

# SEYİTÖMER BİTÜMLÜ ŞİSTLERİNİN MİNERAL ASİT EKSTRAKSİYONU İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

R. GÖZOĞUL(\*)  
E. PÜTÜN(\*\*)  
M. TOLAY(\*\*\*)  
E. EKİNCİ(\*\*\*\*)

## ÖZET

*Bir milyar ton rezerve sahip Kütahya - Seyitömer bitümlü şist rezervlerinde ısıl değerlerin 150-3000 kcal/kg., mineral madde içeriğinin % 25-68,5 arasında değişmesi yakma ve değerlendirme çalışmalarında zorluklar çıkartmaktadır.*

*Bu çalışmada anorganik asitlerle birbirine bağlı üç kademede gerçekleştirilen mineral madde giderme işlemleri esas olarak işlenmektedir. Bitümlü şistte kuru baza göre % 68,44 mertebesinde bulunan mineral madde optimum koşullarda HCl ile ilk kademe sonunda % 63,26'ya, HF + HCl ile ikinci kademe sonunda % 13,68'e, üçüncü kademe sonunda ise Zn + HCl ile % 6,36'ya indirilebilmiştir. Sonuçta toplam olarak başlangıçtaki mineral kısmın % 96,37'sinin giderme ile bildirildiği gözlenmiştir.*

*Ürünler üzerinde yapılan ısıl değer tayinlerinde, mineral madde gidermenin ısıl değeri olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Çalışmadaki orjinal bitümlü şistin üst ısıl değeri 1650 kcal/kg mertebesinde iken mineral madde giderme işlemlerinin sonucunda bu değer 7500 kcal/kg mertebesine ulaşmıştır. Mineral madde giderme işlemleri ürünlerine uygulanan spektroskopik ve kimyasal analizler sonucunda ise anorganik yapıdaki silis ve silikatlar yüzdesinin, karbonat ve sülfat yüzdesi toplamından fazla olduğu anlaşılmıştır.*

(\*) Anadolu Üniversitesi, Kimya Müh. Bölümü, ESKİŞEHİR

(\*\*) İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Müh. Bölümü, İSTANBUL.

## ABSTRACT

*Kütahya - Seyitömer Oil Shale has a billion tonne of reserve is are characterised by calorific value of 150-3000 kcal/kg and mineral matter content of 25 - 68.5 % which posses difficulties in combustion and other utilisation methods.*

*In this study a consecutive three stage mineral acid déminéralisation is investigated. The 68.44 % (dafb) mineral matter content of original oil shale was reduced to 63.26 % by HCl extraction of the first stage, to 13.68 % by HF-HCl extraction (the second stage) and to 6.36 % after the last stage by Zn + HCl extraction. At the end of the demineralization 96.37 % of the original mineral matter content of the oil shale was removed.*

*The déminéralisation has increased the calorific value of the products. The calorific value of solid fuel was increased to 7500 kcal/kg from 1650 kcal/kg.*

*Spectroscopic and chemical analysis of the products confirmed that the silica and silicates are more abundant in the inorganic structure compared to carbonate and sulphate.*

## 1. GİRİŞ

Ülkemizdeki en önemli güncel sorunlardan biri enerji açığıdır. İthal edilen ham petrol ve elektriğe rağmen enerji sıkıntısı sürmektedir. Enerji açısından yurt dışına bağımlılıktan kurtulmak ve endüstrileşme konusunda er, önemli dar boğazlardan bir tanesi olan enerji açığını kapatmak için kaynaklarımızla uyumlu olacak dengeli bir enerji politikası izlemek zorundayız. Aynı zamanda enerji sektörü ile ortak durumda olan kimya ve metalürji sanayiilerinin ihtiyacına da cevap verebilmek için enerji girdilerimizi elden geldiğince artırmak zorundayız.

Tüm enerji ve kimya sanayii girdisi olarak MTA'nın araştırmalarına bağlı olarak ülkemizde yaklaşık olarak 6 milyar ton linyit, 1,3 milyar ton taşkömürü ve 50 milyon ton asfaltit verilmektedir (1). Bunun yanısıra yine MTA'nın çalışmaları sonucu ülkemizde 5 milyar ton civarında bulunduğu bildirilen bitümlü şistler konusu ise yukarıda verilen üç rezerve kıyasla daha az önemsenmektedir (2). Ancak uygun kullanım teknolojileri ile bitümlü şistler ısıl değer açısından linyit kapasitesinin yaklaşık üçte birine eşdeğer enerji girdisi olduğu unutulmamalıdır. Bu nedenle bitümlü şistler öncelikle incelenmeli, enerji ve kimyasal hammadde girdisi olarak en uygun kullanım yolları belirlenmelidir.

