T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

JEOTERMAL ENERJİ SİSTEMLERİNDE ANTİMON İÇEREN KABUKLAŞMANIN SENTEZİ VE KABUKLAŞMANIN AZALTILMASI İÇİN POTANSİYEL İNHİBİTÖRLERİN TEST EDİLMESİ

Celal ÇİFTÇİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2021

T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

JEOTERMAL ENERJİ SİSTEMLERİNDE ANTİMON İÇEREN KABUKLAŞMANIN SENTEZİ VE KABUKLAŞMANIN AZALTILMASI İÇİN POTANSİYEL İNHİBİTÖRLERİN TEST EDİLMESİ

Celal ÇİFTÇİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2021

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
ÇİZELGELER DİZİNİ v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ vi
1. GİRİŞ 1
1.1. Türkiye'de Jeotermal Enerji 3
1.2. Jeotermal Enerjide Kabuklaşma Oluşumu 5
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 6
2.1. Kabuklaşma 6
2.2. Kabuklaşma Mekanizması 8
2.3. Kabuklaşmayı Temizleme Yöntemleri 9
2.3.1. Kimyasal çözücülerin kullanımı 10
2.3.1.1. Mineral asit kullanımı 12
2.3.1.2. Organik asit kullanımı 12
2.3.1.3. Geleneksel mekanik yöntemler 14
2.4. Jeotermal Sistemlerde Kabuklaşmayı Önleme Yöntemleri 14
2.4.1. Asit enjekte etme 15
2.4.2. İyon değişimi (Yumuşatma) 16
2.4.2. Antiskalant kullanımı 17
2.5. İnhibitör Kullanımı ve Çözülme Mekanizması 18
2.5.1. Eşik inhibisyonu 18
2.5.2. Halkalı yapılar 18
2.5.3. Kristal bozulma 20
2.5.4. Kristal dağılımı 21
2.5.5. Polimer temelli inhbitörler 22
2.5.6. Çevre dostu (green) inhibitörlerin kullanımı 23
2.6. Jeotermal Sistemlerde Kabuklaşma Türleri 26
2.6.1. Kalsiyum temelli kabuklaşmalar ($CaCO_3$, $CaSO_4$ ve $Ca_3(PO_4)_2$) 26
2.6.2. Silika kabuklaşmaları (kuvars, kalseduan, amorf silika) 33
2.6.3. Sülfit-Sülfat (metal sülfitler, stibnit) kabuklaşmaları 34
2.7. Diğer Çalışmalar 39
3. MATERYAL ve YÖNTEM 42
3.1. Materyal 42
3.2. Kullanılan kimyasallar 42
3.3. Kullanılan Cihazlar 43
3.3.1. X Işını kırınımı (XRD) 43
3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 44
3.3.3. X ışını floresansı (XRF) 45
3.3.4. Endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) 45
3.3.5. FT-IR spektrofotometre 46
3.4. Yöntem 46
3.4.1. Yapay kabuk sentezi 46
3.4.2. İnhibitör testleri 48
3.4.3. Doygunluk indeksi 49
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 52
4.1. Antimon (Sb) Açısından Zengin Kabuklaşmanın Yapısal Karakterizasyonu 52
4.2. Kullanılan Polimerlerin Antiskalant Performansı 54
4.2.1. Polivinil alkolün (PVA 31) antiskalant performansı 54
4.2.2. Polivinil alkolün (PVA 146) antiskalant performansı 56
4.2.3. Polietilen glikol (PEG) antiskalant performansı 57
4.2.4. Polivinilpirolidon (PVP 58) antiskalant performansı 58

4.2.5. Polivinilpirolidon (PVP 8) antiskalant performansı 60
4.2.6. Jelatinin antiskalant performansı 62
4.2.7. Ticari (T1) antiskalant performansı 62
4.2.8. Ticari (T2) antiskalant performansı 63
4.2.9. PVA 31 PVA 146 Jelatin PVP 58 5 ppm ‘de antiskalant peformansı 64
4.3. Antimonca Zengin Jeotermal Suların Doygunluk İndeksi 66
4.4. Flokasyonun Meydana Gelmesi 66
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER 70
5.1. Sonuçlar 70
5.2. Öneriler 70
KAYNAKLAR 71
ÖZGEÇMİŞ 80

