

T.C.
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ESKİŞEHİR MERKEZ JEOTERMAL SULARININ KABUK OLUŞTURMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Kimya Müh.Yalçın ÖZDEMİR
Mühendislik-Mimarlık Fakültesi

Eskişehir, 1983

Bu çalışmanın yapılmasında her türlü olanağı sağlayan, çalışmalarımı titizlikle denetleyen danışmanım Sayın Doç.Dr. Ekrem EKİNCİ'ye minnet ve şükranlarımı sunarım.

Yakın ilgi ve desteklerini esirgemeyen Fakóltemiz Dekanı Sayın Hocam Prof.Dr.Musa şenel ile Kimya Mühendisliği bölüm başkanımız Sayın Prof.Dr.Erdoęan ALPER'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca, İTÜ Kimya Mühendisliği mensuplarına, kabuk fotoğraflarını çeken Yard.Doç.Dr.Mithat VICİL'a ve moral desteklerini esirgemeyen tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

I
SİMGELER

Büyüklik	Denklemdede kullanılan sembol	Birim
1000 Kilowatt	$M W_e$	
1/1000 	Mill	
Giga	G	
Yoğunluk	ρ	g/cm ³
Suyun yoğunluğu	ρ_w	g/cm ³
Toplam çözünmüş katıların ağırlık konsantrasyonu % olarak	W_t	
Sıcaklık	T	°C
Isı kapasitesi	c	btu/lb mol °F
Suyu ısı kapasitesi	c_w	btu/lb mol °F
i'inci bileşenin moleküler konsantrasyonu	C_i	mol/lt
Toplam basınç	P	atm
Buhar basıncı azalması	ΔP	atm
Viskozite	μ	centipoise
Yüzey gerilimi	σ	dyn/cm
Denge sabiti	K	
Molal aktivite katsayısı	γ	
Mol konsantrasyon aktivite katsayısı	f	
Henry kanunu sabiti	K_H	gmol/lt-atm
Gaz sabiti	R	lt(atm)/mol-gr (°K)
Serbest enerji	F^0	
Mol fraksiyonu	x	

II

Keyfi sabit	b	
Çözeltideki toplam CO_2	C_T	mol/lit
Entalpi	H	cal/g mol
Molalite	m	mol/kg çözelti
Moleküler ağırlık	MW	mol/gr
Suyun iyonlaşma sabitesi	K_W	
Çözeltideki iyonların valansı	Z	
Aktivite	α	
Kalsiyum karbonatın çözünürlük çarpımı	K_C	
Yüksek iyonik güçlerle ilişkili olarak CaCO_3 'ün çözünürlük çarpımı	K_{CC}	
Suyun sıkıştırılabilme faktörü	β	
Ürün-reaksiyona giren madde molar hacimlerdeki fark	ΔV	cm^3
Keyfi Fonksiyon	f	
Monomerik silikanın toplam çözünürlüğü	W_S	
İyonik Güç	Λ	

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
I GİRİŞ	1
II KAYNAK TARAMASI	2
2.1 Jeotermal enerji üzerine genel bilgiler	2
2.2 Dünyada jeotermal enerji	4
2.3 Türkiye'nin jeotermal enerji potansiyeli ve diğer enerji türleri ile kıyaslanması	6
2.4 Teknik ve ekonomik açıdan jeotermal kaynaklar	9
2.5 Jeotermal enerjinin kullanımı	12
2.5.1 Elektrik üretimi	12
2.5.2 Isıtma	12
2.5.3 Çeşitli endüstrilerde kullanım	13
2.5.4 Kimyasal kullanım	13
2.6 Jeotermal suların özellikleri	13
2.6.1 Fiziksel özellikler	13
2.6.2 Kimyasal özellikler	21
2.7 Jeotermal suların kabuk oluşturma özellikleri	24
2.7.1 Karbonat kabuğu	25
2.7.1.1 CO ₂ -Su sistemi	25
2.7.1.2 Gaz çözünürlüğü	25
2.7.1.3 İyonik reaksiyonlar	28
2.7.1.4 Bikarbonat çözeltilerinin katyonik reaksiyonları	30
2.7.1.5 Kalsiyum karbonat yapısı	31

	<u>Sayfa No</u>
2.7.1.6 Denge hesapları	32
2.7.1.7 Diğer iyonik bileşenlerin etkisi	36
2.7.1.8 Sıcaklığın etkisi	37
2.7.1.9 Basıncın etkisi	38
2.7.1.10 Yüksek basınçlar ve sıcaklık	39
2.7.1.11 Kalsit çözünürlüğü üzerine CO ₂ salınması- nın etkisi	39
2.7.2 Silika kabuğu	40
2.7.2.1 Silika ve silikat yapıları ve oluşumu	40
2.7.2.2 Silikatlar	41
2.7.2.3 Silika-Silikat-Su sistemi	44
2.7.2.4 Denge	45
2.7.2.5 Çözünürlük	46
2.7.2.6 pH ve Sıcaklık	47
2.7.2.7 Çökelme ve/veya polimerizasyon	49
2.7.2.8 Kinetik üzerine pH'ın etkisi	52
2.7.2.9 Silika-Su-Tuz sistemleri	54
2.7.3 Kabuk oluşumu ve korozyon	55
2.7.3.1 Doğal su içinde korozyon	56
2.7.3.2 Alüminyum korozyonu	60
2.7.3.3 Bakırın korozyonu	60
2.7.3.4 Adi çelik ve paslanmaz çeliğin korozyonu	61
2.7.4 Kabuk oluşumunun kontrolü	62
III.KABUK-BORU TİPİ ISI DEĞİŞTİRİCİ ÜNİTESİ	64
IV.DENEYSEL ÇALIŞMALAR	67

	<u>Sayfa No</u>
4.1 Deney düzeneği	67
4.2 Yöntem	71
4.2.1 Deneyin yürütülmesi	71
4.3 Analizler	72
4.3.1 Ağırlık ölçümleri	72
4.3.2 Gözle ve mikroskopla yapılan deneyler	73
4.3.3 Korozyon analizi	73
4.3.4 X-Işınları analizi	73
4.3.5 Isı transfer katsayısı ölçümleri	75
V. VERİLER VE DEĞERLENDİRİLMESİ	75
5.1 Verilerin değerlendirilmesi	75
5.2 Gözlem verilerinin değerlendirilmesi	89
5.3 Korozyon verilerinin değerlendirilmesi	90
5.4 Isı transfer katsayısı sonuçlarının değerlendirilmesi	91
5.5 X-Işını difraksiyonu verileri ve değerlendirilmeleri	97
VI. SONUÇLAR	100
EKLER	102
KAYNAKLAR	113

ÖZET

Bu çalışmada Eskişehir merkez jeotermal suların, ısı transfer yüzeylerinde oluşturduğu kabuk ve korozyon incelenmiştir.

Çalışmalar sırasında içerisinde, Bakır, paslanmaz çelik, alüminyum ve adi çelik boruların geçtiği bir ısı değiştiricisi kullanılmıştır.

Jeotermal su, ısı değiştiricisinden $55 - 60^{\circ}\text{C}$ ısı düşüşüyle ve $100 \text{ cm}^3/\text{dak.}$ 'lık debiyle geçirilmiştir. Borular elliser saatlik çalışma sonunda çıkartılıp sabit tartıma getirilerek boru yüzeylerinde oluşan kabuk artışı gravmetrik olarak bulunmuştur. Ayrıca, her yüz saatte bir boru yüzeylerinde oluşan kabuğun mikroskopla fotoğrafları çekilmiş ve borulardaki ısı transfer katsayısı hesaplanmıştır.

Isı transfer borularının yüzeylerinde oluşan kabuğun büyük oranda Kalsit + Aragonit (CaCO_3), içerdiği yapılan X-ışını difraksiyonu analiziyle saptanmıştır.

ASTM standartlarına göre üzerlerindeki oksit filmleri temizlenen boruların, sırasıyla Adi çelik, Alüminyum, Bakır ve Paslanmaz çeliğin ağırlık kaybına uğradıkları tespit edilmiştir.

Kabuk miktarının fazla olduğu borularda, ısı transfer katsayısındaki düşüşün daha fazla olduğu görülmüştür. Gözle ve mikroskopla yapılan deneylerde boruların üst yüzeylerinde, alt yüzeylerine nazaran daha fazla kabuk oluştuğu, adi çelik ve

alüminyum borularda alt ve üst yüzey farkı gözetmeksizin belli merkezlerde çekirdek tipi kabuk oluştuğu gözlenmiştir.

Deneyler sonunda adi çelik boruda en fazla, alüminyumda fazla, bakırda az ve paslanmaz çelikte en az kabuk oluştuğu bulunmuştur.

I. GİRİŞ

Tüm ulusların, gelecekteki enerji gereksinimlerini karşılayabilmek için, son yıllarda yeni enerji türleri üzerinde yoğun çalışmalar yaptıkları bilinmektedir. Dünyada hızlı bir artış gösteren enerji gereksiniminin büyük bir kısmı, bir süre daha fosil yakıtlar ve hidroelektrik enerji ile karşılanabilmektedir. Fosil yakıtlar, kısa bir dönemde azalacağı için, bir süre sonra bunların yerine yeni enerji kaynaklarının devreye girmesi gerekmektedir. Yeni bir enerji türü olan, jeotermal enerjiden yararlanmak için yapılan çalışmalar ve araştırmalar sürdürülmektedir.

Yurdumuzda bulunan jeotermal kaynakların çoğunu 100°C in altında olan jeotermal sular oluşturmaktadır. Ülkemizin zengin jeotermal sularından yararlanarak sera, konut ısıtılmasına ve elektrik üretimine geçilmesi gerekir. Ancak böyle bir uygulamaya geçmeden önce jeotermal akışkanların enerji eldesinde kullanılmalarında karşılaşılan en önemli zorluk, jeotermal sular da çözünmüş bulunan katıların, ısı transfer yüzeylerinde, buhar-su ayırıcılarında, kaynak ağızlarında sıcaklık veya basınç düşmesi sırasında, yapmış oldukları çökelme (taşlama) dır. Bu taşlama ısı transfer yüzeylerinde kabuk oluşumu olarak bilinmekte ve ısı transferini azaltıcı bir etkisi olduğu kadar, yüzeyde korozyona da sebep olmaktadır.

Jeotermal sulardan yararlanabilmek için kabuklaşma sorununun çözümü üzerinde araştırmaların yapılmasında yarar vardır.

II. KAYNAK TARAMASI

Kaynak taraması sırasında jeotermal enerjinin genel olarak kavranması, dünyadaki jeotermal enerji, Türkiyede jeotermal enerji potansiyeli ve diğer enerji türleri ile kıyaslanması, teknik ve ekonomik açıdan jeotermal kaynaklar, jeotermal enerjinin kullanımı, korozyonu içeren bilgiler verilmiş ve jeotermal enerji üretiminde engel teşkil edici, aynı zamanda tezin amacı olan kabuklaşma üzerinde durulmuştur.

2.1 JEOTERMAL ENERJİ ÜZERİNE GENEL BİLGİLER

2.1.1 JEOTERMAL SAHALAR

Genel olarak, jeotermal sahalar ya sıcak su alanları, ya da yüzeye sıvı sızdırmayan izole olmuş, derin rezervuarlar halindedir. Sıcak su kaynaklarında, kayaçların içinde birbiri ile bağlantılı kanallardan oluşmuş bir pompalama sistemi vardır. Yağmur ve karların oluşturduğu sular yerin altına süzülür. Eğer su, sıcaklığı daha yüksek bir bölgeye gelirse genişler, yükselir ve sisteme henüz girmekte olan soğuk ve ağır suyun basıncı ile yukarı doğru itilir.

Petrol rezervuarlarında olduğu gibi, yüzeydeki alanı küçük olan derin rezervuarlarda, suyun ve ısının yukarı serbestçe çıkmasını engelleyen kil ve bitümlü şist gibi kayaçlarla örtülmüş geçirgen kayaçlar vardır (1).

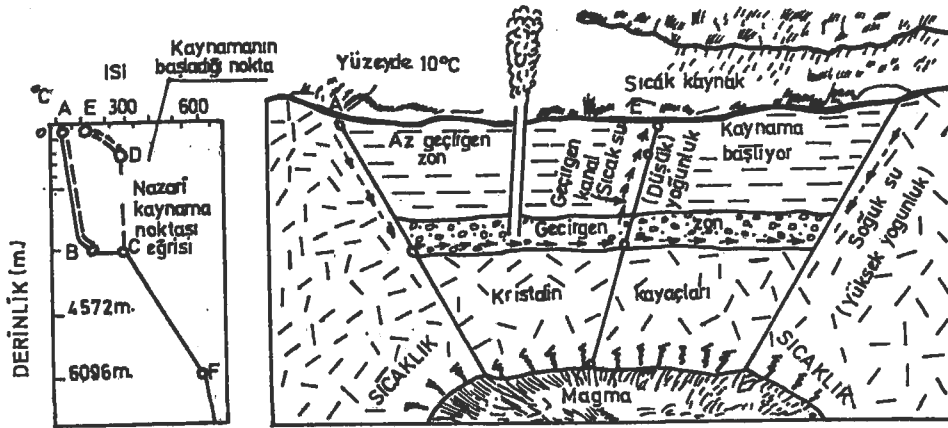
2.1.2 JEOTERMAL ENERJİ

Jeotermal enerji yerkabuğunun işletilebilir derinliklerin-

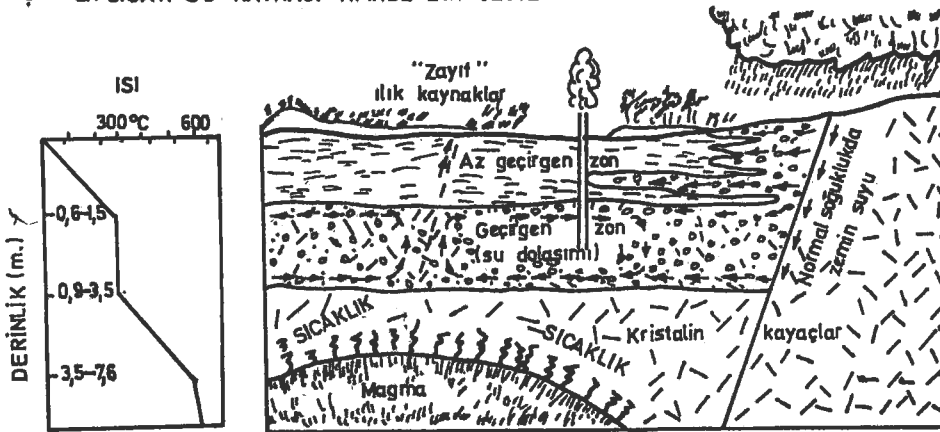
de birikmiş ısınnn oluşturduğu bir enerji türüdür. Bu ısı yer-
yüzüne doğal olarak sıcak su kaynakları ve buhar şeklinde ve-
ya sondajlarla çıkarılan sıcaksu, sıcaksu-buhar karışımı ve
buhar şeklinde ulaşmaktadır. Doğrudan ya da başka enerji tür-
lerine dönüştürölerek, ekonomik olarak kullanılabilir.

Yerin derinliklerindeki yüksek ısınnn devamlılığı ve
yeraltındaki suların yağmur, kar sularıyla yenilenmesi nede-
niyle, jeotermal enerji yenilenebilir ve tükenmez bir enerji-
dir (2)

JEOTERMAL ENERJİNİN OLUŞUMU



Şekil-21 SICAK SU KAYNAĞI TİPİNDE BİR JEOTERMAL SİSTEMİN GENEL GÖRÜNÜŞÜ



Şekil-22 SIZINTISI FEK AZ VEYA HİÇ OLMAYAN, ÖRTÜLMÜŞ BİR JEOTERMAL
REZERVUARIN GENEL GÖRÜNÜŞÜ

2.2 DÜNYADA JEOTERMAL ENERJİ

Tarihsel çağlarda yalnız sağlık amacıyla kullanılan jeotermal enerjiden ilk olarak 1905 yılında İtalya'da Larderello'da Toskana borasit sahasının tabii buharı ile çalışan küçük bir makina iptidai bir dinamoyu çalıştırıyor ve bu da 5,ampul yakarak jeotermik enerjinin ilk defa olarak elektriksel bir uygulaması oluyordu. 1912 yılında bu bölgede 250 kW gücünde bir türbo jeneratör kurulmuştur. Bu gün bu bölgede, Toskana'nın Pian Castagnauo, Larderello, Castel Nuvo, Monte Rotondo, gibi jeotermik sahalarında 440 M W_e'lik bulan bir enerji elde edilmektedir. 12 Elektrik santrali tarafından ortaya konan bu güç, ülkenin yıllık elektrik üretiminin % 5 ini kapsamaktadır(3).

İzlanda'da jeotermik enerji, halkın büyük bir çoğunluğunun meskenleri ısıtmada, ayrıca endüstriyel tesislerin ısıtılmasında, seralarda ve havuzlarda kullanılmaktadır(3).

Avrupanın dışında, jeotermik enerjinin arama ve işletilmesi, bilhassa Yeni Zelanda'da %20, El-Salvador'da %50 ye ulaşmaktadır. Hatta El-Salvador, jeotermalden elde ettiği elektriği komşu ülkelere satmaktadır(2).

A.B.D'de 1960 da San Francisco'nun kuzeyinde "The Geysers" de ilk jeotermik santral hizmete girmiştir. Daha sonra, 27.5 M W_e lık Sulphur Bank, iki türbo-jeneratörü 1966 da devreye girmiştir(3).

Dünyanın hemen her yerindeki bir çok ülkelerde jeotermal enerji araması başlamıştır. Bu memleketler özellikle, Filipinler, Endonezya, Kenya, Meksika, Türkiye, Japonya, Venezuela,

Antiller, Şili, Yeni Britanyadır. Bu ülkelerde hükümet ve özel teşebbüs bu araştırmalara mali katkıda bulunmakla beraber araştırmaları başlatacak ana sermayeyi Birleşmiş Milletler Teşkilatı ortaya koymuştur(3).

Halen(1980 yılı rakamlarıyla) dünyada jeotermal enerjiye dayalı 2.462 M W_e kurulu güç mevcuttur(2).

ÜLKE	1975	1980
A.B.D	502	923
EL SALVADOR	30	95
FİLİPİNLER	--	446
İTALYA	417	440
İZLANDA	3	32
JAPONYA	35	168
MEKSİKA	75	150
S S C B	5	5
YENİ ZELANDA	190	202
DİĞER	--	3
TOPLAM	1257	2464

Tablo-2.1 - M W_e olarak dünyadaki jeotermal enerji santralleri kurulu güçler(4).

2.3 TÜRKİYE'NİN JEOTARMAL ENERJİ POTANSİYELİ ve DİĞER ENERJİ TÜRLERİ İLE KIYASLANMASI

Alp tektonik kuşağı üzerinde yer alan Türkiye'de genç tektoniğe bağlı grabenler, yaygın asidik volkanizma, hidrotermal alterasyon, fumaroller ve 100°C yi aşan çok sayıda sıcak su kaynaklarının bulunuşu, Türkiye'nin jeotermal enerji olanakları yönünden önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

Ülkenin enerji ihtiyacını karşılamada yardımcı olmak amacıyla, 1962 yılından bu yana M.T.A.Enstitüsü arama projelerini yürütmektedir. Bu güne kadar yapılan çalışmalara göre toplam 4500 M W_e'lık potansiyel umulmaktadır. Bu kapasite, şu anda dünyada üretilen jeotermal enerjinin hemen hemen iki misli olup, 1982 yılında Türkiyedeki kurulu güce yakındır. Elektrik dışı yararlanmada ise en az 31.000 termal M W_e lık bir potansiyel beklenmektedir.

Enerji açığı gittikçe artan ve tükettiği enerjinin yarısına yakın kısmını ithal ettiği petrolden karşılayan Türkiye için bu potansiyel büyük önem taşımaktadır(2).

2.3.1 TÜRKİYE'NİN ÖNEMLİ JEOTERMAL ENERJİ ALANLARI

Ülkemizde ilk doğal buhar, 1963 yılında İzmir Balçova'da yapılan sondajlarla elde edilmiştir. Önceki yıllarda keşfedilen, Afyon-Gecek Ömer jeotermal alanı, 1968 yılında keşfedilen Denizli Kızıldere sahası, Türkiye elektrik üretimine elverişli ilk jeotermal alanlarıdır.

1982 yılında Aydın-Germencik ve Çanakkale-Tuzla sahaları

M.T.A.Enstitüsü tarafından keşfedilmiştir. Aydın-Germencik sahasında, 230°C sıcaklıkta akışkan elde edilmiştir. Kuyularda kabuklaşma yapmayan bu saha, önemli bir potansiyele sahip olabileceğini göstermektedir.

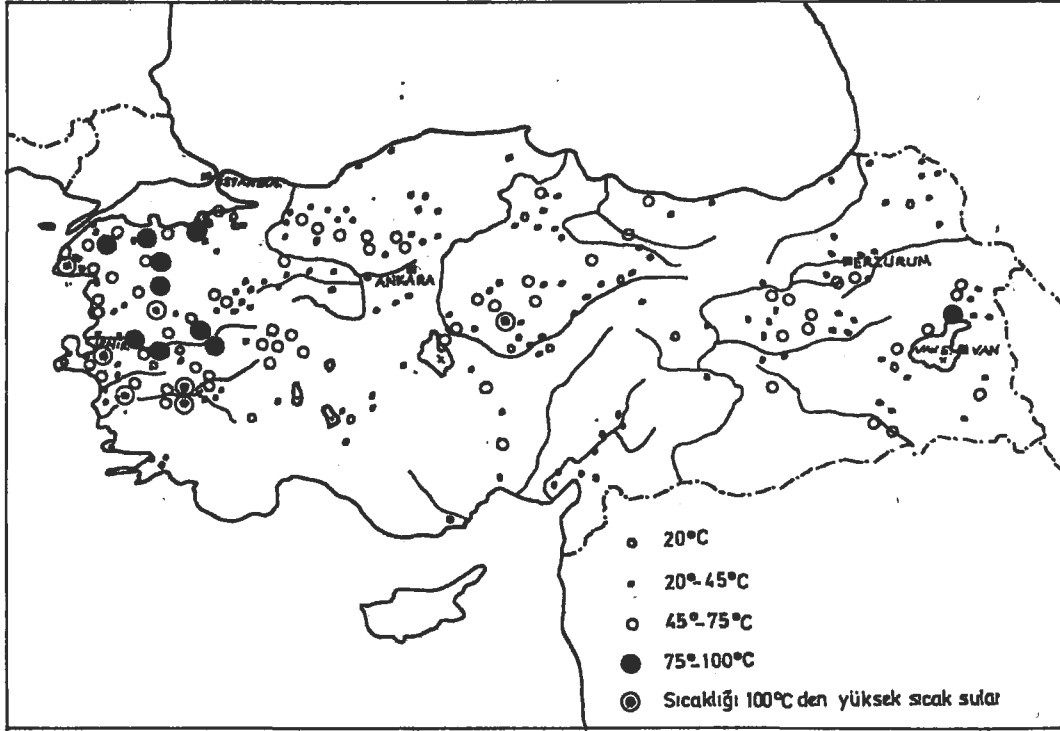
Çanakkale-Tuzla sahasında elde edilen akışkan 173°C sıcaklıktadır. İzmir-Seferhisar sahasında yapılan araştırmalara göre, önemli görülmektedir. Sondajlı çalışmalar başlatılmıştır.

Bu sahalar dışında, Ülkemizin Nevşehir-Acıgöl ve Kozaklı; Denizli'de Tekkehamam, Yenice, Gölemezli, Karahayıt, Pamukkale ve Kara ova, Ankara'da Kızılcahamam, Ayaş, Çubuk ve Haymana; Afyon-Sandıklı; İzmir-Dikili-Bergama; Balıkesir'de Sındırgı, Gönen, Hıdırlar; Bolu-Seben; Kütahya-Gediz; Eskişehir; Bursa; Bitlis-Nemrut dağı; Van-Zilan; Erzurum-Ilıca, Pasinler ve Yiğitler yörelerinde jeoloji ve kısmen jeofizik, jeokimya çalışmaları yapılarak, bu sahaların da jeotermal enerji potansiyeli yönünden geliştirilebilecek durumda oldukları sonucuna varılmıştır(2).

2.3.2 JEOTERMAL ENERJİNİN MALİYETİ

Jeotermal enerjinin maliyeti, gerek elektrik üretiminde, gerekse, ısıtmada, diğer kaynaklardan üretilen enerji maliyetine oranla % 50-80 daha ucuzdur(5). Son verilere göre yapılan bir araştırmada dünyadaki durum şöyledir.

	<u>Mill/Kwh</u>
Jeotermal enerji	3.00 - 4.00
Konvensiyonel Termoelektrik	5.47 - 7.74
Nükleer enerji	5.42 - 11.55
Hidro elektrik	5.00 - 11.36



Şekil-2.3 Türkiye sıcak suların dağılımı

Kent ve sera ısıtılması gibi elektrik dışı uygulamalarda da büyük ucuzluk göstermektedir.

Şöyleki :

Jeotermal enerji	3.00 - 4.50	\$/G.cal.
Fosil yakıtlar	11.00	\$/G.cal.

Türkiye'deki çeşitli kaynaklara göre ortalama birim değerleri, 1980(2).

<u>Birincil Enerji kaynağı</u>	<u>kuruş/KWat.Saat</u>
Taş kömürü	457.18
Linyit	189.95
Fuel-Oil	233.78
Motorin	1170.48

Toplam termik <i>güç</i> -	336.75
Toplam hidrolik	2521
Jeotermal (20 M W _e için)	40.00
Jeotermal (100 M W _e için)	20.00

Jeotermik enerji kullanımında entegre tesislerin kurulması ile diğer kullanımlarda eklenirse, jeotermal enerjinin en ucuz enerji olduğu görülmektedir(2).

Jeotermal enerjinin diğer enerji türlerine göre % 50-80 ucuz olması, devreye girme çabukluğu, yurdumuz düzeyinde olumlu dağılımı, ulusal enerji kaynağımız olması ve özellikle elektrik dışı uygulamalarda ulusal teknolojinin yeterliği, diğer enerji türlerine göre önemini göstermektedir.

2.4 TEKNİK VE EKONOMİK AÇIDAN JEOTERMAL KAYNAKLAR

Gerek dünyanın çeşitli yerlerinde gerekse yurdumuzda görülen yer altı suları, yapılan bazı sondajlar neticesinde büyük bir ısı potansiyeli olduğunu göstermektedir. Bu ısı enerjisinden yararlanma yolunun yer altı sularının ve sıcak gazların yer üstüne çıkarılması ile mümkün olacaktır.

2.4.1 JEOTERMAL KAYNAKLARIN YERYÜZÜNE ÇIKARILMASI

Jeotermal kaynakların yeryüzüne çıkarılmalarından önce jeoloji, hidroloji, jeofizik açıdan bu kaynakların etütlerinin yapılması, kaynağın verimi ve kapasitesi hakkında gerekli bilgiye sahip olunmalıdır.

Jeotermal akışkanların üretiminin en masraflı kısmı sondajdır. Sondaj petrol ve tabii gaz sondajlarından farklı ola-

rak yüksek ısıyla karşılaşıldığında bazı problemler yaratmaktadır. Jeotermal akışkanların nakli bunların faydalanmadaki maliyet hesaplarına tesir eden önemli faktörlerden biridir. Son zamanlarda Yeni Zelanda ve Japonyada yapılan deneyler buhar-su karışımlarının problemsiz olarak naklinin mümkün olduğunu göstermiştir(6).

2.4.2 ÜRETİME TESİR EDEN FAKTÖRLER

Jeotermal akışkanların üretimine tesir eden faktörler arazi şartları ve kuyu şartları olarak iki grupta toplanabilir. Arazinin jeolojik ve hidrolojik durumu, üretilen akışkanın basınç, yüksek ısı ve yüksek permeabilitesi önemlidir. Permeabilite yüksek olduğu zaman akışkanın üretimi kuyunun boyutları ve kuyu başı basıncı tarafından kontrol edilir. Kuyunun geniş çapta oluşu ve rezervuarı kesen kısımlarının mümkün olduğu kadar fazla oluşu üretimi artırmak bakımından önemlidir. Diğer bir hususta rezervuarların beslenme durumudurki bu jeolojik ve hidrolojik şartların bir fonksiyonudur. Üretim yapılan rezervuarlarda basınç düşmesi ile buna bağlı olarak bir beslenme olduğu ve basınç düşmesi arttıkça beslenmenin arttığı çeşitli jeotermal sahalarda görülmüştür(6).

Kuyuların ekonomik hayatı, rezervuarların ekonomik olarak faydalanabilecek kapasiteleri hem kütle ve hemde ısı yönünden ele alındığında, sondajlarla sınırlarının tespiti yapıp üretim basıncı ekonomik kalmak şartıyla alınacak akışkan miktarı hesaplanabilir. Ancak rezervuarın beslenme durumunu içine almayan böyle bir hesabın minimum bir rakam verme-

si, ayrıca beslenme olmadığı müddetçe buharlaşma miktarının artması ve birim enerji üretimi için az akışkan kullanılması kuyuların ekonomik ömrünü uzatacaktır(7).

Kuyulardan elde edilmesi gereken akışkan miktarının basınç düşmesi ile azalması, dolayısıyla meydana gelen hacim artması ve beslenme durumlarıda nazarı itibare alınarak, kurulacak enerji ünitelerinin ekonomik hayatı 20-30 yıl kabul edilmektedir(7).

Teorik olarak ekonomik ve devamlı bir üretime geçebilmek veya optimum bir ekonomik operasyon yaşı tayin etmek için şu dört bağıntının bilinmesi gerekmektedir.

1) Sistemdeki basınç düşmesi ile üretim arasındaki bağıntı,

2) Sistemde olan basınç düşmesi ile sisteme olan akışkan transferi arasındaki bağıntı,

3) Sisteme, sistemde ve sistemden olan ısı transferleri arasındaki bağıntı,

4) Sistemin ve kuyuların fiziki karakteristiklerinin üretimi ne şekilde sınırladığı.