Açıklanan gerekçelere dayanılarak bu çalışmada, Seyitömer bitümlü şistlerinin kullanım imkanlarının başlangıç olmak üzere, mineral kısmının giderilmesine çalışılmış, bu arada elde edilen ürünlerin özellikleri incelenmiştir.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bitümlü şistler; silikattı bileşikler ya da kireçtaşı gibi ana mineraller ile çeşitli sporların, yosunların, fosillerin ve bitler artıklarının ana organik bileşen olarak birbirleri içerisinde ya da birbirleri arasında karışması sonucu oluşmuşlardır. Birçok yerde kömür tabakalarının hemen üstünde ya da altında bitümlü şist tabakalarına rastlanır. Bitümlü şistlerin oluşumu belirli bir jeojik zamana bağlı olmayıp Kanbriyen, Paleozoik, Mesozoik, Tersiyer, Oligosen, Eosen, Neojen gibi değişik yaşta olabilmektedir (3). Tüm bitümlü şist yapısı kerojen petrol esaslı çözücülerde çözünmeyen kömür ile petrol arasında yer alan esas olarak doymamış hidrokarbonlardan oluşur. Bitümenler ise petrol esaslı çözücülerde eözünen hidrokarbon ve türevlerinden oluşur. Genellikle anorganik yapı kuvars, feldspat, k&, oepaâ kalsit ve dolomit gibi karbonat ve silikatlardan oluşur (4). Dünya fosil enerji kaynakları içerisinde bitümlü şistin oranı Çizelge 1 'de verilmiştir.

Çizelge 1— Dünya Fosil Enerji Kaynaklarına Ait Rezervler (4).

Enerji Kaynağı	N	Rezerv (x10 <sup>21</sup> Joule)
Kömür		180
Petrol		14
Doğal Gaz		11
Bitümlü Şist		22

Ülkemizde, bitümlü şistlerin Ttegerremriftsnesi ile ilgili ilk bilimsel çalışma 1928 yılında petrol elde etmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Ancak rezervin kerojen yönünden zayıf olduğu gerekçesi ile petrol üretimine elverişli olmayacağı düşünüülerek vazgeçilmiştir (5). Aynı şekilde MTA/İ935 yılında Bolu Mengen bölgesi şistlerinden petrol elde edilmesi çalışmalarını yürütmüş ve ekonomik olmayacağı gerekçesi ile bu tip çalışmalardan vazgeçilmiştir.

1965 yılından sonra MTA Genel Müdürlüğü bitümlü şistler üzerinde çalışmalarını tekrar başlatmış ve ülkede bitümlü şist rezerv dağılımlarını tespit etmiş ve öncelikle önemli görülen yedi sahanın genel jeolojik etüdlerini tamamlamıştır. Etüd çalışmaları tamamlanmış ve tamamlanmamış bitümlü şist sahaları ve özellikleri Çizelge 2'de gösterilmiştir.

Beypazarı ve Göynük bitümlü şistleri 1974 yılında MTA da başlı başına ya da linyitlerle karıştırarak akışkan yatakta yakılmıştır. Bitümlü şist ısı değerinin 850 kcal/kg ve daha yüksek olduğu deneylerde, 750 - 875°C yanma sıcaklıkları elde edilmiştir (7).

Çizelge 2— Türkiye'deki Ayrıntılı Jeolojik Etudleri Tamamlanmış ve Tamamlanmamış (\*) Sahalar ve Özellikleri (6, 7).

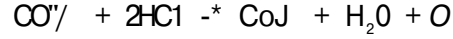
SAHA	Jeolojik Yaşı	Kalınlığı (m)	Kerojen Oranı (%)	Ortalama Kul Oranı (%)	Isıl Değeri (kcal/kg)	Gorunur Rezervi (Milyon ton)	Jeolojik Rezervi (Milyon ton)
Bahçecik — izmit	Oligosen	0-2,7	3-12,8	70	418-1875	—	100
Beypazarı— Ankara	Miyosen	11	4-5	65	0-2616	309	1030
Burhaniye— Balıkesir	Miyos-Pliyosen	4	5-6	—	0-1768	—	80
Golpazarı— Bilecik	Oligosen	25-75	10	-	0-1265	—	356
Goynuk— Bolu	Oligosen	100-150	1-19,6	60,5	0-2450	400	2500
Seyitomer— Kütahya	Neojen	20-40	1,5-12,7	63,5	0-3000	480	1000
Ulukışla— Niğde	Miyosen	2,5-13	10-13,7	65	630-2790	-	100
Akseki Antalya	Kretase	7	9-11	-	-	-	0,052
Beyşehir— Konya	Mezozoik	100	6-7	-	-	-	-
Demirci — Manisa	Neojen	16	2-6	-	-	-	127
Doyran— Antalya	Kretase	2	7-16,8	-	-	-	17
Kilis , G.ante	Kretase	-	7-9	-	-	-	-
Mengen Bolu	Eosen	30-40	5-15	-	-	-	175
Onye-Ordu*	Eosen	4	1-30	-	-	-	-

Yine MTA tarafından Beypazarı bitümlü şistlerine 550-600°C sıcaklıkta retort yöntemi uygulanarak % 5,5 oranında sıvı yakıt ile düşük ısıl değerli gaz yakıt elde edilmiştir. Bu sonuca göre Beypazarı bitümlü şistin şimdilik yalnızca termik santralde katı yakıt olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (7).

