

**AFYONKARAHİSAR JEOTERMAL ISITMA
SİSTEMİNDE OLUŞAN KABUKLAŞMA VE
KOROZYON PROBLEMLERİNİN TESPİTİ VE
ÇÖZÜM ÖNERİLERİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Sinem EROL

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ

KİMYA ANABİLİM DALI

Ağustos 2008

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AFYONKARAHİSAR JEOTERMAL ISITMA SİSTEMİNDE OLUŞAN
KABUKLAŞMA VE KOROZYON PROBLEMLERİNİN TESPİTİ VE
ÇÖZÜM ÖNERİLERİ**

Sinem EROL

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ

KİMYA ANABİLİM DALI

AĞUSTOS 2008

ONAY SAYFASI

Yrd. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ danışmanlığında
Sinem EROL tarafından hazırlanan

AFYONKARAHİSAR JEOTERMAL ISITMA SİSTEMİNDE OLUŞAN KABUKLAŞMA VE KOROZYON PROBLEMLERİNİN TESPİTİ VE ÇÖZÜM ÖNERİLERİ

başlıklı bu çalışma, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri

uyarınca

20/08/2008

tarihinde aşağıdaki jüri tarafından

Kimya Anabilim Dalında

Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı, SOYADI	İmza
Başkan	Yar. Doç. Dr. Ahmet YILDIZ	
Üye	Yar. Doç. Dr. Cemal ÇİFCİ	
Üye	Yar. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ	

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetin Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve

..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. Zehra BOZKURT

Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	4
2.1 Korozyonun Tanımı	4
2.2 Jeotermal Su Sistemlerindeki Korozyon Türleri	5
2.3 Demirin Korozyon Mekanizması	7
2.4 Demir-Su Sistemi İçin Potansiyel-pH Diyagramı	9
2.5 Kabuklaşma	11
2.6 Jeotermal Sistemlerde Oluşan Kabuklaşma ve Korozyonu Belirleme ve Önleme Yöntemleri	14
2.6.1 Langelier Doygunluk İndeksi (LSI) ve Ryznar Kararlılık İndeksi (RSI) Kullanılarak Korozyonun ve Kabuklaşmanın Belirlenmesi Yöntemleri	14
2.6.2 Jeotermal Sistemlerde Korozyon Hızı Belirleme Yöntemleri	16
2.7 Su Sertliği	18
2.7.1. Sertlik Giderme Yöntemleri	19
2.7.1.1 İyon Değişirme Yöntemleri	20
2.7.1.2 Çöktürme Prosesleri	20
2.8 Korozyon ve Kabuklaşmadan Korunma Yöntemleri	21
2.8.1 İnhibitörler	22
3. LİTERATÜR ÖZETLERİ	26
4. MATERYAL ve METOT	45
4.1 Kullanılan Elektrotlar	45
4.2 Kullanılan İnhibitörler	46

4.3 Su Analizleri	47
4.4 DeneYlerde Kullanılan Cihazlar	49
4.5 Korozyon DeneYleri	50
4.6 Yüzey Analizleri	51
4.7 XRD Analizleri	52
4.8 ICP-OES ve IC Analizleri	52
5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	53
5.1 Korozyon Karakteristikleri, pH, TDS, İletkenlik, Tuzluluk ve Gerilim Bulguları	53
5.2 Langelier Doygunluk İndeksi (LSI) ve Ryznar Kararlılık İndeksi (RSI) Bulguları	64
5.3 XRD, IC ve ICP-OES Analiz Bulguları	70
5.4 Yüzey Analiz Bulguları	74
6. SONUÇLAR	84
7. KAYNAKLAR	86
8. ÖZGEÇMİŞ	94

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AFYONKARAHİSAR JEOTERMAL ISITMA SİSTEMİNDE OLUŞAN KABUKLAŞMA VE KOROZYON PROBLEMLERİNİN TESPİTİ VE ÇÖZÜM ÖNERİLERİ

Sinem EROL

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ

Akışkanın kimyasal içeriğine bağlı olarak oluşan kabuklaşma ve korozyon, jeotermal sistemlerin işletilmesinde karşılaşılan önemli sorunlardan biridir. Bu çalışmada jeotermal ısıtma sisteminde oluşan korozyonu ve kabuklaşmayı önlemek için korozyon inhibitörü olarak pentasodyum trifosfat ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), maleik anhidrit ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$) 1,3-benzendisulfonik asit di sodyum tuzu ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$) bileşikleri çalışılmıştır. Çalışma sıcaklıkları jeotermal akışkanın sıcaklıkları olan 60, 25 ve 85 °C seçilmiştir. İnhibitör derişimleri 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} ve 10^{-4} M olarak seçilmiştir. Deneysel sonuçlara göre inhibitör derişimi azaldıkça % inhibisyon miktarı artmaktadır. Bu da sistemde korozyonun azaldığını göstermektedir. İnhibitör eklendikçe korozyon potansiyelleri daha pozitif değerlere kayması inhibitörlerin anodik inhibitör olarak etkiğini göstermektedir. Jeotermal suya inhibitör eklenmeden ve eklendikten sonra pH, gerilim, iletkenlik, toplam sertlik ve CaCO_3 miktarı, çözünmüş katı madde (TDS), tuzluluk (salt) analizleri yapılmıştır. Bu analizlere göre pH değerinin 7'den yüksek olması korozyon yapıcı agresif iyonların azaldığını, gerilim değerleri inhibitör derişimi artıkça daha pozitif potansiyellere kayması inhibitörlerin anodik inhibitör olarak etkiğini, iletkenlik değerlerinin de inhibitör derişimi azaldıkça azalması korozyonun yavaşladığını göstermektedir. Jeotermal akışkanın pH, TDS ve M alkalite değerlerinden Ryznar kararlılık indeksi ve Langelier doymuşluk indeksleri hesaplanmıştır. İndeks değerleri jeotermal akışkanın korozif ve kabuk yapıcı özellikte olduğunu göstermiştir. SEM-EDX ve metal mikroskobu görüntüleri inhibitörlerin yüzeyde bir film oluşturarak korozyon ve kabuklaşmayı engellediğini göstermektedir. IC ve ICP-OES analizleri jeotermal akışkanın Na-Cl- HCO_3 yapısında olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Jeotermal akışkan, kabuklaşma, korozyon, inhibitör, indeks

ABSTRACT

Msc. Thesis

FORMATION of DEPOSIT and CORROSION PROBLEMS DETERMINE and to PROPOSES of SOLUITON in AFYONKARAHISAR GEOTHERMAL HEATING SYSTEM

Sinem EROL

**Afyon Kocatepe University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Supervisor: Ass. Prof. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ

The formation of deposit and corrosion, which was formed depending on the chemical composition of the geothermal fluid, is one of the most serious problems at the geothermal systems. In this study, maleic anhidrit ($C_4H_2O_3$) 1,3-benzendisulfonic acid di sodium salt ($C_6H_4Na_2O_6S_2$), pentasodium triphosphat ($Na_5P_3O_{10}$) were carried out as corrosion inhibitor in order to prevent corrosion and scale of Afyonkarahisar's Geothermal Heating System. 60°C, 25°C and 85°C, which were the temperatures of geothermal fluid, were choiced as studying temperatures. The inhibitor concentrations were choiced as 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} and 10^{-4} M. According to experimental results as inhibitor concentration decreases, % inhibition increases. This show that corrosion decreases in system. The fact that corrosion potential shifts to more positive potential as a result of addition of inhibitor shows that these inhibitors effected as anodic inhibitor. The level of pH, potential, conductivity, total hardness and $CaCO_3$, dissolved solid substance (TDS) and salt were analyzed before the adding inhibitor into geothermal fluid and after the addition of inhibitor into it. According to these analyses, increasing pH level more than 7 indicates that constructive aggressive ions (H^+) decrease. And also it shows that as the shifting of potential values to more positive potentials as a result of inhibitor concretion, inhibitors effected as anodic inhibitor. Furthermore the decreasing of conductivity values as a result of the decreasing of inhibitor concretion shows that corrosion slows down. Water samples that are taken off Afyonkarahisar Geothermal Heating System are measured pH, total dissolved solid matter (TDS), total hardness. Ryznar and Langelier Indexes are calculated as a result of these measurements. The values of index show that geothermal fluid is corrosive and scale properties. The results of XRD analysis shows that there has been the deposit of $CaCO_3$ in geothermal heating system. Images of SEM-EDX and metal microscopy were showed that inhibitors prevented corrosion and scale formation are forming a film on surface.

Key Words : Geothermal fluid, scale, corrosion, inhibitor, index

TEŞEKKÜR

Tez alıőmamı ynlendiren, alıőmalarım boyunca yol gsterici ve destekleyici olan danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Aysel BÜYÜKSAĞIŞ'e teşekkür ederim. AFJET Tesislerindeki alıőmalar sırasında bilgi ve deneyimlerini aktaran ve destekleyen AFJET yetkililerine katkılarından dolayı teşekkür ederim. IC ve IC-OES analizlerini yapan İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü yetkililerine yardım ve katkılarından dolayı teşekkür erdim. Deneysel çalıőmalarımnda kimya bölümünün laboratuvar olanaklarını kullanmamda katkılarından dolayı Kimya Bölümü hocalarıma teşekkür ederim.

Ayrıca manevi destekleriyle yanımda olan sevgili ailem ve değerli arkadaőım Serkan KOCAAĞA'ya teşekkür ederim.

Sinem EROL
Ağustos 2008

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

1. Simgeler

β_a	Anodik tafel eğimi
β_c	Katodik tafel eğimi
$C_{\text{inhibitörlü}}$	İnhibitörlü ortamdaki derişim
$C_{\text{inhibitörsüz}}$	İnhibitörsüz ortamdaki derişim
E_{cor}	Korozyon potansiyeli
F	Faraday sabiti
i_{cor}	Korozyon hızı
M	Metal
N	Söz konusu metalin çözeltiliye geçme değeri
pH	pH değeri
R_p	Polarizasyon direnci
T	Sıcaklık
ΔE	Potansiyel farkı
ΔI	Akım farkı
Δt	Zaman aralığı
Δm	Kütle kaybı
θ	Kaplanma kesri

2. Kısaltmalar

AFJET	Afyon Jeotermal Tesisleri Sanayi ve Ticaret A.Ş
DKE	Doygun kalomel elektrot
EDX	Enerji dağılımlı X ışınları
EN	Elektrokimyasal gürültü
GKÇ	Gerilimli korozyon çatlakları
HA	Harmonik analiz
IC	İyon kromatografisi
IC-OES	Eş zamanlı indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi
LSI	Langelier doygunluk indeksi
RSI	Ryznar kararlılık indeksi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TDS	Toplam çözünmüş madde miktarı
TS	Türk standartları
ZRA	Sıfır direnç ammetry
XRD	X-ışını kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Entegre jeotermal değerlendirme akım şeması	1
Şekil 2.1 Demirin korozyonundaki elektrokimyasal tepkimeler	8
Şekil 2.2 Demir-su sistemi için potansiyel-pH grafiği	10
Şekil 2.3 Kabuk oluşumunun mekanizması	11
Şekil 2.4 100°C deki CaCO ₃ -CO ₂ -H ₂ O içinde basıncın fonksiyonu olarak CaCO ₃ çözünürlüğü	12
Şekil 2.5 Tafel ekstrapolasyonu ile korozyon hızının bulunması	17
Şekil 2.6 Lineer polarizasyon yöntemi ile R _p bulunması	18
Şekil 4.1 Deney elektrodu	45
Şekil 4.2 İnhibitörlerin yapıları	47
Şekil 4.3 Deney düzeneği	49
Şekil 4.4 Deney hücresi	51
Şekil 4.5 Sem cihazı	51
Şekil 4.6 Metal mikroskobu	52
Şekil 5.1 AF 11 + xM C ₄ H ₂ O ₃ derişimlerinde elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (85°C)	55
Şekil 5.2 AF 11 + xM C ₆ H ₄ Na ₂ O ₆ S ₂ derişimlerinde elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (85°C)	55
Şekil 5.3 AF 11 + xM Na ₅ P ₃ O ₁₀ derişimlerinde elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (85°C)	56
Şekil 5.4 AF 11 + 1x10 ⁻³ M inhibitör derişimlerinde elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (60°C)	56
Şekil 5.5 AF11 ve AF 11 + karma inhibitör derişimlerinde elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (25°C)	57
Şekil 5.6 AF11 ve AF 11 + karma inhibitör derişimlerinde elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (60°C)	59
Şekil 5.7 Bölgelere göre jeotermal akışkanların pH değişimleri	68
Şekil 5.8 Bölgelere göre Langelier indekslerinin değişimi	68

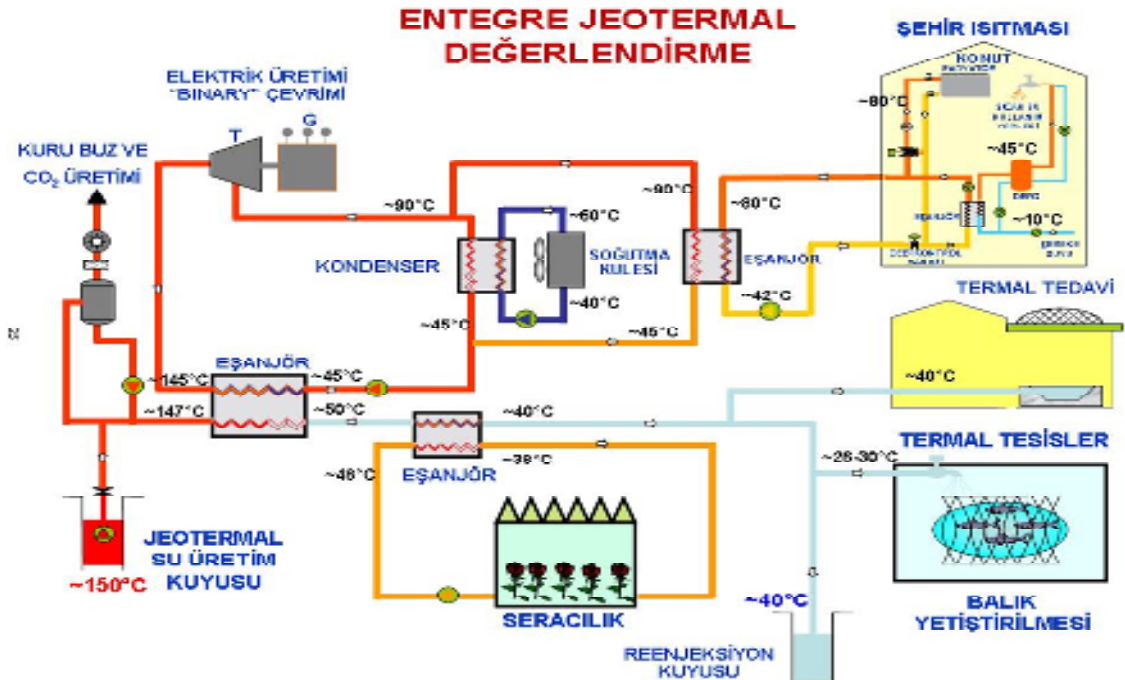
Şekil 5.9 Bölgelere göre Ryznar indekslerinin değişimi	69
Şekil 5.10 Bölgelere göre pH, Langelier İndeks ve Ryznar İndeksinin değişimi	70
Şekil 5.11 Jeotermal su çıkış noktasında borunun iç kısmında oluşan kabuk örneğininin XRD analizi	70
Şekil 5.12 Çıplak St 37 çeliğinin EDX pikleri	75
Şekil 5.13 St 37 çeliği AF 11 akışkanında 2 gün bekleme sonrası EDX pikleri	75
Şekil 5.14 St 37 çeliğinin AF 11+ 1. karma inhibitör çözeltisinde 2 gün bekleme sonrası EDX pikleri	76
Şekil 5.15 St 37 çeliğinin AF 11 akışkanında 9 gün bekleme sonrası EDX pikleri	76
Şekil 5.16 St 37 çeliğinin AF 11+ 1. karma inhibitör çözeltisinde 9 gün bekleme sonrası EDX pikleri	77
Şekil 5.17 St 37 çeliğinin x100 büyütme SEM mikrofotografı	80
Şekil 5.18 St 37 çeliğinin x500 büyütme SEM mikrofotografı	81
Şekil 5.19 St 37 çeliğinin x100 büyütme metal mikroskop görüntüleri	82

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Jeotermal ısıtma sistemlerinde korozyon yapıcı elemanlar ve etkileri	5
Çizelge 2.2 Langelier doygunluk indeksinin değerlendirilmesi	15
Çizelge 2.3 Ryznar kararlılık indeksinin değerlendirilmesi	15
Çizelge 2.4 Sertlik derecelerine göre suların sınıflandırılması	19
Çizelge 2.5 İnhibitörlerin sınıflandırılması ve örnekleri	23
Çizelge 4.1 St 37 karbon çeliğin % (wt) kimyasal bileşimi	45
Çizelge 5.1 AF11 ve AF11+ xM inhibitör derişimlerinde 85°C için ölçülen korozyon Karakteristikleri	53
Çizelge 5.2 AF11 ve AF11+ 1×10^{-3} M inhibitör derişimlerinde 25°C için ölçülen korozyon karakteristikleri	57
Çizelge 5.3 AF11 ve AF11+ 1×10^{-3} M inhibitör derişimlerinde 60°C için ölçülen korozyon karakteristikleri	57
Çizelge 5.4 AF11 ve AF11 + karma inhibitör derişimlerinde korozyon karakteristikleri	58
Çizelge 5.5 AF11 ve AF11+ xM inhibitör derişimlerinde ölçülen pH, gerilim, TDS, salt, iletkenlik ve toplam sertlik değerleri	61
Çizelge 5.6 Jeotermal akışkan içeren örneklerin TDS, Ca^{2+} sertliği, alkali sertliği ve toplam sertlik pH ölçüm değerleri ve hesaplanan pHs değerleri	64
Çizelge 5.7 Jeotermal akışkan içeren örneklerin hesaplanan LSI ve RSI değerleri ve Yorumları	65
Çizelge 5.8 Su örneklerinin iyon kromatografisi (IC) analiz sonuçları	72
Çizelge 5.9 Su örneklerinin ICP-OES analiz sonuçları	72

1. GİRİŞ

Jeotermal uygulamalarda, akışkanın kimyasal içeriğine bağlı olarak oluşan kabuklaşma ve korozyon, sistemlerin işletilmesinde karşılaşılan önemli sorunlardır. Jeotermal enerji; yeni, tekrarlanabilen, sürdürülebilir, çevre dostu ve yerli bir enerjidir. Fosil ve diğer yenilebilir enerji kaynaklarının içerisinde en temiz ve en ucuz enerji kaynağı jeotermaldir. Türkiye’de jeotermal akışkanların başlıca kullanım alanı merkezi konut ısıtmacılığı ve kaplıca amaçlı kullanımındır. Jeotermal uygulamalar hiçbir şekilde yangın, patlama, zehirlenme gibi riskler taşımazlar. Türkiye jeotermal potansiyel açısından Dünyanın 7. ülkesidir. Jeotermal elektrik dışı uygulamalarda ise Dünyanın 5. ülkesi konumundadır (Mertoğlu 2000). Jeotermal sistemlerde entegrasyonun yani, jeotermal akışkanların çeşitli sıcaklık kademelerine göre farklı alanlarda değerlendirilmesi, jeotermal yatırımları daha ekonomik hale getirmektedir (Özbek 2000) (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 Entegre jeotermal değerlendirme akım şeması (İnt.Kyn.1)

Metal yüzeylerin korozyonu ve kabuklaşma prosesi jeotermal akışkanın kullanıldığı sistemlerde en önemli problemlerdendir (Lienau ve Rafferty 1986, Corsi 1986). Korozyon kinetiği ve mekanizması yapı malzemesi kadar çevrenin

fiziksel ve kimyasal özelliklerine de bağlıdır. Jeotermal sistemlerde bütün korozyon türleri oluşur, her birini önceden tahmin etmek zordur. Jeotermal akışkan içinde bulunan kimyasal türler metalin korozyonu belirlenmektedir. Bunlar; çözülmüş oksijen, hidrojen iyonları, klorür iyonları, H₂S, CO₂ ve NH₃'tür (Corsi 1986, Ungemach ve Turon 1988). Kabuklaşma jeotermal su kullanımı sırasında ortaya çıkan, tesis veya sistemlerin ömrünü, verimliliğini etkileyen önemli oluşumlardandır. Gazlaşma, buharlaşma ve soğumaya bağlı olarak ortaya çıkan kabuklaşmanın ana sebebi CaCO₃'ün göreceli çözünmezliğidir. Kabuk oluşum mekanizmasının bilinmesi ve iyi anlaşılması buna karşı alınacak önlemlerin ve temizleme metotlarının seçiminde önemlidir (Corsi 1986). Jeotermal sistemlerde korozyon ve kabuklaşmayı kontrol etmek için çok sayıda metot test edilmiştir. Bunlardan en etkin olanları inhibitör kullanımı, pH ve CO₂ kısmi basıncını kontrol ederek CO₃²⁻ /HCO₃⁻ dengesini korumak ve periyodik temizlemedir (Pieri vd. 1989, Parlaktuna ve Okandan 1989, Gautier ve Goyeneche 1990). İnhibitör kullanımı teknik ve ekonomik olarak önem kazanmıştır (Batis vd. 1997). Bu çalışmanın amacı ısıtma kaynağı olarak jeotermal akışkanın kullanıldığı Afyonkarahisar şehir içi ısıtma şebekesindeki korozyon ve kabuklaşma olaylarının nedenlerini ve eğilimlerini; su analizleri, XRD (X-ışını kırınımı) yöntemi, elektrokimyasal yöntem, SEM-EDX (Taramalı elektron mikroskobu- Enerji dağılımlı X ışınları), IC (İyon Kromatografisi), IC-OES (Eş Zamanlı İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi), metal mikroskobu, Langelier doygunluk indeksi ve Ryznar kararlılık indeksini kullanılarak belirlemektir. Ayrıca ticari olarak kullanılan P3 Ferrofos 8402 inhibitörüne alternatif inhibitörlerle çalışmalar yapmaktır. Jeotermal suda P3 Ferrofos 8402 ticari inhibitör kullanılmaktadır. İnhibitör jeotermal toplama havuzuna ton başına 10 ml olacak şekilde dozajlanmaktadır ve 48 saat etkinliğini sürdürmektedir. Bu çalışmada jeotermal ısıtma sisteminde oluşan korozyonu ve kabuklaşmayı önlemek için korozyon inhibitörü olarak pentasodyum trifosfat (Na₅P₃O₁₀), maleik anhidrit (C₄H₂O₃) 1,3-benzendisulfonyk asit di sodyum tuzu (C₆H₄Na₂O₆S₂) bileşikleri kullanılmıştır. Çalışma sıcaklıkları jeotermal akışkanın sıcaklıkları olan 25, 60 ve 85 °C seçilmiştir. İnhibitör derişimleri 10⁻¹, 10⁻², 10⁻³ ve 10⁻⁴ M olarak seçilmiştir. En iyi inhibisyon gösteren inhibitör derişimlerinde

AF11 + 10^{-3} M $C_4H_2O_3$ + 10^{-2} M $C_6H_4Na_2O_6S_2$ + 10^{-3} M $Na_5P_3O_{10}$, AF11 + 10^{-2} M $C_6H_4Na_2O_6S_2$ + 10^{-3} M $Na_5P_3O_{10}$ ve 10^{-4} M olacak şekilde karma inhibitör karışımları ve ticari inhibitörle çalışılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Korozyonun Tanımı

Genel olarak özdeklerin (maddelerin), özel olarak metal ve alaşımların çevrenin çeşitli etkileriyle kimyasal ve elektrokimyasal değişme veya fiziksel çözünme sonucu bozunmasına **korozyon** denir (Üneri 1998). Bugün için korozyon kavramı sadece metal ve alaşımların kimyasal ya da elektrokimyasal yollarla bozunmaları için kullanılmaktadır. Endüstride kullanılan metaller doğadaki bileşiklerinden çeşitli kimyasal ve fiziksel işlemlerle üretilir, ancak bütün metaller termodinamik yasalarına uyarak doğadaki en kararlı bileşiklerine dönüşme eğilimi gösterirler, yani korozyona uğrarlar. Enerji ve emek sarf edilerek güçlkle elde edilen metaller doğal yapılarına çok kolay dönerler (Erbil 1984).

Korozyon tepkimesinin elektrokimyasal yoldan yürüyebilmesi için; potansiyel farkı, elektronik ve elektrolitik iletkenler arasında yük transfer reaksiyonu ve sürekli bir akım iletimi yolu koşullarının bir araya gelmesi gerekir. Korozyon tepkimeleri, çoğu metallerin termodinamik kararsızlığı sonucu (Au, Pt, Ir ve Pd gibi soy metaller dışında) veya küçük dış akımların etkisiyle yürüdüğünden bir potansiyel farkı oluşmaktadır. Metal korozyonu ister anodik ister katodik tepkime ile denetlensin, çoğu hallerde hız, yük aktarım basamağı ile sınırlanır. Metal iyonları oluştuğu zaman elektrik devresi tamamlanarak sürekli bir akım yolu sağlanmış olur (Aksüt 1982).

Korozyonda anodik reaksiyon, metalin kendi iyonlarına yükseltgenmesi olup genel olarak aşağıdaki şekilde gösterilir:



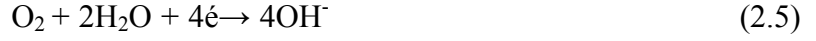
Korozyonda yürüyen değişik katodik reaksiyonlar vardır. Asitli ortamlarda;



Nötr ve alkali ortamlarda ise, suyun indirgenmesi,



oksijen indirgenmesi,



Metal iyonu indirgenmesi,



ve metal çökmesi reaksiyonundan oluşur



Jeotermal suda önemli olan korozyon yapıcılar hidrojen iyonu, klorür iyonu, hidrojen sülfür, karbondioksit, oksijen ve demirdir. Bunların etkisi özet olarak Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Jeotermal ısıtma sistemlerinde korozyon yapıcı elemanlar ve etkileri (Çakır 2005)

Korozyon yapıcı	Etkisi
Oksijen	50 ppb üzerinde oyulma yapar
pH	pH ≥8 olursa korozyon hızı azalır
CO ₃ ²⁻	pH değerini düşürür, korozyonu artırır
H ₂ S	Katodik polarizasyonu engeller, GKÇ’yi artırır
Sıcaklık	Artışı hasarı hızlandırır
Cl ⁻ iyonu	GKÇ’yi ve genel korozyonu teşvik eder

2.2 Jeotermal Su Sistemlerindeki Korozyon Türleri

Jeotermal su sistemlerde pek çok farklı korozyon olayı gözlemlenmiştir. Düşük ve orta dereceli jeotermal su sistemlerde çoğunlukla oluşan korozyon türleri aşağıda verilmiştir.

a) Çukurcuk korozyonu: Korozyon sonucu bir metal yüzeyinde delikçikler, çukurcuklar oluşursa bu tip korozyona çukurcuk korozyonu (pitting) ya da

karıncalanma denir. Çukurcuk korozyonu gizlice oluşan ve en yıkıcı korozyon türüdür. ukurcuklar genel olarak yerçekimi doğrultusunda büyümektedir.

b) Erozyon korozyonu: Özellikle boru sistemlerinde çok rastlanan korozyon tipidir. Su içinde hareket halindeki birçok yapıda kendini gösterir. Ortamda katı parçacıkların varlığı korozyon hızını daha da arttırır.

c) Gerilimli korozyon çatlakları (GK): Korozif ortamda bulunan makine parçaları ve metal yapıların çoğu mekanik gerilim altındadır. Gerilimli korozyon atlamaşı, dış ya da i gerilim kuvvetleri ile yerel korozyonların ortak etkisi sonucu oluşur. Gerilimli korozyon atlamaşı sonucu çatlak, genişler ve metal kırılır. Gerilimli korozyon atlamaşına etkiyen en önemli etkenler sıcaklık, çözelti bileşimi, metal bileşimi, gerilim ve metalin yapısıdır.

d) Homojen dağılımlı korozyon: Metal yüzeyinde eşdeğer şiddette oluşan korozyon türüdür. Atmosferde bırakılan bir metal genellikle homojen biçimde korozyona uğrar. Mekanik açıdan en az zararlı olan korozyon çeşidi homojen korozyondur. Çünkü metal delinmeden ve kırılmadan uzun süre işletmede kalabilir.

e) Mikrobiyolojik korozyon: Bazı topraklarda metalleri kimyasal ya da elektrokimyasal olarak etkileyen bakteri ve mikroorganizmalar bulunabilir. Bakteriler içerisinde en tehlikeli olanı, sülfat indirgeyen bakterilerdir. Bu bakteriler, topraktaki sülfatları indirgeyerek, demir alaşımlarını çok çabuk etkilediği bilinen H₂S'ı serbest hale geçirirler.

f) Galvanik korozyon: Korozif ya da iletken bir ortama birbirine benzemeyen iki metal daldırılırsa aralarında genellikle bir potansiyel farkı doğar. Böyle iki metal birbirlerine bir iletkenle bağlandığı zaman ya da başka türlü birbirlerine bağlanırlarsa bu potansiyel farkı altında elektronlar birinden diğerine doğru akar. Korozyona karşı dayancı az olan metalin korozyonu bağlanmamış duruma oranla genellikle artar ve daha dayanlı olanın korozyonu azalır. Az dayanlı metal anot, daha dayanlı metal katot olur. Bu tip korozyonlarda katot ya hiç korozyona

uğramaz ya da çok az korozyona uğrar. Elektrik akımı birbirine benzemeyen metallere ilgili olduğundan bu tip korozyona galvanik korozyon ya da metal çifti korozyonu denir.

h) Taneler arası korozyon: Heterojen yapıdaki alaşımlarda, taneler arası sınır çizgilerinde metallere biri diğerine göre daha düşük derişimde bulunur. Bu nedenle sınır çizgileri korozyon için uygun bir ortam oluşturur.

ı) Aralık korozyonu: Perçin, cıvata, conta gibi altı örtülü yüzeylerde ve aralıklarda meydana gelen önemli bir korozyondur. Aralık korozyonunun meydana gelmesi için aralığın çözeltinin girebileceği kadar geniş, fakat durgun çözeltiyi tutabilmesi için uygun darlıkta olmalıdır (Üneri 1998).

2.3 Demirin Korozyon Mekanizması

Bir metal korozif ortama konulduğunda üç şekilde davranabilir; korozyona uğrayabilir, çözeltiden hiç etkilenmez (bağışıklık) veya pasifleşebilir. Eğer korozyon meydana geliyorsa metalin çözeltiyeye geçme olayı gerçekleşecektir. Bağışıklık koşulu durumunda metal potansiyeli, metalin çözeltiyeye geçmesini önleyecek kadar düşüktür. Pasifleşmede metalin potansiyeli, metalin üzerini koruyucu bir film tabakası oluşturacak kadar artar. Bu koruyucu film çevre ile direkt teması önlemektedir (Bayramoğlu 2000).

