,67 ve kül % 5,13 olarak belirlenmiştir. Asfaltitin külü içerisinde SiO_2 , Fe_2O_3 , CaSO_4 gibi minerallerin yanında Mo, Ni gibi elementler tespit edilmiştir (Fouga ve diğ, 2011). Bu çalışma piroliz ürünü kömürleşmiş malzemenin özellikleri üzerinedir. Bir başka çalışmada kurutulmuş numuneler üzerinde yapılmış elementel analizde karbon % 78,0, azot % 2,92, sülfür % 4,5 olarak ölçülmüştür (Nassini ve diğ, 2016). Şırnak ve Avusturalya asfaltitlerinde olduğu gibi yüksek sülfür dikkat çekmektedir.

Rusya Ivanovskoe havzasında 10 milyon ton görünür rezerve sahip asfaltit damarı tespit edilmiştir (Gordadze ve diğ, 2018). Şırnak rezervlerinin aksine yataklanma şeklinde bir jeolojik yapıya sahip damar 400 m derinlikte yer almaktadır. Kalınlığı 1,4 m ve 7,2 m arasında değişmektedir. Asfaltin yüzdesi % 69, petrol % 18 ve reçine içeriği % 13 seviyelerindedir (Antipenko ve Goncharov, 2011). Başka bir çalışmada bu havza hakkında yapılmış Rusça çalışmalar alıntılanarak yüksek sülfür içerdiğinden bahsedilmiştir (Antipenko ve diğ, 2014). Bununla beraber yine Rusya’da bulunan Usa havzasında %1,76 ve % 3,38 arasında sülfür içeriği gözlemlenmiştir. Yüksek sülfür içeriği literatürde bulunan çalışmaların çoğunda göze çarpmaktadır. Usa havzasında % 79,1 ve % 85,06 arası karbon, % 6,66 % ve 10,41 arası hidrojen, % 0,87 ve % 1,48 arası azotun yanında % 1,94 ve % 10,79 arası oksijen elementi ölçülmüştür.

Sichuan Havzası’ndaki asfaltit oluşumu damar tipi olup, damarların kalınlığı 0,3 m ile 2,8 m arasında değişmektedir. Havzada asfaltit damarları, Alt Triyas yaşlı oolitlik kireçtaşı içindeki faylar ve kırıklar boyunca dağılmıştır (Guangyou ve diğ, 2020).

Kuzey Anadolu’da yer alan Amasya Gümüşhacıköy bölgesinde üç mevkide asfaltit zuhurları tespit edilmiştir. Bunlardan Saraycık asfaltitleri eosen yaşlı olup silttaşı, kiltası ve kireçtaşı içermektedir. Kağnıcı asfaltitleri aglomera ve tuf içinde yer almaktadır ve eosen yaşlıdır. Gökçukur asfaltiti ofiyolitik melanj içinde olup üst kretase yaşlıdır. Bu çalışmada numuneler yüzeyden elde edilmiş olup verilen fotoğraflarda Şırnak filonlarında olduğu gibi masif ve yoğun organik malzeme içeren durum söz konusu değildir (Kara-Gülbay ve Korkmaz, 2013).



Şekil 2.1 : (A) 56 mm çaplı Üçkardeşler asfaltiti-Güneydoğu Anadolu/Türkiye, (B) Guangyuan asfaltiti-Kuzeybatı Seşuan/Çin(Zhu ve diğ, 2020), (C) Güney Avusturalya kıyı hattı asfaltiti(McKirdy ve diğ, 2019).

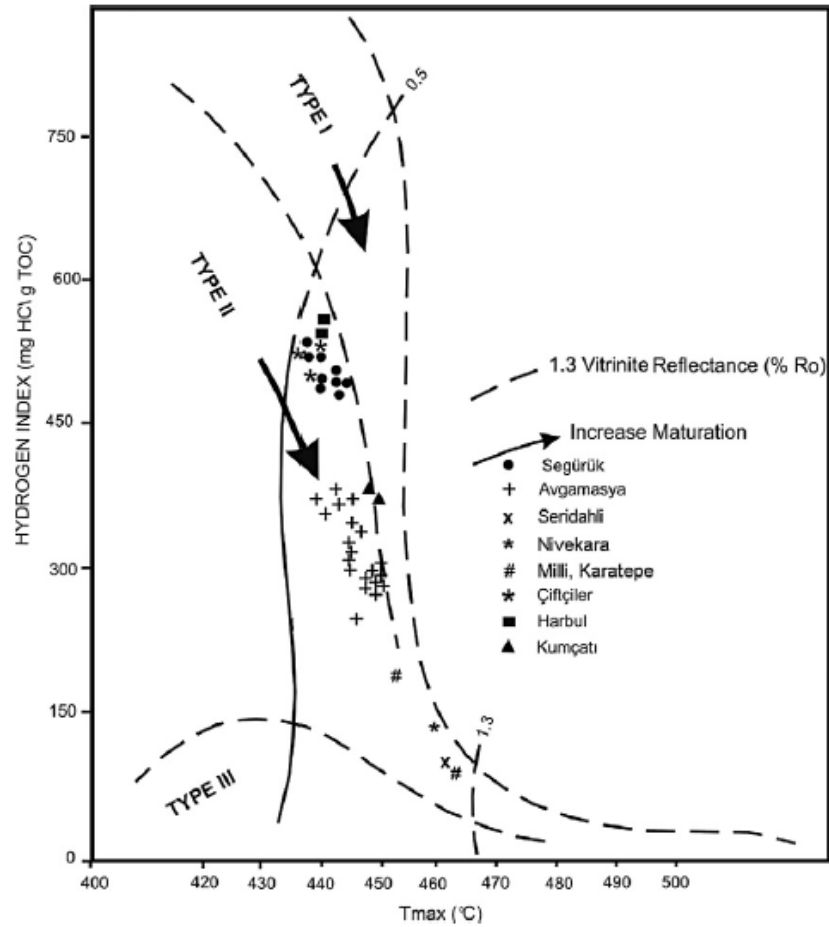
2.3 Güneydoğu Anadolu Asfaltitleri

Türkiye 82 milyon ton görünür asfaltit rezervine sahiptir (Aydın ve diğ, 2012). Bu miktarın neredeyse tamamı Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde yer almaktadır. Bu bölgede bulunan Avgamasya, Seridahle, Segur, Milli, Karatepe, Niverakand ve İspindoruk mevkilerindeki asfaltitler üst kretase/paleosen döneme ait Germav formasyonunda yer almaktadır. Bu formasyon asfaltitlerle beraber ince orta kalınlıkta damarlı marl ve killi kireçtaşları içermektedir. Herbol, Silip ve Üçkardeşler mevkilerindeki asfaltitler ise eosen döneme ait Gercüş formasyonundadır. Bu formasyon kumtaşı, silttaşı, çamurtaşı, jips ve dolomitik kireçtaşı içermektedir (Alp, 1997; Kara-Gülbay & Korkmaz, 2012; Işılğaner, 1985). Bölgeye ait stratigrafik kesit Şekil 2.2'de verilmiştir.

A G E		GROUP	Formation	Explanations
CENOZOIC	MIOCENE	SILVAN		Clastic sediments and limestone
	OLIGOCENE	MIDYAT	Hoya F.	Clayey limestone, limestone, dolomite
	EOCENE		Gercus F.	[Shale, marl, sandstone, limestone, siltstone ▲ <i>Herbol</i>
	PALEOCENE	SIRNAK	Germav F.	Shale, sandstone ▲ <i>Avgamasya Seridahle</i>
MESOZOIC	CRETACEOUS		U.Sinan F.	Limestone, dolomite
			A.Sinan F.	Dolomite, limestone ● <i>Ozluce-1</i> <i>B.Kozluca-22</i> <i>Camurlu-28</i> <i>D.Sinirtepe-1</i>
		ADIYAMAN	Beloka F.	Limestone, clayey limestone
	MARDIN	Karababa F.	Limestone, clayey limestone	
		Derdere F.	Dolomite, limestone	
		Sabunsuyu F.	Limestone, dolomite	
		Areban F.	Sandstone, marl	
		Yolacan-1		
	JURASSIC	CUDI		Dolomite, limestone
	TRIASSIC			● Oil ▲ Asphaltite
	CIGLI		Limestone, shale	
PALEOZOIC	UPPER PERMIAN	TANIN		Sandstone, shale, limestone
	LOWER CARBONIFEROUS	ZAP		Reef limestone
	DEVONIAN	DIYARBAKIR		Sandstone, shale, limestone
	SILURIAN			Sandstone, shale, limestone
	ORDOVICIAN	HABUR		Sandstone, shale
	CAMBRIAN	DERIK		Sandstone, shale, marl
	PRECAMBRIAN			Conglomerate, sandstone, shale
			Sandstone, shale	

Şekil 2.2 : Şırnak asfaltit filonları stratigrafik kesiti (Kara-Gülbay ve Korkmaz, 2012).

Yapılan analizlerde Seridahle filonunda asfaltin, doymuş hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlar ve polar bileşikler sırasıyla % 2,8, % 18,2, % 73,5 ve % 5,5, Avgamasya filonunda % 24,4, % 2,1, % 63,8 ve % 11,7, Herbol filonunda % 26,3, % 1,7, % 56,3 ve % 15,7 olarak belirlenmiştir (Kara-Gülbay ve Korkmaz, 2012). Bu özellikleri bakımından farklı ülkelerde yer alan ve bildirilmiş asfaltit oluşumlarından ayrılmaktadır. Ayrıca Kara-Gülbay ve Korkmaz(2012) yaptıkları çalışmada bütün asfaltit filonlarının birbiriyle yakından ilişkili bir jeokimyasal yapıda oldukları sonucuna ulaşmışlardır. Dahası bölgede petrol üretimi yapılan Çamurlu-28, B. Kozluca-22, D. Sınırtepe-1 ve Yolaçan-1 kuyuları ile yakınlık gösterdiğini belirtmişlerdir. Bölgede yer alan başka kuyular farklı bir jeokimyasal yapı sergilemişlerdir. Hidrojen indeksi ve Tmax değerleri bakımında Tip-2 kerojen sınıfına giren asfaltit filonlarında bu tezde odaklanılacak olan Üçkardeşler filonunun görece yüksek olgunluğa sahip olduğu gözlemlenmiştir (Kavak, 2011). Ayrıca ilgili değerler Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3 : Şırnak asfaltitleri hidrojen indeksi-T_{max} diyagramı(Kavak, 2011).

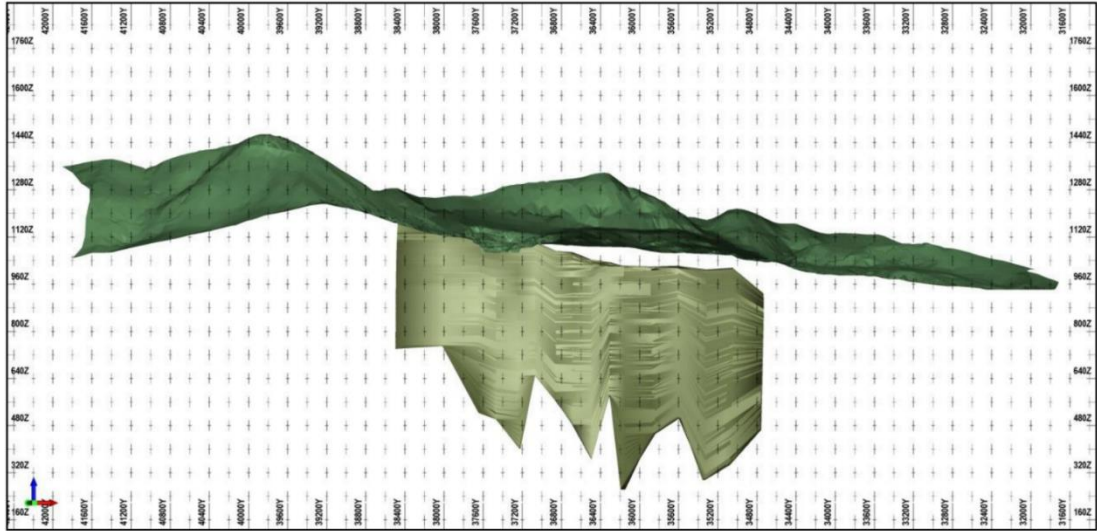
Literatürde bulunan çeşitli çalışmalarda asfaltit filonlarının orijinal bazda nem değerleri % 0,5 ile % 1,4 arasında, kül % 38,4 ve % 44,6, uçucu madde % 33,72 ve % 46,11, sabit karbon % 17,1 ile % 25,1 değerleri arasındadır. Ayrıca elementel analiz sonuçlarına göre karbon % 40,2 ve % 46,77 arasında, hidrojen % 3,2 ve % 4,4, azot % 0,5 ve % 0,76, oksijen % 2,18 civarında olmakla beraber kükürt % 4,8 ile % 7,47 değerleri arasındadır. Bunların yanında ölçülen kalorifik değerler 4796 ile 5430 kcal/kg arasında değişmektedir (Ayhan ve diğ, 2003; Aydın ve diğ, 2012; Ballice, 2002; Baran ve diğ, 2013; Öztürk ve diğ, 2015). Segürük filonu asfaltitlerinin külü içerisinde iz miktarda Ni(3000 ppm), Mo(2000 ppm), V(2000 ppm) ve U₃O₈(200 ppm) bulunmaktadır. Bu elementlerin zenginleştirilmesi hakkında çalışmalar yapılmıştır (Aydın, Aydın, & Hamamcı, 2012). Bunlarından yanında Segürük filonuna ait külün genel kompozisyonu Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Şırnak Segürük Filonu Kül Kompozisyonu (Ayhan ve diğ, 2004)

Mineral	Ağırlık Yüzdesi (%)
SiO ₂	21,6
CaO	32,1
MgO	6,0
K ₂ O	3,1
SO ₃	18,2
Fe ₂ O ₃	5,9
Al ₂ O ₃ +TiO ₂	11,4
Na ₂ O	0,6

2.4 Üçkardeşler Filonu Özellikleri

Üçkardeşler filonu yaklaşık 22,5 milyon ton görünür rezerve sahip olup bunun bir kısmı açık ocak madenciliği ile üretilmiştir. Yapılan çalışmalarda orijinal bazda nem seviyesi % 3,29, kül % 36,50, uçucu madde içeriği % 46,11 ve sabit karbon oranı % 14,10 olarak tespit edilmiştir. Kükürt oranı ise % 7,47 ile hayli yüksektir. Alt ve üst ısı değerleri 5175 ve 5447 kcal/kg seviyesindedir. Asfaltit kütlesi Gercüş formasyonu içinde yer almakla birlikte bu yapı da Cudi ve Midyat formasyonları arasında kalmaktadır (Öztürk ve diğ, 2015; Durucan ve diğ, 1987; Çakır ve diğ, 2013). Bu filonun üç boyutlu görseli Şekil 2.4’te verilmiştir.



Şekil 2.4 : Üç kardeşler filonu 3B modeli (Öztürk ve diğ, 2015).

Asfaltitlerin gaz içeriği ve gaz bileşimi hakkında literatürde neredeyse hiç bilgi olmamakla beraber var olan kömür ve bitümlü şeyl gibi kayalara göre çok kısıtlı sayılabilecek bilgi bu saha hakkındadır. Bu sahadan alınmış dört numune üzerine uygulanan değiştirilmiş USBM yöntemi ile gaz içeriği ölçümü sonuçları Çizelge 2.2’de verilmiştir. Diğer çalışmada yine ‘doğrudan yöntem’ uygulanarak 89 m ile 143 m derinlikleri arasında artan şekilde 1,22 ve 2,32 m³/t arasında değerler alan sonuçlar üretilmiştir (Durucan ve diğ, 1987). Bunların dışında bir numunenin artık gazı üzerine gaz bileşimi analizi uygulanmıştır. Bunun sonucunda metan % 5,07, etan % 18,96, propan % 29,56, izobütan % 5,63, normal bütan %11,14, izopentan % 1,80, normal pentan % 2,92, karbon dioksit % 0,31 ve azot % 24,61 olarak ölçülmüştür.

Çizelge 2.2 : Üçkardeşler filonu gaz içeriği ölçüm sonuçları(Öztürk ve diğ, 2015)

Numune	Derinlik	Gaz İçeriği Bileşenleri (m ³ /t)			Toplam Gaz İçeriği (m ³ /t)
		Kayıp Gaz	Yayılan Gaz	Artık Gaz	
1	97	0,36	0,84	0,14	1,34
2	143	0,56	1,06	0,26	1,82
3	180	0,63	1,33	0,16	2,12
4	340	0,65	1,41	0,27	2,33

Üçkardeşler filonundan alınan numunelere uygulanan tutuşma noktası sıcaklığı deneyinde üretilen kendiliğinden yanmaya yatkınlık indeksi 7 olarak belirlenmiş ve orta risk seviyesinde olduğu belirtilmiştir. Ayrıca yapılan geçirimsizlik deneyi

sonucunda asfaltitin çok düşük geçirirmliliğe sahip olduğu ifade edilmiştir (Durucan ve diğ, 1987; Öztürk ve diğ, 2015).

2.5 Bitümlü Formasyonların Gaz İçeriği

Kömür gazı baskın olarak metandan, değişen oranlarda karbondioksit, azot, etan, propan ve daha yüksek karbonlu diğer hidrokarbonlardan oluşur (Jenkins, 2019). Kömür gazının bileşimi, kömürün rankı, gaz oluşumu sırasındaki sıcaklık ve basınç koşullarının yanı sıra ilk gömülme esnasında bitkisel malzemeler, ortamdan kaynaklı kömür matrisindeki organik madde ve mineral içeriğinin varlığı gibi faktörlerden etkilenmektedir (Ruppel ve Higley, 2019). Turba ve linyit safhalarında mikroorganizma metabolizması sonucu gaz oluşmakla birlikte antrasit ve bitümlü kömür gibi daha yüksek ranklı kömürler, artan ısıl olgunluk, hidrojen içeriği ve uçucu maddenin azalması nedeniyle daha yüksek miktarda gaz içeriğine sahip olma eğilimindedir (Spears ve Moore, 2017). Araştırmalar, kömür damarlarının, ton kömür başına yaklaşık 27 metreküp seviyesine varan miktarlarda gaz içerebileceğini göstermiştir (Zou, 2017). Ek olarak, kömür matrisinde kil mineralleri ve pirit gibi belirli minerallerin varlığı, gaz adsorpsiyonu ve desorpsiyon süreçlerini etkileyerek çıkarılabilecek gaz miktarını etkileyebilir (Ruppel ve Higley, 2019). Farklı kömür rankları için örnek teşkil edebilecek gaz içeriği miktarları Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3 : Kömür ranklarında gaz içeriğinin değişimi (Zou, 2017).

Kömür Rankı	Ortalama Gaz İçeriği (m ³ /t)	Numune Sayısı
Antrasit	15.6	57
Düşük Uçuculu Bitümlü Kömür	13.43	21
Orta Uçuculu Bitümlü Kömür	7.96	22
Yüksek Uçuculu Bitümlü Kömür A	4.36	217
Yüksek Uçuculu Bitümlü Kömür B	2.79	86
Yüksek Uçuculu Bitümlü Kömür C	1.28	42

Diğer bir hidrokarbon sınıfı olan bitümlü şeylin gaz bileşimi ağırlıklı olarak metandan oluşmakla birlikte azot, karbon dioksit, önemli oranlarda etan, propan ve devamın gelen yüksek karbonlu hidrokarbonları da içermektedir (Chalmers ve diğ, 2012). Şeyl gazının jeokimyasal özellikleri, şeylde bulunan organik madde miktarı, organik

maddenin türü, şeyl matrisinin mineralojisi ve gözenekliliği gibi faktörlerden etkilenir (Curtis ve diğ, 2012). Bu gaz içeriği tipik olarak organik açıdan zengin, ince taneli formasyonlarda bulunur. Gaz oluşumu, mikroorganizma aktivitesi veya kayaç içindeki organik maddenin jeolojik zaman ölçeğinde ısı olgunlaşması yoluyla meydana gelir (Darrah ve diğ, 2014). Çalışmalar, şeyl oluşumlarının, şeyl tonu başına yaklaşık 10 metreküpe varan önemli miktarlarda gaz içerebileceğini göstermiştir (Zou, 2017). Şeyl matrisi içindeki kil mineralleri ve organik maddenin varlığı, gaz depolama ve göç yollarını önemli ölçüde etkileyerek rezervlerinin geri kazanılabilirliğini etkileyebilir (Chalmers ve diğ, 2012). Dünya’da bulunan bazı önemli şeyl havzalarının gaz içerikleri ve jeokimyasal parametreleri Çizelge 2.4’te verilmiştir.

Çizelge 2.4 : Şeyl havzalarında gaz içeriği ve jeokimyasal parametreleri (Zou, 2017).

Havza Adı	Jeolojik Yaş	TOC (%)	Porozite (%)	R _o (%)	Gaz İçeriği (m ³ /t)
Barnett	Karbonifer	4,5	4–5	1,0–2,1	8,5–9,9
Marcellus	Devoniyen	3–12	10	1,5–3,0	1,7–2,8
Fayetteville	Karbonifer	4,0–9,8	2–8	1–4	1,7–6,2
Haynesville	Jura	0,5–4,0	8–9	2,2–3,2	2,8–9,3
Woodford	Devoniyen	1–14	3–9	1,1–3,0	5,6–8,5
Antrim	Devoniyen	1–20	9	0,4–0,6	1,1–2,8
Montney	Triyas	3	2–9	1,5	1,1–3,2
Horn River	Devoniyen	3,5–5	2,0–4,3	3,8	1,4–4,3

2.6 Kömürün Kendiliğinden Yanması

Kömürün kendiliğinden yanması düşük sıcaklıklarda başlamakta ve oksidasyon sonucu üretilen ısı yeterince uzaklaştırılamadığında sıcaklık yükselmektedir (Onifade ve Genc, 2020; Sahu ve diğ, 2005; Arisoy ve Beamish, 2015; Baris ve diğ, 2012). Kömür rankları ve türleri arasında farklı kendiliğinden yanma eğilimleri bulunduğu yapılan deneysel çalışmalarla gösterilmiştir (Onifade, 2018; Wang ve diğ, 1999). Düşük ranklı bazı kömürler diğer ranklara kıyasla düşük mikropor fakat yüksek mezopor varlığı ile kendiliğinden yanmaya daha yatkın durumdadırlar. Kömürleşme sürecinde nem içeriği değişkenlik göstermektedir. Nem, kömürlerin kendiliğinden yanma sürecinde 100 °C civarında oyalanmasına sebep olarak kuluçka süresinde

değişkenlik sağlamaktadır (Arisoy ve diğ, 2017). Ancak Şırnak asfaltitlerinde nemin % 3,3 seviyelerinde olduğu görülmüştür (Durucan ve diğ, 1987; Öztürk ve diğ, 2015; Çakır ve diğ, 2013). Buna karşılık bazı linyitler, % 30-40 mertebesinde neme sahip olabilmektedir.

Kimyasal açıdan kömürün içerdiği organik makro moleküllerin parçalarını oksidasyon ile kaybetmesi süreci çok adımlı karmaşık süreçleri içerir (Cui ve diğ, 2022). Çok çeşitli varyasyonlara sahip olabilecek bu makro moleküllerin kendilerinden ziyade sahip oldukları fonksiyonel gruplarla değerlendirebiliriz. Hidroksil gruplarının özellikle düşük sıcaklarda reaksiyona girerek etkili olduğu gösterilmiştir ve kendiliğinden yanmayı engelleme konusunda anahtar grup olarak görülmektedir. Sonrasında alifatik hidrokarbonlar, oksijen fonksiyonel grupları ve aromatik hidrokarbonlar olarak sırayla reaksiyona girmekte ve oranları düşmektedir. Makro moleküllerin kopan parçalarının yerine yeni yüzeylerle fonksiyonel gruplar açığa çıkmaktadır. Bunun yanında dışarıdan moleküller geçici olarak makro moleküllerin yapısına katılıp başka reaksiyonları tetiklemektedirler (Zhang ve diğ, 2022). Bu durum özellikle termogravimetrik analiz sonuçlarında kömürün geçici olarak kütle artışı yaşaması olarak görülmektedir (Mohalik ve diğ, 2022). Kısacası oksijenin kimyasal sorpsiyonu gerçekleşmektedir. Asfaltitlerin önemli bir bileşeni olan asfaltenleri göz önünde bulundurduğumuzda literatürde yapılmış çalışmalarda hidroksil, metil ve metilen grupları vb. içerdiği bildirilmiştir (Peksöz ve diğ, 2011; Zojaji ve diğ, 2021). Bu sebeple kimyasal süreç bakımından kömürde kendiliğinden yanma ile benzerliklere sahip olması mümkündür.

Bu kimyasal reaksiyonlar son ürün olarak karbon monoksit, karbon dioksit, hidrojen ve az miktarda diğer bazı hidrokarbonların gaz formunda oluşmasıyla devam eder. Bu gazlardan türetilen Graham, Young, Jones-Trickett oranları gibi gaz indeksleri ile yeraltı madenlerinde kömürün kendiliğinden yanma sürecinde hangi aşamada bulunduğu uzaktan tahmin edilmeye çalışılmıştır (Liang ve diğ, 2019; Graham, 1921; Jones ve Trickett, 1954; Cliff ve diğ, 1996). Elementel analiz değerleri kömürlere benzeyen ve birçok ortak kimyasal özellik taşıyan asfaltitlerde benzer gazlar beklenmesi gerektiği kurutulmuş numune üzerinde yapılan kendiliğinden yanma deneyinde görülmüştür (Durucan ve diğ, 1987).

Kömürün kendiliğinden yanması, birçok deneysel yöntemi konuyla ilişkilendirmektedir (Onifade ve Genc, 2020). Bunların yanı sıra kömürün

kendiliğinden yanmaya eğilimini doğrudan belirleyebilmek için var olan çeşitli deneyler üç grup altında toplanabilir. Bunlar kesişme noktası sıcaklığı, adyabatik yöntemler ve oksijen absorpsiyonu yöntemleridir (Thakur, 2019). Kesişme noktası sıcaklığı yönteminde hazır sıcaklık programından kömürün ayrıldığı nokta belirlenerek numuneler aralarında derecelendirilmeye çalışılmaktadır. Bu yöntemler kendiliğinden yanmaya yatkın numuneleri belirli bir ölçekte ayıklayarak da yeraltı şartlarında oksidasyonun en önemli aşaması olan düşük sıcaklıkta oksidasyon aşamasını atlamaktadır. Benzer şekilde oksijen absorpsiyonu yönteminde aynı derecelendirme, belirli bir zamanda absorplanan oksijen miktarına göre yapılmaya çalışılmaktadır. Bu yöntemde de yüzeyin reaktivitesi ön plana çıkmakla birlikte kömür kütlesinin kendisini ısıtması için gerekli enerji karakterize edilmemektedir. Adyabatik yöntemler yeraltı şartlarını simüle etmeye en yakın yöntemlerdir. Numunenin çevresiyle ısı alışverişi kesilerek içinden oksijen geçirilmekte ve kendi kendine yüksek sıcaklıklara gelme kabiliyeti ölçülmektedir (Gouws ve diğ., 1991). Adyabatik yöntemlerden olan R₇₀ deneyinde numune nemini kaybedene kadar inert ortamda ısıtılarak deney şartlarına hazırlanmaktadır. Diğer bir yandan nemin kuluçka sürecinde çok önemli olduğu ve bu sebeple numunenin nemini muhafaza ederek deney yapmak gerektiği tartışılmıştır (Arisoy ve diğ., 2017). Kuluçka süreci yöntemi bu şekilde yeraltı madenciliği perspektifinden bakıldığında en tercih edilebilir yöntem olarak öne çıkmaktadır.

2.7 Bitümlü Formasyonlarda Por Karakteri

Mezopor ve mikropor yapısı, asfaltitin gaz içeriği ve jeolojisi hakkında önemli girdiler olarak bulunmaktadır. Çünkü porlar, gaz içeriğinin depolandığı ve taşındığı yapılardır (Liu ve diğ., 2022). Asfaltitin bu yönleri hakkında kapsamlı bir çalışma yapılmamış olmakla beraber kömürde ve petrol şeylinde hatırı sayılır bir veri ve tecrübe üretilmiştir. Yapılan çalışmalarda onluk sınıflandırması (Hodot, 1966) veya IUPAC sınıflandırmasına göre malzemelerin por karakteristiği incelenmiştir (Thommes ve diğ., 2015; Orr, 1977). Bunlardan güncel ve yaygın olan IUPAC sınıflandırmasına göre 2 nm'den daha küçük çapa sahip porlar mikropor, 2-50 nm arasında ortalama çapa sahip olanları mezopor ve 50-300 nm arası ise makropor olarak sınıflandırılmıştır. Bu por yapılarının şekli, dağılımı, aynı sınıf içinde ortalama çapı, toplam hacmi ve yüzey alanı, malzemenin por karakterini ortaya koyan sayısal parametrelerdir. Bu nicel

parametreleri hesaplayan birçok model üretilmiş olsa da (Hu ve diğ, 2023), mezoporların yoğunluğunu ifade etmesi için BET yüzey alanı (Brunauer ve diğ, 1938) ve mikroporların yoğunluğunu ifade eden D-R yüzey alanı (Dubinin ve Radushkevich, 1947) ön plana çıkan kritik ölçülerdir.

Farklı kömür havzalarında veya aynı havzanın farklı konumlarında por dağılımı ve yoğunlukları değişse de genel olarak aynı ranka ait kömürlerde por karakteri paralellikler göstermektedir. Kömürleşme derecesi yükseldikçe makro ve mezoporların yoğunluğunun azaldığı, buna karşılık mikroporların yükseldiği anlaşılmaktadır. Örnek olarak yüksek uçuculu bitümlü Seelyville kömürlerinde mezoporların baskın olarak olduğu BET yüzey alanı, ortalama 1,8 ve 22,9 m²/g arasında değişmektedir. Aynı havzada mikroporların baskın olduğu D-R yüzey alanı ise 74,3 ve 110,3 m²/g arasında değişmektedir. Yüksek BET yüzey alanı ile sığ seviyelerde karşılaşılmasına rağmen mikroporlarda benzer durum söz konusu değildir (Mastalerz ve diğ, 2008). Yüksek ranklı kömürlere örnek olarak Sijiazhuang havzasında, aynı antrasit numunesinin 1-3 mm aralığından 74 µm altı boyutlara kadar farklı tane boyu aralıklarında, BET yüzey alanı 0,71 ve 3,12 m²/g arasında, D-R yüzey alanı ise 248 ve 348 m²/g arasında değişmektedir. BET yüzey alanı çok az ama sürekli bir yükselme gösterirken <74 µm aralığına gelindiğinde birden yükselmekte, diğer bir taraftan D-R yüzey alanında tane boyu dağılımına bağımlılık görünmemektedir. Ayrıca aynı havzada tektonik etkilere maruz kalmış bir başka örnekte bu BET değerleri 1.23 ve 4.02 m²/g, D-R değerleri ise 293 ve 332 m²/g aralığında ölçülmüştür. (Wang ve diğ, 2021). Bu havza örnekleri, sadece farklı kömür ranklarında mezopor ve mikroporlar arasında nasıl bir farklılık olduğunu göstermekle kalmayıp kömür por yapısının ne gibi faktörlerden etkilenebileceğini de ifade etmektedir.

Petrol şeylinde, organik malzemeye ait por karakteri, kömürlerdeki gibi gaz içeriğine depolama ve taşınma imkanı (Liu ve diğ, 2018) sağlamasına rağmen kömürden farklı olarak inorganik bileşenler por yapısını daha şiddetle etkilemektedir. Çeşitli petrol şeyli örneklerinde bulunan kil mineral yüzdesi ile mezopor yüzey alanı ve hacminin arttığı gözlemlenmiştir (Wang ve diğ, 2022; Zhao ve diğ, 2022). Yine bazı örneklerde karbonat mineralleri por hacmini azaltırken, bu azalan hacimde makroporların kısmi yoğunluğunu arttırmaktadır (Zhao ve diğ, 2022; Mo ve diğ, 2022). Kömür ve petrol şeylini kıyasladığımızda aralarındaki en bariz fark TOC içerikleridir. Petrol şeyllerindeki düşük TOC değerlerine karşılık yüksek inorganik malzeme içeriği,

mikropor ve mezopor yoğunluğunu birçok farklı varyasyonla etkilemektedir. Çünkü bu inorganik kısım, oldukça değişik yapısal özellikleri olan, farklı minerallerin bir arada bulunmasıyla meydana gelmiştir. Petrol şeyllerin por karakterine dair nicel parametrelerine bir örnek teşkil etmesi açısından Mowry ve New Albany havzalarını incelediğimizde: BET yüzey alanları 2,7 ve 14,7 m²/g, D-R yüzey alanları 7,5 ve 7,7 m²/g, ortalama mezopor çapları 16,1 ve 7,2 nm, ortalama mikropor çapları 0,8 ve 1,4 nm, BJH mezopor hacimleri 0,0104 ve 0,0243 cm³/g, D-A mikropor hacimleri 0,0057 ve 0,0098 cm³/g olarak belirlenmiştir (Mastalerz ve diğ, 2018).