ÖZET

Doktora Tezi

JEOTERMAL ENERJİ SİSTEMLERİNDE ANTİMON İÇEREN KABUKLAŞMANIN SENTEZİ VE KABUKLAŞMANIN AZALTILMASI İÇİN POTANSİYEL İNHİBİTÖRLERİN TEST EDİLMESİ

Celal ÇİFTÇİ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet İrfan YEŞİLNACAR
İkinci Danışman: Prof. Dr. Mustafa Muammer DEMİR
Yıl: 2021, Sayfa: 80

Son yıllarda artan enerji talebi ile birlikte Türkiye fosil yakıtlara bağımlılığı sebebiyle bir enerji darboğazından geçmektedir. Enerji taleplerinin karşılanamaması sebebiyle de dışa bağımlı durumdadır. Hem enerji konusundaki dışa bağımlılığından kurtulmak hem de enerji ihtiyacını karşılamak için Türkiye alternatif enerji kaynaklarına yönelmektedir. Jeotermal enerji, yeraltı sularının magmaya yakın ısıtıcı kayaçlardan alarak yerkabuğunda depolanan enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülebildiği döngüsel ve sürdürülebilir bir enerji türüdür. Hem ekonomik hem de çevre dostu olan sürdürülebilir enerji kaynaklarının en etkin olanlarından bir tanesi jeotermal enerjidir. Jeotermal enerji üretim tesislerinin en önemli işletme problemi kabuklaşmadır. Mineralce zengin olan yeraltı suları, yeryüzüne çıkarken basıncın, asitliğin ve sıcaklığın düşmesi ile suda çözünmüş olan minerallerin çözünürlüğü azalmakta ve çökelme meydana gelmektedir. Jeotermal sistemlerde borunun iç yüzeyinde, çökelmeden dolayı bir tabaka meydana gelir. Bu tabakaya kabuk (scale) ya da çökelti denilmektedir. Bu kabuk tesisin boru sistemlerinin iç çapını küçülttüğü için elektrik üretim verimliliğini azaltmaktadır. Jeotermal sistemlerde en çok karşılaşılan problemler karbonat, silikat ve sülfit kabuklaşmasıdır. Bu oluşumlar içinde silika, kalsiyum karbonat ve kalsiyum sülfat daha çok gözlenirken; demir, demir silikat Ba/Sr sülfat ve kalsiyum florür daha az yaygındır. Antimon ve arsenik sülfürleri ise bazı coğrafi bölgelere özgüdür. Yaygın olarak Stibnite (Sb_2S_3) olarak bilinen antimon sülfit, çoğunlukla ikili sistem ısı eşanjörleri gibi düşük sıcaklıkta meydana gelir.

Bu çalışmada jeotermal enerji santrallerinde gözlenen antimon sülfür (Sb_2S_3) birikiminin azaltılması için laboratuvar koşullarında su çözünür polimerlerin değişen molekül ağırlıklarında polivinil alkol, polivinilpirolidon ve gelatin, polietilen glikol inhibitör özellikleri test edildi. Antimon sülfür, başlıca antimon klorür ($SbCl_3$) ve sodyum sülfür ($Na_2S{\cdot}3H_2O$) kullanarak, atmosferik koşullarda sentezlendi. Kabukların morfolojik yapısı X-ışını kırınımı difraktometresi (XRD) , elementel kompozisyonu ise taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDX) ve indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) tekniğiyle aydınlatıldı.

ANAHTAR KELİMELER: Türkiye, jeotermal enerji, kabuklaşma, inhibitör, stibnite.

