

## KATILAŞMIŞ PETROL KÖKENLİ MADDELER

### Asfaltlar, Asfaltitler ve Asfaltik Pirobitümlerin Oluşması

Petrol kökenli materyallerin ve asfaltik pirobitümlerin oluşması hakkında birçok teoriler ileri sürülmüştür. Araştırmacılar önce petrolün oluştuğunu daha sonra ısı, zaman ve basınç tesirleri altında tedrici olarak petrolün pirobitümlü materyallere dönüştüğünü savunmaktadırlar. Bu dönüşme olayı esnasında oksidasyon, sülfürizasyon, polimerizasyon, kondansasyon gibi kimyasal olaylar meydana gelmektedir. Bazı tabii asfaltlar yavaş buharlaşma neticesinde petrolün düşük kaynama noktalı ürünleri olarak meydana gelmektedir. Diğerleri ise ısı ve basınç tesiri ile değişme neticesinde oluşurken, bazıları da yavaş oksidasyon koşullarında oluşurlar.

Asfalt oluşumu, petrolün uçucu elemanlarını kaybettikten sonraki değişimi sonucunda gerçekleşir. Gilsonit, Glance Zifti ve Grahamit buharlaşmadan çok değişme ürünü olarak meydana gelmektedirler.

Richardson iyi bilinen Trinidad asfalt gölünde yaptığı çalışmalar neticesinde mevcut asfaltik petrolün çok derinlerde var olan petrolün yüksek ısıya maruz kalması neticesinde oluştuğu sonucuna varmıştır. Yüksek ısıya maruz kalma esnasında kimyasal bileşikler içerisindeki hidrojen tedrici olarak kaybolur ve hidrokarbonlar karbon bakımından zenginleşir ve kimyasal bakımdan çok karışık bir yapı meydana gelir. Bu değişme neticesinde meydana gelen olaylar polimerizasyonla açıklanabilir. Hidrokarbon molekülleri, yüksek molekül ağırlığına sahip daha kompleks moleküller halinde yeniden dizilirler.

Petroller içerisinde bulunan hidrokarbonlar basittir, mineral mumları içerisinde bulunan hidrokarbonlar ise daha komplekstir. Asfalt ve asfaltik pirobitümler içerisinde bulunanlar ise yapısal karışıklıklar ve moleküler ağırlık artışı gösteriler. Bu görüşlerin ışığı altında petrolün ısı, zaman, basınç ve katalizör tesiri ile tedrici olarak yumuşak tabii asfaltlara, sert tabii asfaltlara, asfaltitlere ve nihayet asfaltik pirobitümlerle dönüştüğünü söyleyebiliriz. Bütün asfalt yataklarının karasal kökenli tip II ve tip III kökenli organik maddeden türeyen petrolerin yüksek ısıya maruz kalması neticesinde meydana geldikleri kuvvetle muhtemeldir. Buna benzer bir görüşle ozokerit gibi mineral mumlarının parafinli petrolün yüksek ısıya maruz kalması sonucu oluştuğu söylenebilir.

Liverit (Elaterit), Vurtzilit, Albertit ve İmpsonitler petrolün en son yüksek ısı ürünü olarak görülürler. Bunlar genellikle mineral maddesi içermezler

Bitümlü materyaller gurubu aşağıdaki şekilde sınıflandırılır (Tablo 10.2).

### ASFALTLAR

Asfalt kahverengiden-siyaha kadar değişen, kuvvetli bağlayıcı özelliği olan, kıvamlılık bakımından katı, yarı katı veya sıvı olabilen, doğal halde bulunan veya ham petrolün arıtılmasından elde edilen ve başlıca hidrokarbonlardan oluşan bir maddedir. Asfaltlar kökenlerine göre doğal asfaltlar ve yapay asfaltlar diye iki gruba ayrılır. Ancak doğal asfaltları da çok defa kullanılabilir hale getirmek için bir takım işlemlerden geçirmek gerekir.

Doğal asfaltlar doğada genellikle mineral maddelerle karışmış halde bulunurlar. Trinidad adasında bir asfalt gölü vardır. Bu göl yaklaşık 100 m derinliğinde olup, geniş bir alanı kaplamaktadır.