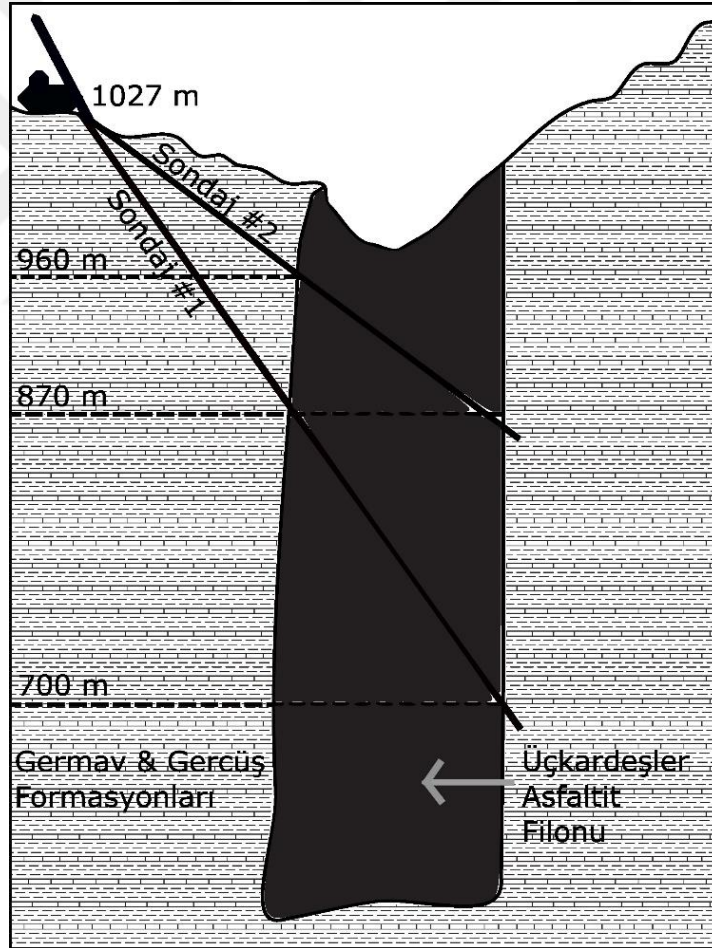




3. YÖNTEM

3.1 Numunelerin Eldesi

Üçkardeşler filonundan elde edile asfaltit numuneleri, azimut açısı 210° ve 180° , dalma açısı 66° ve $47,5^\circ$ olan iki eğimli sondaj kuyusundan toplanmıştır. Kuyular Şekil 3.1’de görüldüğü gibi sahada asfaltit üretimi yapılan açık ocak basamağında konumlanmıştır. Filonun farklı derinlikleri izometrik olarak kesilmiştir. Bu kuyuların birincisinden 14 adet, ikincisinden 2 adet karot numune elde edilmiştir.



Şekil 3.1 : Numunelerin elde edildiği sondaj kuyularının kesit görüntüsü.

Toplanan karot numuneler, 55-59 cm uzunluğa ve 56 mm çapa sahiptir. Birinci kuyudan alınmış 12 numune, 60 cm uzunluğundaki desorpsiyon kanisterlerine

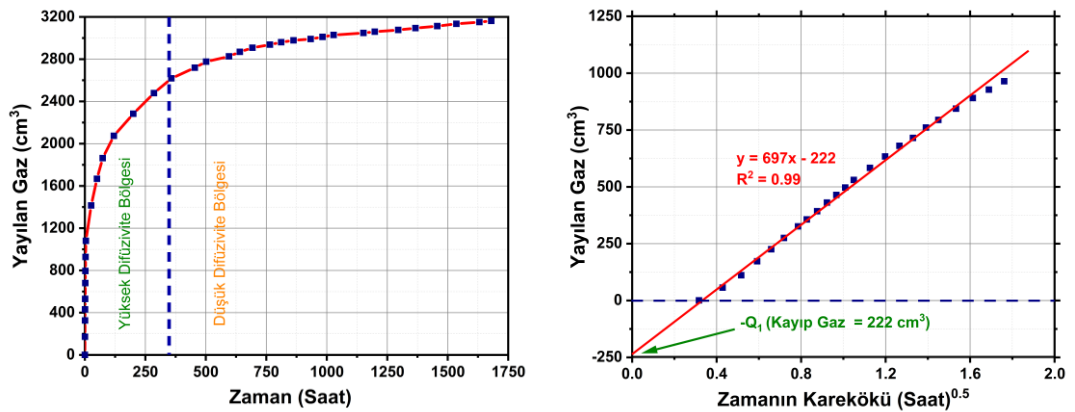
yerleştirilerek doğrudan gaz içeriği tayini deneylerinde kullanılmış, sonrasında diğer deneylerle incelenmiştir. Bir numune sadece gaz bileşimi tayini için desorpsiyon kanisterine alınmıştır. Diğer numune kendiliğinden yanmayla ilişkili mekanik deneylerde kullanılmıştır. Numuneler üzerinde gerçekleştirilen analizlerin listesi Çizelge 3.1’de verilmiştir. Desorpsiyon kanisterlerinin sızdırmazlığı, numunelerin eldesinden önce 6 bar basınç altında kontrol edilmiştir. İkinci kuyudan alınan 3 numune yine 50-60 cm uzunluğunda alınmış ve kendiliğinden yanma deneylerinde kullanılmıştır. Oksidasyonu engellemek için karotlar yeryüzüne çıkarıldıktan sonra streç-alüminyum folyo-streç katmanlarına sarılmıştır. Alınan numunelere yapılan ana deneylerin tamamlanmasını takiben devamındaki ana ve tali deneyler için numuneler kırma ve öğütme işlemlerine tabi tutulmuştur.

Çizelge 3.1 : Numunelere uygulanan analizler. (Gİ: Gaz içeriği, GB: Gaz bileşimi, KA: Kısa analiz, EA: Elemental analiz, TOC: Toplam organik karbon, FTIR: Fourier transform kızılötesi spektroskopisi, N₂ Ad.: Düşük sıcaklıkta azot adsorpsiyonu, CO₂ Ad.: Düşük sıcaklıkta karbon dioksit adsorpsiyonu, BTS: Brazilian Çekme Dayanumu, PTSI: Nokta yük dayanım indeksi, KT: Kuluçka testi, TGA/DSC/DTA: Termogravimetrik analiz/Diferansiyel taramalı kalorimetri/Diferansiyel termal analiz)

Numune	Kuyu	Derinlik	Deney
#1	#1	171.34	Gİ, GB, KA, EA, TOC, FTIR, N ₂ Ad., CO ₂ Ad.
#2	#1	181.67	Gİ, GB, KA
#3	#1	195.93	Gİ, GB, KA
#4	#1	209.40	Gİ, GB, KA, EA, TOC, FTIR, N ₂ Ad., CO ₂ Ad.
#5	#1	226.65	Gİ, GB, KA, EA, TOC, FTIR, N ₂ Ad., CO ₂ Ad.
#6	#1	238.46	Gİ, GB, KA
#7	#1	252.01	Gİ, GB, KA, EA, TOC, FTIR, N ₂ Ad., CO ₂ Ad.
#8	#1	265.86	Gİ, GB, KA
#9	#1	280.66	Gİ, GB, KA, EA, TOC, FTIR, N ₂ Ad., CO ₂ Ad.
#10	#1	293.36	Gİ, GB, KA, EA, TOC, FTIR, N ₂ Ad., CO ₂ Ad., KT
#11	#1	308.18	Gİ, GB, KA
#12	#1	320.53	Gİ, GB, KA
#13	#1	196.15	GB
#14	#1	183.50	BTS, PTSI, KA, EA
#15	#2	220.80	KA, EA, KT
#16	#2	292.76	KA, EA, KT, GB, N ₂ Ad., TGA/DSC/DTA

3.2 Gaz İçeriğinin Belirlenmesi

Daha önce yapılan çalışmalarda makul sonuçlar vermesi (Durucan ve diğ, 1987; ztrk ve diğ, 2015) ve kayıp gaz tahmini vb. konularında bildirilen herhangi bir sorunun olmaması nedeniyle gaz içeriği belirlemede doğrudan yöntemin kullanılmasına karar verilmiştir. Doğrudan USBM yöntemini uygulamak için (Kissel ve diğ, 1973), karot numuneleri yeryüzüne çıkartıldıktan hemen sonra desorpsiyon kanisterlerine alınmıştır. Numunelerin kuyu içinden çekilmesi ile kanisterlerin kapatılması arasındaki kayıp gaz miktarını tahmin etmek için sondaj makinasının manevra süreleri takip edilmiştir. elik halatlı sondaj yönteminin kullanılması numunenin gazını salmaya başlaması ve desorpsiyon kanisterlerinin kapatılması arasında geçen süreyi dolayısıyla kayıp gaz miktarını en aza indirmiştir. Karot ve kanister arasında kalan boşluğ u en aza indirmek için numuneler yerleştirildikten sonra kanisterler saf suyla doldurulmuştur. Sonrasında desorbe edilen gaz, sondaj sahasında bir U-tp ve hortum bağlantısı ile ortam basınç ve sıcaklığı şartlarında llmştir. Bu lmler, kaybedilen gazı tahmin etmek için sonraki 3 saat boyunca 5 dakikalık, 10 dakikalık ve 15 dakikalık periyotlarla yapılmıştır. Daha sonra okumalar arasındaki aralıklar zamanla artırılarak günlük periyoda getirilmiştir. Gaz miktarı ölçümlerine eř zamanlı olarak, ölçülen hacmi standart koşullara normalleştirmek için ortam sıcaklığı ve barometrik basınç kaydedilmiştir. #4 nolu numune üzerinde kayıp gaz(Q_1) ve desorbe edilmiş gaz(Q_2) tayini için oluşturulan çizimler şekil 3.2'de verilmiştir. Bu şekilde dikey eksen de desorbe edilmiş gaz standartlaştırılmış okumaların toplamını temsil etmektedir. Sondaj sahasında geçirilen birkaç günün ardından numuneler, kalan gaz ieriğ i ölçümleri ve sonraki deneyler için laboratuvar ortamına getirilmiştir.



şekil 3.2 : #4 no'lu numunede kayıp gaz(Q_1) ve yayılan gaz(Q_2) tayini.

Desorpsiyon işlemi bittikten sonra kanisterler açılmış ve tartımlar yapılarak numune kütlesi belirlenmiştir. Daha sonra karot numuneleri çeneli kırıcıya verilerek -1 cm tane boyutunda malzeme elde edilmiştir. Kırma işleminden geçen malzeme tartılarak tane boyutunun -250 mikron altına düşürülmesi için öğütülmüştür. Bu prosedürde, artık gaz içeriğinin (Q_3) belirlenmesi için laboratuvar ölçekli, gaz sızdırmaz halkalı değirmen kullanılmıştır. Öğütme hücresi, desorbe gaz içeriği ölçümleriyle benzer olarak u tüp ve hortuma bağlantı sağlayacak özelliğe sahiptir. Ayrıca ölçülen miktarı standart koşullara getirmek için ortam sıcaklığı ve barometrik basınç kaydedilmiştir. Deney sonucunda elde edilen toz malzeme diğer deneylerde kullanılmak üzere saklanmıştır.

3.3 Kuluçka Deneyi

Numuneler üzerinde yapılan deneyler arasında merkezi konumda yer alan bir diğer analiz ise kuluçka testidir. Bu deney aracılığıyla asfaltit numunelerinin laboratuvar ölçeğinde kendiliğinden yanmaları gerçekleştirilmektedir. Giriş bölümünde bahsedildiği gibi yeraltı kömür madenciliği açısından kullanışlı olan bu deneyde adyabatik fırın kullanılmaktadır. Yaklaşık 600 g numune derin dondurucudan çıkarılıp önce atmosferik ortamda çeneli kırıcıda kırılmış ve – 1 cm tane boyuna getirilmiştir. Sonra artık gaz ölçümü için imal edilmiş özel laboratuvar ölçekli değirmende argon gazı içinde 250 mikron altına öğütülmüştür. Öğütülmüş malzeme yalıtkan özelliği çok yüksek olan reaktör hücresi içine hızlıca aktarılmaktadır. Yapılan deneyler esnasında bu aşamada reaktör içindeki numune sıcaklığı 5-10 °C arasında değişmektedir. Daha sonra fırın ve numune 40 °C'ye ısıtılmaktadır. Belirli bir süre sonunda başlangıç sıcaklığına ulaşan numune üzerinden 10 ml/dk saf oksijen gazı akışı tesis etmek suretiyle deney başlatılmaktadır. Deney esnasında zamana bağlı olarak sıcaklık verisi elde edilerek numunenin kuluçka süresi ve karakteri ortaya konulmaktadır. Deney 180 °C'de sonlandırılmaktadır.

3.4 Gaz Bileşimin Belirlenmesi

Gaz içeriği bileşiminin belirlenmesi gaz kromatografisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yayılan gaz ölçümleri sırasında mühürlenebilir ve gaz sızdırmaz bir şırınga aracılığıyla kanisterlerden gaz numuneleri alınmıştır. Gaz örnekleri, yayılan gazın konsantrasyonlarındaki değişiklikleri izlemek için desorpsiyon periyodu sırasında 4

defa alınmıştır. Ayrıca artık gaz içeriği ölçümleri sırasında buradan numune alınarak artık gaz bileşimi belirlenmiştir. Bu deney sırasında öğütme hücresi argon gazı ile temizlenmiştir. Bu noktada amaç hücre ortamını inert hale getirerek oksidasyonun etkisini ortadan kaldırmaktır. Ayrıca kullanılan argon gazı kromatografi sürecinde taşıyıcı gaz olarak kullanıldığı için sinyal oluşturmaz.

Bunlara ek olarak sondaj bölgesinde numune toplanması sırasında bir adet karot numune sadece gaz bileşimi amaçlı desorpsiyon kanisterine alınmıştır. Bu kanister içinde yüksek hacimli gaz toplamak için bu kanistere gaz içeriği okuması uygulanmamıştır. Bu sayede hem ortalama yayılan gaz bileşimi hem de gaz bileşimi içinde azot ve karbondioksit oranları kontrol edilmiştir. Gaz örnekleri alınana kadar bu kanisterlerin vanaları uzun süre açılmamıştır. Bu nedenle kanisterlerin içinde biriken gaz neredeyse tamamıyla asfaltitin gaz içeriğinden kaynaklanmaktadır. Bu işlem tasarlanırken iki unsurun sistematik hata oluşturma potansiyeli olduğu öngörülmüştür. Bunlardan birincisi olan oksijen tüketimi, organik maddelerin oksidasyonu veya mikroorganizma faaliyetleri nedeniyle oluşabileceğinden, atmosferik azotu kanister içinde bırakarak malzemenin gaz içeriğinden kaynaklanmayan karbondioksit oluşturur. Bu nedenle oksidasyon yanıltıcı sonuçlar oluşturabilir. Gaz numunesi alınırken ve gaz kromatografi kullanılırken bir miktar atmosferik hava kirliliğinin oluşabileceği göz önüne alındığında, cihaz çıkışındaki oksijen konsantrasyonu atmosferik hava etkisini ortadan kaldırmak için önemlidir. Atmosfer havası, ölçülen oksijenin eşdeğer azot oranının genel sonuçtan çıkarılmasıyla normalize edilmektedir. Ancak bu tür referans numuneleri alınmadan kompozisyon belirleme sırasındaki kirlenme ile gaz içeriği belirleme sırasındaki kirlenmeyi ayırt etmek mümkün değildir. Bu numuneler yardımıyla karbondioksit ve azot gazı oranlarına ilişkin beklentiler belirlenmiş ve kompozisyon ölçümleri sırasında atmosferik havanın oluşturabileceği etki belirlenmiştir.

Yanma ürünü gazlar incelenirken kuluçka deneyi esnasında reaktörden tahliye edilen gazlar örneklenmiştir. Deneyin başladığı sıcaklıktan itibaren yaklaşık her 10 °C’de bir gaz numunesi mühürlenebilir ve sızdırmaz gaz şırıngalarına alınmıştır. Alınan gaz numuneleri bekletilmeksizin hazır bulunan cihaza verilmektedir. Agilent 7890A model gaz kromatografi, karbon dioksit için üç nokta ve oksijen, karbon monoksit, azot, hidrojen, metan, asetilen, etan, etilen, propan, propilen, n-bütan, i-bütan, n-

pentan, helyum için iki noktada kalibre edilmiştir. Kalibrasyon gazlarının oranları, 30 kat prensibi ve dedektörlerin hassasiyetleri göz önünde bulundurularak elde edilen bileşim oranları için sağlıklı ölçüm yapmaya elverişlidir. Metan hariç hidrokarbonlar FID ile diğer gazlar TCD ile sinyale dönüştürülmektedir. Sabit faz olarak 30 m uzunluğunda 40 µm film kalınlığına sahip Plot/Q, 30 m uzunluğunda 50 µm film kalınlığında Molesieve ve 100 m uzunluğunda 0.5 µm film kalınlığına sahip 19091Z kolonları farklı gazları ayırtmaktadır. Taşıyıcı gaz olarak argon kullanılmakta ve bu sebeple GC’de bulunan numune haznesi argon gazı ile kalıntılardan ve atmosferden süpürülmektedir. Cihazın sıcaklık programı 35 °C ile başlamakta ve iki dakika sonra sıcaklık artmaktadır. Sonraki süreçte artış devam ederek deney 17. Dakikada, 190 °C’de tamamlanmaktadır. Numunenin şırınga ile cihaza verilmesi esnasında çok az miktarda atmosfer numune içine karışmakta (<1%), reaktör hücreğine saf oksijen beslenmesi sebebiyle cihazın ölçtüğü azot değerleri üzerinden atmosferik oranlara göre oksijen ve karbon dioksit oranları denk miktarda azaltılmaktadır. Geriye kalan oranlar tekrar bir yüzdelik içine dağıtılarak normalize edilmektedir.

3.5 Fiziksel Sorpsiyon Deneyleri

Bu çalışma kapsamında uygulanan deneylerin sonucunda elde edilen veriler ve nitel gözlemler neticesinde asfaltitin yüzey alanı, ortalama mezopor çapı ve daha önemlisi bunların sıcaklığa göre değişiminin incelenmesine karar verilmiştir. Bu amaçla aynı numune üzerinde farklı degaz sıcaklıklarında BET yüzey alanı ve ortalama mezopor çapı tayini yapılmıştır. Yaklaşık 0.7 g kütleinde öğütülmüş 5 adet numune kurutma işlemine tabi tutulmadan 30, 50, 70, 90 ve 110 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca vakum altında tutularak degaz süreci gerçekleştirildikten sonra Gemini VII fizisorpsiyon cihazına verilmiştir. Sıvı azot içinde 20 adet adsorpsiyon ve 20 adet desorpsiyon süreci içinde yer alan bağıl basınç (P/P_0) noktalarında veri alınarak deney gerçekleştirilmiştir. İkinci adsorpsiyon seviyesinden sekizinciye kadar olan noktalar, BET yüzey alanı hesaplamasında kullanılmıştır. 14 adsorpsiyon noktası ile BJH ortalama por çapı elde edilmiştir. Bu şekilde malzemenin sıcaklık etkisiyle davranışı gözlemlenmiş olmakla birlikte malzemeye uygulanacak fizisorpsiyon deneylerinin öncesinde uygulanması gereken degaz şartları belirlenmiştir.

Devamında uygulanan düşük basınçta N_2 ve CO_2 adsorpsiyon deneyleri, mezopor ve mikropor karakterizasyonu yapmak için ASAP 2020 fizisorpsiyon cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler için numuneyi hazırlarken kömür ve petrol şeyllerinde genellikle 110 °C’de 8-16 saat boyunca vakum altında numuneler beklemektedir (Turlapati ve diğ, 2022; Mastalerz ve diğ, 2008). Bir önceki paragrafta bahsedilen deneyler neticesinde diğer numuneler 30 °C’de 24 saat boyunca vakum altında tutularak degaz süreci gerçekleştirilmiştir. Numune ağırlıkları 0.8 ve 1.4 g arasında değişmektedir. Numunelerin konulduğu test tüplerinin serbest hacmini düşürmek amaçlı filler rod kullanılmıştır. Basınç değerlerinin dengelenmesi için ayrılan dengelenme zamanı 30 s olarak belirlenmiştir. N_2 adsorpsiyonu 77 K’de, CO_2 adsorpsiyonu 273 K’de gerçekleştirilerek düşük basınçta adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. İzotermi elde etmek için N_2 adsorpsiyonu esnasında 0-1 P/P_0 değerleri arasında veri toplanmıştır. CO_2 adsorpsiyonu deneyi için 0 – 0.035 P/P_0 değerleri arasında veri toplanmıştır. Elde edilen veriler çeşitli yöntemler kullanılarak cihaz yazılımı tarafından analiz edilmiştir. Bu yöntemler ve denklemler BET, BJH, D-A, DFT ve D-R yöntemleridir (Brunauer ve diğ, 1938; Barrett ve diğ, 1951; Dubinin ve Radushkevich, 1947; Dubinin ve Astakhov, 1971; Landers ve diğ 1993; Seaton ve diğ, 1989).

3.6 Termal Analiz

TGA/DSC/DTA analizi asfaltit numunelerinde faz değişimleri, ısınmaya bağlı kütle değişimleri, görünür ısı sığası ve entalpi gibi termodinamik verileri etmek için yapılmıştır. Oksidasyonun etkisini ortaya koymak için hava ve azot ortamında birer deney yapılmıştır. Bu deneylerde yaklaşık 10 mg numune kullanılmış ve 100 ml/dakika gaz akışı sağlanmıştır. Deneyler 30 ve 600 °C arasında 5 °C/dakika sıcaklık artışı ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler İTÜ Enerji Enstitüsü’nde yapılmıştır.

3.7 Mekanik Deneyler

Asfaltitin kendiliğinden yanmasının yeraltı madencilik şartlarında mevcut açıklıkların duraylılığına veya göçük bölgesinin geçirimsizliğine etkisini incelemek için PLSI(nok yük dayanım indisi) ve BTS(Brasilian çekme dayanımı) deneyleri yapılmıştır. Burada amaç yüksek hassasiyette mekanik dayanım parametrelerini elde etmekten ziyade

sıcaklık artışının mevcut dayanımı ne derecede etkilediğini ortaya koymaktır. Öncelikle örselenmemiş ve nemini kaybetmeyecek şekilde sarılı 56 mm çapında ve yaklaşık 30 cm uzunluğundaki karot örneğinden standartlara uygun olarak 30-35 mm arasında ve düz bir şekilde 12 numune kesilmiş ve dört gruba ayrılmıştır (ASTM, 1995; ASTM, 2001). Bu dört grup, oda sıcaklığında ve 75-80 °C arası sıcaklıkta deney gerçekleştirmek üzere ikiye ayrılmıştır. PLSI deneyleri için taşınabilir yükleme sistemi ve BTS deneyi için ELE marka hidrolik pres kullanılmıştır. Yüksek sıcaklık deneyleri için her iki ekipman 80 °C'ye ısıtılan etüvün yanında deneye başlamaya hazır bekletilmiştir. Deney gerçekleştikten hemen sonra kırılan silindir numunelerin yaklaşık 78 °C sıcaklığında olduğu lazer termometre ile görülmüş ve deneysel sürecin tutarlılığı doğrulanmıştır. Oda sıcaklığı deneyleri için herhangi bir modifikasyon yapılmamıştır. 12 deneyde basınç ve yük sonuçları elde edilerek standartlarda belirtilen hesaplamalarla UCS ve BTS değerleri hesaplanmıştır.

3.8 Kısa Kimyasal Analiz ve Elementel Analiz

Numunelerin temel kimyasal karakterizasyon sürecini desteklemek amaçlı kömürde yaygın kullanım bulan kısa analiz, elemental analiz ve TOC tayini uygulanmıştır. Bu deneylerle organik malzemenin yanı sıra inorganik kısım ve nem içeriği ortaya konulmuş, organik kısmın element bileşimi ve uçucu madde içeriği gibi temel parametreleri sayısallaştırılmıştır. Bu deneyler için argon gazı içinde asfaltit numuneleri 250 mikron altına öğütülmüş ve bekletilmeksizin nem ölçümleri yapılmıştır. Nem tayini ile beraber bütün ölçümler kömürde uygulanan yöntemlerle yapılmıştır (ASTM, 2015; ASTM, 2013; ASTM, 2012; ASTM, 2017; ASTM, 2017). Kısa analiz aynı laboratuvarda gerçekleştirilmiş, elemental analiz Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı tarafından, TOC tayini İTÜ MEMTEK tarafından gerçekleştirilmiştir.

3.9 Kızılötesi Spektroskopisi

Gaz içeriği karakterizasyonu yapılmış numuneler arasından altı numune seçilerek asfaltitlerin kimyasal yapısını anlamak için FTIR yöntemi ile makromolekül karışımı durumundaki asfaltitlerin organik radikal içeriği belirlenmiştir. Bunlara ek olarak kuluçka süreci boyunca asfaltitin kimyasal yapısındaki temel değişimlerin

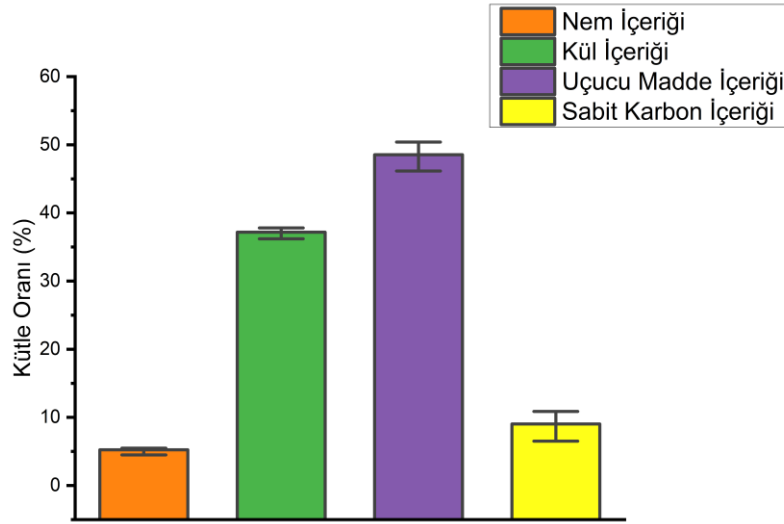
gözlemlenmesi amaçlanmış ve 60, 90 ve 120 °C sıcaklık seviyelerinde kendiliğinden yanma sürecine girmiş asfaltit numuneleri ve bir adet teste tabi tutulmamış(~30 °C) numune alınmıştır. Numune alınması kendiliğinden yanma sürecini etkileyeceği için kuluçka deneyi tek bir numune dört parçaya ayrılarak dört kez tekrarlanmıştır. İlk deneyde sadece kuluçka deneyi gerçekleştirilmiş ve asfaltitin zamana bağlı sıcaklık verisi elde edilmiştir. Sonraki deneylerde aynı kuluçka testi yapılmış ancak 60, 90 ve 120 °C seviyelerinde sonlandırılmıştır. Deneyin sonlanmasından hemen sonra azot altında soğutulmuş ve numune kaplarına aktarılmıştır. 30 derece seviyesi, 250 mikron altına öğütülmüş ve kuluçka testine tabi tutulmamış numuneden elde edilmiştir. Bu numune kapları spektrogramların elde edilme sürecine kadar derin dondurucuda saklanmıştır. FTIR spektrogramları İTÜ MEM-TEK araştırma merkezi karakterizasyon laboratuvarı tarafından üretilmiştir.



4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Kısa Kimyasal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Asfaltit numunelerinin temel kimyasal kompozisyonunu kısa analiz sonuçları üzerinden incelediğimizde çeşitli özellikler ön plana çıkmaktadır. Görüldüğü üzere numunelerin bileşenlerinin dağılımları her numune için benzerdir. Numuneler birbirinden farklı derinliklerde olmasına rağmen aralarında çarpıcı bir fark bulunmamaktadır. Kısa analiz sonuçlarının ortalaması ve standart sapmaları Şekil 4.1’de gösterilmektedir.



Şekil 4.1 : Kimyasal bileşenlerin ortalama ve standart sapma değerleri.

Üçkardeşler filonu için elde edilen yaklaşık analiz sonuçları, önceki çalışmaların bulgularını doğrulayarak oldukça yakın değerler ortaya koymaktadır (Öztürk ve diğ., 2015). Filonun sahip olduğu yüksek kül ve uçucu madde içeriğine karşılık düşük nem ve sabit karbon içeriği bulunmaktadır. Düşük ranklı kömürlerle karşılaştırıldığında asfaltit numuneleri, Şekil 4.1’de görülen düşük standart sapma değerlerinin de gösterdiği gibi, önemli ölçüde daha az varyasyon göstermektedir. Yaklaşık olarak 170 ve 300 m derinlik seviyeleri arasına dağılmış halde bulunmalarına rağmen

numunelerin kimyasal yapıları arasında Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere belirgin bir fark yoktur. Bu durum, Üçkardeşler filonunun düşük ranklı kömürlerle aynı düzeyde heterojenlik göstermediğini göstermektedir. Sonuçların yakınlığı, Üçkardeşler filonunun tekdüze bir yapıya sahip olduğuna işaret etmektedir.

Çizelge 4.1 : Numunelerin kısa kimyasal analiz sonuçları

Numune	Nem İçeriği (%)	Kül İçeriği (%)	Uçucu Madde İçeriği (%)	Sabit Karbon İçeriği (%)
#1	5,38	39,85	48,16	6,61
#2	5,22	36,37	49,61	8,79
#3	6,58	36,73	46,15	10,54
#4	6,64	36,21	47,33	9,82
#5	5,28	37,39	46,96	10,37
#6	5,49	37,06	48,31	9,15
#7	5,39	37,44	49,33	7,85
#8	5,29	36,93	48,44	9,33
#9	5,20	36,92	48,76	9,12
#10	4,81	37,81	48,98	8,41
#11	4,84	36,93	48,41	9,83
#12	5,00	39,13	49,36	6,51
#14	4,96	36,72	48,31	10,01
#15	4,56	36,74	48,65	10,05
#16	4,81	37,81	48,98	8,41

Numunelerin kütlece nem içerikleri linyitlerle kıyaslandığında oldukça düşüktür. % 10 ve % 40 nem içeriği bulunan örneklerin kendiliğinden yanma sürecinde bu nemin etkisi olmaktadır. Adyabatik kuluçka deneylerinde 100 °C dolaylarında zamana bağlı sıcaklık grafiklerinde bir plato oluştuğu görülmektedir. Bu esnada sıcaklık artışı yavaşlamakta ve kömür bütün nem içeriğini kaybedene kadar ısıl sürüklenme gerçekleşmemektedir. Kömürün nemini kaybetmekte olduğu bu süreçte oluşan reaksiyonlar Arrhenius formuna uymamaktadır. (Arisoy ve diğ, 2017; Yoruk ve Arisoy, 2021). Asfaltit numunelerinde bu derecede bir nem olmaması sebebiyle 100

°C civarlarında nemden kaynaklı kuluçka süresinin kayda değer bir şekilde uzaması beklenmemelidir.

İnorganik kısmı ele aldığımızda bir hayli yüksek olduğu görülmektedir. Ancak numuneleri gözle muayene ettiğimizde bu kül içeriğinin taneler şeklinde gözlemlenmesi zordur. Bunun sebebi asfaltitin oluşum mekanizmasıdır. Çökelme ortamında oluşmamış ve petrol kökenli olması sebebiyle inorganik malzeme ve organik malzeme birbirinin içerisine gözle fark edilmeyecek derecede nüfuz etmiştir. Kendiliğinden yanmaya sebep olan organik kısmı çoğunlukla uçucu madde içeriği etkilemektedir. Sabit karbon içeriğine göre daha kolay serbestleşen bu moleküllerin fazlalığı kendiliğinden yanmaya eğilimi arttırmaktadır. Yüksek ranklı kömürlerde nem içeriği önemsiz seviyede olmasına rağmen kendiliğinden yanmaya uygun reaktivite sergilememesinin sebebi düşük uçucu madde içerikleridir (Thakur, 2019).

Uçucu madde içeriği tayininin yapıldığı deneyler sırasında 950 °C’de 7 dakika fırında beklemiş numuneler, uçucular uzaklaştıktan sonra sıvılaşmış ve tekrar donmuş görüntüsü vermektedir. Şekil 4.2’de görüldüğü gibi katı, bulunduğu kabın şeklini almış, metalik parlaklıkta ve tek parça olarak çıkmaktadır. Bununla beraber gevrek olduğu görülmüştür. Asfaltit külü ve kömür külü birbirine benzemesine rağmen uçucu madde tayini sonrası numunelerde bu durum geçerli değildir. Karbon sayısı 8 ve 36 arasında değişen organik malzemenin (Kavak, 2011) tamamı potadan uzaklaşmamış, bir kısmı sıvılaşmış ve tekrar katılaşmıştır.