ABSTRACT

PhD Thesis

SYNTHESIS OF SCALING CONTAINING ANTIMONY IN GEOTHERMAL ENERGY SYSTEMS AND TESTING OF POTENTIAL ANTİSKALANTS FOR THE MITIGATION OF THE SCALING

Celal ÇİFTÇİ

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet İrfan YEŞİLNACAR
Co-Supervisor: Prof. Dr. Mustafa Muammer DEMİR
Year: 2021, Page: 80

Turkey due to their dependence on fossil fuels, with increasing energy demand in recent years has been going through an energy crisis. It is also dependent on foreign sources due to not meeting energy demands. to get rid of dependence on foreign energy and to meet the energy needs of both Turkey are turning to alternative energy sources. Geothermal energy is a cyclical and sustainable energy type in which the energy stored in the earth's crust can be transformed into electrical energy by taking groundwater from the rocks near the magma. Geothermal energy is one of the most effective sources of sustainable energy resources that are both economical and environmentally friendly. The most important operational problem of geothermal energy production facilities is scaling. Groundwater, which is rich in minerals, decreases the solubility of the minerals dissolved in water and precipitation forms when the pressure, acidity and temperature decrease. In geothermal systems, a layer is formed on the inner surface of the pipe due to precipitation. This layer is called a scale or precipitate. This reduces the production efficiency of the plant because it reduces the internal diameter of the pipe systems of the plant. The most common problems in geothermal systems are carbonate, silicate and sulphite. Silica, calcium carbonate and calcium sulphate were observed in these formations; Iron, iron silicate is less common than Ba/Sr sulphate and calcium fluoride. Antimony and arsenic sulphides are specific to some geographical regions. Antimony sulphide, commonly known as Stibnite (Sb_2S_3), occurs mostly at low temperature, such as dual system heat exchangers.

In this study, the inhibitory properties of polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone and gelatin, polyethylene glycol at varying molecular weights of water-soluble polymers were tested under laboratory conditions to reduce the antimony sulphide (Sb_2S_3) accumulation observed in geothermal power plants. Antimony sulphide was synthesized under atmospheric conditions using mainly antimony chloride ($SbCl_3$) and sodium sulphur ($Na_2S \bullet 3H_2O$). The morphological structure of the scaling was examined by X-ray diffraction diffractometer (XRD), while the elemental composition was examined by scanning electron microscopy (SEM-EDX), and inductively coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS) technique.

KEYWORDS: Turkey, geothermal energy, scaling, inhibitor, stibnite

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının seçimi, planlanma ve yürütülmesinde, benden ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım ve beni sabırla dinleyen, maddi ve manevi konuda her türlü yardımda bulunan değerli hocam sayın Prof. Dr. Mehmet İrfan YEŞİLNACAR'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tezimin çalışmaları ve hazırlanması sırasında bana gerek bilgi gerekse maddi-manevi her konuda yardımlarını esirgemeyen İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü öğretim üyeleri Prof. Dr. Mustafa M. DEMİR'e ve Prof. Dr. Alper BABA'ya, Yıldız Teknik Üniversitesi öğretim üyesi Bestami ÖZKAYA'ya, tez izleme komitemde bulunan, bölümümüz öğretim üyesi Doç. Dr. A. Dilek ATASOY'a ve Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden Prof. Dr. Mustafa DEĞiRMENCi'ye, ve diğer tüm öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Doktora eğitimi süresince, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan, her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü müdür yardımcısı ve aynı zamanda HÜBAP üyesi çok değerli hocam Doç. Dr. Mustafa DURGUN'a teşekkür ederim.