Bu bağıntıların 1. ve 4.sü bir dereceye kadar tayin edilebilir, fakat, bu da ancak sistem üretime başladıktan sonra mümkün olabilmektedir. 2.ve 3. bağıntıların ise elde edilmesi çok güç olup, sistem içinde bir kütle ve ısı dengesi meydana gelmeden tesbitleri imkansız gibidir. Bununla beraber devamlı kuyu içi ısı ve basınç ölçüleri akışkanların muntazam kimyasal analizleri, laboratuvar ve arazide yapılan uygun deneyler yardı-

mıyla bazı indirekt bağıntılar elde ederek bu bağıntılar yardımıyla esas bağıntılar bulunabilir(7).

2.5 JEOTERMAL ENERJİNİN KULLANIMI

Sondajlarla ve doğal olarak yeryüzüne çıkarılan buhar ve sıcak suyun içerdiği enerjiden, ya doğrudan ısıtmada ya da başka enerji türlerine dönüştürülerek yararlanılmaktadır.

2.5.1 ELEKTRİK ÜRETİMİ

Hazne sıcaklığı 150°C den fazla olan jeotermal akışkandan bu gün için elektrik üretimi gerçekleştirilmektedir. Ayrıca son yıllarda geliştirilen buharlaşma noktaları düşük gazlar (Freon, izobutan vb.) kullanılarak $60-90^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki sular danda elektrik üretiminde yararlanılmaktadır(2).

Son verilere göre, 2000 yılında dünyadaki kurulu güç toplamı 100.000 M W_e düzeyine ulaşmış olacaktır. Ülkemizde 2000 yılında elektrik üretiminin %10'unun jeotermal enerjiden sağlanması beklenmektedir(8).

2.5.2 ISITMA

Yeni geliştirilen ısı pompaları yardımıyla düşük entalpili $150-30^{\circ}\text{C}$ arasında sulardan sıcaklıkları 5°C ye düşünceye kadar yararlanılmaktadır.

Isıtma amacıyla kullanım alanları olarak :

- a) Sera ısıtılması ile turfanda sebze, meyve, çiçek yetiştirilmesinde,
- b) Merkezi sistemle konut ısıtılması ve sıcak kullanma suyu olarak (İzlanda, Fransa, A.B.D., SSCB, Macaristan, Türkiye:İz-

mir-Balçova)

c) Toprak, cadde vb. ısıtılmasında (İzlanda, Japonya),

d) Yüzme havuzu, fizik tedavi merkezleri ve diğer turistik tesislerde.

Dünyada, 6.298 termal M W_e karşılığı jeoter-enerji, ısıtma amacı ile kullanılmaktadır(4).

2.5.3 ÇEŞİTLİ ENDÜSTRİLERDE KULLANIM

Diyatomitlerin kurutulmasında (İzlanda), yiyeceklerin kurutulması ve sterilize edilmesinde (konservecilik), derilerin kurutulması ve işlenmesinde (Japonya, İzlanda), kerestecilik ve ağaç kaplama sanayiinde (Yeni Zelanda), kağıt ve dokuma endüstrisinde ağartma maddesi olarak (Yeni Zelanda, İzlanda, Japonya), bira vb. Endüstride mayalama ve damıtmada (Japonya), soğutma tesislerinde (İtalya, Türkiye: İzmir-Balçova tesislerinin soğutulması) jeotermal akışkandan yararlanılmaktadır(2).

2.5.4 KİMYASAL KULLANIM

Deniz suyundan tuz, Borik asit, Amonyum bikarbonat, Ağır su, Amonyum sülfat vb. kimyasal maddelerin elde edilmesinde, jeotermal akışkan içindeki CO_2 'den kuru buz elde edilmesinde yararlanılmaktadır(2).

2.6 JEOTERMAL SULARIN ÖZELLİKLERİ

2.6.1 FİZİKSEL ÖZELLİKLER

Termodinamik, hidrodinamik, transfer özellikleri ve ara yüzey etkileri ile ilişkili olan jeotermal suyun fiziksel özellikleri, jeotermal su kullanım tesislerinin tasarımı için bilin-

melidir. Genel olarak proşes tasarımında gerek duyulan jeotermal suların en önemli özellikleri yoğunluk ve ısı kapasitesidir. Bunların yanı sıra viskozite yüzey gerilimi ve buhar basıncı gibi diğer özelliklerde önemlidir.

Birçok mühendislik amaçları için, tuzların ağırlık konsantrasyonuna göre, suyun fiziksel özelliklerini düzenleme yolu basit ve yeterli olmaktadır.

Bu kısımda açıklanan eşitlikler 320°C nin üzerine uygulanamazlar.

2.6.1.1 YOĞUNLUK

Jeotermal sularda bulunan anorganik maddelerin genellikle %70 veya daha fazlası sodyum klorürdür. İkinci önemli bileşen olan KCl'ün yoğunluk üzerine olan etkisi NaCl'ünküne benzer. Bu yüzden jeotermal suların yoğunluğu, suyun yoğunluğunun düzeltilmesi ile,

$$\rho = \rho_w + 0.0073^* w_t$$

şeklinde elde edilir. Bu eşitlik ağırlıkça maksimum %3.5 konsantre sular için, 200°C ye kadar, %2 den az hata verir. Suyun yoğunluğu

$$\rho_w = \frac{(1 + dt^{1/3} + et)}{(v_c + at^{1/3} + bt + ct^4)}$$

ile hesaplanır.

*(9)

$$v_c = 3.1975 \text{ cm/gr.}, \quad t = 647.11-T \text{ veya } = 374.11-T, \quad T^{\circ}\text{C}$$

$$a = -0.3151548, \quad b = -1.203374 \times 10^{-3}, \quad c = +7.48908 \times 10^{-13},$$

$$d = +0.1342489 \text{ ve } e = -3.946263 \times 10^{-3} \text{ d\u00fcr.}$$

200°C'nin yukarısında, konsantrasyona karşı yoğunluk grafiği, lineer değildir ve bu sıcaklıklar için

$$\rho = \rho_w + 0.0073 \left[1 + 1.6 \times 10^{-6} (T-273)^2 \right] w_t \text{ kullanılır.}$$

2.6.1.2 ISI KAPASİTESİ

Sulu  zeltillerde iyonize olmuş tuz atomları geniş oranda yayılırlar ve her biri tek başına su molekülleri ile çevrilirler. Su molekülleri arasındaki büyük polar g ler yüzünden, su moleküllerinin hızını artırmak için gereken enerji olarak tanımlanabilen ısı kapasitesi, jeotermal sularda önemli ölçüde etkilenmez. Bu sebeplerden, sulu  zeltillerin ısı kapasitesi, tuzun ısı kapasitesinin önemsiz olduğu kabul edilerek hesaplanır.

$$c = c_w \left(1 - \frac{w_t}{100} \right)$$

şayet suda eriyen tuzlar üzerine hiç ısı etkisi yoksa, o zaman ısı kapasitesi komponentlerin herbirinin ısıkapasitesinin suyunkine ilavesiyle elde edilir.

$$c = c_w \left(1 - \frac{w_t}{100} \right) + \sum_i \frac{c_i w_i}{100}$$

Başlıca bileşenlerin ısı kapasiteleri :

$$\text{NaCl} : c_1 = 0.186 + 7.24 \times 10^{-5} T$$

$$\text{KCl} : c_2 = 0.146 + 5.08 \times 10^{-5} T$$

$$\text{CaCl}_2 : c_3 = 0.152 + 3.48 \times 10^{-5} T$$

Bu katı bileşenlerin ısı kapasiteleri bilhassa 10/1, Na/K oranı için yaklaşık 0.2 dir. Jeotermal suyun ısı kapasitesi, toplam çözülmüş katıların konsantrasyonundan hesaplanabilir.

$$c = c_w \left(1 - \frac{W_t}{100}\right) + 0.002 W_t$$

Sudaki tuzların iyonik aktivitelerinin değişimi dolayısıyla sıcaklık ile su molekülleri ve iyonlar arasındaki ara reaksiyonların değişimi yüzünden, tuz çözeltisinin ısı kapasitesi sıcaklık ile değişir. 50°C'nin yukarısında negatif olan bir düzeltme teriminin yukarıdaki eşitliğe katılması ile bu etkiyi de içeren,

$$c = c_w \left(1 - \frac{W_t}{100}\right) + 0.002 W_t + b W_t \text{ eşitliği elde edilir.}$$

$$b = 1.71 \times 10^{-4} (dH_s/dT)$$

Bu eşitlik hal fonksiyonu olarak belirtilmiştir(10).

Son terim relatif olarak küçük olduğundan sıcaklığın bir fonksiyonu olarak dH_s/dT için bir basit polinom yaklaşımı, tuz çözeltilerinin ısı kapasitesinin hesabında kullanılabilir. Sonsuz seyreltik çözeltiler için deneysel veri b'nin değeri 50-300°C arasında

$$b = 0.0062 + 0.00016 \left[\frac{T - 50}{100} \right]^3 \text{ dür.}$$

Tuzun konsantrasyonunun artmasına karşın negatif düzeltme faktörü b'nin $(1 - 0.21 W_t^{0.4})$ faktörü ile azaldığı gösterilmiştir.

$$bW_t = - \left[0.0062 + 0.00016 \left[\frac{T - 50}{100} \right]^3 \right] (1 - 0.21 W_t^{0.4}) W_t$$

b'nin bu değerinin asıl denkleme ilavesiyle,

$$c = c_w \left(1 - \frac{W_t}{100} \right) + 0.002 W_t - \left[0.0062 + 0.00016 \left[\frac{T - 50}{100} \right]^3 \right] (1 - 0.21 W_t^{0.4}) W_t$$

elde edilir. NaCl ve KCl'ün ısı kapasiteleri aynıdır. Bu denklem, W_t toplam erimiş tuz konsantrasyonunu gösterdiği zaman, jeotermal sulara uygulanabilir. $-dH_s/dT$ 50°C de minimum ve sıfıra eşittir. 100-200°C arasında %10 tuz altındaki bölgede düzeltme faktörü bW_t 'nin değeri - 0.004 W_t dir. Böylece,

$$c = c_w \left(1 - \frac{W_t}{100} \right) - 0.002 W_t \text{ olur.}$$

Ağırlıkça %10 ve %20 arasında,

$$c = c_w \left(1 - \frac{W_t}{100}\right) \quad \text{ve}$$

ağırlıkça %20 tuz yukarisında

$$c = c_w \left(1 - \frac{W_t}{100}\right) + 0.001 W_t \quad \text{dir.}$$

Düzeltilme faktörünü de içeren ısı kapasitesi denklemi ile tuzun ısı kapasitesinin önemsiz farzedildiği denklem arasındaki farklılık önemli değildir. Bu yüzden ikinci denklem çoğu mühendislik gayeleri için yeterlidir.

2.6.1.3 BUHAR BASINCI

Sulu bir tuz çözeltisinin üzerindeki suyun buhar basıncı, Raoult kanunu ile verilir.

$$P = P_w \cdot x_w$$

Tuzun x_s mol fraksiyonu nedeni ile, buhar basıncındaki ΔP azalması ise

$$\Delta P = P_w \cdot x_s \quad \text{şeklindedir.}$$

%100 iyonize olan NaCl, KCl gibi monovalent tuzlar 12-12.3 mm, NaHCO_3 , HCO_3^- iyonunun kısmi iyonizasyonu yüzünden 12.9 mm, CaCl_2 gibi divalent tuzlar 17 mm buhar basıncı azalması gösterirler. Çoğunlukla monovalent klorür tuzları olan jeotermal sular için, 100°C deki buhar basıncı azalmasını hesaplamada bir basit yol,

(Her 500 mm mol divalent tuzlar da. 24)

g-mol Cl/lt ile 24'ü çarpılmaktadır. Herhangi bir sıcaklıktaki buhar basıncı azalması, 100°C'deki yeni sıcaklıktaki suyun buhar basıncının oranı ile elde edilebilir.

$$\Delta P = \frac{24}{760} P_w \times Cl$$

gram moller ağırlık yüzdesine çevrilerek ve

$$P = P_w - \Delta P \quad \text{yazılarak,}$$

$$P = P_w \left(1 - \frac{0.009 W_{Cl}}{\rho}\right) \quad \text{elde edilir.}$$

Klorün hakim anyon olduğu tüm jeotermal sular için yukarıdaki eşitlik uygun bir hesap verecektir. Tipik jeotermal sular için klor konsantrasyonu toplam çözünmüş katılarla ilgilidir. Bu yüzden eşitlik,

$$P = P_w \left(1 - \frac{0.004 W_t}{\rho}\right) \quad \text{şeklini alır.}$$

2.6.1.4 YÜZEY GERİLİMİ VE VİSKOZİTE

İyonik bir çözeltide, iyonlaşmanın sonucu olarak artmış elektrostatik kuvvetler, su moleküllerinin yüzeyleri üzerinde, çekim kuvvetlerini arttıracaktır. Böylece, iyonik tuz çözeltisinin yüzey gerilimi artar. Benzer olarak bir iyonik çözeltinin hacmindeki artmış elektrostatik kuvvetler, sıvıda kayma geriliminin geçişini arttıracak böylece viskozite artacaktır.

Suyun viskozitesi sıcaklık ile

$$\log \mu_w = - 2.03 + \frac{560}{T}$$

denklemine göre değişir. Jeotermal suların başlıca bileşenleri olan tuzların, viskozite üzerine etkisi adı sıcaklıklar için,

$$*NaCl : \frac{\mu}{\mu_w} = 0.022 W_t + 0.00025 W_t^2$$

$$KCl : \frac{\mu}{\mu_w} = 0.0043 W_t + 0.0001 W_t^2$$

$$CaCl_2 : \frac{\mu}{\mu_w} = 0.0027 W_t + 0.0001 W_t^2$$

Tipik bir jeotermal su için bunların ağırlık ortalamasının hesaplanması,

$$\mu = \mu_w (1 + 0.021 W_t + 0.00027 W_t^2) \text{ denklemini verir.}$$

Herhangi bir çözeltinin yüzey gerilimi, kendi kritik sıcaklığında, sıfıra yaklaşacaktır. Çünkü bir gazın yüzey gerilimi sıfırdır. Böylece, kritik sıcaklığın altındaki sıcaklığa karşın, yüzey geriliminin bir grafiği log-log kağıdında düz bir çizgiyi verir. Bu doğrunun eşitliği saf su için,

$$\sigma_w = 0.0757 (T_c - T)^{0.776} \text{ dir. (Doğru denklemi değil)}$$

*(11)

Jeotermal suların önemli bileşenleri için, konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak, 30°C de sulu çözeltilerin yüzey gerili-mindeki artma,

$$\sigma - \sigma_w = a W_t + b W_t^2 \text{ eşitliğiyle verilir.}$$

NaCl, KCl ve CaCl₂ eğrilerinin kombinasyonu ve bir tıpkı jeo-thermal sudaki komponentlerin herbirinin ağırlık oranına göre,

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_w = 0.278 W_t + 0.0031 W_t^2 \text{ elde edilir(11).}$$

Daha yüksek sıcaklıklarda yüzey gerilimi üzerine daha ileri derecede bilgi olmadığından,

$$\sigma = \sigma_w \left(1 + \frac{\Delta\sigma}{\sigma_w, 30} \right) \text{ denklemi kullanılır.}$$

Yukarıdaki son iki eşitliğin düzenlenmesi ve ilk denklemin de katılmasıyla,

$$\sigma = 0.00757 (T_c - T)^{0.776} (1 + 0.0039 W_t + 4.35 \times 10^{-5} W_t^2)$$

elde edilir.

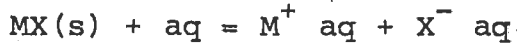
2.6.2 KİMYASAL ÖZELLİKLER

Jeotermal sular, inorganik tuzların sulu çözeltileridir-ler. Silika hariç, bu tuzlar iyonik çözeltiler oluşturmak i-çin iyonize olurlar, çözeltideki tuzlar yaklaşık olarak %100

iyonize olurlar. Bu yüzden çözelti, yüksek oranda iyoniktir ve böyle davranır. İlaveten, jeotermal sular bir miktar da, çözülmüş gaz içerirler.

2.6.2.1 DENGİ

Bir jeotermal tuzlu su çözeltisinde oluşan reaksiyonlar, katyon ve anyonlar arasındaki, basit iyonik reaksiyonlardır. Bunun dışındaki reaksiyon, silikanın yüksek polimerlerini oluşturmak için yaptığı reaksiyondur. Genelde denge, MX sembolü ile gösterilen tuz kristalinin bir çözülmüş katyon ve anyon oluşturmak için su ile yaptığı reaksiyonla verilir.



Çözülmüş anyon ve katyonlar, nötral yük dağılımını korumak için, çözeltinin her yanına uniform olarak yayılmalıdır. Serbest enerji değişimi 1 halinden 2 haline giden bir madde için reversible izotermal iştir. İdeal bir gaz halinde bu ilişki,

$$\Delta F = Vdp = RT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \text{ dir.}$$

Gerçek maddeler için,

$$\Delta F = RT \ln \frac{a}{a_0}$$

Reaksiyonların genel hali için,



$$\Delta F^0 = -RT \ln K \text{ ve } K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \text{ dir.}$$

Böylece sulu iyonik çözelti ve su ile bir katı tuz arasındaki dengenin denge sabiti ,

$$K = \frac{a_m \cdot a_x}{a_{mx} \cdot a_{aq}}$$

katının aktivitesi ve suyun aktivitesi bir olduğundan denge sabiti,

$$K = a_m \cdot a_x \text{ olur.}$$

Herhangi bir iyonik çözeltinin aktivite katsayıları,

$$a = m\gamma, \quad a = cf \text{ olduğundan}$$

$$K = m_m \cdot m_x \gamma^2 \text{ olur.}$$

Bir ideal çözelti için aktivite taksayısı 1 dir. Bu yüzden aktivite molal konsantrasyona eşit olur. Bu halde iyonik tuzların çökme veya çözülme reaksiyonunun denge sabiti,

$$K = m_m \cdot m_x \text{ olur.}$$

Denge sabitinin sıcaklığa bağlı olduğunu veren denklem,

$$\ln K = - \frac{\Delta H}{RT} + B \quad \text{dir.}$$

1/T ye karşı denge sabitinin logaritması bir doğru çizgiyi verir.

2.7 JEOTERMAL SULARIN KABUK OLUŞTURMA ÖZELLİKLERİ

Jeotermal suların değerlendirilmesinde enerji kullanım tesislerinin boru sistemlerinden akarken basınç ve sıcaklık değişimleri, faz değişimleri ve sıvı akımda türbülans girdapları oluşur. Bu durum jeotermal kuyulardan enerji üretilirken de geçerlidir.

Pratikte bir çok sular, faydalı ısı enerjisi içerirken kabuklaşma potansiyelleri yüzünden atılmaktadır. İzmir-Balçovada ilk açılan kuyuda olduğu gibi yüksek sıcaklıktaki akışkanın kimyasal bileşimi nedeniyle, kısa zamanda hızlı kabuklaşmadan dolayı yararlanılamamaktadır. Jeotermalsuların kullanım sahası artarken kabuklaşma problemlerinin çözümü önem kazancak ve kabuk birikimi hakkında daha fazla bilgi elde edilene kadar potansiyel enerjinin büyük miktarı kullanılamıyacaktır.

Jeotermal sular içerisinde erimiş halde bulunan kalsiyum karbonat ve silika, düşük basınçlarda çöken kabuk birikiminin en belli başlı maddeleridir. Kalsiyum karbonat her ne kadar silikatlar ve hidroksitler gibi diğer maddeler ile birlikte birikebilirlerse de genellikle kuyular içerisinde ve nakil hatlarında kalsit birikimleri olarak bulunur. Ca CO_3 ile demir ve magnezyum gibi çözünmeyen hidroksitlerin katyonları da birikebilir-

ler. Silika yalnız amorf silika olarak veya demir alüminyum silikatlar gibi katyonik silikatlar şeklinde diğer katyonlar ile birikebilir(10).

2.7.1 KARBONAT KABUĞU

Jeotermal suların içindeki karbonatların önemli reaksiyonları, kabuk oluşumu, pH değişimi, CO_2 'in serbestliğinin etkisi bu kısımda incelenmiştir. Bunlar reaksiyonların olduğu karbondioksit-karbonat-bikarbonat-su sistemlerinde meydana gelen reaksiyon terimlerini de kapsamaktadır.

2.7.1.1 CO_2 - SU SİSTEMİ

CO_2 , Karbon ve iki oksijen atomundan düzenlenmiş lineer bir moleküldür. Karbon ve oksijen atomları arasındaki bağlar, kovalent çift bağlardır. Diğer taraftan tek bir bağ ile molekülün sonunda üçlü bağın meydana gelmesi için bir eğilim vardır. Böylece bir polar molekül oluşur. Polarite diğer moleküllerle olan reaksiyonların neticesinde relatif olarak küçüktür ve esas olarak polar olmayan bir molekül gibi davranır.

2.7.1.2 GAZ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

CO_2 gazı saf su ile temasa getirilirse, CO_2 molekülleri gaz fazdan sıvı faza transfer olabilecektir. Sıvı, su içinde çözülmüş CO_2 moleküllerinin çözeltisi şeklini alır. Su içindeki CO_2 'tin çözünürlüğü Henry kanunu ile verilebilir. Henry kanunu, belli bir sıcaklıkta, sulu çözeltilerdeki çözülmüş gazın konsantrasyonunun, onun gaz fazındaki kısmi basıncı ile orantılı olacağını ifade eder. Henry kanunu, düşük basınçta gaz moleküllerinin çözünme sonucunda polimerizasyona ve diso-

siyasyona uğramadığı ve gazın çözücü ile reaksiyon vermediği hallerde uygulanır. Normal sıcaklık ve basınçlarda gazın aktivitesi onun kısmi basıncına eşittir. Bu yüzden sıvı fazdaki aktivite gaz fazdaki kısmi basınca eşit olmalıdır. Sıvı fazdaki CO_2 'in aktivitesi onun konsantrasyonu ile orantılı olacaktır.

Reaksiyon			Denge sabiti	
Tipi	No	Reaksiyon	Tanım	Değeri
gaz çözünürlüğü	1	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{aq} = \text{CO}_2 \text{ aq}$	$K_x = (\text{CO}_2 \text{ aq}) / q\text{CO}_2$	
	2	$\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$	$K_y = (\text{H}_2\text{CO}_3) / (\text{CO}_2)$	
	3	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$K_H = (\text{CO}_2) / q\text{CO}_2$	1600 (25°C)
iyonizasyon	4	$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$K_1 = (\text{H}^+) (\text{HCO}_3^-) / (\text{H}_2\text{CO}_3)$	$4.17 \times 10^{-9} (25^\circ\text{C})$
	5	$\text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$K_2 = (\text{H}^+) (\text{CO}_3^{2-}) / (\text{HCO}_3^-)$	$5.62 \times 10^{-11} (25^\circ\text{C})$
hidroliz	6	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	$K_6 = K_1 \cdot K_w$	
	7	$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$	$K_7 = K_2 \cdot K_w$	
Asit-baz	8	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{CO}_3 = 2\text{HCO}_3^-$	$K_8 = K_1 / K_2$	$0.8 \times 10^4 (25-250^\circ\text{C})$
Baz olarak	4R	$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$		
Asit olarak	6R	$\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$		
6 Serbest CO_2	9	$\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}^-$		

Tablo - 2.2 Karbonat-su sistemi için reaksiyonlar, denge ve denge sabitleri.

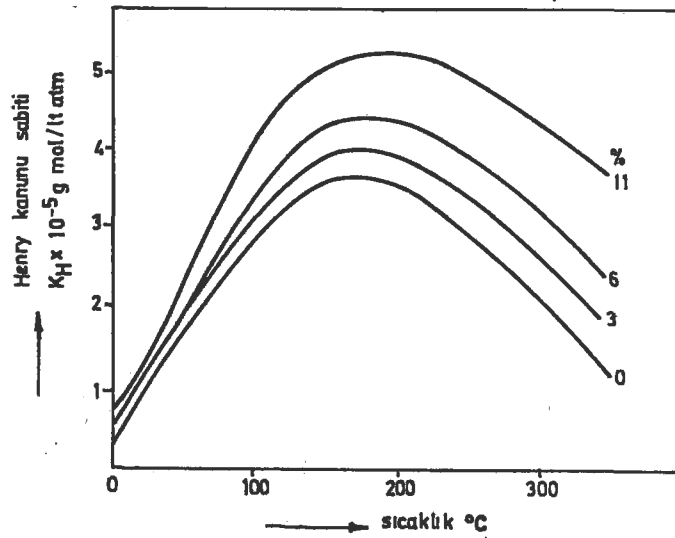
Tablo-2.2 de 3.reaksiyon, 1.ve 2. reaksiyonların toplamını

gösterir. Denge sabiti, CO_2 ve H_2CO_3 olarak sıvıdaki çözünmüş CO_2 'in bir ölçümünü verir. Bunun sonucu olarak reaksiyon için denge sabiti başlı başına reaksiyonların herbiri için denge sabitiyle orantılıdır.

$$K_H = \frac{[(\text{CO}_2 \text{ aq}) (\text{H}_2\text{CO}_3)]}{P_{\text{CO}_2}} \quad (1.1a)$$

$$K_H = K_x \left(1 - \frac{K_Y}{K_X}\right) \quad (1.1b)$$

Prensipde Henry kanunu yalnız 1.reaksiyona uygulanır. Fakat H_2CO_3 'ün CO_2 'e oranı 2.reaksiyon için sabit olabilir. Bu yüzden Henry kanunu aynı zamanda çözünmüş CO_2 'in, sıvı CO_2 ve H_2CO_3 'ün her ikisininide ifade ettiği yerlerde, çözünmüş CO_2 in konsantrasyonuna uygulanacaktır. Bu halde Henry kanunu sabiti K_H (1.1b) eşitliğinde verilen sabitin aynısı olacaktır.



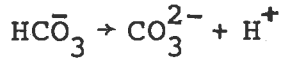
Şekil- 2.4 Ağırlık %si şeklinde eğrilerde gösterildiği gibi çeşitli konsantrasyonlardaki NaCl çözeltileri ve sudaki karbondioksitin çözünürlüğü için Henry kanunu sabiti. Sabit 50 atm'e kadar basınca bağlı değildir.

K_H , sıcaklığın fonksiyonu olarak ağırlıkça % 11'e kadar tuz konsantrasyonları için Şekil-2.4 de gösterilir.

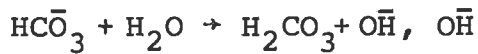
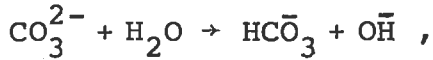
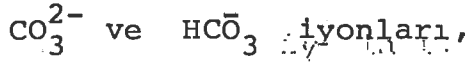
Mademki jeotermal sular esas olarak NaCl'dür. Bu şekil, tuzlu su içindeki CO_2 'in çözünürlüğünü hesaplamada kullanılabilir(8).

2.7.1.3 İYONİK REAKSİYONLAR

CO_2 - su sisteminde oluşan iyonizasyon, hidroliz ve asit baz reaksiyonları Tablo-2.2 de özetlenmiştir. Tablo-2.2 de 4. reaksiyon ile H_2CO_3 iyonize olarak hidrojen ve bikarbonat iyonu oluşturur. Bu reaksiyon için K_1 , karbonik asidin ilk iyonizasyon sabiti olarak isimlendirilir. Bikarbonat iyonu,

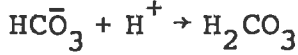


vermek üzere iyonize olacaktır. Bu reaksiyonun denge sabiti Tablo-2.2 de gösterildiği gibi karbonik asidin ikinci iyonizasyon sabitidir.

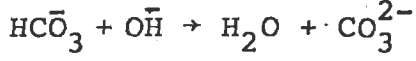


iyonunu vermek için hidroliz olacaktır. Bu reaksiyonların denge sabitleri Tablo-2.2 de 4.ve 5. reaksiyonlardan gelen iyonik asidin iyonizasyon sabiti ve su için K_w dissosiasyon sabiti ile ilgilidir. Karbonik asit kuvvetlice hidroliz olur. Bu yüzden eğer çözeltide karbonat varsa çözelti bazik olabilecektir.

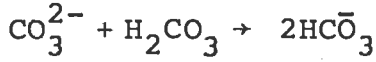
Bikarbonat iyonu bir baz iken,



eşitliğine bir asit iken,



eşitliğine göre reaksiyona girer. CO_3^{2-} ve HCO_3^- iyonları arasında oluşan asit-baz reaksiyonu,



şeklindedir. Bu reaksiyonda CO_3^{2-} , bir baz gibi hareket eder ve H^+ iyonlarını toplar, H_2CO_3 bir asit gibi hareket eder ve HCO_3^- 'ü oluşturmak için bir H^+ iyonunu verir.

Jeotermal suların analizleri genellikle tek bir sayı olarak CO_2 konsantrasyonunu verir. Bu tek sayı çözülmüş CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} 'ın toplamını gösterir.