Şekil 4.2 : 950 °C’de bekletilerek uçucu maddesi uzaklaştırılmış numune.

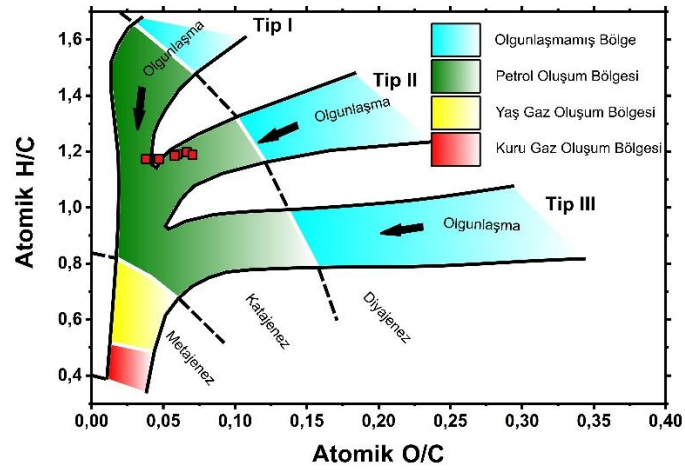
4.2 Element Analizi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

C, H, N, S ve O elementlerinin kuru bazda kütlece dağılımları Çizelge 4.2’de verilmiştir. TOC sonuçlarına göre inorganik karbon tespit edilmemiştir. Organik kısmın neredeyse tamamını oluşturan bu elementleri değerlendirdiğimizde ilk etapta yüksek sülfür içeriği göze çarpmaktadır. Literatürde bildirilen sonuçlar bu durumun asfaltitlerin genel bir özelliği olduğu yönündedir. Kütlece karbon içeriği kömürlerde olduğu gibi yüksektir. Bu özellikleri açısından petrol şeyllerinden ayrılmaktadırlar.

Çizelge 4.2 : Numunelerin element analiz sonuçları ve elementlerin atomik oranları.

Numune	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)	H/C	O/C
#1	48,54	4,84	0,90	6,03	3,93	1,20	0,061
#4	50,98	4,98	0,94	6,74	4,76	1,17	0,070
#5	50,77	4,94	0,95	6,84	3,74	1,17	0,055
#7	50,81	5,01	0,94	5,99	3,88	1,18	0,057
#9	52,05	5,15	0,92	6,29	2,94	1,19	0,042
#10	51,78	5,14	0,94	6,34	2,28	1,19	0,033
#14	51,47	5,08	0,94	5,67	4,32	1,18	0,063
#15	51,89	5,13	0,94	6,15	3,33	1,19	0,048
#16	51,06	5,01	0,95	5,69	4,39	1,18	0,064

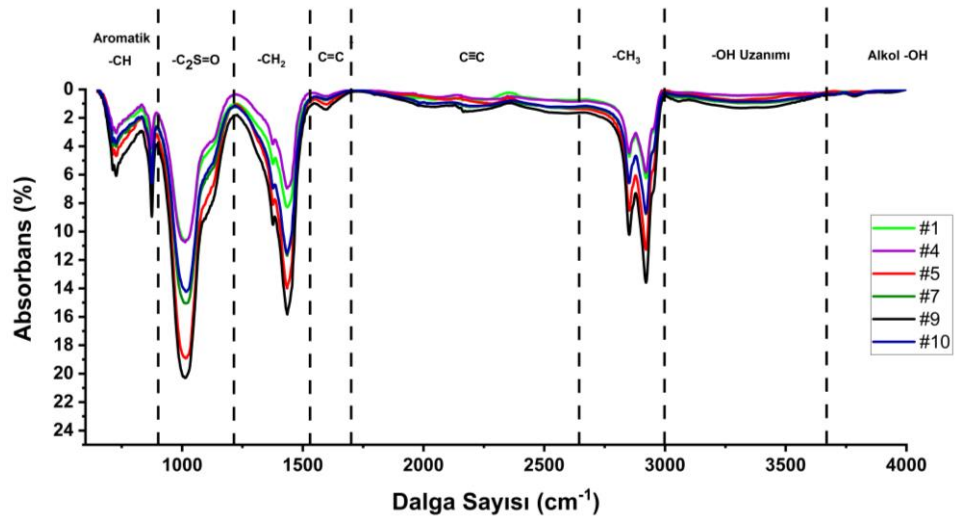
Aynı oranları atomik kütlelerine bölerek atomik oranları elde ettiğimizde H/C ve O/C oranları 1.25-2.15 ve 0.05-0.15 aralıklarında değişmektedir. Bu değerler Şekil 4.3’te verilen Van Krevelen diagramında (Van Krevelen, 1993) görüldüğü gibi tip-1 ve tip-2 bölgesindedir. Olgunlaşma seviyesinin petrol eğilimli bölge içinde bulunduğu görülmektedir. (Walters, 2006; Hart ve Steen, 2019). Gömülme ve termal kırılmalar neticesinde organik kısmın mevcut kimyasal kompozisyonu oluşmuştur. Her bir karbon atomu başına ortalama 1.17-1.20 hidrojen bulunmaktadır. Bu şekilde organik kısmı oluşturan makromoleküller içinde –CH, –CH₂ ve –CH₃ bağları görmemiz doğal olur. Görece düşük oksijen miktarı sebebiyle aynı yoğunlukta olmasa da –OH bağları oluşmalıdır. Bunların yanında C=C, –OH ve sülfür içeren organik radikaller mevcut elementel kompozisyonla beklenebilir.



Şekil 4.3 : Numunelerin kerojen tipi, atomik H/C ve O/C oranları.

4.3 Asfaltit Yüzeyinde Bulunan Organik Radikaller

Numunelerden elde edilen FTIR spektrogramları Şekil 4.4'te verilmiştir. Görüldüğü üzere Üçkardeşler asfaltitleri organik sülfürlü moleküller içermektedir. Bunun yanında yüksek karbonlu makro moleküllerin $-CH$, $-CH_2$, $-CH_3$ radikalleri belirgin görünmektedir. Düşük oranda $C=C$ ve $C\equiv C$ bağlı karbon grupları mevcuttur. Polimerik $-OH$ ve alkol $-OH$ gruplarının düşük sinyal şiddeti ile kompozisyonda bulunduğu anlaşılmaktadır (Peksöz ve diğ, 2011; Nandiyanto ve diğ, 2019). Asfaltit ve çeşitli kömür örneklerinin kimyasal yapılarında dolayısıyla spektrogramlarında çeşitli benzerlikler ve farklılıklar vardır. Kömürlerde karşılaşılan $-COOH$ radikalleriyle karşılaşmamış, aynı şekilde kükürtlü radikaller bildirilen kömür spektrogramlarında yaygın görülen radikallerden değildir (Zhao ve diğ, 2022; Zhang ve diğ, 2022).



Şekil 4.4 : Numunelerin FTIR spektrogramları.

4.4 Üçkardeşler Filonunun Gaz İçeriği

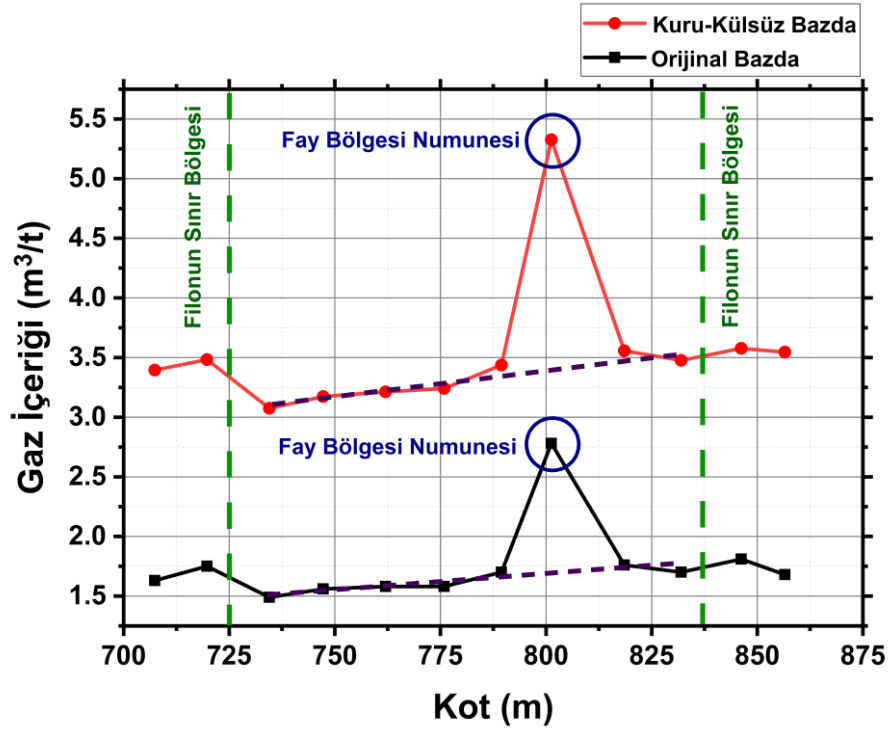
Asfaltit numunelerini üzerine uygulanan ölçümler sonucunda elde edilen gaz içeriği bileşenleri Çizelge 4.3'te listelenmiştir. Bu çizelgede asfaltitin gaz içeriğini oluşturan bileşenler hem orijinal bazda hem de kuru külsüz bazda verilmiştir. Genel olarak asfaltit numunelerinin desorpsiyon eğrileri örnek olarak verilmiş Şekil 3.2'ye oldukça benzer eğilimler göstermektedir. Bu eğilim, kömür ve bitümlü şeyl desorpsiyonunda karşılaşılan durumla oldukça benzerdir ve ilgili standartta açıklanmaktadır. Standart yöntemde açıklandığı gibi (Kissel ve diğ, 1973), zaman ile kümülatif gaz hacmi arasındaki ilişki, asfaltit numuneleri için adsorpsiyon-desorpsiyon kinetiğinin varlığını gösteren ters bir parabolik fonksiyonu teşkil eder. Zamanın karekökünün alınması ile kayıp gazın tahmin edilmesine olanak tanıyan bir doğrusal trend verir. Bu gözlemler önceki çalışmalardan elde edilen bulgularla uyumludur (Durucan ve diğ, 1987; Öztürk ve diğ, 2015).

Çizelge 4.3 : Numunelere ait orijinal bazda ve kuru-külsüz bazda gaz içeriğinin bileşenleri(Q₁ : Kayıp gaz, Q₂ : Yayılan Gaz, Q₃ : Artık Gaz).

Numune	Orijinal Bazda (m ³ /t)				Kuru-Külsüz Bazda (m ³ /t)			
	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Toplam	Q ₁	Q ₂	Q ₃	Toplam
#1	0,11	1,37	0,20	1,68	0,20	2,50	0,37	3,07
#2	0,18	1,46	0,17	1,81	0,31	2,50	0,29	3,10
#3	0,10	1,42	0,18	1,70	0,18	2,51	0,32	3,00
#4	0,14	1,47	0,15	1,76	0,24	2,57	0,26	3,08
#5	0,19	2,42	0,17	2,78	0,33	4,22	0,30	4,85
#6	0,13	1,40	0,17	1,70	0,23	2,44	0,30	2,96
#7	0,12	1,30	0,16	1,58	0,21	2,27	0,28	2,76
#8	0,09	1,30	0,19	1,58	0,16	2,25	0,33	2,73
#9	0,07	1,32	0,17	1,56	0,12	2,28	0,29	2,70
#10	0,10	1,24	0,15	1,49	0,17	2,16	0,26	2,60
#11	0,19	1,36	0,20	1,75	0,33	2,34	0,34	3,01
#12	0,08	1,32	0,23	1,63	0,14	2,36	0,41	2,92

Asfaltit numunelerinin ortalama gaz içeriği 1,73 m³/t olup standart sapması 0,27 m³/t'tir. Dikkat çekici bir şekilde, bir numune 2,78 m³/t'lik önemli ölçüde daha yüksek bir gaz içeriği sergilemektedir. Bu numune, diğer numunelerle karşılaştırıldığında bir anomali olarak değerlendirilebilir. Bu aykırı değer hariç tutulduğunda ortalama ve standart sapma değerleri sırasıyla 1,66 m³/t ve 0,11 m³/t olmaktadır. Bu numunenin konumunda, sondaj kuyusu bir fay ile kesişmektedir. Kömür havzalarında fayların gaz

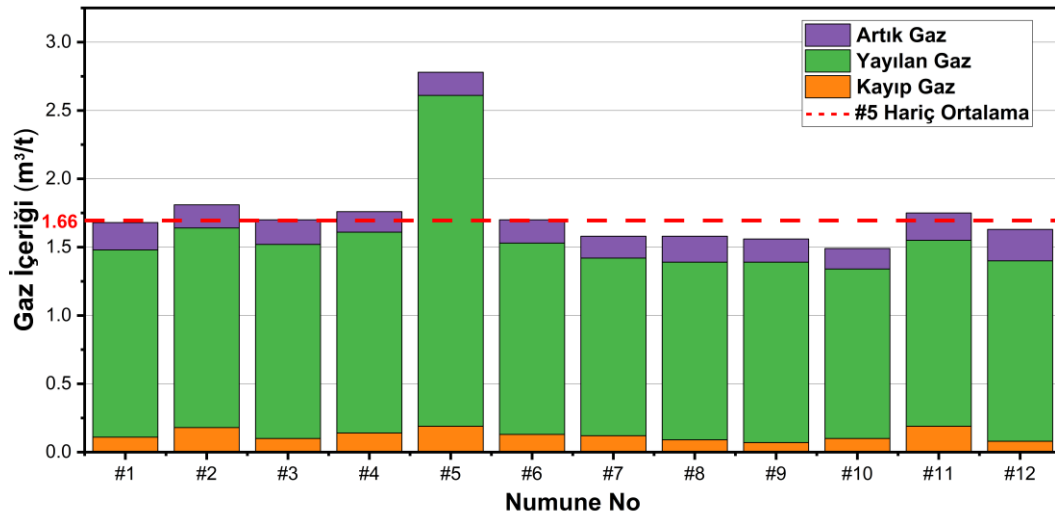
içeriği üzerindeki etkisi arttırıcı veya azaltıcı olabilmektedir. Yani bir fay yeraltı suyunun akışı ile mikroorganizma taşıyabilmekte, metabolik faaliyetlerini destekleyebilmekte yada hidrotermal özelliğiyle de gaz oluşumunu destekleyebilmektedir. Farklı şartlara sahip bir başka fay ise kömürün gaz içeriğinin bünyesinden uzaklaşmasına aracılık eden bir unsur olabilmektedir(Rajput ve Thakur, 2016). Asfaltit filonunda mevcut durumda bir artış gözlemlenmiştir. Şekil 4.5'te, hem orijinal bazda hem de kuru-külsüz bazda, kot değerlerine karşı numunelerin gaz içerikleri gösterilmektedir.



Şekil 4.5 : Farklı kot seviyelerinde orijinal ve kuru-külsüz bazda gaz içerikleri.

Üçkardeşler filonunda yapılmış önceki çalışmalar, gaz içeriği ile derinlik arasında pozitif bir ilişki olduğunu bildirmiştir (Durucan ve diğ, 1987; Öztürk ve diğ, 2015). Ancak bu çalışmada elde edilen veriler farklı bir durum ortaya koymaktadır. Fay ve filonun sınır bölgelerinden numuneler hariç tutulduğunda, gaz içeriğinde artan kot ile doğrusal bir artış veya derinlikle birlikte bir azalma eğilimi görülmektedir. Bu değişim, gaz içeriğinin kökenini oluşturan makro molekül gruplarının özelliklerinden kaynaklanabilir. Ek olarak, komşu formasyonların gaz içeriği üzerinde çeşitli etkileri de olabilir. Her durumda, gaz miktarı ile derinlik arasındaki ilişkinin basit bir şekilde doğrusal bir trend ile açıklanamayacağı açıktır.

Şekil 4.6’da her numune için gaz içeriğinin üç bileşeniyle birlikte gösterilmektedir. Desorpsiyon kanisterleri 100 günlük bir sürenin ardından açılmıştır. Sonrasında yapılan artık gaz içeriği ölçümlerinin sonucunda bu bileşenin ortalama değeri $0,18 \text{ m}^3/\text{t}$ olarak ve standart sapması $0,02 \text{ m}^3/\text{t}$ olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, Üçkardeşler asfaltitlerindeki toplam gaz içeriğinin yaklaşık %10'unun, malzeme toz haline getirilmediği sürece desorbe edilemeyen artık gaz içeriğinin oluşturduğu sonucunu ortaya çıkarmaktadır. İlginç bir şekilde, faylanmanın varlığına atfedilen daha yüksek gaz içeriğine sahip anomali durumundaki numune, artık gaz içeriği açısından diğer numunelerden önemli bir farklılık göstermemektedir. Değeri diğer numunelere benzer şekilde $0,17 \text{ m}^3/\text{t}$ olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.6 : Numunelerin gaz içeriklerinin bileşenleri.

4.5 Gaz İçeriğinin Bileşimi

4.5.1 Kalitatif araştırma ve gaz bileşimi ortalamasına doğrudan yakınsama

Yöntem bölümünde belirtildiği gibi #13 nolu numune, gaz içeriği ölçümü işleminden etkilenmeden, yalnızca bileşim analizi amacıyla sondaj kuyusundan alınmıştır. Bu yaklaşımın amacı deneysel olarak gerçek bileşim ortalamasına yaklaşmak, bu numuneler ile normal gaz içeriği ölçümü yapılan numuneler arasında azot ve karbon dioksit gaz konsantrasyonları açısından herhangi bir fark olup olmadığını araştırmaktır. Bu araştırmanın ardındaki mantık, mikrobiyal aktivite veya diğer faktörlerden dolayı desorpsiyon kanisterlerinin içinde meydana gelebilecek oksidasyonun etkisini en aza indirmektir. Atmosfer nüfuzunun önlenmesi ve kanister vanasının sonra desorbe olan gazın birikmesi sayesinde, nispeten yüksek basınçla

birlikte gaz içeriğinin kendisi baskın hale getirilmiştir. Bu analizin sonuçları, normalizasyondan sonra hesaplanan eser miktardaki nitrojen gazının harici bir kaynağa atfedilmesi gerektiğine işaret etmektedir. Bu durum asfaltit numunelerinin gaz içeriğinde azot gazının ya bulunmadığını ya da ihmal edilebilecek kadar eser miktarda bulunduğunu göstermektedir. Ancak hem gaz içeriği hem de bileşim numunelerindeki karbondioksit ölçümleri atmosferik seviyelere yakındır. Ayrıca bu numune, ölçümlerde gözlemlendiği gibi, desorbe edilen gazın bileşimi desorpsiyon süreci sırasında değiştiği için ortalama seviyelere yaklaşma amacına hizmet eder. Hidrokarbonlara yönelik gaz içeriği araştırma faaliyetlerine numune toplama sırasında bu tür gaz bileşim numunelerinin dahil edilmesinin faydalı olduğu bu kısımda görülmektedir. Bu örneğin sonuçları Çizelge 4.4'te sunulmaktadır.

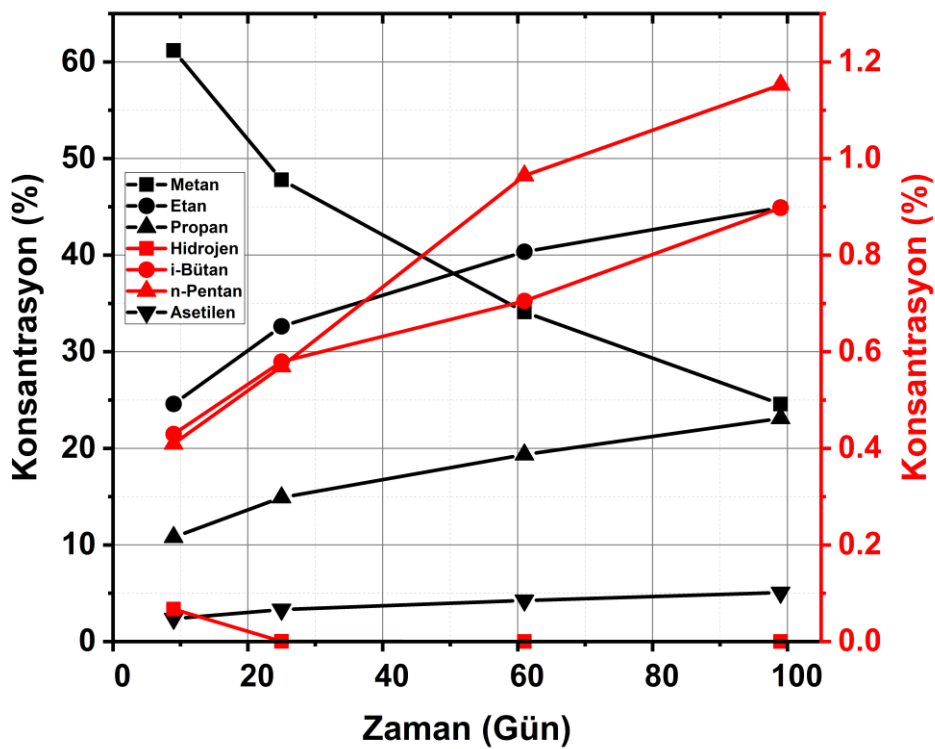
Çizelge 4.4 : Gaz bileşimi numunesinde ölçülen oranlar.

	Birim	Değer
Derinlik	m	293,8
Metan	%	65,02
Etan	%	22,34
Propan	%	9,56
i-Bütan	%	0,37
n-Pentan	%	0,35
n-Hexan	ppm	910
Asetilen	%	2,06
Propilen	ppm	50
Hidrojen	%	0,19
Karbon dioksit	ppm	130

Çizelge 4.4'te sunulan sonuçlar, ortalama desorbe edilmiş gaz konsantrasyonlarının diğer numunelerle benzer seviyelerde olduğunu göstermektedir. Metan baskın gaz olmak üzere devamında gelen yüksek etan ve propan oranları dikkat çekicidir. Asetilen haricinde (artık gaz bileşimi bölümünde bahsedildiği gibi), hidrokarbonların kısmi basınç veya mol fraksiyonu ile temsil edilen konsantrasyon seviyeleri, gaz molekülü başına karbon içeriği arttıkça sürekli olarak azalmaktadır. Bu tutarlı durum ve filon içinde meydana gelen, biyogenik olmayan fiziksel ve kimyasal süreçleri atfedilebilir. Bu süreçler, gaz içeriği açısından daha az heterojen bir yapıya sahip, gaz bileşiminin düzenli bir dağılımını oluşturma potansiyeline sahiptir. Kısa analiz sonuçları gibi diğer tüm sonuçlar benzer nizami görünüş sağlamaktadır.

4.5.2 Gaz bileşimi trendleri

Bileşim eğilimlerini takip etmek amacıyla yayılan gazdan alınan numuneler üzerinde gaz bileşimi ölçümleri dört kez gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ve eğilimler, kısa analiz ve gaz içeriği ölçümlerinden elde edilen homojen davranışla yakından uyumludur. Şekil 4.7, logaritmik veya polinom fonksiyonlarıyla ifade edilebilen 4 numaralı numunenin bileşim değerlerinin desorpsiyon süreci boyunca değişimini göstermektedir. Bu trendlerde metan ve hidrojen seviyeleri azalırken diğer bileşiklerin çoğunluğu artan bir eğri grafiği çizmektedir. Karbon dioksit, n-hegzan ve propilen bazı numunelerde düzensiz davranışlar sergilemiştir.



Şekil 4.7 : #4 no'lu numunenin yayılan gaz oranlarının zamana bağlı değişimi.

Metan ve hidrojenin azalan seviyeleri sadece bileşim içinde baskın oluşlarıyla açıklanması mümkün değildir. Çünkü hidrojen gazı metan gibi baskın durumda değildir. Buna karşılık bu iki gaz bileşiğinin ortak özelliği her ikisinin de küçük boyutlu moleküller olmalarıdır. Küçük bir molekül olan hidrojen, metanla karşılaştırıldığında hızla tespit edilemez hale gelmiştir. Görüldüğü üzere desorbe edilmesi daha kolaydır. Gaz bileşikler ve adsorbe oldukları yüzey arasındaki moleküller arası etkileşimler, farklı desorpsiyon eğilimlerinin sergilenmesinde bir diğer faktör olmak zorundadır. Farklı bileşiklerin eğilimleri, değişim hızları ve

ağırlıklı ortalamasına göre belirlenen gerçek konsantrasyonlar karşılaştırılarak ayırt edilebilir. Desorpsiyon süreci boyunca daha düşük konsantrasyon değişimine sahip bileşik, aşağıdaki alt bölümde açıklandığı gibi ağırlıklı ortalamasına daha yakındır. Bu oranların her bileşik için referans olarak kullanarak, dirençlerine veya desorpsiyon kolaylıklarına göre bir sıralama oluşturmak mümkündür. Gazların asfaltit bünyesinden desorpsiyon kolaylıkları şu şekilde sıralanabilir: $H_2 > CH_4 > C_2H_6 > C_3H_8 > C_2H_2$. Daha yüksek karbon atomlarına sahip gaz bileşikleri, artık gaz bileşiminin anlatıldığı kısımda değerlendirilmiştir.

Desorbe edilen gazın bileşiminin zaman içerisinde değişimine ilişkin daha önceki çalışmalarda çeşitli bulgular üretilmiştir. Yee ve diğ (1993) bu olguyu kömür örnekleri üzerinde gözlemlemiş ve bunun nedenini kömürün çeşitli gazları adsorbe etme eğilimindeki farklılıklara bağlamıştır. Buna göre, en az adsorbe edilme eğiliminde olan gaz bileşiği, kömür kütlesini ilk terk eden bileşiktir. Çalışmalarında $N_2 > CH_4 > CO_2$ sıralamasını göstermişler ve azot gazının metan gazına göre daha hızlı desorbe edildiğini belirtmişlerdir. Chen ve diğ (2019) de desorpsiyon süreci boyunca kömür örnekleri üzerinde kompozisyon ölçümleri yapmış, N_2 ve CO_2 konsantrasyonunun zamanla azalırken, CH_4 ve C_2H_6 'nın arttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca, zamanla desorbe edilen gazın bileşimindeki değişime ilişkin olarak gaz bileşiklerinin kinetik çaplarına da tartışmışlardır. Buna göre, örneğin CH_4 gibi düşük kinetik çapa sahip bir gaz, C_2H_6 gibi nispeten yüksek kinetik çapa sahip bir gaza göre daha kolay desorbe edilecektir. Ayrıca gazların yüksek basınçta adsorpsiyon deneylerini yapmışlar ve $N_2 > CH_4 > C_2H_6 > CO_2$ sırasıyla desorbe edilmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Bu noktada asfaltit örnekleriyle karşılaştırıldığında inceledikleri kömür örneğinde CO_2 ve N_2 içeriğinin yüksek olduğu, dolayısıyla CH_4 artarken bu gazların azaldığı unutulmamalıdır. Bu iki çalışmada görüldüğü gibi, gazların kimyasal ilgisi ve gazların nanometre ölçeğindeki moleküler boyutları ile gaz içeriğindeki gerçek oranları, desorbe edilen gazın bileşim davranışını şekillendirmektedir.

Bu kömür çalışmalarına ek olarak Li ve diğ (2021), ısıtmayla desorpsiyon sürecini hızlandırarak bitümlü şeyl gazının ilk 30 saatteki bileşim değişimini analiz etmiştir. Bu çalışma, bu hidrokarbon sınıfının kömürlerle kısmen benzer davranış sergileyeceğini göstermektedir. Yaptıkları çalışmada metan azalırken etan ve propan gibi gazların zamanla arttığı görülmüştür. Ek olarak Bustin ve Bustin (2016) tarafından yapılan çalışmada farklı olgunluk seviyelerine sahip kömür örneklerinin zamanla

değişen kompozisyonlarla gaz içeriğini yaydığı görülmüştür. Çalışmalarında metan azalırken diğer bileşiklerin hacimsel oranının arttığı görülmüştür.

Hidrokarbonların gaz içeriğiyle ilişkili bütün endüstriyel faaliyetlerde gazın bileşimindeki bu değişimler ekonomik ve teknik sonuçlar üretecektir. Psaltis ve diğ (2015), CH₄, CO₂ ve N₂ gazlarının adsorpsiyon-desorpsiyon sürecindeki farklı eğilimlerinin gaz üretim tesisindeki performansı 20 yıla kadar nasıl etkileyeceğini değerlendirmiştir. Bu noktada kompozisyon trendlerinin enerji sektöründeki faaliyetleri nasıl etkileyebileceğine dair bir örnek analiz edilmiştir.

4.5.3 Matematiksel model

Gazların desorpsiyon sürecinde bileşimsel değişimin güvenilir bir matematiksel temsili, pratik mühendislik uygulamalarını gerçekleştirebilmek için gereklidir. Bunu gerçekleştirebilmek için yöntem silsilesi halinde mühendislik araçları geliştirilmelidir. Şekil 4.7 incelendiğinde, gaz bileşimi trendlerinin yüksek korelasyonlu polinom veya logaritmik fonksiyonlarla doğru bir şekilde ifade edilebileceği anlaşılabılır. Bu yüksek korelasyonlu fonksiyon denklemleri kullanılarak, interpolasyonlar ve ekstrapolasyonlar uygulanabilir ve desorpsiyon sürecinde arzu edilen zaman noktasında oluşacak gaz kompozisyonu tahmin edilebilir. Katsayı ve terim adedinin az olması, elde edilen belirlilik katsayılarının yüksek olması nedeniyle gaz konsantrasyonu eğilimlerini temsil edecek matematiksel ifadeler olarak doğal logaritmik fonksiyonlar tercih edilmiştir. Aşağıda verilen Eşitlik 4.1, herhangi bir gaz bileşiğinin gün cinsinden belirli bir zamandaki hacimsel oranını belirlemek için kullanılabilir.

$$Hacimsel\ Oran = a \cdot \ln(Gün) + b \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1'de verilen a ve b sabitleri, bir gaz bileşiğinin hacimsel oran fonksiyonunu tanımlar. Ölçülen gaz bileşimi değerlerine bakıldığında, asfaltit numunelerinde metan, etan, propan ve asetilen gazlarının baskın bileşikler olduğu görülmektedir. Bu nedenle desorpsiyon sürecinde bu dört gaz bileşiğinin hacimsel oranlarının hesaplanmasına yönelik üretilen fonksiyonlar Çizelge 4.5'te verilmiştir. Fonksiyonların belirlilik katsayıları, a ve b sabitleri ile birlikte Çizelge 4.5'te yer almaktadır. Bu fonksiyonlar birçok pratik uygulama için faydalıdır. Bu pratik uygulamalardan bazıları devam eden bölümlerde tartışılmaktadır.

Çizelge 4.5 : Bileşimdeki baskın gazlar içim hesaplanan doğal logaritmik gaz kompozisyonu trend fonksiyonlarının sabitleri ve belirlilik katsayıları(yuvarlanmış).