Daha önce asit ekstraksiyonu yöntemiyle bitümlü şistlerin mineral yapısını uzaklaştırma çalışmaları Sidney bitümlü şistlerine (8) ve Beypazarı bitümlü şistlerine (9) uygulanmıştır. Ayrıca anorganik yapılı bitümlü şistlerle önemli benzerlikler gösteren Doğu Anadolu asfaltitlerine, çözücü ekstraksiyonu ve piroliz öncesi çeşitli asit ekstraksiyonu uygulamaları yapılmıştır (10,11,12).

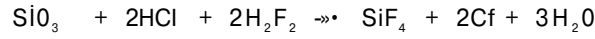
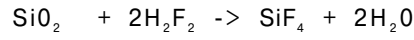
### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bitümlü şistten karbonatlar



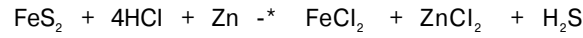
reaksiyonuna göre çözümler ve sülfatlar doğrudan etkilenecek çözelti fazına geçerler (9).

Silis ve silikatlar hidroflorik asit ve hidroklorik asit ile muamele edilerek yapıdan uzaklaştırılır. Bu aşamada etkin olan reaksiyonlar



olarak verilebilir. Reaksiyonun bitimi beyaz renkli  $\text{SiF}_4$  gazının gözlenmesiyle anlaşılabilir.

Anorganik yapıdan pirit diğer metallerin yanı sıra hidroklorik asit ve çinko tozu kullanılarak uzaklaştırılabilir.



Bu çalışmada kullanılan Seyitömer bitümlü şist numunesinin özellikleri aşağıda verilmiştir.

Nem	%	7,10
Kül		63,57
U.M.		21,41
S.K.		1,92
Kok		65,49
Toplam Kükürt		1,84
Üst Isıl Değer		1766Kcal/kg

Karbonat ve sülfat giderme işlemi (A) için  $-0,210$  mm tanecik büyüklüğüne sahip bitümlü şist numunesi geri soğutucu altında, sabit sıcaklıkta karıştırılarak belirli oran ve derişimdeki hidroklorik asitle muamele edilir.

Optimum karbonat ve sülfat giderilmiş bitümlü şistten silis ve silikatların *giderme* işlemi (B) için numune hidroklorik ve hidroflorik asit karışımı ile sabit sıcaklıkta ekstraksiyona tabi tutulmuştur.

Pirit giderme işlemi (C) için karbonat, sülfat, silis ve silikatları giderilmiş numune hidroklorik asit ve çinkotozu ile muamele edilmiştir. Her kademedede ayrı ayrı ekstraksiyon süresi ve asit derişiminin etkisi bulunmuştur. Ayrıca üç işlemin sıralamaları (permütasyon) değiştirilerek en iyi işlem sıralaması ortaya çıkarılmıştır.

#### 4. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Kuru orjinal numune üzerinde 90°C sıcaklıkta değişik hidroklorik asit derişimlerinde yapılan ekstraksiyon denemeleri sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 1'de gösterilmiştir. Bu şekilden optimum hidroklorik asit derişiminin ağırlıkça % 15 olduğu koşullarda elde edildiği görülmüştür. İlk aşamada % 68,44 olan kül oranı % 62,08'e düşürülmüştür.