Demirin düşük sıcaklıklarda su buharı atmosferindeki korozyonu sulu korozyon iken;



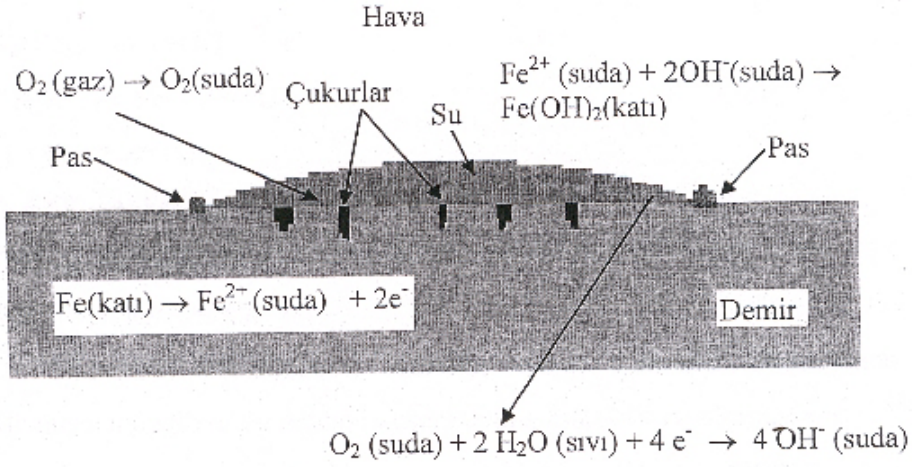
Aynı metalin yüksek sıcaklıkta su buharındaki korozyonu kuru korozyondur.



Demirin korozyonunda aşağıdaki elektrokimyasal tepkimeler meydana gelir;

Anodik tepkime:





Şekil 2.1 Demirin korozyonundaki elektrokimyasal tepkimeler (Bayol 2005)

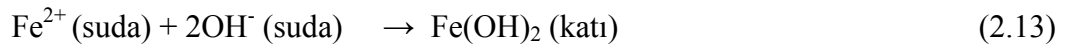
Oksijensiz ortamlarda katodik tepkime:



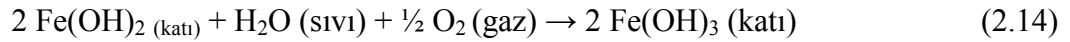
Oksijen içeren nötr veya hafif bazik ortamlarda katodik tepkime:



Tepkime sonucunda oluşan OH⁻ iyonları, Fe²⁺ iyonları ile demir (II) hidroksite dönüşür.



Demir (II) hidroksit,



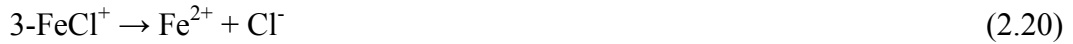
tepkimesiyle demir (III) hidroksite (hidratlaşmış demir(III) oksit Fe₂O₃ · xH₂O pas olarak bilinir dönüşür. Ancak uygulamada demirin korozyonu, bu denli basit değildir. Sulu çözeltilerde demirin, korozyonu sonucunda Fe²⁺, HFeO₂⁻, Fe³⁺, FeOH⁺, FeO₄⁻ çözünen iyonlarını ve FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃ katı bileşiklerini verdiği bilinmektedir (Fine ve Beall 1990, Chang 1994).

Demirin çözünmesinde, metal yüzeyinde adsorplanmış iyonların ve su moleküllerinin önemli rol oynadığı literatürlerde vurgulanmıştır. Hidroksit ve klorür iyonlarının metalin çözünmesinde etkileri aşağıda verilen mekanizma ile açıklanır.

Hidroksit mekanizması;



Klorür mekanizması;



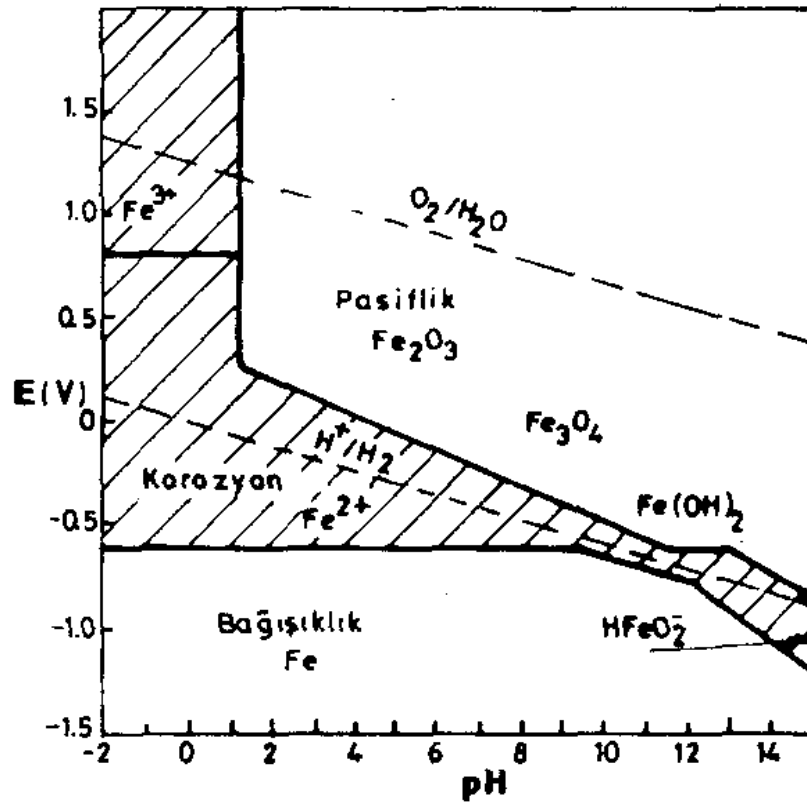
Hidroksit mekanizması, hidratize demir hidroksit oluşumunda, demirin çözünmesini katalizleyen aradaki adsorplanmış hidroksit iyonlarını kapsar. Yüzey aktif klorür iyonları varlığında, klorür ve hidroksit iyonları arasında yarışmalı bir adsorpsiyon söz konusudur. Klorür adsorpsiyonu, yüksek klorür ve düşük hidroksit derişimlerinde hidroksit adsorpsiyonundan daha kolay olmaktadır. Buna göre, demir yüzeyinde oksit tabakası bozulmakta ve korozyon hızlanmaktadır (Sato 1989).

2.4 Demir-Su Sistemi İçin Potansiyel-pH Diyagramı

Elektrokimyasal tepkime için ‘‘potansiyel-iyon aktifliği’’ arasında Nernst bağıntısına göre bir ilişki kurulabilmektedir. İyon aktifliği H^+ iyonlarının aktifliğini belirtiyorsa bu pH türünden ifade edilir. Bu durumda ‘‘potansiyel-iyon aktifliği’’ yerine ‘‘potansiyel-pH’’ ilişkisinden söz edilir. Bir ortamda olması muhtemel birçok tepkime vardır. Hepsini bir arada tasarlayabilmek için bir diyagram üzerinde göstermek gereklidir. İlk kez Pourbaix (1990) tarafından çizilen bu diyagramlara ‘‘ Pourbaix diyagramları’’ ya da ‘‘potansiyel-pH diyagramları’’ denir. Pourbaix diyagramlarında elektrokimyasal termodinamikten

yararlanılmaktadır. Bu diyagramlarda söz konusu korozyon olayında ortamın pH'ı elektrot potansiyeline karşı grafiğe geçirilmiştir (Pourbaix 1990).

Demirin sulu ortamdaki korozyonu ve sonucunda oluşabilecek katı bileşikleri; FeO, Fe₂O₃ ve Fe₃O₄ tür. Çözünen ürünleri ise Fe²⁺, Fe³⁺, HFeO₂⁻, FeO₂²⁻, FeOH⁺, Fe(OH)₂, FeO²⁺, FeO₃²⁻, FeO₂⁺ ve FeO₄²⁻dir. Ancak FeO₄²⁻ kesin olarak kanıtlanamamıştır. Yukarıda oluşması olanaklı ürünlerin oluşma tepkimeleri yazılıp, $\sum \gamma_i \mu_i = 0$ bağıntısı yardımıyla, denge potansiyelinin pH ve çözünen bileşiğin derişimine bağlılığını veren bağıntılar elde edilir. Bu bağıntılardan faydalanarak Pourbaix diyagramları hazırlanır (Erbil 1984). Demirin potansiyel-pH diyagramı Şekil 2.2'de gösterildiği gibidir. Potansiyel ve pH'a bağlı olarak değişik iyon ya da oksitler oluşmaktadır. Bu diyagramda demir için üç bölge vardır. Bağışıklık, pasiflik ve korozyon bölgeleri. Değişik türler arasındaki çizgiler denge eğrileridir. İyonların oluştuğu bölgeler korozyon bölgesi, oksitlerin oluştuğu bölgeler ise pasiflik bölgesidir (Üneri 1998).



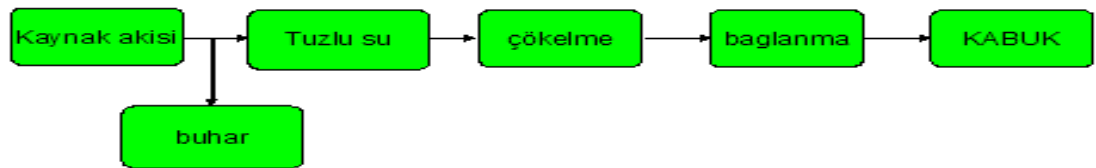
Şekil 2.2 Demir-su sistemi için potansiyel-pH grafiği (Erbil 1984)

Teknikte en çok kullanılan metallere olan demir için çizilmiş basit bir potansiyel – pH diyagramı Şekil 2.2’de görülmektedir. Görüldüğü gibi potansiyel ve pH’a bağlı olarak Fe^{+2} , Fe^{+3} , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 gibi değişik iyon ya da oksitler oluşmaktadır.

Pourbaix diyagramları metallerin korozyon hakkında yeterli bilgi vermez. Korozyon potansiyelinin tahminine yardımcı olurlar ve korozyon hızı hakkında hiç bilgi vermezler. Korozyon hızının ölçülmesi kinetik bir sorundur, korozyonun kinetiği bilinmelidir. Değişik yöntemlerle korozyon hızı ölçümleri yapılmalıdır.

2.5 Kabuklaşma

Jeotermal akışkanlar, kullanım sırasında termodinamik davranışlarıyla metal yüzeylere etki ederek, kabuklaşma ve korozyon sorunlarına neden olan çözünmüş gaz ve katı maddeler içermektedir. Kabuklaşma, jeotermal kaynaklardan yararlanma sırasında oluşan en önemli sorunlardan biridir (Gendenjamts 2005). Jeotermal akışkanlar Si , O_2 , Ca^{2+} , SO_4^{2-} ve F^- iyonları ile doymuş haldedirler. Sıcaklık ve basınç değişiklikleri denge halindeki bu doymuş çözeltinin kabuklaşma eğilimini artırır. Kalsiyum karbonat çökmesi, jeotermal sahalarda ve bazı petrol sahalarındaki üretim veya enjeksiyon kuyularında yer altı ve yerüstü donanımlarında daralmalara ve tıkanmalara neden olarak bir takım işletim sorunlarına ve dolayısıyla ekonomik kayıplara neden olur. Gazlaşma, buharlaşma ve soğumaya bağlı olarak ortaya çıkan kabuklaşmanın ana sebebi $CaCO_3$ ’ün göreceli çözünmezliğidir (Patzay vd. 1998). Şekil 2.3’de kabuk oluşum mekanizması akım şeması olarak verilmiştir.

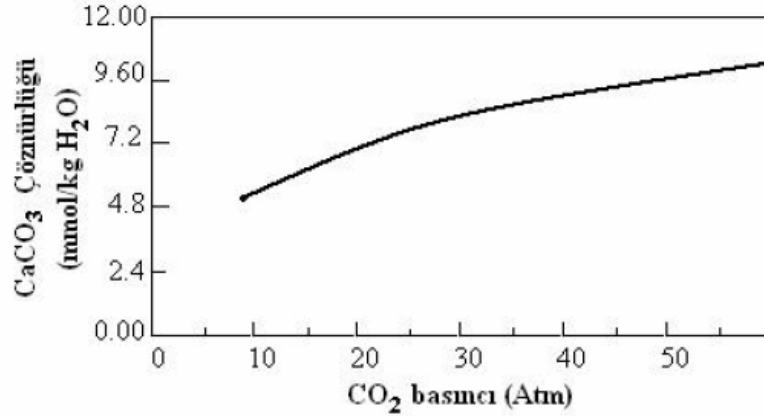


Şekil 2.3 Kabuk oluşumunun mekanizması (Büyüksağış 2007)

Kalsiyum karbonat çökmesini açıklamak için sudaki karbonat bileşenlerinin davranışlarının bilinmesi gerekir (Gendenjamts 2005). Kalsiyum karbonatın çözünürlüğü,

- Sıcaklık
- Kalsiyum iyon oranı ve
- Akışkan içinde çözünmüş diğer elementlere bağlıdır.

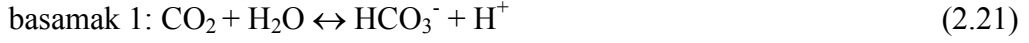
Karbonat iyon oranı ise karbonat ve bikarbonat iyonlarının dağılımını kontrol eden akışkanın pH'ına bağlıdır. Çoğu jeotermal akışkanın pH'ı karbondioksit basıncı ile kontrol edilir. Karbondioksit çıkışı akışkanın pH'ının artmasına, dolayısı ile de kalsiyum karbonatın çökmesine neden olur. Kalsiyum karbonatın akışkan içindeki çözünürlüğü azalan sıcaklık ile artar. Bunun anlamı, akışkanın basıncı, karbondioksit çıkışını önleyecek basınçta tutulursa kalsiyum karbonat çökmesi önlenir. Şekil 2.4'de karbondioksitin kısmi basıncı ile CaCO_3 'ün çözünürlüğü arasında ilişki gösterilmiştir. CO_2 'in basıncı arttıkça CaCO_3 'ün çözünürlüğü de artmaktadır.



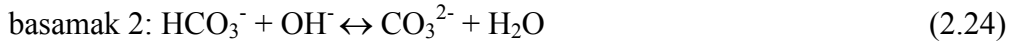
Şekil 2.4 100°C'deki CaCO_3 - CO_2 - H_2O içinde basıncın fonksiyonu olarak CaCO_3 çözünürlüğü (Patzay vd. 1998)

Kalsiyum karbonat polimorfik bir mineral olup, yaygın bulunan üç polimorfu kalsit, aragonit ve vateritdir. Sulu bikarbonat-karbonat çözeltilerinde CO₂'in hidrasyonu ve dehidrasyonu paralel iki mekanizma ile yürür.

1. reaksiyon mekanizması (asidik mekanizma)



2. reaksiyon mekanizması (alkali mekanizma)



Toplam reaksiyon sulu bikarbonat-karbonat çözeltilerinden CO₂ desorbe olduğunda oluşur (Al-Rawajfeh vd. 2005).



Karbonatların çökeliminde doğal olarak en etkin parametre pH'dır. pH'ın yüksek olması çözeltideki karbonat iyonlarının derişimini artıracığı için çökelmeyi artırır. Çözünmüş karbondioksit veya karbondioksitin kısmi basıncı çözeltide karbonik asit oluşmasına neden olduğu için pH değerini düşürmekte dolayısıyla CaCO₃'ün çökmesini önlemektedir. Sıcaklık arttıkça çökme eğilimi artmakta buna karşılık kısmi basınç artıkça çökme eğilimi azalmaktadır. Artan sıcaklık CO₂'in kısmi basıncının çökme eğilimi üzerindeki etkisini azaltmaktadır.

Çözeltide bulunan diğer iyonlar yani çözeltilerin iyonik gerilmesi çözünürlüğü artırıcı yönde etki etmektedir. Çökelmeyi etkileyen diğer faktörler kinetik ve hidrodinamik faktörlerdir. Bunlar özellikle termodinamik denge sağlandıktan sonra etkili olurlar. Çökeltilerin bir yerde tutunması, kristal şeklinde büyümesi vs. kinetik etkilere; akışın laminer ve türbülanslı olması veya akışın faz davranışı

hidrodinamik etkilere girer. Örneğin CaCO₃ çökmesi kışın türbülanslı olduğu yerlerde daha fazla gözlenmektedir.

2.6 Jeotermal Sistemlerde Oluşan Kabuklaşma ve Korozyonu Belirleme ve Önleme Yöntemleri

2.6.1 Langelier Doygunluk İndeksi (LSI) ve Ryznar Kararlılık İndeksi (RSI) Kullanılarak Korozyonun ve Kabuklaşmanın Belirlenmesi Yöntemleri

Ryznar ve Langelier İndeksleri bir suyun korozif veya kabuklaşma eğilimli olup olmadığını gösteren nicelikte olup (Al-Rawajfeh ve Al-Shamailch 2007) aşağıdaki formüllerden hesaplanırlar (WQA 1993, Bryne 1995, İnt. Kyn.2, Stojiljkovic vd. 2006).

a) **Langelier doygunluk indeksi:** Aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanır;

$$\text{Langelier Doygunluk İndeksi (LSI)} = \text{pH} - \text{pH}_s \quad (2.26)$$

pH: akışkanın ölçülen pH'ı

pH_s: CaCO₃ ile doygunluk pH'ı

pH_s değişik nomogramlar kullanılarak hesaplanabilir (Carrier 1965, Ashrae 1995) veya aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir:

$$\text{pH}_s = (9,3 + A + B) - (C + D) \quad (\text{İnt. Kyn.2})$$

Bu eşitlikte

$$A = (\log(\text{TDS}) - 1) / 10 \quad \text{TDS ppm olarak}$$

$$B = (-13,12 \log(^\circ\text{C} + 273)) + 34,55 \quad \text{sıcaklık } ^\circ\text{C} \text{ olarak}$$

$$C = (\log(\text{Kalsiyum sertliği})) - 0,4 \quad \text{kalsiyum sertliği ppm olarak}$$

$$D = \log(M \text{ alkalite}) \quad M \text{ alkalite ppm olarak CaCO}_3 \text{ cinsinden}$$

b) **Ryznar kararlılık indeksi:** Ryznar kararlılık indeksi aşağıdaki formülden hesaplanabilir.

$$\text{Ryznar Kararlılık İndeksi: } 2\text{pH}_s - \text{pH} \quad (2.27)$$

Langelier ve Ryznar İndeksleri su işleme endüstrisinde su kaynağının doğasını tahmin etmek için genellikle kullanılır (You vd. 2001). Langelier Doygunluk İndeksinin değerlendirilmesi Çizelge 2.2’de ve Ryznar Kararlılık İndeksinin değerlendirmesi Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Langelier Doygunluk İndeksinin değerlendirilmesi (Carrier 1965)

LSI İndeks değeri	Akışkanın eğilimi
+ 2,0	Kabuk oluşumu ama korozif değil
+0,5	Hafif kabuk oluşumu ve korozif
=0,0	Dengede ama çukur(pitting) korozyonu mümkün
< -0,5	Hafif korozif ama kabuk oluşumu yok
< -2,0	Ciddi korozyon

Çizelge 2.3 Ryznar Kararlılık İndeksinin değerlendirilmesi (Carrier 1965)

RSI İndeks değeri	Akışkanın eğilimi
< 4,0	Aşırı kabuklaşma
4,0-5,0	Ağır kabuk oluşumu
5,0-6,0	Hafif kabuk oluşumu
6,0-7,0	Küçük kabuk veya korozyon oluşumu
7,0-7,5	Ciddi korozyon
7,5-9,0	Ağır korozyon oluşumu
>9,0	Korozyon tolere edilemez

RSI ve LSI hesaplanarak bir akışkanın korozyon ve kabuk oluşturma eğilimi önceden tahmin edilebilir. Her iki yöntemde CaCO₃'ün doyumunu esas alır. Jeotermal sistemlerde kabuklaşma olmasında jeotermal akışkanın sertliği önemli rol oynamaktadır.

2.6.2 Jeotermal Sistemlerde Korozyon Hızı Belirleme Yöntemleri

Metal ve alaşımların korozyona karşı dirençlerini birbirleriyle karşılaştırabilmek için her birinin korozyon hızı nicel olarak verilebilmelidir. Korozyon hızı bir metalin birim zamandaki çözünme miktarıdır. Bölgesel korozyonun söz konusu olduğu sistemlerde korozyon hızı, korozyonun derinlemesine ilerleme biçiminde verilebilir. Korozyon hızının en kısa sürede ölçülmesi elektrokimyasal yöntemlerle mümkün olmakta olup bu yöntemlerde hız, akım yoğunluğu olarak verilmektedir (Erbil 1984). Korozyon hızını belirleme yöntemleri kütle kaybı yöntemi, Tafel ekstrapolasyonu yöntemi, lineer polarizasyon yöntemi, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, gaz ölçüm yöntemi, harmonik analiz (HA), elektrokimyasal gürültü (EN) ve sıfır direnç ammetry (ZRA) v.s. şeklinde sıralanabilir (Heitz vd. 1983, Erbil 1984, Aksüt 1989, Üneri 1998, Richter vd. 2006, Richter vd. 2007).

a) Kütle kaybı yöntemi

Kütle kaybindan korozyon hızı belirlenirken çözünmenin homojen olması ve korozyon ürünlerinin ya tamamen çözünür veya uygun bir çözeltilde çözünerek metal yüzeyinden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu yöntemde korozyon akımı Faraday yasası ile aşağıdaki gibi bulunabilir:

$$i_{kor} = \frac{\Delta m.F.n}{\Delta t.M} \quad (2.28)$$

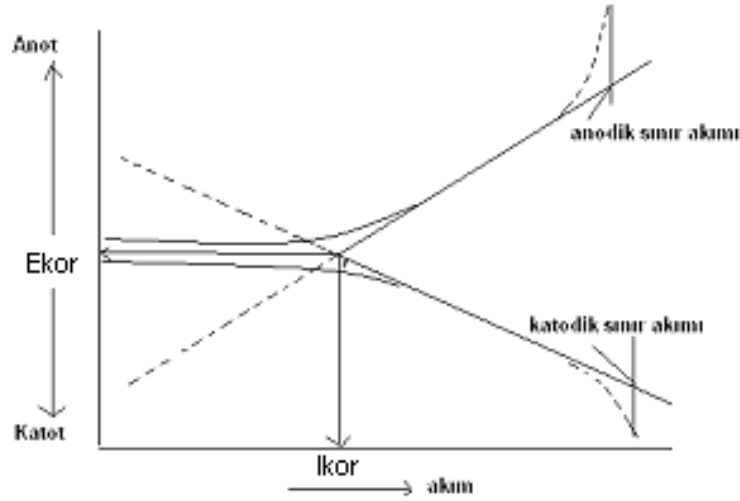
Burada Δm kütle kaybı, F Faraday sabiti, n söz konusu metalin çözeltiliye geçme değeri, M metalin mol kütlesi, Δt ise zaman aralığını gösterir. Kütle kaybı

yöntemiyle korozyon hızının bulunması elektrokimyasal yöntemlere göre daha uzun zaman gerektirir (Büyüksağış 2003).

b) Tafel ekstrapolasyonu yöntemi

Potansiyostatik ve galvanostatik yöntemle, korozyon potansiyelinden başlayarak anodik ve katodik yönde çizilen, yarı logaritmik akım-potansiyel eğrilerinin çizgisel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle korozyon hızı yani korozyon akımı belirlenir. Kısa sürede gerçekleştirilen bu yöntem, tek bir indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu içeren sistemlere uygulanabilir.

Anodik ve katodik tafel bölgeleri bir arada elde edilemediği zaman ise sadece birinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu ile de korozyon hızı bulunabilir.



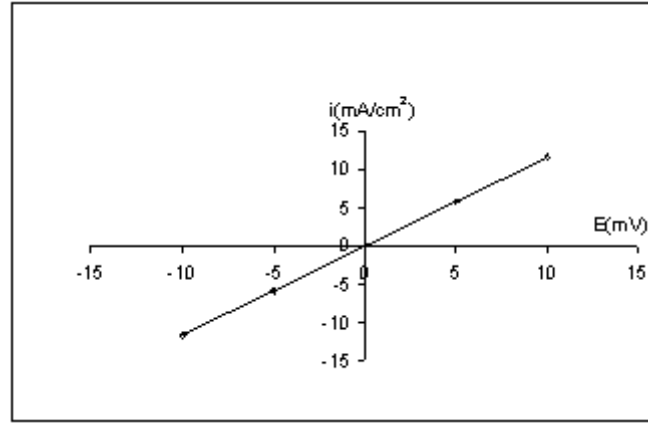
Şekil 2.5 Tafel ekstrapolasyonu ile korozyon hızının bulunması (Büyüksağış 2003)

c) Lineer polarizasyon yöntemi

Korozyon potansiyeli dolayındaki doğrusal akım-potansiyel eğrisinin eğiminden polarizasyon direnci bulunup, Stern- Geary eşitliğinde yerine konarak korozyon hızı belirlenebilir.

$$i_{kor} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \left(\frac{\Delta I}{\Delta E} \right) = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \left(\frac{1}{R_p} \right) = \frac{B}{R_p} \quad (2.29)$$

Burada i_{kor} korozyon akımı, β_a ve β_c ise anodik ve katodik Tafel doğrularının eğimleridir. Korozyon potansiyeli dolayındaki akım-potansiyel eğrisinin eğiminin $(\Delta I / \Delta E)$ tersi ise R_p polarizasyon direncidir.



Şekil 2.6 Lineer polarizasyon yöntemi ile R_p bulunması (Büyüksağış 2003)

2.7 Su Sertliği

Suyun içerdiği çözülmüş kalsiyum ve magnezyum tuzları, suların sertliğini belirler. Suların sertliği, uygulamada yaygın olarak içerdikleri sertlik veren maddelerin CaCO_3 cinsinden miktarı ile (yani mg/L CaCO_3 olarak) belirlenir.

Sertlik ikiye ayrılır

- Kalıcı sertlik
- Geçici sertlik

a) Geçici sertlik

Suyun içerdiği kalsiyum ve magnezyum bikarbonat tuzlarının miktarını belirler. Su ısıtıldığı zaman geçici sertlik veren maddeler karbondioksit vererek ayrışır.

Kalsiyum karbonat ve magnezyum hidroksit çökerek ayrılır (Bunların çözünürlükleri sıcaklıkla ters orantılıdır). Bu şekilde ısıtılarak giderilen sertliğe geçici sertlik denir.

b) Kalıcı sertlik

Magnezyum ve kalsiyum sülfat, klorür ve nitrat tuzlarından oluşan sertliğe ise kalıcı sertlik denir. Kalıcı sertlik veren maddeler ısı ile ayrılmaz. Bu tuzlar nötr olup, alkalite oluşturmaz ve ısı aktarım yüzeylerinde sert birikinti oluştururlar.

Geçici sertlik ile kalıcı sertliğin toplamına, **toplam sertlik (ya da sertlik bütünü)** denir. Sertlik magnezyum ve kalsiyum tuzlarından oluştuğundan bazen magnezyum ve kalsiyum sertliği diye de ikiye ayrılarak tanımlanabilirler. Yeraltı sularından çözünen kayaç ve minerallerdeki Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları, suyun sert olmasına neden olur. Suyun sertliği, sertlik dereceleri olarak ifade edilir. En yaygın kullanılan Fransız, İngiliz ve Alman sertlik dereceleridir. Ülkemizde Fransız sertlik derecesi kullanılmaktadır (Çataltaş 1985, İnt.Kyn.2-7).

Çizelge 2.4 Sertlik derecelerine göre suların sınıflandırılması (İnt.Kyn.3-7)

Suyun sertliği	Alman	Fransız	İngiliz
Çok yumuşak	0-4	0-7,2	0-5
Yumuşak	5-8	7,3-14,2	6-10
Orta sert	9-12	14,3-21,5	11-15
Oldukça sert	13-18	21,6-32,5	16-22,5
Sert	19-30	32,6-54,0	22,5-37,5
Çok sert	30'dan fazla	54'den fazla	37,5'tan fazla

1 Fransız SD=0,56 Alman SD=0,7 İngiliz SD

2.7.1 Sertlik giderme yöntemleri;

* Kireç-soda yöntemi

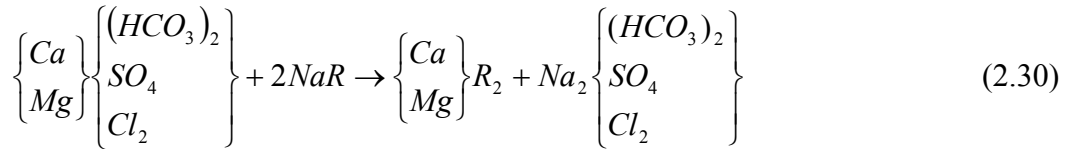
* Sodyum hidroksit ile muamele

- * Sodyum sülfatla yumuşatma
- * iyon değiştirme

2.7.1.1 İyon değiştirme yöntemleri

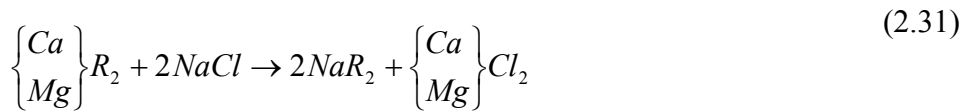
Sudaki belirli artı veya eksi yüklü iyonların sudan alınarak yerine aynı yüke sahip başka iyonların suya verilmesi, böylelikle sudaki iyon dengesinin korunarak belirli iyonların giderilmesi işleme iyon değişimi denir. Su yumuşatmada kullanılan en yaygın metot sodyum katyon değişim prosesidir.

Yumuşatma prosesi esnasında, sert sudan Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları uzaklaştırılır ve bunların yerini iyon değiştiricinin sodyum iyonu alır. İyon değiştirici tümü ile kalsiyum ve magnezyum bileşiklerine dönüştüğü zaman, pH 6 ile 8 aralığında tutularak, tuz çözeltisi ile yenilenir (rejenere edilir) ve sodyum reçinesine dönüştürülür. R sembolü aşağıdaki yumuşatma reaksiyonlarında, katyon değiştirici radikalini göstermektedir (Çataltaş 1985).



Çözünür çözünmez çözünmez çözünür

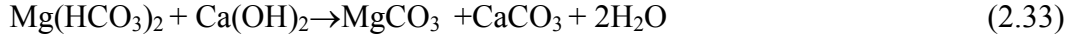
Katyon değiştirici tuz kullanılarak rejenere edilir



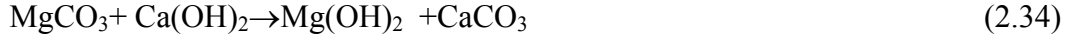
2.7.1.2 Çöktürme prosesleri

Su sertliğinin giderilmesinde sönmüş kireç–soda prosesinin kullanılması, uzun süredir önemini korumaktadır. Bu prosesin modern uygulaması, biri soğuk kireç ve diğeri sıcak kireç prosesi olmak üzere iki şekilde yapılır (Gazo 1990). Sert

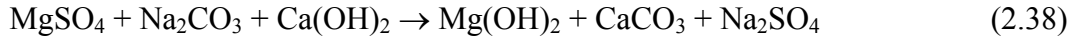
sudaki kalsiyum iyonu CaCO_3 ve magnezyum iyonu Mg(OH)_2 şeklinde uzaklaştırılır (Çataltaş 1985, Nefzie vd. 2004).



MgCO_3 oldukça çözünen bir madde olduğu için,



çözünebilen kalsiyum ve magnezyum tuzlarından kaynaklanan karbonat dışı sertlik için reaksiyonlar aşağıdaki şekilde olur



2.8 Korozyon ve Kabuklaşmadan Korunma Yöntemleri

Belli bir ortam içinde bulunan bir metalik yapının korozyonunu önlemek veya korozyon hızını azaltmak üzere alınacak önlemleri üç ana grupta toplayabiliriz.