Numune	Metan (%)			Etan (%)			Propan (%)			Asetilen (%)		
	a	b	R ²	a	b	R ²	a	b	R ²	a	b	R ²
#1	-16,6	97,8	0.999	9,3	5,6	0.994	5,6	-2,3	0.998	1,2	-0,5	0.998
#2	-18,3	102,5	0.999	10,3	2,1	0.997	6,2	-3,6	0.994	1,3	-0,8	0.994
#3	-17,8	100,2	0.991	9,8	4,6	0.978	6,1	-3,3	0.997	1,3	-0,9	0.994
#4	-17,9	102,9	0.999	10,1	2,1	0.993	6,0	-3,8	0.999	1,2	-0,7	1.000
#5	-17,6	101,2	1.000	9,5	4,0	0.995	6,1	-3,7	0.993	1,3	-0,8	0.990
#6	-18,6	106,5	0.996	10,6	-1,0	1.000	8,1	-4,2	0.987	1,3	-0,8	0.988
#7	-20,9	120,1	0.978	12,5	-10,2	0.983	6,7	-8,2	0.964	1,4	-1,9	0.965
#8	-19,8	112,5	0.993	10,4	-1,8	0.991	6,9	-7,5	0.966	1,6	-2,0	0.950
#9	-19,0	112,2	0.995	10,9	-4,7	0.998	6,1	-5,5	0.988	1,4	-1,4	0.988
#10	-15,1	95,2	0.994	8,5	5,8	0.999	5,0	0,7	0.984	1,1	-0,1	0.987
#11	-13,5	90,3	0.993	7,6	8,2	0.988	4,7	1,2	0.995	1,1	0,3	0.992
#12	-17,7	107,0	0.985	10,0	-1,7	0.991	5,8	-4,0	0.978	1,3	-1,0	0.982

4.5.4 Ağırlıklı ortalama gaz oranlarının belirlenmesi

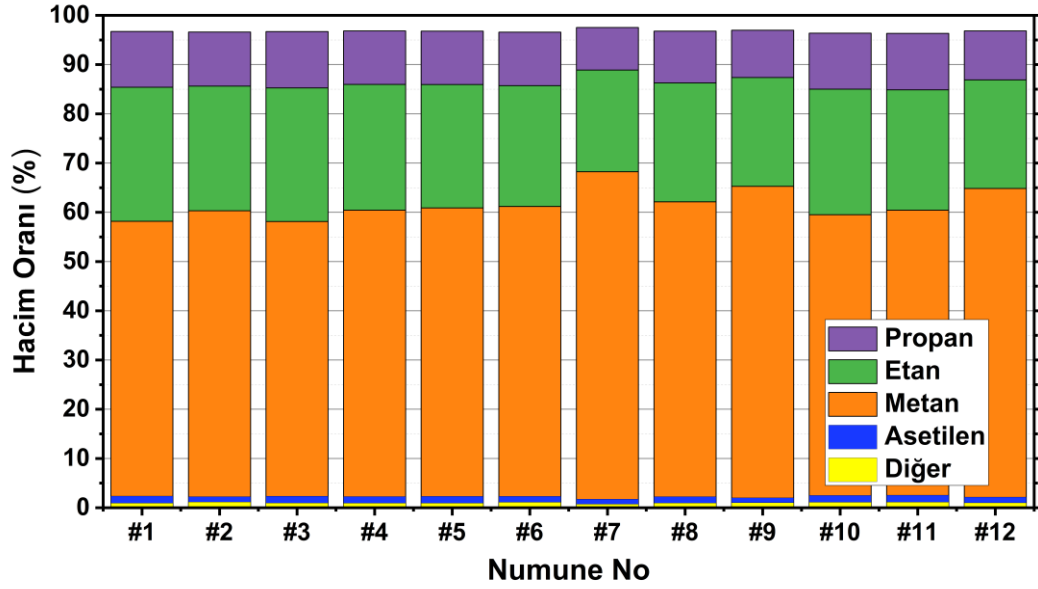
Bileşim eğilim fonksiyonlarının ilk pratik uygulaması gaz hacimsel oranlarının ağırlıklı ortalamasının hesaplanmasıdır. Desorpsiyon föyünde mevcut ölçülen ve kaydedilen gaz miktarı, her satırdaki her bir gaz için fonksiyonlar tarafından sağlanan hacimsel yüzdelerle çarpılmıştır. Daha sonra her bir gaza ilişkin sonuçlar toplanmış ve bu toplamalar, ağırlıklı ortalamayı elde etmek için yüzdelere normalize edilerek dönüştürülmüştür. Kayıp gaz kompozisyonu için ilk gün için tahmin edilen kompozisyonun uygulanması uygundur. Kütleli gaz oranları için her gazın molar kütlesinin dahil edilmesiyle hesaplanabilir. Yapılan hesaplamalarda ilk güne ilişkin bazı fonksiyonların üretebileceği sifıra yakın negatif değerli tahminler sıfır olarak varsayılmıştır. Çizelge 4.6’de desorbe edilen gazı (kayıp gaz dahil) hem kütle hem de hacimsel oranlar olmak üzere her bir gaz bileşiği için ağırlıklı konsantrasyon ortalamaları verilmiştir.

Asfaltitin ağırlıklı gaz bileşimi, dağılık durumdaki birinci veya ikinci gaz kromatografisi sonuçlarının doğrudan kabulüne göre çok daha az heterojen davranış sergilemektedir. Çizelge 4.6 ve Şekil 4.8, farklı bileşikler için hacimsel oranların tutarlı bir dağılımını göstermektedir. Bu sonuçların tutarlılığının sağlanması, nispeten

Çizelge 4.6 : Çok noktada yayılan gaz bileşimi sonuçlarının ağırlıklı ortalaması(M%: Kütleli oran, V%: Hacimsel oran).

Numune	Derinlik	Metan	Etan	Propan	i-Bütan	n-Pentan	n-Hegzan	Asetilen	Propilen	Hidrojen	K. dioksit
	(m)	(M%/V%)	(M%/V%)	(M%/V%)	(M%/V%)	(M%/V%)	(M%/V%)	(M%/V%)	(ppm/M%)	(M%/V%)	(M%/V%)
#1	171,34	39,35/58,17	34,54/27,23	21,04/11,31	0,84/0,9	1,24/0,34	0,32/0,41	2,61/2,37	2186/0,01	0/0,09	0,07/0,03
#2	181,67	41,26/60,3	32,5/25,33	20,62/10,96	1,02/1,25	0,74/0,41	0,77/0,24	2,51/2,26	14	0,01/0,21	0,57/0,09
#3	195,93	39,43/58,11	34,54/27,15	21,34/11,44	0,8/0,86	0,98/0,32	0,26/0,32	2,6/2,35	16	0,01/0,07	0,03/0,13
#4	209,40	41,55/60,42	32,93/25,54	20,54/10,86	0,92/0,91	1,18/0,37	0,29/0,38	2,53/2,27	68	0/0,08	0,05/0,06
#5	226,65	42/60,87	32,44/25,07	20,57/10,84	0,93/0,85	1,15/0,37	0,3/0,37	2,59/2,31	39	0/0,08	0,02/0,01
#6	238,46	42,31/61,18	31,81/24,53	20,65/10,86	1,09/1,02	1,08/0,44	0,4/0,35	2,62/2,33	13	0,01/0,11	0,03/0,11
#7	252,01	49,9/68,24	28,31/20,65	17,37/8,64	0,87/0,93	0,9/0,33	0,53/0,27	2,07/1,75	9	0,02/0,13	0,04/0,18
#8	265,86	42,97/62,12	31,32/24,15	20,01/10,52	0,93/1,08	1,14/0,37	1,05/0,37	2,54/2,26	34	0/0,28	0,04/0,03
#9	280,66	46,64/65,27	29,6/22,09	18,88/9,61	1,02/0,99	1,12/0,39	0,34/0,35	2,35/2,03	10	0,01/0,09	0,03/0,15
#10	293,36	40,57/59,49	32,61/25,5	21,35/11,39	0,89/1,04	1,35/0,36	0,38/0,44	2,78/2,51	16	0,01/0,1	0,05/0,11
#11	308,18	41,29/60,42	31,32/24,45	21,51/11,45	1/1,21	1,21/0,4	0,78/0,39	2,83/2,55	45	0,02/0,21	0,03/0,18
#12	320,53	46,04/64,84	29,34/22,04	19,44/9,96	1,05/1,1	1,19/0,41	0,4/0,37	2,5/2,17	11	0,02/0,11	0,03/0,2

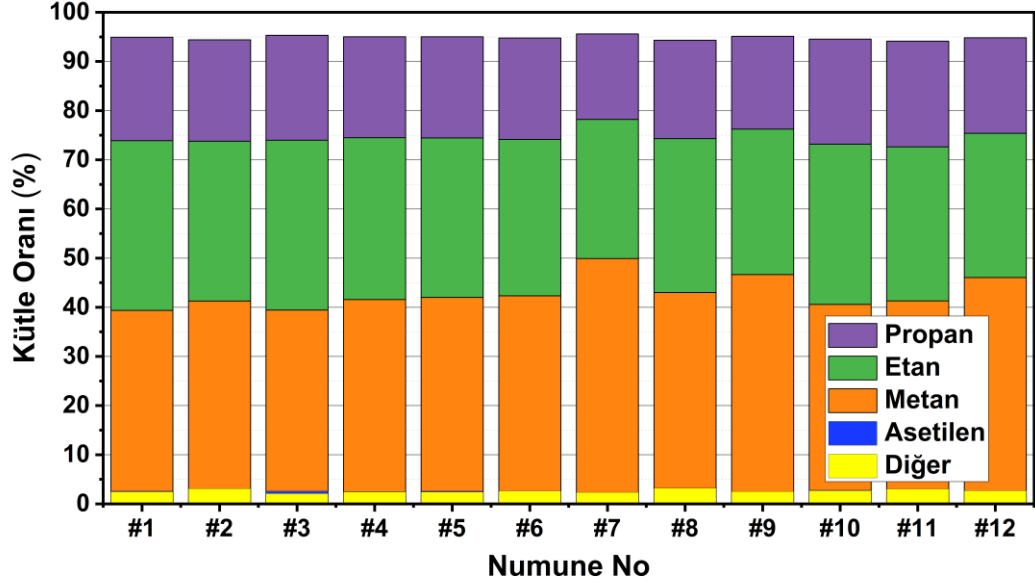
homojen davranışın diğer deneysel parametrelerle tutarlı olduğunu doğrulamaktadır. Bu nedenle belirlenen gaz bileşiminin ideal ve gerçek değerlere yakın olduğu teyit edilmiş durumdadır. Ortalama olarak metan, etan, propan ve asetilen gazlarının gerçek hacimsel oranının sırasıyla %61,6, %24,5, %10,7 ve %2,3'ünü oluşturmaktadır. Diğer bileşiklerin birleşik hacimsel oranı %3,8'dir. Asfaltitin gaz içeriğinde toplam gaz molekülü sayısı açısından metan hakimdir.



Şekil 4.8 : Numunelerin kompozisyonunda gaz bileşiklerin hacimsel oranları.

Gaz bileşiklerinin kütle oranının dikkate alınması farklı bir bakış açısı sağlamaktadır. Şekil 4.9'da metan, etan, propan ve asetilen için ortalama kütle oranları sırasıyla %42,8, %31,8, %20,3 ve %2,5'tir. Diğer bileşiklerin birleşik kütle oranı %5,1'dir. Metan, etan ve propan arasındaki farklar eşit şekilde dağılmıştır ve her bir bileşik yaklaşık %11'lik bir farka sahiptir. Metan baskın kalsa da bu bakış açısıyla diğer baskın bileşikler arasındaki fark azalmaktadır. Bu gazların daha ağır yapısı, kütle bileşimindeki paylarının artmasına katkıda bulunmuştur.

Kompozisyon verilerinde saçılım az olsa da hâlâ bazı farklılıklar mevcuttur. Gaz içeriğinin bileşime etkisi düşünüldüğünde #5 nolu numunenin değerlerinin diğerlerine benzer bir kompozisyon sergilemesi sebebiyle numunelerin gaz içeriğinin kompozisyon üzerinde az etkisi olduğu değerlendirilebilir.



Şekil 4.9 : Numunelerin kompozisyonunda gaz bileşiklerin kütle oranları.

4.5.5 Gaz bileşimi trendlerinin gazın enerji içeriğine etkisi

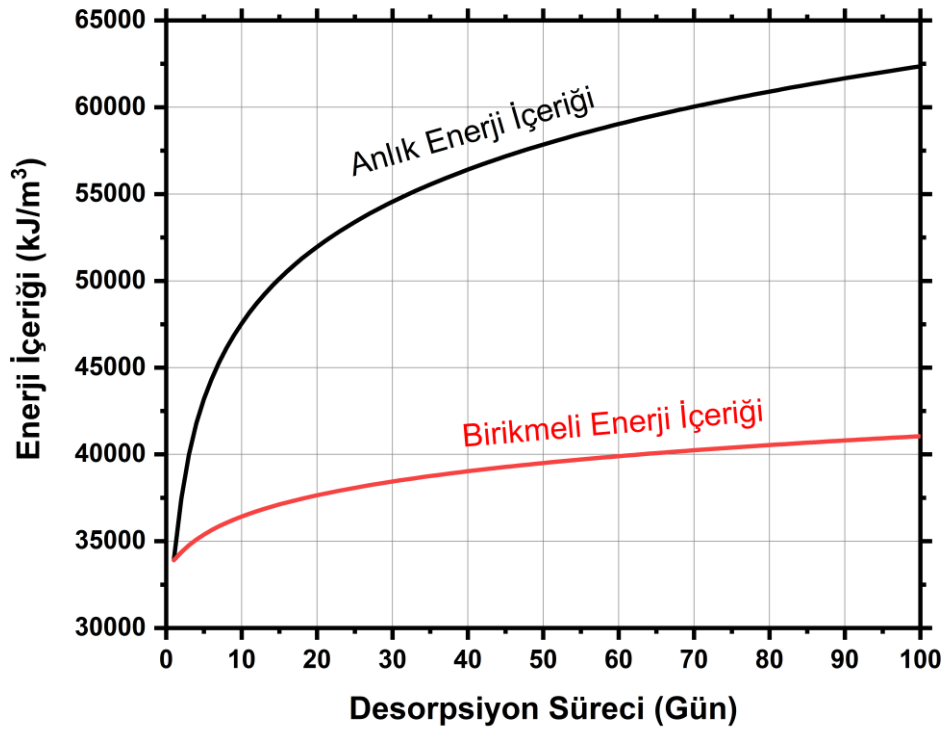
Şekil 4.7'de görülen gaz bileşiklerinin desorpsiyon süreci sırasında konsantrasyonlarının değişmesi, bu gazın enerji içeriğinin de değişmesine neden olmaktadır. Geleneksel olmayan gaz rezervlerine yönelik yapılacak faaliyetlerin tasarım ve üretim aşamalarında bu olgunun dikkate alınması gerekmektedir. Çizelge 4.7'de numunelerin gaz bileşiminde baskın olan gaz bileşiklerinin net enerji içerikleri verilmektedir. Her bileşik için bu değerler ve tahmini konsantrasyonlar, enerji içeriğini hesaplamak için kullanılabilir. Hesaplama temel olarak spesifik enerji içeriğini 0 ile 1 arasında ifade edilen konsantrasyon yüzdesi ile çarpmak ve ardından çarpma sonuçlarını eklemekten oluşmaktadır.

Çizelge 4.7 : Gaz bileşiklerinin net enerji içeriği (Eng ve diğ, 2008).

Gaz Bileşiği	Net Enerji İçeriği (kJ/m ³)
Metan	33906
Etan	60732
Propan	88341
Asetilen	53914

Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Çizelge 4.6'da görüldüğü gibi numunelerin ağırlıklı ortalama gaz bileşimleri benzer değerler almaktadır. Bu nedenle, desorbe edilen gazın enerji

içeriği, Üçkardeşler filonunu temsil etmek üzere seçilen #4 numaralı numune üzerinde değerlendirilebilir. Şekil 4.10, desorpsiyon süreci boyunca yayılan gazın enerji içeriğindeki değişimi göstermektedir. Bu şekilde verilen anlık enerji içeriği eğrisi, anlık olan zaman noktasında yayılan edilen gazın bileşimine göre hesaplanmaktadır. Kümülatif enerji içeriği, belirli bir noktaya kadar yayılmış olan gaz miktarına ve o ana kadar hesaplanmış ağırlıklı ortalama bileşimine göre elde edilen bir değerdir. Kısacası desorpsiyon sürecinde her gün için gazın ağırlıklı ortalama bileşimi hesaplanarak belirlenir.



Şekil 4.10 : Desorpsiyon sürecinde yayılan gazın enerji içeriğinin değişimi.

Desorpsiyon süreci içinde metan oranı azalmakta ve desorbe edilen gazın etan, propan ve asetilen gibi hacim başına enerji içeriği daha yüksek olan gazların oranı artmaktadır. Birden fazla gaz bileşiği içeren geleneksel olmayan gaz rezervlerinin geliştirilmesinde bu olgunun dikkate alınmaması veya gaz bileşiminin desorpsiyon süreci içinde rastgele bir noktada belirlenmesinin yüksek hata payına neden olacağı aşîkardır. Belirli bir formasyonun gaz içeriğinin sağlayabileceği enerji miktarının fazla tahmin edilmesi veya az tahmin edilmesi ekonomik hesaplamaları etkileyecektir. Ayrıca üretilen gazın bileşiminin zaman içerisinde değişmesi diğer tasarım hususlarında etkili olabilecek bir parametredir.

4.5.6 Gaz bileşimi trendlerinin gazın patlayıcılık parametrelerine etkisi

Desorpsiyon işlemi sırasında metan ve hidrojenin azalmasına karşılık diğer hidrokarbonların artmasından etkilenen bir diğer konu ise bu gazın patlama limitlerinin ve öz ateşleme sıcaklığının düşmesidir. Yeraltı madencilik koşullarında formasyonlardan yayılan gazın bileşimindeki değişiklik, maden havalandırması açısından çok önemlidir. Özellikle yeraltı şebekesi içerisindeki havalandırma nedeniyle sürekli bir hava akışı olacağı ve galerilere yayılan gazı sürekli olarak temizleyeceği için anlık yayılan gaz bileşimi dikkate alınması gereken bir parametredir. Gaz karışımları için öz ateşleme sıcaklığı ve alt patlama sınırı Eşitlik 4.2 (Ryng, 1985) ve Eşitlik 4.3 (Le Chatelier, 1891) ile hesaplanabilir. Bu denklemler, desorpsiyon süresi boyunca her nokta veya her türlü gaz karışımı için güvenlik sınırlarını belirlemek için kullanılabilir.

$$AIT_{mix} = \sum V\%_i AIT_i \quad (4.2)$$

$$LEL_{mix} = \left[\sum \frac{V\%_i}{LEL_i} \right]^{-1} \quad (4.3)$$

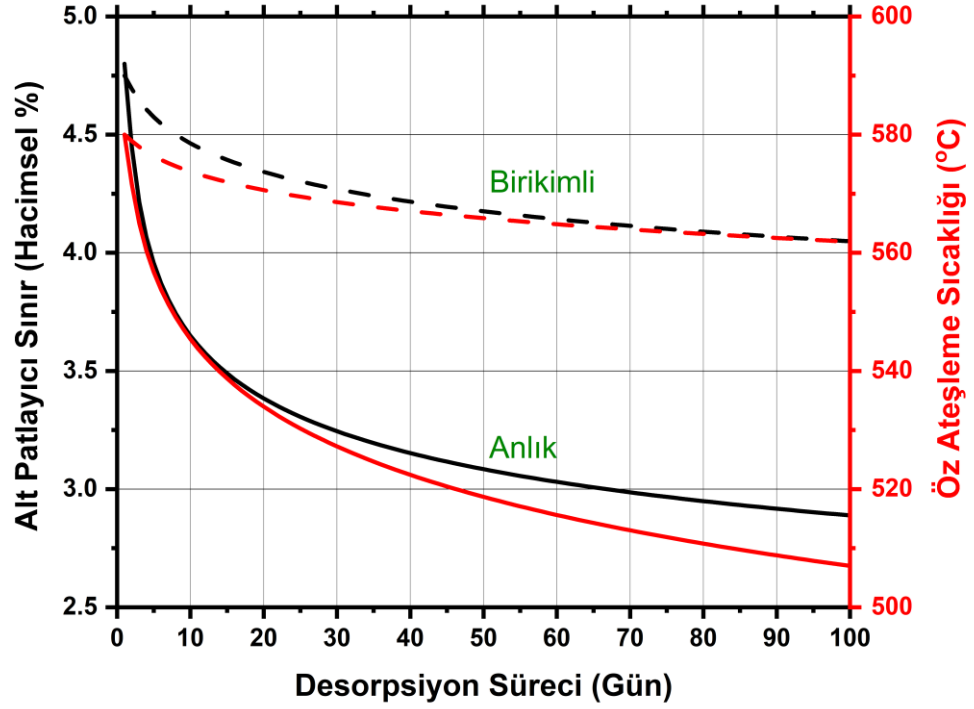
Bu denklemlerde AIT kendiliğinden tutuşma sıcaklığını, LEL alt patlama sınırını ve %V hacimsel yüzdeyi veya 0 ile 1 arasında değerlendirilecek şekilde ifade edilen molar yüzdeyi ifade etmektedir. Hesaplamalar, her gaz bileşiğinin kendine özgü güvenlik sınır değerleri kullanılarak yapılmıştır. Bu denklemler için kullanılan sınır değerler Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8 : Gaz bileşiklerinin öz ateşleme sıcaklıkları ve alt patlayıcı sınırları(Dimian ve diğ, 2014; Coward ve Jones, 1952).

Gaz Bileşiği	Öz Ateşleme Sıcaklığı (°C)	Alt Patlayıcı Sınır (%)
Metan	580	4,8
Etan	515	3,0
Propan	480	2,2
Asetilen	305	2,3

Şekil 4.11’de #4 nolu numune, tüm asfaltit filonunu temsil edecek özellikte olmak üzere seçilmiştir. Bu numune üzerinde desorpsiyon süresi boyunca anlık/kümülatif alt patlama limitleri ve öz ateşleme sıcaklığı eğrileri verilmiştir. Desorbe edilen gaz miktarı dikkate alınarak elde edilen ağırlıklı ortalama bileşim değerleri ile kümülatif değerler üretilmiştir. Kümülatif değerler, desorpsiyonun başlangıcından itibaren gazın

birikebileceği koşullar altında maden havalandırması açısından önemli iş güvenliği parametrelerindeki değişimi göstermektedir. Bundan daha önemlisi, desorbe edilen gazın büyük olasılıkla sürekli olarak havalandırılması nedeniyle anlık değerlerdeki çarpıcı değişimdir ve desorpsiyonun son kısmının kritik hale geldiği durumlardır.

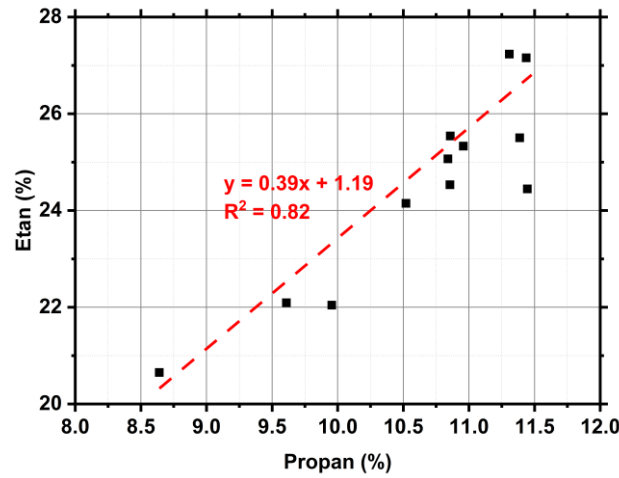


Şekil 4.11 : Desorpsiyon sürecinde yayılan gazın alt patlama sınırı ve öz ateşleme sıcaklığının değişimi.

Günümüzün yaygın olarak kabul gören maden havalandırma uygulamasına göre, kömür madeni şebekesine yayılan gazın tamamı metan olarak kabul edilmektedir. %4,8 alt patlama limiti referans alınarak maden atmosferinde %1 gaz tespit edilmesi durumunda öncelikle üretim faaliyetleri durdurularak madenin havalandırılmasında mevcut güvensiz durum ortadan kaldırılmaya çalışılmaktadır. Ancak kompozisyon eğilimleri elde edilmiş ve Şekil 4.7'de sunulan sonuçlar bu durumun önceden varsayıldığından daha karmaşık olduğunu ve incelenmesi gerektiğini göstermektedir. Şekil 4.11'deki örnekten hareketle daha önce %1 olarak kabul edilen üretim durdurma limitinin basit bir oranlama ile %0,6'ya düşürülmesi gerekmektedir. Ayrıca en kötü senaryoya göre kendiliğinden tutuşma sıcaklığı 90 °C kadar düşmektedir. Bu durum en azından kıvılcım ve ısı kaynaklarının yeniden değerlendirilmesini gerektirmektedir.

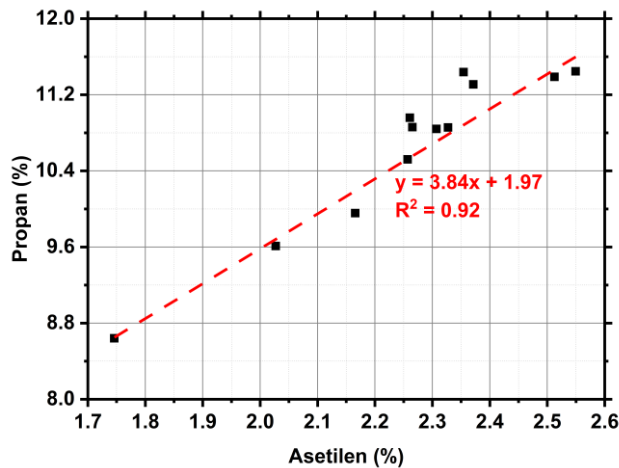
4.5.7 Hesaplanan gaz oranlarının jeolojik yorumlaması

Ağırlıklı ortalama gaz konsantrasyonları gerçek oranlar olarak kabul edilebileceğinden, sonuçlar kullanılarak daha güvenilir ve anlamlı doğrusal regresyon analizi yapılabilir. Gaz bileşimi verileri üzerinde doğrusal regresyon analizi yapılmış ve jeolojik bilgiler üreten çeşitli ilişkiler ortaya çıkarılmıştır. Şekil 4.12’de, etan ve propanın aynı veya ilgili işlemlerle oluşturulduğunu göstermektedir. Bu iki bileşik, bileşimlerdeki ana bileşenler olması sebebiyle metan bunlarla negatif bir korelasyon sergiler.



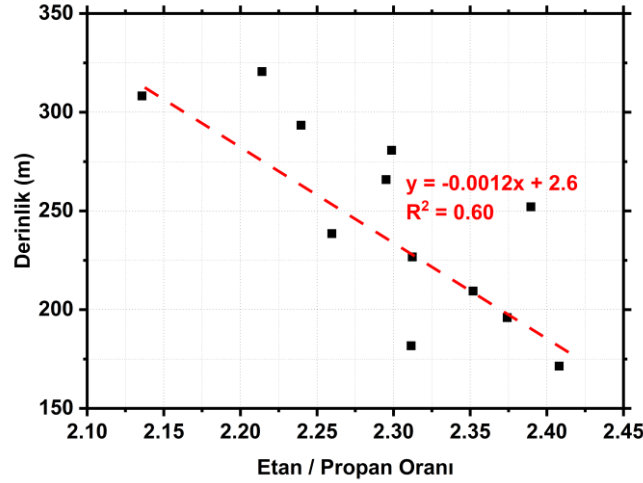
Şekil 4.12 : Propanın etanla ilişkisi.

Propan ve asetilen arasında bir başka dikkate değer ilişki gözlemlenmiştir. Şekil 4.13’te, ikisi arasında 0,92’lik bir belirlilik katsayısı ile pozitif korelasyon gösterilmektedir. Bu durum, propan ve asetilenin, etana benzer şekilde aynı veya ilgili süreçlerle oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.13 : Asetilenin propanla ilişkisi.

Diğer faktörlerin yanı sıra gaz bileşiği oranlarındaki değişimleri etkileyebilecek bir diğer faktör ise derinliktir. Etan, propan ve asetilen oranları artan derinlikle birlikte tutarlı bir artış göstermektedir. Ancak bu bileşikler arasında hafif farklılıklar gözlenmektedir. Bu değişiklikler, bu gaz bileşiklerinin konsantrasyonları arasındaki oran dikkate alınarak daha da ileri seviyede karakterize edilebilir. Şekil 4.14, derinliğe göre etan ve propan oranlarının değişimini göstermekte olup, derinliğin, propanın etan üzerindeki artışını tercih eden seçici bir faktör olarak hareket ettiğini vurgulamaktadır.



Şekil 4.14 : Etanın propana oranının derinlik ile ilişkisi.

Asfaltitler, karbon makromoleküllerinin sayısı 8 ile 36 arasında değişen organik yapılardan oluşur (Kavak, 2011). Bu organik makromoleküller sıcaklık ve basınç kaynaklı bozulmaya maruz kalabilir. Metanın etan ve propan toplamına oranı olan hidrokarbon indeksi, gaz içeriğinin kökeni hakkında fikir veren bir indistir. 10'un altındaki bir hidrokarbon indeksi, gaz oluşumunun termojenik süreçlerden etkilenme olasılığının yüksek olduğunu göstermektedir (Strapoc ve diğ., 2007). Asfaltit numunelerinin durumunda, hacimsel ağırlıklı ortalama değer, 1,75'lik bir hidrokarbon indeks değeri verir. Bu değer, makromoleküllerin daha kısa zincirlere ısıl olarak parçalanmasının, asfaltitin gaz içeriğinin ardındaki birincil mekanizma olduğunu göstermektedir.

4.5.8 Artık gaz kompozisyonunun değerlendirilmesi

Numunelere ilişkin artık gaz bileşiminin sonuçları Çizelge 4.9'da sunulmaktadır. Desorbe edilmiş gaz bileşimindeki azot ve karbon dioksit oranlarının ihmal edilebilir düzeyde olduğunun tespit edilmesi sebebiyle bu değerler, artık gaz bileşimi analizinin

de dışında tutulmuştur. Artık gazı toplamak için kullanılan laboratuvar ölçekli halkalı değirmen hücresinde atmosferik havanın inert gazla %1'e kadar seyreltilse bile oksidasyon oluşması nedeniyle karbondioksit ve azot oranlarının yanıltıcı olabileceğinin dikkate alınması önemlidir. Dolayısıyla bu değerler artık gaz bileşimi analizinde artık gaz bileşeni olarak dikkate alınmamıştır.

Çizelge 4.9 : Numunelerin artık gaz kompozisyonları.

Numune	CH ₄ (%)	C ₂ H ₆ (%)	C ₃ H ₈ (%)	i-C ₄ H ₁₀ (%)	n-C ₅ H ₁₂ (%)	n-C ₆ H ₁₄ (%)	C ₂ H ₂ (%)	C ₃ H ₆ (%)	H ₂ (%)
#1	3,23	2,40	13,29	12,48	26,30	21,60	20,49	0,21	0,00
#2	1,49	2,78	13,96	14,80	28,12	19,01	19,47	0,17	0,21
#3	0,55	0,76	6,83	15,95	36,63	20,71	18,30	0,08	0,18
#4	0,37	0,62	14,11	15,32	29,76	14,01	25,76	0,05	0,00
#5	0,00	1,17	14,16	13,90	30,40	14,94	25,39	0,04	0,00
#6	0,00	0,43	17,31	13,76	27,96	13,43	27,08	0,04	0,00
#7	0,60	0,73	12,31	13,82	31,05	17,41	24,02	0,06	0,00
#8	0,80	1,66	19,87	15,68	17,02	16,03	28,76	0,06	0,12
#9	0,61	1,33	11,97	17,32	42,62	1,27	24,68	0,10	0,09
#10	0,22	0,58	11,75	14,21	32,22	16,99	23,81	0,07	0,14
#11	0,22	0,36	19,24	12,64	26,69	12,26	28,52	0,03	0,03
#12	0,27	0,91	27,00	11,41	21,22	9,19	29,83	0,01	0,15

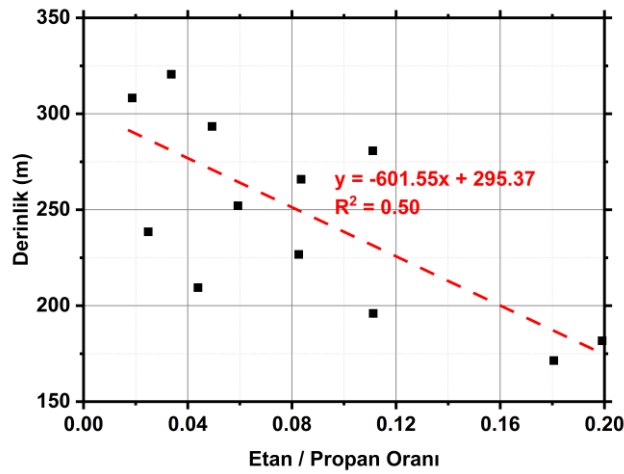
Asfaltit gaz içeriğinin bileşiminden söz eden mevcut tek çalışma (Durucan ve diğ, 1987), kırılmış malzemeye dayalı bileşim sonuçları sağlamaktadır. Sunulan verilerde yüksek azot ve düşük metan oranları dikkat çekicidir. Bulgularımız ışığında bu sonuçlara ilişkin aşağıdaki yorumlar yapılabilir. Öncelikle eski tarihli çalışmada değirmendeki öğütme işlemi sırasında atmosferik hava kirliliğinin meydana gelmiş olması muhtemeldir. Bu kirlenme, mevcut oksijenin tüketilmesine yol açmış ve normalizasyondan sonra elde edilen azot oranının gaz içeriğinden kaynaklandığı yönünde yanlış bir izlenim vermiştir. İkinci husus olarak ölçümlerimizde gözlenen düşük metan konsantrasyonu, diğer çalışmanın bulgularıyla örtüşmektedir. Üçüncüsü, öğütülmüş malzemedeki daha yüksek etan ve propan oranları, geç desorpsiyon sürecinde bulunan malzemeye ait artık ve yayılan gaz içerikleri karışımının bir sonucudur. Çalışmada gaz numuneleri elde etmek için numunelerin öğütülmesinin yapıldığı belirtilmiştir. Son olarak diğer bileşiklerin bildirilen oranları bizim bulgularımızla karşılaştırıldığında makul görünmektedir. Genel olarak bu gözlemler,

potansiyel kontaminasyonu önlemek ve doğru gaz bileşimi sonuçları elde etmek için dikkatli numune hazırlamanın önemini göstermektedir.