**Tablo 10.2.** Bitümlü Materyallerinin Sınıflandırılması

SINIF	CİNS	ÜYE
Bitümler	Petroller	Asfaltik olmayan, yarı asfaltik ve asfaltik ham petroller
	Tabii Mineral Mumları	Ozokerit
	Asfaltitler	Gilsonit
		Glance zifti
		Grahamit
Pirobitümler	Asfaltik Pirobitümler	Klaterit
		Vurtzilit
		Albertit
		İmpsonit
Pirojenik Distilasyonlar	Pirojenik mumlar	Parafin mumunun değişik tipleri
	Katranlar	Çam katranı (sert ağaç katranı)
		Turba katranı
		Kömür katranı
Pirojenik kalıntılar	Pirojenik asfaltlar	Petrol asfaltının değişik tipleri (asfaltik bitüm)
	Ziftler	Çam katranı zifti
		Ağaç katranı zifti
		Kömür katranı zifti v.s

Yapay dediğimiz asfaltlar ise ham petrolün artırılmasından elde edilirler. Petrol kuyularından çıkarılan ham petrol rafineriye gider. Buradan pompalarla tanklara boşaltılır. Oradan ısıtma kulelerine gönderilerek sıcaklığı yükseltilen ham petrol daha sonra damıtma kulelerine gelir. Kolay uçucu olan kısımlar bu kulelerin üst kısmından çıkar ve soğutucularda yoğunlaşarak ayrılır. Bunlar hafif ürünleri oluştururlar. Daha az uçucu olanlar aynı şekilde orta ürünleri, en ağır uçanlar ise ağır ürünleri meydana getirirler. Asfaltlar pirojenik maddeleri kapsayabilen, koyu renkli değişik sertlikte, nispeten uçucu olmayan, esas itibariyle hidrokarbonlardan ibaret, oksijenli bileşikleri ve kristalleşen parafinleri ihtiva etmeyen veya çok az ihtiva eden, bazen mineral maddeleriyle birleşebilen, ısıtılınca eriyebilen, karbon sülfürde büyük oranda çözünen ve suda çözünmeyen sülfonasyon mahsulleri veren mineral olmayan maddelerdir. Tabii asfaltın önemli mineral maddeleri kum, kumtaşı, kireçtaşı, kil ve şeyllerdir. Pirojenik asfalt, petrolün distilasyonu, kaynatılması gibi işlemler sonucunda meydana gelen kalıntı yağı, blown asfaltı, sludge asfaltı gibi kalıntı ürünleri ihtiva eder. Asfalt 52-71 °C ısıda yumuşar ve ufalanır. Yüksek ısılarda (538°C) ufalanmadan dayanabilen sağlam, asfalt emprenye olmuş kireçtaşları için ise “bitümlü kaya” terimi kullanılmaktadır.

Tabii asfaltlar iki kısımda incelenir.

#### **a. Oldukça saf tabii asfaltlar**

Bu asfaltlar kuru ağırlıklarının %10'undan daha az mineral maddesi ihtiva ederler. Bunlar yavaş yavaş yüzeye çıkan, sıvı ya da yarı sıvı asfalt sızıntılarıdır. Bunlar yüzeyde mostra veren asfalt gölleri şeklinde de görülürler. Nispeten geniş yüzde de uçucu bileşikleri ihtiva ederler.

#### **b. Mineral Maddelerle Beraber Bulunan Tabii Asfaltlar**

Bu asfaltlar kuru ağırlıklarının %10'undan fazla mineral maddesi ihtiva ederler. Doğada filon, tabaka ve göl halinde bulunurlar.