Ayrıca bize bu çalışmamda maddi olarak destekte bulunan HÜBAP'a ve bugüne kadar hep yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen aileme ve değerli dostum Fikret KAYA'ya ve Dr. Ramazan TATSIZ'a teşekkürlerimi sunuyorum.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Jeotermal sistemin şematik gösterimi (YEGEM, 2015) 3
Şekil 1.2. Türkiye'deki jeotermal kaynakların dağılımı 4
Şekil 2.1. Kabuk kristallerinin oluşumu (Chauhan ve ark., 2015) 7
Şekil 2.2. Akış sırasında üretim kuyularında meydana gelen kabuklaşma (Chauhan ve ark., 2015) . 7
Şekil 2.3. Üretim borularında meydana gelen dezenformasyon (Chauhan ve ark., 2015) 8
Şekil 2.4. Aktif sistemlerde meydana gelen kabuklaşmanın temsili şeması (Duggirala, 2005) 9
Şekil 2.5. Kabuklaşmanın çözülme mekanizması (Chauhan ve ark., 2015) 13
Şekil 2.6. İyon değişiminin mekanizması (Chauhan ve ark., 2015) 17
Şekil 2.7. Kabuklaşmayı engelleyen inhibitörlerinin temsili şematik yapıları 19
Şekil 2.8. Yaygın kullanılan inhibitörlerin şemaları 20
Şekil 2.9. Kabuk kristallerinin inhibitör yoluyla dağılma şeması (Duggirala, 2005) 21
Şekil 2.10. Çevre dostu (Green) inhibitörlerin yapıları 25
Şekil 2.11. Kabuklaşma önleyici çevre dostu (green) inhibitörlerin çalışma mekanizması (Chauhan ve ark., 2015) 25
Şekil 2.12. Bir üretim kuyusunda tipik kalsit kabuklaşma profili 28
Şekil 2.13. Kalsit (CaCO3) çözünürlüğüne basınç ve sıcaklık etkisi (Ellis, 1959) 30
Şekil 2. 14. Antiskalant olarak kullanılan (a) APEC ve (b) AA/APEC'nin sentez reaksiyon şeması. 33
Şekil 2. 15. Silikanın polimerleşme mekanizması 34
Şekil 2. 16. Metal silikat parçacığının oluşumunun şematik gösterimi (Topcu ve ark., 2019a) 34
Şekil 2.17. Stibnite kabuklaşması üzerinde kullanılan kopolimerin farklı derişimlerde etkisi 37
Şekil 2.18. 295 K'da farklı NaOH konsantrasyonlarında Sb^{3+} geri kazanımı 38
Şekil 2.19. Farklı konsantrasyonlarda karışık NaOH ve Na_2S'nin Sb geri kazanımında etkisi 39
Şekil 3.1. X Işını Kırınımı (XRD) 44
Şekil 3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 45
Şekil 3.3. X Işını Floresansı (XRF) 45
Şekil 3.4. Geri Akış Sistemi 47
Şekil 3.5. 18 Saatlik tepkime süresi boyunca renk değişimi 47
Şekil 3.6. Kullanılan kimyasalların açık formülü a) Polietilen Glikol b) Polivinilpirolidon c) Polivinil Alkol d) Jelatin 49
Şekil 3.7. Reaksiyon istasyonu 49
Şekil 4.1. Çeşitli tepkime zamanlarında hazırlanan depozitlerin XRD'si 53
Şekil 4.2. 18 saatlik tepkime sonunda elde edilen depozitin SEM görüntüsü 53
Şekil 4.3. PVA 31'un 100 ppm'de SEM Görüntüsü 55
Şekil 4.4. PVA 31 XRD sonuçları 56
Şekil 4.5. PVP 146 25 ppm SEM görüntüsü 57
Şekil 4.6. PEG 50 ppm SEM görüntüsü 58
Şekil 4.7. PEG 50 ve 100 ppm de XRD 58
Şekil 4.8. PVP 58 25, 50 ve 100 ppm XRD 59
Şekil 4.9. PVP 58 100 ppm SEM Görüntüsü 60
Şekil 4.10. PVP 8 25 ppm'de SEM Görüntüsü 61
Şekil 4.11. PVP 8 25, 50 ve 100 ppm XRD 61
Şekil 4.12. Jelatin 100 ppm SEM görüntüsü 62
Şekil 4.13. T1 inhibitörünün 100 ppm SEM görüntüsü 63
Şekil 4.14. T2 inhibitörünün 100 ppm SEM görüntüsü 64
Şekil 4.15. 5 ppm'lik Derişimde Antiskalantların SEM görüntüsü 65
Şekil 4.16. Jeotermal sularda stibnitin doygunluk indeksi 66
Şekil 4.17. Floklaşmanın şematik gösterimi 68
Şekil 4.18. Antiskalant varlığında depozitin FT-IR'si 68