Çizelge 4.9’da, asetilen de dahil olmak üzere daha yüksek karbon içeriğine sahip hidrokarbonların baskın olduğu artık gaz bileşimi sonuçları mevcuttur. Bu gözlem, asfaltitin desorpsiyon kanalları içerisinde moleküler bir eleme etkisinin varlığını göstermektedir. Daha büyük kinetik çaplara veya boyutlara sahip bileşikler, geometrik sınırlamalar nedeniyle desorbe edilememektedir. Bu nedenle desorpsiyon kolaylığı sıralamasında geriye kalan bölüm ...> C_2H_2 > $i-C_4H_{10}$ > $n-C_5H_{12}$ > $n-C_6H_{14}$ şeklindedir.

Ancak malzeme toz haline getirildiğinde bu bileşikler yayılma imkanı bulmaktadır. Artık gaz içeriği, genel gaz içeriğinin yaklaşık %10'unu oluşturduğundan, bileşimdeki yüzdeleri daha belirgin hale gelmektedir. Asetilen, diğerlerinden farklı olarak yayılan gaz bileşiminde de yüksek konsantrasyonlarda bulunur.

Bir kez daha yayılan gaz bileşimine benzer şekilde artan derinlikle etan yerine propanın tercih edildiği artık gaz kompozisyonunda görülmektedir. Bu negatif eğimli doğrusal trend Şekil 4.15’te görülmektedir. Bununla birlikte, artık gaz içeriği bileşiminin, yayılan gaz içeriği bileşimine kıyasla daha az hassas olduğunun unutulmaması gerekmektedir. Bu düşük hassasiyet, toz haline getirme sırasında yeni açılan yüzeylere gerçekleşecek adsorpsiyon şiddetinin belirsizliğinden kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak, artık gaz bileşimine ait verilerde daha fazla saçılım söz konusudur.

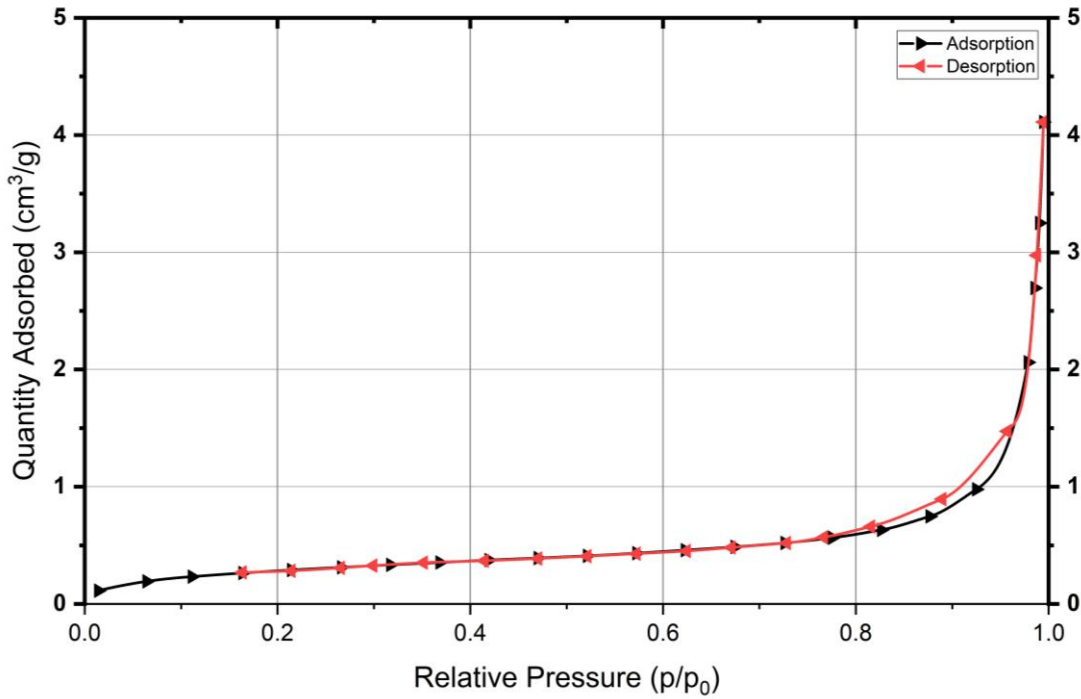


Şekil 4.15 : Artık gaz kompozisyonunda etanın propana oranının derinlikle ilişkisi.

4.6 Asfaltitlerin Gözenekliliği

4.6.1 Farklı degaz sıcaklıklarında asfaltit yüzey alanının değişimi

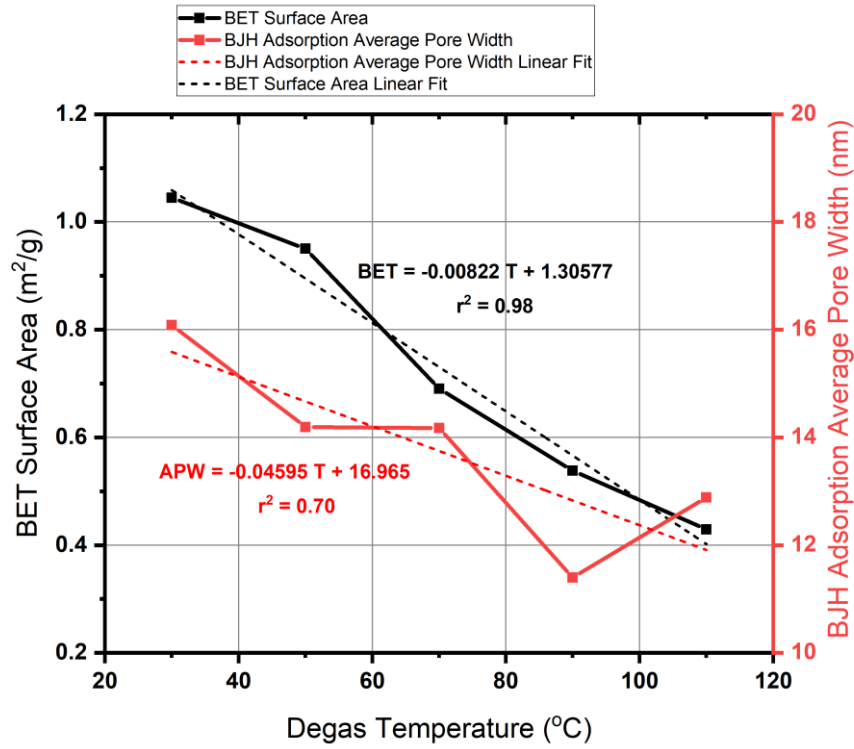
Farklı sıcaklıklarda bir gün boyunca degaz yapılmış #16 nolu asfaltit numunesi üzerinde fizisorpsiyon analizi gerçekleştirilerek izoterm verisi elde edilmiştir. Şekil 4.16'da izoterm eğrisi verilen 30 °C'de degaz yapılmış numunede görüldüğü kadarıyla IUPAC izoterm sınıflamasında tip 3 grubunda yer almaktadır. Poroz bir malzeme olmamakla beraber belirli bir miktar mezopor içermektedirler.



Şekil 4.16 : 30 °C sıcaklıkta degaz yapılmış #16 nolu numunenin izoterm eğrisi(Soylu ve diğ, 2024).

Asfaltitin farklı sıcaklıklarda degaz yapılmasının amacı en iyi fizisorpsiyon malzeme hazırlığı şartlarını belirlemek ve diğer deneylerde görülen 50 - 75 °C aralığındaki sıvılaştırmanın mikro ölçekte etkisini gözlemlemektir. Şekil 4.17'de farklı degaz sıcaklıklarında BET yüzey alanı değerleri ve BJH adsorpsiyon ortalama por çapı değerleri verilmektedir. Veriler yüksek korelasyonlu doğrusal trendler oluşturmaktadır. Bu negatif eğimli doğrular sıcaklık yükseldikçe por çaplarının ve tanecik yüzey alanının azaldığını göstermektedir. Malzeme plastik davranış

göstermekte hafif şekil değişiklikleri gerçekleşmektedir. Deneylerin yapıldığı tüpler temizlenirken özellikle 70, 90 ve 110 °C’de şartlandırılan numunelerde asfaltit tozunun birbirine yapıştığı ve hafif mukavemetli bir yapı oluşturduğu görülmüştür. Çok yüksek vizkozite oluşturacak şekilde erime sonrasında donma gerçekleşmiştir. Bu davranış halinde por çapları azalmış ve parçacıkların yüzeyinde engebeler düzleşmiştir. Azalan yüzey alanı, asfaltitin kendiliğinden yanması sırasında oksidasyon miktarını aynı oranda azaltması anlamına gelmektedir. Bu şekilde termal analiz esnasında tespit edilen sıvılaştırmanın sadece oksidasyon sonucu üretilen enerjiyi harcamadığı buna ek olarak oksidasyon yüzeyini azalttığı bir etki ortaya koymuştur.



Şekil 4.17 : Trend of BET yüzey alanı ve BJH ortalama por çapı değerlerinin degaz sıcaklığı ile değişimi (APW: Ortalama por çapı, BET: BET yüzey alanı, T: Degaz sıcaklığı) (Soylu ve diğ., 2024).

4.6.2 Asfaltitlerin mezopor ve mikropor karakteri

Asfaltit numunelerinin fizisorpsiyon deneyleri sonucunda mikropor ve mezopor yapıları hakkında çeşitli parametreleri sağlayan izotermeler elde edilmiştir. Bu parametreler üzerinden asfaltitlerin gaz içeriği ve por yapısı arasında ilişkiler

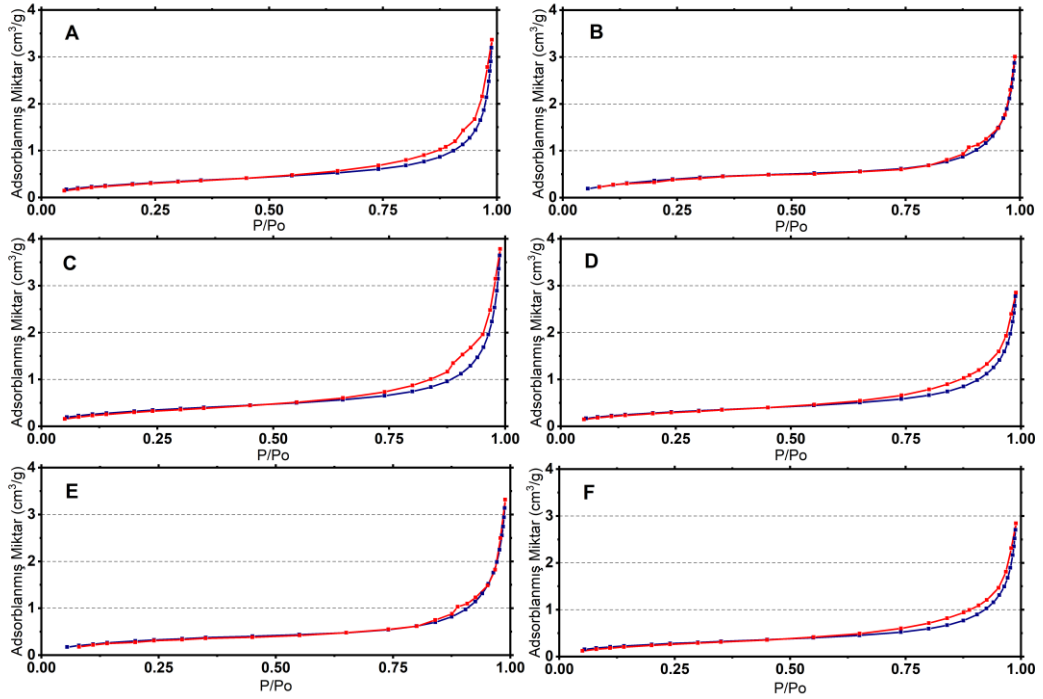
kurulmuştur. Ayrıca bu özellikleri açısından diğer hidrokarbonlarla karşılaştırılmıştır. Numuneler üzerinde yapılan düşük basınçta azot ve karbon dioksit adsorpsiyon deneyleri sonucu elde edilen değerler Çizelge 4.10'te özetlenmiştir. Çizelge 4.10 iki gruba ayrılmış olarak verilmiştir. Üst kısımda yer alan değerlerde azot gazı adsorptif olarak kullanılmış, alt kısımda ise karbon dioksit gazı kullanılmıştır.

Çizelge 4.10 : Düşük basınçta N₂ ve CO₂ adsorpsiyon deney sonuçlarının özeti.

Numune	#1	#4	#5	#7	#9	#10
BET Yüzey Alanı (m ² /g)	1,16	1,55	1,27	1,09	1,23	1,05
2 - 50 nm Por Hacmi (cm ³ /g)	0,0024	0,0023	0,0028	0,0023	0,0024	0,0019
BJH Ort. Por Çapı (nm)	20,5	19,8	15,3	18,5	23,9	16,1
2 - 160 nm Por Hacmi (cm ³ /g)	0,0053	0,0045	0,0058	0,0044	0,0050	0,0033
D-R Yüzey Alanı (m ² /g)	12,25	15,22	16,10	10,50	15,84	14,81
Tek Katman Kapasitesi (cm ³ /g)	2,68	3,33	3,52	2,30	3,47	3,24
D-A Yüzey Alanı (m ² /g)	15,58	9,9	12,36	17,29	11,2	11,15
Kısıtlayıcı Mikropor H (cm ³ /g)	0,0072	0,0042	0,0054	0,0083	0,0048	0,0048

Öncelikle düşük basınçta N₂ adsorpsiyon deneyi sonuçlarını ele aldığımızda, mezopor yoğunluğunu diğer malzemeler ve hidrokarbonlarla kıyaslamamıza olanak sağlayan BET yüzey alanı değerleri ve Şekil 4.18'de verilen adsorpsiyon izotermi ön plana çıkmaktadır. Görüldüğü gibi örnekler IUPAC sınıflandırmasına göre Tip-3 izoterm üretmektedir. Bu tip malzemelerde mezopor yapıları yoğun bulunmamaktadır. Bu durum oldukça düşük BET değerlerinde de görülmektedir. Mezopor yoğunlukları düşük ancak mikropor yoğunlukları yüksek olan yaşlı kömürlerde (Wang ve diğ, 2021) veya çeşitli petrol şeyli örneklerinde (Mastalerz ve diğ, 2018) bu değerlere yakın BET yüzey alanı değerleri görülebilmektedir. Ancak Çizelge 4.10'da görüldüğü gibi asfaltit örneklerinin mikropor yoğunluklarını işaret edebilecek D-R yüzey alanı değerleri de düşüktür. Düşük BET yüzey alanına sahip petrol şeyli örneklerinde ise hem TOC değerleri hem de poroz özelliğe sahip inorganik madde içerikleri düşüktür. Asfaltitlerin TOC değerleri oldukça yüksektir. Bu bakımdan mevcut asfaltit örnekleri petrol şeylleri ve kömür örneklerine göre mezopor ve mikropor yoğunlukları düşük olan organik içeriğe sahip malzemelerdir. İzotermelerde oluşan formasyonda mevcut histeresiz tipi incelendiğinde, H1 ve H3 tipi izotermi kısmen andırmakta ancak bu

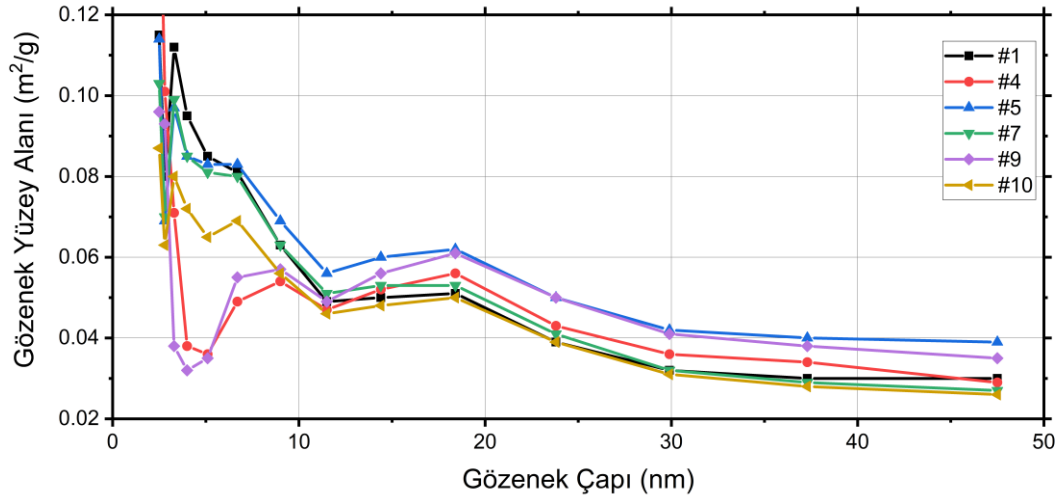
sınıfların gösterdiği silindirik/küresel porlar ve yarık şekilli porların (Alothman, 2012) birbiri ile örtüşmemesi, izotermelerden por şekli tayinine müsaade etmemektedir.



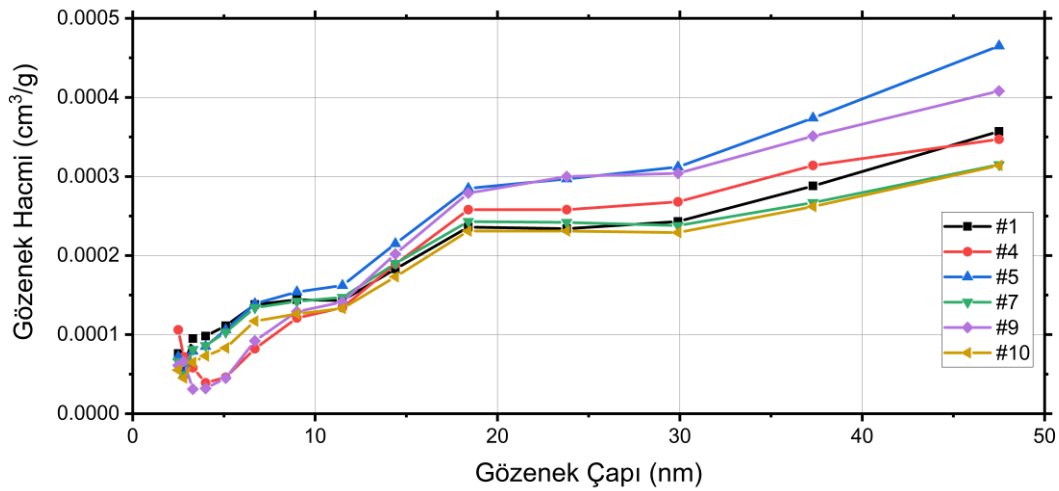
Şekil 4.18 : Numunelerin düşük basınçta N₂ adsorpsiyon izotermeleri.

Düşük basınçta N₂ adsorpsiyonu deneylerinde mezopor sınıfında porların çap dağılımları hakkında bilgi elde edilmiştir. İlk olarak numunelerin 2 – 50 nm aralığında çapa sahip mezopor yapılarının ortalama çapları Çizelge 4.10’da verilmiştir. Görüldüğü üzere mezoporlar 15-24 nm aralığında yoğunlaşmaktadır. Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de verilen por çapı aralıklarında, kısmi por alanı ve por hacmi dağılımları verilmiştir. Geometri temellerini düşündüğümüzde ve toplam hacmi sabit aldığımızda, por çapı azaldıkça yüksek yüzey alanı oluşturacak, toplam yüzey alanı sabit aldığımızda por çapı arttıkça yüksek hacim elde edilecektir. Bu sebeple 25 nm’nin altındaki bölge alan dağılımı kıyaslamasıyla, üstündeki bölge ise hacim dağılımı kıyaslamasıyla analiz edilebilir. Buna göre kısmi alan dağılımı üzerinden, 4 nm’den küçük çaplara sahip porlarda bir yoğunluk olduğu, 5 nm civarında hem hacimsel hem de alansal olarak seyrekleşme olduğu görülmektedir. Aynı şekilde 5-10 nm aralığında görece yoğunlaşma görülmekte, bundan daha az yoğunlukta olmakla beraber 10-20 nm ortalarında alanın düşmeyip hacmin artması sayısal yoğunluk göstermektedir. Bunlara ek olarak 30-50 nm aralığında yüzey alanı azalmazken hacim artmaktadır. Bu

şekilde bu çap aralığında ki porların, 18-30 nm aralığına göre sayısal yoğunluk gösterdiği anlaşılmaktadır.

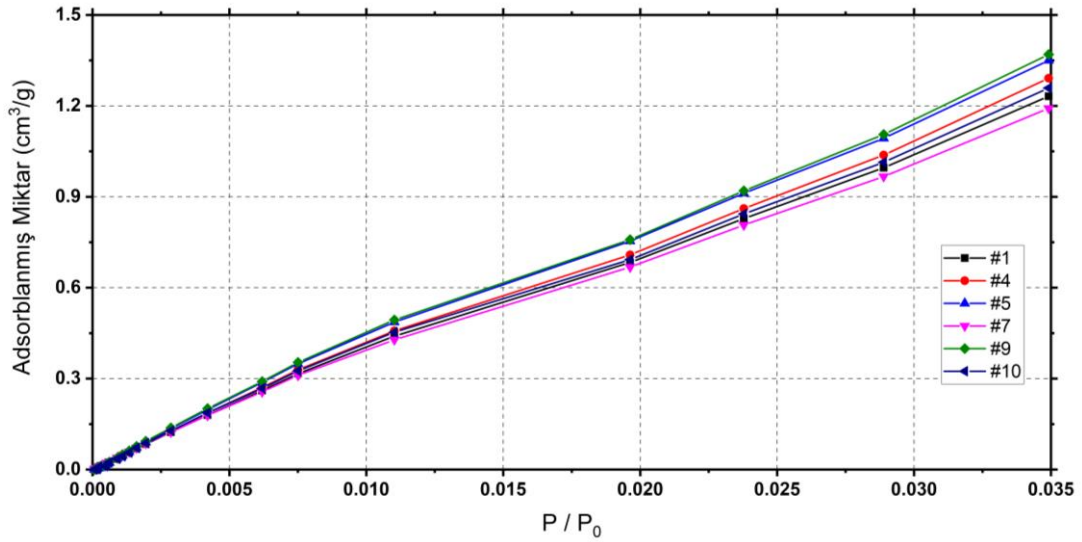


Şekil 4.19 : Numunelerin 2 – 50 nm aralığında kısmi por alanı dağılımı.



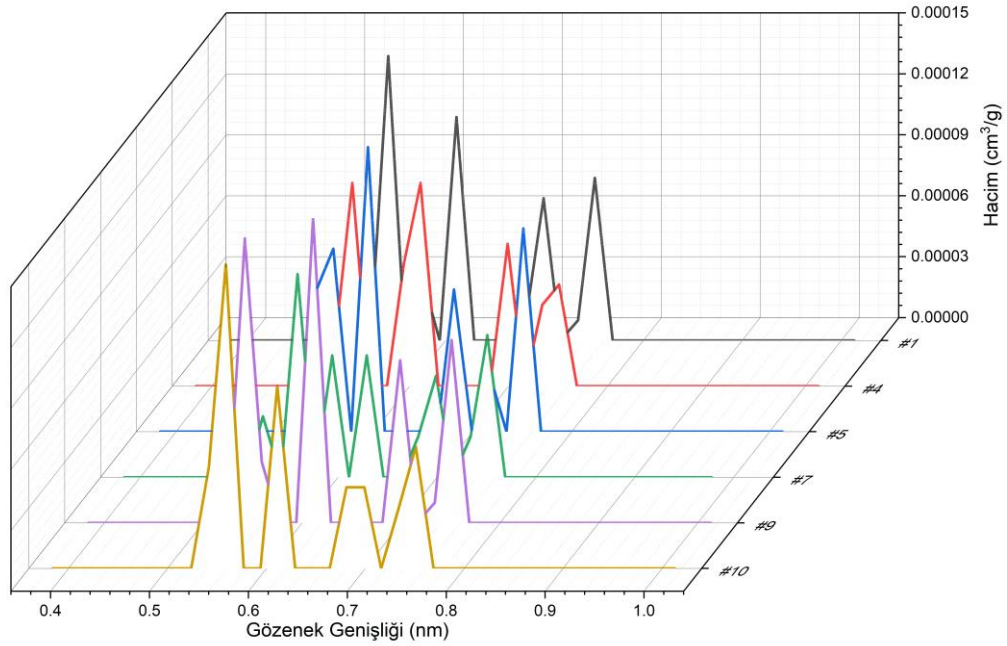
Şekil 4.20 : Numunelerin 2 – 50 nm aralığında kısmi por hacmi dağılımı.

Düşük basınçta CO₂ adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen izotermeler üzerinden asfaltitlerde bulunan mikropor yapıları hakkında bilgi elde edilmiştir. Bu parametreler Çizelge 4.10'da özetlenmiştir. Elde edilen izotermeler Şekil 4.21'de verilmiştir. Elde edilen D-R yüzey alanı değerleri 10.5 ve 16.1 m²/g aralığında yer alarak kömürlere göre düşük ancak çeşitli petrol şeyli örneklerinden biraz yüksek mikropor varlığı göstermektedir (Mastalerz ve diğ, 2018; Mastalerz ve diğ, 2008; Wang ve diğ, 2021). Kömürle benzer, petrol şeyline göre oldukça yüksek organik madde içeren asfaltit numunelerinde düşük mezopor yoğunluğu olduğu gibi düşük mikropor yoğunluğu olduğu da anlaşılmaktadır.



Şekil 4.21 : Numunelerin düşük basınçta CO₂ adsorpsiyon izotermi.

Malzemenin mikroporlarının büyüklüklerinin dağılımı incelendiğinde, mezoporlardan farklı bir tablo ortaya çıkmaktadır. Adsorpsiyon izotermi elde edilen değerler DFT ile analiz edildiğinde Şekil 4.22’de por genişliği dağılımları elde edilmektedir. 0.4 ve 1.2 nm aralığında verilen por genişliği dağılımında belirli değerler ön plana çıkmaktadır. Bu değerler 0.5 ve 0.8 nm aralığında yer almakta, genellikle dört bölgede yoğunlaşmakla birlikte #7 numunesi için 7 pik üretmektedir. Çoğunlukla por genişliği pikinin bulunduğu değer arttıkça por hacmi azalmakta, yani por sayısı azalmaktadır.

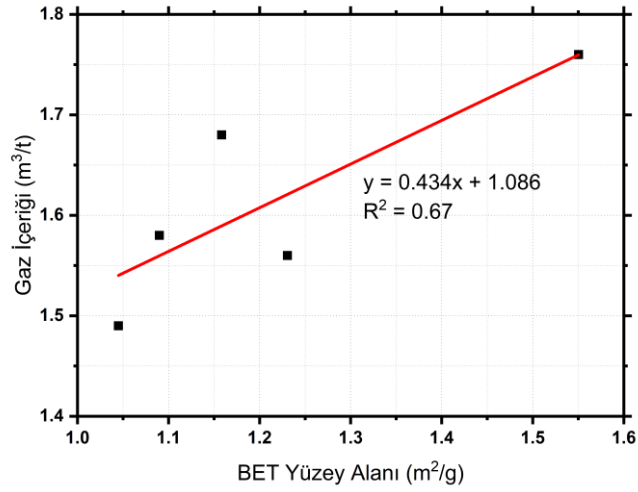


Şekil 4.22 : Numunelerin 0.4 – 1.2 nm aralığında kısmi por hacmi dağılımı.

Genel olarak asfaltit örneklerinin por yoğunlukları kömür ve bitümlü şeyller ile kıyaslandığında organik maddelerinde mevcut bulunan por yoğunlukları daha azdır. Kömürleşme sürecinin başında gömülen çoğunlukla bitkisel organik malzeme, zaten mezopor ve mikropor yapıları içermektedir (Kojiro ve diğ, 2010). Bitümlü şeyllerde ise organik malzemenin por yapıları içerdiği ve bunun gaz içeriği ile ilgili olduğu bilinmektedir. Bununla beraber por yoğunlukları kayacın çoğunluğunu oluşturan inorganik minerallerden etkilenmektedir (Wang ve diğ, 2021). Petrol kökenli olduğu bilinen asfaltitlerin (Kavak, 2011) por yapılarının hangi süreçlerle oluştuğu ve gaz içeriği ile nasıl bir etkileşimi olduğunu anlamak için düşük basınçta N_2 ve CO_2 adsorpsiyonu sonuçları, gaz içeriği ve bu gazın bileşimi ile kıyaslanmalıdır.

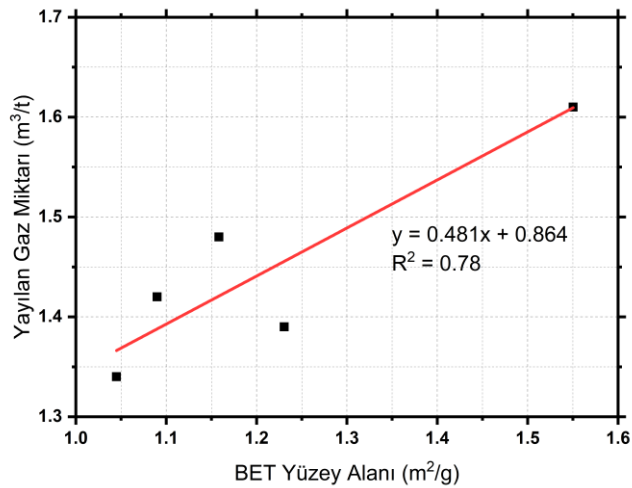
4.6.3 Asfaltit gözeneklerinin gaz içeriği ile ilişkisi

Yüksek gaz içeriği bulunan ve fay bölgesinden geçtiği bilinen #5 numunesi kapsam içine alınarak derinlemesine incelenmesi hedeflenmiştir. Öncelikle gaz içeriği miktarı açısından anomali özellikli #5 numunesi, Çizelge 4.6'da görüldüğü gibi yüksek gaz içeriği, gaz bileşimini etkilememiştir. Buradan anlaşıldığı üzere gaz içeriğini arttıran fay faktörü, belirli bir gaz bileşeni grubunu değil tamamının benzer şekilde oluşmasını sağlamıştır. 8 ve 36 aralığında karbon sayısına sahip organik makro moleküller (Kavak, 2011) bu gazların oluştuğu kaynaktır. Fayın getirdiği etkilerden kaynaklı makro moleküllerde gerçekleşen kırılmalar sonucu oluşan gazların karbon sayısı, belirli oranlar ve sınırlar dahilinde benzer kompozisyonlar üretmektedir. Çizelge 4.10'da verilen #5 numunesine ait fizisorpsiyon sonuçları incelendiğinde en yüksek D-R yüzey alanı, en yüksek mezopor hacmi, en düşük BJH por çapına sahiptir. Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de verilen por dağılımları incelendiğinde 2 – 5 nm aralığı hariç en yüksek hacim ve en yüksek alan yine #5 numunesidir. 2 – 5 nm aralığının başlarında #4 numunesi yüksek por yüzey alanı göstererek #5 numunesinden daha yüksek BET yüzey alanına sahip olmuştur. Bu sonuçlara göre fay bölgesinde çeşitli etkiler altında kalmış #5 numunesinde genel olarak por yoğunluğunun arttığı anlaşılmaktadır. Bu yoğunluk artışı mevcut porların genişlemesinden ziyade yeni porların oluşumu şeklinde olduğu D-R yüzey alanının işaret ettiği mikropor seviyeleriyle birlikte Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de sağa/sola kayma veya bir anomali görülmemesinden anlaşılmaktadır. Her por genişliği seviyesinde artış görülmekle birlikte düşük çaplı porların baskınlığı BJH por çapı değerlerini aşağı çekmiştir.



Şekil 4.23 : Fay ilişkili numune hariç BET yüzey alanı ve gaz içeriğinin ilişkisi.

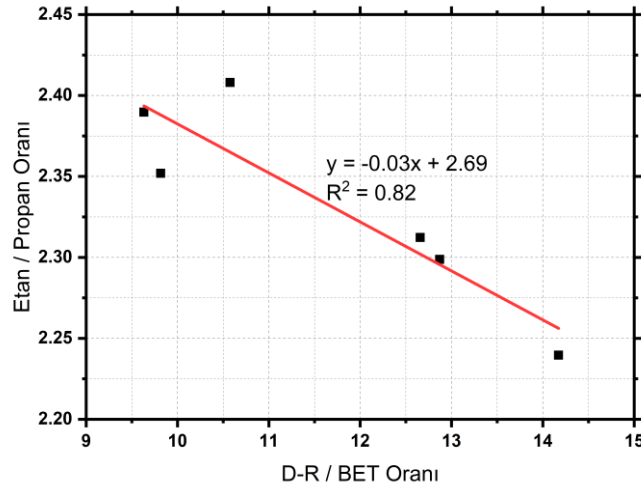
Diğer numunelerin gaz ve fizisorpsiyon verilerini incelediğimizde çeşitli ilişkiler belirginleşmektedir. Mezopor yoğunluğunun göstergesi olarak kabul edilebilecek BET yüzey alanı ve gaz içeriği arasında pozitif ilişki olabileceğini öneren doğrusal korelasyon ve belirlilik katsayısı Şekil 4.23'te verilmiştir. Bu ilişkinin önemi, asfaltitin gaz içeriğinin baskın olarak depolandığı por sınıfını, mezopor aralığı olarak işaret etmesidir. #5 numunesinin en yüksek gaz içeriği ise en yüksek mezopor hacmine ve ikinci en yüksek BET yüzey alanına sahip olmasından dolayı aynı şekilde mezoporlara işaret etmektedir.