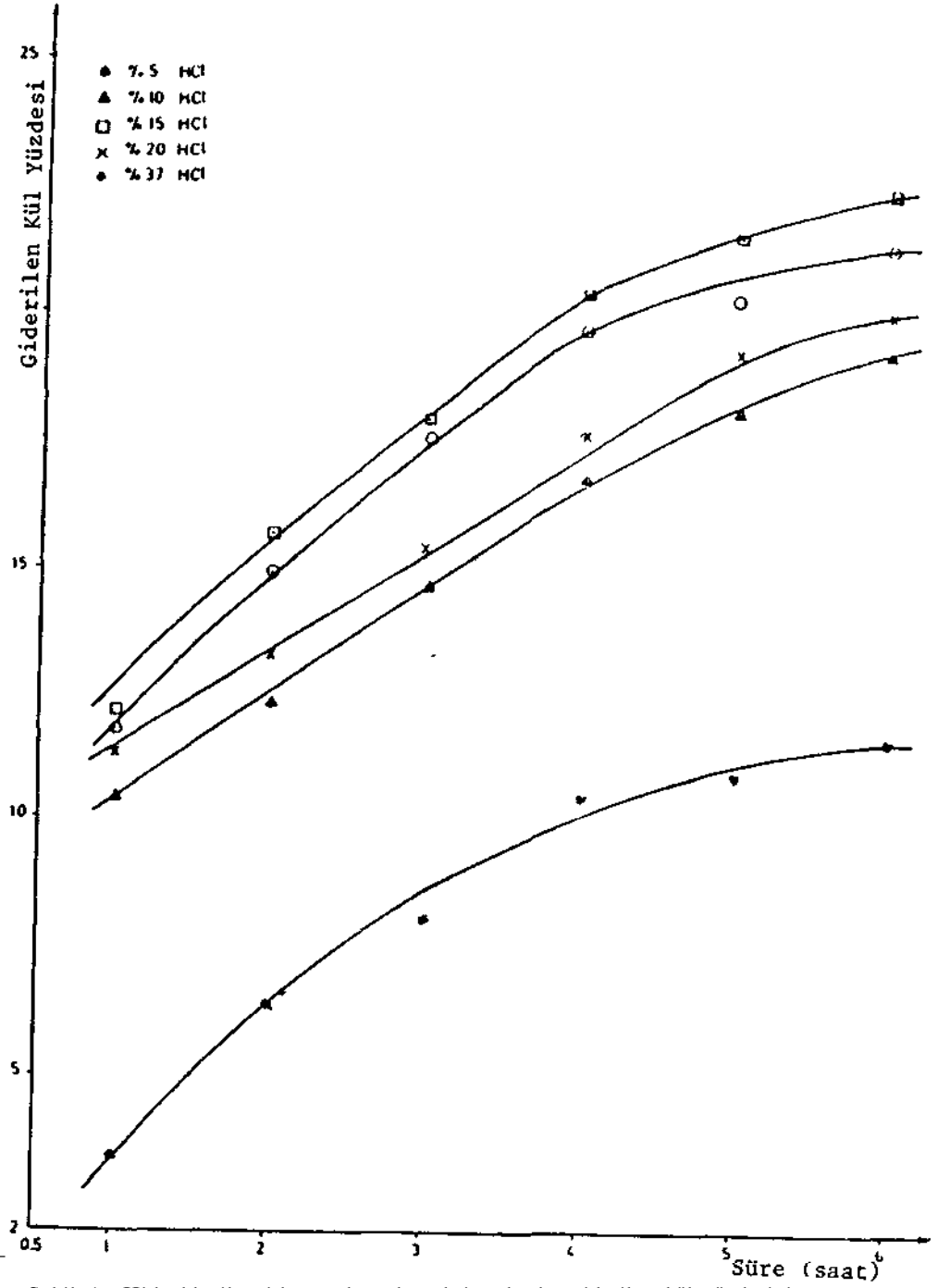
% 15 HCl derişimi sabit tutularak süre ile ekstraksiyon verimi arasındaki bağıntıyı gösteren veriler Şekil 2'de gösterilmiştir. 6 saat sonunda ekstraksiyon verimi hemen hemen maksimuma ulaşmamasına karşın bundan sonraki kademe için optimum ekstraksiyon süresi 4 saat olarak alınabilir. İkinci kademe için % 15'lik HCl ile 4 saat muamele edilmiş kuru bazda bitümlü şist numuneleri, % 15 HCl ve % 15 HF asitleri ile birlikte, 90°C sıcaklıkta ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Sonuçlar Şekil 3'te gösterilmiştir. Özellikle yüksek HF derişimlerinde sürenin mineral madde giderme oranına etkisinin önemsiz olduğu görülmektedir. Bu nedenle ekstraksiyon süresi olarak iki saat alınmıştır. İkinci aşama sonucunda mineral maddenin % 92,27'si giderilebilmiştir.

Çinko tozu ve HCl muamelesi sonucu yapılan pirit giderme işlemi kül miktarını kuru bazda % 6,36'ya indirmiştir. Yapılan denemeler sonucunda, optimum pirit giderme şartları, % 15 HCl derişimi, 90°C sıcaklık, dört saat ekstraksiyon süresi ve Zn tozu/numune oranı 0,1 olduğu durumda sağlanmıştır. Zn tozu ve HCl ile sürenin kül gidermeye etkisi Şekil 4'te gösterilmiştir.