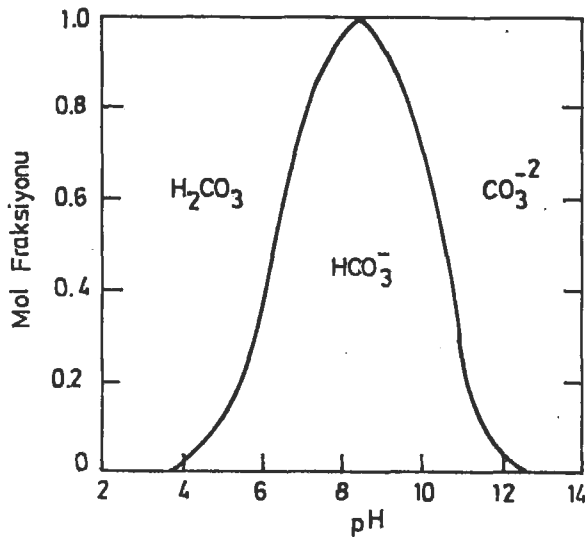
$$C_T = (\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_3^{2-}) \quad (2.2)$$

eğer su çözeltisindeki mevcut CO_2 'in toplamı HCO_3^- olarak tarif edilirse bikarbonat olarak verilen su sistemindeki CO_2 'in ağırlık yüzdesi,

$$W_{\text{HCO}_3^-} = 0.1 C_T (MW_{\text{HCO}_3^-})'ü \text{ verecektir.} \quad (2.3)$$

Tablo-2.2 de gösterilen reaksiyonların, birbirine etkisini tahmin etmenin diğer yolu, herhangi bir pH da mevcut olan

CO_3^{2-} , HCO_3^- ve H_2CO_3 'ün fraksiyonunun hesaplamaktır. Bu H_2CO_3 ün 1 ve 2 dissosiasyon sabitleri ile birlikte her bir bileşenin fraksiyonlarının toplamı bire eşit olmalı gerçeği kullanılarak yapılabilir. Böyle bir hesaplamamanın sonucu Şekil-2.5 de gösterilebilir. Jeotermal suların pH'ı tipik olarak 6-8 arasında olduğundan CO_2 'in çoğu HCO_3^- tür(8).



Şekil-2.5 Su pH Değerine göre çözünmüş karbondioksit türleri

2.7.1.4 BİKARBONAT ÇÖZELTİLERİNİN KATYONİK REAKSİYONLARI

Toprak alkali metallerin karbonat ve bikarbonları yüksek derecede çözünürler. Jeotermal sularda bulunan diğer katyonların karbonları (Baryum, kalsiyum, kurşun, Mağnezyum, stransiyum ve demir gibi) Tablo-2.3 de verilen çözünürlük çarpımlarıyla gösterildiği gibi esasen çözünmezler. Bu tablodan MgCO_3 'ün CaCO_3 'dan daha yüksek çözünürlüğe sahip olduğu göze çarpar ve bundan başka mağnezyum genel olarak jeoter-

mal sularda kalsiyumdan daha az miktarda bulunduğundan CaCO_3 , MgCO_3 'dan daha fazla çökecektir. Fe, Pb, Mn, Sr ve Ba'un karbonlarının az çözünür olmalarına rağmen hepsinin kalsiyumdan az miktarlarda bulunmaları CaCO_3 'ın genellikle çöken madde olduğunu gösterir.

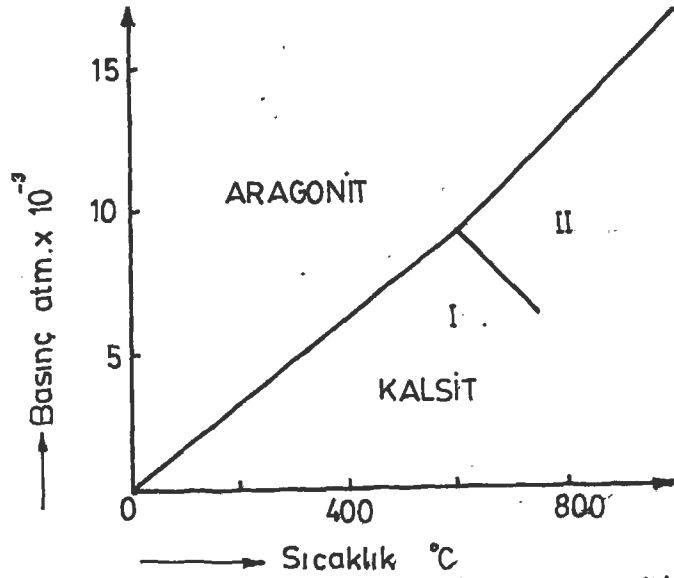
Karbonat	Çözünürlük çarpımı	Sıcaklık (°C)
Ba^{2+}	7×10^{-9}	16
Ca^{2+}	1.0×10^{-8}	15
Fe^{3+}	2×10^{-11}	--
Pb^{2+}	3.3×10^{-14}	18
Mg^{2+}	2.6×10^{-5}	12
Mn^{2+}	9×10^{-11}	--
Sr^{3+}	1.6×10^{-9}	25

Tablo - 2.3 Karbonatların çözünürlük çarpımları.

2.7.1.5 KALSIYUM KARBONATIN YAPISI

Katı kalsiyum karbonat aragonit ve kalsit olmak üzere iki kristal yapıda oluşur. Kalsit-aragonit faz çevrim diyagramı Şekil-2.6 da kalsitin jeotermal kullanım tesislerindeki proses şartlarında beklenen denge şeklinde olduğunu gösterir. Ancak ikisinden biri veya her ikisinde normal şartlarda sıcaklığa, basınca, reaktant konsantrasyonları ile mevcut olan diğer iyonik şekillere bağlı olarak sulu çözelti-lerden çökebilir. Karbonat konsantrasyonu, kurşun klorür, magnezyum nitrat veya klorür ve kobalt nitratın laboratuvar şartları altında

Üretilen kalsit-aragonit oranı etkisi gösterilmiştir. Oran, aynı zamanda süner dayanıklılık derecesine bağlıdır.



Şekil-26 Aragonit-kalsit faz çevrim diyagramı I ve II iki kalsit kristal yapısını gösterir.

2.7.1.6 DENGİ HESAPLARI

1 - Kalsiyum karbonatın çökmesi



Çözünürlük çarpımı için

$$K_c = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \quad (2.5)$$

2 - Karbonat, bikarbonat, hidrojen iyonları ve karbon-dioksit arasındaki denge reaksiyonları



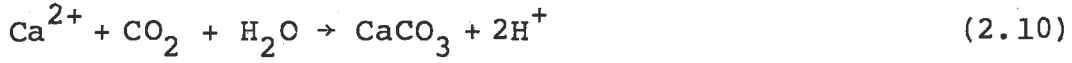
Çözünürlük çarpımları

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (2.8)$$

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{\alpha_{CO_2}} \quad (2.9)$$

dır.

α_{CO_2} , CO_2 'in çözeltideki aktivitesi. Ürünlerin baştan başa denge bileşimi



Çözünürlük çarpımı

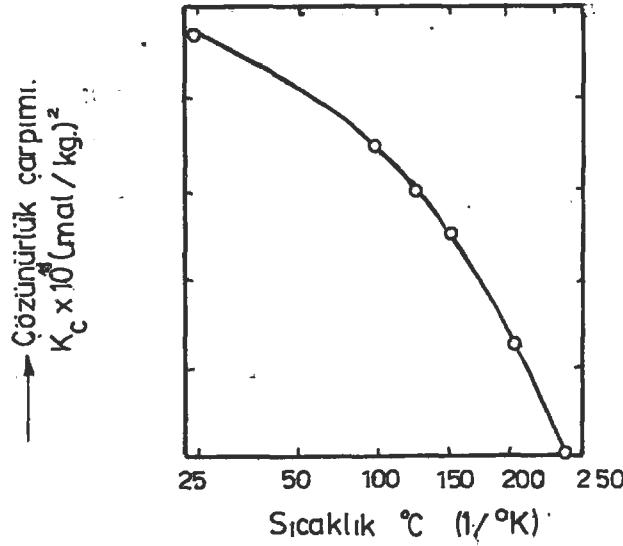
$$K_C = \frac{[Ca^{2+}][\alpha_{CO_2}] K_1 K_2}{[H^+]^2} \quad (2.11)$$

$$\alpha_{CO_2} = \frac{\gamma_{CO_2}^P}{K} \quad (2.12)$$

(2.11) eşitliği, $CaCO_3$ 'ın çözünürlük çarpımının, H^+ iyonu konsantrasyonu, Ca^{2+} konsantrasyonu ve CO_2 'in kısmi basıncı gibi üç konsantrasyondan deneysel olarak saptanabileceğini gösterir. Eğer deneysel hesap saf su ve $CaCO_3$ 'ta uygulanırsa, bikarbonat konsantrasyonu kalsiyum konsantrasyonunun iki katı olduğundan denge oranlarının uygun kombinasyonu ile,

$$K_c = \frac{4 [Ca^{2+}]^3 \gamma^+ K_2}{K_1 a_{CO_2}} \quad (2.13)$$

olur. Bu bikarbonat ile kıyaslandığında, karbon ve karbondioksit konsantrasyonlarının küçük olduğunu ve malzeme balans hesaplarında ihmal edilebileceğini farzeder. Deneysel olarak saptanmış çözünürlük çarpımı, Şekil-2.7 de ve Tablo-2.4 de verilir.



Şekil-2.7 Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kalsitin çözünürlük çarpımı

Verilen bikarbonat konsantrasyonu için kalsit ile dengedeki kalsiyumun konsantrasyonu denge değerlerinin kombinasyonu ile saptanır. 2.5, 2.8 ve 2.9 eşitliklerinden,

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_c a_{CO_2} K_1}{K_2 [HCO_3^-]^2} \quad (2.14)$$

Çözeltinin pH'sı ve karbondioksit konsantrasyonu terimlerindeki oran,

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_c [H^+]^2}{[CO_2] K_1 K_2} \quad \text{dir.} \quad (2.15)$$

2.6.eşitliğini kullanarak pH ve bikarbonat terimlerindeki kalsiyum konsantrasyonu,

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_c [H^+]}{[HCO_3^-] K_2} \quad (2.16a)$$

Bikarbonat konsantrasyonu, pH ve 2.2, 2.8 ve 2.9 eşitlikleriyle karbonat veya bikarbonat iyonu, dissosiyeye olmuş CO_2 olarak bulunan toplam CO_2 ile ilgilidir.

$$C_T = (HCO_3^-) \left[1 + \frac{(H^+)}{K_1} \right] + \frac{[H^+] K_2}{(HCO_3^-)} \quad (2.17)$$

Böylece kalsiyum iyon konsantrasyonu aynı zamanda

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_c [H^+]}{f_1 [(H^+) (C_T)] K_2} \quad (2.16b)$$

ile ifade edilir. f_1 , bikarbonat için 2.17 eşitliğinin çözümlüdür.

Molar çözünürlük çarpımı	Sıcaklık	Kaynak
4.8×10^{-9}	$25^\circ C$	Ellis, 1963
$2.8 - 4.0 \times 10^{-9}$	$25^\circ C$	Nakayama, 1971

Tablo - 2.4 Çeşitli kaynaklardan kalsiyum karbonatın çözünürlük çarpımı.

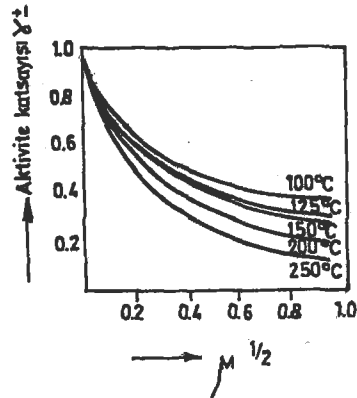
2.7.1.7 DİĞER İYONİK BİLEŞENLERİN ETKİSİ

Jeotermal sularda çözünürlük çarpımı üzerine iyonik gücün etkisi Şekil-2.8 den hesaplanabilir ve ilişki,

$$K_{cc} = K_c \gamma_{\pm}^3 \quad \text{dir.} \quad (2.18)$$

Bu şekil aktivite katsayısının 0.6 molardan (ağırlıkça % 3) aşağıda arttığını gösterir. Bu nedenle kalsitin çözünürlüğü önemli derecede NaCl'ün konsantrasyonuna bağlıdır. Ağırlıkça % 3 den % 10 a kadar jeotermal suyun toplam katı konsantrasyonunun değişimi karbonatın çözünürlük çarpımını değiştirmez. Şekil-2.8 kullanılarak toplam iyonik güç hesaplanabilir. Düzeltilmiş çözünürlük çarpımı sonra (2.16b - 2.14) eşitliklerinde kullanılır.

$$\Lambda = 1/2 \sum_i m_i z_i^2 \quad (2.19)$$



Şekil-2.8 Çeşitli sıcaklıkla toplam iyonik gücün bir fonksiyonu olarak kalsiyum bikarbonatın molal aktivite katsayısı

Aynı zamanda molalitenin mol konsantrasyonu yerine kullanılabildiği ve daha kullanışlı olduğu belirtilmiştir. İyonik bir

bileşen olmamasına karşın silika, kalsiyum iyonu ve silika arasındaki komplekslerin oluşumu yüzünden kalsitin çözünürlüğünü arttırabilir.

2.7.1.8 SICAKLIĞIN ETKİSİ

Adi sıcaklıklar ve basınçlarda CaCO_3 'in çözünürlüğü üzerine önemli ölçüde literatürde veri mevcuttur. 100°C den 275°C ye kadar su içinde kalsitin çözünürlüğü Tablo-2.5 de verilir. Denge sabitinin sıcaklıkla ilgisi eşitliği Şekil-2.7 deki veri kullanılarak kalsitin çözünme ısısının saptanmasında kullanılabilir.

$$\ln K_C = - \left(\frac{\Delta H}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.20)$$

ΔH sabit değildir, 11 den 31 kcal/g-mol e kadar değişir.

P_{CO_2} (Atm)	Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)							
	100	125	150	175	200	225	250	275
1	2.165	1.42	0.94	0.60	0.40	0.27	0.15	0.08
4	3.60	2.44	1.58	0.97	0.63	0.39	0.24	0.13
12	5.55	3.57	2.21	1.44	0.91	0.59	0.36	0.20
62	-----	-----	4.05	2.55	1.52	0.89	0.51	0.28

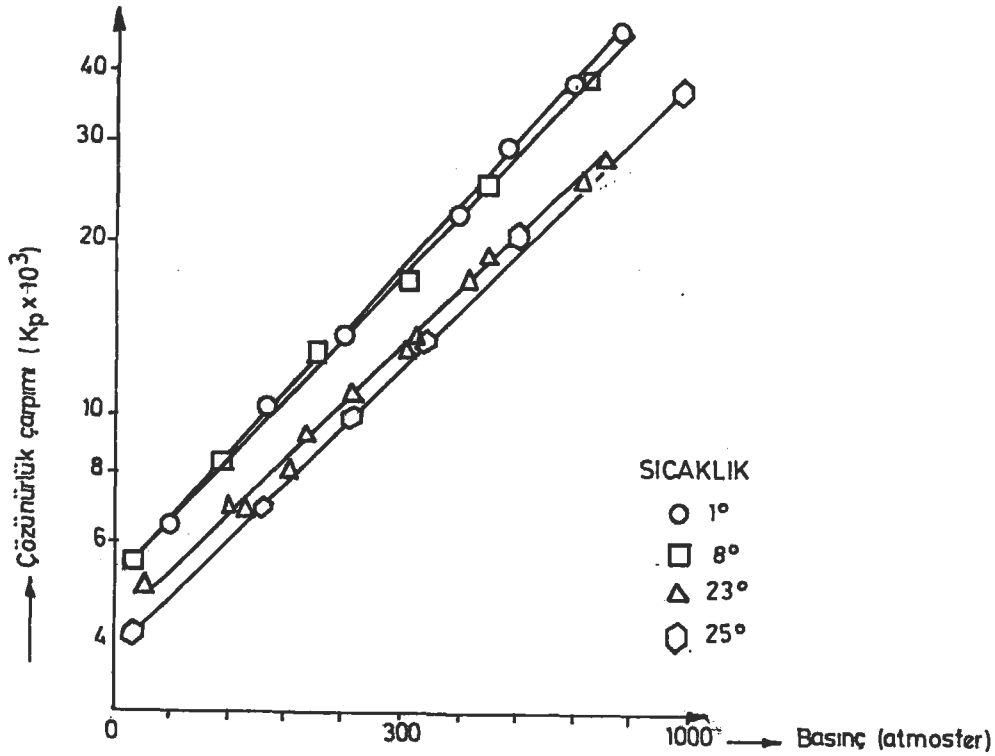
Tablo - 2.5 CO_2 basıncı ve sıcaklığın verilen değerlerinde CO_2 - H_2O çözeltisindeki kalsitin çözünürlüğü. Çözünürlük m mol CaCO_3 /kg H_2O

2.7.1.9 BASINCIN ETKİSİ

1° ile 25°C arasında suda kalsiyum karbonatın çözünürlük çarpımı K_c için deneysel veri Şekil-2.9 da basıncın bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Basınçla çözünürlük çarpımındaki değişme termodinamik denge şartlarından anlaşıldığı gibi,

$$\frac{\delta(\ln K_c)}{\delta P} = - \frac{\Delta V}{RT} \quad (2.21)$$

ile verilir. ΔV : Ürün-reaksiyona giren madde molar hacimle-
rindeki farktır.



Şekil - 2.9 - Basıncın bir fonksiyonu olarak CaCO_3 'ün çözünürlük çarpımı

2.7.1.10 YÜKSEK BASINÇLAR VE SICAKLIK

Yüksek basınçlarda ve sıcaklıklarda çözünenin iyonizasyonu üzerine suyun etkisi hesaplanabilir.



Denge sabiti,

$$K = \frac{K_c}{C_{H_2O}^a} \quad (2.23)$$

$$\Delta V = - k\beta RT$$

ΔV suyun sıkıştırılabilirlik faktörüdür.

Genelde kalsitin çözünürlük çarpımı üzerine yüksek sıcaklık ve basıncın etkisinin hesabı, 300°C nin aşağısında ve 10 atm den daha az basınçta işlenecek jeotermal su enerjisinin kullanımındaki işlemler için gerekmez.

2.7.1.11 KALSİT ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ ÜZERİNE CO₂ SALINMASININ (RELEASE) ETKİSİ

Püskürtmeli bir seperatördeki gibi çözeltiden CO₂ salınması, yalnız toplam CO₂ içeriği üzerine değil, aynı zamanda pH üzerine de etki eder.



Karbonat konsantrasyonundaki bu artma kalsiyum karbonat birikimine sebep olacaktır. Farz edilen denge şartlarında çökmüş CaCO_3 'ün miktarı dengeden ve (2.4 - 2.9) eşitlikleri kullanılarak malzeme denge hesaplarından saptanabilir. En kullanışlı şekilde muhtemelen,

$$\Delta(C_a) = \frac{\delta f_2}{\delta(C_T)} \Delta(\text{CO}_2) \text{ dir.} \quad (2.25)$$

$$f_2, (C_a) = f_2 (C_T) \quad (2.26)$$

şeklindeki malzeme dengeleri ve denge eşitliklerinin ilgili fonksiyonudur ve $\Delta(\text{CO}_2)$, çözültiden salınmış olan CO_2 'in miktarıdır. f_2 fonksiyonu, (2.2 ve 2.14) eşitliklerinden elde edilebilir(8).

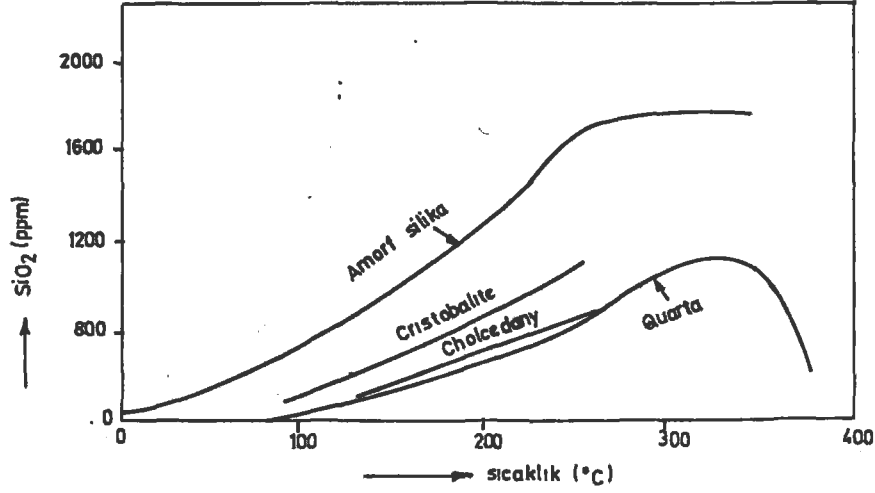
2.7.2 SİLİKA KABUĞU

2.7.2.1 SİLİKA VE SİLİKAT YAPILARI VE OLUŞUMU

Silikatlarda temel birim orto silikat iyonu SiO_4^{4-} olup her silisyum atomu etrafında dört tane oksijen atomu ile çevrilmiştir.(Şekil-2.11) silisyum ile oksijen atomları arasındaki bağlar, kovalent iyonik bağlardır.

Polimorf türü	Geçiş Sıcaklığı(°C)	Yoğunluk (gr/cm ³)	Kristal Yapısı
Silika camı(vitreous silica)	1723	-	Sıvı
Cristobalite	1470	2.334	Kübik
Idhymite	867	2.265	Hexagonal
Quartz	473	2.648	Hexagonal
Quartz	-	2.648	Trigonal

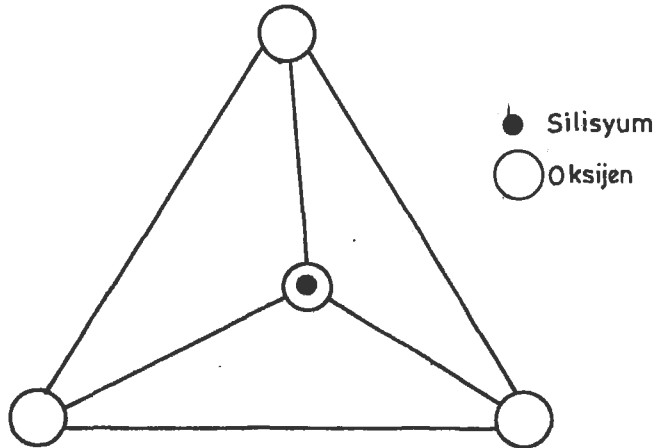
Tablo - 2.6: Silikanın polimorfları. Geçiş sıcaklıkları 1 atm de, özellikler 25°C ve 1 atmosferde.



Şekil-2.10 Silikanın polimorf şekillerinin çözünürlükleri

2.7.2.2 SİLİKATLAR

Silikatlar tabii olarak Tablo-2.7 de gösterildiği gibi farklı kimyasal bileşiklerden oluşurlar. En basiti Orto-silikatlardır. Orto-silikatlarda, silisyum atomları izole edilmişlerdir ve birbirlerine oksijen köprüleri ile bağlı değildirler. Silikat bileşiklerinden olan soro-silikatlar bir oksijen atomu ile bağlanmış iki silisyum atomu içerirler.



Şekil-2.11 SiO_4^{4-} iyonu

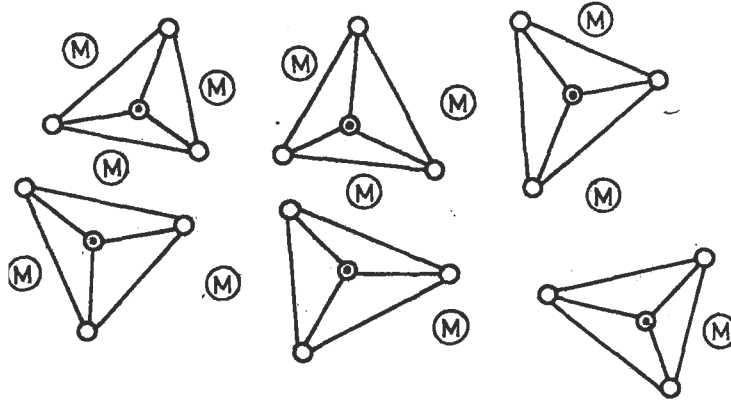
Şekil-2.11'de merkezde siyah nokta halinde silisyum atomu, projeksiyon olarak tetraedrenin tepesindeki oksijenin içinde gösterilir. Toplu olarak -4 değerlikli olan iyonlar bağımsızdır, her birine gene toplu olarak +4 değerlikli metal katyonları tekabül eder.

Bu gruptaki oluvin minerali $M_2^{2+} SiO_4$ genel formülündedir, burada (M) iki değerlikli bir metal, Mg, Fe, Mn, veya bunların karışımı olabilir.

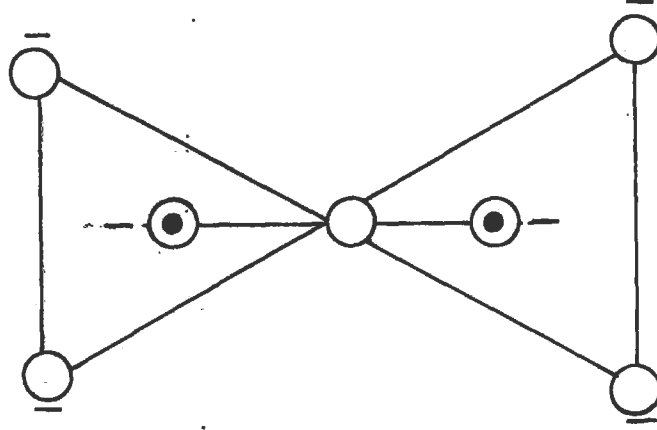
Şekil-2.12 a.da gösterildiği gibi SiO_4^{4-} tetraedre grupları doğrultuları munavebeli olarak paralel diziler halinde düzenlenmiştir. (M) katyonları 6 oksijenin teşkil ettiği boşluklarda bulunurlar.

Nadir bulunan piro silikatlarda $Si_2O_7^{6-}$ iyonları bulunup bir oksijen iki tetraedrede müşterektir.

Şekil-2.12 b ortadaki oksijen nötr, diğer 6 oksijen -1 değerliktedirler.



Şekil- 2.12a



Şekil - 2.12 b $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ iyonu

Bu gruba dahil bilinen iki misal bir skandiyum filizi thort ve itit Sc_2SiO_7 ile bir çinko filizi olan hemimorfit $\text{Zn}_4(\text{OH})\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dur.

Daha karmaşık silikat yapılarında +4 değerlikli silisyum atomu +3 değerlikli alüminyum atomu ile yer değiştirebilir. Alüminyum silikaya oranı genellikle 1 e 4 bazen 1 e 2 dir. Bu alüminyumun yer değişimi, potasyum, sodyum, alüminyum +3, demir +2 veya +3 , magnezyum, kalsiyum gibi katyonlar ile katyonik bağlarla nötralle edilen yapıda negatif yük fazlalığına sebep olur. Bu alümina silikat yapılarına uyan kimyasal formül, $\text{M}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ veya $\text{M}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ şeklindedir. Bu yukarıda bahsediler katyonlardan birini gösterir. Bununla birlikte böyle basit yapılardan çok silisyum ve alüminyum atomlarını bağlayan oksijen atomlarının tetrahedral düzenini içeren yapılar bulunur(8,12).

Silikat	Formül	Örnekler
Orto-silikatlar	SiO_4^{4-}	Zirkon : ZrSiO_4 Olivines : $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4$
Soro-silikatlar	$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	$\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ ve $\text{Ca}_3\text{Al}(\text{Si}_2\text{O}_7)$
Halka silikatlar	$(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$	Beril : $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$
Zincir silikatlar	$(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$	Diopside : $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$
	$(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{2n-}\text{OH}$	Actinolite : $\text{Ca}_2(\text{MgFe})_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$
Tabaka silikatlar	$(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}\text{OH}$	Mika : $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ Talk : $\text{Mg}_2(\text{SiO}_5)_2$ Kaolite : $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$
Kafes silikatlar	$(\text{SiO}_2)_n$	$\text{K AlSi}_3\text{O}_8$, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$

Tablo - 2.7. Silikat yapıları ve tabii olarak oluşan bileşik örnekleri (8).

2.7.2.3 SİLİKA-SİLİKAT-SU SİSTEMİ

Silika, su çözeltileri içinde mono veya poli silisik asit olarak bulunur. Monomerik silisilik asit, H_4SiO_4 , orto-silikat yapısında bir asittir. Bu yapı, oksijen atom bağlarından geçerek yüksek derecede polimerleri şekillendirir. Bu polimerlerin molekül ağırlıklarına ait bir üst limit yoktur. Kollo

idal silika çözelti içinde şekillenebilir. Aynı zamanda silika jelatinik yapılarda oluşturur. Jelatinik yapılar, su çözeltisinde silika yumakları (flocs), konsantre çözeltide bir jel yapısı veya % 20-30 su içeren sert katı silika jel olarak bulunabilir. Relatif olarak, normal sıcaklıklarda depolimerizasyon ve polimerizasyon reaksiyonunun yavaş kinetiği yüzünden silika, bir kaç aya kadar varan uzun zamanlar için dengesiz durumdadır.

2.7.2.4 DENGİ

Çözünmüş silika primer olarak monomerik silisik asit şeklindedir. Silika-su sistemi için denge Tablo-2.8 de belirtilmiştir. Silisilik asit, hidrate silikanın yüksek dereceli polimerlerini oluşturmak üzere polimerize olur.

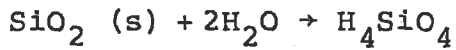
Çözeltide çözünmüş bulunan silikanın miktarı molibdat fotometrik metodu ile saptanır. Bu metot da, asidik amonyum molibdat çözeltisi, silika konsantrasyonu analiz edilecek olan jeotermal su ile, tarif edilen zaman periyodu için reaksiyona sokulur. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra, örnek sodyum sulfit ile indirgenir ve son mavi kompleksin optik yoğunluğu fotometrik olarak hesaplanabilir. Molibdat, monomerik silika ile iki dakika içinde reaksiyona girer. Çözeltideki silisilik asitin yüksek dereceli polimerleri ve kolloidleri bu zaman periyodu içinde reaksiyona girmez. Polimerik silikanın bir kısmı, eğer reaksiyonun on dakika ilerlemesine izin verilirse reaksiyona girer. Kolloidal silika, esas olarak reaksiyona girmez. Bu metodla çözeltideki monomerik ve düşük dereceli polimerik silika bulunabilir.