Şekil 4.24 : Fay ilişkili numune hariç BET yüzey alanı ve desorbe olan gaz içeriğinin ilişkisi.

Gaz içeriğinin içinde eklenmiş olan artık gaz çıkarıldığında, yani desorbe olan gaz değerleri, BET yüzey alanı değerleri ile kıyaslandığında belirlilik katsayısında artış görülmektedir. Şekil 4.24'te verilmiş bu ilişki, gaz içeriğinin yaklaşık % 90'ını

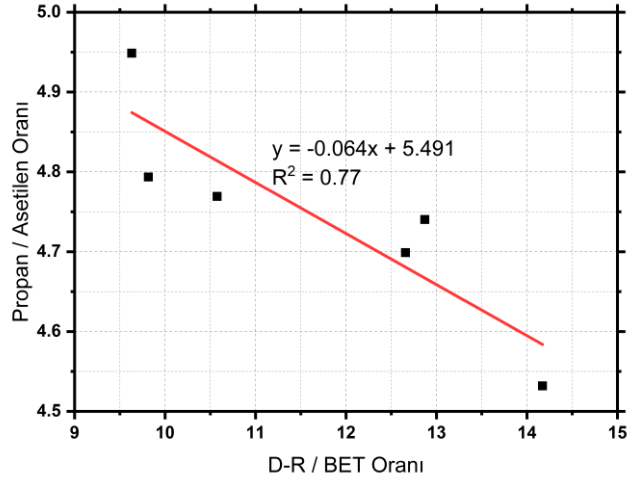
mezoporlarla ilişkilendirmektedir. Bu noktada artık gazın, öğütme sırasında oluşan yeni asfaltit yüzeylerinin bir miktar gaz adsorplaması sebebiyle tam olarak porların içindeki gaza eşit olmadığı ve hassasiyeti görece düşük bir ölçüm olduğu göz önünde bulundurulabilir. Mikroporların, gaz içeriğini depolamada ki düşük payı ve artık gaz ölçümünün yayılan gaz ölçümü kadar hassas bir ölçüm olmaması belirlilik katsayısında iyileşmeye sebep olmuştur. Yayılan gaz büyük ölçüde metan, etan olmak üzere kısmi olarak propan ve asetilen oluşmaktadır. Çizelge 4.7’deki artık gaz kompozisyonunda yayılan gaz kompozisyonuna göre oldukça düşük oranlarda bulunan metan ve etan değerleri iki konuda açıklama getirmektedir. Birincisi, yayılan gazın çoğunluğunu oluşturan metan ve etan gazları büyük ölçüde mezoporlarda depolanmaktadır. İkinci konu ise bağlantısallığı bulunmayan mezoporlar fazla değildir. Çünkü metan ve etanın neredeyse tamamı yayılma imkanı bulmuştur.



Şekil 4.25 : Etanın propana hacimsel oranının BET yüzey alanının D-R yüzey alanına oranıyla ilişkisi.

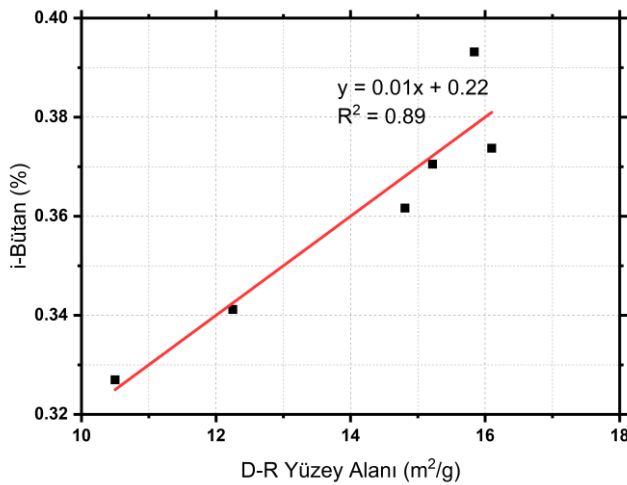
Asfaltit numunelerinin por yapısı ve yayılan gaz içeriği hakkında ele alınabilecek bir diğer konu, farklı por sınıflarının diğer majör gaz bileşikleri lehinde veya aleyhinde etkileri olup olmadığıdır. Şekil 4.25’te verilmiş olan doğrusal ilişkide etan gazının propana oranı, D-R yüzey alanının BET yüzey alanına oranı ile negatif korelasyon göstermektedir. Burada x eksenini, mikroporların mezoporlara göre bağıl yoğunluğunu ifade etmektedir. Görüldüğü üzere mikroporlar mezoporlara göre yoğunlaştıkça propan molekülleri etana göre artmaktadır. Aynı yaklaşımla, Şekil 4.26’da verildiği gibi asetilen gazının propana oranı incelendiğinde, mikroporlar mezoporlara göre yoğunlaştıkça asetilen gazının propana oranı yükselmektedir. Propan ve asetilen

gazları mikroporların bağıl yoğunluğu arttıkça artmaktadır. Bu sebeple oluştukları ve depolandıkları por grubunun yoğunlukla mikroporlar olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.26 : Propanın asetilene hacimsel oranının BET yüzey alanının D-R yüzey alanına oranıyla ilişkisi.

Artık gazda düşük oranda bulunan metan ve etan oranlarıyla birlikte gaz içeriğinin yoğunlukla mezoporlarla ilişkilendiği düşünüldüğünde, mezoporlarda bulunan gazların genellikle yayılma imkanı olduğu görülmektedir. Artık gaz, yayılma kanalları mevcut olmayan mezoporlar ve geometrik boyutları 3-6 karbonlu moleküllerin büyüklüğüne eşit olması sebebiyle (Webster ve diğ, 1998) yoğunlukla yayılma imkanı bulunmayan mikroporların depoladığı gazlardan oluşmaktadır. Mikropor boyut aralığı ve artık gazda bulunan gazların geometrik boyutları kıyaslandığında, bu porların büyük bir kısmı içinde bulunan gaz bileşiği ile aynı büyüklüktedir. Yani sadece bir gaz bileşiğinden oluşmuşlardır.

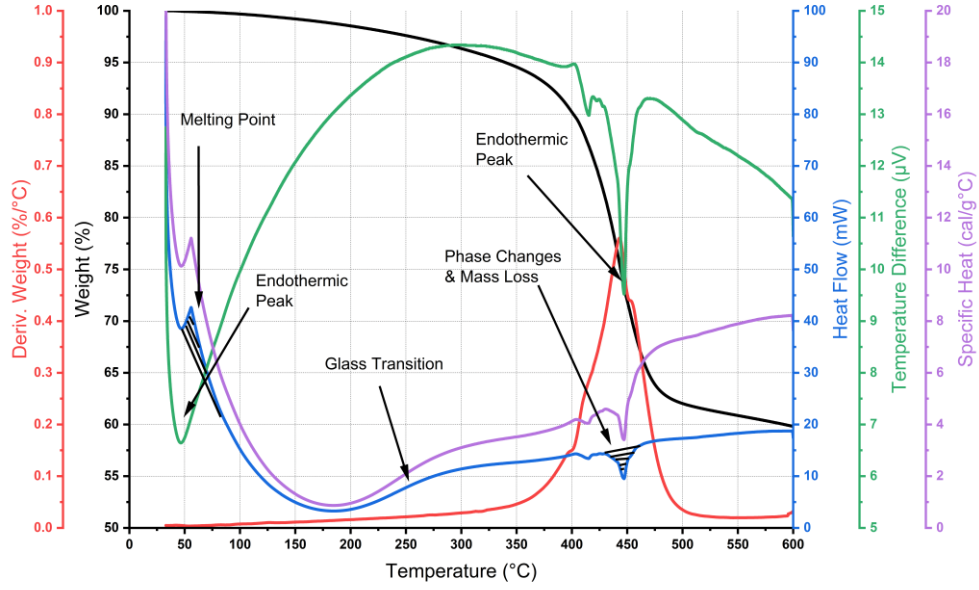


Şekil 4.27 : i-Bütanın D-R yüzey alanıyla ilişkisi.

Asfaltitin yayılan gaz içeriğinin % 98'ini oluşturan metan, etan, propan ve asetilen gazlarının yanında yüksek karbonlu i-bütan ve diğerleri mevcuttur. Çizelge 4.7'de görüldüğü gibi yüksek karbonlu gazlar, artık gazda oldukça yüksek oranlarda bulunabilmekte ancak yayılan gazda düşük oranlarda yer almaktadır. n-Pentan ve n-hegzan gazlarının yayılma trendleri bazı kademeli davranışlar göstermektedir. Bunun sebebi, elde ki mevcut por verileri göz önüne alındığında gazların büyük boyutlarının yayılma süreçlerinde olumsuz etkiler oluşturmalarıdır. Bu gazlar için moleküler filtreleme etkisi söz konusudur. Uzun zincirlere sahip gazlar, mezoporlarda bulunsalar dahi dar kanallardan yayılıp serbestleşmemektedir. Diğer bir taraftan i-bütan gazı için kademeli artış trendi diğer baskın gazlarda olduğu gibi görülmektedir. Bu yüzden n-pentan ve n-hegzan gazlarının aksine yayılan gazda elde edilen i-bütan konsantrasyonu, kullanışlı bir veri oluşturmaktadır. Bu gazın hangi por sınıfı ile ilişkili olduğu konusu Şekil 4.27'de verilen ilişki üzerinden değerlendirilebilir. D-R yüzey alanının doğrudan i-bütan oranı ile korelasyon üretmesi bu gazı yine mikroporlarla ilişkilendirmektedir. Şekil 4.22'de verilen por genişliği dağılımlarıyla beraber bu ilişki düşünüldüğünde anlam kazanmaktadır. Diğer bir deyişle 0.53 nm ortalama kinetik çap ile (Gehre ve diğ., 2017) bazı mikroporların, makro moleküllerden kırılan i-bütan moleküllerinin asfaltit bünyesini terketmesi sonucu ortaya çıkardığı boşluk olduğu görülmektedir.

4.7 Termal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

#7 nolu asfaltit numunesi hem hava hem de azot ortamında TGA/DSC/DTA analizine tabi tutulmuştur. Azot akışıyla yapılan analizde oksidasyonun etkisini ortadan kaldırarak malzeme bünyesindeki faz değişimleri ve uçucular gözlemlenmiş olmaktadır. Şekil 4.28'de asfaltitin kütle kaybı için dört önemli bölge mevcuttur. İlk bölgede 30 °C'de başlayıp 180 °C'ye kadar çıkarken kütle kaybı % 3'lerde görülmektedir. Kütle kaybı ivmelenerek 400 °C'ye kadar hızlanmıştır. Asfaltit tam bu sıcaklıkta kütle kaybının % 10'unu kaybetmiştir. 400 ve 480 °C aralığında aniden kütle kaybının % 27'sini kaybetmiş durumdadır. 600 °C'de deney sonlandığında geriye kalan kütlece % 60 oranında malzeme, asfaltitin kül içeriği, sabit karbon içeriğinin neredeyse tamamı ve uçucu madde içeriğinin bir kısmını bünyesinde teşkil etmektedir.



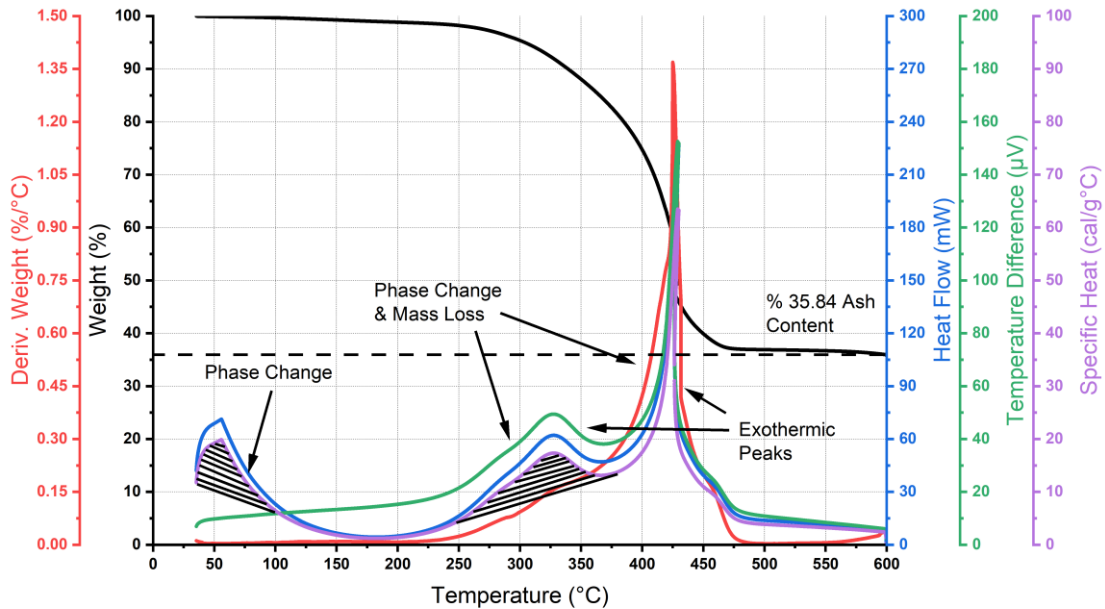
Şekil 4.28 : #7 nolu numunenin azot akışı altında TGA/DSC/DTA eğrileri (Soylu ve diğ., 2024).

Şekil 4.28’de yer alan baş aşağı sıcaklık farkı pikleri endotermik bir sürecin yaşandığını göstermektedir. Isı akışı eğrisinde yer alan pikleri ve formasyonları incelediğimizde üç kritik yapı ön plana çıkmaktadır. İlki 50 °C ve 75 °C aralığında baş yukarı pik oluşturarak erime noktası olarak görünmektedir. Karbon sayısı 8 ve 36 arasında olan asfaltit organik moleküllerinin düşük karbonlu olan küçük bir kısmının bu safhada erimesi söz konusudur. Bu durum amorf yapıda bulunan asfaltitin yumuşamasına ve plastisite göstermesine sebep olmaktadır. Bu erime davranışı diğer deneylerde de kendini göstermektedir. Bu erime sürecinde Şekil 4.28 üzerinde erime noktası oku ile gösterilen pikin altında kalan hesaplandığında bize 29,46 cal/g ortalama erime ısısı olduğunu göstermektedir. Bu esnada ısınması için verilen toplam ısı 346.15 cal/g’dır. Bu erime davranışı malzemenin kendiliğinden ısınmasına negatif etki oluşturan bir özelliktir. Oksidasyon sonrası üretilen ısının bir kısmı sıcaklık yükselmesini geciktirerek erimeye harcanmaktadır. Isı akışı eğrisinde bulunan ikinci kritik formasyon 250 °C civarında camsılığa geçiş olduğunu göstermektedir. Bu aşamada amorf olduğu bilinen malzemede daha plastik davranmaya başlamıştır. Büyük kütle kaybının gerçekleştiği 450 °C’de görülen faz değişikliği katı malzemenin faz değiştirmesi ve bünyeden uzaklaşmasıdır. Sonrasında kütle kaybı düşük şiddette de olsa devam etmektedir.

Hesaplanmış olan özısı değerlerinin çizdiği eğriyi incelediğimizde 200 °C’ye kadar düşüş sergilediği görülmektedir. Bu şekilde asfaltitin kendiliğinden yanmasında

oksidasyonun etkisini ihmal ettiğimizde malzemenin kendi sıcaklığını yükseltmesi için gerekli birim ısı giderek azalmaktadır. Bu kendiliğinden ısınmayı destekleyici bir faktördür. Sonrasında özısı dip noktasından tekrar artışa geçmektedir. 400 ve 450 °C arasında meydana gelen kütle kaybı sonrası kalan malzemenin özısısında bir sıçrama gözlemlenmektedir. Yüksek görünür özısı değerleri faz değişimlerinden kaynaklanmaktadır. Erimeye hazır organik moleküllerin karışımı sıcaklık artışı için çok fazla enerji gerektirmektedir.

Üzerinden hava akışı geçirilen TGA/DSC/DTA analizinde bir takım farklılıklar mevcuttur. Analiz verisi Şekil 4.29'da eğriler halinde sunulmuştur. Kütle kaybını incelediğimizde çok düşük seviyelerde başlayarak 250 °C'de azot altında yapılan deneyde gördüğümüz camsılaşma geçişi ile birlikte geometrik artışa geçmektedir. Bu sıcaklıktan sonra artarda iki faz değişikliği ve kütle kaybı sürecinde 450 °C civarında bünyedeki organik malzemenin tamamı okside olmakta ve/veya buharlaşmaktadır. Deney sonrası geriye kalan kütlenin kısa analizdeki kül seviyesinde bulunması sebebiyle organik malzeme ve nem içeriğinin tamamının bünyeden uzaklaştığı anlaşılmaktadır. Kömürde yapılan TGA/DSC/DTA deneylerinden farklı olarak oksijen kemisorpsiyonu sebebiyle 60 °C'ye ısınana kadar yaşanan ve 250 – 360 °C aralığında gerçekleşen kütle artışları asfaltitlerde görülmemiştir (Mohalik ve diğ, 2022).



Şekil 4.29 : #7 nolu numunenin hava akışı altında TGA/DSC/DTA eğrileri (Soylu ve diğ, 2024).

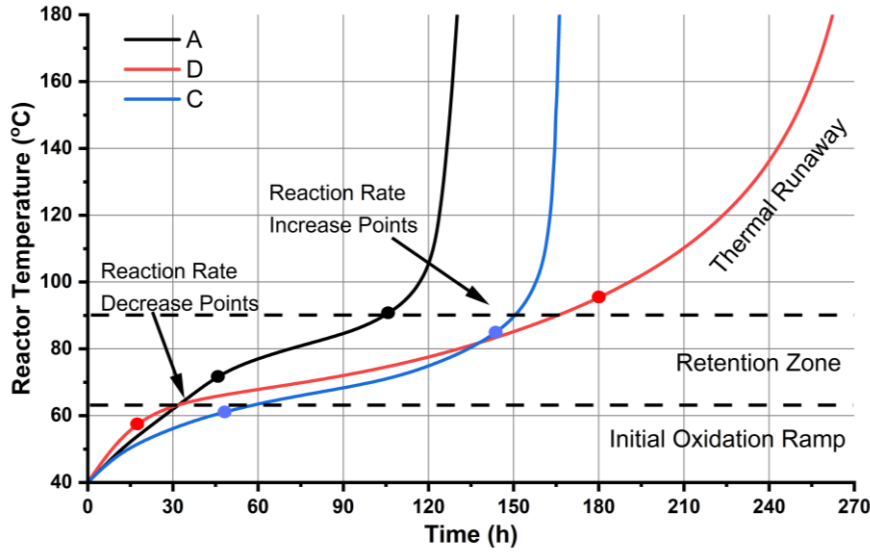
Şekil 4.29’da ısı akışı eğrisini incelediğimizde üç faz değişimi bölgesi görülmektedir. Sıcaklık farkı verisinin ürettiği baş yukarı pikler bu üç faz değişiminin son ikisinin ekzotermik reaksiyonlar olduğunu göstermektedir. İlk faz değişimi azotla yapılan deneyde görüldüğü gibi erimeden kaynaklıdır. İlk pikin altında kalan alan hesaplanarak erime ısısının 310 cal/g olduğu görülmüştür. Azotla yapılan deney ile arasında bulunan 36,15 cal/g miktarında farkın bu süreçte meydana gelen oksidasyonların ürettiği enerjiden kaynaklanmaktadır. İkinci pikte azot ile yapılan deneyde olduğu gibi malzemenin erimesinin etkisini görmekle beraber oksidasyonun tesiriyle ekzotermik sürecin yaşandığı anlaşılmaktadır. Bu bölgede azotla yapılan deneye kıyasla kütle kaybı daha yüksek seviyededir. Düzenli artarak azotla kaybedilen en yüksek anlık kütleye kıyasla üç katı seviyelerine çıkmaktadır. Üçüncü pikte oksidasyona uğramayan ve buharlaşmayan her organik malzeme bünyeden uzaklaşmıştır.

Kendiliğinden yanmada önemli olan 40 °C ve 180 °C arasınında oksidasyonun etkisi olmadan sadece ısıtması için gereken enerji 660 cal/g hesaplanmıştır. Aynı deney hava akışı ile yapıldığında ve aynı aralıkta 1120 cal/g ısı geçişi olmuştur. 460 cal/g’lık fark oksidasyon sonucu oluşmuştur.

4.8 Asfaltitlerin Kendiliğinden Yanma Davranışı

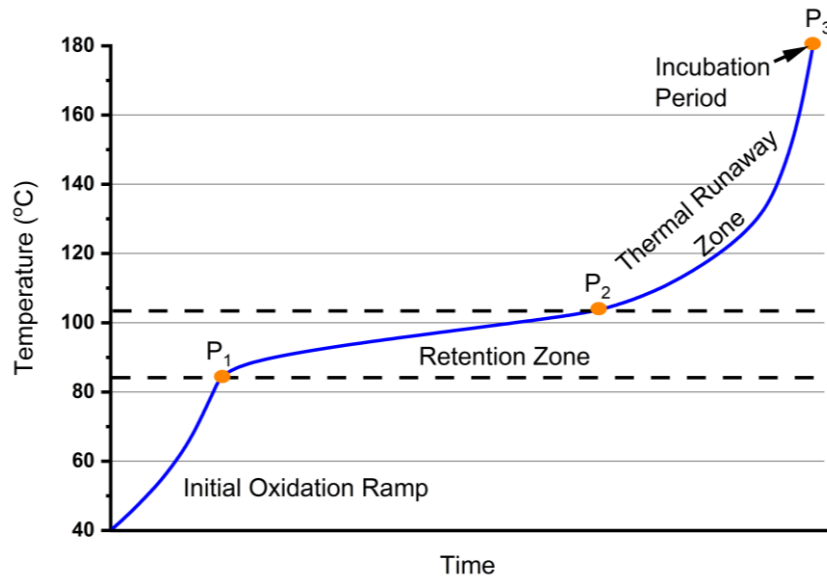
4.8.1 Kuluçka deneyleri

Asfaltitin kendiliğinden yanmasının laboratuvar ölçekli simülasyonu kuluçku testi ile yapılmıştır. Öğütülmüş yaklaşık 600 g numuneye 10 ml/dakika saf oksijen beslenerek ısınma gerçekleşmektedir. Bu süreçte reaktör kabının çevresiyle ısı alışverişi durdurularak adyabatik ortam tesis edilmektedir. 40 °C’den başlayan deney 180 °C’de sonlandırılarak sıcaklık-zaman grafiği elde edilmiştir. Numunelere ait sıcaklık zaman grafikleri Şekil 4.30’da verilmiştir.



Şekil 4.30 : #10, #15 ve #16(A, C ve D (Soylu ve diğ, 2024)) numunelerine ait kuluçka deneyinde elde edilen sıcaklık zaman eğrileri.

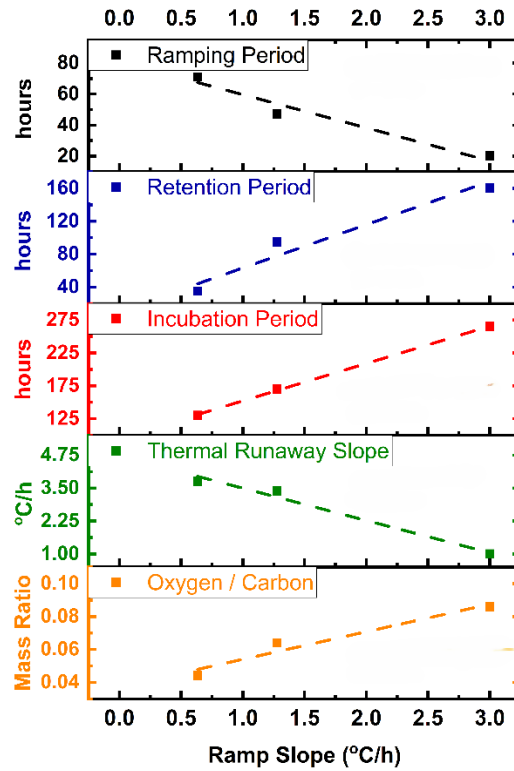
Zamana bağlı sıcaklık eğrileri #10, #15 ve #16 numuneleri için farklı şiddetlerde de olsa benzer davranış sergilemişlerdir. Belirli sıcaklık ve reaktivite seviyesine göre üç bölgenin varlığı gözlemlenmektedir. Düşük sıcaklıkta oluşan oksidasyon sürecinde eğri üzerinde bir rampa oluşmuştur. Bu bölgede asfaltit reaktivitesi orta seviyede görülmektedir. Daha sonra sıcaklık artışının uzun zaman aldığı düşük reaktivite görülen bölge gelmektedir. Bu bölgede asfaltitin kendiliğinden yanmasına negatif etkisi olan süreçler şiddetlenmiştir. Bu negatif etkiler aşıldıktan sonra ısı sürüklenmenin ve yüksek seviyede oksidasyonun gerçekleştiği bölge gelmektedir. Termal analizde görüldüğü üzere bu alıkoyulma evresinde asfaltit kimyasal kompozisyonunda bulunan organik makro moleküllerden bir kısmı erimekte ve malzemeyi plastikleştirmektedir. Ayrıca sıcaklık arttıkça porlar küçülerek yüzey alanı yani oksidasyon kapasitesi azalmaktadır. Yüzey alanının azalması 110 °C seviyelerine kadar devam etmesine rağmen erimenin bittiği 80 °C civarlarında ısı sürüklenmenin ilk adımları atılmaya başlamaktadır. Bunun sebebi 50-80 °C aralığında gerçekleşen erimenin daha şiddetli bir negatif etki teşkil etmesidir. 80-90 °C aralığında yükselen sıcaklıkla artan organik radikallerin reaktivitesi, reaksiyona elverişli alanın negatif etkisine baskın gelerek ısı sürüklenmeye geçişi sağlamıştır. Asfaltit bünyesindeki düşük miktarda nem, çarpıcı bir etki oluşturmamıştır.



Şekil 4.31 : % 30 nem içeriğine sahip bir linyit numunesinin kulučka deneyi sonuçları (Yoruk ve Arisoy, 2021).

Asfaltitlerin kendiliğinden yanma davranışlarını linyitlerin davranışı ile kıyasladığımızda çeşitli temel benzerlikler ve farklılıklar ortaya çıkmaktadır. Şekil 4.31’de % 30 nem içeriği bulunan bir linyitin kulučka testi sonucu ürettiği sıcaklık-zaman grafiği temsili olarak verilmiştir (Yoruk ve Arisoy, 2021). Aynı üç bölge linyit için de geçerlidir. İlk bölge düşük sıcaklıkta orta eğim, ikinci bölge oyalanma ve düşük eğim, üçüncü bölge ise yüksek sıcaklıkta yüksek eğimle sıcaklığın tırmanması şeklinde belirlenmektedir. Asfaltitlerin aksine linyitlerde erime değil buharlaşma gerçekleşerek bünyedeki nem uzaklaşmaktadır. Bu sebeple suyun kaynama noktası civarına yerleşmektedir. İkinci bölgenin genişliği linyitlerde 10 °C civarında iken asfaltitlerde 20-30 °C aralığında değişmektedir. Bunun sebebi linyitlerde buharlaşan tek bir bileşik varken asfaltitlerde belirli bir hidrokarbon grubunda, belirli bir karbon sayısı aralığında erime sıcaklıkları birbirinden farklı moleküllerin olmasıdır. Ayrıca kömürlerde 30 - 110 °C aralığında yüzey alanı farklı degaz sıcaklıklarında artmakta veya aynı seviyeye düşmektedir (Zhao ve diğ, 2021). Bu sebeple asfaltitlerde ki gibi negatif bir etki oluşturmayıp, bölgeler arasında sert geçişli grafikler oluşturmaktadır. Şekil 4.30’da verilen kulučka testi sonuçlarında düşük sıcaklık oksidasyonunun çizdiği eğrinin ortalama eğimi ve oyalanma bölgesi sıcaklığına ulaşma süresi kritik sayısal değerlerdir. Oyalanma bölgesinde harcanan zaman, kulučka testinin toplam süresi ve ısıl sürüklenme sürecinde birim zamanda sıcaklık değişimi değerleriyle beraber elde edilen verilerle asfaltit numunesinin kendiliğinden yanma davranışı ortaya

koyulmaktadır. Bu parametrelerin birbirleri ile ilişkide olduğu Şekil 4.32’de verilen korelasyonlarda görülmektedir. Bunlara göre ilk ısınma sürecinde elde edilen ve x ekseninde yer alan rampa eğimi, diğer parametrelerle doğrusal ilişkiye sahiptir. İlk rampa eğimi yüksek olan numunelerin toplam kuluçka süreleri de yüksektir. Yani ilk başta en hızlı ısınan numune 180 °C’ye en son ulaşmaktadır. Rampa eğimi ve ısı sürüklenme eğilimi birbiri ile ters orantılıdır. Rampa eğimi arttıkça oyalanma bölgesinde geçen zaman da aynı şekilde artmaktadır. Rampa eğimi ve oksijenin karbona oranı arasındaki doğrusal ilişki bu durumun oksijen içeren radikallerden kaynaklandığına işaret etmektedir.

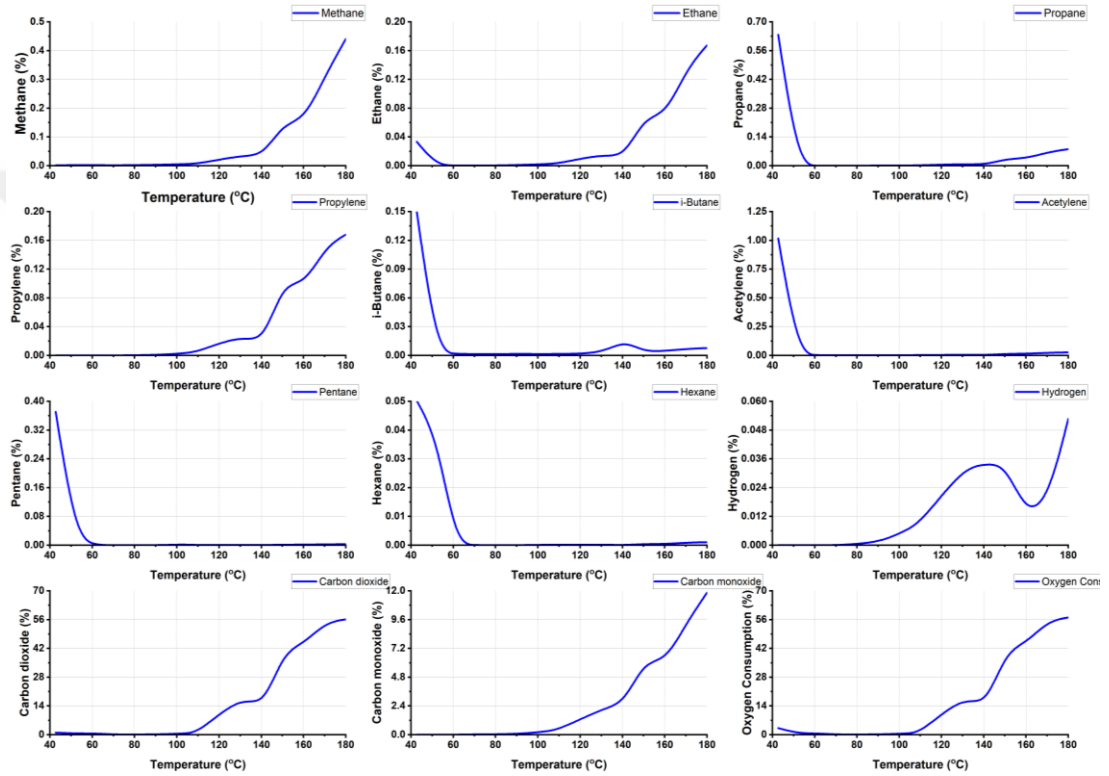


Şekil 4.32 : Düşük sıcaklıkta ısınma eğiminin ilk rampa süresi, oyalanma süresi, kuluçka süresi, ısı sürüklenme eğimi ve oksijenin karbona oranı ile ilişkisi(Soylu ve diğ, 2024).