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. Kabuklaşmayı temizlemede kullanılan asitler 10
Çizelge 2.2. Antiskalant olarak kullanılan polimerik bileşikler 31
Çizelge 4.1. Rietveld metodu ile depozitteki bileşiklerin mol oranı 54
Çizelge 4.2. PVA 31 ICP-MS sonuçları 55
Çizelge 4. 3. P146 ICP-MS sonuçları 56
Çizelge 4.4. 50 ve 100 ppm de ICP-MS sonuçları 57
Çizelge 4.5. PVP 58 ICP-MS sonuçları 59
Çizelge 4.6. PVP 8 ICP-MS sonuçları 60
Çizelge 4.7. Jelatin ICP-MS sonuçları 62
Çizelge 4.8. T1 İnhibitörünün ICP-MS sonuçları 63
Çizelge 4.9. T2 inhibitörünün ICP-MS sonuçları 64
Çizelge 4.10. ICP-MS sonuçları 65
Çizelge 4.11. Çeşitli dozajlarda jelatin etkisi 67

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

°C	Santigrat Derece
As	Arsenik
Ba	Baryum
Ca	Kalsiyum
$CaCO_3$	Kalsiyum Karbonat
Cl	Klorür
cm	Santimetre
F	Flor
Fe	Demir
K	Kelvin
K	Potasyum
Kg	kilogram
L	Litre
Ma	Molekül Ağırlığı
Mg	Magnezyum
mg	Miligram
mL	Mililitre
Na	Sodyum
PEG	Polietilen Glikol
PVA	Polivinil Alkol
PVP	Polivinilprolidon
S	Sülfür
Sb	Antimon
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X Işını Kırınımı (X-Ray Difrraction)

1. GİRİŞ

Enerji, Türkiye'nin en önemli kalkınma önceliklerinden biridir. Son yıllarda gelişen teknolojiyle birlikte, artan enerji talebi nedeniyle ve enerji üretiminin neredeyse %90'ını kömür, petrol, doğalgaz gibi fosil yakıtlardan sağlayan Türkiye bir enerji darboğazı ile karşı karşıyadır (Arslan ve ark., 2001). Türkiye'nin fosil yakıt rezervlerinin limitli olması sebebiyle de Türkiye enerji konusunda dışa bağımlıdır. Hem enerji konusundaki dışa bağımlılığından kurtulmak hem de enerji ihtiyacını karşılamak için son yıllarda Türkiye, alternatif enerji kaynaklarına yönelmektedir (Baba ve Armannsson, 2006).

Enerji, globalleşen dünyada en önde gelen sorunları arasında öncelik teşkil etmektedir. Bunun önde gelen sebepleri, arasında en önemlileri; nüfus artışı, gelişen teknoloji, sanayileşme ve yaşam standartlarının yükselmesi olarak gösterilmektedir (Juaidi ve ark., 2016; Yılmaz, 2012; Toklu, 2013; Bouraiou ve ark., 2020). Gelişen teknolojiyle birlikte artan enerji kullanımı, var olan potansiyel göz önüne alındığında fosil kaynaklar ve hidrolik enerji ile elde edilen enerji yakın bir zamana kadar ihtiyacı karşılayabilecektir (Clausen ve Rudolph, 2020).