Reaksiyon		Denge sabiti		
Tipi	No	Reaksiyon	Tanım	25°C deki değeri
Çözünürlük	1	$\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$	$K_m = K_4 \text{SiO}_4$	$10^{-2.3}$
Dissosiyasyon	2	$\text{H}_4\text{SiO}_4 = \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+$	$K_1 = (\text{H}^+) (\text{H}_3\text{SiO}_4^-) / \text{H}_4\text{SiO}_4$	$10^{-9.7}$
"	"	3 $\text{H}_3\text{SiO}_4^- = \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$K_2 = (\text{H}^+) (\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}) / \text{H}_3\text{SiO}_4^-$	10^{-13}
"	"	4 $\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}^+ = \text{H}_5\text{SiO}_4^+$	$K_3 = (\text{H}_5\text{SiO}_4^+) / (\text{H}^+) (\text{H}_4\text{SiO}_4)$	-
Polimerizasyon	5	$2\text{H}_4\text{SiO}_4 = \text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$	-	-
"	"	6 $n\text{H}_4\text{SiO}_4 = \text{H}_{2n+2}\text{Si}_n\text{O}_{2n+1} + (n-1) \text{H}_2\text{O}$	-	-
Hidroliz	7	$\text{SiO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSiO}_4^- + \text{OH}^-$	-	-
"	"	8 $\text{HSiO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_4 + \text{OH}^-$	-	-

Tablo - 2.8 Silika-silikat-su sistemi için denge sabitleri, denge reaksiyonları.

2.7.2.5 ÇÖZÜNÜRLÜK

Deneysel teknikler kullanılarak,



reaksiyonu ile tanımlanan amorf silika ile dengedeki monomerik silikanın çözünürlüğü, sıcaklığın fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Şekil-2.13 deki düz çizgi hattı en emniyetli bilgiye dayanan bir hesaptır. Bu hatta uyan denge eşitliği mol/lt olarak,

$$\ln K_m = -0.86 - \frac{1573}{T} \quad (2.27a)$$

pmm olarak,

$$\ln K_m = 0.16 - \frac{1573}{T} \quad \text{dir}(10). \quad (2.27b)$$

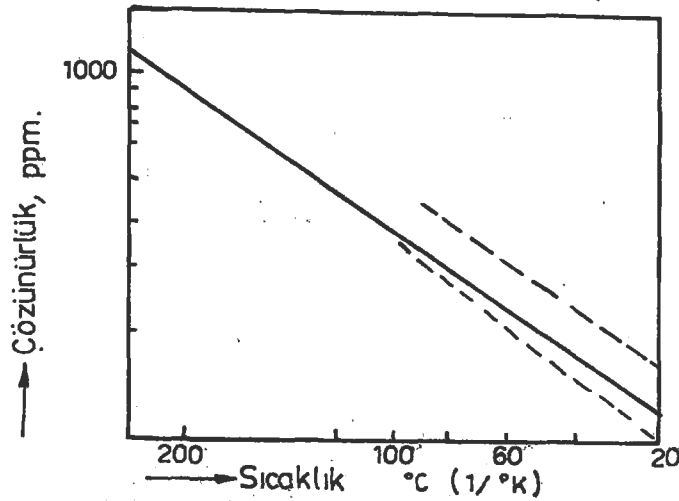
2.7.2.6 pH ve SICAKLIK

Silisilik asitlerin birinci ve ikinci iyonizasyon sabitleri sırasıyla $10^{9,5} - 10^{10}$ ve $10^{11,5} - 10^{13}$ arasındadır. İyonizasyon ısısı sonsuz seyreltmede 20-35°C nin üzerinde 3.3 kcal/gr-mol olarak hesaplanmıştır.

$$\ln K = - \frac{\Delta H}{RT} + B$$

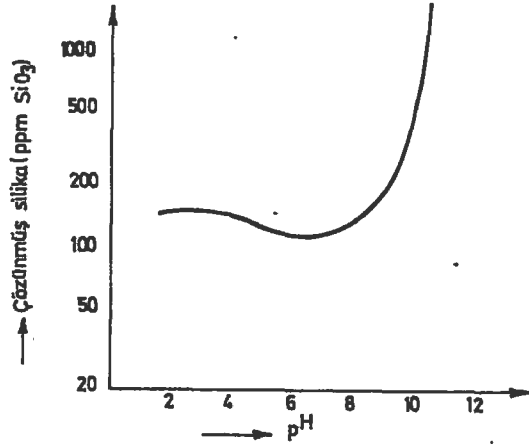
eşitliği kullanılarak yüksek sıcaklıklarda iyonizasyon sabiti bulunabilir.

$$\ln K_1 = - 16.76 - \frac{1661}{T} \quad (2.28)$$



Şekil-2.13 Amorf monomerik silikanın çözünürlüğü. Düz çizgi teorik bilgiye dayanır. Kesikli çizgiler deneysel verileri gösterir.

Şekil-2.13 den amorf silikanın çözünme ısısı 2.6 k cal/gr mol olarak elde edilir. Bunun için silisilik asidin iyonizasyonundaki artma, silikanın çözünürlüğüne paraleldir.



Şekil-2.14 25°C de deneysel olarak saptanmış monomerik silikanın çözünürlüğü

Silisilik asidin birinci iyonizasyon sabiti, karbonik asidin ikinci iyonizasyon sabitiyle aynı büyüklükte olduğu için, silisilik asit bikarbonatın karbonata iyonize olduğu aynı pH da iyonize olur. 25°C de monosilisilik asit şeklindeki amorf silikanın çözünürlüğü Tablo-2.8 de K_m denge sabiti ile verildiği ve Şekil-2.13 de gösterildiği gibi ağırlıkça % 0.012 dir. Moleküler silisilik asidin konsantrasyonu artı silikat iyonlarının konsantrasyonuna eşit olduğundan Tablo-2.8 deki 1 ve 2 reaksiyon dengesiyle, ağırlık yüzdesi olarak ifade edilen pH ve çözünürlük arasındaki ilişki,

$$\log_{10} \frac{(W_s - W_m)}{W_m} = \text{pH} - \log_{10} K_1 \quad (2.29)$$

olarak verilir.

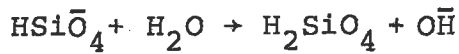
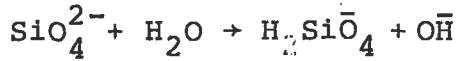
W_m : Moleküler silisilik asidin ağırlık konsantrasyonu

W_s : Monomerik şekildeki silikanın toplam çözünürlüğüdür.

W_m , 25°C de 0.012 ye eşittir. Bu eşitlikle, tam olarak Şekil-2.14 deki eğri ile gösterildiği gibi pH'nin bir fonksiyonu olarak monomerik şekildeki silikanın çözünürlüğü bulunur. W_m yi hesaplamakta Şekil-2.13 veya eşitlik 2.27a nın kullanımı ve K_1 'i hesaplamakta eşitlik 2.28 ve 2.29 un birlikte kullanımıyla pH ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak monomerik silikanın çözünürlüğü bulunabilir. Böyle bir tahmin deneysel verilerle karşılaştırılamaz, bu yüzden metodun doğruluğu yüksek sıcaklıklar için bilinemez.

2.7.2.7 ÇÖKELME VE/VEYA POLİMERİZASYON

Silika-su sisteminde oluşan reaksiyonlar suya sodyum silikatın ilavesiyle gösterilir.



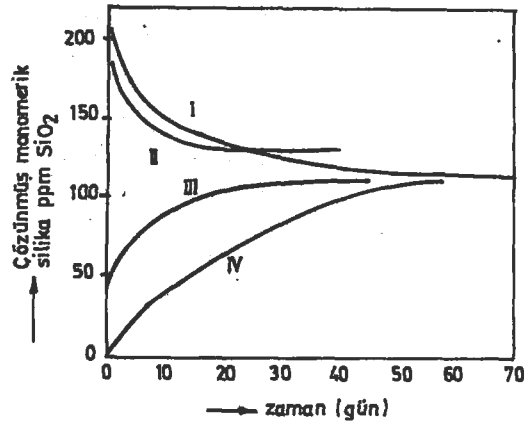
Reaksiyonlarına göre silikat ve suyun reaksiyonu ile silisilik asidin oluşumu yüzünden bazik tarafa doğru pH da bir değişme ve bir berrak çözelti şeklinde sonuçlanır. Oda sıcaklığında oluşturulan bir berrak çözeltiye 500 mg/lt. Sodyum silikat konur. Böyle bir çözeltinin bir gün durmasına izin verilirse beyaz bir çökelti ve/veya bir opak kolloidal çözelti

şekillenir. Isıtılırsa 70°C de süratle bir çökelek oluşacaktır. Bu monomerik silika çözeltisinin, polimerik ve kolloidal silikayı oluşturmak için oda sıcaklığında yavaşca fakat yüksek sıcaklıklarda hızla reaksiyona girdiğini gösterir.

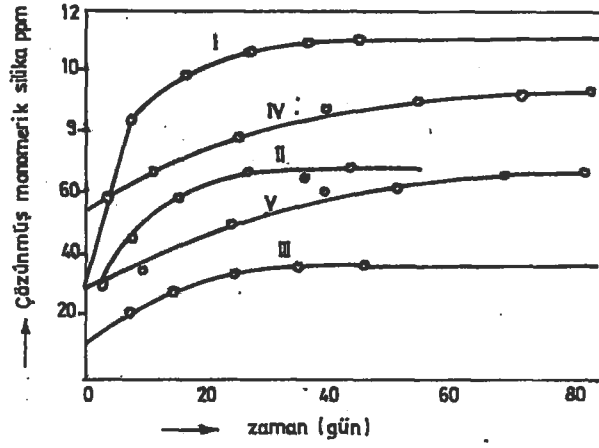
Jeotermal sular kuyudan berrak akabilir ancak birkaç saat durduktan sonra dumanlı (cloudy) bir çözelti şekillenmeye başlar. Sonra çökelek oluşur ve çöker.

Silikanın polimerizasyonu, örneğin sodyum silikat ile süper doygün yapılan silika çözeltisinde molibdat metodu kullanılarak monomerik silika konsantrasyonunun ölçülmesiyle deneysel olarak gözlenebilir.

Bunun gibi çözünme hızı, doymamış çözeltilerle başlayarak zamanın bir fonksiyonu olarak benzer ölçümlerle gözlenebilir.



Şekil -2.15 25 $^{\circ}\text{C}$ de sudaki silikanın çözünme ve polimerizasyonu



Şekil-2.16 25°C'de silika çözeltilerinin çözünmesi

Başlangıç silika (ppm)

Eğri	Sentezi	Toplam	Monomerik	Deney süresince pH
I	Kaynamış sıcak kaynak su	320	284	7.7 - 8.3
II	HCl ile nötrallizedilmiş Na_2SiO_3	975	554	7.3 - 7.9
III	II, bırakılmış ve seyreltilmiş	187	25	8.8 - 7.4
IV	Silika jel, distillenmiş su	-	-	5.2 - 5.6

Şekil-2.15 için

Deneyisel veriler polimerizasyon hızının, silikat konsantrasyonunun karesiyle ters orantılı olduğunu gösterir. Asidik çözeltilerde polimerizasyon, çözülmüş elektrolitlerin konsantrasyonunun dördüncü kuvveti ile orantılı olabilir. Asidik ve bazik çözeltilerden oluşan polimerin doğal olarak farklı olduğunu gösteren kanıt vardır(8).

Eğri	Toplam SiO ₂ (ppm)	Sentez metodu.
I	183	HCl ile nötralize edilmiş
II	92	sulandırılmış ve bırakılmış
III	46	Na ₂ SiO ₃
IV	50	Sulandırılmış sıcak-kaynak
V	75	su

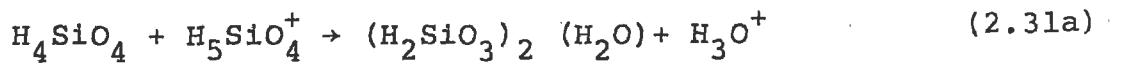
Şekil-2.16 için

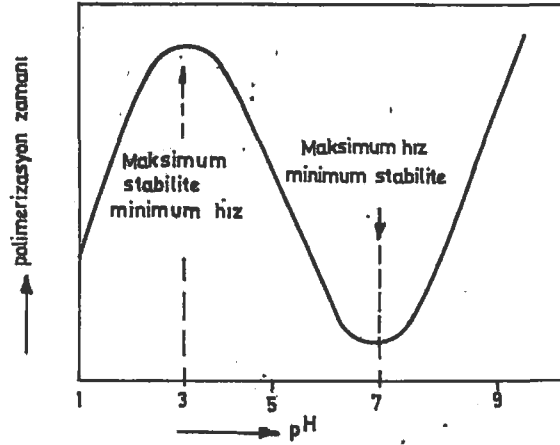
2.7.2.8 KİNETİK ÜZERİNE pH'NIN ETKİSİ

Şekil-2.16 da gösterildiği gibi, jel oluşum hızı çözeltinin pH 'sından büyük oranda etkilenir. Asit yönünde, maksimum kararlı pH, 2-5 arasında değişir. Jelleşmenin maksimum hızı 6-9 pH aralığındadır ve elektrolitin ve silikanın konsantrasyonuna bağlıdır. Asidin çözeltide hidrojen iyonu



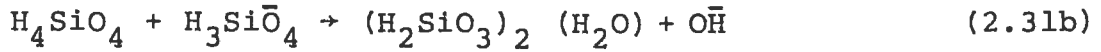
reaksiyon denkleminde göre katyonik bir çözelti oluşturan silisik asidin OH grubuna kendini bağlayacaktır. Sonra asidik çözeltide polimerizasyon bir dimer veya polimer oluşturmak için katyonik silisik asit ve silisik asit arasında meydana gelecektir.



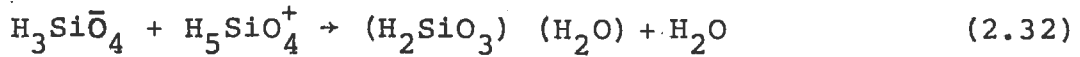


Şekil-217 Çeşitli kaynaklardan elde edilen deneysel gözlemlere dayanan pH'nın bir fonksiyonu olarak sulu çözeltilerde silikanın polimerizasyon hızı.

Az alkali veya nötral çözeltilerde, silisik asit, başlıca monomerik silisik asit ve az miktarda dissosiyeye olmuş silisik asit şeklindedir. Polimerizasyon bu ikisi arasında,



reaksiyonu gibi olur. (2.30) reaksiyonunun denge sabitine dayanarak, katyonik ve anyonik silika, az alkali çözeltilerde birleşebilir.



Yüksek miktarda asidik çözeltilerde, silisik asidin konsantrasyonu azalacak, katyonik silikanın konsantrasyonu artacak böylece reaksiyon hızı artacaktır.

2.7.2.9 SİLİKA-SU-TUZ SİSTEMLERİ

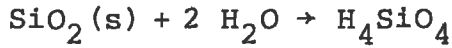
Silika-su sistemine ilave edilen katyonlar genelde çökelme hızını artırır. Katyonlara bağlı olarak çözünürlük artar veya azalır. Örneğin sodyum pH'sı 8 den büyük çözeltelerde silikanın çözünürlüğünü artırır. Bu denge reaksiyonuna göre NaH_3SiO_4 iyon çiftinin oluşumu nedeniyledir.



Böylece çözeltideki monomerik silikanın miktarı artar. Çünkü,

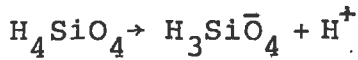
$$C_s = C_m + C_1 + C_2 \quad \text{dir.} \quad (2.34)$$

1 H_3SiO_4^- , 2 NaH_3SiO_4 ve m monomerik silikadır. Eşitlik (2.33) için denge sabiti 135°C de 14 ve 300°C de 25 dir.



denge sabiti,

$$K_m = \text{H}_4\text{SiO}_4$$



denge sabiti,

$$K_1 = (\text{H}^+) (\text{H}_3\text{SiO}_4^-) / (\text{H}_4\text{SiO}_4)$$

ve eşitlik (2.33) ile (2.34) ün birleştirilmesiyle

$$C_S = K_m \left[1 + \frac{K_1 (1 + K_B C_{Na})}{C_H} \right] \quad (2.35)$$

elde edilir.

K_B : Eşitlik (2.33)ün denge sabiti

C_{Na} : Sodyum iyonunun konsantrasyonu

C_H : Hidrojen iyonunun konsantrasyonudur.

pH'nın 9 dan, NaCl'in ağırlıkça %1 den az olduğu tipik jeotermal sular için silika çözünürlüğü sodyum konsantrasyonuna bağlı değildir.

Alüminyum ve demir, silikanın çözünürlüğünü azaltır. Ca^{2+} , Mg^{2+} ve Mn^{2+} gibi diğer çift değerli katyonlar, benzer şekilde silika çökmesini etkilerler(10).

2.7.3 KABUK OLUŞUMU VE KOROZYON

Korozyon, metal veya alaşımların bulundukları ortam içerisinde, kimyasal veya elektrokimyasal bir reaksiyona girmeleri sonucu yavaş yavaş aşınıp yıpranmasıdır. Başlıca korozyon çeşitleri aşağıda gösterilmiştir.

1. Genel korozyon,
2. Galvanik veya metal çifti korozyonu,
3. Çatlak korozyon,
4. Çukur (pitting) korozyon,

5. Taneler arası korozyonu,
6. Seçimli korozyon,
7. Erozyon korozyon,
8. Gerilim çatlama korozyonu,

Bu korozyonlar az çok birlikte olabilir(13).

2.7.3.1 DOĞAL SU İÇİNDE KOROZYON

Doğal su içerisinde bulunan çözünmüş gazlar, çözünmüş mineral tuzlar, organik maddeler, organik canlılar, korozyon üzerine doğrudan veya dolaylı etki yaparlar.

2.7.3.1.1 ÇÖZÜNMÜŞ GAZLAR

Suda çözünen gazlar arasında oksijen özel bir yer alır ve korozyon tepkimelerine katılır. Karbondioksit de önemlidir ve özellikle kalsiyum sertliğinde önemi büyüktür.

Azot oksijenle birlikte bulunur, ama oran havadaki gibi değildir. Çeşitli biçimlerde artık sularda bulunan amonyak baktır ve alaşımlarını aşındırır.

Kükürtlü hidrojen ve kükürtdioksit de genellikle kirliliklerin sonucudur. Her iki gazda bir çok metallerin korozyonunu başlatır yada hızlandırır.

Çözünmüş oksijen korozyona etkiyen en önemli bir gazdır. Başlıca önemi nötr çözeltilerde katodik depolarizatör olarak etkimesindendir. Yeraltı sularının içerdikleri oksijen miktarları çok değişir ve bazı demir-II bi karbonat içerenler oksijensiz olabilirler. Bazı uygulamalar için, özellikle yüksek

basınç kazanlarının besleme suları işlemlerinde oksijenin uzaklaştırılması önemlidir.

Karbondiyoksit ve kalsiyum karbonat, karbondiyoksitin etkisi bikarbonat miktarıyla yakından ilgilidir. Normal karbonat doğal sularda çok seyrek olarak bulunur, ama bazı yeraltı sularında sodyum bikarbonat vardır. Kalsiyum bikarbonat çok önemlidir ama magnezyum bikarbonat daha az miktarda bulunabilir. Genellikle özellikleri kalsiyum bileşiklerine benzersede ısıyla ayrışmada $Mg(OH)_2$ çökelir, oysa kalsiyum bikarbonat karbonat olarak çökelir(13).

2.7.3.1.2 ÇÖZÜNMÜŞ MİNERAL TUZLAR

Suda bulunan başlıca iyonlar kalsiyum, magnezyum, sodyum, bikarbonat, sülfat, klorür ve nitrattır. Bazen milyonda bir kaç kısım demir veya manganez ve çok az potasyum bulunabilir. Suda az miktarda bulunan nitrit, fosfat, iyodür, bromür, ve florür gibi anyonlar korozyon bakımından az önemlidirler.

Korozyon etkisi bakımından klorür, üzerinde en çok araştırılma yapılan anyonlardan biridir. Diğer iyonlar gibi suyun elektriksel iletkenliğini artırır ve böylece korozyon akımını kaloylaştırır. Klorür doğal koruyucu filmlerin etkinliğini azaltır.

Nitrat etkisi bakımından klorüre çok benzer, fakat genellikle suda çok az miktarda bulunur.

Sülfat genellikle diğerleri gibi davranır. Hatch ve rice(13) göre az miktarda damıtık suya eklenen sülfat aynı derişimdeki

klorürden daha çok korozyonu artırır. Pratikte çok sülfat içeren sular betonu aşındırabilirler. Düşük basınçla kaynama kaynama kazanlarını besleme sularında sülfat ve nitrat'ın bazlı kırılma korozyonunun denetiminde etkinlikleri olduğuna inanılır.

Suyun diğer mineral bir bileşimi silisdir, kolloitsel parçacıklar ve çözünmüş silikatlar olarak bulunurlar, derişimi geniş bir aralıkta değişir. Silikatlar korozyon inhibitörü olarak kullanıldıklarına göre su içindeki silis miktarına göre suyun korozif özelliğinin değişebileceği düşünülebilir(13).

2.7.3.1.3 ORGANİK MADDELER VE CANLILAR

Sular içinde bulunan organik maddeler çok çeşitlidir. Bunlar kolloitsel parçacıklar veya gerçek çözelti parçacıkları büyüklüğünde olabilirler. Başlıca organik maddelerin parçalanmasından oluşurlarsa da başka kaynaklardanda gelebilirler. Organik maddelerin en sakıncalıları yağlardır, Özellikle suyun şiddetli ısıtıldığı sistemlerde ısıtılan bir yüzeyde oldukça az miktardaki yağlar bile çok hızla arızalanmalara neden olabilir. Yumuşak sularda bazen en kötü korozif etki çeşitli bitki ve yosunların suda bozunmalarıyla oluşan organik asitlere dayatılmaktadır.

Doğal sular çeşitli organik canlılar içerirler. Bunlar korozyon üzerine doğrudan veya dolaylı etkiler. Organik canlılar yaşayan veya ölmüş organizmaların etkilerini maskeliyerek ve organizmalar tarafından bileşimin değiştirilmesi etkisi ile tesirlidirler(13).

2.7.3.1.4 SUYUN pH'ı

Genellikle doğal suyun pH'ı 4,5 ile 8,5 arasında değişir. Çeliğin korozyonunu azaltan yüksek pH ve hidrojen gazı çıkmasına neden olan düşük pH'a doğal suda sık rastlanmaz.

Ağırlık azalması ölçülerine göre çelik doğal suda bütün pH larda yaklaşık aynı hızda korozyona uğrar, ama korozyonun biçimi pH'a göre değişir. pH 7,5 ile 9.0 arasında korozyon ürünleri sert kabukcuklu yapışma eğilimi gösterirler. Daha düşük pH larda yapışık korozyon ürünleri o denli açık değildir. Dökme demir bazlı pH değerlerinde çelik gibi davranır, fakat düşük pH larda grafitleşme olur.

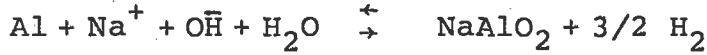
Bakır pH dan etkilenir. Asitli sularda korozyon az olur ve çözeltildeki az miktardaki bakır tuvalet eşyaları ve kumaşlarda yeşil lekeler oluşturur. Ayrıca alüminyum veya galvanize yüzeylerde bakırın yeniden çökmesi korozyon hücrelerinin oluşmasıyla metalin çukur korozyona uğramasına neden olur. Suların çoğunda kritik pH değeri 7.0 dir.

2.7.3.1.5 SICAKLIK

Sıcaklığın genel etkileri olarak, sıcaklık yükseldikçe korozyon tepkimelerinin hızları artar, sıcaklık değişimleri korozyon ürünlerinin çözünürlüklerini değiştirir veya kalsiyum karbonat ve karbondioksit arasındaki dengelerde olduğu gibi denge durumunu kaydırır, gazlar yüksek sıcaklıklarda daha az çözünürler. Genel olarak korozyon tepkimeleri yüksek sıcaklıklarda daha hızlıdır ve korozyon ürünlerinin doğası genellikle daha sakıncalıdır(13).

2.7.3.2 ALÜMİNYUM KOROZYONU

Alüminyum geniş pH aralığında pasiftir ve korozyondan korunmaktadır. Asitlere karşı genel olarak dayanıklıdır. Bu etki metalin üzerinde koruyucu bir rol oynayan bir miktar gaz (H_2 , NO_2) ile ince bir alümin tabakasının oluşundandır. Alüminyum çok safda olsa bazik ortamda, NaOH ve KOH çözeltileri tesiri ile hızla aşınır ve hidrojen çıkışı ile meydana gelen korozyon, sıcaklığın ve çözeltinin konsantrasyonu ile artar(14).



Oluşan korozyon ürününün yüzeyde toplama ve pasifleştirme özelliği yoktur.

Alüminyumda rastlanan başlıca korozyon türü oyuklanmadır. Oyuklanma metalin pasif olduğu durumlarda veya yüzeyin bir filmle kaplı olduğu koşullarda çözeltinin Cl^- ve Br^- gibi halojenürleri içermesiyle olur. Çözeltideki Cl^- , çözülmüş oksijenin metal üzerinde ince bir alümin tabakası teşkil etmesi ve Cl^- iyonları- . nında bu tabakaya nüfuz ederek altındaki metalik kısımda çözünmeyi hızlandırır(11-14).

2.7.3.3 BAKIRIN KOROZYONU

Deniz suyunda ve tatlı sularda, bakırın korozyon direnci yüzeyde oluşan oksit filmine bağlıdır. Korozyonun sürebilmesi için oksijenin bu tabakadan içeri nüfuz etmesi gerekir. Bu film yüksek hızlı su ile veya H_2CO_3 veya organik asitlerin etkisi ile

bozunur ve korozyon hızlanır.

Bakır çözünmüş oksijen ve karbondioksit içeren ortamlarda çok etkin bir şekilde korozyona uğrar. Bazı sular yeterli oranlarda bakır çözündürebilir. Çözünmeye etki eden faktörler, serbest CO_2 , klorürler, kükürt miktarı, suyun az sertlikte olması, sıcaklıktaki yükselme olarak verilebilir. Çözünme sonucu aşınma çok az olduğundan bu tür korozyon sonucu boruların kullanılma sürelerinde önemli bir etki görülmez.

Bakır, asit çözeltilerde hidrojenle yer değiştirmeden oksitleyici olmayan ortamlarda korozyona direnç göstermektedir. Klorik asit çözeltilerinde bakırın korozyonu, sülfat asidi çözeltilerine oranla daha fazladır. Bunun nedeni Cu Cl_2^- tipi komplekslerin oluşumudur. Bakırın asit çözeltilerdeki korozyonu genellikle asit konsantrasyonu, sıcaklık ve çözeltinin akış hızı arttıkça artmaktadır.

Bakır nötr tuz çözeltileri ve alkali çözeltilerde oldukça kararlıdır. Potasyum siyanür ve amonyak gibi kompleks oluşturuucu bileşiklerin ve atmosferik oksijen veya oksidanların bulunduğu halde $(\text{Cu}(\text{CN})_4)^{=}$ ve $(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)^{++}$ tipi iyonlar oluşturarak korozyona uğrarlar(15).

2.7.3.4 ADİ ÇELİK VE PASLANMAZ ÇELİĞİN KOROZYONU

Su sistemleri için en yaygın olarak kullanılan gereçler demir ve çeliklerdir. Bu metaller bazan koruyucu bir kaplamayla kaplanırlar. Örneğin galvanize çelik ince bir çinko tabakasıyla kaplanmış ve yüksek sıcaklık dışında çeliğe karşı anodiktir. Paslanmaz çelikler çok geniş bir korozif ortam bölge-

sinde korozyona karşı dirençlidirler. Ancak klorlu ortamlarda düşük dirence sahiptirler. Molibden ve krom oranının artması genel korozyon direncini artırır. Klorlu ortamda korozyon direncinin çok düşük olmasına neden, klor iyonlarının pasif film tabakasına işlemesi ve böylece oyuklaşma korozyonuna neden olmasıdır(16).

Adi çelikler umumiyetle %1 den düşük olan karbon oranı nedeniyle korozyona paslanmaz çelik kadar dayanıklı değildir. Adi çelikler, gerilim çatlama korozyonu ve çukur korozyona paslanmaz çelikler kadar direnç gösteremez etkisizdirler(13).

2.7.4 KABUK OLUŞUMUNUN KONTROLÜ

Karbondioksitin salınması ile ilgili olan pH yükselmesi karbonat konsantrasyonunun artmasına ve kalsiyum karbonat kabuğunun oluşumuna sebep olur. Çözeltiye asit ilavesi yapılarak pH'ındaki değişmeye engel olunabilir. Kalsiyum ve karbonat içeren jeotermal sularda, pH kontrolü ekonomik değildir. Genel olarak basıncın muhafazası ile, yalnız kalsiyum karbonatın değil aynı zamanda bazı silikatlar ile hidroksit tuzlarının da çökmesi önlenir. Her ne kadar, saf silika birikimi pH ile ilgili değilse, silikanın katyonlar ve katyonik çözeltilerle birikmesi pH ile ilgilidir.

Eğer jeotermal suyun yeterli miktarda püskürmesine izin verilirse, çözelti CaCO_3 la aşırı doygun olduğundan çekirdekleşme kabın çıdarlarından çok sıvı fazda oluşur. Böylece katılar özel bir kaptan toplanabilir.

İzlanda'da kabuk teşekkülünü kontrol için, ya jeotermal suyun sıcaklığı birikmenin oluşabileceği sıcaklığın üzerinde tutulur ya da, tuzların konsantrasyonu çözünürlük limitlerinin altında muhafaza etmek üzere, jeotermal su sulandırılır. Oluşan kabukların uzaklaştırılması için sistem önce aşırı sıcak sonra aşırı soğuk bir akışkanla temas ettirilirse ve mekanik olarak darbe etkisi sonrası, kabuk su ile uzaklaştırılmaktadır(8).

Kimyasal kontrol ekonomik olmamakla birlikte mümkündür.