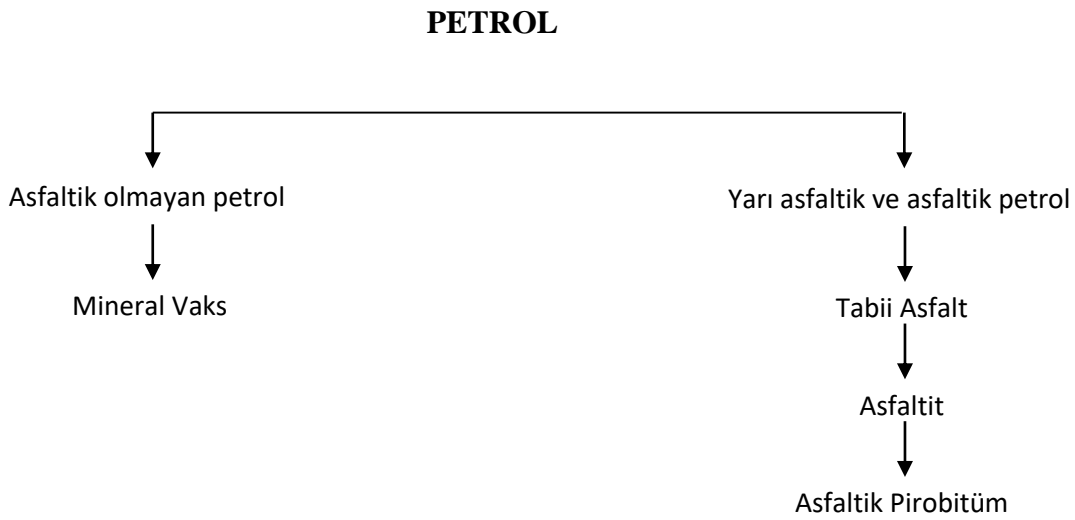
### **ASFALTİTLER**

Yeraltında petrolden oluşan veya petrole benzer kökenden gelen çeşitli hidrokarbonlar bulunur. Bunların en başında petrol kapanının üstünün aşınmasıyla veya jeolojik olaylarla petrol kapanının kırılması veya petrolün kapandan kurtulması neticesinde petrolün kapanını terk etmesi ve yerin sığ derinliklerinde veya yeryüne çıkan petrolün içerisindeki uçucu gazların ayrılmasıyla “asfalt gölleri” ve “petrollü kumlar” oluşur. Petrolün asfalt-bazlı olmayıp parafinik olması halinde oluşan artığa “ozokerit” denir. Kayaç çatlaklarında asfalta veya asfalt içirilmiş kayaçlara da çok rastlanır. Bunlara “kaya asfaltı” denir. Bunların dışında kayaç çatlaklarını dolduran ve damar şeklinde bulunan hidrokarbonlar “asfaltit” ve “asfaltik pirobitüm” olarak iki sınıfta toplanırlar.

Asfaltit, petrolün metamorfoz denilen değişimi sonucu oluşmuş maddelerdir. Zaman, ısı, basınç gibi faktörlerin ve aynı zamanda komplike kimyasal reaksiyonların rol oynadığı bu

değişim sonunda meydana gelen asfaltitler nispeten sert (2-3 sertlikte), 1-1,1 yoğunlukta, uçucu olmayan esas itibariyle hidrokarbonlardan oluşan, kristalleşen parafinleri içermeyen veya çok az içeren koyu renkli (siyah renkli, parlak veya donuk parlak) katı maddelerdir. Isıtılınca güç erirler, erime noktaları yüksektir (yaklaşık 120-315 °C), karbon sülfürde çözünürler, sülfonasyon ürünleri suda çözünmez.

Petrolün maruz kaldığı metamorfozun ilerleyiş derecesine göre açığa çıkan değişik karakterdeki asfaltik maddeler Şekil 10.1’de gösterilmiştir. Görüldüğü üzere asfaltik maddeler, her türlü asfaltik petrolün doğal artıkları olarak belirlenmektedir. Genel olarak asfaltik maddeleri, asfaltik petrolün tektonik hareketler sonucu kendi yatağından ayrılarak çevredeki yarık ve çatlaklarda yerleşmesi ile oluşan maddeler şeklinde ifade etmek de mümkündür.



Şekil 10.1 Metamorfoz ilerleyiş derecesine göre açığa çıkan asfaltik maddeler.

Metamorfoz ise, şöylece özetlenebilir: Yarı asfaltik ve asfaltik petrol, bir zaman süresi içinde hafif kısımlarını kaybederek ısı ve basıncın etkisi altında ve büyük bir ihtimalle ortamdaki metal oksitlerin (bir görüşe göre “kolloidal kil” gibi çok ince dağılmış mineral maddelerin) katalitik etkisi ile fiziksel ve oksidasyon, sülfürizasyon, polimerizasyon, kondonsasyon gibi bir seri karmaşık kimyasal değişimler sonucu çeşitli yapılardaki asfaltik maddeleri oluşturur. Bu değişim sırasında hidrokarbonlar hidrojen kaybına uğrarlar, karbonca zenginleşirler ve yukarıda değinilen kimyasal reaksiyonlar sonucunda daha yüksek molekül ağırlıklı kompleks molekülleri meydana getirirler. Bunlar ya tamamen saftırlar veya çok az mineral bulundurlar. Bir kesimi ise yüksek miktarda mineral madde içerebilirler.

## **PETROL VE KATI PETROL KÖKENLİ MADDELER İLE KÖMÜRLERİN JEOLJİK DEVİRLER İÇERİNDEKİ DAĞILIMLARI**

Petrol oluşumuna Prekambriyenden günümüze kadar bütün jeolojik devirler içerisinde rastlanmaktadır. Petrol oluşumu bakımından Jura, Kretase, Eosen, Oligosen ve Miyosen diğer devirlere göre daha zengindir.