Fosil kaynakların kullanıma bağlı olarak giderek azalan potansiyellerinin yakın zamanda tükenmesinin beklenmesi ve kısa bir zaman içinde bunlara alternatif olarak yenilenebilir enerji kaynaklarının önem kazanacağı beklenmektedir (Przychodzen, 2020; Satman, 2013; Sun ve ark., 2018). Günümüzde hemen hemen tüm dünya ülkeleri alternatif enerji kaynaklarının gelişimine büyük önem vermektedir (Destek ve Sinha, 2020; Gielen ve ark., 2019). Yenilenebilir enerji kaynakları arasında büyük önem arz eden jeotermal enerji çok yakın bir zamanda, jeotermal enerji kaynağı olan ülkelerin önemli bir enerji kaynağı konumuna gelecektir (Baba, 2015a; Bertani, 2015).

Türkiye'nin coğrafi konumu hasebiyle, "güneş, rüzgâr, biyokütle, jeotermal enerji" gibi alternatif enerji kaynakları bakımından önemli bir potansiyel arz etmektedir. Bu kaynaklardan biri de jeotermal enerjidir (Tut Haklıdır, 2017). Jeotermal enerji bulunduğu bölgenin jeolojik yapısına bağlı olarak oluşan, dolaylı veya doğrudan

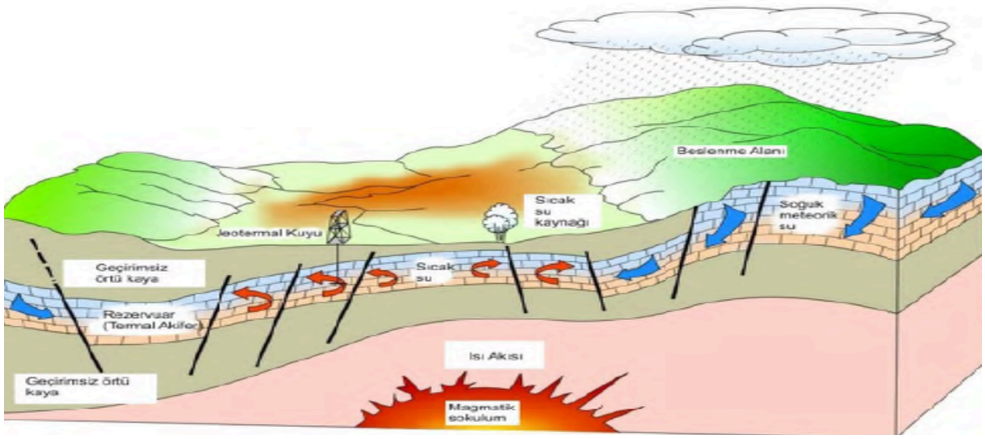
kullanılıp, farklı enerji çeşitlerine dönüştürülebilen, yeryüzüne farklı akışkan (su, buhar, gaz) durumlarıyla taşınabilen, dünyanın yer kabuğunun ulaşılabilir derinliğinde bulunan doğal bir enerji türüdür (Şekil 1.1.). Güvenilir, tükenmeyen, sürdürülebilir, uygun maliyetli ve doğal yapıya zarar vermeyen, çevre dostu (environmentally friendly) bir enerji kaynağıdır. Bu nedenle, enerji üretimi, bölgesel ısıtma sistemi, kimyasal üretim, kar eritme, balık endüstrisi ve termal turizm gibi birçok uygulama için yaygın olarak kullanılmaktadır (Çelik, 2017). Ayrıca "herhangi bir akışkan içermemesine rağmen bazı teknik yöntemlerle ısısından yararlanılan sıcak kuru kayalar'' da jeotermal enerji kaynağıdır (Baba, 2015b).

Jeotermal kaynaklar bulundukları yerlere göre değişik sınıflandırmalar ile adlandırmalarına rağmen, akışkanın ihtiva ettiği ısının durumuna göre farklı şekilde gruplandırılır bunlar;

- Düşük Sıcaklıklı Sahalar (20-70 ºC)
- Orta Sıcaklıklı Sahalar (70-150 ºC)
- Yüksek Sıcaklıklı Sahalar (150 ºC'den yüksek)'dır.