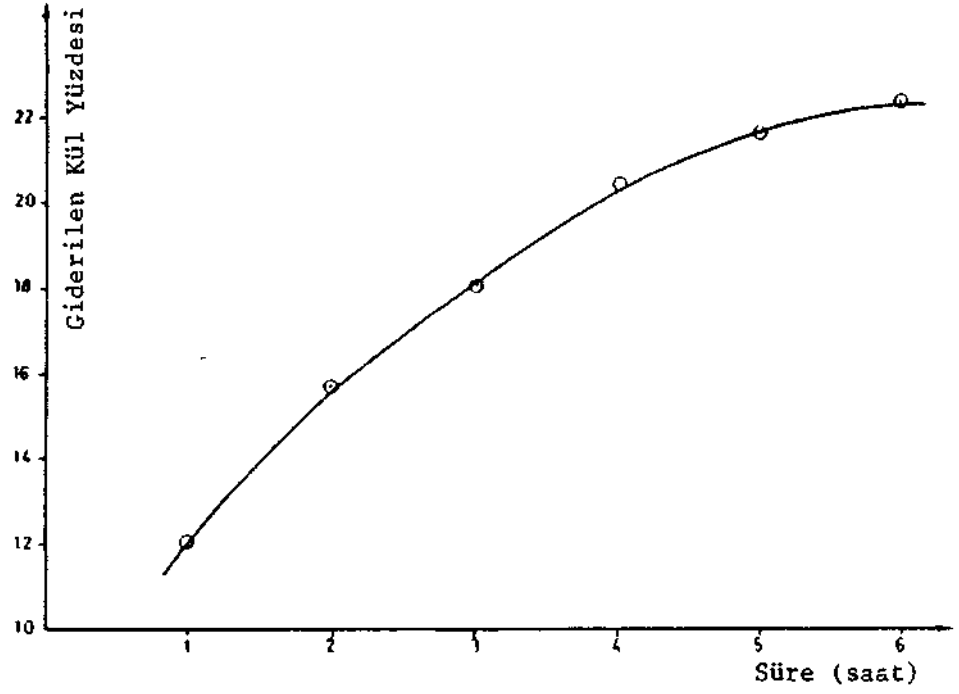
Üç kademeli mineral madde giderme işlemi sonucunda mevcut anorganik yapının % 96,87'si giderilebilmiştir. Giderilen kısımların optimum şartlardaki deney sonuçları Çizelge 2'de gösterilmiştir.

##### 4.1. Permütasyon Sonuçları

Sulfat, karbonat, silis ve silikat ve piritleri giderme işlem sıraları, mümkün olan tüm permütasyonlar göz önünde tutularak denenmiştir. Mümkün olan altı permütasyonun sonuçları Çizelge 3'de verilmiştir.



Şekil 1. Hidroklorik asitle yapılan ekstraksiyonlarda, giderilen kül yüzdesinin süre ve asit derişimine bağımlılığı.