1. Elektrokimyasal yöntemler
 - a) Katodik koruma
 - b) Anodik koruma
2. Kimyasal yöntemler
 - a) İnhibitör kullanımı
 - b) Çevrenin kimyasal bileşiminin değiştirilmesi (Örneğin, su arıtılması, hava rutubetinin giderilmesi)
3. Koruyucu kaplama (boya) yapılarak metalin çevresinden izole edilmesi

Kalsiyum karbonat kabuklaşması ise aşağıdaki yöntemlerle engellenebilir:

- a) Sıvıyı basınç altında tutarak gaz kaçışlarını engellenebilir,
- b) pH ve CO_2 nin kısmi basınçlarını kontrol edilerek karbonat/bikarbonat

dengeini kontrol edilebilir,

c) Kabuklaşmayı engelleyen kimyasallar (inhibitörler) ilave edilebilir,

d) Koruyucu kaplamalar kullanılabilir,

e) Maddi olanaklar çerçevesinde elyafla desteklenmiş fiberglas plastik (FRP) boruların kullanımını hem maliyet hem de işletme kolaylığı ve korozyona dayanıklılık açısından tercih edilebilir.

f) Bunlara ek olarak boru hattı korozyona karşı katodik koruma uygulaması ile korunmalıdır.

Korozyonu önlemek için en çok uygulanan elektrokimyasal yöntem katodik korumadır. Bu yöntemde korozyona uğrayan yapının potansiyeli kontrol edilerek metal termodinamik olarak kararlı hale getirilir. Bunun için metale katodik yönde bir dış akım uygulanır.

Koruyucu kaplamalar özellikle organik boyalar korozyonu önlemek amacıyla kullanılan en basit ve en ucuz yöntemdir. Endüstride en çok bu yöntem kullanılmaktadır.

Çevrenin değiştirilmesi, korozif etkilerinin ve kabuklaşmanın azaltılmasına en iyi örnek inhibitör kullanılmasıdır. İnhibitör kullanılarak korozyon hızını çok düşük seviyelere indirmek mümkündür (Yalçın ve Koç 1998).

2.8.1 İnhibitörler

İnhibitör az miktarda ortama eklendiğinde metalin çevresiyle reaksiyonunu kontrol altına alan, engelleyen veya azaltan kimyasal maddelerdir. Etkisi anodik, katodik veya her iki tepkimenin hızını; diğer bir deyimle korozyon ve kabuklaşma hızını yavaşlatma biçimindedir (Gallup ve Barcelon 2005). İnhibitörler; soğutma sistemleri, metal temizleme banyoları, çeşitli rafineri birimleri, petrol boru yolları, kimyasal işlemler, buhar jeneratörleri, dengeleme tankları, yağ ve gaz üretme ve depolama yerleri gibi sistemlerde etkili olarak kullanılmaktadır (Üneri 1998).

İnhibitörler, elektrot reaksiyonuna göre anodik, katodik veya karma inhibitörler olarak; yapılarına göre inorganik, organik inhibitörler veya etkiye şekillerine göre

pasifleştirici, çöktürme, buhar fazı, nütürleştirici ve adsorpsiyon inhibitörleri olarak sınıflandırılırlar (Aksüt 1982). İnhibitörlerin genel sınıflandırılması ve başlıca örnekleri Çizelge 2.5’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.5 İnhibitörlerin sınıflandırılması ve örnekleri (Önal 2000)

İnhibitör tipi	Örnekler	İleri sınıflandırma
Anodik	Kromat Nitrit	oksitleyerek pasifleştirici
Anodik	Fosfat molibdat tungustat silikat benzoat	oksitleyici olmayan pasifleştirici
Katodik	Arsenatlar	Katodik zehir
Katodik	Karbonatlar çinko sülfat	CaCO ₃ olarak çöktürücü Zn(OH) ₂ olarak çöktürücü
Çöktürme	Fosfat Silikat	anodik/katodik etkileyici
Korozif tüketiciler	Sülfit Hidrazin	katodik etkileyici
Uçucu/buhar fazı	Sikloheksilaminler Morfolin	Pasifleştirici Nötralleştirici
Yağda çözünen	Sülfonatlar sodyum nitrit lityum nitrit aminler	Pasifleştirici/adsorpsiyon
Film oluşturan	Aminler organik nitritler kükürtlü bileşikler aromatikhalkalı bileşikler asetilen türevleri asetilenik alkoller	organik/adsorpsiyon

İnhibitörler korozyondan sorumlu reaksiyon kinetiğini değiştirdiğinden, etkinliğinin ve etki mekanizmasının sağlıklı olarak belirlenebilmesi için korozyon reaksiyonunun kinetik mekanizmasının sağlıklı olarak bilinmesi gerekir. Korozyon inhibitörleri üzerine yapılan araştırmalar, başlıca inhibitörlü ve inhibitörsüz elektrolitler içinde metalin çözünme mekanizması ile ilgili temel düzenliklerdeki değişmelerin saptanması ve inhibitör etkinliklerinin molekül mekanizmasının belirlenmesi konularında yoğunlaştırılmıştır. İnhibitörle ilgili araştırmalardan son yıllarda elde edilen sonuçları analiz etmek için inorganik ve organik inhibitörleri ayrı ayrı ele almak kolaylık sağlar. Bunların etki mekanizmaları birbirinden oldukça farklıdır. İnorganik inhibitörler çoğunlukla nötr elektrolitler içinde kullanılır ve anodik reaksiyon üzerine etki ederek metalin pasifleşmesini sağlarlar. Nötr elektrolitler içinde katodik depolarizatör olan O₂ ortamdan uzaklaşmadıkça, korozyonun yavaşlatılması için sadece katodik reaksiyon kinetiğinin değişimine bağlı önemli bir etkiye çok az rastlanır.

Organik inhibitörler çoğunlukla asit elektrolitler içinde kullanılır. Metal yüzeyinde oluşturdukları adsorpsiyon tabakası fazla kararlı olmaz ve etki mekanizmaları moleküler yapılarıyla ilgili olarak çok farklıdır. Organik inhibitörlerin kullanımı halinde adsorpsiyon ve katodik reaksiyon kinetiği üzerine etki çok önemlidir. Asit elektrolitler içinde, hidrojen iyonunun ya da bir başka soy metal iyonunun indirgenmesi reaksiyonu olan katodik reaksiyonun hızı azaltılarak korozyon hızı küçültülebilir. Korozyon hızının azaltılmasının bir başka yolu da katodik reaksiyona katılan maddenin ortamdan uzaklaştırılmasıdır. Bazı inhibitörlerin etkinlikleri de sadece bundan ibarettir. Bu çalışmada jeotermal ısıtma sisteminde oluşan korozyonu ve kabuklaşmayı önlemek için korozyon inhibitörü olarak pentasodyum trifosfat (Na₅P₃O₁₀), maleik anhidrit (C₄H₂O₃), 1,3-benzendisulfonyk asitdi sodyum tuzu (C₆H₄Na₂O₆S₂) bileşikleri çalışılmıştır.

Organik maddelerin inhibitör olarak kullanılmasında molekülün sisteme uygunluğuna, çözünürlüğüne, çözeltinin pH'ına, sınır katmanı arasındaki difüzyon hızına ve ekonomik olmasına dikkat edilmelidir.

İnhibitörlerin etkinliğinin belirlenmesi çeşitli yollarla olur. Bunları şöyle sıralayabiliriz.

1. Kütle azalmasından,
2. Çift tabaka kapasitesinin ölçülmesinden,
3. Polarizasyon eğrilerinden

Kütle azalması yoluyla belirlerken belirli bir sürede, belirli bir yüzeyde çözünen maddenin miktarından korozyon hızı bulunur. Bulunan korozyon hızından da aşağıdaki bağıntıya göre, yüzde inhibisyon hesaplanır.

$$\%inhibisyon = \left[1 - \frac{i_{kor(inhibitörlü)}}{i_{kor(inhibitörsüz)}} \right] 100 \quad (2.39)$$

bu yöntemle inhibisyon az miktardaki masrafla yapılabilir, ancak bazen çok uzun zaman alabilir ve de yapılması olanaklı olmayabilir. Bu nedenle son yıllarda % inhibisyon 2 ve 3 yöntemleriyle belirlenmektedir. Bu iki yöntem, ise alet gerektirdiğinden ilk yatırım masrafı fazladır. Buna karşılık kısa sürede sonuç vermesi nedeniyle, bugün çok miktarda kullanılmaktadır. Kapasite ölçülerek inhibisyonun belirlenmesi ise şu denkleme göre olur.

$$\%inhibisyon = \left[1 - \frac{C_{inhibitörlü}}{C_{inhibitörsüz}} \right] 100 \quad (2.40)$$

Polarizasyon diyagramları yardımıyla inhibisyon etkinliğini belirlemek için ise Şekil 2.5'de gösterilen biçimde akım-potansiyel eğrilerinden korozyon akımı bulunup, daha önceden verilen denkleme yerine konarak % inhibisyon hesaplanır.

3. LİTERATÜR ÖZETLERİ

Söylemezoğlu ve Harper (1982), çalışmalarında, H₂S içeriği yüksek olan jeotermal buhara yüksek basınçta (650 kPa) oksijen enjekte etmişler ve bunun karbon çeliğinin korozyon hızını etkili bir şekilde arttırdığını gözlemişlerdir. Sistemde artan oksijen miktarı jeotermal buhar borusunda daha önce oluşan koruyucu tortu tabakasının yerine, yarı koruyucu korozyon ürünleri olarak bilinen pyrrhotite, marcasite, pyrite ve magnetite içeren tortu oluşturmuştur. Oksijen katodik depolarizatör etkisi yapmaktadır.

Vuataz vd. (1989), Tiriassic kumtaşı Stone akuiferleri batı Avrupa'da özellikle Paris Basın alanı için jeotermal bir potansiyel ısıtma sistemi olarak görülmektedir. Reenjeksiyon problemlerinin başlıcaları gaz kabarcıkları ve katı parçacıkların kum taşlarının gözenekleri tıkanmasıdır. Bu parçacıklar ya oluşumdan ya da jeotermal bağlamlar içindeki kimyasal reaksiyonlardan oluşmaktadır. Kuyu başlarında toplanan parçacıkların toplam katı yüklemesinin %50'den fazlası 0,1 ve 0,01 μm aralığındadır, pompalama hızı 150m³/h'dir. Günlük ısıtma fabrikasına giren tortular 17 kg'dır. Reenjeksiyon ile akışkan işlemini kurabilmek için küçük ölçekli bir pilot fabrika tasarlanmıştır. Bu pilot fabrika birkaç fiziksel ve kimyasal akışkan davranış özelliklerini test edebilmektedir. Bunlar gaz giderme, oksitlenme, boşaltma filtreleme ve tortunun injeksiyonu veya korozyon inhibitörleridir. Akışkanın gazını giderme gaz kabarcıklarının hızlı yıkanmasından kaçınmak için tercih edilebilir. Bununla birlikte bu proses özellikle, derinlerde kalsit ile kimyasal dengede olan jeotermal akışkanlar için karbonat tortusu oluşumuna neden olabilir. Akışkan gazını giderme nedeniyle tortulanma (kabuklaşma) potansiyeli oluşur. Batı Avrupa'da açılan jeotermal kuyuların analiz sonuçları da benzerlik göstermiştir. Jeotermal akışkan yüksek TDS değeri, düşük silika ve bikarbonat içeriği ve yüksek demir derişimi göstermektedir. Akışkanın gaz bileşiminde N₂ ve CH₄, CO₂'den daha yüksek değerdedir. Kristal büyüten inhibitör kullanımı karbonat tortusunu önlemek için yeterli olmaktadır.

Mercado vd. (1989), Bu çalışmanın amacı Cerro Priete alanında jeotermal kuyularda kabuk tabakası oluşumunun nedenlerini incelemektir. Jeotermal akışkanlar önemli miktarda çözünmüş gazlar, başlıca CO₂ ve H₂S ve küçük miktarda NH₃, CH₄, H₂ vb. içerirler. Bu gazların birkaçı tortu oluşumunda önemli bir rol oynar. Tuzlu su içinde yüksek miktarda çözünmüş silika rezervuar sıcaklığında su içinde taşların çözünmesinin bir sonucu olarak oluşur. Deneysel sonuçlar 1090 m derinlikte tuzlu su örneğinde kumtaşı çekirdek örnekleri olduğunu göstermiştir. Beklenildiği gibi çözelti içindeki silika derişimi artan sıcaklıkla artmıştır. Tuzlu su bileşenlerinin birkaçının doygunluk şartı nedeniyle kabuk tortulanması kuyuların üretim borularının iç kısmında oluşmuştur. Kimyasal olarak tuzlu suda tortulanma oluştuğu zaman silika, karbonat ve sülfürlerle tuzlu su doymuştur. Rezervuar sıcaklığında süper doygunluk şartları sağlanır, fazın değişmesi tuzlu suyun özelliğini değiştirir. Örneğin O₂ mevcut fazdan buhar fazına geçtiği zaman kaynama başlar. Başlangıç dengesi bozulmuştur. HCO₃⁻ aşağıdaki reaksiyonlara göre karbonata dönüşür.



Silika ve karbonat kabuklaşması düşük sıcaklıklı CPI kuyusunda gözlenmiştir. Üretim borularında ve rezervuar tuzaklarında tortu oluşumu kuyuların verimliliğinin azalmasına neden olur. Bunun sonucu olarak daha çok kuyu açılarak örnek alınacaktır. Tortu tabakası oluşumu orifis kontrolü ile kısmen önlenabilir. Bu teknik kullanılarak sürekli çalışan jeotermal elektrik güç istasyonlarında kabuk tabakası oluşumu engellenmiştir.

Honegger vd. (1989), La Courneuve Nort sitesinde yapılan bu detaylı çalışma korozyon ve Dogger akuiferi içinde tıkanan kuyuların bazı tipleri arasında doğrudan ilişki olduğunu göstermiştir. Geliştirilen model üretim kuyularında ve reenjeksiyon kuyularında kuyu akışkanının kimyasının bir sonucu olarak korozyon hızının artmasıyla kabuk oluşumunun arttığını göstermiştir. Boru içlerinden alınan tortuların kimyasal ve minerolojik analizleri çok büyük miktarda demir sülfür (mackinawite pyrite, pyrrhotite) ve tipik korozyon ürünü [Fe₂(OH)₃Cl] olduğunu göstermiştir. Biyokimyasal ve bakterolojik çalışmalar çok

yüksek miktarda mikroorganizmanın varlığını göstermektedir. Kimyasal bir model (TPDE GAZ) demir sülfür fazlarına karşılık gelen akışkanın doygunluk indekslerinin oluşumunu hesaplamak için kullanılmıştır. Etki parametreleri basınç, sıcaklık, gaz giderme ve demir eklenmesi ile korozyon simule edilmiştir. Gözlem ve modelleme sonuçları karşılaştırılmıştır. Çalışmalar göstermiştir ki jeotermal akışkanların borularda neden olduğu tıkanmayı önlemenin iki yolu bulunmaktadır. Birincisi dağıtıcı veya kristal büyütücü inhibitörler kullanmak. İkincisi korozyonu önlemek için korozyon inhibitörleri kullanılmaktır

Kristmannsdóttir (1989), İzlanda'da düşük sıcaklık jeotermal alanlar çoğunlukla konut ısıtma için kullanılmaktadır. Kabuk oluşum problemleri işletme sırasında sadece birkaç kuyuda görülmüştür. En ciddi sorunlar acı suda kalsiyum karbonat tortulaşması nedeniyle olmuştur, hem derin kuyu pompalarında hem de yüzeye yerleştirilmiş pompalarda kabuk magnezyum silikat tarafından oluşturulmuştur. Yüksek sıcaklık jeotermal alanlarda ise kuyularda kalsiyum karbonat tortulanması yaygın değil ama yüzeye yakın yerlerde oluşmaktadır. Atık sularda silika kabuklaşması birçoğunda genel problemdir. Alüminyum silikatlar yüksek sıcaklık sularında problem olmaktadır. Reykjanes alanında kuyudan alınan tuzlu suda demir-magnezyum silikat ve yüksek oranda değerli metaller içeren metal sülfürler kuyu başlarında analize edilmiştir. Demir silikatlar Krofla alanında magmatik etkili jeotermal akışkandan biriken metalik sülfürlerin ve oksitlerin aynı zamanda kabuk bloğu oluşturmasıyla oluşmuştur.

Criaud ve Fouillac (1989), Bu çalışma yüksek sıcaklık jeotermal akışkanlarda sülfür kabuk oluşumunun genel özelliklerini özetlemektedir ve sonra düşük entalpili jeotermal donanımlardan olan Paris Basin'indeki Dogger akuiferi incelenmiştir. Yüksek entalpili jeotermal sistemlerde (Salton Denizi, Asal, Rep.of Djibouti; Milos adası, Yunanistan) sülfür minerallerinin çökeldiği gözlenmiştir. Çünkü akışkan içindeki metalik katyonların (Fe, Zn, Pb vb.) derişimleri ve klorür komplekslerinin derişimleri oldukça yüksek çıkmıştır. Düşük sıcaklık çevrelerinde sülfür kabuk oluşum olayı gözden geçirilip sunulmuştur. Yüksek sıcaklıkta akışkanlar metal sülfürler ile tortu oluşturmayı eğilimlidir. Paris Basin'in

jeotermal kuyularında olduğu gibi detaylı çalışmalar göstermiştir ki klorür iyonun büyük derişimleri ve çözünmüş sülfür korozyondan ve mackinawite, pyrite ve pyrihotite bileşiminden oluşan demir sülfür kabuk oluşumundan sorumludur. Düşük entalpili akışkan sınırlı korozyon potansiyeline sahiptir, ince sülfür filmi korozyon prosesini engelleyebilir gibi görünmektedir. Dogger akiferi korozyondan etkilenmiştir, kabuk oluşumuna ek olarak sistemde kullanılan karbon çeliklerinin korozyon hızı klorür içeriğinin yüksek olması nedeniyle artmıştır. Çünkü bu anyon malzemeye direk saldırıda yer alır ve kabuğun içinde bile bulunmaktadır. İzlanda veya Bulgaristan da ince demir sülfür kararlı olmakta ve korozyona karşı barier etki göstermektedir. Kabuklaşma ve korozyon problemlerini sisteme korozyon inhibitörleri eklenerek önlenebilir.

Benoit (1989), Kabuk oluşumunun ilk basamakları esnasında Dixie Vadisi'nde her bir kuyu için kabuk tortulanma hızı farklı olabilir, ön akış ile akışkan ve boru içinde kalsiyum içeriği öncelikle kontrol edilebilir. Ön akış ile akışkan içindeki kalsiyumun çoğunluğu kabuk olarak birikir.. Kalsiyum içeriği yüzeyde akışkan içinde miktarı 0,6 ile 1,3 mg/lt arasındadır. Mineraller ve termal akışkan arasındaki bölge jeolojisi ve iyon değişim reaksiyonları kabuk oluşum koşullarını yaratır. Düşük sıcaklık akışkanların giriş yerlerinde daha yüksek kalsiyum içeriği kabuk oluşumunu hızlandırır. Dixie vadisindeki kuyuların hiçbiri karbonat kabuğu oluşumundan sonraki basamakları göstermemektedir. Beklenildiği gibi kabuk oluşum karakteristiklerinin daha sonraki basamakları erken basamaklarından farklı olacaktır.

Gazo (1990), Philippines'lerin ulusal milli güç şirketi (NAPOCOR) soğutma suyu işlemleri ve jeotermal güç fabrikalarını etkin işlemesini sağlamak ve bakım çalışmaları için milyonlara peso harcamaktır. Bu nedenle NAPOCOR sadece jeotermal güç fabrikaları için değil tüm ülkede daha düşük ücretle güç üretimi sağlamak için fabrika operasyon işlemini gerçekteşirmiştir. NAPACOR jeotermal güç fabrikalarının soğutma sularında kireç kullanımının tez sonuçları bu makalede verilmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki kireç kullanımı su işlem harcamalarını

azaltmıştır. Metal parçaların ve ekipmanların korozyon hızında önemli derecede azalma olmuştur.

Xyla vd. (1992), Çalışmalarında sentetik olarak hazırlanmış 4 bileşiğin sulu ortamda CaCO_3 tortu oluşumuna etkisini incelemişler. 1,2-dihydroxy-1,2-bis(dihydroxyphosphonyl)ethane (DDPE), 2-dihydroxyphosphonyl-2-hydroxypropionic acid (DHHPA), 1,3-bis[(1-phenyl-1-dihydroxyphosphonyl)methyl]-2-imidazolidinone (BPDMI) and 2,3-bis(dihydroxyphosphonyl)-1,4-butanedioic acid (BDDBA) bileşikleri 25 °C ve 8,5 pH'da çalışılmış. Süper doymuş şartlar altında P---C---C---P bağı içeren moleküller etkin inhibitör olmuşlardır.

Gallup (1993), Yaptığı çalışmada sıcaklığı çok yüksek ve çok tuzlu sularda ferrik silikat kabuklaşmasını inhibe etmek için bir proses geliştirmiştir. Kabuk kontrolü için Fe^{+3} 'ün Fe^{+2} ,ye indirgeyecek şekilde yeterli miktarda indirgeyici eklenmiştir. Ferrous (Fe^{3+}) silikat, ferrik (Fe^{2+}) silikattan daha çözünür olduğu için kabuk oluşumu azalmıştır. 0,5 birim asit değişimi ile bu desteklenmiştir.

Batis vd. (1997), Bu çalışmanın amacı Sousaki alanından jeotermal akışkanın neden olduğu korozyona karşı çeşitli boya kombinasyonlarının performansını incelemektir. Korozyon aktivitesi örneklerin korozyon potansiyelleri ölçülerek belirlenmiştir. Tafel tekniği ve gravimetrik kütle kaybı teknikleriyle korozyon hızları bulunmuştur. Testler 20, 40 ve 60°C de yapılmıştır. Organik boyaların altı kombinasyonu denenmiştir. Onlardan dördü primer olan su bazlı ara ve boya üstü gibi boyalardır. Geri kalan ikisinden birincisi su bazlı disperse tanin içeren primer boya ve üst katman iki bileşenli sentetik yapıştırıcı reçine içermektedir. Bütün boya kombinasyonları koruyucu performans göstermiştir. Su bazlı boyalar üst tabakada sentetik yapıştırıcı reçine içeren iki kombinasyondan daha az güvenilir sonuç vermişlerdir. İki bileşenli akrilik sistemden oluşan kromat içeren boyalar primer pasiflik boyunca korozyon inhibisyonu sağlamıştır. Bu primer kum püskürtme ile temizlenen çelik yüzeylerinin ön işleminde gereklidir. İkincisi su bazlı boyalar hafif paslanmış yüzeylerde kullanılabilir ve oldukça çevre dostudur.

Son olarak iki kombinasyon arasında seçim başlıca çevre ve teknik faktörlere bağlıdır.

Gallup (1997), Alüminyumca zengin amorf silika kabuğu jeotermal tuzlu suların bir çeşidinde tortulanmıştır. Mevcut çalışmada incelenen kabuk tortuları amorf silika iskeleti içinde tetrahedral koordine alüminyum yer değiştirmeleri kullanılarak çalışılmıştır. Bu kabuk içinde Al minerallerinden farklı olan gibsit veya rezervuardan tuzlu su içine taşınan alüminyum silika minerallerinde Al olduğuna dair bir kanıt bulunmamıştır. Alüminyumca zengin amorf silika kabuk oluşumu tuzlu suyun pH, sıcaklık ve alüminyum derişimine bağlıdır. Nötrale yakın pH'larda tuzlu sular içinde silika ve alüminyum minimum derişim gösterir. 5'ten daha düşük pH'lar da veya artan pH'larda 9'un üzerine silikanın polimerizasyon kinetiği ve alüminyumca zengin silika oluşumu yavaşlar. Laboratuvar çalışmaları göstermiştir ki sitrik asit, asetik asit ve EDTA alüminyum silika kabuk oluşumunu inhibe etmektedir.

Inman vd. (1998), Bu çalışmanın amacı buhar boru hatlarında akışkan akış rejimine benzer olarak ve kimyasal şartlandırmalarla küçük-tortu deneysel çalışmaları geliştirmektedir. Bir akışkan akış test donanımı tasarlanmıştır ve jeotermal buhar boru hatlarında oluşan korozyonuna benzer bir ortam oluşturulmuştur. Test donanımı korozyon izleme tekniklerinin bir etkinliğini değerlendirmek için tamamen tortulu boru hatlarında uygulama yapılarak kullanılmıştır. İnce tabaka aktivasyon yöntemi başarısız olmasına rağmen (yüksek enerji ^{56}Co üzerine ışınlama ile ^{56}Co dönüşümünü temel alan) jeotermal sistemler uygulamaları için bir potansiyel göstermiştir. Bu testin avantajı fiziksel ve kimyasal parametrelerin bir fonksiyonu olarak jeotermal buharın koroziyonunu ölçmeye izin vermesidir ve karbon çeliği buhar boru hatlarının korozyon hızını sürekli izlemek için uygun ortam sağlamasıdır. Akışkan akış test donanımı buhar akış hızını kesmeksizin korozyonu etkileyen fiziksel ve kimyasal parametrelerini incelemeye izin vermiştir. Ağırlık kaybı ölçümleri akışkan akış test donanımı ile aynı sonucu vermiştir. Lineer polarizasyon direnci ölçümleri pH 5–7,8 aralığında korozyon hızının üzerine buhar yoğunlaşma pH'ının etkili olduğunu göstermiştir.

Test faaliyetlerin de ölçülen korozyon hızları Ohaaki (New Zeland) için tahmin edilenlere benzer çıkmıştır. Buhar boru ömürleri 3 yıl olarak belirlenmiştir. Bu yöntem diğer genel yöntemlerine göre korozyon ölçüm tekniklerinde daha iyi sonuç vermiştir.

Rawajfeh vd. (1998), Deniz suyu damıtma sistemlerinde kabuk oluşumu CaCO_3 , Mg(OH)_2 alkali kabuğun oluşumu sıcaklık, pH, serbest CO_2 'in bırakılma hızı, HCO_3^- , CO_3^{2-} , Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının derişimlerine güçlü bir şekilde bağlıdır. Buharlaşan tuzlu su içinden CO_2 bırakılması pH'ı daha yüksek değerlere kaydırır, tuzlu su içindeki HCO_3^- ve CO_3^{2-} derişimlerini güçlü bir şekilde etkiler. Çok etkili bir referans distillerde (distile edici, damıtma cihazı) CO_2 bırakılması ve karbonat sisteminden sonuçlanan simulasyon esas alınarak kabuk oluşum potansiyeli LSI ve RSI indeksleri kullanılarak tuzlu suyun sıcaklığı hesaplanmıştır. İlk basamakta tuzlu suyun sıcaklığı 64 °C aragonitin çözünürlük ürünü esas alınarak LSI birinci tüpten 1 son tüpe 1,5 olarak artmıştır. CaCO_3 ile süper doygunluk görüldüğü gibi ve kabuk oluşum potansiyeli ilk tüpten son tüp dizisine giden yolda artmaktadır.

Tuzlu su için LSI ilk tüp çıkışında 1,5 son tüp çıkışında 1,3 olmaktadır. RSI ilk tüpte 5'ten son tüpte 5,4'e artmaktadır. Kabuk oluşum eğilimi artıkça Ryznar kararlılık indeksi 6'ın altına düşmektedir. Kabuk oluşumu yüksek sıcaklık basamaklarında daha çok oluşur.

Sampedro vd. (1998), Meksika'da jeotermal kuyu inşaatında kullanılacak çeliklerin özelliklerini belirlemek için çalışmışlardır. Çalışmalar üç ana alanda yapılmıştır.

- a) Birkaç Meksika açık alanında malzeme analizi
- b) Jeotermal akışkana maruz kalan örneklerin genel, bölgesel ve stres korozyonu kuyu başında basınçlı odalarda incelenmiş
- c) Kontrollü hidrodinamik şartlar altında laboratuar testleri

Stahl vd. (2000), Jeotermal sistemlerde kabuk oluşumunu önceden tahmin etmek koruma önlemlerini alabilmek için önemlidir. Kabuklaşma ve korozyon prosesleri

jeotermal sistemlerde birbiriyle ilgilidir. Öyle ki her iki prosesi etkileyen faktörler bu makalede tartışılmıştır. Çözünme, kabuklaşma ve korozyonu incelemek için pilot ölçekli bir donanım kurulmuştur. Pilot ölçekli donanımın yapılması ve deneylerin düzenlenmesinde daha önce yapılan laboratuvar model deneylerinin sonuçları esas alınmıştır. Ölçüm sonuçlarını kontrol etmek için bir bilgisayar programı kullanılmıştır. Denge çözünürlüklerinin hesaplamaları için uygun alan ve daha önce geliştirilen denge deneylerinin sonuçları esas alınarak pilot ölçekli donanımda kabuk oluşumu için bir model metot geliştirilmiştir. Beş farklı yapı materyallerinin yüzeyleri üzerinde kabuk oluşumu esnasında korozyon çalışılmıştır.

You vd. (2001), Yarıiletken fabrikası genellikle ultra saf deiyonize su üretir. Jaiwanda kristal çiplerin (IC) integre devrelerinin durulamasında çeşme suyu deiyonize su sistem kaynağı olarak kullanıldığı zaman saf su üretim cihazları bunu reddetmekte (örneğin ters ozmoz gibi RO) genellikle daha az inorganik ve soğutma sistemlerinde kullanılabilecek olanlar tercih edilmektedir. Bu çalışmanın amacı yarı iletken fabrikası için soğutma suyu olarak geri kabul edilmeyen suyun yeniden kullanılabilirliğini etkinliğini ve uygun olmasını incelemektir. Su kararlılık indeksi LSI için -0,11, RSI 8,32 ve uygulamalı kabuk indeksi (PSI) için 8,86 olarak bulunmuştur. Bunlar soğutma su sisteminin geçerli işletme şartlarında kabuk oluşum eğiliminin az olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak artan döngü derişimi (CC) ile soğutma su sisteminin saflığı azalmaktadır.

Morizot ve Neville (2002), Poli karboksilik asit (PA) yaygın kullanılan bir inhibitördür, paslanmaz çelik yüzeyler üzerinde adsorpsiyon özellikleri gösterir. Elektrokimyasal esaslı teknik bir film oluşumunun büyüklüğünü belirlemek için kullanılmıştır. Çözeltide kalsiyum ve magnezyum iyonlarının varlığı ve metal yüzeyinde katodik elektrokimyasal aktivitesi çözültiden metal yüzeyine inhibitör taşınımını ilerleterek inhibitör film oluşumunu arttırdığını göstermiştir. Kabuk çökmesini geciktirmede inhibitör filminin etkisi süper doymuş CaCO_3 çözültisine daldırılan metal elektrot üzerinde çökme ölçümü yapılarak belirlenmiştir. Bu sonuçların uygulama anlamları tartışılmıştır. Bu çalışmada

kullanılan elektrokimyasal teknik film yüzey kaplama ve film oluşum şartları incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda elektrokimyasal tekniğin, film oluşum şartlarını belirlemede etkin olan hassas bir yöntem olduğu tespit edilmiştir. Ya potansiyel uygulayarak ya da dönme ile paslanmaz çelik yüzeyinin elektrokimyasal aktivitesini zenginleştirmede film oluşumu gereklidir. Mg^{2+} veya Ca^{2+} iyonları film oluşum mekanizmasında kritik bir rol oynar. Mg^{2+} iyonları varlığında uygulanan potansiyeli içeren ön işlem sonucu oluşan inhibitör filmi $CaCO_3$ tortulanmasını inhibe etmede etkili olmuştur.