Akışkan sıcaklığı düşük olan kaynaklar, günümüz teknolojisi ve ekonomik şartlar altında özellikle konut ısıtma, sera ve zirai kullanımında, kağıt, gıda kurutmasında, endüstriel alanda ise kimyasal üretiminde sıkça kullanılmaktadır. Fakat, orta sıcaklığa sahip sahalardaki akışkanlardan da hem endüstriel üretim hem de elektrik üretimi için gerekli ekipmanlar geliştirilmiş ve hali hazırda kullanılmaktadır (Kendirli ve Çakmak, 2010).

Yüksek akışkan sıcaklığına sahip sahalarda ise, hem elektrik üretimi hem de entegre olarak farklı amaçlarda ve alanlarda da kullanılmaktadır (Yilmaz, 2012).



Şekil 1.1. Jeotermal sistemin şematik gösterimi (YEGEM, 2015)

Genel olarak alternatif enerji kaynakları içinde jeotermal enerji ısıtma ve elektrik üretmek için en uygunudur. Dünyada jeotermal enerji kaynağına sahip olan 41 ülke arasında Türkiye jeotermal enerji potansiyeli bakımından dünya sıralamasında 4. sırada yer almaktadır (Koç ve Şenel, 2013). Jeotermal enerjiyi diğer alternatif kaynaklardan ayıran en önemli farkı meterolojik koşullardan etkilenmemesidir. Bu durumdan dolayı diğer kaynaklara nispeten daha cazip gelmektedir. Jeotermal enerji üretimi, diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına kıyasla daha yüksek kapasite faktörlerine (>%80) sahiptir (Karayilmazlar ve ark., 2011). Küresel olarak jeotermal enerji santrallerinin toplam kurulu gücü 2018 yılında 15 GW saate ulaşmıştır. Jeotermal enerjinin yüksek kapasiteli faktörlerine ilaven, önemli bir özelliğide çevre dostu olmasıdır. Aynı zamanda fosil yakıtların atmosfere yaydığı zehirli gazlar yaymamasıdır (Baba ve Armannsson, 2006).

1.1. Türkiye'de Jeotermal Enerji

Aktif bir tektonik kuşak üzerinde yer alan, değişen akışkan sıcaklığına bağlı olarak jeotermal kaynak potansiyeli bakımından yeterince zengin olan Türkiye, potansiyel bakımından dünya ülkeleri arasında ilk 4. sırada yer almaktadır (Lund ve Boyd, 2015). Avrupa'da 1. sırada bulunan Türkiye jeotermal enerji rezervleri bakımından oldukça zengindir (Koçak, 2000). Ülkemizin jeotermal kaynak bakımından oldukça yüksek potansiyele sahip olup, bu potansiyel bulunduran alanların "yaklaşık %79'i Batı Anadolu'da, %8'u İç Anadolu'da, %6'si Marmara

Bölgesi'nde, %6'sı Doğu Anadolu'da ve %1'i diğer bölgelerde" yer almaktadır (Şekil 1.2.) (Akkuş, 2017; Akkuş ve ark., 2005). Türkiye jeotermal enerji potansiyeli bakımından dünyanın ilk 10 ülkesi arasında yer almasına rağmen, potansiyelinin sadece %3'ü enerji üretmek için kullanılmaktadır (Mertoğlu, 2000). Bu bağlamda, sürdürülebilir kalkınma sağlamak ve ülkenin dış enerji bağımlılığını azaltmak için alternatif enerji kaynaklarının kullanımı yaygınlaştırılmalı ve teşvik edilmelidir.