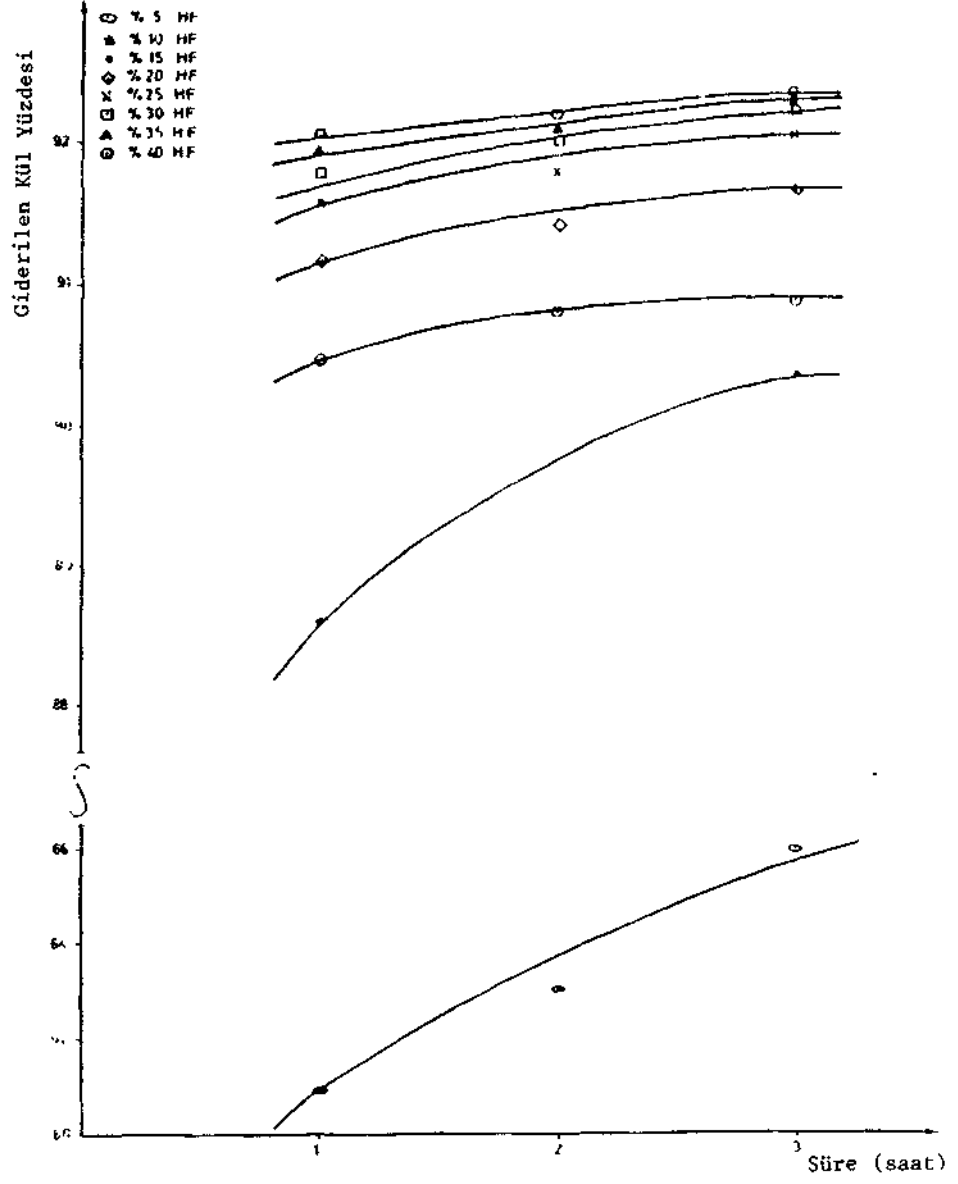


Şekil 2. Optimum asit derişiminde giderilen kül yüzdesinin süreye bağımlılığı.

Çizelge 2— Mineral Madde Giderme İşlemleri Sonucunda, Bitümlü Şist ve Küldeki Yaklaşık Mineral Madde Bileşimi.

Bileşenler	Mineral Madde Bileşimi (% Ağırlık)	
	Külde	Bitümlü Şistte
Karbonat ve sülfatlar	20,4923	14,0226
Silis ve Silikatlar	72,1948	49,4017
Pirit	4,1801	2,8604
Diğer mineraller	3,1328	2,1437



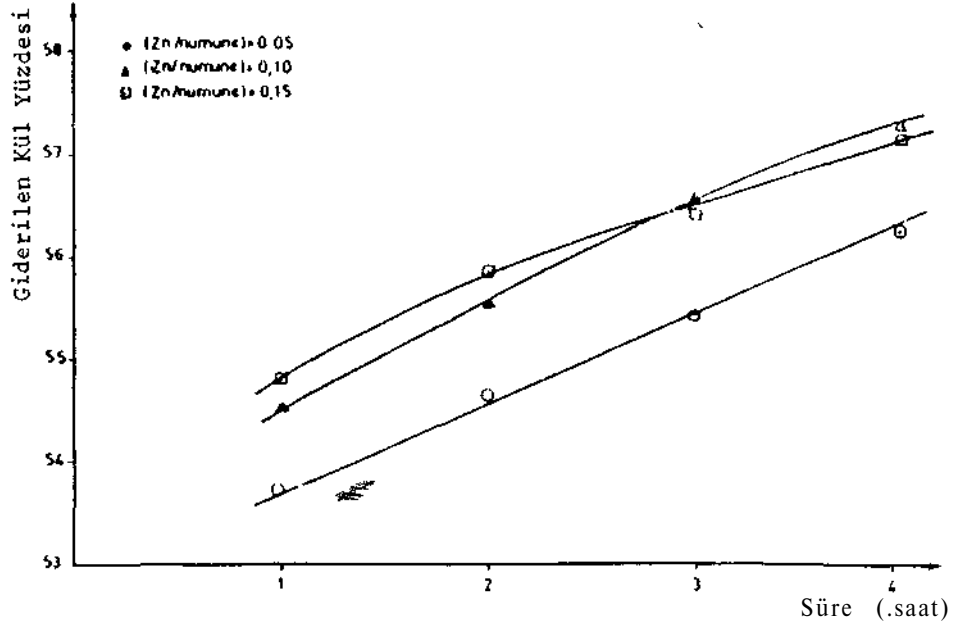


Şekil 3. HCl-HF karışımı ile giderilen kül yüzdesinin karışımdaki HF derişimine ve süreye göre değişimi.