Çözeltide az miktarda bulunan safsızlıklar, homojen nüklasyon hızı üzerine etkilidir. Heterojen nüklasyon, kabuğun geliştiği yerlerde absorplanma meyli olan maddelerle geciktirilebilir. Bunun için tutkal(glue), jelatin, arap zamkı vb. maddeler, nüklasyonun şekillenmesini önlemek için elektroliz banyolarına ilave edilir. Böylelikle kabuk büyümesinin önüne geçilir(10).

Kabuk teşekkülünün önlenmesinin bir yoluda, jeotermal suyun sıcaklığını akışkan bir yatakda katı taneciklere aktarmaktır. Buradanda temas halindeki ısı değiştiricileri içerisindeki suya aktarılır. Akışkanlaştırılmış bir ortamda katıların şiddetli hareketi sonucu, ısı değiştirici yüzeyi sürekli darbelerle dövüldüğü için çekirdekleşme ve kabuk oluşumuna imkân verilmez. Bu karışma sonucu katı tanecikleri ile ısı değiştirici yüzeyi arası ısı transfer katsayısıda çok yüksektir(17).

III. KABUK-BORU TİPİ ISI DEĞİŞTİRİCİ ÜNİTESİ

Isı değıştiriciler, endüstriyel proseslerde çok geniş kullanım alanı olan birimlerdir. Günümüzde enerji pahalı bir girdi olduğuna göre, tüm proseslerde enerji kaybına olanaklar ölçüsünde engel olunmalıdır. Isı enerjisinin bir akımdan diğerine transferi, faz değışimi ve faz değışimsiz olarak gerçekleştirilebilir.

Kabuk-boru tipi ısı değıştiriciler, kabuk ve boru tarafındaki akışkanların geçiş sayılarına göre isimlendirilirler. Örneğin, 1-2 ısı değıştiricisi denildiğinde, kabuk tarafında bir geçiş ve boru tarafında iki geçiş olduğu anlaşılır.

Kabuk-boru tipi ısı değıştiriciler, genel olarak, çeşitli standart ve kotlara göre tasarım edilirler. Ancak çok ve sık kullanılan TEMA (Standards of the Tubular Exchanger Manufacturers Association) ve ASME-API (American Society of Mechanical Engineers, Unfired Pressure Vessel Code) standartlarıdır. Bu standartlar malzeme, yapım metotları, tasarım teknikleri ve değıştiriciler için boyutları kapsamaktadır.

Isı transferinde çok sık kullanılan 2 temel eşitlik vardır: Birincisi, akışkanın kütleli hızını temel alır :

$$q = m \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (3.1)$$

Burada, q : Isı transfer hızı, Kcal/saat.

m : Akışkanın kütleli hızı, Kgr/saat.

c_p : Akışkanın özgül ısısı, Kcal/Kgr.°C

ΔT : Akışkanın sıcaklığındaki değışim, °C

İkinci eşitlik ısı transfer alanını temel alır :

$$q = U.A. \Delta T_L \quad (3.2)$$

Burada, q : Isı transfer hızı, Kcal/saat.

A : Isı transfer alanı, m^2 .

ΔT_L : Logaritmik ortalama sıcaklık farkı, $^{\circ}C$.

U : Tüm ısı transfer katsayısı, $Kcal/m^2.^{\circ}C.saat$.

(3.2). Eşitlikteki ΔT_L logaritmik ortalama sıcaklık farkının hesabı birden fazla geçiş içeren değiştiricilerde zorlaşır. Nedeni hem paralel hem ters ve hem de çapraz akışın bu değiştiricilerde ortaya çıkmasıdır. Kabuk tarafındaki sıvı, transferin daha iyi olması için konulan engeller nedeniyle borulara çapraz olarak akmaktadır. Ters veya paralelden başka akış tipleri ortaya çıktığı zaman, bir düzeltme faktörü " F_G " tanımlamak alışılmıştır. Bu faktör ters akış için olan logaritmik ortalama sıcaklık farkı ile çarpıldığı zaman çarpım, gerçek ortalama sıcaklık farkını vermektedir.

Düzeltilme faktörü " F_G " aşağıdaki şekilde tanımlanan ve boyutsuz olan iki oranın yardımı ile elde edilmektedir :

T_{ha} = Sıcak sıvının giriş sıcaklığı, $^{\circ}C$

T_{hb} = Sıcak sıvının çıkış sıcaklığı, $^{\circ}C$

T_{ca} = Soğuk sıvının giriş sıcaklığı, $^{\circ}C$

T_{cb} = Soğuk sıvının çıkış sıcaklığı, $^{\circ}C$

olarak alındığında, sıcak akışkanın sıcaklığındaki düşmenin,soğuk akışkanın sıcaklığındaki yükselmeye oranı "Z" faktörü olarak şöyle tanımlanır :

$$Z = \frac{T_{ha} - T_{hb}}{T_{cb} - T_{ca}} \quad (3.3)$$

Diğer faktör olan ve "ısıtma tesirliliği" denen η_H , soğuk akışkanın gerçek sıcaklık yükselmesinin eğer ılık uç yaklaşımı sıfır olsa idi elde edilebilecek maksimum sıcaklık yükselmesine oranıdır :

$$\eta_H = \frac{T_{cb} - T_{ca}}{T_{ha} - T_{ca}} \quad (3.4)$$

F_G faktörünün bulunmasında, Z ve η_H 'ın çeşitli sayısal değerleri kullanılarak, çeşitli tipteki borulu değiştiriciler için çizilmiş pek çok grafik mevcuttur(18).

IV . DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Eskişehir, merkez jeotermal kaynağından temin edilen sıcak su 95 °C ye kadar ısıtılıp bir ısı değiştiricisinden geçirilerek meydana gelen kabuk oluşumu, korozyon ve ısı transfer katsayısı ile ilgili araştırmalar bu bölümde verilmiştir.

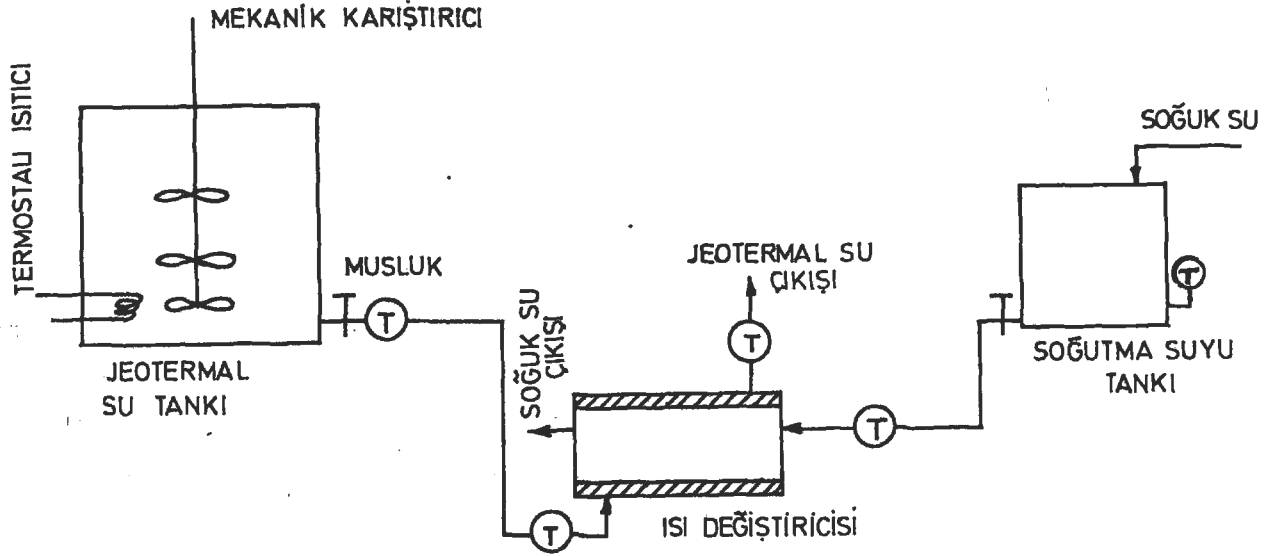
4.1 DENEY DÜZENEGİ

Deneysel çalışmalar sırasında Şekil-4.1 de gösterilen deney düzeneği kullanılmıştır.

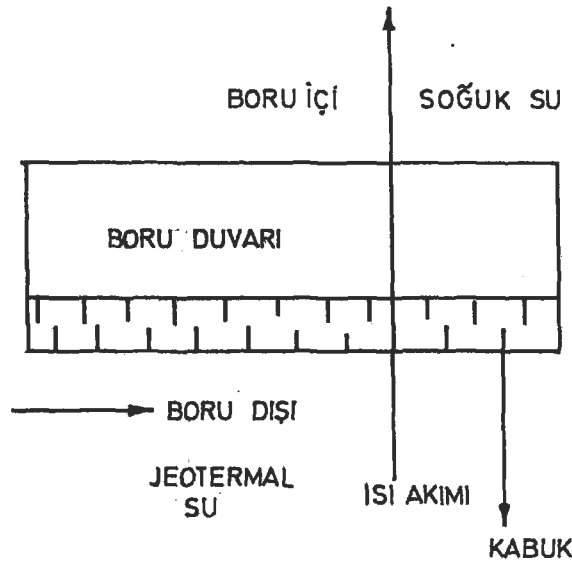
Jeotermal suyun sıcaklığını 95 °C de sabit tutmak ve ısı değiştiricisine sürekli besleme akımı sağlamak amacıyla termostat kontrollü 125 litrelik bir tank kullanılmıştır. Kullanılan tankın kapasitesi ve uygulanan yalıtım, oluşan jelatinimsi yapının sisteme karışmasını önemli ölçüde engellemeyi amaçlamıştır.

Sistemde, 230 mm boyunda, 100 mm çapında dış gövdesi camdan flanşları ve rekorları pirinçten yapılmış ısı değiştiricisi kullanılmıştır(Şekil-4.3). Kabuk oluşumunu gözlemek için ısı değiştirici yüzeyi olarak 5 mm dış çaplı ikişer adet bakır, alüminyum, paslanmaz çelik ve bir adet adi çelik boru kullanılmıştır. Jeotermal suyun giriş ve çıkışı 5 mm iç ve 8 mm dış çaplı lastik hortumlarla sağlanmış olup, suyun giriş debi kontrolü için bir pirinç vana, giriş ve çıkış sıcaklık kontrolü için iki adet cam termometre yerleştirilmiştir. Isı kaybını önlemek üzere ısı değiştirici jeotermal su besleme yolları ya-

lıtılmıştır. Borular her elli saatte ağırlık değişimlerinin saptanması için sökülümüştür. Soğutma suyu sertliği giderildikten sonra sabit debi ile sisteme 25 litrelik bir tanktan verilmiştir.



Şekil-4.1 Kullanılan deney düzeneği şeması



Şekil-4.2 Isı akımının şematik olarak gösterilmesi

4.1.1 ESKİŞEHİR MERKEZ JEOTERMAL SUYUNUN ANALİZİ

Türkiye'de bulunan jeotermal kaynakların detaylı analizi Prof.Dr.Orhan YENAL tarafından yapılmıştır. Eskişehir merkez jeotermal kaynağı için bulunan değerler Tablo-4.1 de verilmiştir(19).

<u>İyonlar</u>	<u>mg/lt</u>
Amonyum	--
Lityum	--
Sodyum	40.0026
Potasyum	1.3841
Kalsiyum	48.2517
Mağnezyum	28.4750
Stronsiyum	--
Baryum	--
Demir	0.1250
Alüminyum	0.3575
Mangan	--
Çinko	0.0120
Krom	--
Bakır	--
Titan	--
Kurşun	--
Klorür	14.6360
İyodür	--
Bromür	--

<u>İyonlar</u>	<u>mg/lt</u>
Florür	0.0167
Sülfat	57.0000
Nitrat	4.2085
Nitrit	--
Hidrofosfat	0.2600
Karbonat	--
Bikarbonat	299.1440
Hidroarsenat	0.2203
Metaborik asidi	1.1570
Metasilikat asidi	68.3340
Toplam sülfür	--

Gazlar

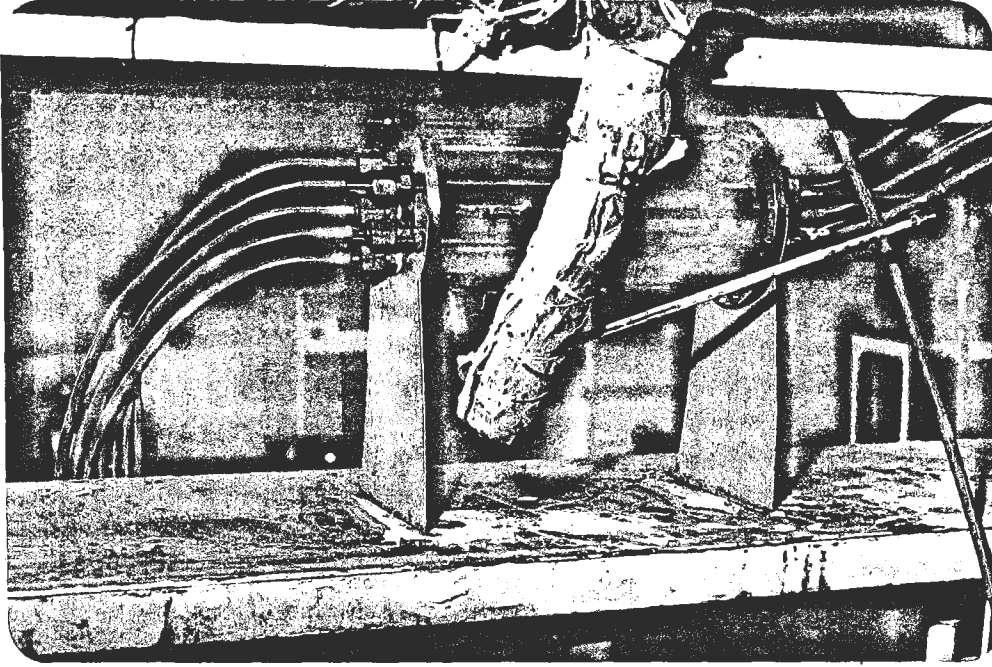
Serbest karbondioksit	5.69 mg/lt
Serbest kürüktlü hidrojen	--

Fiziko Kimyasal Özellikler

İletkenlik	4.6×10^{-4} mho
Temperatür	45 °C
pH	7.4

Tablo - 4.1 Eskişehir Merkez Jeotermal Su Analizi.

Çalışmaya başlamadan önce kaynaktan alınan su numunesinde yapılan katyon ve anyon analizlerinde bulunan değerler yaklaşık olarak tablodakilere uygunluk sağlamaktadır.



Şekil - 4.3 Isı değiştiricisi.

4.2 YÖNTEM

4.2.1 DENEYİN YÜRÜTÜLMESİ

Deneyler, jeotermal suyun giriş ve çıkış sıcaklıkları, soğutma suyunun giriş ve çıkış sıcaklıkları, jeotermal suyun giriş debisi ölçölerek ve günlük çalışma süresi kaydedilerek yürütölmüştür.

Jeotermal su sistemden 55-60 °C lık ısı kaybıyla, ortalama 100 cm³/dak lık bir debi ile geçirilmiş, kabuk oluşumu laminar şartlarda gerçekleşmiştir. Her elli saatlik çalışma süresi sonunda ısı değiştirici boruları çıkarılarak tartılmış, borulardaki ağırlık artışı veya azalması bulunmuştur.

Sistemde deney başlangıcından, deney sonu olan altıyüz

saate kadar ikişer adet bakır, alüminyum, paslanmaz çelik ve bir adet adi çelik boru ile deneyler yapılmış olup, her yüz saatte boruların, (Nikon Apophot araştırma mikroskop'u) alt ve üst yüzeylerinde oluşan kabukların fotoğrafları çekilmiştir. Ayrıca her yüz saatte borulardaki ısı transfer katsayıları hesaplanmıştır.

4.3 ANALİZLER

Gözle ve mikroskopla yapılan gözlemler, boruların ağırlık ölçümleri, korozyon analizi, oluşan kabuğun x-ışını difraksiyon analizi ve ısı transfer katsayılarındaki değişim ile ilgili çalışmalar verilmiştir.

4.3.1 AĞIRLIK ÖLÇÜMLERİ

Deneylere başlamadan önce, 105 °C lik etüvde sabit tartımları alınan borular, her elli saatlik deney süresi sonunda çıkartılıp tekrar sabit, tartıma getirilmiştir. Bu şekilde ısı değiştiricisi borularının zamana karşı ağırlık artışları veya kayıpları bulunmuştur.

Boruların ısı değiştiricisinden çıkarılışı ve fotoğraflarının çekilişi sırasında dış yüzeylerinde oluşmuş bulunan kabuğu etkilememek için dikkat gösterilmiştir. Ayrıca ısı değiştiricisinden çıkarıldıktan sonra kabuğun, çeşitli yüzeylerle temas ederek dökülmesini önlemek amacıyla boru uçlarına küçük lastik mantarlar takılmıştır.

4.3.2 GÖZLE VE MİKROSKOPLA YAPILAN DENEYLER

Alüminyum, bakır, paslanmaz çelik ve adi çelikten yapılmış boruların üzerinde oluşan kabuğun şekli, yeri, rengi önce gözle görüldüğü şekilde değerlendirilmiş, daha sonra mikroskopla yapılan gözlemler ve çekilen fotoğraflarla, gözle elde edilen sonuçlar arasında bağlantı kurulmaya çalışmıştır. Yapılan gözlemlerde yerel veya film tipi kabuk oluşumu, düşey doğrultuda bir yoğunluk değişmesi görülmüştür.

4.3.3 KOROZYON ANALİZİ

Altıyüz saatlik deney sonunda, borular üzerindeki kabuk uzaklaştırılmış ve borular üzerindeki oksit tabakası ASTM standartlarına göre (20) temizlenip, 105 °C de sabit tartıma getirilerek tartılmıştır. Böylece ilk tartımları da bilinen boruların, deney sonunda uğradıkları korozyon kayıpları gram olarak bulunmuştur.

4.3.4 X - IŞINLARI ANALİZİ

Alüminyum, bakır, adi çelik ve paslanmaz çelik borular üzerinde ve jeotermal su tankında oluşan kabuk ile ısı değiş-tiricisi içerisinde biriken tortunun analizleri x-ışınları difraksiyonu ile yapılmıştır.

4.3.4.1 X - IŞINI DİFRAKSİYONU İLE KALİTATİF ANALİZ

X-ışınları difraksiyonuna verilen bir numune ister saf halde bulunsun ister karışım olsun, daima karakteristik bir difraksiyon grafiği oluşturur. Özel bir cisim için bu madde-nin grafiğinin özleşliğine bakarak kalitatif analiz yapılabilir.

Difraksiyon analizinin özel bir üstünlüğü, bir cisim varlığını bileşenleri cinsinden değil, bu cisim numune içinde hâkikatte bulunduğu şekilde açıklamasıdır(8).

4.3.4.2 TEMEL PRENSİPLER

Bir cismin x-ışın grafiği, bu cismin bir karakteristiğidir. Eğer elimizde pek çok sayıda cismin difraksiyon grafiklerinin bir koleksiyonu olsa, bilinmeyen bir cisim, difraksiyon grafiğini hazırlayıp elimizdeki grafikler dizisinden hangisinin tam olarak bilinmeyen grafiğine uyduğuna bakarak bulmamız mümkün olurdu. Bilinen grafikler koleksiyonunun faydalı olabilmesi için oldukça zengin olması lazımdır. Bu takdirde de tek tek grafiklerle karşılaştırarak bir uygunluk bulmak olanaksız olur.

Bilinmeyen grafiğe uyanı çabucak bulabilmek için bilinen grafiklere ait bir sınıflama sistemine ihtiyaç vardır. Böyle bir sistem 1936 da Hanawalt tarafından kurulmuştur. Herhangi bir toz grafiği bir takım(2θ) çizgi mevkileri ve bir takım(I) iza-fi çizgi şiddetleri ile karakterize edilmiştir. Fakat çizgilerin açısız mevkileri kullanılan dalgaboyuna tabidir ve daha esaslı bir miktar çizgilerin her birini oluşturan tabaka (Latis) düzlemlerinin (d) mesafesidir. Bu sebeple Hanawalt grafiklerden her birini grafiğin difraksiyon çizgilerinin (d) ve (I) değerlerini sıralıyarak tanımlamaya ve bilinen grafikleride, grafikteki en kuvvetli çizginin (d) mesafesinin azalan değerlerine göre düzenlemeye karar verdi. Bu düzenleme istenilen grafiği kolayca bulmaya olanak sağlayan bir arama yöntemi sağladı. Bundan sonra grafiği çözme problemi ortadan kaldırıldı ve ilgilenilen cismin

kristal yapısı bilinmese bile metod kullanılabildi(8).

4.3.5 ISI TRANSFER KATSAYISI ÖLÇÜMLERİ

Her yüz saatlik deneysel çalışma süresi sonunda, jeotermal suyun ve soğutma suyunun kararlı haldeki giriş çıkış sıcaklıkları ve debileri ölçülmüştür. Bu ölçümlerden yararlanarak bütün boruların ayrı ayrı ısı transfer katsayıları hesaplanmıştır.

V. VERİLER VE DEĞERLENDİRİLMESİ

5.1 VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Cam bir gövdenin içerisine yerleştirilen bakır, alüminyum, paslanmaz çelik ve adi çelik borular üzerinde yapılan ölçümlerin sonucu sırası ile Tablo-5.1, Şekil-5.1, 5.2, 5.3, ve 5.4 de gösterilmiştir.

Boruların ısı değiştiricisine yerleştiriliş şeklinin kabuk oluşumunu etkilediği (8) göz önünde tutularak sistemde sürekliliği sağlamak amacıyla borular aynı konumda tutulmuştur.

Elde edilen sonuçlar, deneylerin yürütüldüğü altı yüz saat boyunca bakır boruların sürekli ağırlık kaybettiklerini alüminyum, paslanmaz çelik ve adi çelik boruların ise sürekli ağırlıklarını artırdıklarını göstermiştir.

Tablo-5.1 ve Şekil-5.1 de de görüldüğü gibi, bakır borularda kabuk teşekkülü gözlenmesine rağmen, (Resim-1, 2, 3, 4) ağırlık ölçümlerinin yapıldığı altı yüz saat boyunca ağırlık kaybı olmuştur. Bu kaybın nedeni jeotermal suyun içerisinde bulunan iyonlarla bakırın reaksiyon sonucu olan ağırlık azalması-

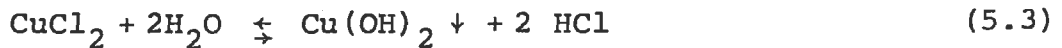
dır. Bakırın jeotermal su ortamında oksitlenme ve reaksiyon sonucu uğradığı ağırlık kaybının, kabuk birikimi nedeniyle olan ağırlık artışından daha hızlı olduğu anlaşılmıştır. Nitekim mikroskopla yapılan yüzey incelenmesinde, tüm diğer borularda olduğu gibi, önemli miktarda sarı ve kırmızı-kahverengi oksitlenme belirtileri görülmüştür. Ayrıca bu durum sonradan korozyon analizi ile de açığa çıkartılmıştır.

Jeotermal su içerisindeki bakır boruların çözünmesi ve oksijenin hidroksil iyonuna indirgenmesi ile,



Başlangıçta boru yüzeyindeki çatlak içinde ve bütün yüzeyde bu tepkimeler aynı biçimde yürürler. Metal ve çözeltide yüklerin korunumu ilkesi sağlanır. Çatlak içindeki potansiyel metal yüzeyine (katot) karşı ancak 50-100 mV daha büyüktür. Yine de çatlak içindeki metal çözünmesi artar (aktif bölge). Bu artışla çatlak içinde pozitif yükler (Cu^{++}) çoğalır ve bu artış Cl^- iyonlarının buraya göç etmesi ile dengelenir. Dış bölgeden hidroksil iyonları da göç edebilir, fakat bu göç Cl^- iyonlarından daha yavaş olur(13).

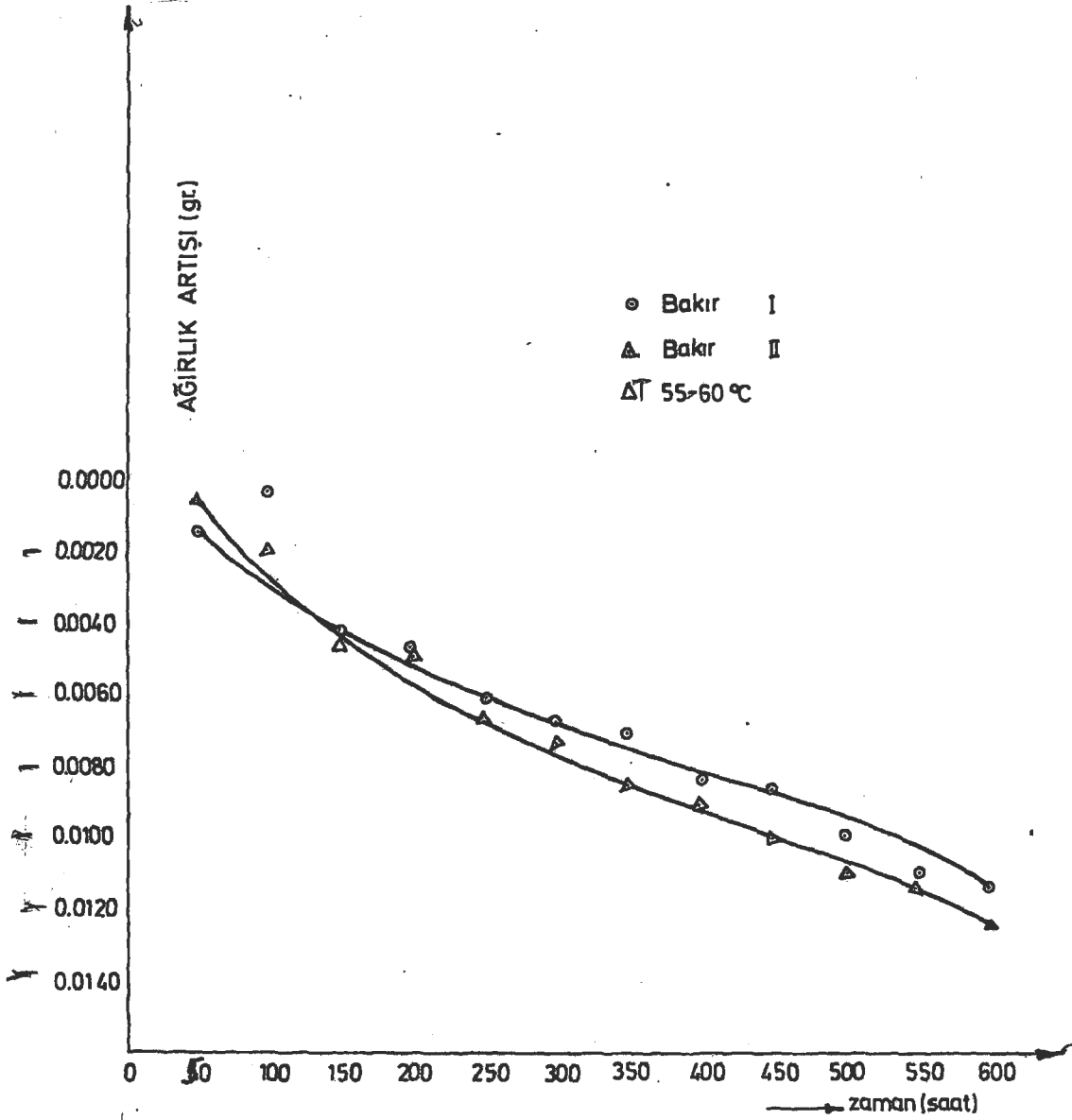
Aşağıdaki denkleme göre,



→ t: ZAMAN(SAAT) ↓ BORULAR	t=0	t=50	t=100	t=150	t=200	t=250	t=300	t=350	t=400	t=450	t=500	t=550	t=600
I. ALÜMİNYUM BORU	12.3234	12.3238	12.3342	12.3245	12.3283	12.3325	12.3354	12.3358	12.3410	12.3465	12.3514	12.3569	12.3626
II. ALÜMİNYUM BORU	12.2415	12.2416	12.2420	12.2423	12.2425	12.2446	12.2481	12.2496	12.2495	12.2543	12.2593	12.2623	12.2659
I. BAKIR BORU	30.3045	30.3032	30.3043	30.3004	30.3000	30.2984	30.2979	30.2975	30.2962	30.2960	30.2947	30.2936	30.2931
II. BAKIR BORU	30.3915	30.3911	30.3896	30.3870	30.3867	30.3849	30.3842	30.3830	30.3825	30.3815	30.3805	30.3802	30.3791
I. PASLANMAZ ÇELİK BORU	20.3353	20.3368	20.3369	20.3372	20.3375	20.3385	20.3384	20.3397	20.3410	20.3407	20.3434	20.3454	20.3472
II. PASLANMAZ ÇELİK BORU	20.3258	20.3269	20.3275	20.3276	20.3278	20.3300	20.3319	20.3335	20.3341	20.3363	20.3367	20.3386	20.3407
ADİ ÇELİK BORU	34.3737	34.4396	34.4410	34.4591	34.5320	34.5440	34.6580	34.7166	34.7760	34.8746	34.9800	35.0650	35.1110

Tablo - 5.1 Sistemin Ağırlık Ölçüm Sonuçları

tipik bakır klorürleri sulu çözeltilerinde çözünmeyen metal hidroksidi ve serbest aside ayrışırlar. Klorür ve hidrojen iyonu bakırın çözünmesini hızlandırır. Eşitlik(5.1). Bu şekilde metalin çözünmesi artar ve sonuç olarak bakır borunun korozyonu hızlanır(13).