Reyes vd. (2002), Bu çalışmada silika polimorf oluşumu ve çeliğin korozyonu için şartlar incelenmiştir. Üretim kuyularının reenjeksiyon hatlarında kuyu başlarından alınan örnekler tortulanma için çevre ve metal özellikleri tartışılmıştır. Boru hatlarında Rotokawa'da, mineral tortulanması hidrotermal çevrede oluşur. Akışkandan baskın buhara değişen yaklaşık 100-225°C'de, 250–350 mm çapında orifislerde 1 km uzunluktan daha fazla alanda çelik boruların kayaların, silika kabuklarının ve korozyon ürünleri olan yerlerde değerli ve temel metal tortulanması için substratlar oluşur. Boru hatlarında ara Leaching prosesi kaya yerine korozyona uğramış çelikten Fe, P, Ni, Cr, Mo ve Mn ekstraksiyonunu içerir. Silika, metal telluridler, sülfürler ve doğal elementlerin (altın ve sülfür gibi) çözünürlükleri de değişir. Kaynama, soğutma, seyreltme, faz ayrımı, akışkanların karışması ve indirgenme –yükseltgenme şartlarındaki değişiklikler boru hatlarında onların tortulanmasını artırır. Bunlar benzer fizikokimyasal özelliklerdir.

Kubiat ve Beltran (2002), Çalışmalarında bir jeotermal türbin üzerinde kabuk oluşumu etkisini simule ederek incelemişler. Türbinlerde jeotermal akışkanın türbine girdiği ilk basamak önemlidir. Türbin kapasitesi ve verimi ile ilgili ilk basamak meme grup içinde; ilk basamaktan önce ve sonra buhar basıncı ölçülerek akış alanındaki değişim tahmin edilmiş ve gerçek sonuçlara yakın değerler bulunmuştur. Bu metodun kabuk deposition hassaslığını ölçmek için herhangi bir türbine uygulanabilir olduğu belirlenmiştir.

Patzay vd. (2003), Çalışmalarında çözünürlük denge programı olan GEOPROF bilgisayar programını kullanmışlardır. Gaz çıkışı noktalarında derinlik, basınç ve sıcaklık değerleri ölçülmüştür. Program CO₂, CH₄ ve N₂'nin kısmi basıncını belirlemek için uygulanmıştır. Jeotermal ısıtma sisteminde kullanılan malzemelerin servis ömrü tahmin edilmiştir.

Azaroual vd. (2004), En yaygın oluşan kabuklar karbonatlar (CaCO₃, FeCO₃ vb.) sülfatlar (CaSO₄, CaSO₄:0,5 H₂O, CaSO₄: 2H₂O, BaSO₄, SrSO₄ vb), silika (SiO₂) ve hidroksitlerdir (Mg(OH)₂). Tuz giderme problemleri için uygulanabilirlik termo kinetik hesaplamalar ve kabuk 2000 software programı kullanılarak yapılmıştır.

Yüksek sıcaklıklarda çok tuzlu çözeltiler içeren endüstriyel proseslerde mineral kabuk oluşumunun önceden tahmini çok zor ve karmaşıktır. Böyle sistemlerde mineral depositlerin termodinamiğini ve kinetik davranışını modellemek kısmen de olsa zordur. Bu kompleks termokinetik proseslere ek olarak kabuk oluşumunun doğasını ve miktarını ölçmek kütle transfer etkileşimi ve farklı birimlerden geçen akış hızı aynı anda bilmek gereklidir. Pitzer's iyon etkileşim modelini esas alan termokinetik jeokimyasal hesaplama programının en son versiyonu olan (V3.1) SCALE 2000 programı homojen reaktörlerle ilgili akım şemasını esas alan spesifik bir yaklaşım kullanılarak akışkan alan etkisini hesaplayabilir. Diğer taraftan SCALE 2000 termodinamik koşullarda 25°C den 250°C ye 1 bardan 1000 bar, 300 gr/lit den yüksek tuzluluklar için Na-K-Ca-Mg-Sr-Ba-Fe-Cl-SO₄-HS-OH-H-Ac-CO₃-HCO₃-H₂S-CO₂-AcH-SiO₂-H₂O sistemini incelemeye izin verir. Tuzlu su yoğunlukları Pitzer formülü kullanılarak hesaplanabilir ve gaz fugasitesi hal eşitlikleri kullanılarak hesaplanmıştır. Dahası SCALE 2000 kontrast fizikokimyasal özellikleri ile su karışımlarını simule eder. Örneğin akışkan ısıtma/soğutma sonuçları gibi.

Nefzie vd. (2004), Dekarbonasyon (karbonat giderme) prosesi El Hama (Gabes, Tunisia) da Chott El Fejjejin jeotermal su sistemine uygulanmıştır. Kabuk oluşumunu destekleyen yüksek kalıcı kalsit sertliği ve yüksek sıcaklıkta CO₂ çıkışının tercihi gibi su analizleri yapılmıştır. Bu doğal faktörlere ek olarak

kalsiyum karbonat oluşumuna suyun etkisi, gaz kabarcıkları ile dağıtım, kalıcı CO₂ taşınımı (CaCO₃'ün hızla doymasına neden olan) ve sisteme katkıda bulunması için reenjekte edilen jeotermal su ve adsorpsiyonun etkisi incelenmiştir. Bu yöntemde kimyasal maddeler kullanılmadığı için dekarbonizasyon teknolojisi temiz bir yöntem olmaktadır. Bu çalışma 2002 yılında 50 L kapasiteye sahip pilot reaktör kullanılan daha önceki çalışma ile bağlantılıdır (Gallup vd. 2002). Yaklaşık 1m³ daha yüksek performans kapasiteye sahip sürekli bir pilot reaktör yapılması başarılmıştır. Bu reaktör farklı merkezden çıkan seviyelerinde kabuk oluşumunda birkaç önemli parametreyi incelemeye izin vermektedir. Reaktör verimi, çıkış (termal kaynaktan) ve akış durumunun karakterizasyonu ile belirlenmektedir. Dekarbonasyon artık tüm alkilimetrik (CAT) 6°F (1°F =12,2 mg HCO₃⁻ L) başlıklı bir hedefe ulaşmak için oluşturulmuştur. Daha önceki çalışmada akış durdurularak çalışmalar yapılmıştır. Hedef çıkışına ulaşılmış ve hatta belirli özel şartlar altında çalışma şartları optimize edilmiştir. Aşamalı olarak doldurulan reaktör çıkışı incelenmiştir. Difüzyonal ve Reddy modellerine göre gidiş için iki yaklaşım kabul edilmiştir. Haas ve Karra modellerinden biri tercih edilmiştir, R² ≈ 0,99 değeri ile mükemmel uygulanmıştır. Sıcaklık gibi su karakteristiklerin karmaşık ve belli şartları altında dekarbonasyon başarılı olmuştur.

Gunnarsson ve Arnorsson (2005), Bu makalede silika polimerizasyonun kinetiği hem sentetik silika hem de Nesjavellir güç fabrikasından alınan jeotermal suda deneysel olarak çalışılmış ve sunulmuştur. Özellikle polimerizasyonik birleşen çözümlü pH değerindeki değişiklikler gibi polimerizasyon hızları üzerine sıcaklık ve süper-doygunluk etkileri esas alınmıştır. Yüksek sıcaklık jeotermal suların etkin kullanımında en büyük engel silika kabuklarının çökmesidir. Optimize silika polimerizasyon hızları için başlangıç süper doygunluk suyun sıcaklığı ayarlanarak kontrol edilebilir, soğuma polimerizasyon hızını artıracaktır. Ama silika oluşum riskini sabit tutacaktır. pH değeri 0,2 – 0,4'e artarsa birçok Icelandic (izlanda) jeotermal suyun silika polimerizasyonu olmaktadır. Yüksek pH larda (9-10 gibi) silika oluşumun engellenmiştir.

Gallup ve Barcelon (2005), Çalışmada polimerik dağıtıcı içeren patentli (ticari) formülasyonlar ve zayıf kompleks yapıcı asitler (örneğin fosforik ve karboksilik) çalışılmıştır. Kullanılan inhibitör formülasyonları daha önceki çalışmada (Gallup 2000) verilmiştir. Sentetik tuzlu sular 200°C’de hazırlanmıştır. Bu çalışmada Philippine jeotermal bölgesinde bulunan tuzlu su simule edilmiştir. Tuzlu sular Na-K-Ca-Cl çözeltilerinden oluşmaktadır. Mevcut çalışma jeotermal uygulamalarda kullanım için güçlü asitlere alternatif olarak uygun amorf silica kabuk inhibitörlerini tanımak üzerine odaklanmıştır. İlk çalışmaya benzer olarak, laboratuvar testlerinde inhibitörlerin çoğu yalnız ılımlı kabuk kontrolü eğilimi için test edilmiştir. Birkaç formül kabuk oluşumunu şiddetlendirmiştir. Flokülasyonun bir sonucu olarak iyi özellik gösteren inhibitörlerden 5 veya 6 inhibitör formülasyonunu daha ileri laboratuvar ve alan testleri Harrar’ın (1980) önerisi doğrultusunda organik inhibitörler ile kombine tuzlu su asitlendirilerek incelenecektir. Tuzlu suyun asitlendirilip pH’ın 4-5 aralığında olması Salton deniz alanı uygulanması için dikkate değer biçimde gerekli olmamıştır. Mak – Ban alanı (Philippines) pH ayarı $5,75 \pm 0,25$ kabuk oluşumunu kontrol etmiştir. Silika tuzlu sularda süper doygunluk derecesine bağlı olarak pH ihtiyaca göre 6-7 aralığında azaltılabilir. Buda maliyetleri ve korozyon potansiyelini azaltır.

Hodgkiess vd. (2005), Jeotermal tuz giderme fabrikasının işletmesinin bir özelliği ısı transfer tüplerinin yan tarafında biriken tuzların ara sıra asit temizleme işlemine gereksinim duymasıdır. Standart uygulama asit temizleme çözeltisi ile korozyon inhibitörünün bir arada kullanarak uygulama yapmaktır. Ama seçilen inhibitör temizleme çözeltisi ile akmalı ve çok bileşenli metal donanım ile karışmamalıdır. Bu çalışma laboratuvar deneysel araştırmalarının sonuçlarını sunar. Asit temizleme operasyonları esnasındaki şartlar simule edilerek ama metal üzerine asidin jet çarpması ile birleşen birkaç hidrodinamik kavramını da içermeyi amaçlamaktadır. Termal tuz giderme fabrikasındaki donanımların inhibitör yokluğunda korozyon davranışı incelenmiştir. Elektrokimyasal ve kütle kaybı teknikleri kullanılmıştır. Test çözeltilerinde pH =2 ve sıcaklık 20 – 55°C arasında deneyler yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda asit temizleme işleminde korozyon

inhibitörleri kullanılmasının modern kabuk kontrol kimyasallarının performansı tartışılmıştır.

Garcia vd. (2005), Thomsen ve Rasmussen tarafından önerilen UNIRUAC modelini genişletmek için basınç parametreleri eklenmiştir. Geliştirilmiş model kabuk minerallerinin (CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, BaSO_4 ve SrSO_4) katı-sıvı dengesini (SLE) , 300°C 'ye kadar sıcaklıklarda ve 1000 bar'a kadar basınçlarda tahmin etme ve doğrulama için kullanılmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki geliştirilmiş UNIRUAC modelin önerilen basınç parametreleri ile -20 ile 300°C sıcaklık aralığında ve 1 ile 1000 bar basınç aralığında deneysel doğruluğu ile ikili, üçlü ve dördü çözünlükleri gösterebilmektedir

Levet vd. (2006), Düşük sıcaklık jeotermal sistemler için bir metot önerilmiştir ve derin olmayan yeraltı sularının akifer sıcaklığını hesaplamak için yukarı doğru çıkış esnasında seyreltilmiş su ile karıştırılmış akışkanın kimyasal dengede olduğu kabul edilmiştir. Rezervuar sıcaklığı ve karışmış akışkanın sulu sülfat ve silika içerikleri arasında bir ilgi kurulmaya çalışılmıştır. Metot genel durumunda mineral çözünlükleri hesaplar, örnek termal sahaları kalibre eder, iletme soğutma etkilerini de göz önüne alır.

Cezas vd. (2006), Chott El Fejjej'de (Tunisia) jeotermal su altyapıları kabuk oluşumunu ile sürekli zarar görmektedir. Deneysel çalışma yeni bir çeşit dekarbonasyon reaktöründe yapılmıştır (açık çift balme reaktörü (RODP)). Bu çalışmanın amacı yeni bir model önermek dekarbonasyon prosesinin tasarım ve optimizasyonuna katkıda bulunabilmektir. Model elektrolit üç fazlı sürekli bir reaktör içinde oluşan fiziksel ve kimyasal olayları tanımlamak için termodinamik kanunları esas almıştır. Bununla birlikte elektrostatik kuvvetler nedeniyle bu çeşit sistemler bir ideal çözelti kavramı tanımlanarak başarılı bir şekilde tanımlanamamaktadır. Gerçekten aktivasyon katsayılarının hesabı gereklidir. Bu nedenle aktivite katsayılarını hesaplamak için bir grup katkı metodu kullanılarak model dost kullanıcı kalmıştır. Lineer olmayan sistem Newton-Raphson metodu

kullanılarak çözülmüştür. Deneysel sonuçlar jeotermal akışkanın özelliklerini karşılaştırma modeli ODP reaktörünün doğru olarak tanımladığını göstermiştir.

Garcia vd. (2006), Bu çalışmada karbonat kabuk oluşumu çalışılmıştır. Petrol ve jeotermal endüstride çok yaygın karbonat kabukları bulunmaktadır (Li vd. 1995, Dyer ve Graham 2002). Bunlar Ca, Ba ve Stronsiyum tuzlarıdır ve $MgCO_3$ bu listeye eklenebilir. Bütün mineraller bu çalışmada çalışılmıştır. Yüksek sıcaklık ve basınçta NaCl'un çözünürlüğü de analiz edilmiştir. Hem Na^+ hem de Cl^- deniz suyunun başlıca iyonlardır. Mevcut çalışmada bunlarla ilgilenilmektedir. Doğal su ($BaCO_3$, $SrCO_3$, $CaCO_3$, $MgCO_3$, $CaCO_3.MgCO_3$), NaCl- H_2O sistemi ve saf su içinde NaCl ve $NaSO_4$ çözeltilerinde CO_2 'nin çözünürlüğü kabuk oluşum problemleri ile ilgili olarak çalışılmıştır. Bazen jeotermal ve petrol alanı işlemleri esnasında ortaya çıkan Thomsen ve Rasmussen (1999) tarafından geliştirilmiş UNIRUAC modeli sulu faz aktivite katsayılarını hesaplamak için seçilmiştir. Bununla birlikte Soave- Redlich-Kwong hal eşitliği gaz fazında fugasiteleri hesaplamak için kullanılmıştır. Model çözünürlüğe iki parametre eklenerek geliştirilmiştir (Garcia vd. 2005). UNIRUAC modeli diğer alternatiflerinden doğruluğu ve basitliği nedeniyle seçilmiştir. Sadece iki parametre gereklidir. Çift türleri için ek olarak model eşitliklerinde hesaplama için sıcaklık bağımlılığı gerekmektedir. Sonuçlar UNIRUAC modelin yüksek sıcaklık ve basınçlarda dahi iyi sonuç verdiğini göstermiştir. Model sadece ikili değil üçlü ve dördü sistemlere de uygulanabilmektedir. Mineral kabuk problemleri azaltmak ve kaçınmak için jeotermal ve petrol kuyularında iyi sonuç vermiştir.

Richter ve Hilbert (2006), çalışmalarında Iceland jeotermal bölge ısıtma sitemlerini incelemişler. Iceland jeotermal bölge ısıtma sitemlerinde genellikle genel korozyon hızları oldukça düşük ($1 \mu m.yıl^{-1}$), pH yüksek (9,5), iletkenlik düşük ve çözünmüş oksijen miktarı ihmal edilebilir düzeydedir. Korozyonu önlemek için elektrokimyasal yöntemlerden lineer polarizasyon yöntemi ve elektrokimyasal empedans (EIS) deneyleri yapılmış. Lineer polarizasyon 0,001 mV/s ile çok düşük tarama hızında kabuk oluşumunu göstermemiştir. EIS ölçümleri ise 10^{-5} civarında difüzyon etkileri nedeni ile frekansı

tamamlayamamıştır. Elektrokimyasal olmayan diferansiyel elektrik direnci ölçme yöntemi en iyi sonucu vermiştir.

Al-Rawajfeh ve Al-Shamailch (2007), Bu makalede su kararlılığı ve kalitesi tartışılmıştır. Kabuk oluşumu ve suyun korozifliği ve bunları hesaplama metotları Güney Ürdün (Jordan) Tafila şehrinde farklı çeşme su kaynakları için çeşitli kullanılabilir indekslerle tanımlanmıştır. Doygunluk seviyeleri Langelier doygunluk indeksi (LSI), Ryznar kararlılık indeksi ve kalsiyum karbonat çökeltme (precipitation) potansiyeli (CCPP) kullanılarak hesaplanmıştır. LSI değerleri -0,39 tan -1,5 e kadar negatif değerler iken RSI değerleri 8,7 ile 9,8 aralığında bulunmuştur. CCPP değerleri de negatif ve -1,77 ile -16,76 aralığında bulunmuştur. Sonuçlar korozyon şartlarını göstermesine rağmen, bu image (izlenim) ısıtma ve serbest bırakılan CO₂ ile suyun buharlaşması ile değişir. Su örnekleri yüksek derişimde Cl⁻, SO₄²⁻ ve HCO₃⁻ gibi büyük anyonları ve Ca²⁺ ve Mg²⁺ gibi büyük katyonları içermektedir. Magnezyum yaklaşık 4,24x10⁻³ M'da maksimum CaCO₃ çözünürlüğünün eşik değerine sahiptir. Üç yıl her bahar alınan su örnekleri analiz edilmiştir. Mikrobiyolojik testler su örneklerinde üçünün (üç bahar) toplam ve faeral koliform bakteriler ile kirlendiğini göstermiştir. Bundan başka yüksek derişimde nitrat baharların birinde tespit edilmiştir. Su örneklerinin bir çoğunda SO₄²⁻ / HCO₃⁻ oranı 1'den az bulunmuştur. Kabuk bileşimi % 94 CaCO₃ aragonit formunda oluştuğu analiz edilmiştir.

Richter vd. (2006), İzlanda jeotermal bölge ısıtma sistemlerinde genel korozyon hızları genellikle düşüktür. Büyüklüğü 1 µm /yıl bunun sebebi yüksek pH 9,5, düşük iletkenlik (200 µm/yıl) ve çözülmüş oksijen ihmal edilebilir düzeydedir. Jeotermal sıcak su hem kaynaktan doğrudan kullanılabilir hem de soğuk yeraltı suyunu ısıtmak içinde kullanılabilir. Akışkan doğal olarak serbest oksijeni tutan sülfür içermektedir. Ama elektrokimyasal çevre korunmaktadır. Bu çalışmada korozyon izleme için on-line teknik test edilmiştir ve bu ortamda değerlendirilmiştir. Elektrokimyasal metot frekans mümkün olduğunda düşük tutularak çalışılmıştır. Ama oksijen varsa ER daha iyi çalışmıştır. Elektrokimyasal ölçümler lineer polarizasyon direnci (LPR) ve elektrokimyasal impedans

spektroskopisi (EIS) yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. EIS ölçümleri 10^5 - 10^{-5} Hz frekans aralığında yapılmıştır. Ek ölçümler Oskjuhlid'te yapılmıştır. Bunlar çözünmüş oksijen ve elektrik direncidir. Çözünmüş oksijen kolorimetrik ampullerle ölçülmüştür. ER izleme Metri Corr tarafından yeni geliştirilen diferansiyel teknik ile oluşturulmuştur. Bu teknik sadece zaman ile direnç dağılımını ölçmez ayrıca değişme hızını da ölçer. Bu elektrokimyasal proseslerden bağımsız daha duyarlı bir izlemedir. Bu donanım 2004 yılı boyunca 6 ay sistem içinde bırakılmıştır.

Richter vd. (2007), Korozyon izleme farklı ısıtma sistemlerinde geleneksel olarak off-line (kapalı hat) metodu kullanılarak yapılır. Ağırlık kaybı gibi, bu metodun dezavantajı çok yavaştır. Özellikle düşük korozif çevrelerde ve sadece geçmiş korozyon hakkında bilgi sağlar. Bu çalışmanın amacı İzlanda'da Reykjavik şehrinde farklı ısıtma sistemlerin jeotermal sıcak suda yerinde izleme metotlarını test etmektir. Jeotermal suda düşük iletkenlik, yüksek pH ve sülfür varlığı korozyon izlemede dikkat edilmesi gereken belli parametrelerdir. Bu şartlar düşük korozif jeotermal çevrelerde yapılır. Bununla birlikte kalite kontrol gereklidir. Özellikle sülfür çelik borularda bölgesel korozyona doğru daha çok hassaslığa neden olur. Bu çalışmada kullanılan metotlar lineer polarizasyon direnci (LPR), harmonik analiz (HA), elektrokimyasal gürültü (EN) ve sıfır direnç ammetry (ZRA)'dır. Pitting etkisi EN ile ölçülmüştür. Sonuçlar bölgesel korozyon olduğunu göstermiştir. Bir çatlak korozyon hücresi iyi sonuç vermiştir ama düşük ömre sahiptir. Bununla birlikte bir galvanik hücrenin (Fe/Cu) sonuçlarını yorumlamak daha zor olmuştur. Galvanik korozyon hücreleri hem çözünmüş oksijene hem de sülfür seviyesine bağlı olarak ölçülmüştür. On-line oksijen metresi, çözünmüş oksijen derişiminin büyük ölçekli değişimleri belirlemede başarılı olmuştur. Bununla birlikte ilk 10 gün hariç Kolorometrik ampul ölçümleri oksijen derişiminin daha az olduğunu göstermiştir.

Gozdur ve Nowak (2007), Bu makale organik çalışma akışkanı esas alınarak jeotermal bir güç fabrikasının çıkış gücünün artırmasının bir yöntemini sunmaktadır. Jeotermal akışkan buharının geri döndürülmesi aracılığıyla

evaporatörden sağlanan jeotermal suyun gücü yükseltilmiştir. Bu düzenleme devrede çalışma akışkanının akışını da artırır. Analizler farklı organik çalışma akışkanları ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar çalışma akışkanının Clausius-Rankine'nin kapasitesi en yüksek olan jeotermal suyun geri döngü niceliğine bağlı olan optimum bir buharlaşma sıcaklığı olduğunu göstermiştir.

Gallup (2007), Bu çalışmada jeotermal suyun; yoğunlaşmış değerli endüstriyel, tarım veya içme suyu kaynağı olarak dönüşümünü incelenmiştir. Laboratuvar ve pilot alan test çalışmaları kavramsal tasarım ve ön fiyat tahminlerini hesaplamak için çalışılmıştır. Deneysel sonuçlar göstermiştir ki belli operasyon şartları ortama uydurularak rejenere edilen jeotermal suyun endüstriyel tarım ve içme suyu olarak kullanılabilmesini göstermiştir. Jeotermal su yoğunlaştırma işlemi için temel prosesler; pazarlanabilir mineraller için suyun silikat giderilmesi, ters ozmoz veya buharlaşma ile çözünmeyen maddelerin uzaklaştırılması, yükseltgenme ve tortulanma ile arsenikin uzaklaştırılması, iyon değişimi içeren çeşitli metotlarla safsızlıklar uzaklaştırılabilmektedir. Toplam proje tahmini fiyatları hesaplanmıştır.

Banas vd. (2007), Çalışmanın amacı seçilen sıcaklıklarda su içinde düşük alaşımlı çelik, Fe-Cr ve Fe-Cr-Ni alaşımlarına CO₂ ve H₂S etkisini incelemektir. Çalışmalar Geotermia Podhalanska S.A'da yapılmıştır. Deneysel sonuçlar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

-Jeotermal H₂S-Ci-CO₂-H₂S çevrelerinde donanımlarda korozyon enerji kullanım fiyatı ile ilgili ciddi bir problemdir.

-Parlak termal sular olmasına rağmen düşük H₂S (<4ppm) içeriğine sahiptir. Bu bileşenin varlığı kimyasal kompozisyonu ve korozyon ürünlerinin yapısını belirler.

-Boruların iç duvarları siderite (FeCO₃) ve mackinavite (FeS_{1-x}) karışımından oluşan bir film ile kaplanmıştır. Bu yüksek akışlı termal su ile yüzeyden kolaylıkla uzaklaştırılabilir.

- Krom içeren çelikler H₂O-CO₂-H₂S sisteminde karbon çeliğinden daha düşük korozyon hızına sahiptir. Düşük alaşımlı çeliklerin korozyonu üzerine bu

elementin etkisi pasif film oluşumu yardımıyla açıklanamaz. Çalışanların düşüncelerine göre Cr ile modifiye edilmiş çeliklerin düşük korozyonu tortulanmış korozyon ürün filminin mikro yapısının değişmeyle açıklanabilir. Bu problem daha detaylı araştırmalarla incelenebilir.

-Fe-Cr-Ni alaşımları üzerinde pasif filmin kararlılığı sulu çözeltilerde CO₂ çözünmesi ile azalır. Bu etki karbonik asit ve pasif filmin iyonik iletkenliği ile oksit filminin dış kısmının dehidrosilasyonu ile açıklanabilir. Bu etki H₂S varlığında daha etkilidir. H₂S, Ph Marcus tezinde tanımlanan mekanizmaya göre çelik yüzey üzerinde oksit film oluşumunu inhibe eder.

-Ostenitik paslanmaz çelikler aynı krom içerikli ferritic çeliklerden daha düşük kararlı pasif oksit film gösterirler. Bu etki sülfür oluşumu için yüksek yetenekli nikel ile bağlantılıdır. Fe ve Ni sülfürlerin birikimi oksit oluşumunu engeller ve böylece filmin kararlılığı azalır.

Yanagisawa vd. (2008), Bu makale uzun-zamanlı döngülü testler (LTCT) esnasında üretim kuyuları ve yüzey boru hatlarında tortu ve kabuk oluşumunu mineral ve kimyasal analizlerinin sonuçlarını sunar. Hijiori sıcak kuru kaya sisteminde (HRD) kabuk oluşumunun mekanizması tartışılmıştır.

Yapılan çalışmalar sonunda;

- 1) İki üretim kuyusunun (HDR-2a ve HDR -3) sondaj deliklerinde yüksek sıcaklık bölgelerinin yerleştiği alt delik yakınlarında anhidrit kabuk tortulanmıştır. Bu depositin kaynağı soğutma injeksiyon HDR-1'dir.
- 2) HDR-2a kuyusunda yüzeyde oluşan kabuklanma termal yarma oluşuktan sonra amorf silikadan kalsiyum karbonata değişmiştir.

Kalsiyum karbonatın kaynağı soğutucu injeksiyon sularıyla rezervuar kuyularından anhidritin çözünmesiyle akışkanın içeriğinin artmasıdır. HDR-3' de CaCO₃ içeriği ve amorf silika az tortulanmış. Akışkan içinde kalsiyum derişimi kalsit kabuk oluşumu için çok düşüktür.

Minissale vd. (2008), Tianjin jeotermal kuyularından üretilen termal akışkanlar iki ana akiferden çıkartılmış gibi görünebilir. Derin olmayanlardan biri Tertiary-guaternary oluşumlarla yerleşmiştir. Sıcaklığı 70–80°C'nin altında Na-HCO₃

bileşimi baskın tuzluluk 1000 mg/lt den daha düşük ve Malk oranı yüksek (300'den yüksek) olarak karakterize edilmiştir.

Daha derin akifer pre-Tertiary oluşumlarla yerleşmiştir. Sıcaklık 100 °C'nin üstünde Na-CH ip baskın toplam çözünmüş madde miktarı 100 mg/lt den daha büyük 84000mg/lt den daha fazla) ve Na/K oranı düşük (20'nin altında) karakterize edilebilir. İki akifer akışkan karışım eğilimi olmaksızın iki farklı jeolojik oluşum ve 1500 m den fazla derinlik farkı ile fiziksel olarak ayrılmıştır. İki termal akiferin pH'ı hafif bazik nötraldir. Asit gazları H₂S ve CO₂ gibi tipik aktif hidrotermal gazlardır. Tianijin jeotermal kuyuları için kimyasal izotopik ve jeokimyasal hesaplamalar kimyasal proseslerle rezervuarın tıkanmadığını uzun alan için zamanlı injeksiyon stratejisi etkilemediğini göstermiştir. Aksine çalışmanın amacı üretim ve injeksiyon kuyularından toplanan akışkanlar (su ve gaz) ve mineral fazlar üzerine kimyasal ve izotopik data kullanılarak geçirgenliğinde gözlenen azalmaya neden olan faktörler incelenmiştir.

Deneysel bilgiler göstermiştir ki;

- 1) Rezarvuarda oluşan kalsit ve silika tortulanması birbirine benzememektedir.
- 2) Fe ve Zn'ca zengin mineral fazlar (sülfürler, hidroksitler ve silikatlar gibi) pozitif doygunluk indeksleri göstermiştir.
- 3) SEM ve XRD analizleri son mineral fazlar yaygındır.
- 4) Korozyon ürünleri üretimde düşük kaliteli çelik kullanımından kaynaklanmaktadır.
- 5) Katıların önemli miktarları (quartz ve feldspat kristalleri gibi) jeotermal akışkanda incelenemez.
- 6) Akışkan bileşiminde mevsimsel değişimler yazın korozyonunun azaldığını göstermektedir.

4. MATERYAL ve METOT

4.1 Kullanılan Elektrotlar

Bu çalışmada, çalışma elektrodu olarak St 37 çeliği, karşılaştırma elektrodu olarak doygun kalomel elektrot (DKE) ve karşıt elektrot olarak da platin tel kullanılmıştır. Deneylerde elde edilen akım-potansiyel eğrilerindeki tüm potansiyeller DKE'a karşı ölçülmüş ve sonuçlarda bu elektroda göre verilmiştir. Çalışma elektrodu olarak kullanılan St 37 çeliğinin bileşimi çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 St 37 karbon çeliğin % (wt) kimyasal bileşimi

Malzeme	%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni	% Mo
St 37	0,10	0,40	0,25	0,45	0,45	---	---	---

Çapı 5 mm ve boyu 5 cm olacak şekilde silindir şeklinde kesilen St 37 çeliği teflon içerisine yerleştirilmiş ve çevresi çelik yapıştırıcı ile doldurularak Şekil 4.1'de gösterildiği biçimde elektrot haline getirilmiştir.