4.8.2 Kendiliğinden yanma ürünü gazların oluşumu

Kendiliğinden yanma sırasında tahliye edilen gazdan artan sıcaklık seviyelerinde numune alınarak Şekil 4.33’te verilen eğriler elde edilmiştir. Etan, propan, izo bütan, asetilen, pentan ve hegzanın hacimsel oranı 40-60 °C aralığında düşmektedir. Etan ve

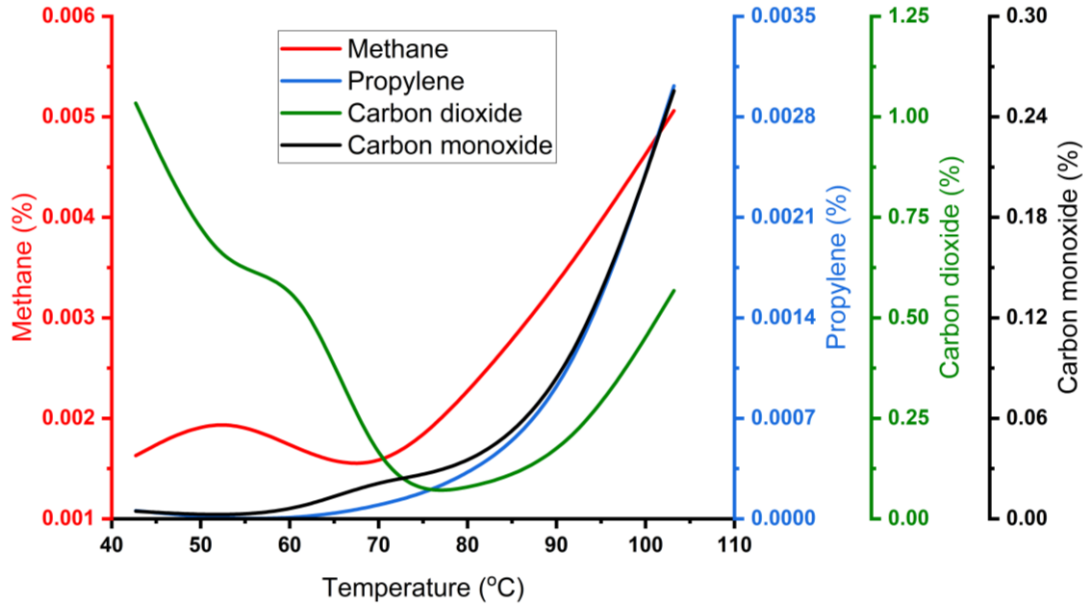
propan haricindeki gazlar sonraki sıcaklıklarda neredeyse görülmemektedir. Asfaltitin ilk ısınma evresinde bünyesini terkedemeyen gazlar serbestleşmektedir. Şekil 4.33'te verilen gazlardan karbon dioksit ve karbon monoksit en başta olmak üzere hidrojen, metan, etan, propilen ve 140 °C'den sonra propan, belirgin kendiliğinden yanma ürünü gazlarıdır. Bunlar arasında karbon monoksit ve karbon dioksit bünyedeki $-CH_n$, $C=C$ ve $C\equiv C$ gruplarının reaksiyon vermesi sonucu oluşmaktadır. Diğer yanma ürünü gazlar ise yüksek sıcaklıkta organik makromoleküllerin ısıl çatlama sonucu % 1'e ulaşmayan oranlarda meydana geldiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.33 : Kuluçka sürecinde gaz çıkış hattında bileşiklerin hacimsel oranları(Soylu ve diğ, 2024).

Yeraltı madenciliği açısından kendiliğinden yanmanın kritik kısmı 100 °C'ye kadar olan düşük sıcaklık bölgesidir çünkü yüksek sıcaklıklarda yanma ürünü gazlar ortamı çalışması imkansız hale getirerek bölgenin bir süreliğine kapatılmasına sebep olacaktır. Bu sebeple Şekil 4.34'te aynı yanma ürünü gazlara daha yakından baktığımızda madencilik açısından daha kullanışlı bilgiler elde etmekteyiz. Öncelikle karbon dioksit ve karbon monoksit, kömürlerde olduğu gibi kendiliğinden yanmayı ihbar edici vasfa sahiptir. Karbon monoksit sıcaklıkla beraber değişik hızlarda artan bir trende sahiptir. Reaktör sıcaklığı faz değişikliği bölgesine girdiği anda karbon

monoksitin artış ivmesinde düşüş görülmektedir. Oksidasyon sonucu açığa çıkan enerjinin bir kısmı erime sürecine harcanırken yeni reaksiyonları aktive edecek enerji azaldığı için reaksiyon sayısının azalması gerçekleşmiştir. Karbon dioksit ise ilk etapta yüksek seviyede üretilirken faz değişimi bölgesine doğru tahliye gazında azalmakta ve faz değişimi sonrası tekrar yükselişe geçmektedir. Yani faz değişimi bölgesine kadar birim zamanda gerçekleşen oksidasyon azalmakta ve tekrar artmaktadır. Karbon monoksit ve karbon dioksitin birbirinden bu aralıkta ayrılan davranışları karbon dioksitin oksidasyon yoğunluğuna, karbon monoksitin ise oksidasyonla beraber oksidasyon varlığında yüksek sıcaklıkla gelen ısıl duraysızlık sonucu ortaya çıkmaktadır. Metan ve propilen, düşük sıcaklık bandında kendiliğinden yanma ürünü gazlar olarak karbon monoksit benzeri varlık göstermesine rağmen asfaltitin gaz içeriği sebebiyle görülmesi zor olacağı için kullanışlı veri sağlamayacaktır.



Şekil 4.34 : 40 ve 100 °C arasında gaz çıkış hattında bileşiklerin hacimsel oranları(Soylu ve diğ, 2024).

4.8.3 Tepkime kinetiği

Asfaltitin kendiliğinden yanma sürecini oluşturan ekzotermik reaksiyonlar kömürün kendiliğinden yanmasında meydana gelen süreçlerle çeşitli benzerlikler ortaya koymaktadır. Farklı karbon sayısına sahip ve farklı gruplara ait organik moleküller oksijenle karmaşık tepkimeler vererek yanma ürünü gazların salınmasına sebep olmaktadır. Organik kimyasal yapıları kömürle tam olarak benzemese de organik kısımdaki elementel dağılım ve yanma ürünü gazlar benzerdir. Bu sebeple reaksiyon

kinetikleri de benzer yöntemlerle incelenebilir. Eşitlik 4.4'te verilmiş Arrhenius denklemi verilmiştir.

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (4.4)$$

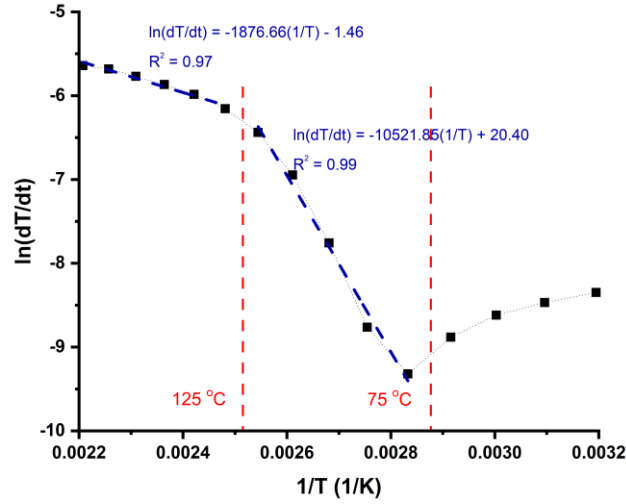
Bu eşitlik üzerinde k hız sabiti, A frekans faktörü, E_a aktivasyon enerjisi, R evrensel gaz sabiti ve T Kelvin birimi üzerinden sıcaklığı temsil etmektedir. Arrhenius denklemi homojen reaksiyonlara uygulanabilmekle birlikte heterojen reaksiyonlarda çeşitli durumlarda uygulanabilmektedir. Kömürlerde özellikle sıcaklığın belirli bir seviyenin üzerine çıkmasından itibaren difüzyon hızı, reaksiyon hızına baskın gelerek Arrhenius formu oluşmaktadır (Arisoy ve Beamish, 2015; Garn, 1975).

$$\ln k = \left(\frac{-E_a}{R}\right)\frac{1}{T} + \ln A \quad (4.5)$$

Eşitlik 4.4, Eşitlik 4.5'te verilmiş forma dönüştürülüp aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü bir doğru grafiği üzerinde belirlenebilir. Hız sabiti, Eşitlik 4.6'da verildiği gibi sıcaklık zaman eğrisinin türevi olarak alınarak kuluçka deneyinde elde edilen veriden numunelerin aktivasyon enerjileri ve frekans faktörleri hesaplanmıştır (Yoruk ve Arisoy, 2021).

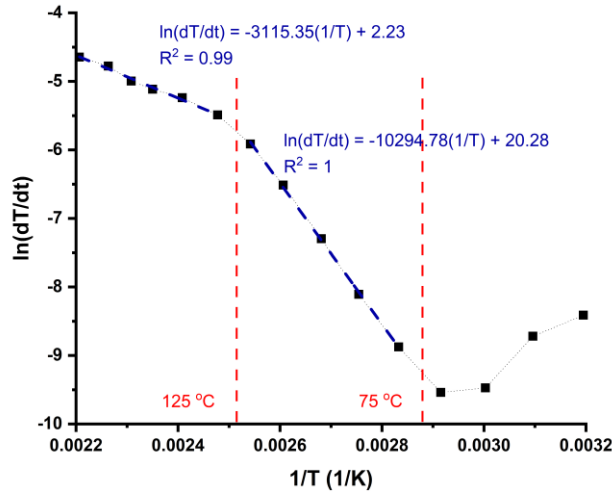
$$\ln\left(\frac{dT}{dt}\right) = \left(\frac{-E_a}{R}\right)\frac{1}{T} + \ln A \quad (4.6)$$

#10 nolu numunenin Arrhenius çizimi Şekil 4.35'te verilmiştir. Nemli kömür numuneleri ile kıyaslandığında (Yoruk ve Arisoy, 2021) 125 °C'nin yine bir eşik değer olarak bulunduğu görülmekte ve bu sıcaklığa doğru ısınma gerçekleşirken ln(dT/dt) değeri düşmektedir. Eşik aşıldıktan sonra doğrusal Arrhenius formu oluşmaktadır. Asfaltit numunelerinde farklı olarak bu eşik değer 70 – 80 °C arasında bulunmakta ve 125 °C'ye kadar daha yüksek eğime yani aktivasyon enerjisine sahip görünmektedir. Kuluçka süresini en erken tamamlayan bu numunenin bu iki aralıkta aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü değerleri Çizelge 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.35 : Kuluçka sürecinde #10 nolu numunenin Arrhenius çizimi(Soylu ve diğ, 2024).

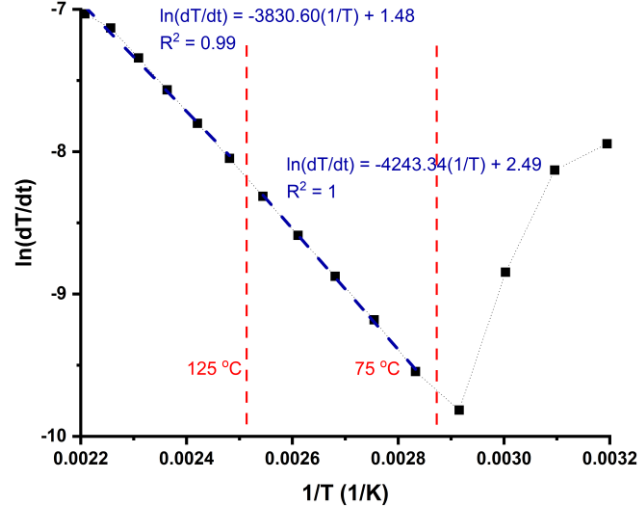
#10 nolu numuneye göre daha uzun bir kuluçka süresine sahip olan #15 nolu numunenin ait Arrhenius çizimi Şekil 4.36’da verilmiştir. Çizelge 4.11’de görüldüğü üzere ısı sürüklenme sürecindeki aktivasyon enerjisi #10 nolu numuneye göre daha yüksektir. Oyalanma bölgesinde hesaplanan aktivasyon enerjisi çok az farkla #10 nolu numunenin altında kalmasına rağmen ısı sürüklenme bölgesindeki fark daha yüksek kuluçka süresine sebep olmaktadır.



Şekil 4.36 : Kuluçka sürecinde #15 nolu numunenin Arrhenius çizimi(Soylu ve diğ, 2024).

En uzun kuluçka süresine sahip olan #16 nolu numuneye ait Arrhenius çizimi Şekil 4.37’de verilmiştir. Çizelge 4.11’de görüldüğü gibi en yüksek ısı sürüklenme aktivasyon enerjisine sahip numune budur. Oyalanma bölgesindeki aktivasyon enerjisi

diğer numunelere göre oldukça az olmakla beraber ısı sürüklenme bölgesinden hafifçe düşüktür. Benzer olarak Şekil 4.30’da görülen #16 nolu numuneye ait kuluçka eğrisinde iki bölge arasındaki geçiş diğer numunelere göre oldukça belirsizdir.



Şekil 4.37 : Kuluçka sürecinde #16 nolu numunenin Arrhenius çizimi(Soylu ve diğ, 2024).

Bu üç numuneye ait kinetik parametreler değerlendirildiğinde öncelikle ısı sürüklenmeye ait aktivasyon enerjileri belirleyici görünmekte ve 100 °C’ye ulaşma süreleri olan 115, 160 ve 185 saatleri ile uyumludur. 75 °C’den düşük sıcaklık bölgesinde düşük ranklı kömürlerde olan nemin uzaklaşması sürecine benzer sıvılaşma sebebiyle Arrhenius formu oluşmamaktadır. Daha yüksek sıcaklık bölgelerinde doğru grafiği oluşmakta ve homojen reaksiyon sürecine işaret etmektedir. 75 ve 125 °C aralığında numunelerin hızlıca ısınmasına sebep olan reaksiyonlar gerçekleşmemekte, oksidasyon sürecini taşıyan moleküllerin ise daha farklı parametrelerle reaksiyon verdiği görülmektedir.

Çizelge 4.11 : Numunelerin farklı bölgelerde aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü değerleri.

Numune	E_a (>125 °C) (kJ/mol)	Reaksiyon Faktörü (s^{-1})	E_a (75-125 °C) (kJ/mol)	Reaksiyon Faktörü (s^{-1})
#10	15,60	0,23	87,44	$7,24 \times 10^8$
#15	25,89	9,30	85,55	$6,42 \times 10^8$
#16	31,83	4,39	35,26	12,06

Düşük aktivasyon enerjisi reaksiyonları ve kendiliğinden yanma sürecini kolaylaştırmaktadır. Diğer parametre olan çarpışma faktörü ise moleküler düzeyde meydana gelen verimli çarpışma sayısını ifade etmektedir. Basitçe birim zamanda çarpışma sayısı ile bunların doğru açıyla gelen oranının çarpımını ifade etmektedir. Numuneleri incelediğimizde 125 °C üzerinde gerekli aktivasyon enerjisi azalmakta ancak meydana gelen verimli çarpışma sayısı azalmaktadır. 75 – 125 °C aralığında birçok verimli çarpışma gerçekleşirken yüksek aktivasyon enerjisi gerekmektedir. Bu sebeple ısınma süreci zaman almaktadır. Aktivasyon enerjisi, frekans faktörüne göre kuluçka süresi açısından daha etkilidir.

Isıl sürüklenme bölgesindeki reaksiyon çarpışma faktörü değerleri bazı düşük ranklı kömür numunelerine göre düşük kalmaktadır (Yoruk ve Arisoy, 2021). 100 °C'ye ulaşma süreleri, orta kendiliğinden yanma eğilimine sahip kömürlere göre oldukça yüksektir (Beamish ve Theiler, 2019; Yoruk ve Arisoy, 2021). Bu düşük çarpışma faktörü kömürlere kıyasla oldukça düşük BET yüzey alanının etkisiyle beraber mevcut kimyasal yapının özgün reaktivitesinden kaynaklanmaktadır. 75 – 125 °C arasında #10 ve #15 numunelerinde görülen yüksek reaksiyon çarpışma faktörü, yüksek kümülatif aktivasyon enerjisi ile dengelenmektedir. Ancak #16 numunesine göre yüksek çarpışma frekans faktörü daha düşük oyalanma süresine sebep olmaktadır.

Reaksiyon kinetiği analizini diğer deneylerde elde edilen bulgular ile birleştirdiğimizde ısıl sürüklenme bölgesinin kendi içinde iki alt bölgeye ayrıldığı görülmektedir. Bu şekilde tam sınırları numuneden numuneye göre biraz değişse de asfaltitin kendiliğinden yanmasında dört temel bölge mevcuttur. Bölge sınırlarını belirleyen temel etken kimyasal kompozisyonlarında bulunan farklılıklardır. Bu bölgeler Çizelge 4.12'de verilmiştir.

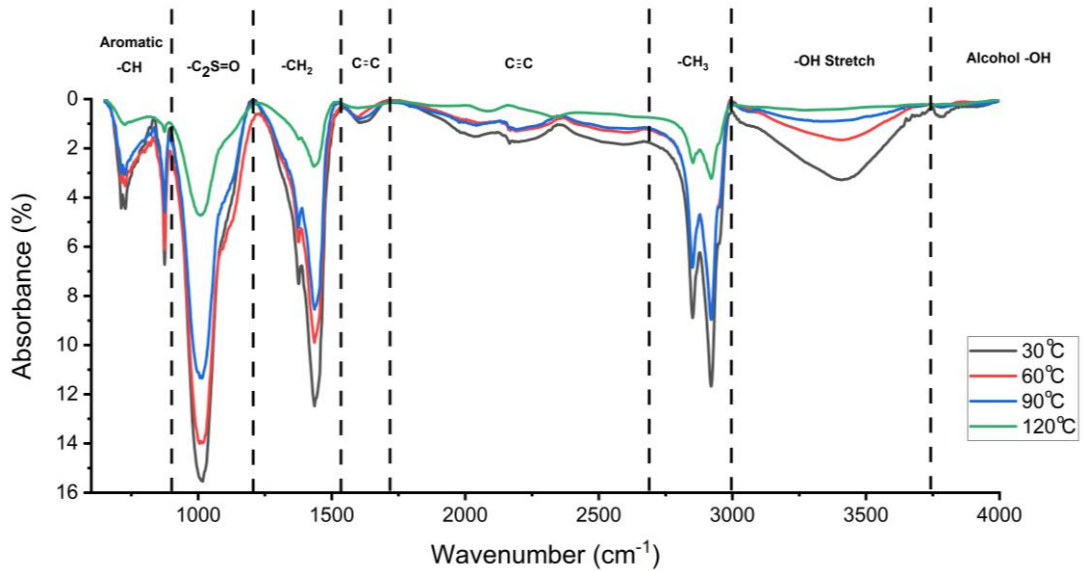
Çizelge 4.12 : Asfaltitin kendiliğinden yanma sürecinde ana bölgeler.

Kendiliğinden Yanma Bölgesi	Sıcaklık Aralığı (°C)
Düşük Sıcaklıkta Oksidasyon Rampası	30 – 50
Oyalanma(Faz değişimi) Bölgesi	50 – 75
Zayıf Isıl Sürüklenme	75 – 125
Kuvvetli Isıl Sürüklenme	125 – 180

4.8.4 Organik radikallerin kendiliğinden yanma sürecinde değişimi

#10 nolu numunenin farklı sıcaklıklara kadar ulaşmış kuluçka deneyleri sonucu elde edilen malzemeden numuneler alınmış ve kızılötesi spektrogramları üretilmiştir. Bir oda sıcaklığında bulunan oksidasyona uğramamış numune ve diğer üç sıcaklıkta elde edilmiş numuneden Şekil 4.38’de verilmiş FTIR spektrogramlar elde edilmiştir. Oda sıcaklığında bulunan numunede görüldüğü gibi Üçkardeşler asfaltitleri organik sülfürlü moleküller içermektedir. Yüksek karbonlu makromoleküllerin $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ radikalleri belirgin görünmektedir. Bununla beraber düşük sinyal yoğunluğunda $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}\equiv\text{C}$ bağlı karbon grupları mevcuttur. Belirgin polimerik $-\text{OH}$ ve alkol $-\text{OH}$ grupları mevcuttur (Peksöz, ve diğ, 2011; Nandiyanto ve diğ, 2019).

Kuluçka sürecinde asfaltit yüzeyinde bulunan alkol $-\text{OH}$ bağları $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de elde edilen numunede tamamıyla bitmiş görünmektedir. Polimerik $-\text{OH}$ grupları reaktör sıcaklığı arttıkça bünyede azalmış ve $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de çoğunluğu tükenerek $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de tespit edilememiştir. Bununla beraber piklerin altında kalan alan, diğer radikallerde daha düşük bir hızla tükenmiştir. $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}$ ve $\text{C}\equiv\text{C}$ grupları daha düşük reaktivite göstererek bünyede mevcudiyetlerini korumuşlardır. Sülfürlü organik bileşiklerin reaktivitesi düşük seviyelerden ivmelenerek $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasından en yüksek reaktiviteyi sergilemiştir.



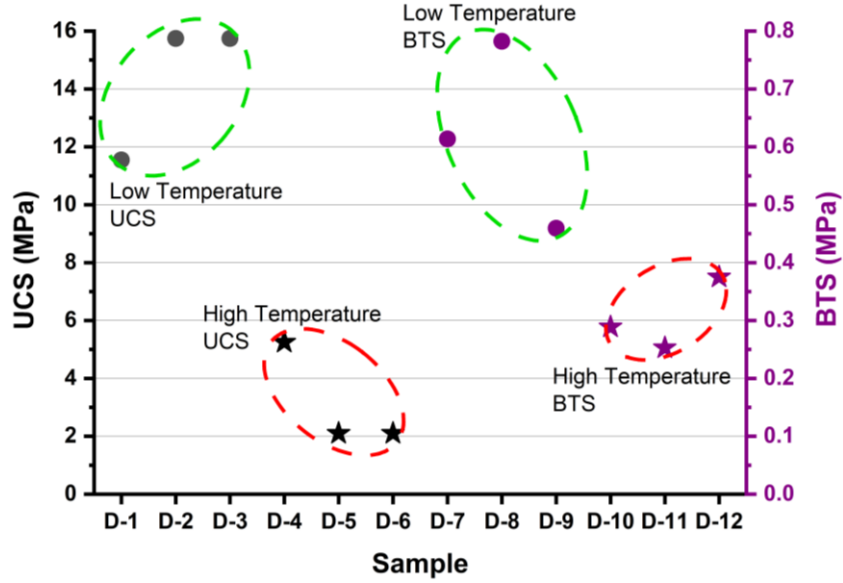
Şekil 4.38 : Kendiliğinden yanma sürecinde FTIR spektrogramlarının değişimi(orijinal ve üç farklı sıcaklıkta sonlandırılan kuluçka deneyi sonrası)(Soylu ve diğ, 2024).

Karbon sayısı 24 üstünde bulunan hidroksit polimerin bir kısmının 60 – 90 °C aralığında eridiği bilinmektedir. Bu sebeple termal analiz deneylerinde hava ve azotlu ortamda yapılan TGA/DTA/DSC deneylerinde görülen erimede bu moleküllerden rolü mevcuttur. Bu moleküllerin düşük sıcaklıklarda görece yüksek reaktivite gösterdiği Şekil 4.38’de görülmektedir.

-OH gruplarının düşük sıcaklıklarda reaktivitesi ve ortam sıcaklığını ileri taşımadaki rolü kömürler için gösterilmiştir (Zhu ve diğ, 2021). Asfaltit ve çeşitli kömür örneklerinin kimyasal yapılarında, dolayısıyla spektrogramlarında çeşitli benzerlikler ve farklılıklar vardır (Zhao ve diğ, 2022; Zhang ve diğ, 2022). Her ikisinde de radikal gruplar farklı sıcaklıklarda farklı seviyelerde absorbands değerleri üretmektedir. Şekil 4.32’de verilen düşük sıcaklıklarda elde edilen rampa eğiliminin kuluçka süresi ve diğer kendiliğinden yanma parametreleri ile ilişkisi ve Şekil 4.38’de görülen –OH radikallerinin düşük sıcaklık aralığında görülen değişimi göz önünde bulundurulduğunda polimer hidroksitler düşük sıcaklıklarda etkili olduğu görülmektedir. Termal analizde görülen erime etkisi ve fizisorpsiyon analiz sonuçlarında erime sonucu görülen yüzey alanında azalmayla beraber ele alındığında polimer hidroksitler asfaltit numunelerinde kendiliğinden yanmayı belirleyici temel etkenlerden birisi durumundadır.

4.8.5 Sıcaklık değişiminin malzeme dayanımı üzerindeki etkisi

Asfaltitin yeraltı madenciliği ile üretiminde malzemenin dayanımı, yöntem ve uygulamayı belirleyici özelliğidir. Kendiliğinden yanma konusu özelinde değerlendirdiğimizde malzemenin dayanımının sıcaklıkla değişimi, muhtemel ısınma bölgelerindeki süreci daha iyi anlamamızı sağlayacaktır. Sıcaklıkla asfaltitin mekanik parametrelerinin değişimini anlamak için oda sıcaklığı ve 75 – 80 °C aralığında gerçekleşmek suretiyle iki farklı gruba PLSI ve BTS deneyleri yapılmıştır. Bu deneyler sonucunda elde edilen farklı sıcaklıklardaki malzemelerin basma ve çekme dayanımı değerleri Şekil 4.39’da verilmiştir. Sonuçlar, ortalama 14.34 MPa tek eksenli basma dayanımına sahip malzemenin sıcaklık yükseldiğinde ortalama 3.15 MPa seviyesine düştüğünü göstermektedir. Çekme dayanımı değerleri ise yükselen sıcaklıkla ortalama 0.62 MPa’dan 0.31 MPa’a düşmektedir. TGA/DSC/DTA ve diğer deneylerde görülen sıvılaşma seviyesinin üzerinde malzeme dayanımı ciddi şekilde düştüğü anlaşılmaktadır.



Şekil 4.39 : Yüksek sıcaklıkta ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş PLSI ve BTS deneylerinin sonuçları(Soylu ve diğ, 2024).

4.9. Asfaltitlerin Yeraltı Madenciliğinde Gaz Geliri ve Kendiliğinden Yanmanın Değerlendirilmesi

Bu çalışma kapsamında kullanılmış numunelerin sahadan toplanması esnasında sondaj bölgesine yakın olan eski stok sahasında kendiliğinden yanma sonucu dağınık açık alevler gözlemlenmiştir. Üç gün yoğun yağmurlu hava sonrasında bile bu küçük alevler varlığını azaltmamıştır. Eski stok sahasında şahit olunan bu durum asfaltitin kendiliğinden yanma eğiliminin mevcut ve açık alevli yangına dönüştükten sonra kömüre göre daha sorunlu bir davranış sergileyeceğini göstermektedir. Kuluçka deneyleriyle belirlenen kuluçka süreleri aşırı düşük olmasa da ilgisiz bırakıldığında asfaltitlerin sıcaklıklarını yükseltecekleri ortadadır.

Asfaltitin kendiliğinden yanmasını ihbar edici gazlar kömürdeki gibi karbon monoksit ve karbon dioksittir. Belirli bir asfaltit birimi için karbon monoksit sıcaklık belirtmekte iken karbon dioksit anlık oksidasyon belirtmektedir. Uzunayak madenciliği yöntemleri uygulandığı senaryoda göçük bölgesinde ısınma durumunda karbon monoksit seviyesi, sıcaklık ve ısınan kütlenin çarpımı ile uyum gösterecektir. Karbon dioksit de karbon monoksit benzer ancak bölgesel şiddeti düşük yükselme eğilimleri bulunacaktır.

Göçük bölgesini, üretim yapılan ayağa yakınlığına göre serinleyen, ısınan ve boğulmuş olarak üç bölgeye ayırdığımızda ısınan bölge içinde hava girişine yakın tarafta ısınma gerçekleşmektedir (Li ve diğ, 2021). Farklı sıcaklıklarda yapılan

mekanik deneylerin sonuçlarıyla birlikte değerlendirdiğimizde ısınma sonucu dayanımın düşmesi ile göçük bölgesindeki açıklıkların kapanması, buna bağlı olarak o bölgenin geçirimsizliğinin düşmesi sonucu hava akışının yönlenmesi gerçekleşecektir. Isınan bölge büyümekten ziyade ayağa doğru ilerleyecektir. Bundan dolayı belirli bir sıcaklıkta uzun süredir ısınan bölge ile ilerleyen odak noktası göçük bölgesinin genel geçirimsizliğini düşürecektir. Düşük göçük bölgesi geçirimsizliği üç bölgenin sınırlarının üretim yapılan ayağa doğru kaymasına sebep olacaktır. Bu sebeple herhangi bir ısıl sürüklenmenin gerçekleştiği bölgenin galerilere yakın bir bölge olması gereklidir.

Diğer bir taraftan asfaltit içine açılmış galerilerde faaliyetler sonucu ısınma, açık alevli yangın ve çatlak vb. içinde kendiliğinden yanma sebebiyle meydana gelebilecek lokal sıcaklık artışları bir stabilite problemidir. Yükselen sıcaklığa göre kayaç dayanımları misliyle düşmekte ve orijinal tasarımda belirlenen güvenlik faktörlerini aşacak duruma gelmektedir.

Asfaltitin gaz içeriği yeraltı madenciliği ile üretiminin yapıldığı şartlarda risk teşkil edecek bir diğer unsurdur. Gaz içeriğinin miktarı yeraltı üretimi için önemli bir miktarda hava ihtiyacı oluşturmaktadır. Gerekli miktarda havanın ilgili noktalara gönderilmesi için havalandırma tasarımı detaylı analizlerle yapılmalıdır. Faylı kırıklı bölgelerde gaz içeriğinin çarpıcı şekilde yükselmesi, aynı zamanda geçirimsizliği düşük olan asfaltitlerin rahatlıkla gazını salabileceği kanalları teşkil etmesi sebebiyle patlayıcı ortam riskinin en çok olduğu bölgelerdir. Bu noktaların gerektirebileceği temiz hava ihtiyacının tasarım aşamasında ele alınması gerekir. Asfaltitin gaz içeriğinin bileşimi ise hem özgün hemde en çok risk teşkil eden unsurlardan biridir. Bu denli yüksek etan ve propan oranı oldukça nadir olmakla beraber alt patlama sınırlarını ve öz ateşleme sıcaklıklarını çarpıcı bir şekilde aşağı çekmektedir. Bu sebeple kritik havalandırma sınırı olarak kullanılacak parametreler kömür madenlerine kıyasla daha tedbirli olacak şekilde belirlenmelidir.

Üçkardeşler filonunun geometrisi, dayanım özellikleri, kendiliğinden yanma ve gaz içeriğinin operasyonel etkileri göz önünde bulundurulduğunda kömür madenlerinde uygulanan standart yöntemler uygun görünmemektedir. Kendiliğinden ısınması ve asfaltitte buna bağlı oluşan stabilite riskleri kendiliğinden yanmayı madencilik yönteminin temel belirleyicisi haline getirmektedir. Asfaltit yeraltı madenciliği hakkında kısıtlı tecrübe bulunması, mevcut tecrübenin damar tipi yapılarda olması ve asfaltitin kömürden farklı özellikleri olan özgün bir malzeme olması sebebiyle uygulanan yeraltı madencilik yönteminde bir takım modifikasyonlar gereklidir.

Göçertmeli yöntemlerin kendiliğinden yanma riskini katlaması ve patlatma yapılamaması, filon geometrisi gibi sebepler uygulanması gereken yöntem olarak başyukarı dolgulu kazı yönteminin uyarlanmış haline işaret etmektedir. Asfaltitlerin gaz ve tozunun patlayıcı ortam sağlamaları sebebiyle mekanik kazının yapıldığı dolgulu kazı yöntemi değerlendirilmelidir. Bu şekilde asfaltitin yüksek yüzey alanı oluşturacak şekilde parçalı bulunmasına müsaade edilmeyecektir. Ayrıca asfaltitin ocak şebekesine emisyonunda ani yükselmeleri engelleyici etki sağlayacaktır. Ekipmanların elektrikli olması, ocak gazlarıyla kaynağında mücadele ve dolgulu kazıya uygun şebekenin paralel havayolları içermesi sebebiyle havalandırılması elverişli olacaktır. Buna uygun ekipmanın tasarımı ve yöntemin ekonomik uygunluğunun değerlendirilmelidir.





5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında asfaltitlerin yeraltı madenciliği ile üretimi açısından oluşabilecek önemli riskler incelenmiş ve gelecekte Türkiye için kritik enerji kaynağı durumundaki bu hammaddelerin kullanımı için altyapısal bir destek sağlanmıştır. Bu çalışmanın aynı derecede önem arz eden ikinci etkisi ise kömür madenciliği konularına farklı bir bakış açısı kazandırmasıdır. Kendiliğinden yanma ve gaz patlamalarının kömür sektöründe can ve maddi kayıp oluşturduğu düşünüldüğünde, bu çalışma kapsamında üretilen yöntem ve perspektif faydalı bir araç durumundadır.