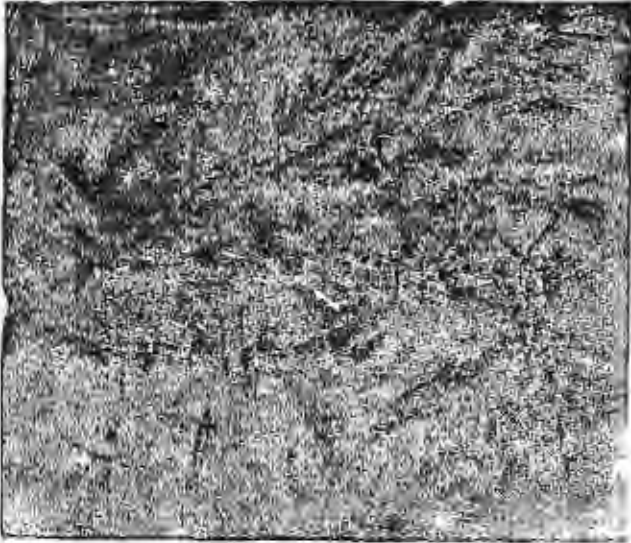
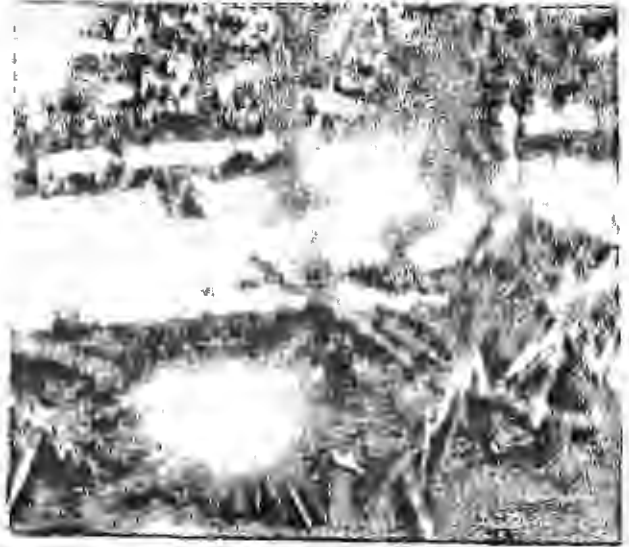
Şekil-5.1

Bakır boruların zamana karşı ağırlık değişimleri.



Resim-1: Başlangıçta bakır-I boru üst yüzeyinin yüz kez büyütölmüş resmi.

Resim-2: Yüz saatlik deney sonunda bakır-I boru üst yüzeyinde oluşın kabuğun yüz kez büyütölmüş resmi.



Resim-3: Dörtöüz saatlik deney sonunda bakır-I boru yüzeyinde oluşın kabuğun yüz kez büyütölmüş resmi.

Resim-4: Altıyüz saatlik deney sonunda bakır-I boru üst yüzeyinde oluşan kabuğun yüz kez büyütülmüş resmi.



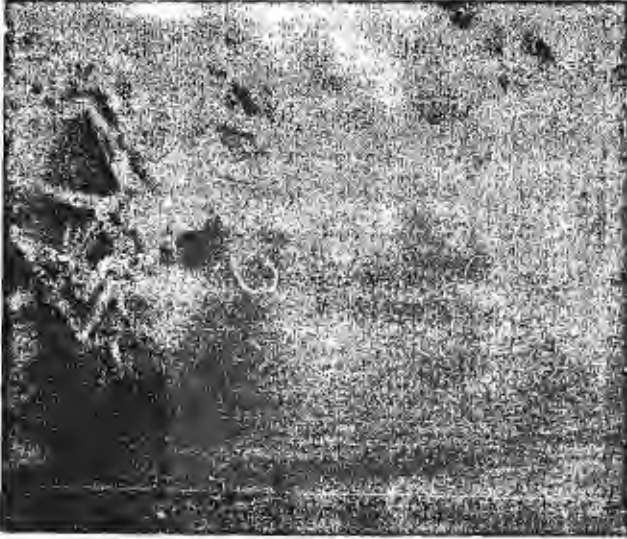
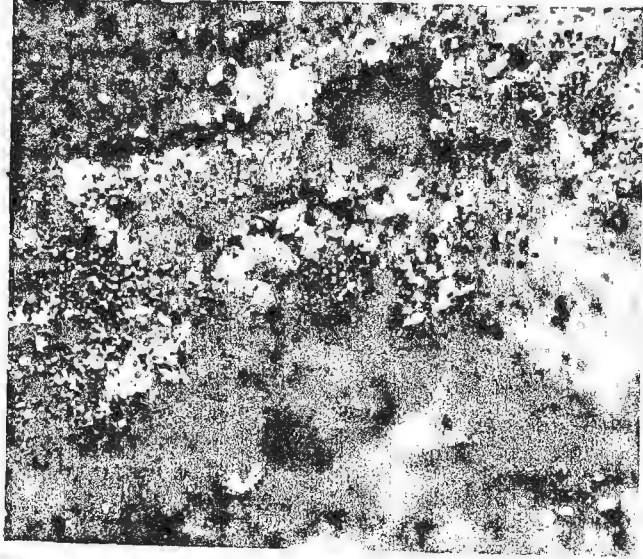
Alüminyum borularda kabuk artışı resim-5, 6, 7, 8 ve Şekil-5.2 den de açıkça görülebilir. Kabuk ilk olarak boru yüzeyi üzerindeki çatlaklarda ve belli merkezlerde oluşmakta, sonra yana doğru artarak bütün yüzeyi kaplamaktadır.



Resim-5: Başlangıçta alüminyum-I boru üst yüzeyinin yüz kez büyütülmüş resmi.

Resim-5 ve 6 beraber incelendiğinde, resim-5 de görülen siyah çizgiler ve siyah noktalar alüminyum boru yüzeyindeki çatlak ve oyuk kısımlardır. Aynı yüzeyin yüz saat sonra çekilen (resim-6) resminde, kabuğun ilk defa bu merkezlerde oluştuğu görülmektedir.

Resim-6: Yüz saatlik deney sonunda alüminyum-I boru üst yüzeyinde oluşan kabuğun yüz kez büyütülmüş resmi.



Resim-7: Dört yüz saatlik deney sonunda alüminyum-I boru üst yüzeyinde oluşan kabuğun yüz kez büyütülmüş resmi.

Kabuk önce fiziksel ve kimyasal etkenler sonucunda çekirdek(nükleasyon) oluşturmakta ve bu çekirdek etrafında büyüyen kabuk, kristal yapısını meydana getirmektedir(Resim- 8,9).

Çekirdeklerin meydana gelmesi : Çözünen maddenin, seri hareketlerinden dolayı "kinetik birimler" diye adlandırılan molekül atom ve iyonları çözelti içinde devamlı hareket halinde bulunmaktadır. Düzensiz hareketlerinden dolayı sık sık birbirlerinin çekim alanına girerler birleşir ve ayrılırlar.

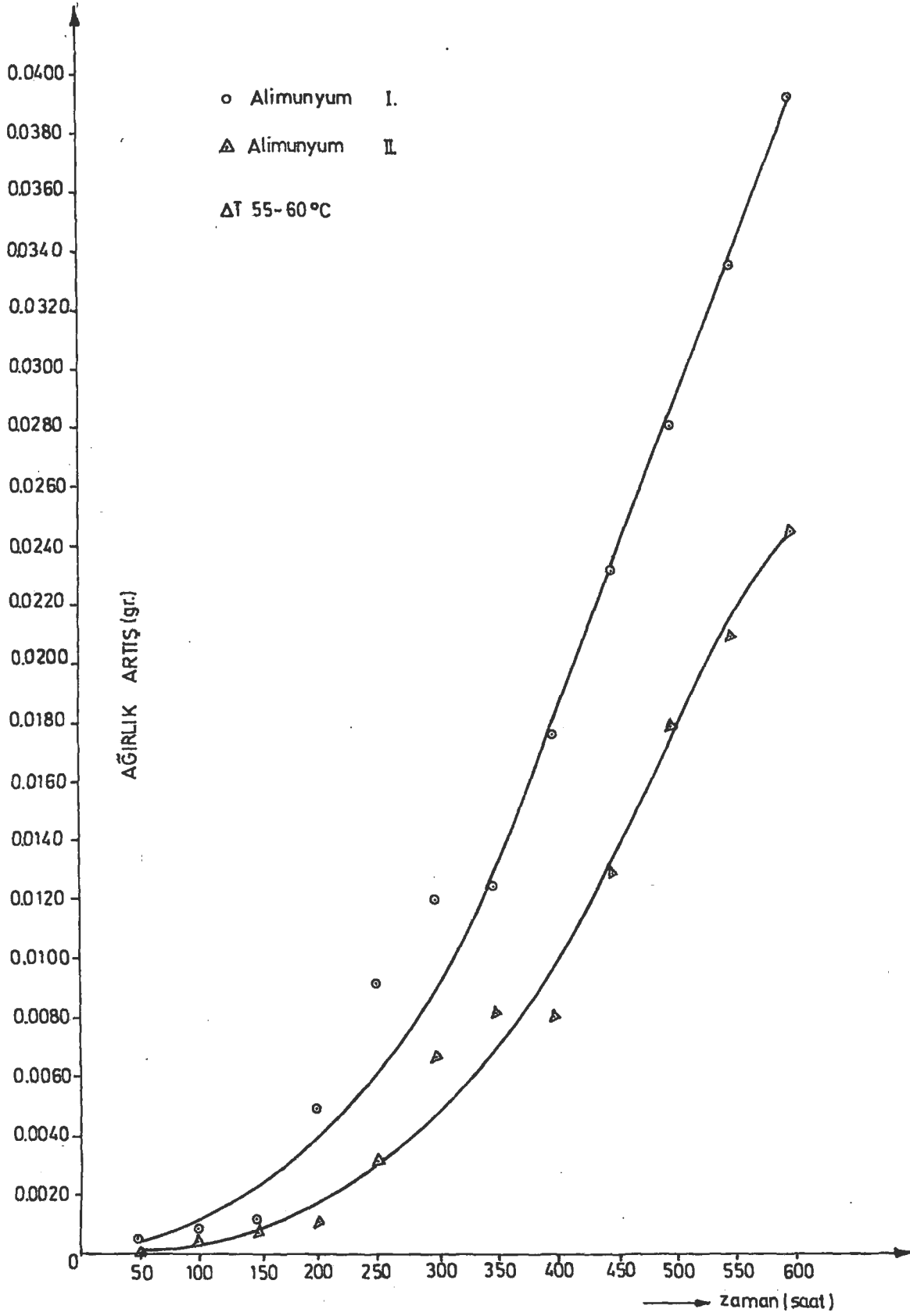
Şayet bunlardan iki tanesi ayrılmadan kalırsa, bunlara başka parçacıklar da katılır ve böylece kümeler meydana gelir. Kümeler parçacıkların eklenmesi ile aşağıdaki aşamalardan geçerek kristalleri meydana getirirler(18).

Küme → Embryo → Çekirdek → Kristal

Resim-8: Alüminyum boru üzerinde oluşan kabuğun kristal yapısının yüz kez büyütülmüş resmi.(200 saat).



Resim-9: Bakır boru üzerinde oluşan kabuğun kristal yapısının yüz kez büyütülmüş resmi (500 saat).



Şekil - 5.2
Alüminyum boruların zamana karşı ağırlık artışları



Resim-10: Altıyüz saatlik deney sonunda alüminyum-I boru üst yüzeyinde oluşan kabuğun yüz kez büyütülmüş resmi.

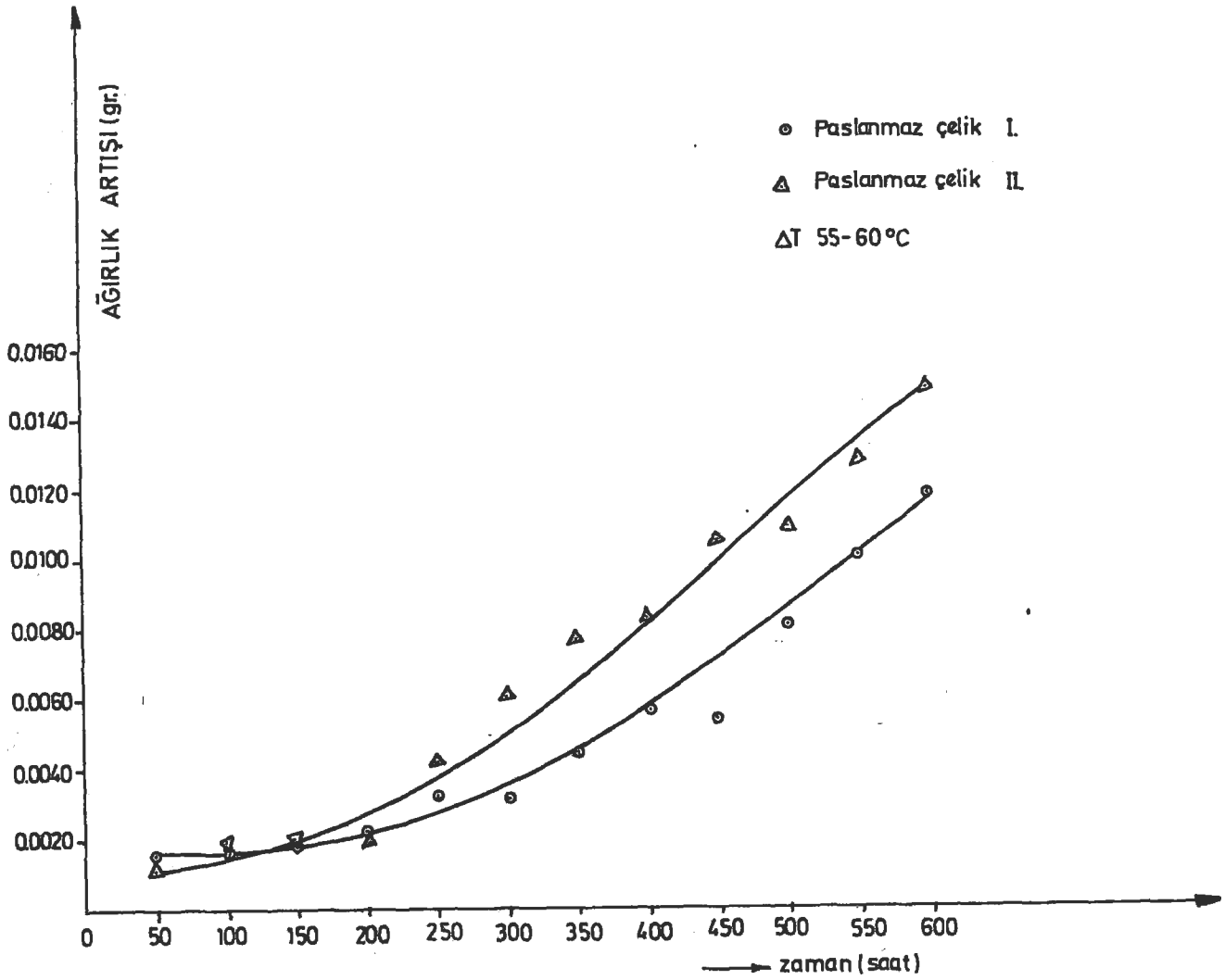
Paslanmaz çelik borularda ise kabuk teşekkülü nedeniyle olan ağırlık artışı altıyüz saatlik zaman içerisinde hızlanarak artmıştır(Resim-11, 12, 13, 14). Bunun nedeni, yüzeydeki çekirdek oluşumunun kabuklaşmayı, aktif merkezlerin artmasıyla hızlandırmasıdır.

II.nolu paslanmaz çeliğin daha fazla ağırlık artışı göstermesinin nedeni, eşanjörün alt konumuna yerleştirilmiş olmasından ileri gelebilir. Alt kısımda katı çökelti konsantrasyonunun, gravmetrik nedenlerle daha fazla olması beklenebilir (Tablo-5.1, Şekil-5.3).

Adi çelik boru pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu için, kristallenme açısından daha fazla aktif yüzey sağlamıştır. Buna rağmen paslanmaz çelikte görülen hızlanma süresi, burada dört yüz saat civarında tamamlanmakta ve bundan sonra kararlı değer için yatıksınlaşmaktadır(Şekil-5.4). Bu davranış adi çelik üzerinde oluşan kabuğun konikleşmesi, belli bir miktardan sonra aktif yüzeyi artıran karakterde olmamasına ve gravmetrik

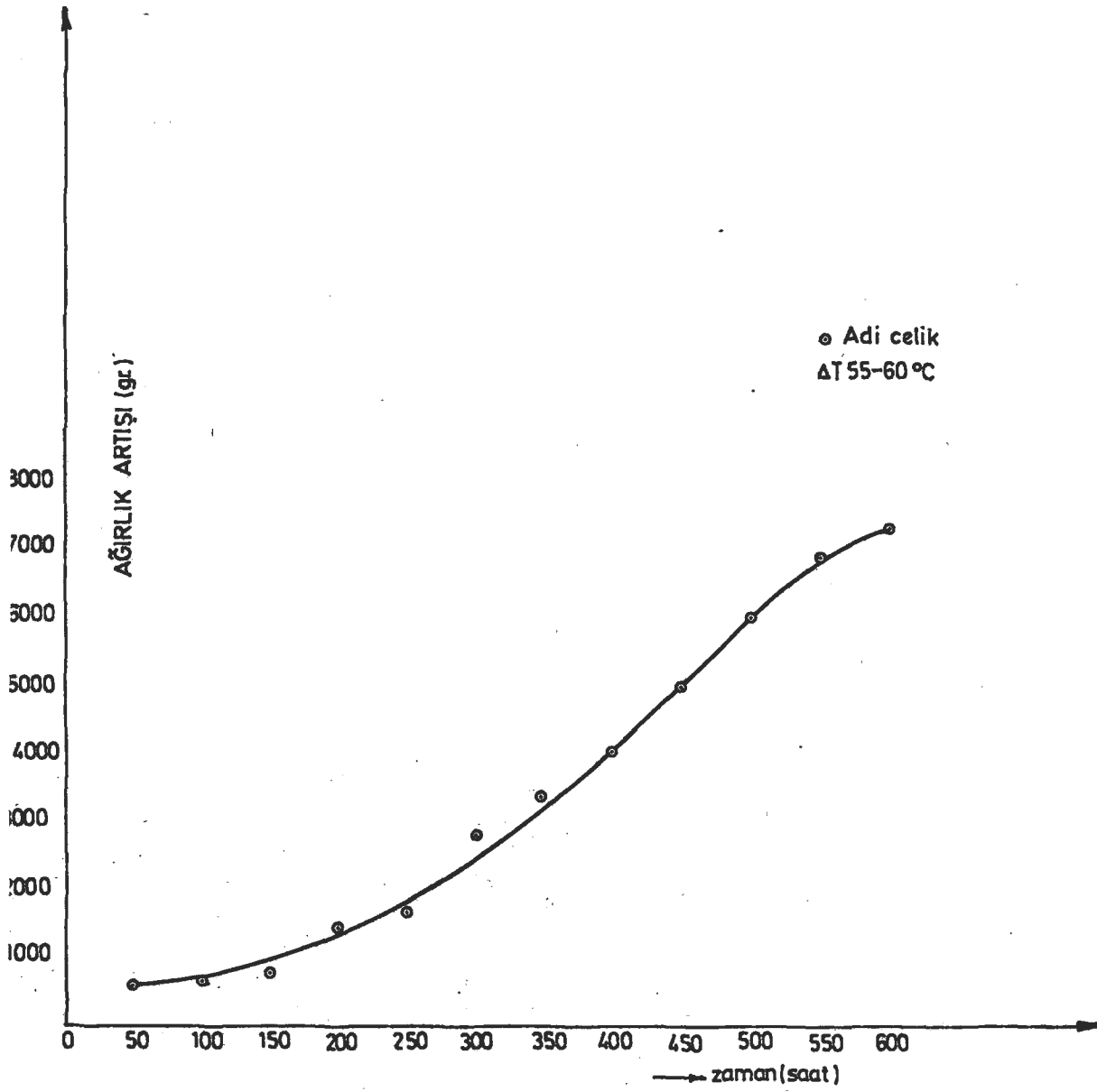
etkiye açık olmasına bağlanmıştır.

Tablo-5.1, 5.2, Şekil-5.1, 5.2, 5.3 ve 5.4'den de görüldüğü gibi, ısı değiştiricisinin ortasına yerleştirilen adi çelik borunun çözeltiyle daha fazla temas etmesi sonucu ve eşanjörde alt konumda olan alüminyum-I, paslanmaz çelik-II borularında, kabuk birikimi diğer borulara nazaran daha fazla olmuştur.



Şekil - 5.3

Paslanmaz çelik boruların zamana karşı ağırlık artışları.



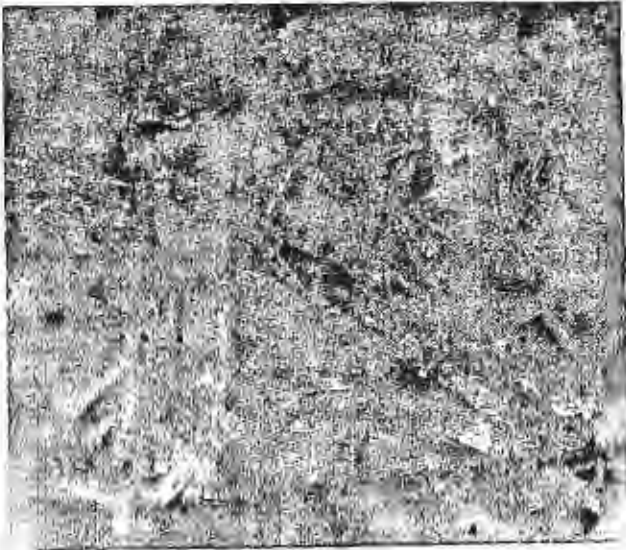
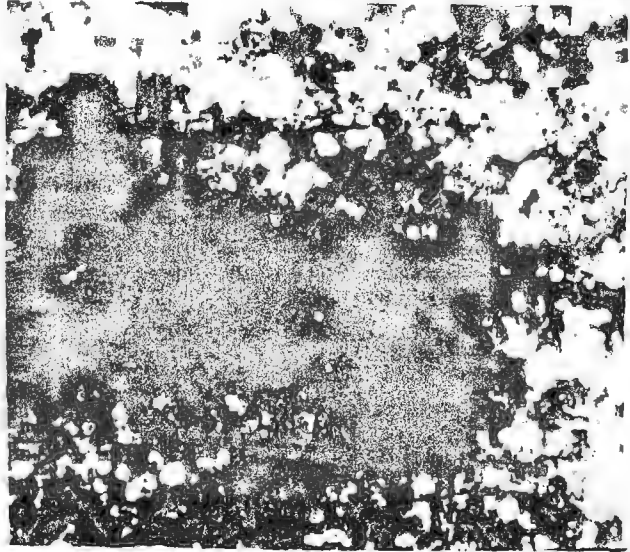
Şekil-5.4

Adi çelik borunun zamana karşı ağırlık artışı

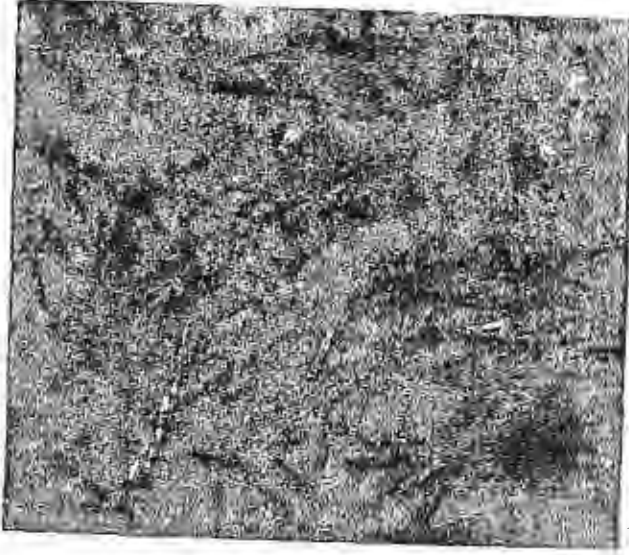


Resim-11: Başlangıçta paslanmaz çelik-II boru üst yüzeyinin yüz kez büyütülmüş resmi.

Resim-12: Yüz saatlik deney sonunda paslanmaz çelik-II boru üst yüzeyinde oluşan kabuğun yüz kez büyütülmüş resmi.

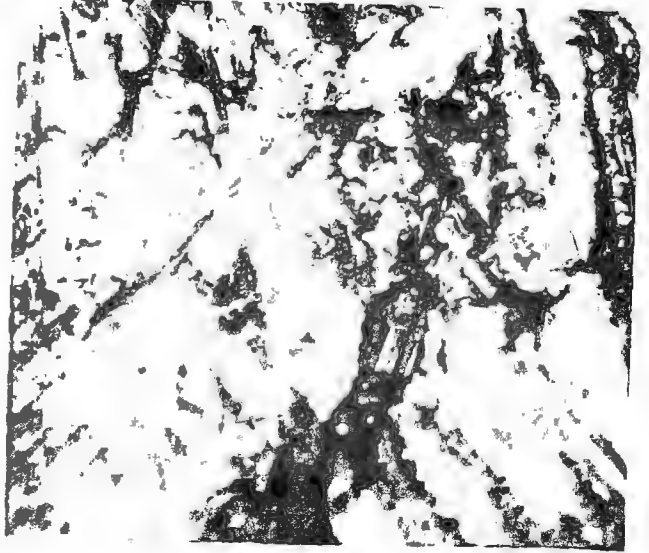


Resim-13: Dört yüz saatlik deney sonunda paslanmaz çelik-II boru üst yüzeyinde oluşan kabuğun yüz kez büyütülmüş resmi.

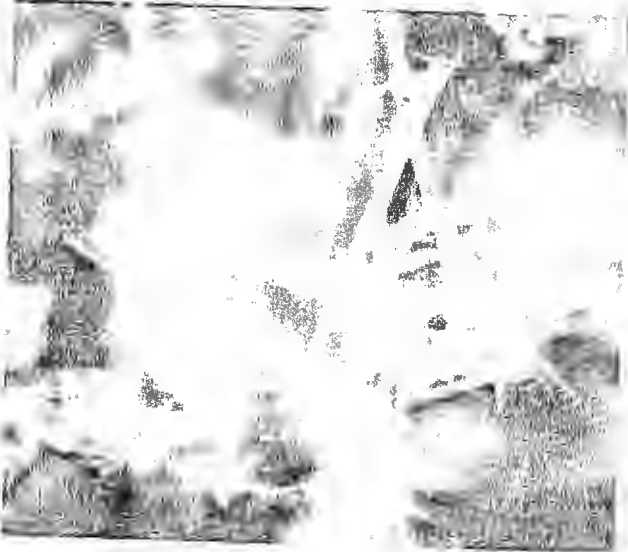


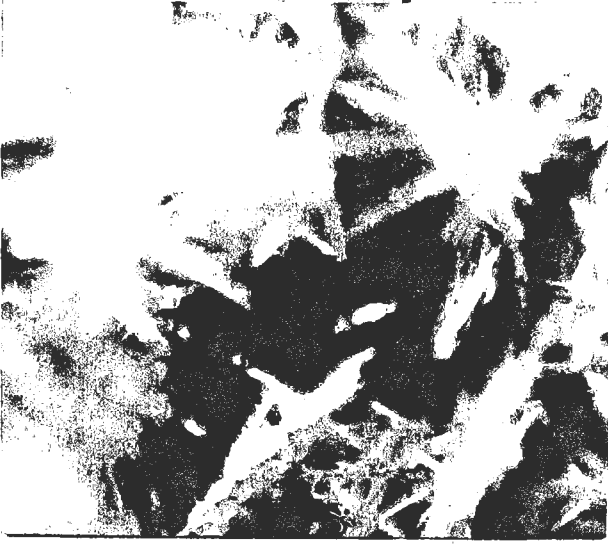
Resim-14: Altıyüz saatlik deney sonunda paslanmaz çelik-II boru üst yüzeyinde oluşan kabuğun yüz kez büyütülmüş resmi.

Resim-15: Başlangıçta adi çelik boru üst yüzeyinin yüz kez büyütülmüş resmi.



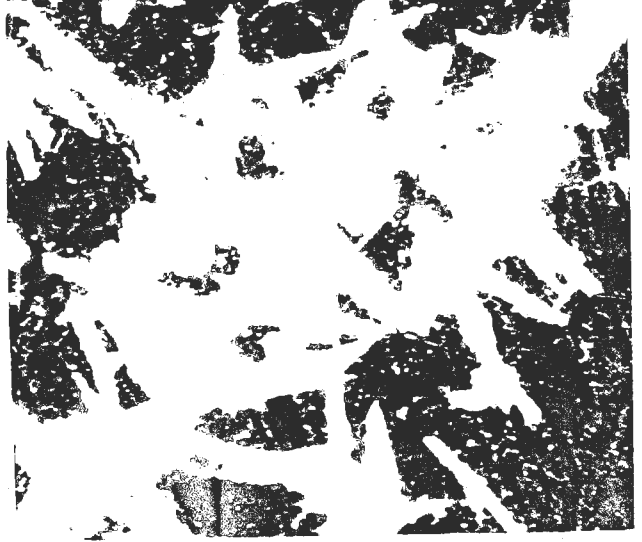
Resim-16: Yüz saatlik deney sonunda adi çelik boru üst yüzeyinde oluşan kabuğun yüz kez büyütülmüş resmi.





Resim-17: Üçyüz saatlik deney sonunda adi çelik boru üst yüzeyinin yüz kez büyütülmüş resmi.

Resim-18: Dört yüz saatlik deney sonunda adi çelik boru alt yüzeyinin yüz kez büyütülmüş resmi.



5.2 GÖZLEM VERİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Deneyssel çalışmalar sonunda boruların mikroskop ile çekilen fotoğraflarının incelenmesinden, besleme kabında ve ısı değiştiricisi içerisinde oluşan jelatinimsi yapı tüm borular üzerinde de görülmüştür. Ancak alüminyum borular ile adi çelik boruda jelatinimsi yapıdan çok kabuk kristalleri gözlenmiştir.