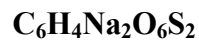
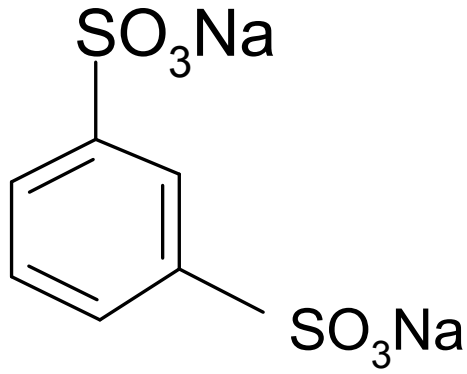
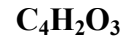
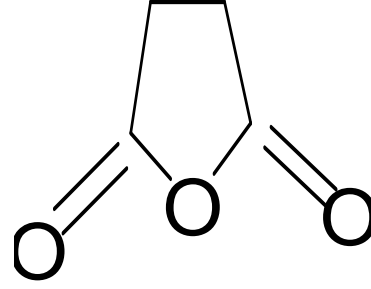
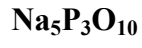
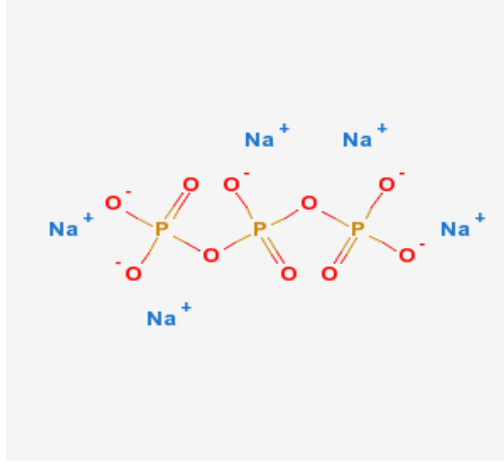


1.Pirinç, 2. Teflon, 3. Çelik yapıştırıcı, 4. Örnek

Şekil 4.1 Deney elektrodu

4.2 Kullanılan İnhibitörler

Çalışmada AFJET kuyularından olan AF11'den alınan jeotermal akışkanda ve bu akışkana inhibitör eklenerek korozyon, kabuklaşma ve su sertlik analiz deneyleri yapılmıştır. Kullanılan inhibitörler Merck proanaliz saflıktaki maddelerden hazırlanmıştır. Bu çalışmada jeotermal ısıtma sisteminde oluşan korozyonu ve kabuklaşmayı önlemek için korozyon inhibitörü olarak pentasodyum trifosfat ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), maleik anhidrit ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$) 1,3-benzendisulfonyk asit disodyum tuzu ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$) bileşikleri çalışılmıştır. Çalışma sıcaklıkları jeotermal akışkanın sıcaklıkları olan 25, 60 ve 85 °C seçilmiştir. İnhibitör derişimleri 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} ve 10^{-4} M olarak seçilmiştir. En iyi inhibisyon gösteren inhibitör derişimlerinde AF11 + 10^{-3} M $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ + 10^{-2} M $\text{C}_6\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$ + 10^{-3} M $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, AF11 + 10^{-2} M $\text{C}_6\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$ + 10^{-3} M $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ve 10^{-4} M olacak şekilde ticari inhibitörle çalışılmıştır. Kullanılan inhibitörlerin kimyasal yapıları Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2 İnhibitörlerin yapıları

4.3 Su Analizleri

Korozyon olayı ve kabuklaşmanın incelenmesi için jeotermal kaynak su örneği ve şehir içi geri dönüş hatlarından su örnekleri alınmıştır. Su örneklerinin pH, gerilim değerleri WTW pH 330i/SET pH metre ile, iletkenlik, TDS ve tuzluluk değerleri WTW cond 330i/SET kondüktometre ile ölçülmüştür.

a) Toplam sertlik deneyleri TS 266'ya göre yapılmıştır. Su sertlik deneylerinde kullanılan 10^{-2} M EDTA çözeltisi, standart CaCO_3 çözeltisi ve indikatör çözeltilerinin tümü KMnO_4 üzerinden ikinci kez distillenen su ile hazırlanmıştır. Buna göre 10 ml jeotermal su erlene alınır üzerine 0,2 ml $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ tampon çözeltisi, spatül ucu ile çok az eriochromo black T indikatörü ilave edilerek 10^{-2} M EDTA çözeltisi ile renk şarap kırmızısından maviye dönene kadar titre edilir. Toplam sertlik aşağıdaki formülden bulunur;

$$\text{Toplamsertlik(FSD)} = \frac{V_{\text{EDTA}}(\text{ml}) \times M_{\text{EDTA}}(\text{mol/L}) \times MA_{\text{CaCO}_3}(\text{g/mol})}{V_{\text{örnek}}(\text{ml}) \times 10} \times 1000 \quad (4.43)$$

V_{EDTA} : Harcanan 10^{-2} M EDTA çözeltisi (ml)

M_{EDTA} : 10^{-2} M EDTA çözeltisi molaritesi

MA_{CaCO_3} : CaCO_3 'ın mol kütlesi (g/mol^{-1})

$V_{\text{örnek}}$: Alınan jeotermal su miktarı ml olarak

b) Geçici sertlik: 10 ml jeotermal su erlene alınır. 2 damla metil oranj indikatörü damlatılır. 0,02 N H_2SO_4 ile renk sarıdan portakal rengine dönüncüye kadar titre edilir. Aşağıdaki formüllerden metil oranj alkalitesi ve geçici sertlik bulunur.

$$\text{Metiloranjalkalitesi} : V_{\text{H}_2\text{SO}_4}(\text{ml}) \times 20(\text{mg/L}) \quad (4.44)$$

$$\text{Geçici sertlik(FSD)} = \frac{V_{\text{H}_2\text{SO}_4}(\text{ml}) \times 20(\text{mg/L})}{V_{\text{örnek}}} \quad (4.45)$$

$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$: Harcanan 0,02 N H_2SO_4 miktarı ml olarak

20: çevirme faktörü

$V_{\text{örnek}}$: Alınan jeotermal su miktarı ml olarak

c) Ca^{2+} sertliği: Aşağıdaki gibi bulunur.

Saf su için harcanan 10^{-2} M EDTA (ml): a

10^{-2} N CaCO_3 için harcanan 10^{-2} M EDTA (ml) : b

Jeotermal su örneği için harcanan 10^{-2} M EDTA (ml) : c

$$Ca^{2+} \text{ sertliğe } \left(\frac{mg}{L} CaCO_3 \text{ olarak} \right) = \left[\frac{(c-a)}{(b-a)} \right] \times 100 \quad (4.46)$$

4.4 Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Wenking PGS 2000D model potansiyostat / galvanostat, proje bilgisayar destekli programla yürütüldüğü için pentium 4 bilgisayar ve deney sonuçlarını almak için HP Deskjet 1020 yazıcı kullanılmıştır. Deney eğrilerini elde etmek için özel bir bilgisayar paket programı kullanılmıştır. Ayrıca deney sonuç eğrilerinin ortalaması excel programı kullanılarak bilgisayarda çizdirilmiştir. Şekil 4.3 akım-potansiyel eğrilerinin elde edilmesinde kullanılan deney düzeneğini göstermektedir.



Şekil 4.3 Deney düzeneği

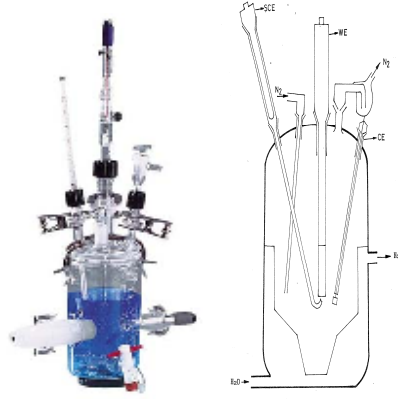
4.5 Korozyon Deneyleri

Potansiyodinamik yöntem kullanılarak söz konusu alaşımların sulu ortamdaki akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Bu çalışmada belirlenen korozyon karakteristikleri korozyon hızı (i_{cor}), korozyon potansiyeli (E_{cor}), anodik ve katodik Tafel eğimleri (β_a ve β_c), yüzey kaplanma kesir (θ) ve % inhibisyon değerleridir. Korozyon hızları, akım-potansiyel eğrilerinin anodik ve katodik Tafel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu, % inhibisyon ve % kaplanma kesri ise i_{cor} değerleri kullanılarak aşağıdaki formüllerden bulunmuştur.

$$\%inhibisyon = \left[1 - \frac{i_{cor} (inhibitörlü)}{i_{cor} (inhibitörsüz)} \right] \times 100 \quad (4.47)$$

$$\%kapanmakkesri = \left[1 - \frac{i_{cor}(inhibitörlü)}{i_{cor}(inhibitörsüz)} \right] \quad (4.48)$$

Doygun kalomel elektrot ve çalışma elektrotu arasındaki potansiyel düşüşünü önlemek için, DKE bir Lugin-Haber kapileri yardımıyla çalışma elektroduna yaklaştırılmıştır. Çalışma elektrotları deneye başlamadan önce 1200 Grid'lik zımpara kağıdı ile parlatılıp iletkenlik suyu ile yıkandıktan sonra deney çözeltisine daldırılmış (Şekil 4.4) ve yaklaşık 30 dakika bekletildikten sonra akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Oluşan korozyon ürünlerini metal yüzeyinden uzaklaştırarak daha homojen bir ortamda çalışabilmek için ise manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Potansiyodinamik yöntemle akım-potansiyel eğrileri 2 mV/sn'lik tarama hızında elde edilmiştir.



Şekil 4.4 Deney hücresi

4.6 Yüzey Analizleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafları Afyon Kocatepe Üniversitesi Elektron Laboratuvarında bulunan JEOL /EO JSM 5600 marka SEM mikroskobunda çekilmiştir (Şekil 4.5). SEM fotoğrafları çekilmeden önce St 37 çeliği 1200 gritt paper ile parlatılmıştır. Ayrıca AF11 ve AF11 + 10^{-3} M $C_4H_2O_3$ + 10^{-2} M $C_6H_4Na_2C_6S_2$ + 10^{-3} M $Na_5P_3O_{10}$ karma inhibitör karışımlarında St 37 çeliği 2 ve 9 gün bekletildikten sonra da SEM görüntüleri alınmıştır. EDX analizleri ve metal mikroskobu incelemeleri de bu örnekler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Metal mikroskobu yüzey fotoğrafları Afyon Kocatepe Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Görüntü Analizi ve Mikroskopi laboratuvarında bulunan OLYMPUS BX60 marka metal mikroskobu kullanılarak görüntülenmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.5 Sem cihazı



Şekil 4.6 Metal mikroskobu

4.7 XRD Analizleri

Jeotermal suyun çıkış noktasında korozyona uğramış borunun iç kısmında oluşan kabuk örneği alınarak XRD yöntemi ile analiz edilmiştir. Kabuk örnekleri porselen havanda iyice öğütülerek 100 mesh elek altı elde edilmiştir. Daha sonra Shimadzu marka XRD-6000 model cihazda analiz yapılmıştır.

4.8 ICP-OES ve IC Analizleri

Korozyon olayı ve kabuklaşmanın incelenmesi için AF11 kuyusundan, toplama havuzundan ve reenjeksiyondan su örnekleri alınmıştır. Su içinde bulunan iyonların analizleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde bulunan IC (Dionex GP50) ve ICP-OES (ICP-AES Varian Liberty Series2 EL97093438) spektrometrelerinde yaptırılmıştır. Analizler öncesi numuneler mavi band süzgeç kâğıdında süzülmüştür. ICP-OES analizleri numune süzöldükten sonra 500 ml suya 2,5 ml olacak şekilde saf nitrik asit ilave edilen sularda yaptırılmıştır.

5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

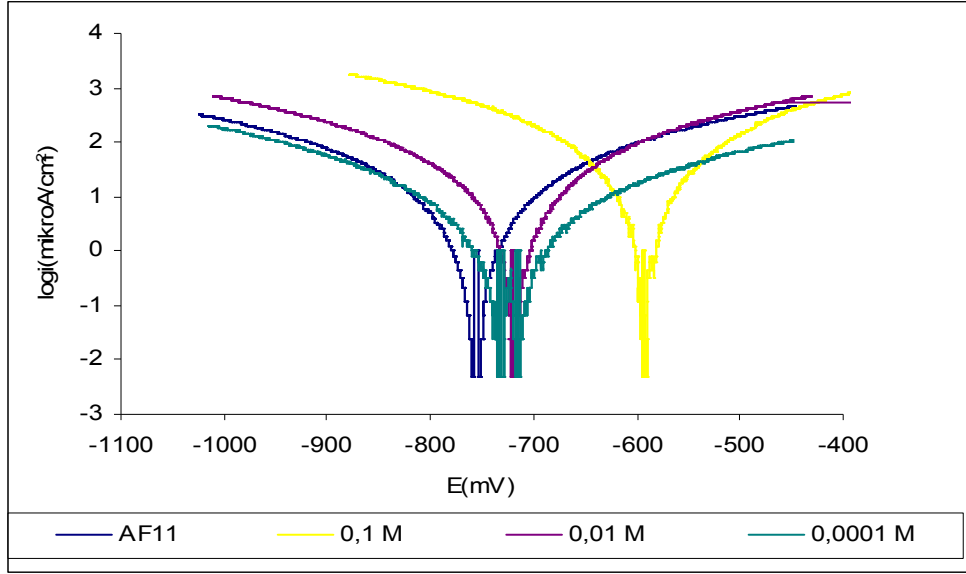
5.1 Korozyon Karakteristikleri, pH, TDS, İletkenlik, Tuzluluk ve Gerilim Bulguları

Bu çalışmada belirlenen korozyon karakteristikleri, korozyon hızı (i_{cor}), korozyon potansiyeli (E_{cor}), anodik ve katodik Tafel eğimleri (β_a , β_c), yüzey kaplanma kesri (θ) ve yüzde etkinlik (inhibisyon) değerleridir. Korozyon hızları, akım-potansiyel eğrilerinin anodik ve katodik Tafel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonundan belirlenmiştir. Yüzde inhibisyon ve kaplama kesri değerleri ise; i_{cor} değerleri kullanılarak (4.47 ve 4.48) eşitliklerinden hesaplanmıştır. 85 °C’de AF11 ve bu suya + xM inhibitör eklenerek bulunan korozyon karakteristikleri Çizelge 5.1’de verilmiştir. Verilen değerler her bir elektrot için en az üç deney yapılarak elde edilen sonuçların ortalamasını ifade etmektedir.

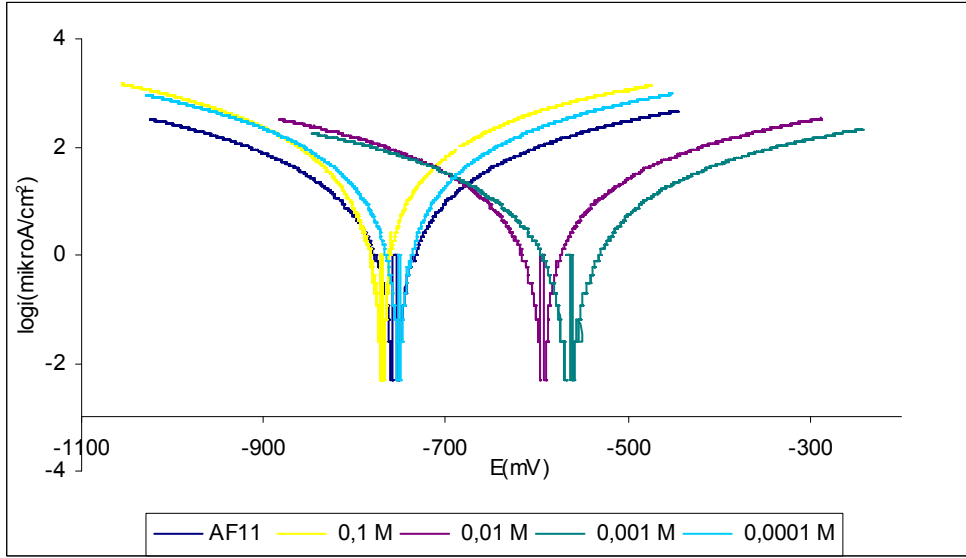
Çizelge 5.1 AF11 ve AF11+ xM inhibitör derişimlerinde 85°C için ölçülen korozyon karakteristikleri

Numune	β_a (mV)	$-\beta_c$ (mV)	$-E_{cor}$ (mV)	i_{cor} μAcm^{-2}	% İnhibisyon η	Kaplanma kesri θ
AF 11	200	222	735	17,78	---	---
+ 10^{-1} M $C_4H_2O_3$	200	200	875	56,23	---	---
+ 1×10^{-2} M $C_4H_2O_3$	200	200	720	5,62	68	0,68
+ 1×10^{-3} M $C_4H_2O_3$	100	100	610	3,16	82	0,82
+ 1×10^{-4} M $C_4H_2O_3$	400	670	725	5,62	68	0,68
+ 10^{-1} M $C_6H_4Na_2O_6S_2$	166	156	760	56,23	---	---
+ 1×10^{-2} M $C_6H_4Na_2O_6S_2$	333	154	710	1,78	90	0,90
+ 1×10^{-3} M $C_6H_4Na_2O_6S_2$	200	180	560	3,16	82	0,82
+ 1×10^{-4} M $C_6H_4Na_2O_6S_2$	200	200	735	31,6	---	---
+ 1×10^{-1} M $Na_5P_3O_{10}$	200	200	875	56,23	---	---
+ 1×10^{-2} M $Na_5P_3O_{10}$	125	166	620	5,62	68	0,68
+ 1×10^{-3} M $Na_5P_3O_{10}$	100	200	600	5,62	68	0,68
+ 1×10^{-4} M $Na_5P_3O_{10}$	250	166	590	31,6	---	---

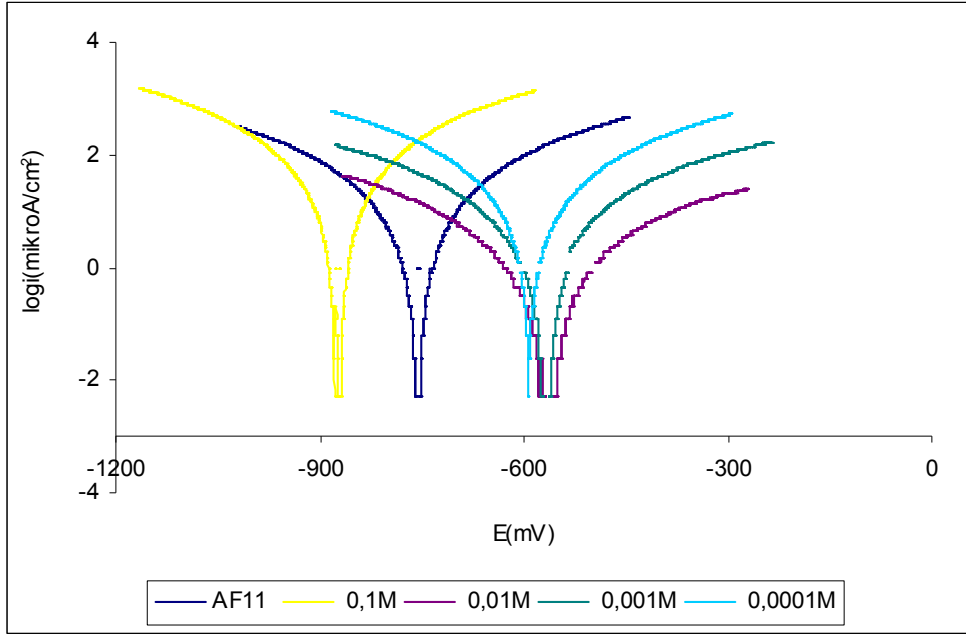
Etkin inhibitör olan organik maddeler azot, sülfür ve oksijen içerirler. Bu nedenle, organik inhibitörleri içerdikleri belirli atomlara göre gruplandırmak kolaylık sağlar. Çalışmada kullanılan inhibitörlerden maleik anhidrit oksijen, 1,3-benzendisulfonik asit disodyum tuzu ise sülfür içermektedir. Pentasodyum trifosfat ise çamaşır makinelerinde kireç önleyici olarak kullanılan kimyasalların ana maddesidir. Tüm inhibitörlerin yeterince etkin olabilmeleri için ortamda belirli bir derişimin üzerinde olmaları gerekir. Metal yüzeyinde kimyasal olarak adsorplanıp suyun oksijeni ile metali oksitleyerek anodik reaksiyonu önleyen inhibitörler, fiziksel bir adsorpsiyonla katodik reaksiyonu yavaşlatan inhibitörlerden daha etkindirler. Bununla birlikte anodik inhibitörün derişimi yeterli değilse ya da uygulama sırasında derişim kritik değerin altına düşerse korozyon hızını yeterince durduramaz ve tehlikeli olur. Metal yüzeyinin pasifleşmemiş yerlerinde anodik reaksiyon hızı artarken, pasifleşen bölgelerinde katodik reaksiyon etkinliği artar ve anodik çözünme hızlanır. Bu nedenle anodik inhibitörler yeterince güvenli değildir. Bir inhibitör sadece anodik reaksiyonu önleyorsa ya anot yüzeyine adsorplanan negatif yüklü iyonlar nedeniyle metal iyonlarının çözeltilmeye geçişi zorlaşmakta ya da elektrodun pasifleşmesi sonucu korozyon reaksiyonunun süreceği aktif alan azalmaktadır. Nötür ortamlarda çoğunlukla karşılaşılan ve oldukça etkin olan pasifleşme halinde, aktif yüzeyin azalması nedeniyle genel korozyon hızı azalır. AF 11 jeotermal akışkanına maleik anhidrit inhibitörü eklendiğinde 10^{-1} M derişim hariç, 10^{-2} , 10^{-4} M derişimlerde % 68 inhibisyon sağlanmaktadır. 10^{-3} M maleik anhidrit derişiminde ise inhibisyon % 82 olmaktadır. Diğer inhibitörler 1,3-benzendisulfonik asitdi sodyum tuzu ($C_6H_4Na_2O_6S_2$) ve pentasodyum trifosfat ($Na_5P_3O_{10}$) inhibitörlerinde 10^{-2} ve 10^{-3} M derişimlerde inhibisyon sağlanmıştır. 1,3-benzendisulfonik asitdi sodyum tuzu ($C_6H_4Na_2O_6S_2$) 10^{-2} M derişimde % 90 inhibisyon sağlamıştır. Bu 1,3-benzendisulfonik asitdi sodyum tuzu yapısının halkalı olması, yapısında kükürt bulundurması ve çifte bağ içermesi ile açıklanabilir. Her bir inhibitör için elde edilen akım potansiyel eğrileri Şekil 5.1-5.3'de verilmiştir.



Şekil 5.1 AF 11 + xM $C_4H_2O_3$ derişimlerinde elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri ($85^\circ C$)

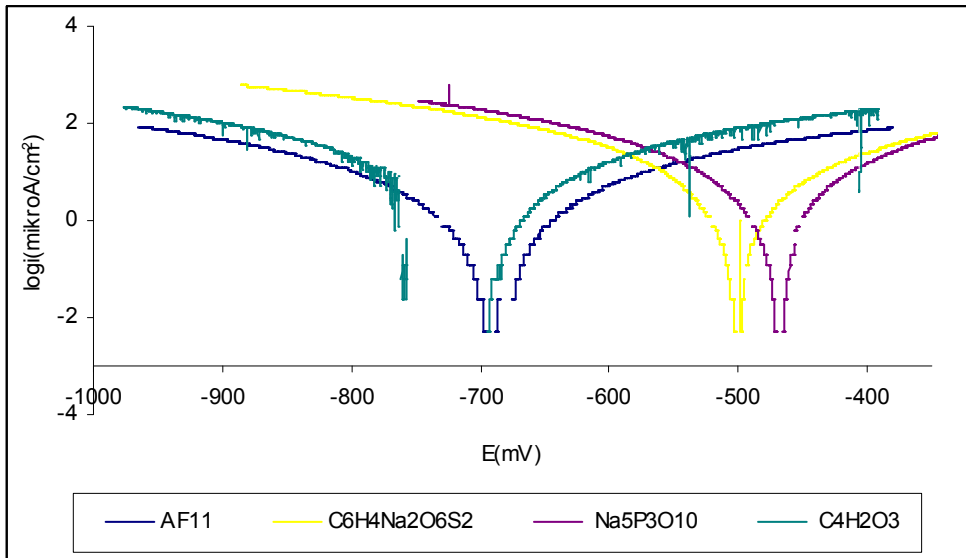


Şekil 5.2 AF 11 + xM $C_6H_4Na_2O_6S_2$ derişimlerinde elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri ($85^\circ C$)

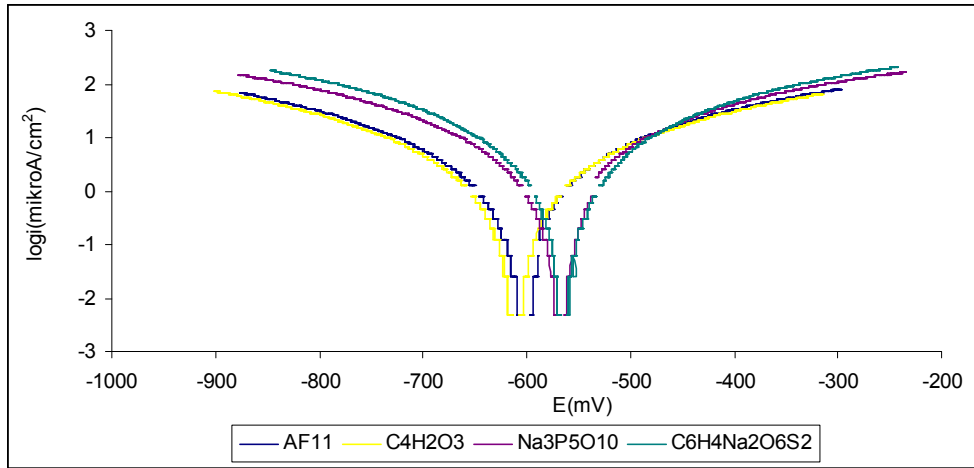


Şekil 5.3 AF 11 + xM Na₅P₃O₁₀ derişimlerinde elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (85°C)

85°C’de bütün inhibitörler 1×10^{-3} M derişimlerde iyi inhibisyon göstermiştir. Sıcaklığın inhibisyon üzerine etkisini incelemek için her bir inhibitör için 60 ve 25°C’de 10^{-3} M derişimde akım potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Şekil 5.4-Şekil 5.5’de bu akım potansiyel eğrileri verilmiştir.



Şekil 5.4 AF 11 + 1×10^{-3} M inhibitör derişimlerinde elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (60°C)



Şekil 5.5 AF 11 + 1×10^{-3} M inhibitör derişimlerinde elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (25°C)

AF11 ve AF11+ 1×10^{-3} M inhibitör derişimlerinde 25 ve 60°C için ölçülen korozyon karakteristikleri Çizelge 5.2-5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.2 AF11 ve AF11+ 1×10^{-3} M inhibitör derişimlerinde 25°C için ölçülen korozyon karakteristikleri

	β_a (mV)	$-\beta_c$ (mV)	$-E_{cor}$ (mV)	i_{cor} μAcm^{-2}	% İnhibisyon η	Kaplanma kesri θ
AF 11	100	400	585	10	---	---
+ 1×10^{-3} M $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$	100	100	600	3,16	68	0,68
+ 1×10^{-3} M $\text{C}_6\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$	110	120	620	7,94	21	0,21
+ 1×10^{-3} M $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	100	200	600	5,62	44	0,44

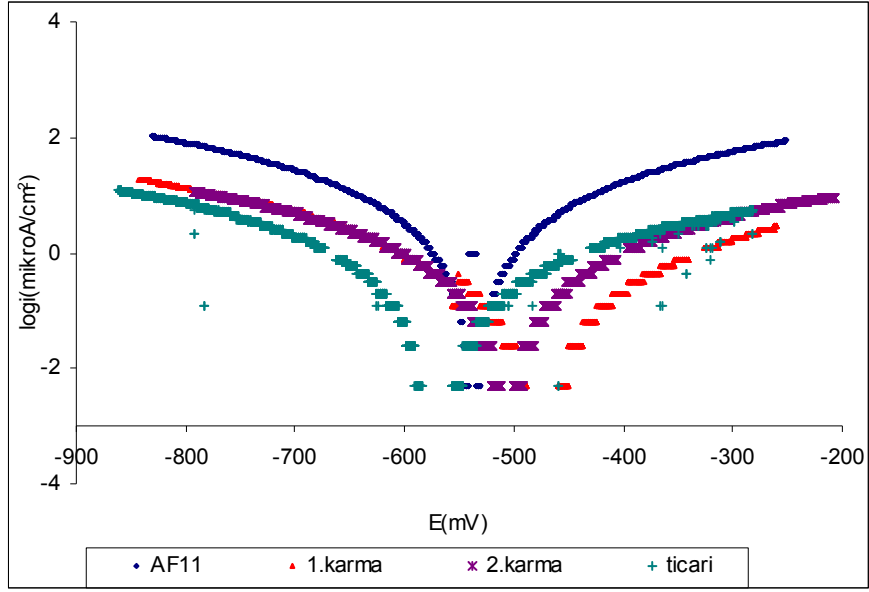
Çizelge 5.3 AF11 ve AF11+ 1×10^{-3} M inhibitör derişimlerinde 60°C için ölçülen korozyon karakteristikleri

	β_a (mV)	$-\beta_c$ (mV)	$-E_{cor}$ (mV)	i_{cor} μAcm^{-2}	% İnhibisyon η	Kaplanma kesri θ
AF 11	500	625	720	31,6	---	---
+ 1×10^{-3} M $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$	250	250	585	17,78	44	0,44
+ 1×10^{-3} M $\text{C}_6\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$	200	250	495	17,78	44	0,44
+ 1×10^{-3} M $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	125	166	- 490	7,94	75	0,75

Çalışmada kullanılan inhibitörlerden en iyi inhibisyon gösterdikleri derişimlerden iki karma inhibitör karışım çözeltileri hazırlanmıştır. AF11 ve AF11 + $1 \times 10^{-3} \text{ M C}_4\text{H}_2\text{O}_3 + 1 \times 10^{-2} \text{ M C}_6\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2 + 1 \times 10^{-3} \text{ M Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ve AF11 + $1 \times 10^{-2} \text{ M C}_6\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2 + 1 \times 10^{-3} \text{ M Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ karma inhibitör derişimlerinde elde edilen korozyon karakteristikleri Çizelge 5.4’de akım potansiyel eğrileri ise Şekil 5.6’de verilmiştir.

Çizelge 5.4 AF11 ve AF11 + karma inhibitör derişimlerinde korozyon karakteristikleri (1. karma: $1 \times 10^{-3} \text{ M C}_4\text{H}_2\text{O}_3 + 1 \times 10^{-2} \text{ M C}_6\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2 + 1 \times 10^{-3} \text{ M Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, 2. karma: $1 \times 10^{-2} \text{ M C}_6\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2 + 1 \times 10^{-3} \text{ M Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)

	β_a (mV)	$-\beta_c$ (mV)	$-E_{cor}$ (mV)	i_{cor} μAcm^{-2}	% İnhibisyon η	Kaplanma kesri θ
AF 11	100	400	585	10		---
+ 1. karma	222	200	535	0,4	96	0,96
+ 2. karma	277	250	540	1,0	90	0,90
+ 10^{-4} M Ticari inhibitör	250	200	490	1,0	90	0,90



Şekil 5.6 AF11 ve AF 11 + karma inhibitör derişimlerinde elde edilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri (60 °C) (1. karma: AF11 ++ 1×10^{-3} $\text{MC}_4\text{H}_2\text{O}_3 + 1 \times 10^{-2} \text{M C}_6\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2 + 1 \times 10^{-3} \text{M Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, 2.karma: AF11+ $1 \times 10^{-2} \text{M C}_6\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2 + 1 \times 10^{-3} \text{M Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, ticari: P3 ferrofos 8402)

Çizelge 5.4 ve Şekil 5.6’de görüldüğü gibi AF11 ++ $1 \times 10^{-3} \text{M C}_4\text{H}_2\text{O}_3 + 1 \times 10^{-2} \text{M C}_6\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2 + 1 \times 10^{-3} \text{M Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ karma inhibitör karışım çözeltilerinde % 96 inhibisyon sağlanmıştır. Bu inhibitör yapılarında bulunan oksijen, sülfür, halkalı yapı ve pentasodyum trifosfatın üzerinde bulunan eksi ve artı yük fazlalıkları ile açıklanabilir. AF11 + $1 \times 10^{-2} \text{M C}_6\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2 + 1 \times 10^{-3} \text{M Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ karma inhibitör karışım çözeltilerinde % 90 inhibisyon sağlanmıştır. Ticari inhibitörde ise % 90 inhibisyon sağlanmıştır.