Cızeke 3- Mineral Madde Giderme İşlemlerine Ait Permutasyon Çalışmaları Sonuçları

Permutasyon	Permutasyon Kademesi	Ortalama Rutubet % (A <sup>r</sup> .)	Ortalama Kul % (Nemsiz baz)	Giderilen Kul %
A + B + C	1 (A)	3,8090	63,2740	20,5101
	2 (A + B)	1,8919	13,6882	90,7952
	3 (A + B + C)	1,3756	£,3549	57,2125
A + C + B	1 (A)	3,8(100	63,2740	20,5101
	2 (A + C)	2,3147	61,4238	7,5818
	3 (A + C + B)	1,3*84	9,5182	93,3935
B + A + C	1 (B)	1,3588	35,0285	75,1252
	2 (B + A)	1,9256	6,1179	87,9122
	3 (B + A + C)	1,5094	5,2221	15,1937
B + A + C	1 (B)	1,3588	35,0285	75,1252
	2 (B + C)	1,8794	5,4639	89,2784
	3 (B + C + A)	1,2691	5,2944	3,2872
<b>C + B + A</b>	1 (C)	<b>3,7600</b>	62,2349	23,9666
	2 (C + A)	<b>1,9171</b>	60,6289	6,5595
	3 (C + A + B)	<b>1,5991</b>	10,0007	92,7852
<b>C + B + A</b>	1 (C)	3,7600	62,2349	23,9666
	2 (C + B)	1,3499	12,3526	91,3167
	3 (C + B + A)	1,2480	6,4399	91,2493

Permutasyon sonuçlarından silis ve silikatların giderilmesi ile başlayan deneyleri daha verimli sonuçlar verdiği anlaşılmaktadır. Kul yüzdesi B-A-C permutasyonund; % 5,22'ye dördüncü permutasyon olan B-C-A da ise % 5,29'a indirilmiştir Verim bu şekilde değişmesi esas olarak mineral maddenin çoğunluğunu oluşturan silis ve silikatların öncelikle ekstraksiyon sonucu bir sonraki kademelere sağladığı gözeneklilik artışından kaynaklanmaktadır



Şekil 4. Zn Tozu - HCl karışımı ile giderilen küllü yüzdeSHin süre ve Zn tozu/numune oranına göre değişimi.

#### 4.2. Ürünlerin Analizi

Mineral madde giderme işlemlerinin her kademesi sonucu oluşan ürünlerde ve başlangıç örfiral bitümlü şistteki toplam kükürt miktarlarına ait sonuçlar Çizelge 4'de gösterilmiştir. Çizelge 4'den de görüleceği gibi kademelerdeki toplam kükürt yüzdesi giderek artmaktadır. Bu da elde edilen sonuç ürünün sentetik yakıt girdisi olarak kullanılma durumunda önemli sorunlar çıkartabileceğini göstermektedir.

Çizelge 4- Çeşitli Örneklerdeki Toplam Kükürt Tayini Sonuçları.

Tayini Yapılan örnekler	Toplam S %	Orjinal Bitümlü Şiste Göre Toplam S %
Orjinal Bitümlü Şist	1,87	1,87
I. Kademe (A) Ürünü	1,94	1,67
II. Kademe (A + B) Ürünü	3,35	1,61
III. Kademe (A + B + C) Ürünü	4,41	1,13

Asit muamelesi sonucu her kademede kaydedilen ısı değer artışı Çizelge 5'de ve her permütasyon sonucu elde edilen ürünlerin ısı değerleri de Çizelge 6'da gösterilmiştir.

Çizelge 5- Mineral Madde Giderme İşlenimindeki ürünlerin Üst Isıl Değerleri

Tayin Yapılan örnekler	Isıl Değer (keal/kg.)
Orjinal Bitümlü Şist	1766
I. Kademe (A) Ürünü	2824
II. Kademe (A + B) Ürünü	5856
III. Kademe (A + B + C) Ürünü	7848

Çizelge 6— Mineral Madde Giderme İşlemlerinin Permütasyonlarına Ait Ürünlerin Üst Isıl Değerleri.

Tayin Yapılan Permütasyonlar	Isıl Değer (kcal/kg.)
Birinci permütasyon (A + B + C)	7848
İkinci permütasyon (A + C + B)	7270
Üçüncü permütasyon (B + A + C)	8024
Dördüncü permütasyon (B + C + A)	8002
Beşinci permütasyon (C + A + B)	7191
Altıncı permütasyon (C + B + A)	7831

Mineral madde giderme sırasında asit ekstraksiyonu sonucu bitümlü şist bünyesini terkeden bileşenlerin analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 7'de verilmiştir.

Çizelge 7'deki sonuçlardan kademe sıralarına göre uygun bileşenlerin külden uzaklaştırıldığı anlaşılmaktadır.

Çizelge 7- Çeşitli Örneklerin Kimyasal Analiz Sonuçları.