Boruların alt yüzeylerinde, çözelti hareketi ve kendi

ağırlıklarının etkisiyle, üst yüzeylerden daha az kabuk oluşmuştur. Bu durum Ek-2 de boruların çekilen mikroskop fotoğraflarından ayrı ayrı görülebilir.

Bakır ve paslanmaz çelik boruların üst yüzeylerinde daha fazla film tipi, jelatinimsi kabuk oluşmasına rağmen, az miktarda da kabuk kristalleri gözlenmiştir(Ek-2 de resim-27,28).

Alüminyum ve adi çelik borularda kabuk teşekkülü alt ve üst yüzey gözetmeksizin belli merkezlerde yoğunlaşarak arttığı tesbit edilmiştir(Ek-2 de resim-9, 10, 11, 12).

5.3 KOROZYON VERİLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bölüm-2.7.3 de belirtiltiği gibi, jeotermal su içerisinde mevcut mineral tuzlar, iyonlar ve gazlar bakır, alüminyum, çelik gibi metallerin korozyonuna sebep olmaktadır.

Nitekim altıyüz saatlik deneysel çalışma sonunda ASTM (20) standardına göre yüzeyi temizlenmiş bütün boruların ağırlık azalmasına uğradıkları tesbit edilmiştir(Tablo-5.2).

Borular	600 saat sonraki ağırlık kaybı(gr)	% Ağırlık kaybı	600 saat sonraki kabuk miktarı(gr)
I Alüminyum boru	0,2214	1,7965	0,2606
II Alüminyum boru	0,1120	0,9149	0,1364
I Bakır boru	0,0655	0,2161	0,0541
II Bakır boru	0,0646	0,2125	0,0522
I P.Çelik boru	0,0093	0,0457	0,0212
II.P.Çelik boru	0,0231	0,1136	0,0380
Adi Çelik boru	0,9447	2.7483	1.6820

Tablo - 5.2 Korozyon sonuçları ve çeşitli malzemeden yapılmış borularda 600 saat sonunda oluşan kabuk miktarı.

Eskişehir, merkez jeotermal sularında serbest oksijen, karbondioksit ve klorür gibi korozyonu teşvik edici etkenlerin bulunması bakır boruların korozyonuna neden olmaktadır.

I nolu bakır borunun, jeotermal suyun eşanjöre girişine yakın olması nedeniyle; boru üzerinde oluşan kabuğun II nolu bakır boruya nazaran daha fazla sürüklenerek, borunun çözeltiliyle daha çok temasta olması bu borudaki korozyonu artırmıştır.

Alüminyum borularda ise değişen yüzey filminin oluşması ve ortamda Cl^- iyonunun varlığı, ayrıca ortam pH'ının 7.46 olması alüminyum borulardaki korozyonu artırmıştır.

I nolu alüminyum borunun korunumunun ısı değiştiricisinin alt tarafında olması nedeniyle, kabuk oluşumunda olduğu gibi, ağırlık kaybı daha fazla olmuştur.

Adi çeliğin yapısı gereği korozyona karşı direnci, paslanmaz çelikten daha zayıftır. Ayrıca adi çelik borunun yüzeyinin fazla pürüzlü olması (resim-15). korozyonu hızlandırmıştır.

Tablo-5.2 de görüldüğü gibi kabuk miktarı fazla olan borularda ağırlık azalması da fazla olmuştur. Yine boru yüzeylerinin pürüzlülük derecesi ve yapı malzemelerinin gereği, borularda meydana gelen ağırlık kayıplarının farklı olmasında önemli bir etkindir.

5.4 ISI TRANSFER KATSAYISI SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

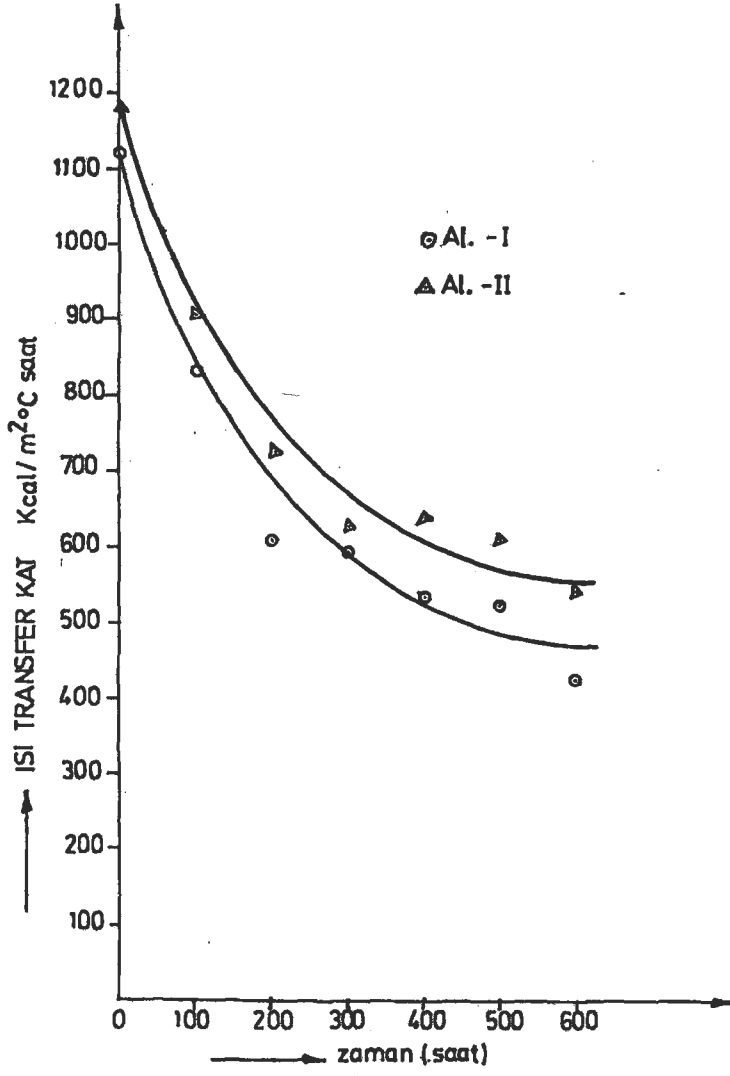
DeneySEL çalışmalar sırasında, her yüz saatte bir, bütün borularda ölçülen ısı transfer katsayıları ile kabuk birikimi

arasında bağlantı kurulmaya çalışılmıştır. Tablo-5.3 de de açıkça görüldüğü gibi, ısı transfer katsayılarında sürekli azalma olmuştur.

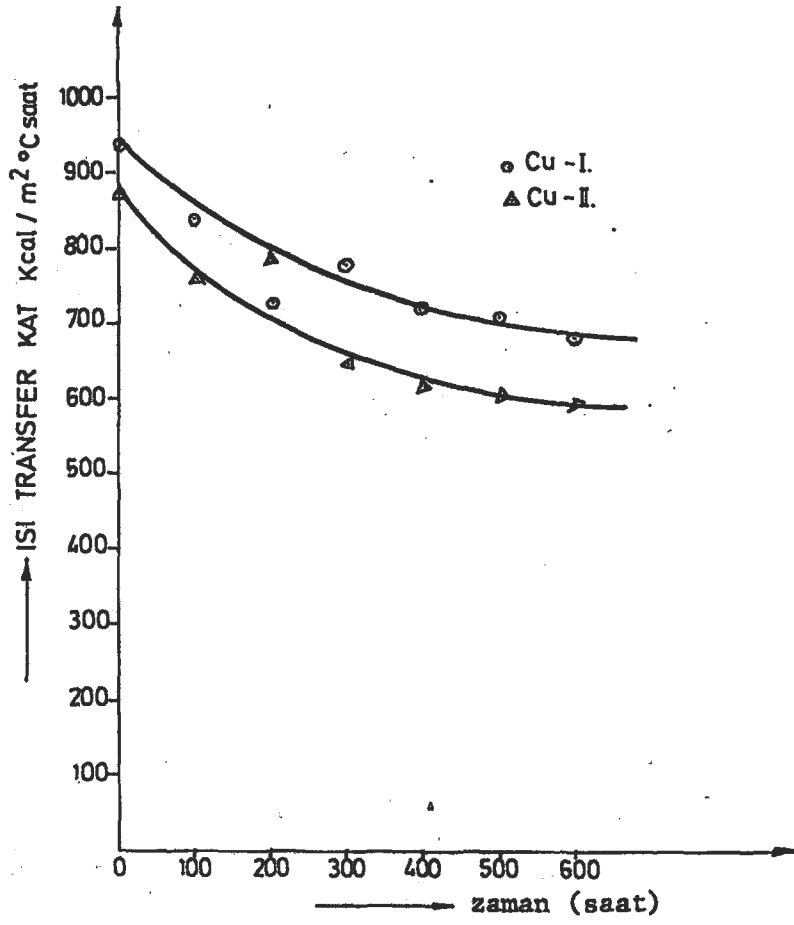
Saat	I.Al	II.Al	I.Cu	II.Cu	I.P.Ç	II.P.Ç	Adi çelik
0	1118	1187	939	876	931	849	834
100	830	910	843	767	830	740	720
200	606	727	728	740	742	667	687
300	594	628	780	650	705	665	668
400	531	640	728	620	626	725	598
500	521	618	713	611	592	593	506
600	425	596	686	600	572	453	469

Tablo - 5.3 Sistemin ısı transfer katsayısı ölçüm sonuçları. (U = Kcal/m² °C saat)

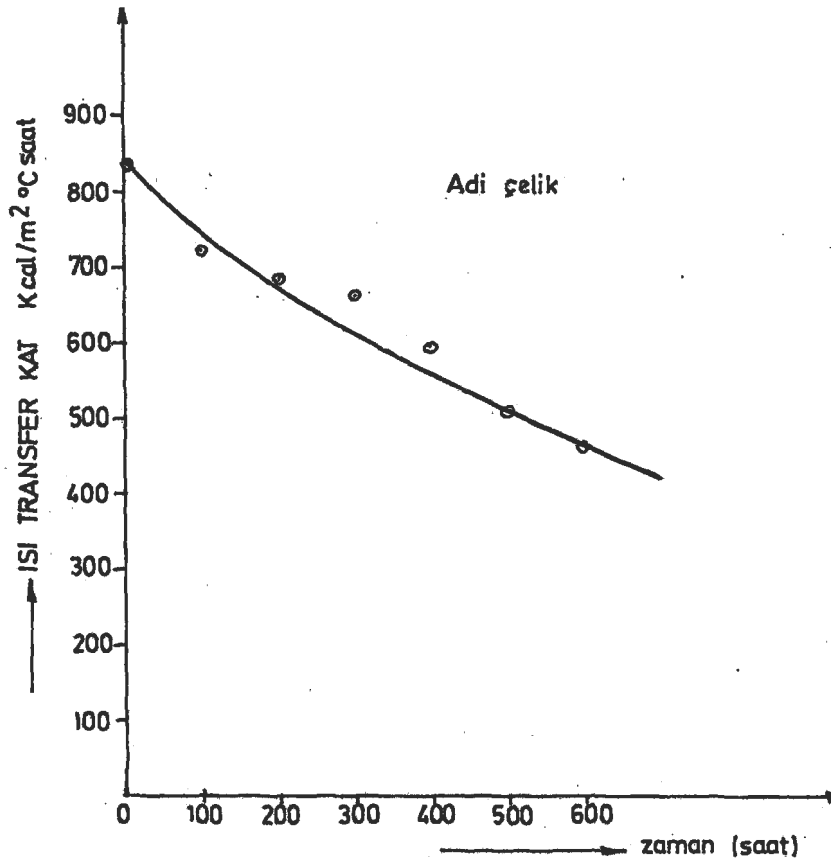
Nitekim Tablo-5.2, 5.3 ve Şekil-5.7, 5.8, 5.9 ve 5.10 birlikte incelendiğinde kabuk miktarının fazla olduğu borularda ısı transfer katsayısındaki düşüş daha fazla olmuştur.



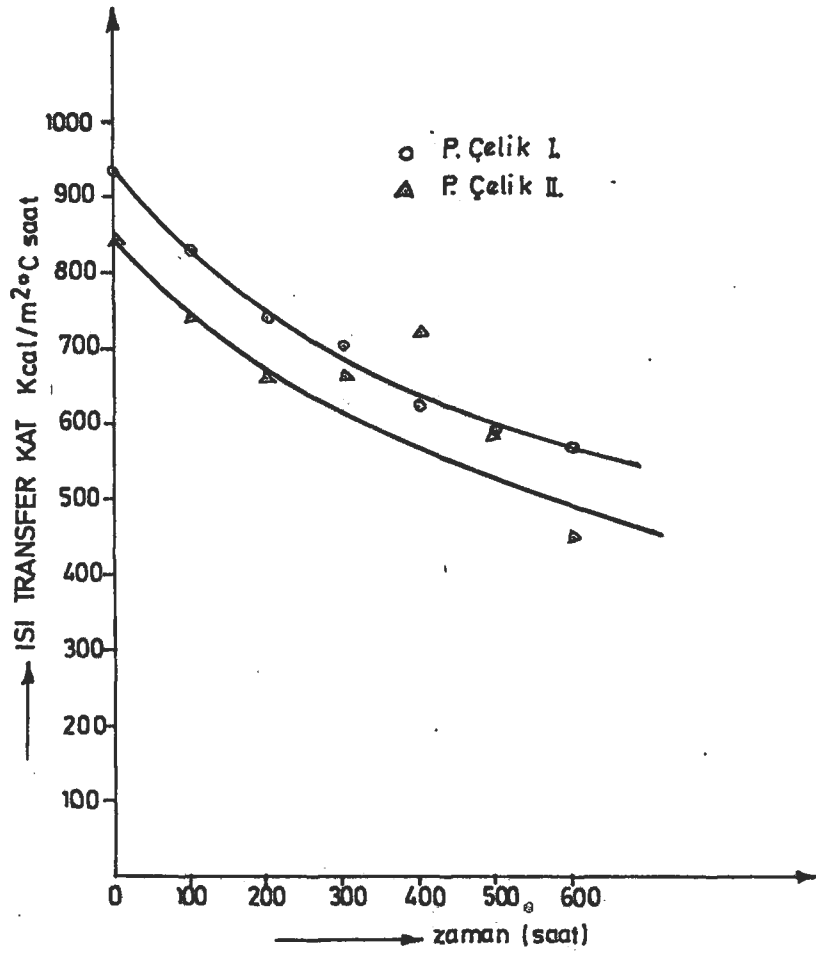
Şekil - 5.7 Alüminyum boruların zamana karşı ısı transfer katsayısında değişme.



Şekil-5.8 Bakır boruların zamana karşı ısı transfer katsayısında değişme.



Sekil - 5.9 Adi çelik borunun zamana karşı ısı transfer katsayısında değişme.



Şekil - 5.10 Paslanmaz çelik borularda zamana karşı ısı transfer katsayısında değişme.

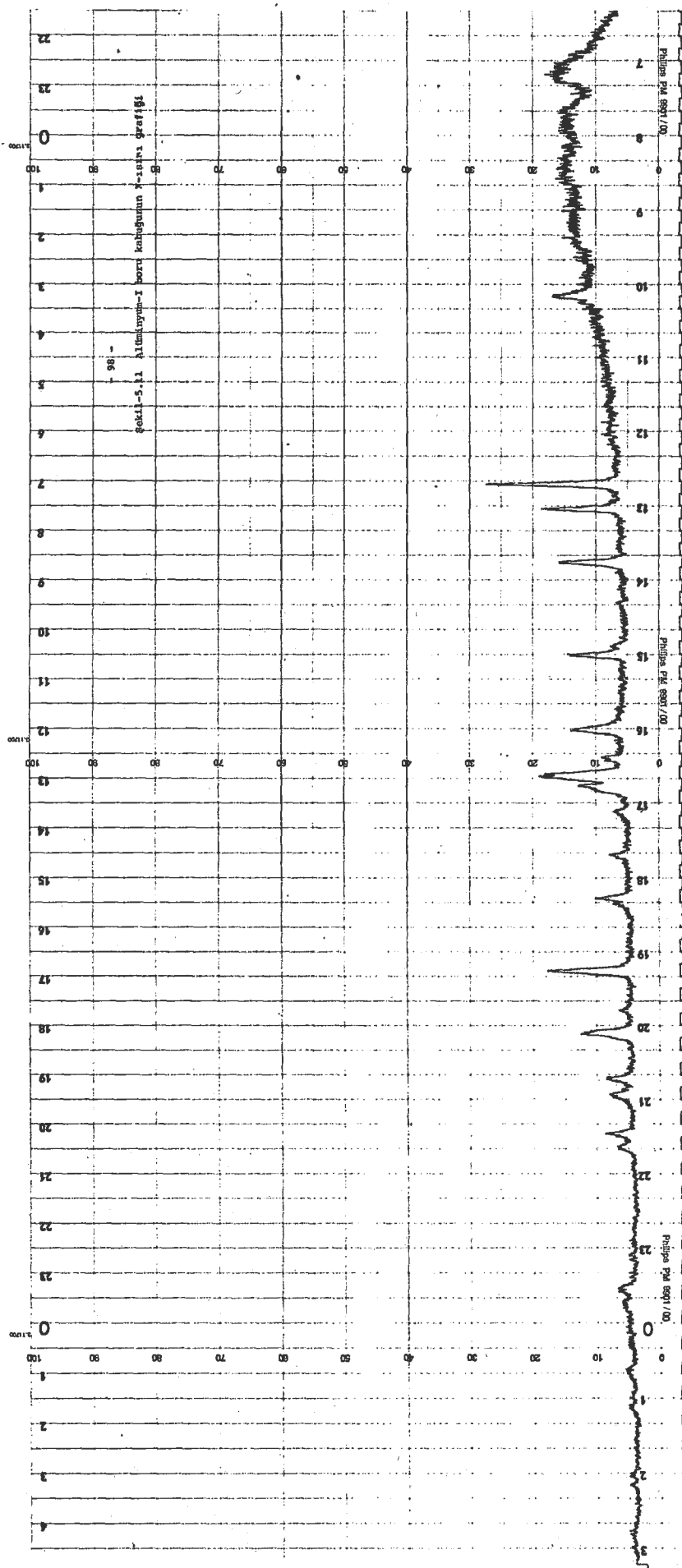
5.5 X-IŞINI DİFRAKSİYONU VERİLERİ VE DEĞERLENDİRMELERİ

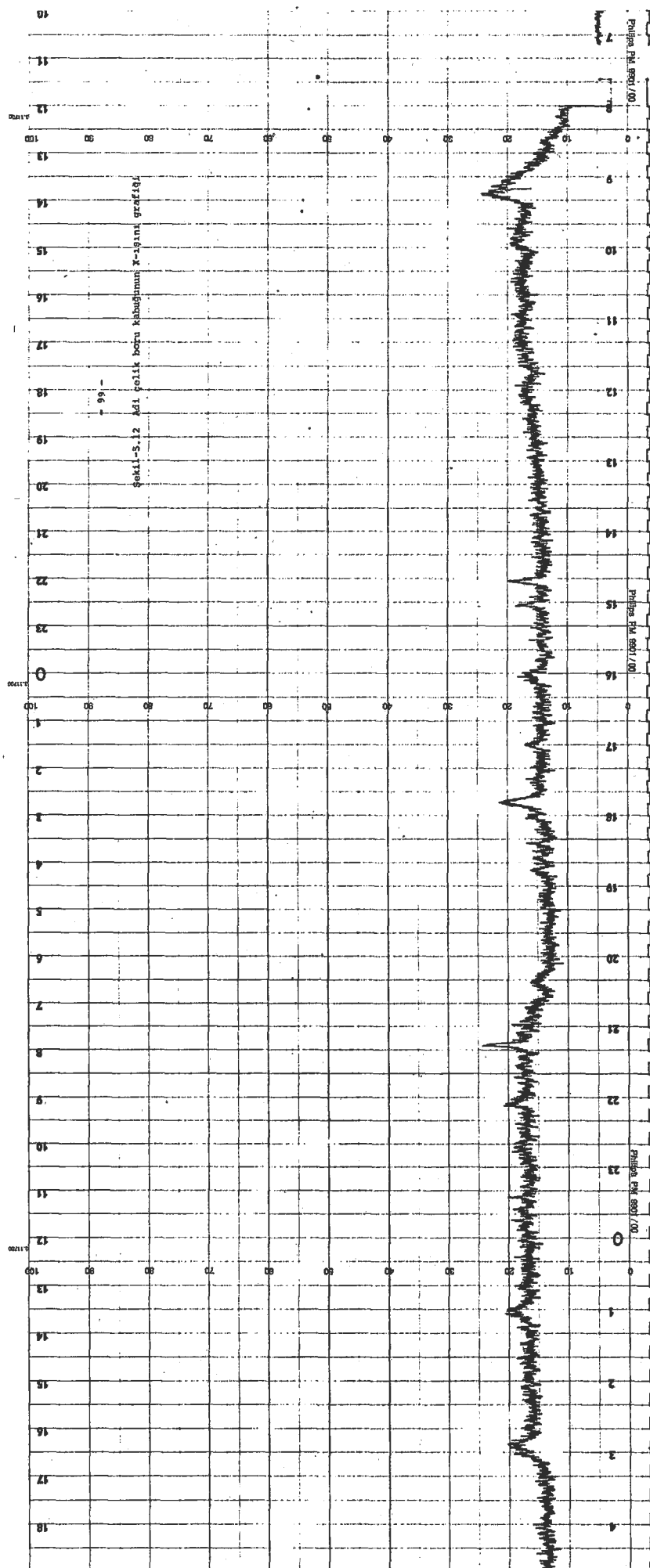
Altıyüz saatlik deney sonunda, alüminyum, bakır, paslanmaz çelik ve adi çelik boruların yüzeylerinde biriken beyaz renkteki kabuk kazınmış ve elde edilen yeterli miktardaki numunelerin X-ışınları difraksiyonu metodu analizlerinin sonucunda,

1- Alüminyum boru kabuğunun (Şekil-5.11), Kalsit + Aragonit (CaCO_3), içerdiği,

2- Adi çelik boru kabuğunun (Şekil-5.12), Aragonit, Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 oldukları,

3- Bakır ve paslanmaz çelik boruların yüzeylerinde biriken kabuğun az olması nedeniyle, X-ışını difraksiyonu analizi yapılamamıştır. Ancak gözle ve mikroskopla yapılan incelemeler bu borularda da kabuğun, alüminyum ve adi çelik borularda olduğu gibi, Kalsit + Aragonit içerdiği görülmüştür.





VI. SONUÇLAR

Eskişehir merkez jeotermal suyunun ısı değiştiricisinden geçirerek, ısısından faydalanmak amacıyla yapılan deneylerde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1- Borular zerindeki oluşan kabuk miktarı adi elik > alüminyum > bakır > paslanmaz elik sırasıyla azalmıştır. Kabuklaşmanın en fazla olduğu adi elik ve alüminyum boru yüzeylerinin, büyük miktarda oksit tabakası içerdiği anlaşılmıştır.

2- Alüminyum-I ve adi elik boru yüzeyinde oluşan kabuğun büyük miktarda Kalsit+ Aragonit (CaCO_3), ayrıca adi elik boru kabuğunda Fe_2O_3 ve Fe_3O_4 olduğu saptanmıştır.

3- Jeotermal su ile temas sonucu olan korozyon hızı, adi elik > alüminyum > bakır > paslanmaz elik sırasıyla azalmıştır.

4- Isı değiştiricisinin ortasında ve alt konumunda bulunan borularda oluşan kabuk miktarının, kenarlarda bulunan borulardan daha fazla olduğu görülmüştür.

5- Isı değiştiricisi boruların alt yüzeylerinde, 'zelti hareketi ve yerçekimi etkisiyle st yüzeylerden daha az film şeklinde kabuk oluşmuştur.

Bakır ve paslanmaz elik borularda, yalnızca film şeklinde, alüminyum ile adi elik boruların alt yüzeylerinde film şeklinde ve alt st yüzey farkı göstermeksizin belli merkezlerde çekirdek tipi kabuk oluşumunun başladığı izlenmiştir.

6- Ölçülen ısı transfer katsayılarında, kabuk miktarının artmasıyla birlikte, tüm yüzeylerde sürekli azalma olduğu görülmüştür. Isı transfer katsayısı altıyüz saatlik operasyon süresi sonunda, Alüminyum > Adi çelik > Paslanmaz çelik > Bakır sırasıyla azalmıştır.

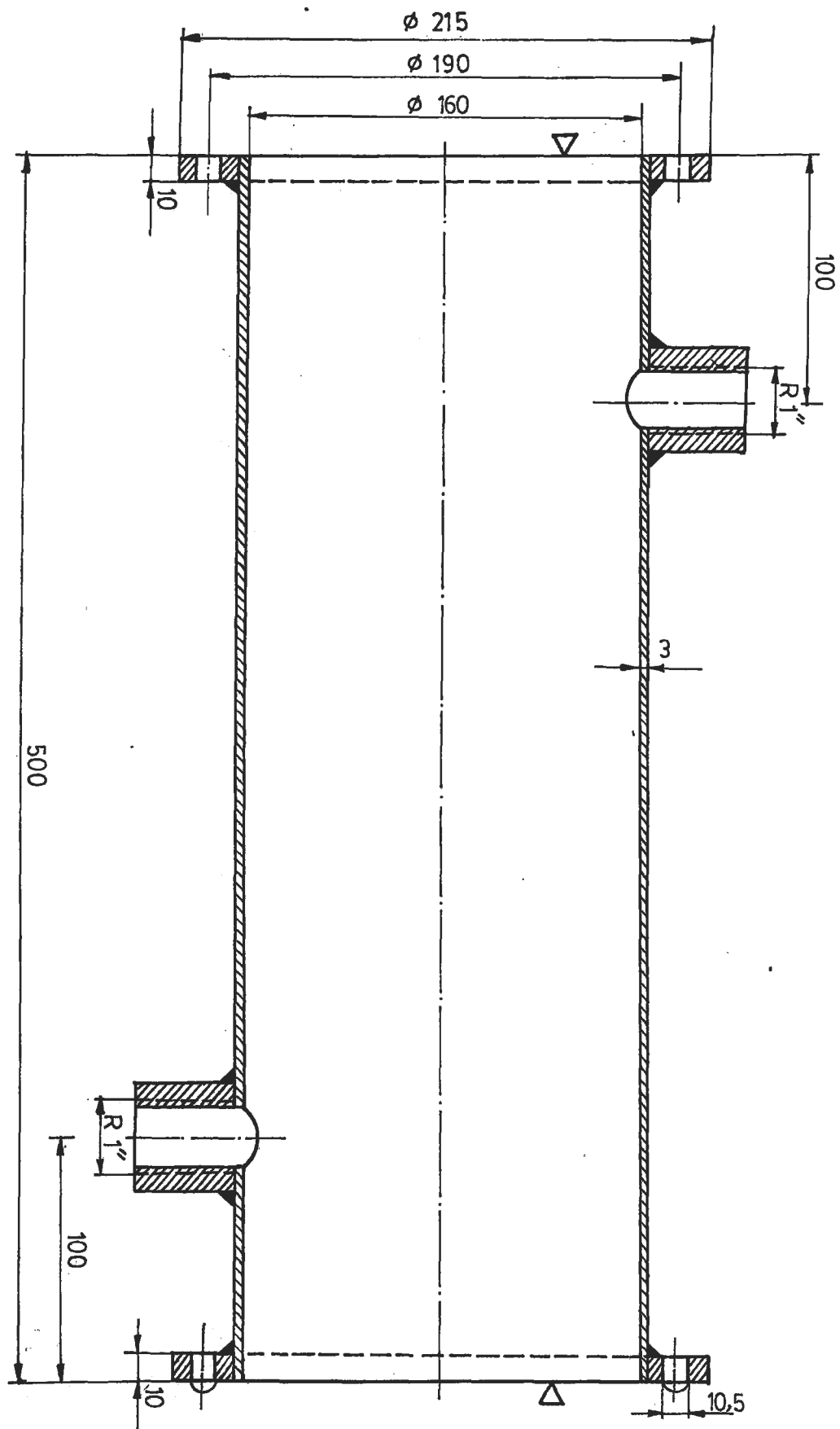
7- Boruların malzeme ve yüzey özellikleri, jeotermal suyun kabuklaşmasını ve korozyonunu doğrudan etkilemektedir.

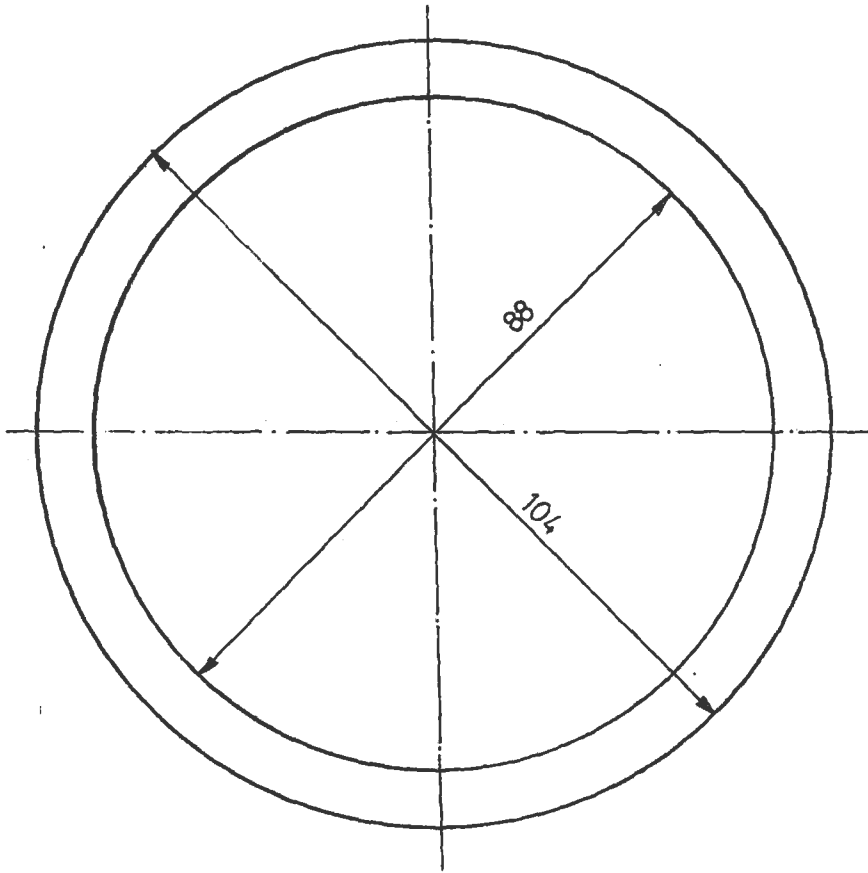
Sonuçların genel değerlendirilmesinden, jeotermal suların konut, sera ve benzeri sistemlerin ısıtılmasında kabuk oluşumu ve korozyonun önemli sorunlar çıkartacağı açıktır. Bu nedenle önlemler alınmalıdır. Bu problemleri önlemek için temel çözümlere gidilmelidir. ancak öncelik ısı değiştiricinin tasarımına etki eden unsurları sağlamak gerekir. Bunlar borunun geometrik şekli ve borular arası aralık ısı geçiş katsayısı ve boru dış yüzeylerindeki kabuklaşma durumunu etkiler. Ayrıca yataklanma tablosunun tasarım şekli çok önemli fiziksel bir unsurdur (21).