Bütün inhibitörler 85°C ’de $1 \times 10^{-3} \text{M}$ derişimde en yüksek inhibisyonu göstermelerine rağmen 60°C ’de en iyi inhibisyonu $+1 \times 10^{-3} \text{M Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ inhibitörü göstermiştir. $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ inhibitörü polifosfatlı bir bileşiktir. Polifosfatlı inhibitörler 40°C ’nin altında etkili olurlar. 40°C ’nin üstündeki sıcaklıklarda ortafosfatlara dönüşürler mevcut derişimlerinde etkinliklerini kaybederler. Ortamda Ca^{2+} iyonları varsa, kalsiyum fosfat çökelmeleri nedeniyle etkinlik kaybı da daha da artar. Sıcaklığın yükselmesi kinetik hareketliliği artırır ve adsorpsiyonu zayıflatır. Yüzeysel adsorpsiyonu sonucu inhibisyon sağlanıyorsa zayıf adsorpsiyon daha az koruma

sağlayacaktır (Erbil 1984). Polifosfatlar ya da silikatlar kullanılarak denetimli oluşturulan yüzey tabakaları korozyonu önlemede çok uygulanan yöntemlerden biridir. Ancak denetimsiz olarak oluşan yüzey tabakaları inhibitörün metal yüzeyine ulaşmasını önleyeceğinden korumayı engeller. Bu tabakalar soğutma sistemlerinde ısı transferini de zayıflatır. Su içinde doğal olarak bulunan madde ya da iyonlara denetimli yüzey tabakası oluşturması inhibitörlerle yapılabilir. Örneğin su içinde bulunan aşırı fosfat ve silikatlar Ca^{2+} iyonları ile ya da Ca^{2+} iyonları ortama fosfat ve silikat eklenerek yüzeyde çöktürülebilirler. Burada en önemli sorun uygun bir pH denetimi ve yüzey filmini denetimli olarak oluşturabilecek uygun kimyasal maddenin eklenmesidir. Fosfatlar özellikle su depoları ve dağıtım tesislerinde, soğutma tesislerinde, güç santrallerinde genel olarak kullanılan bir inhibitördür. Fosfatların koruyucu özellikleri kendilerince denetlenen pH'a bağlıdır. Na_3PO_4 ve Na_2HPO_4 'ün düşük derişiminde anodik çözünme hızını arttırdığı ve belirli bir derişimden sonra etkin olduğu belirlenmiştir. Kalsiyumun bulunduğu koşullarda polifosfatlarda ince amorf tuz filmi oluşturarak korozyonu önlerler.

AF11 ve bu jeotermal suya inhibitör eklendikten sonra oluşan inhibitörlü jeotermal suların pH, gerilim, iletkenlik, TDS, tuzluluk, toplam sertlik değerleri Çizelge 5.5'de verilmiştir.

Çizelge 5.5 AF11 ve AF11+ xM inhibitör derişimlerinde ölçülen pH, gerilim, TDS, Salt, iletkenlik ve toplam sertlik değerleri

Numune	pH	-U (mV)	TDS (ppm)	Tuzluluk	İletkenlik mScm ⁻¹	Toplam sertlik FSD (ppm)
AF 11	7,6	58,9	820	0,7	1615	44
+1x10 ⁻¹ M C ₄ H ₂ O ₃	2,2	268,2	10200	3,5	5860	70
+1x10 ⁻² M C ₄ H ₂ O ₃	2,3	259,3	1020	1,0	2090	90
+1x10 ⁻³ M C ₄ H ₂ O ₃	8,7	121,1	756	0,7	1536	40
+1x10 ⁻⁴ M C ₄ H ₂ O ₃	2,5	253,6	980	0,9	1983	70
+1x10 ⁻¹ M C ₆ H ₄ Na ₂ O ₆ S ₂	7,5	53,9	1998	2,3	4300	70
+1x10 ⁻² M C ₆ H ₄ Na ₂ O ₆ S ₂	8,2	93,6	910	0,9	1848	40
+1x10 ⁻³ M C ₆ H ₄ Na ₂ O ₆ S ₂	8,6	116,8	778	0,7	1572	36
+1x10 ⁻⁴ M C ₆ H ₄ Na ₂ O ₆ S ₂	7,3	51,5	767	0,7	1552	70
+1x10 ⁻¹ M Na ₅ P ₃ O ₁₀	8,5	113,5	9200	2,3	4100	70
+1x10 ⁻² M Na ₅ P ₃ O ₁₀	8,1	99,8	920	0,9	1840	35
+1x10 ⁻³ M Na ₅ P ₃ O ₁₀	8,2	94	764	0,7	1543	30
+1x10 ⁻⁴ M Na ₅ P ₃ O ₁₀	7,6	56,7	763	0,7	1537	60

Kullanılan inhibitörler jeotermal akışkana eklendikten sonra pH'ın 8'in üzerinde olması (Çizelge 5.5) inhibisyonda etkili olmuştur. İnhibitörler eklendiğinde potansiyeller AF11'in potansiyeline göre daha negatif potansiyellere kaymış. TDS'nin 750 ile 900 ppm arasında olması inhibisyonda etkili olmuştur (1x10⁻³ M C₄H₂O₃, + 1x10⁻² M C₆H₄Na₂O₆S₂, + 1x10⁻² M C₆H₄Na₂O₆S₂, + 1x10⁻² M Na₅P₃O₁₀, + 1x10⁻³ M Na₅P₃O₁₀). AF11'in toplam sertliği 44 FSD iken(Çizelge 5.5) eklenen inhibitörler sertliği 40 ve daha aşağı değerlere düşürdüğünde inhibitörler etkili olmuştur. E_{cor} değerleri AF11'in E_{cor} değerinden daha pozitif potansiyellere giderken etkili olmuş buda inhibitörlerin anodik inhibitör olarak etkidini göstermektedir. İnhibitör eklendiğinde tuzluluk değerleri 0,7 ve 0,9 olanlarda inhibisyonda etkili olmuştur. 10⁻³ M pentasodyum trifosfat ve 10⁻¹ maleik anhidrit hariç inhibitör derişimi arttıkça inhibisyon azalmaktadır. 1,3-

benzendisulfonyk asitdi sodyum tuzunda inhibitör derişimi arttikça inhibisyon artmaktadır. Pentasodyum trifosfat da inhibitör derişiminin etkisi olmamaktadır. Jeotermal suların korozyon etkisi, ortamın kimyasal bileşimine çok yakından bağıdır. Ortamdaki korozyon yapıcı iyonların yanı sıra, içindeki CO₂ 'yi kaybetmesine bağı pH değişimleri korozyonu etkileyen diğer parametrelerdir (Çakır 2005). Jeotermal akışkanın kimyasal bileşiminin kontrolü, özellikle pH değeri kabuklaşmayı engellemenin başka bir yoludur. pH değerini kalsit kabuklaşmasının teknik olarak mümkün olmadığı seviyeye indirmek, jeotermal akışkana HCl ilave ederek sağlansa da, pahalı bir işlemdir. Kabuk engelleyicilerinin (inhibitörler) kullanımı kabuklaşma problemleri ile başa çıkmada en yaygın ve yararlı bir metottur. Asıl problem pazara sunulan çok çeşitli kimyasallar arasından en uygun olanını seçmektir. Söz konusu bir suda en iyi engelleyiciyi seçmek için, o ortamda kullanılması düşünölen metalik malzemelerle korozyon testleri (ağırlık kazanımı, korozyon hızı akım yoğunluğunun ölçümü gibi) yapmak, kullanılacak kimyasalların miktarının tespit edilmesi için gerekecektir. Çoğu metallerin korozyonu pH düştükçe artar. Kuyu sularında pH önemli özelliktir. pH<6,5 ve yüksek CO₂ derişimine (örneğin 20 mg/l) sahip sularla temasa gelen demir ve çelikte hidrojen çıkışı ile asidik korozyon meydana gelir. pH > 8 olan sularda genel korozyondan çok bölgesel oyulma meydana gelir. Bu durum özellikle sudaki çözünmüş oksijenle artar. Buna benzer sularda kuyu parçaları karbonat çökmesi ile kabuklaşırlar. pH ve redoks potansiyeli, demir kararlılık (stability) diyagramı üzerinde gösterilirse, suyun korozyon kapasitesi veya demir yüzeyini koruma gücü ile ilgili bilgiler elde edilebilir. Eğer jeotermal su parametreleri diyagramın ferrous (Fe³⁺) demir bölgesine düşerse suyun demiri çözmesi beklenir. Eğer ferrik (Fe²⁺) bölgede olursa oksitlenme ürünleri ile pasifleşme sonucu korozyon önlenecek ve kabuklaşma meydana gelecektir. Akışkanın pH'ı arttikça kabuk oluşturma reaksiyonu azalır. 8'den düşük pH'larda korozyon hızı arttığı için inhibisyonda azalmaktadır. Su asidik olduğu için korozyonu arttırmakta, oluşun kabuklar çözünerek metal ile jeotermal akışkanın teması artmakta ve artmaktadır. Asitli sularda korozyon daha etkili olmaktadır. Çünkü metal yüzeyi çıplaktır hidroksit ve oksitlerle kaplanmamıştır. Gerilim değerleri daha katodik bölgede olmasına

rağmen E_{cor} değerleri inhibitör eklendikçe daha pozitif potansiyellere kaymaktadır. Buda inhibitörlerin anodik olarak davrandığını göstermektedir. Anodik inhibitörler belli derişimlerde etkili olmaktadır. O derişimin üstüne çıkıldığında tehlikeli olabilmektedir. Çalışmamızda da inhibitörlerin koruyuculuğu derişimlerle değişmekle birlikte pek de derişime bağlı gibi görünmemektedir. E_{cor} değerine en yakın değerler olan 10^{-3} M maleik anhidrit, 10^{-2} M ve 10^{-3} M 1,3-benzendisulfonyk asitdi sodyum tuzu ve 10^{-2} ve 10^{-3} M pentasodyum trifosfat derişimlerinde inhibisyonda etkili olmaktadırlar (Çizelge 5.1). Bu derişimlerde eklenen inhibitörlerin potansiyel değerleri E_{cor} değerlerine en yakın olan değerlerdir. Tuzluluk 0,7 ve 0,9 değerlerinden daha yüksek olduğu zaman % inhibisyonlar yok hatta negatif değerlerde olmaktadır. Tuzluluk arttıkça malzeme daha çok korozyona uğramıştır. Jeotermal içinde bulunan tuzlardan (çözünmüş oksijen, H^+ iyonu Cl^- iyonu, H_2S , CO_2 , NH_3 , SO_4^{2-} , HCO_3^- ve CO_3^{2-}) dolayı iletkenlik de arttığı için korozyonda artmaktadır ve inhibisyon azalmaktadır. TDS'nin artması korozyonu arttırmaktadır. Artan TDS, iletkenlik ve tuzluluğu da arttırmak da buda korozyonu arttırmaktadır. Geçici sertlikler CO_3^{2-} ve HCO_3^- lardan ileri gelmektedir. Geçici sertlikler oldukça küçük ama kalıcı sertlikler neredeyse toplam sertliğe çok yakın değerler olduğu görülmektedir. Kalıcı sertlikler Cl^- ve SO_4^{2-} iyonlarının tuzlarından kaynaklanmaktadır. Buda jeotermal akışkanın geçtiği boru içinde SO_4^{2-} ve Cl^- tortularının arttığını göstermektedir. Cl^- korozyonda özellikle çukur korozyonunda en önemli etkindir. SO_4^{2-} redükleyici bakterilerden geldiği gibi jeotermal akışkan içinde bulunan oksijenle kükürdün reaksiyona girmesiyle de oluşmuş olabilir. Yüzey kaplanma kesri 0,68 ve 0,96 civarında olmaktadır. Adsorplanan maddenin yüzeyi kapatma kesri $\theta \rightarrow 1$ dolayında olabilir. Yani yüzeyin tamamına yakın bir kısmı kapatıldığından yüzeyde olması beklenen reaksiyonların hızı yavaşlar. Sıcaklığın yükselmesi kinetik hareketliliği artırır ve adsorpsiyonu zayıflatır. Yüzey adsorpsiyonu sonucu inhibisyon sağlanıyorsa zayıf adsorpsiyon daha az koruma sağlayacaktır.

5.2 Langelier Doygunluk İndeksi (LSI) ve Ryznar Kararlılık İndeksi (RSI) Bulguları

Yapılan ölçümler sonucu elde edilen pH, TDS, Ca²⁺ sertliği, alkali sertliği ve toplam sertlik, pH ölçüm değerleri ve hesaplanan pHs değerleri Çizelge 5.6'da, Langelier Doygunluk İndeksi (Eşitlik 2.26) ve Ryznar Kararlılık İndeksi (Eşitlik 2.27) değerleri Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.6 Jeotermal akışkan içeren örneklerin TDS, Ca²⁺ sertliği, alkali sertliği ve toplam sertlik pH ölçüm değerleri ve hesaplanan pHs değerleri

	TDS (ppm)	Ca ²⁺ sertliği (ppm)	Alkali sertlik (ppm)	Toplam Sertlik (FSD)	pH	pH _s
AF21	798	633	17,0	55	8,08	7,950
AF16	805	633	15,4	46	7,90	7,990
AF18	802	717	21,0	64	7,50	7,820
AF11	798	717	31,6	76	8,00	7,616
Reinjeksiyon	807	750	16,0	43	7,80	7,911
Toplama havuzu	802	550	16,0	50	7,90	8,040
1.bölge dönüş	803	633	19,4	50	7,80	7,890
2.bölge dönüş	805	633	20,0	55	8,00	7,881
3.bölge dönüş	805	633	21,0	60	7,90	7,861
4.bölge dönüş	880	550	23,0	70	8,10	7,884
5.bölge dönüş	803	717	18,0	70	7,90	7,860
6.bölge dönüş	547	217	11,0	45	7,80	8,584

Ca^{2+} ve Mg^{2+} sulara sertlik oluştururlar. Tek başına sertlik herhangi bir problem yaratmaz. Bir kalsiyum çözeltisi pH 3'de sertliğe neden olur ama tortu oluşturmaz. Ca^{2+} , Mg^{2+} ve alkalite (CO_2) kombinasyonunun varlığı su içinde sertliğe neden olur ve kabuk oluşumuna sebep olabilir (WQA 1993). Isı transfer yüzeylerinde kabuk oluşumu ısı transferini azaltır. Kabuk borunun içinde ise akışkan hareketlerini sınırlar. Jeotermal suda $CaCO_3$ ve $Mg(OH)_2$ oluşma hızı sıcaklık, pH, bikarbonat iyonlarının derişimi, CO_2 'in serbest bırakılma hızı, Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının derişimi ve toplam çözünmüş katı madde (TDS) miktarına bağlıdır. TDS su kaynağının kalitesinin genel bir göstergesidir. TDS arttıkça suyun kalitesi bozulur (İnt.Kyn.2, Richter vd. 2007, Büyüksağış ve Erol 2008a,b).

Çizelge 5.7 Jeotermal akışkan içeren örneklerin hesaplanan LSI ve RSI değerleri ve yorumları

	LSI İndeks	RSI İndeks	Yorum LSI	Yorum RSI
AF21	+0,130	7,820	Kabuk oluşumu ama korozif değil	Ağır korozyon
AF16	-0,091	8,082	Hafif korozif ama kabuk oluşumu yok	Ağır korozyon
AF18	-0,320	8,140	Hafif korozif ama kabuk oluşumu yok	Ağır korozyon
AF11	+0,384	7,232	Dengede ama çukur(pitting) korozyonu mümkün	Ciddi korozyon
Reinjeksiyon	-0,111	8,022	Hafif korozif ama kabuk oluşumu yok	Ağır korozyon
Toplama havuzu	-0,140	8,180	Hafif korozif ama kabuk oluşumu yok	Ağır korozyon
1.bölge dönüş	-0,090	7,980	Hafif korozif ama kabuk oluşumu yok	Ağır korozyon
2.bölge dönüş	+0,119	7,762	Dengede ama çukur(pitting) korozyonu mümkün	Ağır korozyon
3.bölge dönüş	+0,039	7,822	Dengede ama çukur(pitting) korozyonu mümkün	Ağır korozyon
4.bölge dönüş	+0,216	7,668	Dengede ama çukur(pitting) korozyonu mümkün	Ağır korozyon
5.bölge dönüş	+0,040	7,820	Dengede ama çukur(pitting) korozyonu mümkün	Ağır korozyon
6.bölge dönüş	-0,784	9,368	Ciddi korozyon	Korozyon tolere Edilemez

Tüm örnekler için LSI değerleri incelendiğinde pH =7,8 ve 7,9 olduğunda indeks değerleri (Çizelge 5.7, Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3) jeotermal akışkanın hafif

korozif olduğunu ve kabuk oluşmadığını göstermektedir. Bu bölgeler AF16, AF18 kuyuları, reinjeksiyon, toplama havuzu ve 1. bölge dönüşleridir. AF21 kuyusunda ise pH 8,08 (Çizelge 5.6) ve LSI +0,130 bu değerler jeotermal akışkanın dengede olduğunu ama pitting (çukur) korozyonunun mümkün olabileceğini göstermektedir. 6. bölge dönüşünde ise LSI değerleri ciddi korozyon olduğunu göstermektedir. TDS değerlerinin (Çizelge 5.6) LSI değerlerinin hesaplanmasında pek etkili olmadığı görülmektedir. Sadece su kaçaklarının olmadığı 6. bölgede TDS değerinin en küçük olması ciddi korozyona neden olmuştur. Ca^{2+} sertliği (Çizelge 5.6) 6. bölgede çok az olması 6. bölgede sadece korozyon olduğunu kabuk oluşmadığını göstermektedir. Ca^{2+} sertliği toplama havuzunda 550 ppm LSI değerlerine göre sistem dengede ama çukur korozyonu mümkün. Alkali sertlik (Çizelge 5.6) AF11'de en yüksek değerde olmakla birlikte LSI değeri sistemin dengede olduğunu ama pitting korozyonu olabileceğini tahmin etmektedir (Richter vd. 2007).

RSI değerleri (Çizelge 5.7) 7 ile 9,368 arasında değişmektedir. AF11 akışkanında pH=8 ve alkali sertliği en fazla ciddi korozyon olmaktadır. 6. bölgede ise RSI değeri 9,368 korozyon tolere edilemez (Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3). Alkali sertliği 6. bölgede en az. Kabuk oluşumu pH=8'den sonra oluyor. Diğer bölgelerde ise ağır korozyon olmaktadır.

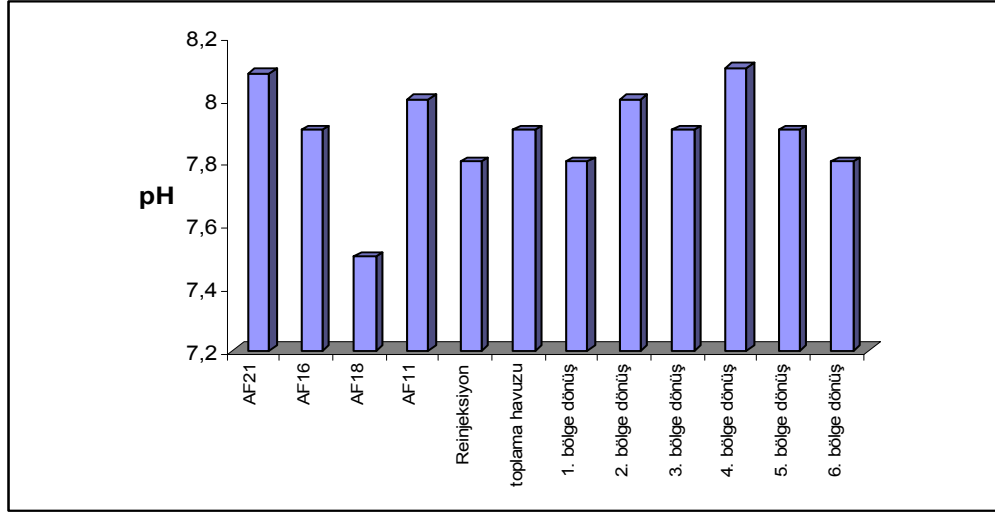
AFJET jeotermal ısıtma sisteminde genel olarak bütün kuyulardan gelen sular toplama havuzunda toplanıp inhibitör ilave edilmektedir. İçinde çözünmüş olarak bulunan gazlar (O_2 , CO_2 , H_2S , NH_3 vs.) uzaklaştırıldıktan sonra jeotermal akışkan taşınmaktadır. Şehirde ısıtma amaçlı kullanılan jeotermal akışkan tekrar gelerek reenjeksiyon ile ısıtma sistemine tekrar basılmaktadır. Bunun nedeni kısmen de olsa uzaklaşan CO_2 sisteme tekrar katarak pH'in artmasına engel olmak ve kabuk oluşumu azaltmaktır.

Tüm sistemde toplam sertlik değerleri (Çizelge 5.5, Çizelge 5.6) incelendiğinde suların hepsinin sert su olduğu hatta AF21, AF18, AF11, 2., 3., 4.ve 5. bölgelerin geri dönüş sularının da çok sert (Çizelge 2.4) olduğu görülmektedir. FSD

değerlerine göre sertlikleri 32,6–54 arası olan sular sert sular (Çizelge 5.5) 54 ‘den büyük olan sular çok sert sular olarak tanımlanmaktadır. Suların sertliği çok yüksek olduğu için kabuk oluşumu da olmaktadır. Geçici sertlikleri çok düşük, kalıcı sertlikleri çok fazla. Kalıcı sertlik suda çözülmüş olan Ca^{2+} ve Mg^{2+} tuzlarının klorür ve sülfat iyonlarından geçici sertlik ile HCO_3^- tuzlarından kaynaklanmaktadır (Nefzie vd. 2004).

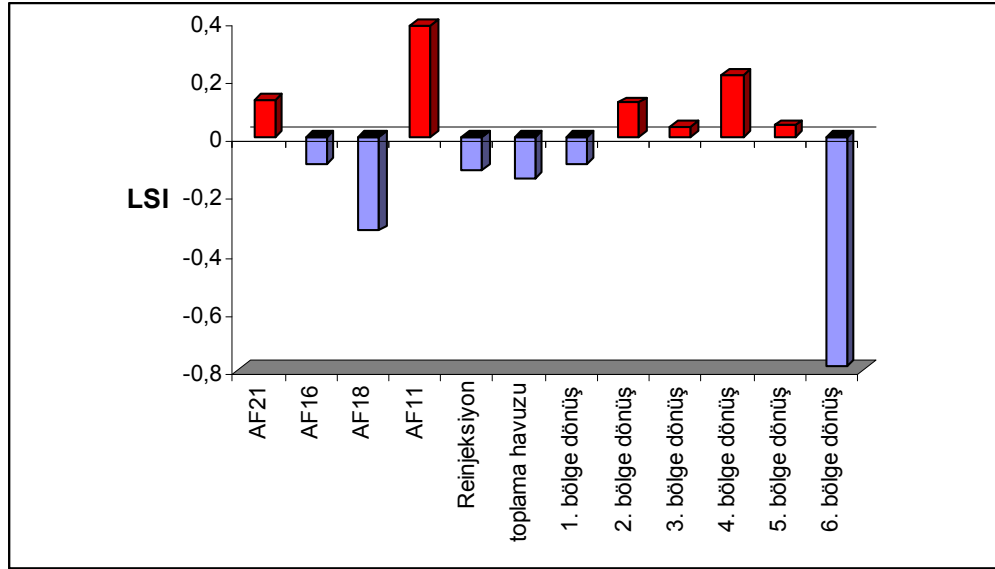
Toplama havuzu ve reinjeksiyon kuyusunun değerlerini (Çizelge 5.) karşılaştırılacak olursa; pH değerleri arasında 0,1’lik bir fark var. TDS miktarlarında hemen hemen aynı ama toplama havuzunda Ca^{2+} sertliği 550 ppm iken reenjeksiyonda 750 ppm olarak bulunmuştur. Buda sistemde jeotermal akışkanın boruyu oluşturan bileşenleri çözdüğünü veya önceden oluşan kabukları çözdüğünü göstermektedir. Toplama havuzunda CO_2 gazının uzaklaşması da kabuk oluşumunu desteklemiştir. Toplam sertlik toplama havuzunda 50 FSD iken reinjeksiyonda toplam sertlik azalmış ama Ca^{2+} sertliği artmış. Buda sistemde $CaCO_3$ kabuklaşması olduğunu göstermektedir.

Gerçek pH değeri doygunluk pHs değerinden küçük ise LSI negatif olur ve su çok sınırlı tortu potansiyelindedir. Gerçek pH, pHs den büyük ise LSI pozitifdir su $CaCO_3$ ile doygundur ve kabuk oluşumu eğilimindedir. Artan pozitif LSI değerleri kabuk oluşum potansiyelini artırır. LSI sadece suyun yürütücü kuvvetini gösterir. Ca’un daha yüksek derişimi, TDS ve alkalinite kabuk oluşum eğilimini artırır. RSI ve LSI değerleri (Çizelge 5.7; Şekil 5.7–5.10) tüm sistem için karşılaştırıldığında iki değerde de korozyon olmaktadır. RSI’de tüm sistemde genelde ağır korozyon olduğunu göstermektedir. Şehir içi dağıtım bölge suları karşılaştırıldığında 2., 3., 4., 5. bölgelerde LSI değerleri (Çizelge 5.7; Şekil 5.8-Şekil 5.10) sistemin dengede olduğunu ama pitting korozyonu olabileceğini göstermektedir. 1. bölgede ise hafif korozyon oluşumu var ama kabuk olmamaktadır. 6. bölgede ise RSI ve LSI değerleri (Çizelge 5.7; Şekil 5.7–5.10) ciddi ve ağır korozyon olduğunu göstermektedir. Şekil 5.7 bölgelere göre jeotermal akışkanların pH değişimleri görülmektedir.



Şekil 5.7 Bölgelere göre jeotermal akışkanların pH değişimleri

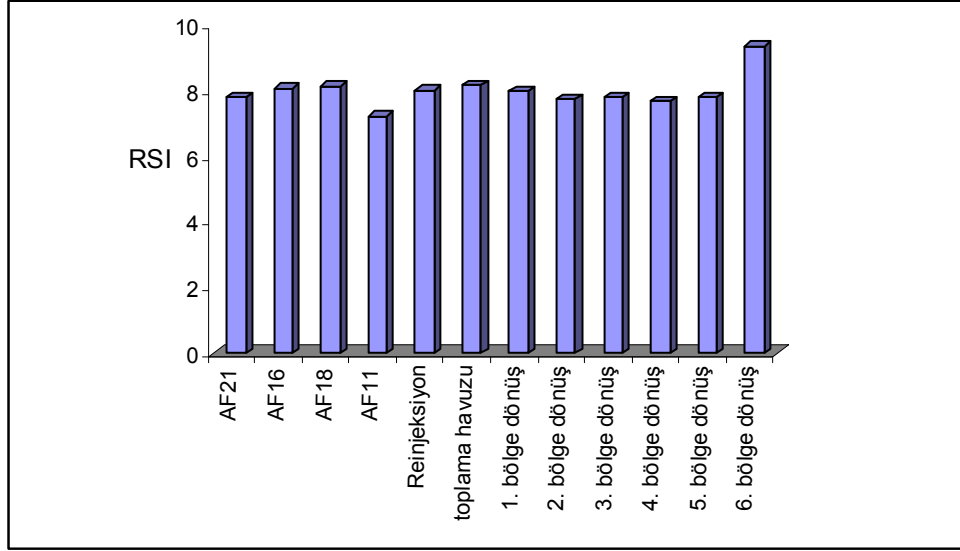
Şekil 5.8 ve 5.9'de sırayla bölgelere göre Langelier ve Ryznar indekslerinin bölgelere göre değişimi verilmektedir.



Şekil 5.8 Bölgelere göre Langelier indekslerinin değişimi

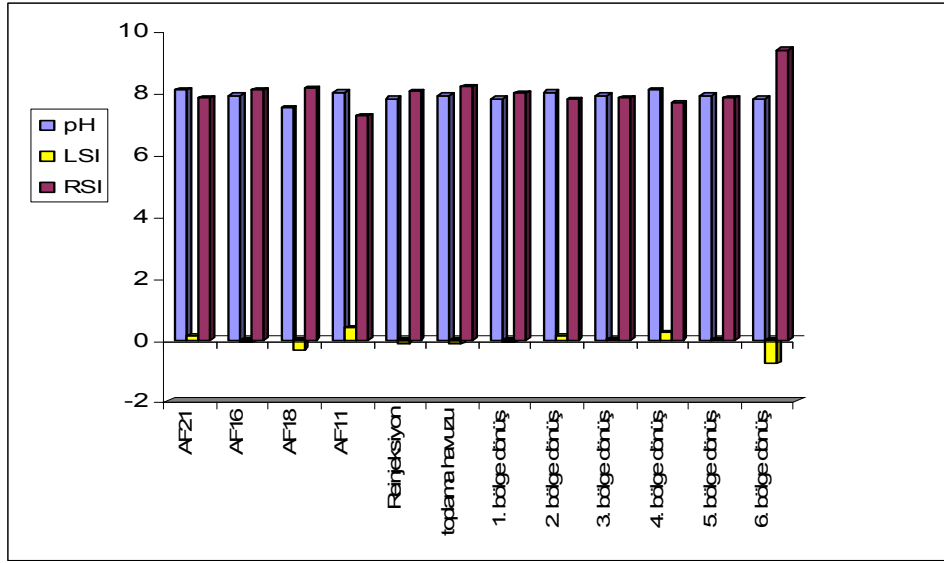
RSI ve LSI değerleri (Çizelge 5.7; Şekil 5.8-Şekil 5.10) korozyon ve kabuk oluşumu hakkında bilgi vermektedir. Daha çok kabuk oluşumunun doğruluğu hakkında önemli bilgiler verirler. pHs değerleri 7,616 ile 8,584 arasında değişmektedir (Çizelge 5.6). Sadece AF21 kuyusunda hafif kabuk oluşumu

olmakta diğer sistemlerde korozyon olmaktadır. Kabuk oluşumu için pHs CaCO_3 'ın doygunluk değerine yakın olursa her an kabuk oluşabilir değeridir (You vd. 2001).