Asfalt ve asfaltitler Silüriyen – Pliyosen arasındaki bütün devirlerde bulunmaktadır. Mineral mumlarına ise yaygın bir şekilde Kretase, Eosen, Oligosen, Miyosen ve Pliyosende rastlanmaktadır.

Karbonifer devri iyi kaliteli kömür yataklarınca zengindir. Permiyen ve Triyas düşük kaliteli kömür Jura, Kretase, Paleosen, Eosen ve Oligosen daha düşük kaliteli kömürleri kapsamaktadır. Linyit Oligosen, Miyosen; Turba ise Pliyosen ve Pliyestosende görülür. Ancak Sibirya'da iyi kaliteli kömürler ve Moskova havzasında Karbonifer yaşlı linyitler gibi istisnalarda mevcuttur.

### **Petrol ve Katı Petrol Kökenli Maddelerin Birleştiği Mineral Maddeler**

Bitüm ve Pirobitüm birkaç istisna haricinde kum, kumtaşı, kireçtaşı ve bazen şeyller gibi sedimanter kayalar içerisinde bulunur.

## **GÜNEYDOĞU ANADOLUDAKİ ASFALTİK MADDELER**

Güneydoğu Anadolu'daki asfaltik maddeler ilk önce Orhun (1969) ve daha sonraki yıllarda da Lebküchner ve diğ. (1972) tarafından incelenmişlerdir. Güneydoğu Anadolu'daki asfaltik maddeler yüksek kaloriye sahip oldukları için eskiden beri yakıt olarak kullanılmaktadırlar. Harbol filonundan çıkarılan Harbol asfaltik maddeleri 1870 yılından 1. Dünya Savaşının sonlarına kadar kömür olarak Musul'a sevk edilmiş ve Musul, Bağdat ve Basra arasında Dicle nehrinde çalışan buharlı gemilerde yakıt olarak kullanılmıştır. Halen Van, Siirt, Bitlis, Diyarbakır, Mardin, Maraş, Gaziantep, Elazığ, Malatya ve Kayseri gibi illerde yakıt olarak kullanılmaktadır.

Asfaltik maddeler petrolün yüksek ısıya maruz kalması sonucunda oluşmaktadır. Şırnak ve civarında meydana gelen antiklinaller içerisinde yerleşmiş olan petrol, daha sonra kuzeyden gelen bir itilmeyle güney kısımdaki Oligosen ve Miyosen formasyonları üzerine şarye olmuştur. Bu harekete daha fazla dayanamayan petrol haznelerinin örtü kayalarını teşkil eden geçirimsiz örtü tabakaları çatlamış ve kırılmıştır. Burada gözlenen kumtaşları geçirgenliği ve gözenekliliği yüksek olan petrol hazne kayası için elverişli kayalardır. Örtü kayalarının çatlaması ile haznelerde bulunan petrol meydana gelen bu yarık ve çatlakları doldurmuştur. Daha sonra meydana gelen aşınmalarla bugünkü asfaltik madde filonları ortaya çıkmıştır.

Güneydoğu Anadolu'daki asfaltik maddeler buldukları yerlere, jeolojik formasyon ve metamorfizma derecesine bağlı olarak birbirlerinden çok farklı karakter göstermektedirler. Asfaltik maddeler tabiiatta saf halde buldukları gibi değişik miktarlarda mineral maddeyle birleşmiş de olabilirler. Güneydoğu Anadolu'daki zuhurlar, çatlak dolgusu içerisinde saf halde bulunan Şikeftikan filonu istisna edilirse, ince dağılmış değişik miktarlardaki mineral maddeyle birleşmiş durumda bulunmaktadır. İnce dağılmış durumdaki (kolloidal kil gibi) mineral maddenin bu zuhurların üzerinde katalitik bir etki yapmış olması kuvvetle muhtemeldir.

Metamorfizma ilerledikçe asfaltik maddelerdeki hidrojen miktarı tedricen azalır. Güneydoğu Anadolu'daki zuhurların su ve mineral maddesiz esastaki hidrojen miktarı

aşağıdaki sıraya göre azalmaktadır. Şikeftikan Filonu % 7.63, Harbol Filonu % 7.59, Milli Filonu % 6,39.