Şüphesiz kabuklaşmayı önlemenin diğer yolları da literatürde oluşan yatıkli ısı değiştiricileri (22) ve yer altına doğrudan uzanan yerinde ısı kazanma (23) ve doğrudan temaslı ısı aktarım (24) sistemleridir.

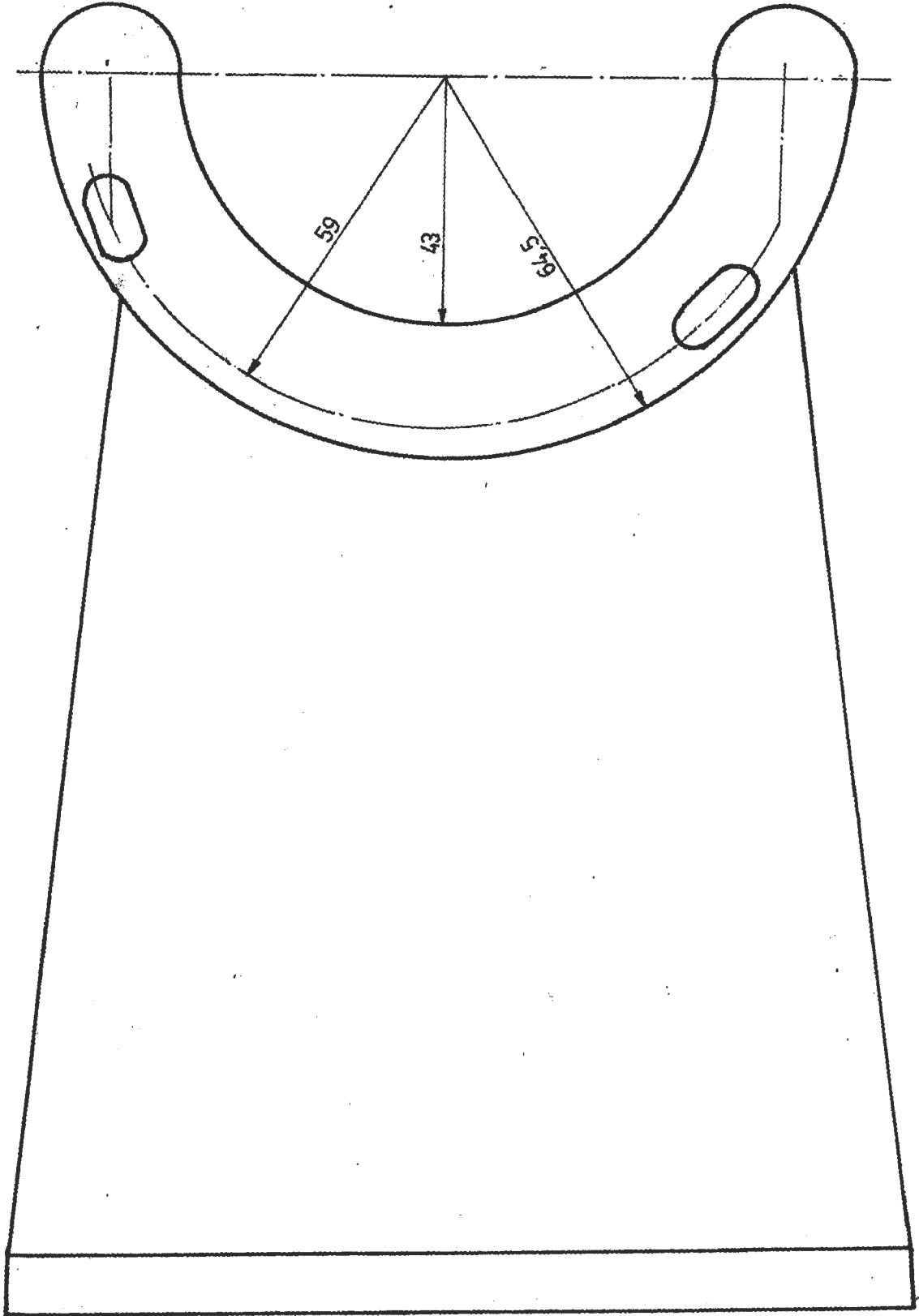
EK-1

- 102 -



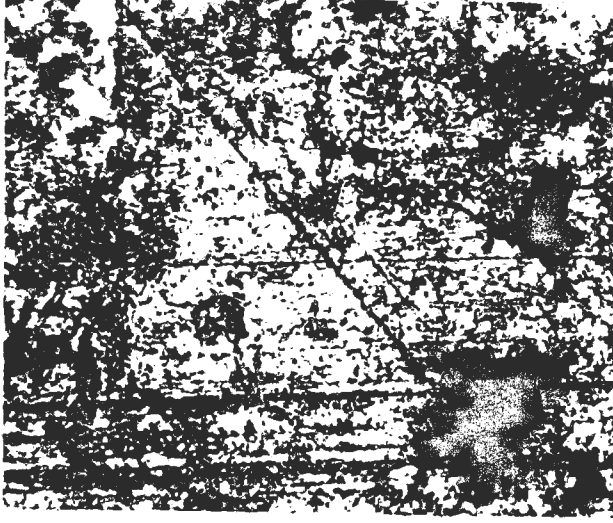


2 ADET CONTA
MALZEME LASTİK

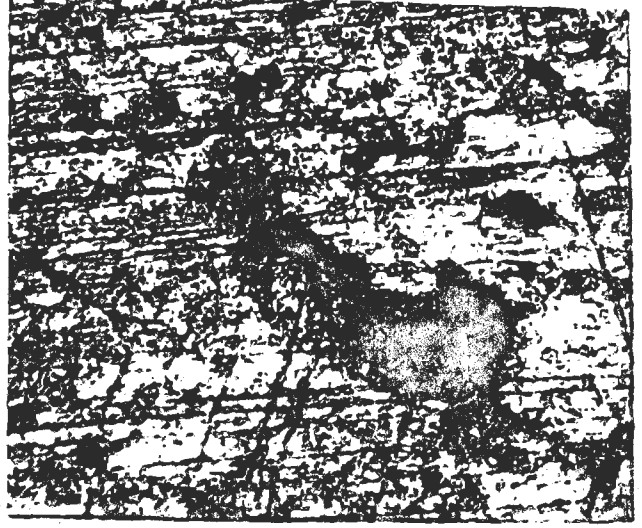


SAĞ ve SOL
2 ADET AYAK
MALZEME: DEMİR SAÇ

Ek-2 Deneysel çalışmalar sırasında boruların alt ve üst yüzeylerinde oluşan kabukların resimleri.



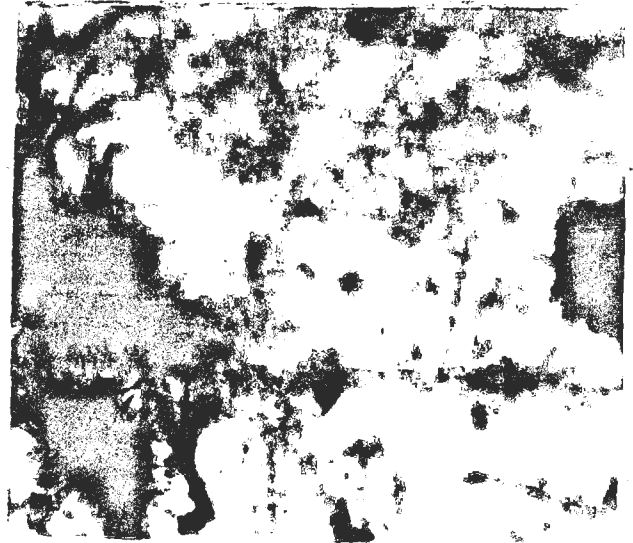
Resim-1 Yüz saat çalışma sonunda Cu-II. borunun üst yüzeyi



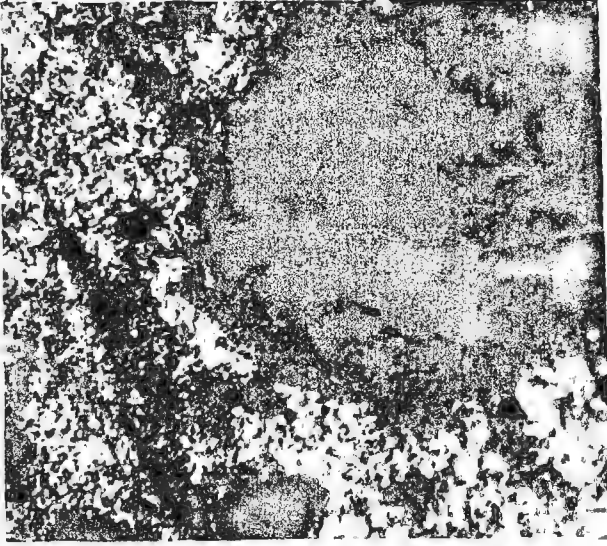
Resim-2 Yüz saat çalışma sonunda Cu-II.borunun alt yüzeyi.



Resim-3 Yüz saatlik çalışma sonunda P.çelik I.borunun üst yüzeyi.



Resim-4 Yüz saatlik çalışma sonunda P.çelik I.borunun alt yüzeyi.



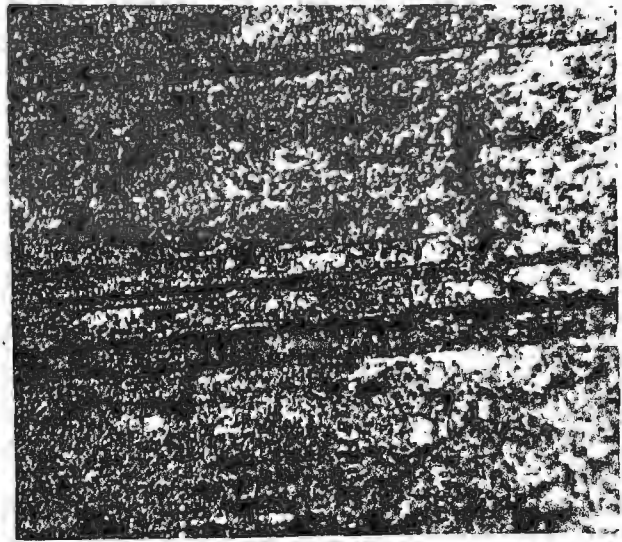
Resim-5 Yüz saatlik deney sonunda Al-II. borunun üst yüzeyi.



Resim-6 Yüz saatlik deney sonunda Al-II. borunun alt yüzeyi.



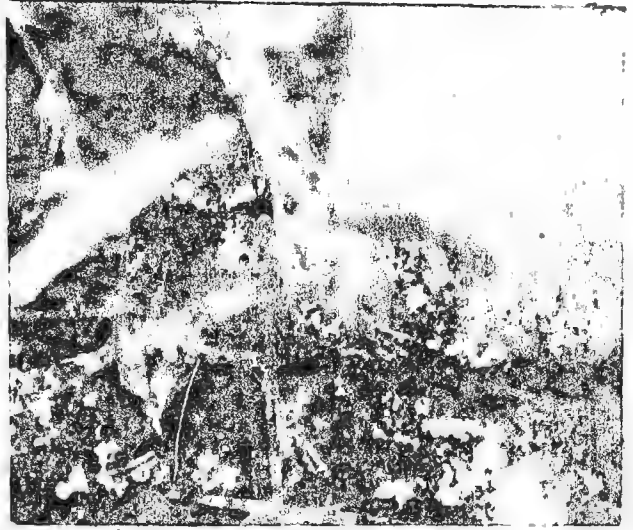
Resim-7 Üçyüz saat sonunda Cu-I. borunun üst yüzeyi



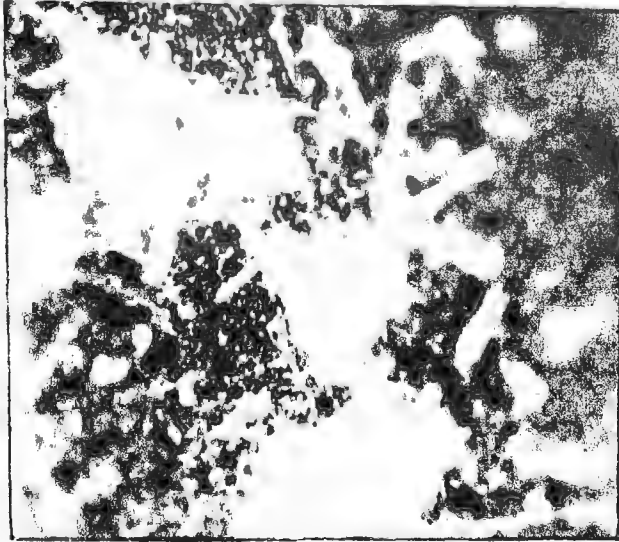
Resim-8 Üçyüz saat sonunda Cu-I. borunun alt yüzeyi.



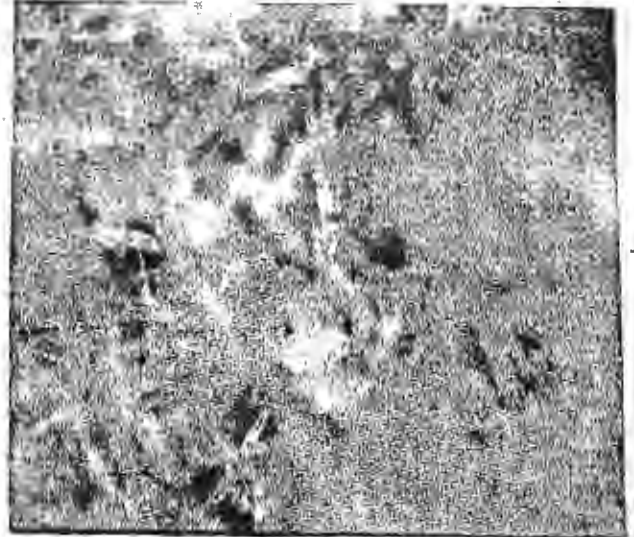
Resim-9 Dörtüz saat sonra
Al-II. borunun üst yüzeyi.



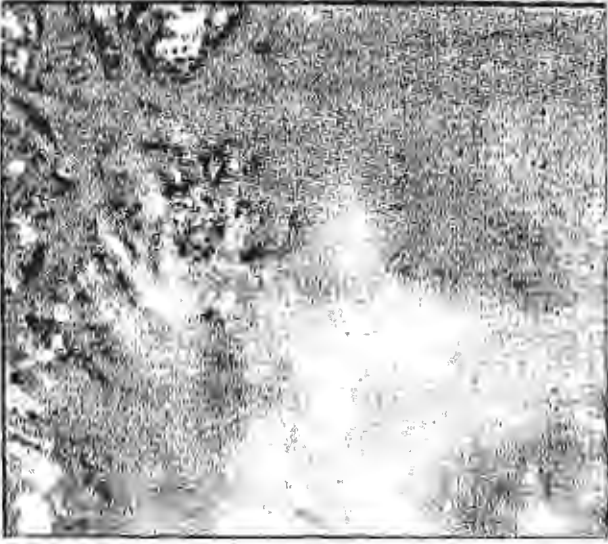
Resim-10 Dörtüz saat sonra
Al-II.borunun alt yüzeyi



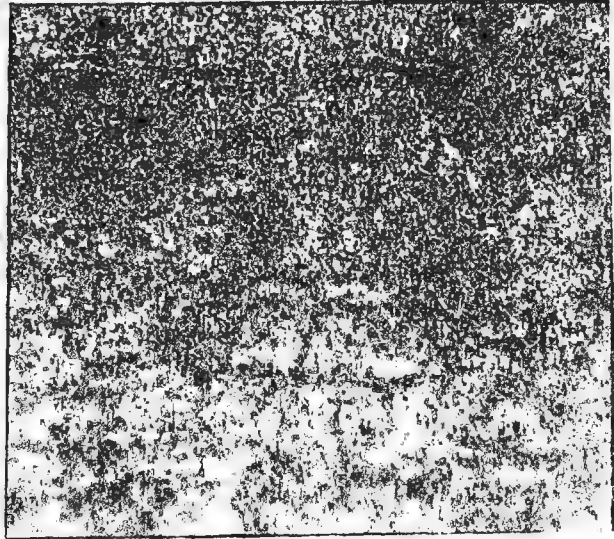
Resim-11 Beşüz saat çalışma
sonunda Adi çelik boru üst yü-
zeyi.



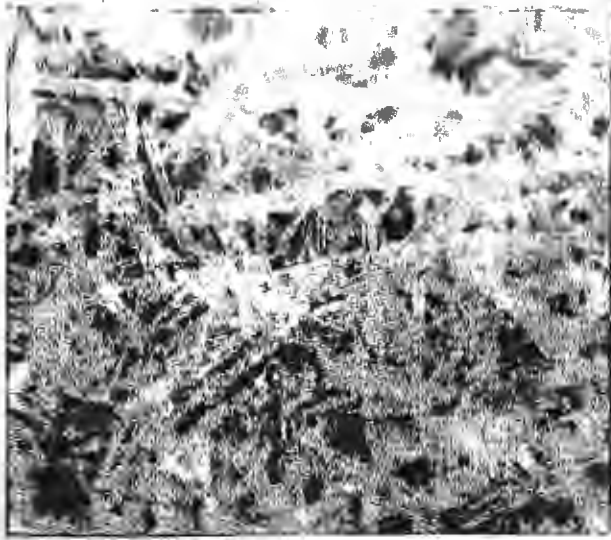
Resim-12 Beşüz saat çalışma
sonunda Adi çelik borunun alt
yüzeyi.



Resim-13 Beşyüz saatlik çalışma sonunda Cu-II.borunun üst düzeyi.



Resim-14 Beşyüz saatlik çalışma sonunda Cu-II.borunun alt yüzeyi.



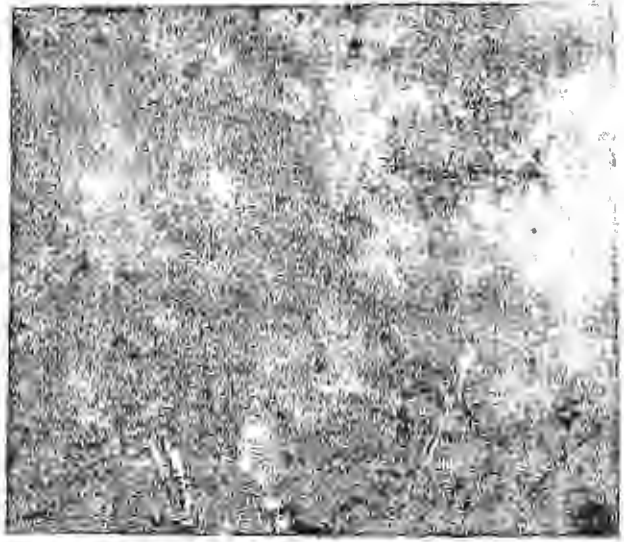
Resim-15 Beşyüz saatlik çalışma sonunda Al-II.borunun üst yüzeyi.



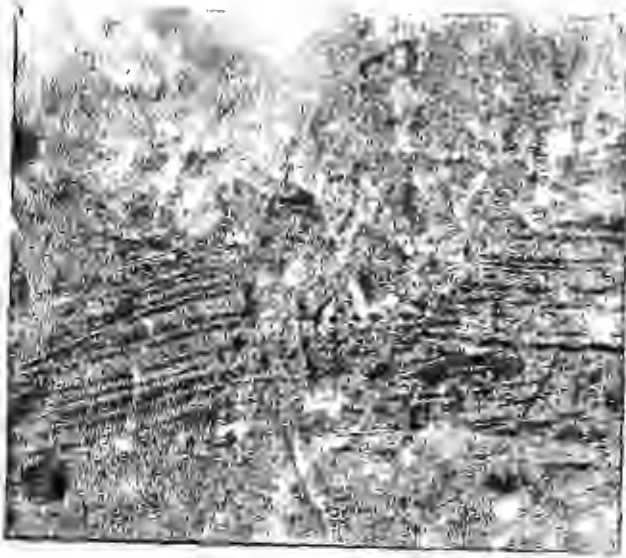
Resim-16 Beşyüz saatlik çalışma sonunda Al-II.borunun alt yüzeyi.



Resim-17 Altıyüz saatlik çalışma sonunda Al-II.borunun üst yüzeyi.



Resim-18 Altıyüz saatlik çalışma sonunda Al-II. borunun alt yüzeyi.



Resim-19 Altıyüz saatlik çalışma sonunda Adi çelik borunun üst yüzeyi.



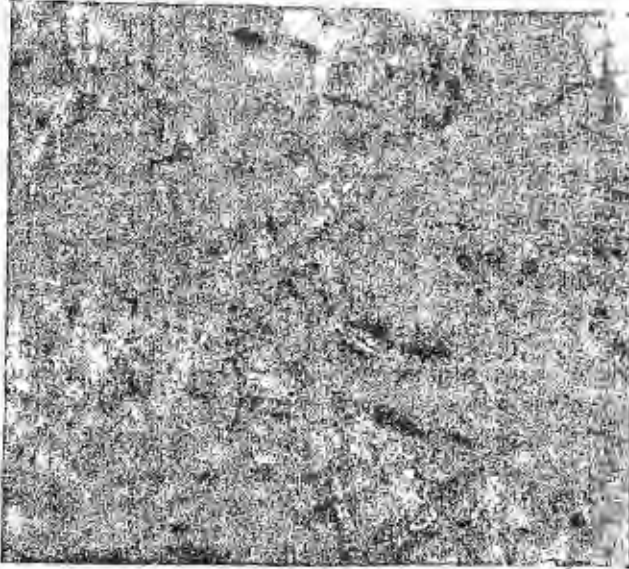
Resim-20 Altıyüz saatlik çalışma sonunda Adi çelik borunun alt yüzeyi.



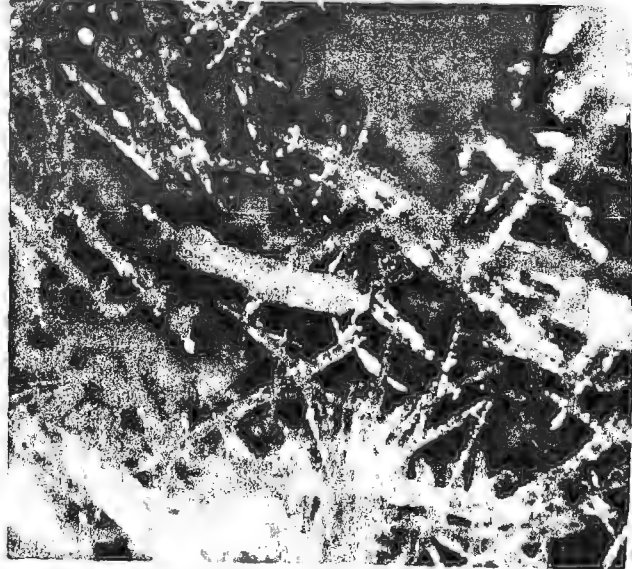
Resim-21 Altıyüz saatlik çalışma sonunda Cu-II. borunun üst yüzeyi.



Resim-22 Altıyüz saatlik çalışma sonunda Cu-II. borunun alt yüzeyi.



Resim-23 Altıyüz saatlik çalışma sonunda P.çelik-II.borunun üst yüzeyi.



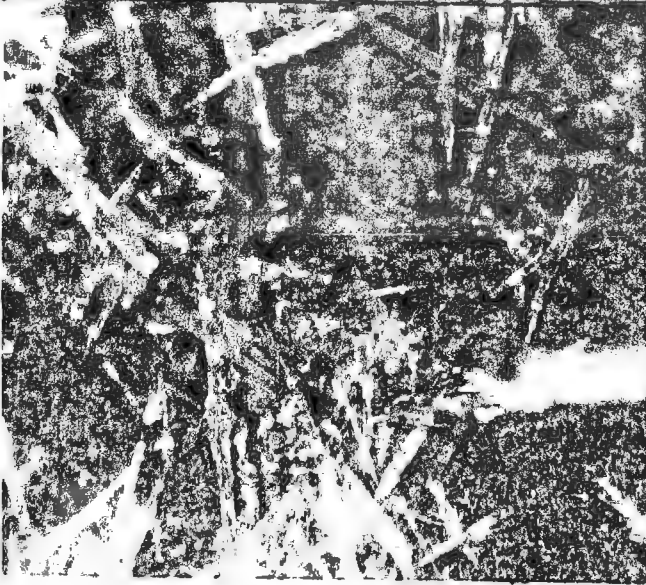
Resim-24 Altıyüz saatlik çalışma sonunda P.çelik-II.borunun alt yüzeyi.



Resim-25 Adi çelik boru üst yüzeyinde oluşan kristalin resmi.



Resim-26 Bakır boru üzerinde amorf ve kristalin bir arada bulunuşu.



Resim-27 Bakır boru yüzeyinde oluşan kabuk kristalleri.



Resim-28 Paslanmaz çelik borunun üst yüzeyinde oluşan kabuk kristalleri.

KAYNAKLAR

- 1- Güç kaynağı Olarak Doğal Buhar Tanıtma Serisi, NO:6 M.T.A. (1978).
- 2- AKKUŞ, Mehmet F., Jeotermal Enerji ve Türkiye'nin Jeotermal Enerji Potansiyeli TUBİTAK, 16, 183, (1983).
- 3- GARBOTO, Carlo., Jeotermik Orijinli Akışkanlardaki Kimyasal Kirleticilerin Ortaya Koyduğu Ekonomik ve Teknik Problemler. Yeni Enerji Kaynakları Simpozyumu, Roma, (1961).
- 4- Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Semineri, Ankara (1981).
- 5- Türkiye Elektrik Kurumu İstatistikleri, Tek, (1980).
- 6- JAMES, R, Rapporteur's Report, "Collection and transmission of Geothermal" Fluids. U.N. Symp. Development Utilization Geothermal Resources, Factors Controlling Borehole Performance. U.N. Symp. Development Utilization Geothermal Resources, Pisa (1970).
- 7- SALTUKLAROĞLU, Mehmet., Teknik ve Ekonomik Açısından Jeotermal Kaynaklar ve Bu Açısından Türkiye'deki Enerji Çalışmaları, Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik II.Kongresi, Ankar, (1971).
- 8- ÇANAKÇI, A.Nesrin., İ.T.Ü.Kimya-Metalürji Fakültesi, MMLS Tezi, (1982).
- 9- PERRY, Robert, H.,/ CHILTON, Cecil, H., Chemical Engineer's Hand Book, (1973).

- 10- WAHL E.F., Geothermal Energy Utilization, Wiley, (1977).
- 11- AKKAYA, Mesut., Elektro Kimyasal Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri ve Uygulamaları, İ.T.Ü, Kimya-Metalurji Fakültesi, (1980).
- 12- KESKİN, Halit., Temel Kimya Dersleri, İ.Ü.Fen Fakültesi, (1965).
- 13- ÜNERİ, Saadet., Korozyon Mühendisliği, A.Ü.Fen Fakültesi Fiziko Kimya Kürsüsü, (1981).
- 14- TEREM, Haldun, N., Metalürji, İ.Ü.Sinai Kimya Kürsüsü, (1978).
- 15- YAZICI, Abdullah., İ.T.Ü.Metalurji Fakültesi, MMLS Ödevi, (1978).
- 16- TEKİN, Adnan., Çeliklerin Metalurjik Dizaynı. İ.T.Ü, (1981)
- 17- COLLIE, M.J., Geothermal Energy Recent Developments, ndc (1978).
- 18- EKİNCİ, Ekrem ve Arkadaşları, Ünit Operasyon Deney Föyle-ri, İ.T.Ü.(1982).
- 19- Türkiye Maden Suları, İ.Ü.İstanbul Tıp Fakültesi, (1975).
- 20- Annual book of ASTM Standards, Part G 1-72, (1975).
- 21- ACAR, Mustafa., Jeotermal Enerjiden Yararlanarak Sera ve Konut Isıtılması Yapılırken Karşılaşılan Kabuklaşma Soru-nu ve Çözüm Yöntemleri. Isı Bilimi ve Tekniği, 6, 1, 21-6, (1983).

- 22- ALLEN, C.A., GRIMETT, E.S., WAGNER, K.L., Fluidized Bed Heat Exchangers for Geothermal Application, 11.th.IECEC No 769132 (1976).
- 23- AKYURT, M., BASMACI, Y., Jeotermal Kuyularda Isı Borusu Uygulaması. I.B.T.D. 6, 1, 17-20, (1983).
- 24- SHEINBAUM, I., ASME - Peper, 75- HT-52, (1975).