Bileşenler	Orjinal	I. Kademe		II. Kademe		III. Kademe	
	Bitümlü Şist	ürünü	ürünü	ürünü	ürünü	ürünü	ürünü
	I	I	II	I	II	I	II
SiO <sub>2</sub>	49,85	62,35	49,58	60,47	4,426	47,33	1,487
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,78	17,16	13,64	21,67	1,586	28,92	0,909
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,78	10,52	8,37	4,88	0,357	11,41	0,358
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,56	28,08	22,33	26,55	1,943	40,33	1,267
CaO	4,89	2,58	2,05	1,22	0,089	2,57	0,081
MgO	11,31	4,11	3,27	7,21	0,528	6,50	0,204
SO <sub>3</sub>	1,70	0,13	0,10	0,26	0,019	0,60	0,019
Na <sub>2</sub> O	0,52	0,64	0,51	0,64	0,047	0,26	0,008
K <sub>2</sub> O	1,35	1,66	1,32	1,49	0,109	0,23	0,007
Kızdırma Kay.	0,53	0,59	0,47	1,37	0,100	1,81	0,057

## 5. SONUÇLAR

Seyitömer bitümlü şistin HCl, HCl-HF ve HCl-Zn tozu kullanılarak üç kademedeki kül giderme işlemi sonucunda optimum ekstraksiyon şartları ilk kademedeki % 15'lik HCl ile 4 saat, ikinci kademedeki % 15'lik HCl ve HF karışımı ile 2 saat ve üçüncü kademedeki % 15'lik HCl ve 0,1 'lik Zn tozu/numune oranı şeklindedir. Bu şartlar altında kuru baza göre % 68,44 olan kül miktarı sonuçta % 6,36'ya indirgenmiştir.

Mineral madde giderme işlemlerinde en yüksek kül giderme verimine gidermenin sırasıyla silis ve silikatların, karbonat ve sülfatların ve sonunda pirit yapının çekildiği permütasyonda ulaşılmıştır.

Isıl değer açısından üçlü ekstraksiyon sonucunda başlangıçtaki değer dört katına çıkılmasına karşın elde edilen sonuç, ürünün yakıt olarak kullanımını ekonomik açıdan olanaksız kılmaktadır. Ancak işlemin herhangi aşamasında külü azaltılan ürün ya da ürünler proses girdisi olarak düşünülebilir. Nitekim Güneydoğu Anadolu asfaltitlerinin, değişik sayıda asit ekstraksiyonu yapay sıvı ve gaz yakıt proseslerinde kullanılması önerilmiştir. Böyle bir proses artan kükürt miktarında kolay çözüm getirecektir.

## KAYNAKLAR

1. "Kömür Envanteri", Maden Tetkik Arama Enstitüsü, Ankara, 1975
2. AKKUŞ, F.M., "Bitümlü Şeyi ve Türkiye'nin Bitümlü Şeyi Potansiyeli", Türkiye'deki Yem ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Semineri, Ankara, 1981.
3. HIMUS, G.W., "The Elements of Fuel Technology", London, 1958.
4. NOWACKI, P., "Oil Shale Technical Data Handbook", 16-18, New Jersey, 1981.
5. "Bitümlü Şist", "Kimya Sektör Araştırması" Turk Sınai Kalkınma Bankası, Yayın No: Kimya 7, İstanbul, 1979
6. LOKMAN, K., "Bitümlü Şist ve Türkiye", Dünya Enerji Konferansı Turk Milli Komitesi, Ankara, 1975.
7. YILDIRIM, A., "Beypazarı Bitümlü Şistlerinden Retortlama Yöntemi ile Sentetik Ham Petrol Eldesi Olanaklarının Araştırılması", Maden Tetkik Arama Enst. Laboratuvar Dairesi, Ankara, 1978.
8. YEN, T.F., CHILINGARIAN, G.V., "Oil Shale", New York, 1976.
- 9- BOLUKBAŞI, S., "Yakıtlardan Mineral Asitlerle Kül Giderilmesi", Diploma Çalışması, İ.T.U. Kimya Fakültesi, 1972
10. BARTLE, K.D., EKİNCİ, E., FRERE, B., MULLIGAN, B., SARAÇ, S., SNAPE, C. E., "The Nature and Origin of Harbolite and a Related Asphaltite from Southeastern Turkey", Chemical Geology, 34, 151-164, 1981.
11. MOLAY, M., ŞENATARLAR, A.E., EKİNCİ, E., KADIOĞLU, E., BARTLE, K.D., "Solvent Extraction of the Avgamasya Asphaltite of Southeastern Turkey", 6th Miami inter. Conf. on Alter. Energy Sources, Florida, Dec 1983.
12. SOYDEMİR, S., KULELİ, o., "Güneydoğu Anadolu Asfaltitlerinin Isıl Parçalanması ve Sıvı Ürünlerin Hidrojenolozi", Kimya Mühendisliği, Sayı 104, Şubat 1983.