Oksijen miktarı asfaltik pirobotümlerle asfaltik olmayan pirobotümleri birbirinden ayırmak için en güvenilir özellik olarak düşünülür. Kökeni petrol olan tabii asfalt, asfaltit ve asfaltik pirobotümler çok az miktarda oksijenli bileşikleri (% 3 kadar) ihtiva ederler. Güneydoğu Anadolu'nun değişik bölgelerindeki asfaltik maddelerde hesaplanan oksijen miktarı % 0,1 – 3 arasındadır. Bu değerler zuhurların kökeninin petrol olduğunu ispatlamaktadır. Aynı zamanda bu maddelerin karbon sülfürdeki çözünürlük değerleri ve sulfantasyon kalıntısının yüksek oluşu da bu maddelerin kökeninin petrol olduğuna işaret etmektedir.

Sabit karbon yüzdesi de asfaltit ve asfaltik pirobotümleri birbirinden ayırt etmek hususunda faydalı olan karakteristiklerden biridir. Fakat güneydoğu Anadolu'daki asfaltik maddelerle birleşmiş olan mineral maddede önemli miktarda bulunan karbonat, test şartlarında uçucu maddeye dahil olan CO<sub>2</sub>' den dolayı, sabit karbon tayininde hataya sebep olur. Bunun için bu maddelerin sınıflandırılmasında sabit karbon miktarı dikkate alınması gerekir.

Güneydoğu Anadolu'daki zuhurların sınıflandırılması ve metamorfizma ilerleme derecelerinin mukayesesi karbon sülfürdeki çözünürlük değerlerine dayandırılmıştır. Su ve mineral maddesiz esasta karbon sülfürdeki çözünürlük şu sırayı takip ederek azalmaktadır. Şikeftikan filonu % 68.9 , Gercüş filonu % 52.9 , Harbol filonu % 27.3 – 43.2 , Segürük filonu % 19.8 , Herbiş filonu % 10.8 , Millifilonu % 10.1 , Nivekara filonu % 4.3 , Beşiri filonu % 0.5 , Seridahli filonu eser, Gündükiremo filonu eser.

Genellikle metamorfizma derecesi ilerledikçe asfaltik maddelerin petrolen miktarının azaldığı kabul edilmektedir. Metamorfizmanın son kademesini temsil eden pirobotümler eser ile % 2 arasında petrolenleri ihtiva etmektedirler. Güneydoğu Anadolu'daki zuhurların arasında büyük miktarda karboit ihtiva eden ve asfaltik pirobotümlere yakın karakterde olan asfaltik maddelerin dahi bir dereceye kadar petrolenleri ihtiva etmesi dikkat çekicidir. Bunlar en hafif petrolenlerden metamorfizmanın son kademe mahsullerine kadar her tipteki bileşenlerden ibarettirler. Bu durum metamorfizma esnasındaki kimyasal mekanizmanın ve kimyasal bileşenlerin basınç, katalizör, zaman ve sıcaklık gibi metamorfizma şartlarına bağlı olarak büyük oranda değiştiğini gösterir.

## **ASFALTİK MADDELERİN SANAYİDE KULLANILMASI**

Asfaltik maddeler genellikle yol yapımında, döşeme kağıtları, inşaatlarda su tesisatı, çatı izolasyonu malzemelerinde, çimento yapımı, cila yapımı ve emaye madde olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, asfaltitlerin pirolizleri ile bir miktar petrol ve gaz elde edilebilmeğe, kalan artık ise kok olmaktadır. Kok yakılarak külde bulunan Ni, Mo, V, Ti ve U gibi nadir elementler değerlendirilmektedir.

Çatı örtülerinde, tabii asfalt veya ham petrolün distilasyon kalıntısı olan ham asfalt kullanılmaktadır. Çatı örtülerinde kullanılan asfalt, asfaltla doyurulmuş karton, asfaltla doyurulmuş keçe, mastik asfalt, koruyucu asfalt emisyonları ve asfalt astarı şeklinde kullanılmaktadır.

Temellerin ve düşey yüzeylerin yalıtılmasında nem geçirmez ve su geçirmez özelliği nedeniyle asfalt kullanılmaktadır. Asfaltik maddeler içinde Gilsonit sanayide en geniş kullanma sahasına sahiptir. A.B.D.' de rafine edilip petrol üretilen bu asfaltit ayrıca ;

- 1- Boya, vernik ve cila imalatında
- 2- Akü kutularında
- 3- Asfaltlı döşemelerde
- 4- Asbest içirilmiş halde fren astarı imalatında