şekil 5.9 Bölgelere göre Ryznar indekslerinin değişimi

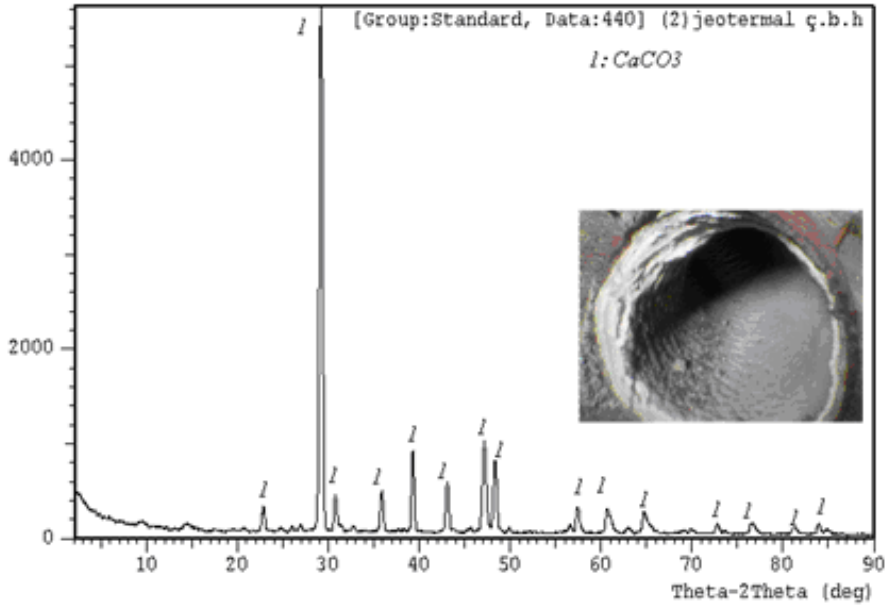
Çalışılan jeotermal akışkan örnekleri korozyon deneyleri hariç inhibitör katılmış jeotermal akışkan örnekleridir. Sistemde kullanılan akışkan daha çok korozif özelliktedir. Kabuk oluşumu pek az olmaktadır. Bunun nedeni AFJET'te kullanılan ticari inhibitörün kabuk nleme özelliği göstermesidir. AFJET jeotermal ısıtma sisteminde kullanılan jeotermal akışkan kabuk oluşumundan ziyade korozif özelliği ile değerlendirilmelidir. şekil 5.10'da ise bölgelere göre pH, Langelier indeks ve Ryznar İndekslerinin değişimi gösterilmektedir.



Şekil 5.10 Bölgelere göre pH, Langelier İndeks ve Ryznar İndeksinin değişimi

5.3 XRD, IC ve ICP-OES Analiz Bulguları

Jeotermal su çıkış noktasında borunun iç kısmında oluşan kabuk örneğininin XRD analizi (Şekil 5.11) incelendiğinde jeotermal suyun çıkış noktasındaki borunun içinin tamamen CaCO_3 kabuğundan oluştuğu görülmektedir.



Şekil 5.11 Jeotermal su çıkış noktasında borunun iç kısmında oluşan kabuk örneğininin XRD analizi (Büyükşahiş 2007)

Jeotermal akışkanlar sıcaklıklarına göre üç gruba ayrılırlar. Düşük jeotermal (20-70°C), orta jeotermal (70-150°C) ve yüksek jeotermal (150°C'den daha yüksek). AF11 kuyusundan aldığımız akışkanın sıcaklığı 110°C'dir. Bu da bu üretim kuyusundaki jeotermal akışkanın orta jeotermal grubuna girdiğini göstermektedir. Yüksek jeotermal akışkan elektrik üretiminde, orta ve düşük jeotermal akışkan ise ısıtmada kullanılmaktadır (Eroğlu 2008). Bütün su örnekleri yüksek oranda Ca^{2+} iyonu içermekte bu da $CaCO_3$ oluşumunu desteklemektedir. Jeotermal sulardaki Ca^{2+} derişimi, doğada yaygın olarak gözlenen $CaCO_3$ (kalsit, aragonit), $CaSO_4$ (anhidrit, jips), CaF_2 (florit) ve diğer kalsiyum minerallerinin ortamdaki çözünürlüğü ile ilgilidir. CO_2 gazının kısmi basıncı $CaCO_3$ 'ün çözünürlüğü ve çökmesini etkiler. Ortam basıncı CO_2 'nin kısmi buhar basıncının altına düşerse, serbest kalan CO_2 açığa çıkar ve ortamdaki $CaCO_3$ çöker. Yüksek sıcaklığa sahip sistemlerde, sıcak su içerisinde çözünmüş Ca derişimi genellikle 50 ppm'den küçüktür. AF11 kuyusunun Ca^{2+} içeriği 21,8 ppm'dir. Toplama havuzunda 164,6 ppm'dir. Reenjeksiyonda ise Ca^{2+} 149,9 olarak azalmıştır. Azalmanın nedeni CO_2 kaybetmeye bağlı olarak $CaCO_3$ 'ün çökmesi şeklinde açıklanabilir. Na/Ca oranları jeotermometre olarak da kullanılır. Bu değerler EDX sonuçları için hesaplandığında AF11 + 2 gün için 3,96; AF11 + 1. karma inhibitör karışımı 2 gün için 3,81; AF11 + 9 gün için 9,10; AF11 + 1. karma inhibitör karışımı 9 gün için Ca^{2+} bulunmamakta sadece Na^+ 1,47 ppm olarak bulunmaktadır. Yüksek değerlerin doğrudan rezervuardan beslenmeyi gösterdiği kabul edilmektedir (Mutlu 1996). Sulardaki Mg derişimi, suyun içinden geçtiği başta ferro magnezyen mineraller içeren ultra bazik kayalar olmak üzere dolomitin çözünürlüğü ile ilgilidir. Yüksek sıcaklığa sahip jeotermal sularda Mg derişimi 0,01–0,1 ppm arasındadır. Daha yüksek derişimler (Çizelge 5.9) yüzeye yakın kayalardan ya da sığ suların karışımı göstermektedir. Jeotermal sularda florür miktarı genellikle 10 ppm'den daha azdır. Yüksek sıcaklığa sahip jeotermal sularda, CO_2 kısmi basıncının etkisiyle Ca çökerken, çok miktarda açığa çıkmadığı sürece florür derişimi düşüktür. Volkanik gazların yoğunlaşması sonucu yüzey sularında miktarı artar (Çizelge 5.8).

Çizelge 5.8 Su Örneklerinin İyon Kromatografisi (IC) Analiz Sonuçları

Numune Adı	Fl ⁻ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	NO ₂ ⁻ (ppm)	Br ⁻ (ppm)	NO ₃ ⁻ (ppm)	PO ₄ ⁻ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)
AF-11	4,71	1810	---	---	---	---	506
Reenjeksiyon	4,63	1,850	---	---	---	---	500
Toplama havuzu	4,75	1,842	---	---	---	---	496

Demir sülfür kabuklaşması ciddi problem yaratır. Demir sülfür demire göre katodiktir. Bu da ciddi oyulma korozyonu yaratan galvanik hücreler oluşturur. H₂S, O₂ veya CO₂ gibi gazlar ihtiva eden sularda her tür çökelmenin varlığı olası korozyon probleminin şiddetini artırır.

Çizelge 5.9 Su Örneklerinin ICP-OES Analiz Sonuçları

Numune Adı	B ⁺³ (ppm)	Ca ⁺² (ppm)	Fe ⁺² (ppm)	K ⁺ (ppm)	Li ⁺ (ppm)	Mg ⁺² (ppm)	Mn ⁺² (ppm)
AF-11	9,793	21,8	0,409	138,2	2,808	15,21	0,008
reenjeksiyon	9,449	164,6	0,314	133,1	2,678	15,07	0,029
Toplama havuzu	9,621	149,9	0,4	134,3	2,667	15,03	0,032

Jeotermal enerji kaynaklarının büyük çoğunluğunda yapılan çalışma ve incelemelerde, özellikle çelik boruların içinde oluşan kabukların bileşiminde, sistemdeki metalik parçaların korozyonundan kaynaklanan önemli miktarlarda element izine rastlanmıştır (Çizelge 5.8-Çizelge 5.9) . Jeotermal boru hatlarından alınan sularda çeliklerin korozyonundan kaynaklanan P, Cr, Mn, Ni, Mo iz elementlerine, korozyon ürünü olan minarellerin (geotit, pirit, opal gibi) içinde de

ICP-OES analizinde çeliklerin korozyonundan gelen element izlerine rastlanılmıştır.

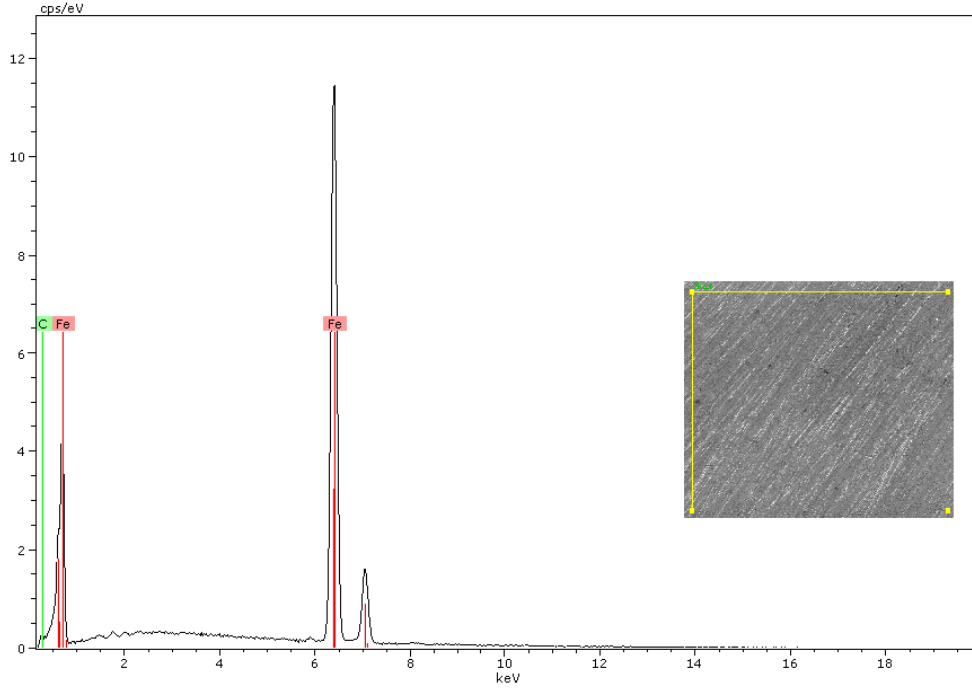
Afyon ili sularının genelde Na-HCO_3^- karakteri sergilediği görülmektedir. Sular saha bazında incelendiğinde ise her sahanın kendine ait karakteristik kimyasal dağılımı göze çarpmaktadır. Ömer-Gecek sahasına ait kaynak ve sondaj suları bazı örnekler için Na-Cl , bazıları içinde Na-HCO_3^- karakteri sergilemektedir. Bu sular ayrıca yükselen oranda bor içermektedir (Akan ve Süer 2008). Sıcaklıkları 32 ile 92°C arasında olan Ömer-Gecek jeotermal sahasındaki termal sular kimyasal bileşim ve toplam çözünmüş madde (TDS) miktarı açısından değişiklik göstermektedir. Ömer-Gecek suları genellikle Na-Cl-HCO_3^- karakterinde olup, olasılıkla derin bir su döngüsüne işaret etmektedir. Ömer-Gecek sularındaki mineral dengesinin büyük ölçüde CO_2 derişimi tarafından denetlenmektedir (Mutlu 2008).

İnsan sağlığı üzerine olumlu etkileri ve tedavi edici özellikleri olan özel mineralli sular için belirlenmiş eşik değerler açısından ele alındığında, 1 mg/L üzerinde florür içerdiği için florürlü sular sınıfına girmektedir (Bağcı vd. 2008). Florürün yeraltı sularındaki konsantrasyonları bölgenin jeolojik özelliklerinden, iklim şartlarından, yeraltı sularındaki diğer iyonların varlığı vb. fiziksel faktörlerden etkilenmektedir (Şahmurova vd. 2005). Florür doğal sularda genellikle düşük derişimlerde bulunur. Karbonatlı kayaçlar, volkanik kaynaklı kayaçlar, sirolit, florit, flor apatit vb. mineraller, termal kaynaklar vb. doğal sularda yüksek florür konsantrasyonlarına neden olurlar. pH değerleri 6,1 ile 7,45 arasında değişen jeotermal sularda florür miktarı genellikle 10 ppm'den daha azdır. Yüksek sıcaklığa sahip jeotermal sularda, CO_2 kısmi basıncının etkisiyle CaCO_3 çökelirken, çok miktarda açığa çıkmadığı sürece florür derişimi düşüktür. Volkanik gazların yoğunlaşması sonucu yüzey sularında miktarı artar. Yüksek sıcaklığa sahip sistemlerde, sıcak su içerisinde çözünmüş Ca derişimi genellikle 50 ppm'den küçüktür. Kabuk çökmesi metal korozyonunu etkiler. CaCO_3 kabuğu bazen kasıtlı olarak çöktürülerek korozyona karşı koruma sağlanır. Ama çoğu durumlarda kabuk çökmesi korozyonu hızlandırır.

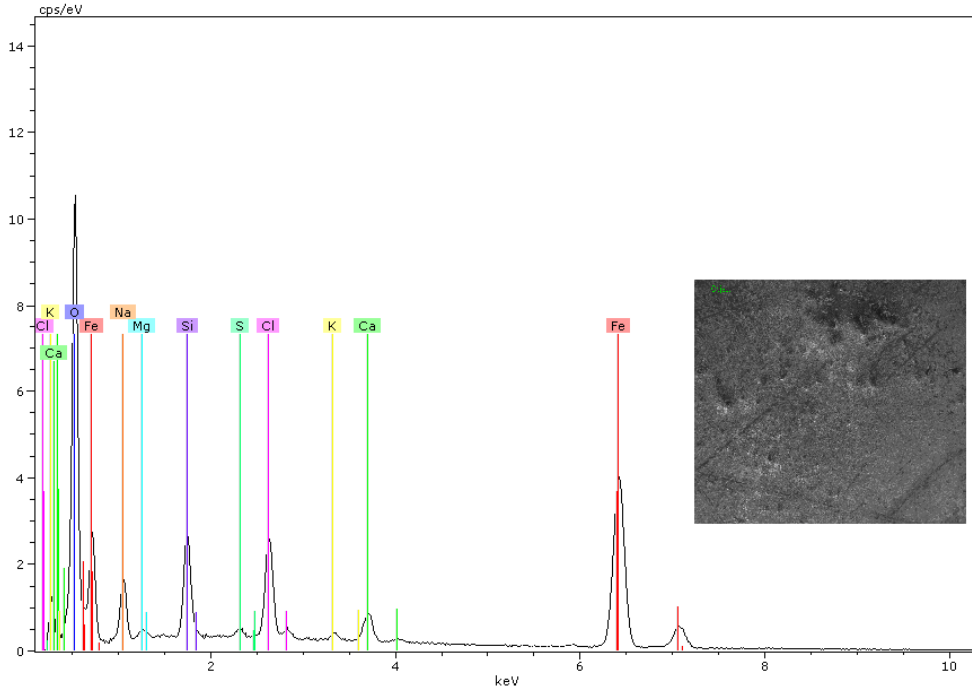
Sularda tespit edilen düşük sülfat derişimleri büyük olasılıkla bakteriyel sülfat indirgenmesi nedeniyle. pH değerleri 6,1 ile 7,45 arasında değişen sular genel olarak nötr bir karakter sergilerler. Yapılan ölçümlerde H₂S gazı saptanmadığından söz konusu gaz kabarcıkları büyük olasılıkla CO₂ gazı olmalıdır. Düşük sülfat derişimleri göz önüne alındığında HCO₃⁻'nin bir diğer kaynağının bakteriyel sülfat indirgenmesi olduğu sonucuna varılabilir. Sülfat indirgenmesi doğal sularda beklenmedik şekilde düşük sülfat derişimine neden olmaktadır. Arazide yapılan ölçümlerde H₂S gazı saptanamaması, kükürdün sondaj çamuru birikiminde ve korozyona maruz kalmış sondaj borularında gözlenen piriti (FeS) oluşturmak üzere demir ile bileşige girmesi nedeniyle. Özellikle Demir sülfür kabuklaşması ciddi problem yaratır. Demir sülfür demire göre katodiktir. Bu da ciddi oyulma korozyonu yaratan galvanik hücreler oluşturur. H₂S, O₂ veya CO₂ gibi gazlar ihtiva eden sularda her tür çökelmenin varlığı olası korozyon probleminin şiddetini artırır. Bu termal sular yüksek HCO₃⁻ derişimlerinden kaynaklanan anyon fazlalığını dengelemek üzere çevre kayaçları çözerek Na ve K gibi katyonları bünyelerine alırlar (Mutlu 2008) (Şekil 5.12–5.16).

5.4 Yüzey Analiz Bulguları

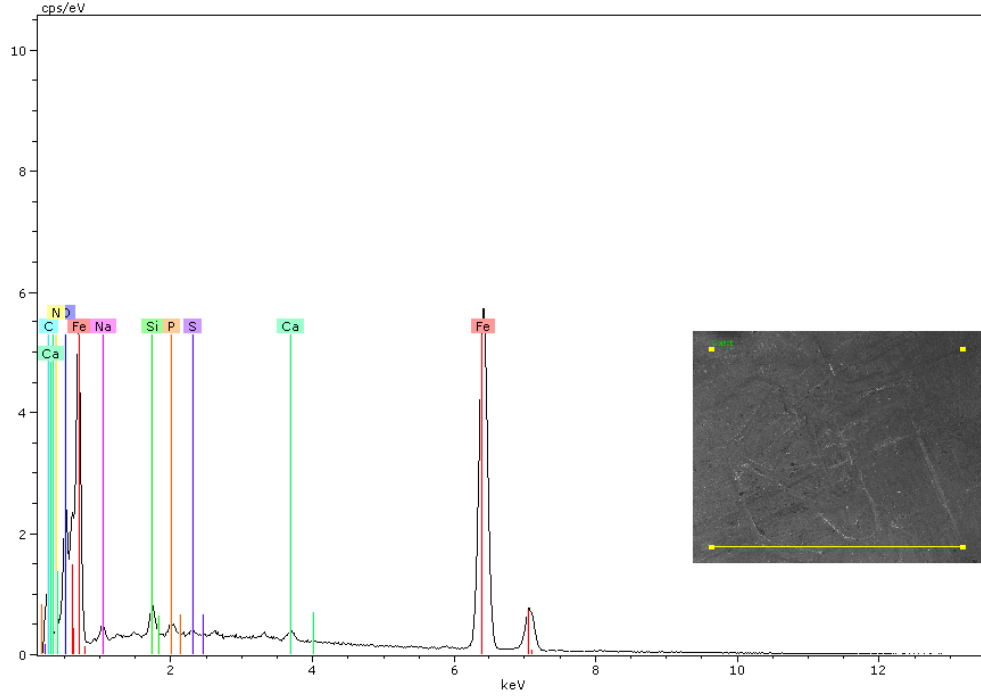
St 37 çeliğinin AF 11 kuyusundan alınan jeotermal akışkanda 2 ve 9 gün inhibitörsüz ve 1. karma inhibitörlü bekletildikten sonra elde edilen EDX görüntüleri Şekiller 5.12–5.16'da verilmiştir. Görüntüler x100 boyutunda verilmiştir.



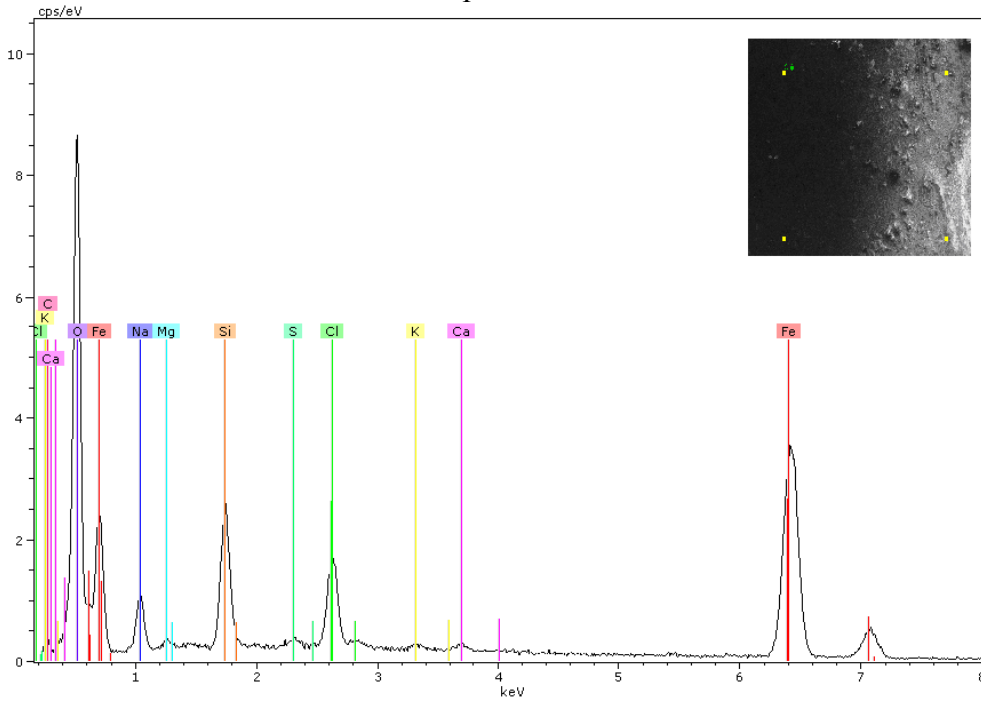
Şekil 5.12 Çıplak St 37 çeliğinin EDX pikleri



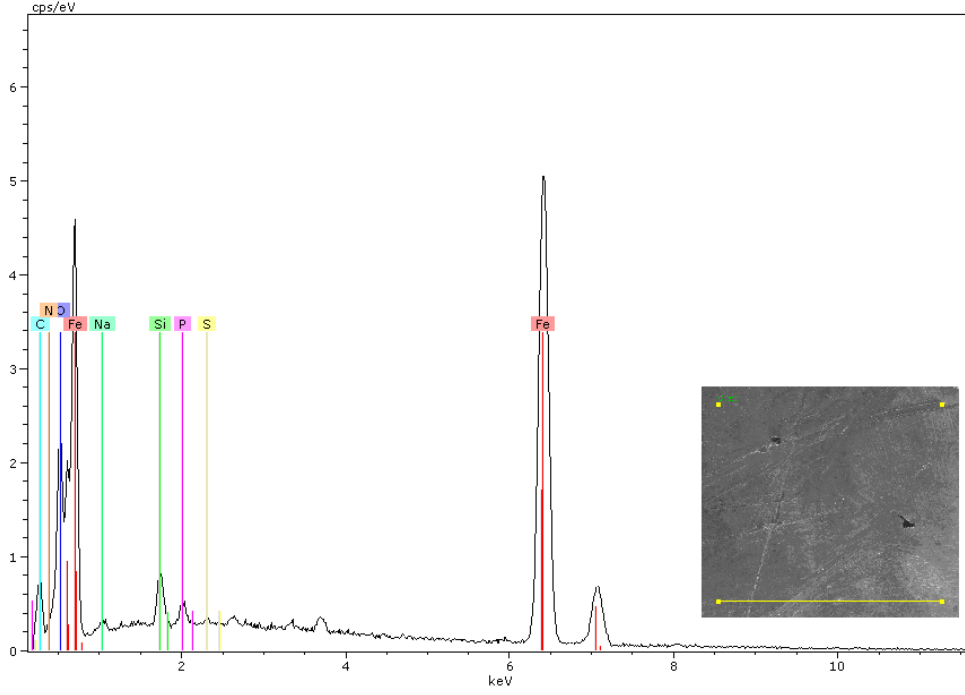
Şekil 5.13 St 37 çeliği AF 11 akışkanında 2 gün bekleme sonrası EDX pikleri



Şekil 5.14 St 37 çeliğinin AF 11+ 1. karma inhibitör çözeltisinde 2 gün bekleme sonrası EDX pikleri



Şekil 5.15 St 37 çeliğinin AF 11 akışkanında 9 gün bekleme sonrası EDX pikleri



Şekil 5.16 St 37 çeliğinin AF 11+ 1. karma inhibitör çözeltisinde 9 gün bekleme sonrası EDX pikleri

AF11 + 2 gün jeotermal akışkanda bekletilen St 37 çeliğinin yüzeyi incelendiğinde; Yüzeyde yapılan nokta analizinde ise sadece Fe ve O çok fazla bulunmaktadır. Fe ve oksijenin FeO_2^- anyon şeklinde olduğunu göstermektedir. Bu da demirin korozyon ürünlerinden biridir. AF11+ 2 gün jeotermal suda bekletilen St 37 çeliğinin 100 μm EDX alan taraması sonucunda yüzeyin homojen olduğu, döküm hataları ve zımparalama hatalarının olduğu görülmektedir. Yüzeyde bulunan atomlar O, Na, Mg, Si, S, Cl, K, Ca, Fe'dir. Bu jeotermal akışkanın içinde çok sayıda elementi çözdüğünü göstermektedir. Yüzeyde Na ve Cl bulunması jeotermal akışkanın Na-Cl-HCO_3^- karakterinde olduğunu göstermektedir (Mutlu 2008). Kabuk oluşturanlar incelendiğinde jeotermal suda çözülmüş bulunan oksijen demirle hidroksitler ve oksitler oluşturup yüzeyde pas görünümü oluşmuştur. Fe'in pas ürünleri $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO olarak bilinmektedir. Yüzeyde Ca, Mg ve Si'un bulunması kabuk oluşumunu desteklemektedir. Yüzeyde kabuk oluşunca kabuk altında kalan kısım anot olur diğer kısımları katot görevini görür ve malzeme çukur korozyonuna uğrayarak delinir. Cl'un fazla olması çukur korozyonunu desteklemektedir. Yüzeyde bulunan oksijen CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ve SiO_4 formunda kabuk oluşumunu

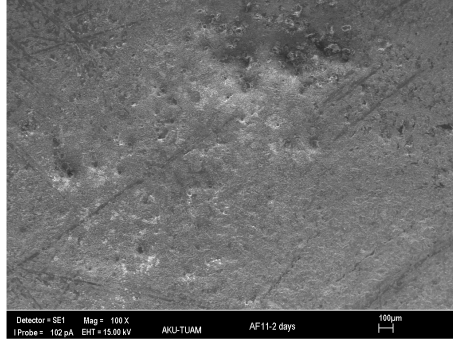
desteklemektedir. Yapılan alan haritalamada ise; Fe, O, Mg, Ca ve S yüzeyin her yerine homojen dağılmış, Na^+ ve Cl^- belli bölgelerde daha yoğun olması o bölgelerde çukur korozyonunun başladığını göstermektedir. AF11 + 2 gün karma inhibitör karışımında bekletilen St 37 çeliğinin yüzeyi incelendiğinde yüzey çok düzgün ve homojen, sadece zımparalama hataları var. C ve N oranı oldukça yüksek ve oksijen yarı yarıya azalmış. Siyah beyaz fotoğrafta koyu görünen yerlerde özellikle Na, Cl daha yoğun olduğu görülmektedir. Yüzey homojen St 37'nin çözeltiye konulmadan önceki hali sadece zımparalama hataları var. İnhibitör varlığında yüzeyde koruyucu bir film oluşmuş. Kabuk yapıcılar Si ve Ca oldukça küçük miktarda spektrumdaki C, N, P pikleri kullanılan inhibitör karışımından gelmiştir, C ve N oldukça fazla. Çelik yüzeyinde katodik depolarizator etkisi göstererek yüzeyde film oluşturmuşlardır. Na; $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ve dibenzen sülfonikten gelmektedir. İnhibitör yapıları incelendiğinde Na her iki inhibitörde de dışarıda + yüklü iyon şeklinde bulunmakta buda adsorpsiyonu artırarak yüzeyin Cl gibi saldırgan iyonlardan korumaktadır. Ortamda Cl bulunmaktadır. Cl ile Na taşıyan inhibitör molekülleri arasında yarışmalı adsorpsiyon söz konusu olmaktadır. P, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 'dan S ise dibenzen sülfonik asit tuzundan gelmektedir. $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ yüzeyde kabuk oluşumunu azaltmaktadır. Dibenzen sülfonik tek başına da yüksek inhibisyon göstermiştir (Çizelge 5.1). AF11 + 9 gün jeotermal akışkanda bekletilen St 37 çeliğinin yüzeyi (100 μm) incelendiğinde; yüzeyde çıkıntılar oluşmuş daha pürüzlü bir yapı söz konusu Na ve Cl içeriği 2 gün bekleme süresi değerlerine göre azalmış, O ve Fe yüzeyde fazla bulunmaktadır. Yüzeyden demirin korozyon ürünleri olan demir hidroksitler ve oksitler oluşmuş. Metal mikroskobu görüntülerinde bunlar daha net görünmektedir. XRD sonuçlarında yüzeyde CaCO_3 kabuk oluşumu olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.11). Si içeriği 5,67 ile en yüksek olmaktadır. Buda yüzeyde oluşan kabuk içinde silikat kabuğunun da olduğunu göstermektedir. AF11 + 9 gün karma inhibitör jeotermal akışkanda bekletilen St 37 çeliğinin yüzeyi (100 μm) incelendiğinde; element analizleri iki gün inhibitörde bekletme ile hemen hemen aynı değerler olduğu görülmektedir. C, N azalmış ama kabuklaşmayı arttırıcı Si içeriği artmış. Ortamda Cl yok Cl^- , FeCl_4^- kompleksleri şeklinde jeotermal suya geçmiş olabilir. İnhibitör yapılarında bulunan P, Na, S yüzeyde tutunmuşlardır.

Yüzeyin bozunmamış olması yüzeyde bir film oluştuğunu korozyon ve kabuklaşmayı engellediğini göstermektedir. St 37 çeliğinin AF11 de 2 gün bekletilmeleri sonucu yapılan nokta analizlerinde yüzeyde FeO_2^- ve FeO oluştuğu, St 37 çeliğinin AF11 de 9 gün bekletilmeleri sonucu yapılan nokta analizlerinde yüzeyde Fe_2O^{2+} yapısında bir kompleks oluştuğu görülmektedir. Bunlar yüzeyin korozyon ve kabuklaşmaya karşı korunmasında etkili olmuşlardır.

St 37 çeliğinin AF 11 kuyusundan alınan jeotermal akışkanda 2 ve 9 gün inhibitörsüz ve 1. karma inhibitörlü bekletildikten sonra elde edilen SEM ve metal mikroskobu görüntüleri Şekiller 5.17-5.19'da verilmiştir. Görüntüler x100 ve x500 boyutunda verilmiştir.