Asfaltitler için madencilik yöntemi seçilirken gaz geliri ve kendiliğinden yanma eğilimi davranışlarının birincil öneme sahip olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Asfaltitler bu bakımdan kömür gibi düşünülmemeli, kendine has özelliklerine uygun olarak farklı yöntem seçenekleri değerlendirilmelidir. Çalışma kapsamında yapılan deneylerde görüldüğü üzere kömür madenciliğinde kullanılan yöntemler ile metalik madenciliğinde kullanılan çeşitli yöntemlerin melezlenmesi ile tasarlanabilecek yöntemler uygun olacaktır.

Çalışma kapsamında elde edilen kritik bulgular şunlardır:

- Şırnak-Üçkardeşler filonu , özellikle düşük dereceli kömürlerle karşılaştırıldığında görece homojen davranış göstermektedir. Yapılan bütün deneylerin standart sapması oldukça düşüktür.
- Faylanma asfaltitlerdeki gaz içeriğini artırabilmektedir. Fay etkili numune, 2,78 m³/t gibi diğerlerine göre oldukça yüksek gaz içeriğine sahiptir. Aynı zamanda geri kalan numuneler 1,68 m³/t civarında, birbirine oldukça yakın gaz içeriği değerlerine sahiptir.
- Asfaltit numunelerinin gaz içeriğinin yaklaşık %10'u artık gazdır.
- Desorpsiyon sürecinde metan ve hidrojen konsantrasyonları azalma eğilimi gösterirken etan, propan, asetilen, i-bütan ve n-pentan artış eğilimi göstermiştir.

- Desorbe edilmiş metanın ortalama gaz konsantrasyonları yaklaşık %61,6, etan için %24,5, propan için %10,7, asetilen için %2,3'tür.
- Artık gaz bileşimi, asetilen ve yüksek sayıda karbon içeren hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Metan ve etan konsantrasyonları oldukça düşük olup, desorbe edilmiş gaz konsantrasyonlarıyla karşılaştırıldığında propan oranında hafif bir artış vardır.
- Derinlik arttıkça propana göre asetilen oranı ve etana göre propan oranları artmaktadır.
- Gazların yayılma kolaylıkları $H_2 > CH_4 > C_2H_6 > C_3H_8 > C_2H_2 > i-C_4H_{10} > n-C_5H_{12} > n-C_6H_{14}$ şeklinde sıralanmaktadır.
- Yüksek TOC içeriğine sahip Tip 1 kerojen sınıfında yer alan asfaltit numunelerinin yüzeyinde $-CH$, $-CH_2$, $-CH_3$, $-C_2S=O$, $-OH$, $C=C$ ve $C\equiv C$ radikalleri görülmektedir.
- Asfaltit ve kömürde kendiliğinden yanma temel olarak birbirine benzemekle beraber çeşitli farklılıkları bulunmaktadır.
- Asfaltitlerde nem, düşük ranklı kömürlerdeki gibi bir etki oluşturmamakta ve 100 °C civarında plato çizmemektedir.
- 50-75 °C civarında asfaltit bünyesinde bir erime gerçekleşmektedir. 250 °C'de camsı geçişle beraber 450 °C'de uçucuların uzaklaşması gerçekleşmektedir.
- Asfaltit bünyesinde erime ve kömür bünyesinde nem kaybı, faz değişimi ifade etmesi sebebiyle kuluçka sürecindeki oyalanma bölgelerini oluşturmaktadır. Bunun haricinde ilk oksidasyon bölgesi, zayıf ısıl sürüklenme ve güçlü ısıl sürüklenme bölgelerinde ısınma hızı yüksektir. Asfaltite ait oyalanma bölgesi eğrisi, kömür gibi bir plato yerine hafif eğimli rampa çizmektedir.
- Artan oksijen ve hidrojenle asfaltitin ilk oksidasyonda ısınma hızı yükselirken, ısıl sürüklenme düşmekte ve oyalanma süresi artarak kuluçka süresini uzatmaktadır. $-OH$ grupları diğer gruplarla birlikte oyalanma bölgesine kadar asfaltite yüksek reaktivite sağlamakta sonrasında oksidasyon sürecini $-CH$ ve $-CH_2$ taşımakta daha sonra $-CH_3$ grupları oksidasyonla azalmaktadır.
- Artan sıcaklıkla asfaltitin yüzey alanı ve ortalama por büyüklüğü azalmaktadır.
- Karbon monoksit ve karbon dioksit asfaltitin yeraltı madenciliğinde kendiliğinden yanmayı ihbar edici gazlardır. Karbon monoksit sıcaklıkla düzgün artan bir eğilimdedir.

- Asfaltit reaksiyonları 75 °C'den itibaren Arrhenius formuna uymakta ve 125 °C'den itibaren aktivasyon enerjisi düşmektedir.
- Asfaltitlerin mukavemeti sıcaklıkla birlikte şiddetli azalmaktadır.
- Asfaltit numuneleri, IUPAC sınıflandırmasına göre Tip 3 grubunda yer almaktadır. BET yüzey alanı 1.05 ve 1.55 m²/g arasında, D-R yüzey alanı 10.5 ve 16.1 m²/g arasında değişmektedir.
- Asfaltit numunelerinin gaz içeriği ve gaz bileşiminin yaklaşık % 85'ini oluşturan metan ve etan, mezopor yoğunluğu ile ilişkilidir.
- Gaz bileşiminin kalanını oluşturan propan, asetilen ve i-bütan gibi gazlar mikroporlar ile ilişkilidir. Mikroporların büyüklükleri bu moleküllerin büyüklükleri ile benzer seviyelerdedir.



KAYNAKLAR

- Alp, İ.** (1997). Asfaltit . Scientific Mining Journal , 16 (3) , 5-9 . Retrieved from dergipark.org.tr/en/pub/madencilik/issue/32625/362119
- Alothman, Z. A.** (2012). A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials*, 2874-2902.
- Altun, N. E., Hicyilmaz, C., & Kök, M. V.** (2003). Effect of particle size and heating rate on the pyrolysis of Silopi asphaltite. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67(2), 369-379.
- Antipenko, V. R., & Goncharov, I. V.** (2011). Composition of the lube oil fraction of asphaltite from the Ivanovskoe field of Orenburg oblast. *Petroleum Chemistry*, 51(5) , 330-336.
- Antipenko, V. R., Grinko, A. A., & Melenevskii, V. N.** (2014). Composition of products of analytical pyrolysis of resin and asphaltene fractions of Usa oil. *Petroleum Chemistry*, 54(3), 178-186.
- ASTM International.** (1995). Standard Test Method for Determination of the Point Load Strength Index of Rock: D5731-95).
- ASTM International.** (2001). Standard Test Method for Splitting Tensile Strength of Intact Rock Core Specimens: D3967-95a.
- ASTM International.** (2012). Standard test method for ash in the analysis sample of coal and coke from coal: D3174-12.
- ASTM International.** (2013). Standard practice for preparing coal samples for analysis: D2013/D2013M.
- ASTM International.** (2015). Standard Practice for Ultimate Analysis of Coal and Coke: D3176-15
- ASTM International.** (2017). Standard test method for moisture in the analysis sample of coal and coke: D3173/D3173M-17a.
- ASTM International.** (2017). Standard test method for volatile matter in analysis sample of coal and coke: D3175-17.
- Arisoy, A., & Beamish, B.** (2015). Reaction kinetics of coal oxidation at low temperatures. *Fuel*, 149, 412-417.
- Arisoy, A., Beamish, B., & Yoruk, B.** (2017). Moisture moderation during coal self-heating. *Fuel*, 198, 352-358.
- Aydın, I., Aydın, F., & Hamamcı, C.** (2012). Molybdenum speciation in asphaltite bottom ash (Seguruk, SE Anatolia). *Fuel*, 95(1), 481-485.

- Ayhan, F. D., Abakay, H., & Kahraman, F.** (2004). Comparison of non-ionic and ionic collectors in the flotation of Şırnak asphaltite. In Proceedings of the 10th International Mineral Processing Symposium. İzmir, Türkiye.
- Ballice, L.** (2002). Classification of volatile products evolved from temperature-programmed pyrolysis of Soma-Lignite and Şırnak-Asphaltite from Turkey. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63(2), 267-281.
- Baran, D., Yardım, M. F., Atakül, H., & Ekinci, E.** (2013). Synthesis of carbon foam with high compressive strength from an asphaltene pitch. *New Carbon Materials*, 28(2), 127-133.
- Baris, K., Kizgut, S., & Didari, V.** (2012). Low-temperature oxidation of some Turkish coals. *Fuel*, 92, 423-432.
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P.** (1951). The determination of pore volume and area distributions in porous substances I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 373-380.
- Beamish, B., & Theiler, J.** (2019). Coal spontaneous combustion: Examples of the self-heating incubation process. *International Journal of Coal Geology*, 203, 64-70.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E.** (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Chem. Soc.* 60 (2), 309-319.
- Bukka, K., Miller, J. D., & Oblad, A. G.** (1991). Fractionation and characterization of utah tar sand bitumens: influence of chemical composition on bitumen viscosity. *Energy Fuels*, 5(2), 333-340.
- Bustin, A.M.M., & Bustin, R.M.** (2016). Total gas-in-place, gas composition and reservoir properties of coal of the Mannville coal measures, Central Alberta. *International Journal of Coal Geology*, 153, 127-143. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2015.11.011>.
- Chalmers, G. R., Bustin, R. M., & Power, I. M.** (2012). Characterization of gas shale pore systems by porosimetry, pycnometry, surface area, and field emission scanning electron microscopy/transmission electron microscopy image analyses: Examples from the Barnett, Woodford, Haynesville, Marcellus, and Doig units. *AAPG bulletin*, 96(6), 1099-1119.
- Chen, Y., Qin, Y., Li, Z., Shi, Q., Wei, C., Wu, C., Cao, C., Qu, Z.** (2019). Differences in desorption rate and composition of desorbed gases between undeformed and mylonitic coals in the Zhina Coalfield, Southwest China. *Fuel*, 239, 905-916. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.085>.
- Cliff, D., Rowlands, D., & Sleeman, J.** (1996). Spontaneous combustion in Australian Underground Coal Mines.
- Corrick, A. J., Hall, P. A., Gong, S., McKirdy, D. M., Selby, D., Trefry, C., & Ross, A. S.** (2020). A second type of highly asphaltic crude oil seepage stranded on the South Australian costline. *Marine and Petroleum Geology*, 112, 104062.

- Coward, H. F., & Jones, G. W.** (1952). Limits of flammability of gases and vapors. US Bureau of Mines Bulletin, 503, 130-134.
- Cui, C., Deng, H., Deng, C., Wang, X., Shan, X., & Song, Z.** (2022). Study on the effect of low molecular hydrocarbon compounds on coal spontaneous combustion. *Fuel*, 318, 123193.
- Curtis, J. B.** (2002). Fractured shale-gas systems. *AAPG Bulletin*, 86(11), 1921-1938.
- Curtis, J. B., Cardott, B. J., & Sondergeld, C. H.** (2012). Development of organic porosity in the Woodford Shale with increasing thermal maturity. *International Journal of Coal Geology*, 103, 26-31.
- Çakır, B., Kılıç, A. M., & Kahraman, E.** (2013). Silopi (Harbul - Üçkardeşler) asfaltit filonunun micromine madencilik tasarım programı kullanılarak açık işletme dizaynının yapılması. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 28(2), 99-112, Retrieved from www.dergipark.org.tr/tr/pub/cukurovaummfd/issue/22789/24322.
- Çıtroğlu, M., Okutan, H., Uzluk, B., Erdem-Senatalar, A., & Snape, C. E.** (1991). Co-pyrolysis of turkish lignites with oil shales and asphaltites. In 1991 International Conference on Coal Science Proceedings (pp. 548-551). Newcastle upon Tyne: International Energy Agency Coal Research Ltd.
- Darrah, T. H., Vengosh, A., Jackson, R. B., Warner, N. R., & Poreda, R. J.** (2014). Noble gases identify the mechanisms of fugitive gas contamination in drinking-water wells overlying the Marcellus and Barnett Shales. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(39), 14076-14081.
- Diamond, W. P., & Levine, J. R.** (1981). Direct method determination of the gas content of coal: Procedures and results. U.S. Bureau of Mines Report of Investigations 8515, 36.
- Diamond, W. P., & Schatzel, S. J.** (1998). Measuring the gas content of coal: A review. *International Journal of Coal Geology*, 35(1-4), 311-331.
- Dimian, A. C., Bildea, C. S., & Kiss, A. A.** (2014). Health, safety and environment. A. C. Dimian, C. S. Bildea, & A. A. Kiss, in *Computer Aided Chemical Engineering*, Elsevier, 649-678.
- Dubinin, M. M., & Astakhov, V. A.** (1971). Description of Adsorption Equilibria of Vapors on Zeolites over Wide Ranges of Temperature And Pressure. *Advances in Chemistry*, 102, 65-69.
- Dubinin, M. M., & Radushkevich, L. V.** (1947). *Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR* 55, 331.
- Durucan, S., Karpuz, C., Paşamehmetoğlu, A. G., & Bölükbaşı, N.** (1987). An investigation of rock properties and environmental safety aspects for the design of an underground asphaltite mine in Southeast Turkey. *Advances in Mining Science and Technology*, 1, 383-392.
- Eng, G., Bywater, I., & Hendtlass, C.** (2008). New Zealand energy information handbook - third edition. Christchurch, New Zealand: New Zealand Centre for Advanced Engineering.

- Fouga, G. G., De Mico, G., & Bohe, A. E.** (2011). Kinetic study of Argentinean asphaltite gasification using carbon dioxide as gassyfying agent. *Fuel*, 90(2), 674-680.
- Garn, P. D.** (1975). An examination of the kinetic compensation effect. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 7(4), 475-478.
- Gehre, M., Zhiyong, G., Rothenberg, G., & Tanase, S.** (2017). Sustainable Separations of C4 - Hydrocarbons by Using Microporous Materials. *ChemSusChem Reviews*, 3947-3963.
- Gordadze, G., Kerimov, V., Giruts, M., Poshibaeva, A., & Koshelev, V.** (2018). Genesis of the asphaltite of the Ivanovskoe field in the Orenburg region, Russia. *Fuel*, 216, 835-842.
- Gouws, M. J., Gibbon, G. J., & Wade, L.** (1991). An adiabatic apparatus to establish the spontaneous combustion propensity of coal. *International Journal of Mining Science and Technology*, 1(4), 417-422.
- Graham, J. I.** (1921). The normal reduction of carbon monoxide in coal mines. *Transactions of the Institute of Mining Engineers*, 60, 222-234.
- Hall, P. A., McKirdy, D. M., Grice K, & Edwards, D. S.** (2014). Australasian asphaltite strandings: Their origin reviewed in light of the effects of weathering and biodegradation on their biomarker and isotopic profiles. *Marine and Petroleum Geology*, 57(2), 572-593.
- Hart, B. S., & Steen, A. S.** (2019). Programmed pyrolysis (Rock-Eval) data and shale paleoenvironmental analyses: A review. *Shale paleoenvironments*, 1, 41-58.
- Hodot, B. B.** (1966). *Coal and Gas Outburst*. China Industry Press.
- Hu, B., Cheng, Y., Pan, Z.** (2023). Classification methods of pore structures in coal: A review and new insight. *Gas Science and Engineering*.
- Hunt, J. M.** (1995). *Petroleum Geochemistry and Geology*. New York: W.H. Freeman and Company.
- Jenkins, C. D., & Charles Boyer, I. I.** (2008). Coalbed and shale-gas reservoirs. *Journal of Petroleum Technology*, 60(2), 92-99.
- Jenkins, C.** (2019). Coalbed Methane. In B. B. Buchanan, Gruissem, W., Jones, R. L., & Vickers, K. (Eds.), *Biochemistry and Molecular Biology of Plants* (2nd ed., pp. 1198-1206). John Wiley & Sons.
- Jones, J. E., & Trickett, J. C.** (1954). Some observations on the examination of gases resulting from explosions in collieries. *Transactions of the Institute of Mining Engineers*. 114, 768-790.
- Jones, G. E., & Starkey, R. I.** (1957). Fractionation of stable isotopes of sulfur by microorganisms and their role in deposition of native sulphur. *Applied Microbiology*, 5(2), 111-118.
- Kara-Gülbay, R., & Korkmaz, S.** (2012). Occurrences and origin of oils and asphaltites from South East Anatolia (Turkey): Implications from organic geochemistry. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 90-91, 145-158.

- Kara-Gülbay, R., & Korkmaz, S.** (2013). Organic geochemistry of the asphaltite occurrences in the Gümüşhacıköy(Amasya) Area, Northern Turkey, *Fuel*, 107, 74-83.
- Kavak, O.** (2011). Organic geochemical comparison of asphaltites of Şırnak area with the oils of the Raman and Dinçer fields in Southeastern Turkey. *Fuel*, 90(4), 1575-1583.
- Kissel, F. N., McCulloch, C. M., & Elder, C. H.** (1973). The direct method of determining methane content of coalbeds for ventilation design. US Bureau of Mines, Report of Investigation 7767, 17.
- Kojiro, K., Miki, T., Sugimoto, H., Nakajima, M., & Kanayama, K.** (2010). Micropores and mesopores in the cell wall of dry wood. *J. Wood Sci*, 107-111.
- Landers, J., Gor, G. Y., & Neimark, A. V.** (1993). ChemInform abstract: density functional theory methods for characterization of porous materials. *ChemInform*, 45, 3-32.
- Le Chatelier, H.** (1891). Note sur le dosage du grisou par les limites d'inflammabilité. *Annales des mines*, 19, 388-395.
- Liang, Y., Zhang, J., Wang, L., Luo, H., & Ren, T.** (2019). Forecasting spontaneous combustion of coal in underground coal mines by index gases: A review. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 57, 208-222.
- Li, S., Meng, F., Zhang, X., Zhou, Z., Shen, B., Wei, S., & Zhang, S.** (2021). Gas composition and carbon isotopic variation during shale gas desorption: Implication from the Ordovician Wufeng Formation - Silurian Longmaxi Formation in west Hubei, China. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 87, 103777.
- Li, L., Qin, B., Liu, J., Leong, Y., Li, W., Zeng, J., & Ma, D.** (2021). Influence of airflow movement on methane migration in coal mine goafs with spontaneous coal combustion. *Process Safety and Environmental Protection*, 156, 405-416.
- Liu, H., Deng, Z., Liu, D., Zhao, Q., Kang, Y., & Zhao, H.** (2010). Discussion on lost gas calculating methods in shale gas content testing. *Oil Drilling & Production Technology*, 156-158.
- Liu, Y., Yao, Y., Liu, D., Zheng, S., Sun, G., Chang, Y.** (2018). Shale pore size classification: An NMR fluid typing method. *Marine and Petroleum Geology*, 591-601.
- Liu, D., Qiu, F., Liu, N., Cai, Y., Guo, Y., Zhao, B., Qiu, Y.** (2022). Pore structure characterization and its significance for gas adsorption in coals: A comprehensive review. *Unconventional Resources*, 139–157.
- Mastalerz, M., Drobnia, A., Strapoc, D., Acosta, W. S., & Rupp, J.** (2008). Variations in pore characteristics in high volatile bituminous coals: Implications for coal bed gas content. *International Journal of Coal Geology*, 205-216.

- Mastalerz, M., Wei, L., Drobniak, A., Schimmelmann, A., & Schieber, J.** (2018). Responses of specific surface area and micro- and mesopore characteristics of shale and coal to heating at elevated hydrostatic and lithostatic pressures. *International Journal of Coal Geology*, 197, 20.
- McKirdy, D. M., Gong, S., Corrick, A. J., Hall, P. A., Trefry, C., & Ross, A. S.** (2019). Are the n-alkane carbon isotopic profiles of South Australian coastal asphaltites indicative of their extent of weathering? *Organic Geochemistry*, 136, 103893.
- Mo, W., Wang, M., Chen, F., Huang, Z., Li, Y., Yan, Y., Jiang, R., Lin, T., Cui, J.** (2022). Types and microstructures of pores in shales of the Ordovician Wulalike Formation at the western margin of the Ordos Basin, China. *Energy Geoscience*.
- Mohalik, N. K., Mandal, S., Ray, S. K., Khan, A. M., Mishra, D., & Pandey, J. K.** (2022). TGA/DSC study to characterize and classify coal seams conforming to susceptibility towards spontaneous combustion. *International Journal of Mining Science and Technology*, 32, 75-88.
- Nandiyanto, A. B., Oktiani, R., & Ragadhita, R.** (2019). How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material. *Indonesian Journal of Science and Technology*, 4(1), 97-118.
- Nassini, D., Fouga, G. G., Nassini, H. E., & Bohe, A. E.** (2016). Effects of pyrolysis conditions on the structure of chars prepared from an Argentine asphaltite. *Fuel*, 182, 623-631.
- Onifade, M.** (2018). Spontaneous combustion liability of coals and coal-shales in the South African coalfields (Doctoral dissertation). University of Witwatersrand, Johannesburg.
- Onifade, M., & Genc, B.** (2020). A review of research on spontaneous combustion of coal. *International Journal of Mining Science and Technology*, 30, 303-311.
- Orr, C.** (1977). Pore size and volume measurement. C. Karr Jr. içinde, *Analytical Methods for Coal and Coal Products* (s. 321-358). New York: Academic Press.
- Öztürk, C. A., Önsel, E., Özkan, M., Fişne, A., & Erçelebi, S. G.** (2015). Asfaltitin yeraltı madencilik yöntemleri ile üretimi. *MT Bilimsel*, 7(1), 1-14 Retrieved from www.dergipark.org.tr/tr/pub/mtb/issue/32057/354920.
- Peksöz, A., Akay, S. K., Kaya, Y., Ovalıoğlu, H., Kaynak, G., & Yalçın, A.** (2011). Analytical Information on the Asphaltenes from a Few Standard Characterization Techniques. *Energy Sources*, 33, 1474-1481.
- Psaltis, S., Farrel, T., Burrage, K., Burrage, P., McCabe, P., Moroney, T., . . . Mazumder, S.** (2015). Mathematical modelling of gas production and compositional shift of a CSG(coal seam gas) field: Local model development. *Energy*, 88, 621-635.
- Rajput, S., & Thakur, N. K.** (2016). Geological controls for gas hydrate formations and unconventional. Elsevier.

- Ruppel, S. C., & Higley, D. K.** (2019). Coalbed Methane. In P. J. Heaney, Renaut, R. W., & Foster, M. D. (Eds.), *Encyclopedia of Geology* (2nd ed., pp. 100-107). Academic Press.
- Ryng, M.** (1985). *Bezpieczeństwo techniczne w przemyśle chemicznym - poradnik* (Technical safety in the chemical industry - guide). Warsaw: Wydawnictwo Naukowo Techniczne.
- Sahu, H. B., Panigrahi, D. C., & Mishra, N. M.** (2005). Assessment of spontaneous heating susceptibility of coal seams by experimental techniques - a comparative study. In *Proceedings of International Symposium on Advances in Mining Technology and Management* (pp. 459-465). Kharagpur: NITR.
- Seaton, N. A., Walton, J., & Quirke, N.** (1989). A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements. *Carbon*, 27, 853-861.
- Soylu, A., Yörük, B., Soylu, N. Y., Arısoy, A., Fişne, A.** (2024). Comprehensive evaluation of spontaneous combustion phenomenon from asphaltite perspective: Comparison with coal and clues of a universal process, *Fuel*, 360, 130552.
- Spears, D. A., & Moore, T. A.** (2017). Coalbed Methane Resources and Production. In R. C. Selley, Cocks, L. R. M., & Plimer, I. R. (Eds.), *Encyclopedia of Geology* (2nd ed., pp. 347-354). Academic Press.
- Strapoc, D., Mastalerz, M., & Schimmelmann, A.** (2007). Characterization of the origin of coalbed gases in southeastern Illinois Basin by compound-specific carbon and hydrogen stable isotope ratios. *Organic Geochemistry*, 38(2), 267-287.
- Thakur, P.** (2019). *Advanced Mine Ventilation*. Sawston: Woodhead Publishing.
- Thode, H., Monster, J., & Dunford, H.** (1961). Sulphur isotope geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 25(3), 159-174.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., & Rouquerol, J.** (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution(IUPAC Technical Report). *Pure Applied Chemistry*, 1051-1069.
- Turlapati, V. Y., Prusty, B. K., Yarlagadda, D. K., Pal, S. K., & Raja, E.** (2022). Analysis of micropore size distribution using Dubinin's theory of volume filling - Effect of particle size on pore characterization of organic-rich Indian Shales. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 106.
- Van Krevelen, D. W.** (1993). *Coal: Typology, Physics, Chemistry, Constitution*. Amsterdam: Elsevier.
- Walters, C.** (2006). The Origin of Petroleum. In C. S. Hsu, & P. R. Robinson (Eds.), *Practical Advances in Petroleum Processing* (pp. 79-101). New York: Springer.
- Wang, H., Długogorski, B. Z., & Kennedy, E. M.** (1999). Experimental study on low-temperature oxidation of an Australian coal. *Energy Fuels*, 13(5), 1173-1179.

- Wang, X., Cheng, Y., Zhang, D., Liu, Z., Wang, Z., Jiang, Z.** (2021). Influence of tectonic evolution on pore structure and fractal characteristics of coal by low pressure gas adsorption. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*.
- Wang, G., Jin, Z., Zhang, Q., Zhu, R., Tang, X., Liu, K., Dong, L.** (2022). Effects of clay minerals and organic matter on pore evolution of the early mature lacustrine shale in the Ordos Basin, China. *Journal of Asian Earth Sciences*.
- Webster, C. E., Drago, R. S., & Zerner, M. C.** (1998). Molecular Dimensions for Adsorptives. *J. Am. Chem. Soc.*, 5509-5516.
- Yee, D., Seidle, J.P., Hanson, W.B.** (1993). Gas sorption on coal and measurement of gas content. In: Law, B.E., Rice, D.D. (Eds.), *Hydrocarbons from Coal*. Am. Assoc. Pet. Geol., Tulsa, OK, pp. 159-184.
- Yoruk, B., & Arisoy, A.** (2021). Development of a Mathematical Model for Simulating the Self-Heating Behaviour of Moist Coal. *Combustion Science and Technology*, 193(13), 2674-2692.
- Zhang, Y., Zhang, Y., Li, Y., Shi, X., Xia, S., & Guo, Q.** (2022). Determination and dynamic variations on correlation mechanism between key groups and thermal effect of coal spontaneous combustion. *Fuel*, 310, 122454.
- Zhao, S., Chen, X., Li, X., Qi, L., & Zhang, G.** (2021). Experimental analysis of the effect of temperature on coal pore structure transformation. *Fuel*, 305, 121613.
- Zhao, J., Zhang, Y., Song, J., Zhang, T., Ming, H., Lu, S., . . . Shu, C.** (2022). Microstructure of coal spontaneous combustion in low-oxygen atmospheres at characteristic temperatures. *Fuel*.
- Zhao, R., Xue, H., Lu, S., Li, J., Tian, S., Wang, M., Dong, Z.** (2022). Multi-scale pore structure characterization of lacustrine shale and its coupling relationship with material composition: An integrated study of multiple experiments. *Marine and Petroleum Geology*, 140.
- Zhu, G., Wang, M., Li, J., Zhao, K., Li, C., Chen, Z., . . . Wu, Z.** (2020). Origin and Distribution of Large Asphaltite in South China. *ACS Omega*, 5(47), 30348-30355.
- Zhu, H., Huo, Y., Wang, W., He, X., Fang, S., & Zhang, Y.** (2021). Quantum chemical calculation of reaction characteristics of hydroxyl at different positions during coal spontaneous combustion. *Process Safety and Environmental Protection*, 148, 624-635.
- Zojaji, I., Esfandiarian, A., & Taheri-Shakib, J.** (2021). Toward molecular characterization of asphaltene from different origins under different conditions by means of FT-IR spectroscopy. *Advances in Colloid and Interface Science*, 289, 102314.
- Zou, C.** (2017). *Unconventional Petroleum Geology*. Elsevier.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Anıl SOYLU

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü
- **Yükseklisans** : 2018, İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Maden Mühendisliği Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2015-2016 yılları arasında Bayar Endüstriyel Hizmetler Ltd. Şti.'de maden mühendisi olarak çalıştı.
- 2016 yılından günümüze kadar İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.
- 2024 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi'nde yayın bazlı akademik performans ödülü aldı.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Soylu, A., Yörük, B., Yerli Soylu, N., Arısoy, A., Fişne, A.** (2024). Comprehensive evaluation of spontaneous combustion phenomenon from asphaltite perspective: Comparison with coal and clues of a universal process, *Fuel*, 360, 130552. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130552>
- **Soylu, A., Bozdoğan, S., Fişne, A.** (2023) An assessment of direct gas content measurement techniques on asphaltite samples. 40th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Istanbul, Türkiye, 4-6 October 2023.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

Uluslararası Makaleler

- **Rend, A. R., Özer, S.C., Esen, O., Soylu, A., Bozdoğan, S., Fişne, A.** (2023) Developing basin-specific emission factors for accurate methane inventory and emission reduction strategies in Zonguldak Coal Basin, Turkey: Implications for enhancing safety and sustainability. *Journal of Cleaner Production* 426:139177. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.139177>
- **Yerli Soylu, N., Soylu, A., Dikmetas, D. N., Karbancioglu Guler, F., Kucukbayrak, S., Erol Taygun, M.** (2023) Photocatalytic and Antimicrobial Properties of Electrospun $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-CaO-CeO}_2$ Ceramic Membranes. *ACS Omega* 8(12):10836-10850. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06986>
- **Esen O., Özer S. C., Soylu A., Ramazani Rend A., Fişne, A.** (2020). Geological controls on gas content distribution of coal seams in the Kınık coalfield, Soma Basin, Turkey, *International Journal of Coal Geology*. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2020.103602>.
- **Soylu, A., Döner, Z., Ünlüer, T. A., Fişne, A., Kumral, M.** (2022). Uranium Potentiality of Coal Occurences in Dinar (Afyonkarahisar, western Turkey) region: Geologic Factors Controlling the Accumulation of the Uranium. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 22(5), 1176-1183. <https://doi.org/10.35414/akufemubid.1111015>.

Ulusal Makaleler

- **Soylu, A.** (2023). Kömürün Kendiliğinden Yanma Eğilimini Belirlemek İçin Kullanılan DeneySEL Yöntemlerin Değerlendirilmesi. *SektörMaden*(89), 44-48

Uluslararası Tam Metin Bildiriler

- **Çevik, M.H., Soylu, A., Bozdoğan, S., Sarıçam, İ.H., Çınar, M., Fişne, A.** (2023) An experimental study on underground coal gasification of soma basin coals. 40th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Istanbul, Türkiye, 4-6 October 2023.
- **Bozdoğan, S., Soylu, A., Fişne, A.** (2023) Analysis of gas content determination methods for coal beds in Türkiye. 40th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Istanbul, Türkiye, 4-6 October 2023.
- **Günay, E., Soylu, A., Fişne, A., Barış, K.** (2022). Yeraltı Maden Ocaklarında Hafife Alınan Bir İş Sağlığı ve Güvenliği Aracı: Havalandırma. Uluslararası Maden İşletmelerinde İşçi Sağlığı ve İş Güvenliği Sempozyumu'2022, Adana, Türkiye. <http://www.madenisg.org.tr/>

- **Erdoğan, C., Soylu, A., Tunçdemir, H., Yavuz, O.** (2018). Assessment of Building Base Excavation Materials' Engineering Properties as Dimension Stones, A Sarıyer-İstanbul Case, International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology, November 22-23, Ankara, Turkey.
- **Esen O., Özer S. C., Soylu A., Ramazani Rend A., Fişne, A.** (2018). An Investigation Of The Coal Seam Gas Content And Composition In Soma Coal Basin, Turkey, Coal Operators Conference, 7-9 Şubat, The University of Wollongong, Avusturalya
- **Soylu, A., Ramazani-Rend, A., Esen, O., Özer, S. C., Fişne, A.** (2017). An Assessment of Chemical Gas Composition Measurement Applications of Coal Residual Gas, International Symposium on Occupational Health and Safety in Mining, 2-3 Kasım, Adana, Türkiye
- **Akdaş, S., Fişne, A., Özer, S. C., Esen, O., Ramazani-Rend, A., Soylu, A.** (2017). Coalbed Methane Potential of Zonguldak Coal Basin in Turkey, 2nd. International Energy Raw Material and Energy Summit, 27-30 Eylül, İstanbul, Türkiye
- **Ramazani-Rend, A., Özer, S. C., Soylu, A., Esen, O., Fişne, A.** (2017). Coal Mine Methane Potential and Utilization in Zonguldak Coal Basin, Turkey, 2nd. International Energy Raw Material and Energy Summit, 27-30 Eylül, İstanbul, Türkiye