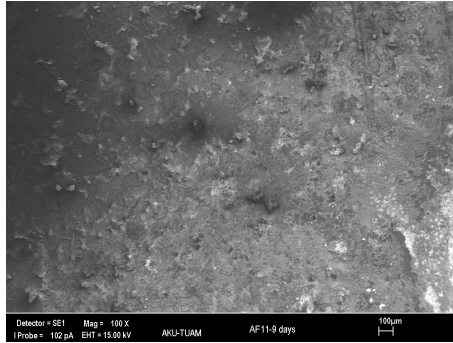
a



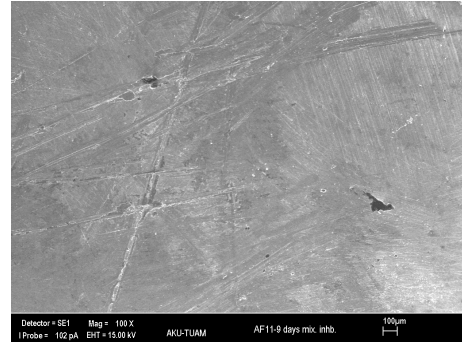
b



c

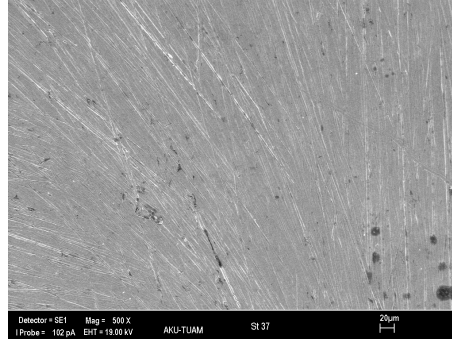


d

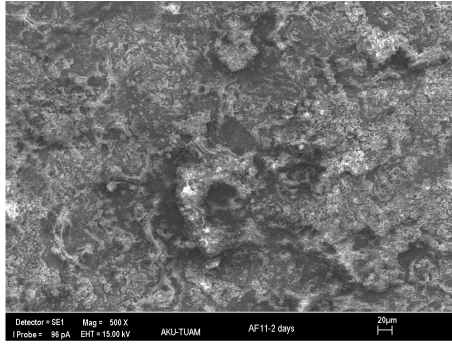


e

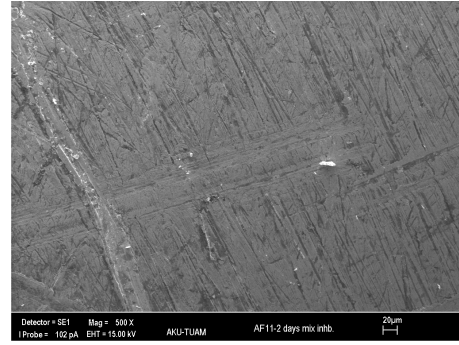
Şekil 5.17 St 37 çeliğinin x100 büyütme SEM mikrofotografarı
a) St 37 çeliği çıplak b) AF11+ 2 gün c) AF11 + 2 gün karma inh. d) AF 11 + 9 gün e) AF11+ 9 gün karma inh (karma inh: 10^{-3} M $C_4H_2O_3$ + 10^{-2} M $C_6H_4Na_2C_6S_2$ + 10^{-3} M $Na_5P_3O_{10}$)



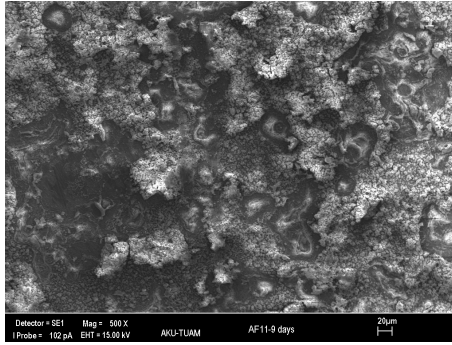
a



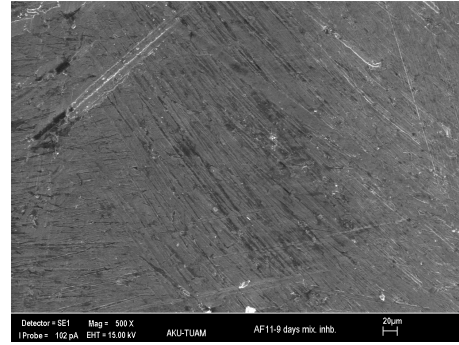
b



c

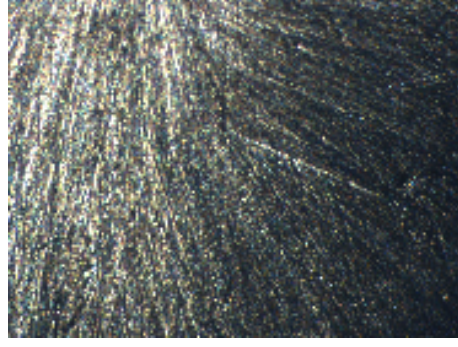


d

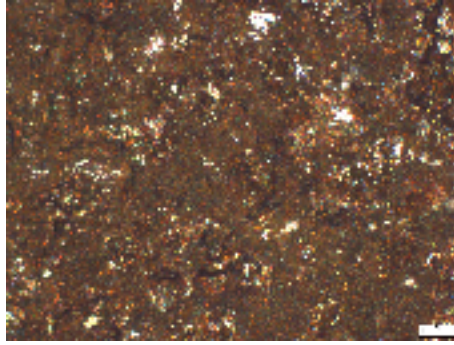


e

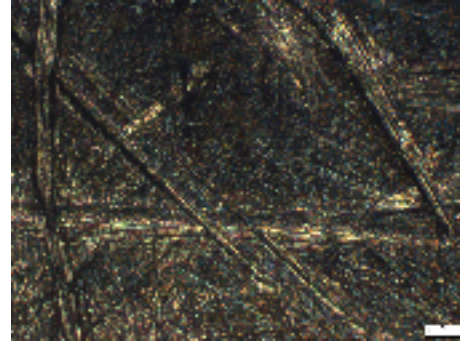
Şekil 5.18 St 37 çeliğinin x500 büyütme SEM mikrofotografaları
a) St 37 çeliği çıplak b) AF11+ 2 gün c) AF11 + 2 gün karma inh. d) AF11 + 9 gün e) AF11+ 9 gün karma inh. (karma inh: 10^{-3} M $C_4H_2O_3$ + 10^{-2} M $C_6H_4Na_2C_6S_2$ + 10^{-3} M $Na_5P_3O_{10}$)



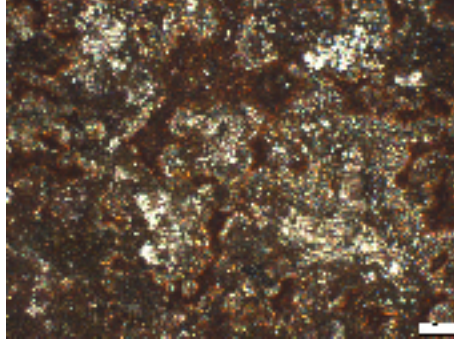
a



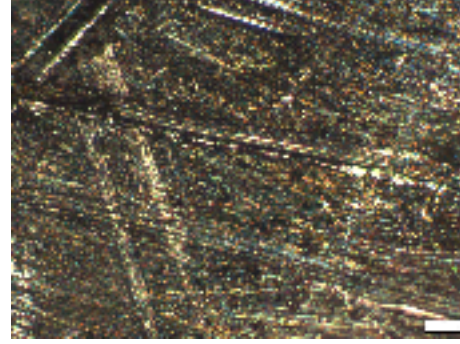
b



c



d



e

Şekil 5.19 St 37 çeliğinin x100 büyütme metal mikroskop görüntüleri
a) St 37 çeliği çıplak b) AF11+ 2 gün c) AF11 + 2 gün karma inh. d) AF 11 + 9 gün e) AF11+ 9 gün karma inh. (karma inh: 10^{-3} M $C_4H_2O_3$ + 10^{-2} M $C_6H_4Na_2C_6S_2$ + 10^{-3} M $Na_5P_3O_{10}$)

SEM ve metal mikroskobu x 100 büyütme fotoğrafları incelendiğinde bütün fotoğraflarda zımparalama hataları görülmektedir. St 37 kaplamasız, AF11 + 2 gün inhibitör, AF11 + 9gün inhibitör (Şekil 5.17–5.19 a, c, e) incelendiğinde yüzey görüntüleri birbirine benzer İnhibitörlü fotoğraflar (Şekil 5.17–5.19 a,c,e) çıplak yüzeyden daha iyi buda inhibitörlerin yüzeyde ince bir film oluşturarak korozyon ve kabuklaşmayı azalttığını göstermektedir. İnhibitörsüz yüzeyler daha

pürüzlü ve homojen değildir (Şekil 5.17–5.19 b, d). Yüzeyle korozyona uğramıştır. EDX'leri incelendiğinde (Şekil 5.12–5.16) inhibitörsüz yüzeylede genellikle FeO_2^- iyonu, inhibitörlü yüzeylede ise; Fe_2O^+ iyonu bulunmaktadır. FeO_2^- de yük fazlalığı olduğu için korozyonu hızlandırmaktadır. Fe_2O^+ ise; yüzeylede tutunarak korozyon ve kabuk oluşumunu azaltmıştır. Demir korozyona uğrarken önce hidroksitlenir sonra oksitlerine dönüşür. Demir bir miktar korozyona uğramış korozyon ürünleri inhibitörler ile birleşerek yüzeylede koruyucu bir yapı oluşmuştur.

SEM görüntüleri x 500 büyütmelede (Şekil 5.18) bu yorumlar daha belirgin görülmektedir. Şekil 5.18 b ve d karşılaştırıldığında 2 günde yüzeyle az korozyona uğramış 9 günde daha fazla. 9 gün içinde yüzeyle biraz demir oksitler ve hidroksitler ile kaplandığından yüzeyle b'deki görüntüden çok fazla fark etmemiş. İnhibitörlü sonuçlarda birbirine çok yakın.

6. SONUÇLAR

1. AF11 ++ 0,001 M $C_4H_2O_3$ + 0,01 M $C_6H_4Na_2O_6S_2$ + 0,001 M $Na_5P_3O_{10}$ ve AF11 + 0,01 M $C_6H_4Na_2O_6S_2$ + 0,001 M $Na_5P_3O_{10}$ karma inhibitör karışım çözeltilerinde sırasıyla %96 ve % 90 inhibisyon sağlanmıştır. Ticari inhibitörde ise % 90 inhibisyon sağlanmıştır. Kullanılan inhibitörler ticari inhibitörün yerine kullanılabilir.
2. AF11 + 1×10^{-2} M $C_6H_4Na_2O_6S_2$ inhibitörlü çözeltide % 90 inhibisyon sağlanmıştır. $C_6H_4Na_2O_6S_2$ kimyasalıda tek başına inhibitör olarak kullanılabilir.
3. Sıcaklık değişmesi inhibitör kullanımında pek etkili olmamıştır.
4. İnhibitör eklendiğinde pH 8 ve üzerinde olursa inhibisyon artmaktadır.
5. Kullanılan inhibitörler anodik inhibitör olarak davranmaktadır.
6. XRD analizi sistemde $CaCO_3$ kabuklaşması olduğunu göstermektedir.
7. TDS, tuzluluk, iletkenlik arttıkça inhibisyon azalmaktadır. Toplam sertlik ise 40'ın altında olursa inhibisyon artmaktadır.
8. Hesaplanan LSI ve RSI değerlerine göre jeotermal akışkan korozif özellik taşımaktadır.
9. İndeks hesapları için alınan jeotermal su örnekleri inhibitörlü olduğu için kabuk oluşumu sınırdan veya çok az olduğu görülmektedir. Sistemde kullanılan inhibitör kabuk önleyici ama korozyon önleyici değildir. Korozyon ve kabuklaşmanın önlenmesi için hem korozyon önleyici hem de kabuk önleyici inhibitörler sisteme eklenmelidir.
10. Artan TDS, alkalite ve sertlik kabuk oluşumunu desteklemektedir.
11. SEM ve metal mikroskopu görüntüleri kullanılan inhibitörlerin yüzeyde koruyucu bir film oluşturduğunu göstermektedir.
12. EDX sonuçları 2 ve 9 gün bekleme süreleri sonunda inhibitörlü çözeltide bekleyen St 37 çeliğinin yüzeyinde Fe_2O^+ iyonu oluşmaktadır. İnhibitörsüz ortamda ise FeO_2^- iyonu oluşmaktadır. FeO_2^- de yük fazlalığı olduğu için korozyonu hızlandırmaktadır. Fe_2O^+ ise; yüzeyde tutularak korozyon ve kabuk oluşumunu azaltmıştır.

13. IC ve ICP-OES analizleri jeotermal akışkan formunun Na-Cl-HCO₃ karakteri sergilediği görülmektedir.
14. Na/Ca oranlarının yüksek olması akışkanın doğrudan rezervuardan beslenmediği göstermektedir.
15. ICP ve ICP-OES analizlerinde Ca²⁺ miktarının oldukça yüksek çıkması CaCO₃ kabuk oluşumunu desteklemektedir.
16. Sularda tespit edilen sülfat derişimleri büyük olasılıkla bakteriyel sülfat indirgenmesi nedeniyledir.

Yukarıda belirtilen sonuçlara ek olarak kalsiyum karbonat kabuklaşması alttaki işlemlerle engellenebilir:

- a) Sıvıyı basınç altında tutarak gaz kaçışlarını engellenebilir,
- b) pH ve CO₂'nin kısmi basınçlarını kontrol edilerek karbonat/bikarbonat dengesini kontrol edilebilir,
- c) Kabuklaşmayı engelleyen kimyasallar (inhibitörler) ilave edilebilir,
- d) Koruyucu kaplamalar kullanılabilir,
- e) Maddi olanaklar çerçevesinde elyafla desteklenmiş fiberglas plastik (FRP) boruların kullanımı hem maliyet hem de işletme kolaylığı ve korozyona dayanıklılık açısından tercih edilebilir.
- f) Bunlara ek olarak boru hattı korozyona karşı katodik koruma uygulaması ile korunmalıdır.

7. KAYNAKLAR

- Al-Rawajfeh, A. E., Gladeb, H., Ulrich, J., 2005. "Scaling in multiple-effect distillers: the role of CO₂ release", *Desalination*, Vol.182, pp.209–219.
- Al-Rawajfeh, A.E. ve Al-Shamaileh, E.M. 2007."Assessment of tap water resources quality and its potential of scale formation and corrosivity in Tafila Province South Jordan", *Desalination*, Vol.206, pp.322–332.
- Akan, B. ve Süer, S.,2008. "Afyon İlinde Yer Alan Jeotermal Sahaların İncelenmesi", *Termal ve Maden Suları Konferansı*, 24-25 Nisan 2008 97-105.
- Aksüt, A.A., 1982. "İnhibitörler ve bunların korozyonu önleme mekanizması", *Standart Ekonomik ve Teknik Dergi*, Vol.249,pp.18.
- Aksüt, A.A.1989. *Elektrokimyasal Test yöntemleri*, SEGEM Yayınları, 66s., Ankara.
- Azaroual. M., Kerhvan. C., Durance. M.-V., Durst. P., 2004. "SCALE 2000: reaction-transport software dedicated to thermokinetic prediction and quantification of scales Applicability to desalination problems", *Desalination* Vol.165, pp. 409-419.
- Bağcı, M., Engin, C., Ulutürk, Y., Özkan, E., Akbulut, H., 2008."İscehisar (Afyonkarahisar) Maden ve Jeotermal Sularının Jeokimyasal Özellikleri ve Potansiyel Kullanım Alanları", *Termal ve Maden Suları Konferansı*, 217-228.
- Banas, J., Lelek-Borkowska, U., Mazurkiewicz, B., Solarski, W., 2007."Effect of CO₂ and H₂S on the composition and stability of passive film on iron alloys in geothermal water", *Electrochimica Acta* Vol.52, pp. 5704–5714.
- Batis, G., Kouloumbi, N., Kotsakou, K., 1997. "Corrosion and protection of carbon steel in low enthalpy geothermal fluids. The case of Sousaki in Greece", *Geothermics*, Vol.26 (1), pp. 65-82.
- Bayramoğlu, G. 2000, "Aluminyum ve Alüminyum Alaşımlarının Çeşitli Ortamlardaki Korozyonuna Fenolik Maddelerin Etkisi", *Doktora Tezi*,

Ankara.

- Benoit. W.R.,1989. ‘‘Carbonate Scaling Characteristics In Dixie Valley, Nevada Geothermal Wellbores’’, Geothermics, Vol. 18(1/2), pp. 41-48.
- Büyüksağış, A., 2003. ‘‘Alümiyum-Bakır Alaşımının Korozyonuna İkili ve Üçlü Bağ İçeren Alkollerin Etkisi’’, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Büyüksağış, A, 2007. ‘‘Afyonkarahisar Jeotermal Isıtma Sisteminde Oluşan Kabuklaşma ve Korozyon’’, Jeoloji Mühendisleri Odası Dergisi. 2.sayı.
- Büyüksağış, A. ve Erol, S., 2008. a.’’ Afyonkarahisar Jeotermal Isıtma Sisteminde Oluşan Kabuklaşma ve Korozyonun Ryznar ve Langelier İndexleri İle Hesaplanması’’, Termal ve Maden Suları Konferansı, 24-25 Nisan, s.279-293, Afyonkarahisar.
- Büyüksağış, A. ve Erol, S., 2008. b.’’ Afyonkarahisar Jeotermal Isıtma Sisteminde Oluşan Korozyon ve Kabuklaşmanın İnhibitör Kullanılarak Önlenmesi’’, Termal ve Maden Suları Konferansı, 24-25 Nisan, s.249-263, Afyonkarahisar.
- Byrne, W., 1995. Reverse Osmosis: A practical guide for Industrial user, Tall oaks Publishing Inc., Littleton CO, pp.111-114.
- Bayol, E., 2005. ‘‘Hekzametilentetramin’in klorürlü ve sülfatlı ortamlarda çeliğin korozyon davranışına etkilerinin incelenmesi’’,Doktora Tezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.
- Carrier A.C.C., 1965. Handbook of Air Conditioning System Design, McGraw-Hill Books, New York.
- Cezas, P., Manzol, A.S. ve Amor,M. B., 2006. ‘‘Modelling of a decarbonation reactor for geothermal waters: application to geothermal waters of Desalination Vol. 189, pp. 278–286
- Corsi, R., 1986, ‘‘Scaling and corrosion in geothermal equipment; problems and preventive measures’’, Geothermics, Vol.15 (5-6), pp.839-856
- Chang, R., 1994.Chemistry, International Ed., fifth Edition, Mc GRAW-HI l, 790s.,Inc-USA
- Criaud. A. ve Foullac. C.,1989. ‘‘Sulfide Scaling In Low Enthalpy Geothermal

- Environments: A Survey”, Geothermics, Vol. 18 (1/2), pp. 73-81
- Çakır, A., 2005, Jeotermal Su Kullanımında Kabuklaşma Ve Korozyon Problemleri, Jeotermal Enerji Semineri, TESKON, 303-316
- Çataltaş, İ., 1985. Kimyasal Proses Endüstrileri 1, İnkılap Kitabevi, 500 s., İstanbul.
- Erbil, M., 1984. Korozyon inhibitörleri ve İnhibitör etkinliğinin Saptanması, Segem Yayınları, 3-146 s., Ankara.
- Eroğlu, V., 2008. Ülkemizde Termal, Maden Suları Kaynakları ve Kullanımı, Termal ve Maden Suları Konferansı, 24-25 Nisan. s.3-11, Afyonkarahisar.
- Ferhatoğlu, M., Özden, O., Gökçen Akkurt, G., “Jeotermal Kaynaklar ve Akuakültürde Kullanılabilirliği”, Termal ve Maden Suları Konferansı, 327-338
- Fine, L.W. ve Beall, H., 1990. “Chemistry for Engineers and Scientists . Saunders College Publishing”, International Ed., 707-755 s., Philadelphia-USA
- Gallup, D.L., 1993. “The use of reducing agents for control of ferric silicate scale deposition” , Geothermics, Vol. 22 (1), pp. 39-48.
- Gallup, D. L., 1997. “Aluminum Silicate Scale Formation and Inhibition: Scale Characterization And Laboratory Experiments”, Geothermics , Vol. 26(4,) pp. 483-499
- Gallup, D.L. ve Barcelon E., 2005. “Investigations of organic inhibitors for silica scale control from geothermal brines–II”, Geothermics Vol.34, pp.756-771
- Gallup, D. L., 2007. “Treatment of geothermal waters for production of industrial, agricultural or drinking water”, Geothermics Vol.36, pp. 473–483.
- García, A. V., Thomsen, K., Stenby, E. H., 2005. “Prediction of mineral scale formation in geothermal and oilfield operations using the extended UNIQUAC model Part I. Sulfate scaling minerals”, Geothermics Vol.34, pp.61–97.
- García, A. V., Thomsen, K., Stenby, E. H., 2006. “Prediction of mineral scale

formation in geothermal and oilfield operations using the Extended UNIQUAC model Part II. Carbonate-scaling minerals”, *Geothermics* Vol.35, pp.239–284.

Gazo F.M.,1990.”Lime treatment program: an alternative cooling water treatment program for geothermal power plants in the philippines” , *Geothermics* Vol.19 (6), pp. 583-590.

Gautier, B. ve Goyeneche, O., 1990. “La prevention de la corrosion en geothermie”, *Reseaux et Chaleur.*, Vol. 5, pp. 57-63.

Gendenjants, O.E., 2005. The United Nations University, Geothermal Training Programme, ‘Interpretation Of Chemical Composition Of Geothermal Fluids From Arskogsströnd, Dalvik, and Hrisey, Niceland and In The Khangai Area, Mongolia’, Reports Number 10, Reykjavik, Iceland.

Gozdur, A. B., Nowak, W., 2007. “Maximising the working fluid flow as a way of increasing power output of geothermal power plant”, *Applied Thermal Engineering* Vol.27, pp. 2074–2078.

Gunnarsson, I., Arnorsson, S., 2005. “Impact of silica scaling on the efficiency of heat extraction from high-temperature geothermal fluids”, *Geothermics* Vol.34, pp. 320–329.

Heitz, E., Henkhaus, R., ve Rahmel, A.,1983. *Korrosionskunde im experiment.* Verlag Chemie, 316s , Germany.

Hodgkiess, T., Al-Omari, K.H., Bontems, N., Lesiak, B.,2005. “Acid cleaning of thermal desalination plant: do we need touse corrosion inhibitors?” *Desalination* Vol.183, pp. 209–216.

Honegger. J.L., Czernichowski-Lauriol. I., Criaud. A., Menjoz. A., Sanson. S., Guezennec. J.,1989. “Detailed Study Of Sulfide Scaling At La Courneuve Nord,A Geothermal Exploitation Of The Paris Basin, France”, *Geothermics*, Vol.18(1/2), pp. 137-144.

Inman. M. E., Sharp. R. M., Wilson. P. T. ve Wright. G. A., 1998. “On-line corrosion monitoring in geothermal steam pipelines” ,*Geothermics*, Vol.27(2), pp.167-182.

Kristmannsdóttir. H.,1989. “Types Of Scaling Occurring By Geothermal

- utilization In Iceland”, Geothermics, Vol. 18 (1/2), pp. 183-190.
- Kubiak, J. A. ve Urquiza-beltran, G., 2002. “Simulation of the effect of scale deposition on a geothermal turbine”, Geothermics, Vol.31(5), pp.545-562.
- Levet, S., Berger, G., Munoz, M., Toutain, J-P, 2006. “A new and fast method to determine mixing and conductive cooling of thermal waters in carbonate-evaporite environments”, Geothermics Vol.35, pp.285–301.
- Lienau, P.J. ve Rafferty, K., 1986. Piping geo-fluids. Bulletin of the Geo-Heat Center, Vol. 9 (3), pp.5-8.
- Mercado. S., Bermejo. F., Hurtado. R., Terrazas B. and Hern~Ndez L..1989. “Scale Incidence On Production Pipes Of Cerro Prieto Geothermal Wells” Geothermics, Vol. 18 (1/2), pp. 225-232.
- Mertoğlu, O., 2000.”Türkiyede Jeotermal Enerji Uygulamaları Ve Gelişimi, İller Bankası Genel Müdürlüğü, Yerel Yönetimlerde Jeotermal Enerji Ve Jeoteknik Uygulamalar Sempozyumu”, s.1-9,Ankara.
- Minissale, A., Borrini, D., Montegrossi, G., Orlando, A., Tassi, F., Vaselli, O., Huertas, A. D., Yang, J., Chengd, W., Tedesco, D., Poreda., R., 2008. “The Tianjin geothermal field (north-eastern China): Water chemistry and possible reservoir permeability reduction phenomena”, Geothermics.
- Morizot. A. P. ve Neville A.,2002.“Insights into Electrodeposition of an Inhibitor Film and Its Inhibitive Effects on Calcium Carbonate Deposition”, Journal of Colloid and Interface Science Vol.245, pp. 40–49.
- Mutlu, H., 1996. “Afyon Jeotermal Alanındaki termal Suların Jeokimyasal değerlendirilmesi; Jeotermometre Uygulamaları ve Akışkan-Mineral Dengesi”,Doktora Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bil. Ens. Ankara.
- Mutlu, H., 2008. “Ömer-Gecek (Afyon) Sıcak Sularının Kimyasal Özellikleri”, Termal ve Maden Suları Konferansı, 24-25 Nisan, s. 215
- Nefzi. M., Ben Amor. M., Maalej. M.,2004.” A clean technology for decarbonation of geothermal waters from chott El Fejje using a three-phase fluidized bed reactor-modelling aspects”, Desalination, Vol.165, pp.337-350.

- Önal, A.N. 2000. “ Demir, Krom ve Demir –Krom Alaşımlarının Korozyonuna Asetilenik Alkollerin Etkisi”, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Özbek, T., 2000. “Jeotermal Akışkanın Entegre Olarak sağlık ve Termal Turizmde Değerlendirilmesi, İller Bankası Genel Müdürlüğü, Yerel Yönetimlerde Jeotermal Enerji ve Jeoteknik Uygulamalar Sempozyumu”, s. 241-263, Ankara.
- Parlaktuna, M. ve Okandan, E., 1989. “The use of chemical inhibitors for prevention of calcium carbonate scaling”, Geothermics., Vol.18, pp. 214-248.
- Patzay, G., Stahl, G., Karman, F.H. ve Kalman, E.,1998.”Modeling of scale formation and corrosion from geothermal water”, Electrochim. Acta, Vol.43, pp.137-147.
- Patzay, G.,Karman, F.H., Rota,G., 2003. “Preliminary investigations of scaling and corrosion in high enthalpy geothermal wells in Hungary”, Geothermics, Vol.32, pp.627-638.
- Pieri, S., Sabatelli, F. ve Tarquini, B.,1989. “Field testing results of downhole scale inhibitor injection”, Geothermics., Vol.18,pp. 249-257.
- Pourbaix, M., 1990. Thermodynamics and Corrosion, Corrosion Science, Vol.30, pp.963-988.
- Reyes. A. G., Trompetter.W. J., Britten. K., ve Searl. J., 2002. ”Mineral deposits in the Rotokawa geothermal pipelines”, New Zealand Journal of Volcanology and Geothermal Research, Vol.119 (1-4,1) pp. 215-239.
- Richter, S., Hilbert, L.R., ve Thorarinsdottir, R.I., 2006. “On-line corrosion monitoring in geothermal district heating systems. I. General corrosion rates”, Corrosion Science, Vol. 48(7), pp.1770-1778.
- Richter,S., Thorarinsdottir, R.I., F. Jonsdottir. 2007. “On-line corrosion monitoring in geothermal district heating systems. II. Localized corrosion”Corrosion Science., Vol. 49, pp.1907–1917.
- Sampedro, J. A., Rosas, N. ve Díaz, R., Domínguez , B.,1998. “Developments

in geothermal energy in Mexico—part nineteen. Corrosion in Mexican geothermal wells”, Heat Recovery Systems and CHP, Vol. 8 (4), pp.355-362.

- Sato, N., 1989. “Toward a More Fundamental Understanding of Corrosion Processes”, Corrosion, Vol.45, pp. 354-365.
- Stojiljkovic, D.T., Stojiljkovic, S.T., Mitic, N.C., Pejic, D.M., Petrovic, M.D., 2006. “ Pilot plant for exploitation of geothermal waters”, Thermal Science, Vol.10(4), pp. 195-203.
- Stahl.G., Patzay. G., Weiser. L., Kalman. E., 2000. “Study of calcite scaling and corrosion processes in geothermal systems”, Geothermics, Vol.29,pp.105-119.
- Soylemezoglu, S. ve Harper, R., 1982. “Oxygen ingress into geothermal steam and its effect on corrosion of low carbon steel at Broadlands”, New Zealand, Geothermics, Vol.11(1), pp.31-42.
- Şahmurova, A., Hepsağ, Elçin., Özkan, A., 2005. “ Azerbaycan’ın Yeraltısularında Eser Element Konsantrasyonları Ve Florür Seviyesinin Değerlendirilmesi ‘’, Trakya Univ J Sci, Vol.6(2), pp.57-63.
- Ungemach, P. ve Turon, R., 1988. “Injection en fond de puits d’agents inhibiteurs de corrosion/incrustation”, Geothermics Actualities., Vol.5, pp. 31-40.
- Üneri, S., 1998. Korozyon ve Önlenmesi, Korozyon Derneği Yayınları, 413 s., Ankara.
- WQA Glossary of Terms.1993. Water Quality Association.
- Vuataz. F.D., Czernichowski-Laiurol.İ., Fouillac. C. and Decot. S., 1989. “Chemical Study of a low temperature geothermal fluid in a triassic sandstone aquifer:scaling potential and fluid treatment” , Geothermics, Vol. 18(1/2), pp. 313-320.
- Yalçın, H. ve Koç, T. 1998. Mühendisler İçin Korozyon. TMMOB Kimya Mühendisleri Odası Yayını, 350 s., Ankara.
- Yanagisawa,N., Matsunaga, I. Sugita, H. Sato, M. Okabe T., 2008. “Temperature-dependent scale precipitation in the Hijiori Hot Dry Rock system, Japan”, Geothermics Vol.37, pp.1–18.

You,S-H., Tseng, D-H., Guo, G-L. 2001. ‘‘A case study on the wastewater reclamation and reuse in the semiconductor industry’’Resources, Conservation and Recycling., Vol.32 , pp.73–81.

Xyla, A. G., Mikroyannidis, J. ve Koutsoukos, P. G., 1992. ‘‘The inhibition of calcium carbonate precipitation in aqueous media by organophosphorus compounds’’, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.153 (2), pp.537-551.

7.1 İnternet Kaynakları

Erişim Tarihi

- | | |
|--|------------|
| 1. http://www.jeotermal derneği.org.tr/ ENTEGRE.jpg | 15.07.2008 |
| 2. http://www.enstrom.com | 21.06.2007 |
| 3. http://www.kazancionline.com | 21.06.2007 |
| 4. http://www.mayerkimya.com/endustriyel.htm | 21.06.2007 |
| 5. http://www.cevretek.com | 21.06.2007 |
| 6. http://www.coskunaritma.com/anatur.asp | 21.06.2007 |
| 7. http://www.detayaritma.com | 21.06.2007 |

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Sinem EROL
Doğum Yeri	Sivas
Doğum Tarihi	11-02-1983
Medeni Hali	Bekar
Yabancı Dili	İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise	Prof. Dr. Ali Yaramancı Lisesi / Niğde (1997-2000)
Lisans	Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü / Afyonkarahisar (2002-2006)
Yüksek Lisans	Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü / Afyonkarahisar (2006-2008)

Yayınlar

Poster ve Bildiriler

- Büyüksağış, A. ve Erol, S., 2008. '' Afyonkarahisar Jeotermal Isıtma Sisteminde Oluşan Kabuklaşma ve Korozyonun Ryznar ve Langelier İndexleri İle Hesaplanması'', Termal ve Maden Suları Konferansı, 24-25 Nisan, s.279-293, Afyonkarahisar/ Türkiye (Poster)
- Büyüksağış, A. ve Erol, S., 2008. '' Afyonkarahisar Jeotermal Isıtma Sisteminde Oluşan Korozyon ve Kabuklaşmanın İnhibitör Kullanılarak Önlenmesi'', Termal ve Maden Suları Konferansı, 24-25 Nisan, s.249-263, Afyonkarahisar/ Türkiye (Bildiri)

Uluslar arası Dergilerde Basılan veya Hazırlanmakta Olan Makaleler

Büyüksağış, A. , Erol, S.,2008. ‘’The Calculation Ryznar And Langelier Index Of Formation Deposition And Corrosion Afyonkarahisar Geothermal Heating Systems’’. (Hazırlık aşamasında)

Büyüksağış, A. , Erol, S.,2008.’’Formation Of Deposit And Corrosion In Afyonkarahisar’s Geothermal Heating System Prevent By Using Inhibitor’’. (Hazırlık aşamasında)