Şekil 1.2. Türkiye'deki jeotermal kaynakların dağılımı (Akkuş ve ark., 2005)

Türkiye'nin elektrik üretimine uygun jeotermal enerji potansiyelinin yaklaşık 4500 MW olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye'de jeotermal enerjiden enerji üretimi üzerine çalışmalar 20. yüzyılın ikinci yarısında başlamıştır. Ancak kapasite artışı ve yatırımlar 2000'li yıllardan sonra hızlanmıştır. Bu çoğunlukla Türkiye'nin son 10 yıldaki şaşırtıcı ekonomik büyümesiyle ilişkilidir ve bu da ülkenin enerji talebini artırmaktadır. Ayrıca, yenilenebilir enerji, özellikle jeotermal enerji için, son 10 yılda çıkarılan yasalar süreci kolaylaştırmıştır. Özel sektöre verilen destekler de jeotermal enerji santrallerinin gelişimini olumlu yönde etkilemiştir. Türkiye'nin enerji piyasasının büyümesi, Türkiye'nin iddialı 2023 vizyonu enerji hedeflerinin bir parçasıdır. Türkiye'nin temel amaçlarından biri 2023 yılında Türkiye'nin elektrik ihtiyacının %30'unu yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılamaktır. 2023 yılında Türkiye'nin jeotermal enerji kurulu gücünün 120.000 MW olması beklenmektedir.

1.2. Jeotermal Enerjide Kabuklaşma Oluşumu

Jeotermal sistemlerdeki tüm uygulamalarda ortak bir sorun olan kabuklaşmadır. Kabuklaşma problemi önemli derecede sistemin verimliliğini düşürür ve mali kayıplara sebep olur. Jeotermal akışkanın doğal yapısında, ağır toprak alkali metalleri ve uçucu gazlardan CO_2 ve H_2S bulunmaktadır. Yeraltı suyu yeryüzüne borular yardımı ile çıkarıldıkça, azalan sıcaklık ve basınç sonucu çözünürlük azalmakta ve asidik bir gaz olan CO_2 ayrılması meydana gelmektedir. Bunun sonucu olarak da pH artmaktadır. Azalan asitlik değeri ile birlikte de stibnite (Sb_2S_3), silikat (silicate), sülfat, kalsit ve silisyumun metallerle birleşip çözünmesi daha zor bir yapı (kabuklaşma) oluşturmasına sebep olmaktadır. Kalsit kabuklaşması bilinen ve ticari olarak üretilen inhibitörlerle birlikte engellenebilmektedir. Fakat Türkiye'deki elektrik üretimi yapan jeotermal santrallerde yeni görülmeye başlanan antimonca zengin kabuk için henüz ticari bir engelleyici (antiskalant) ile çözülememekte ve jeotermal elektrik üreten tesislerde sistem bileşenleri içerisinde daralmaya ve hatta tıkanmaya sebep olmaktadır.

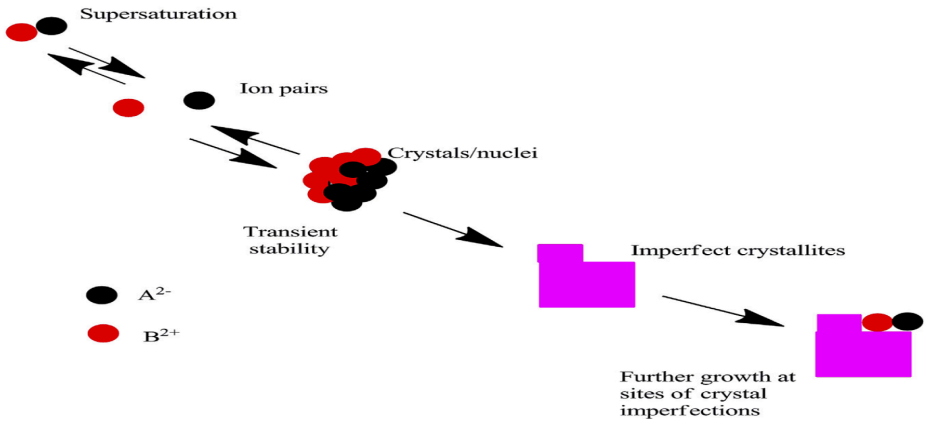
Bu çalışmada antimon klorür ($SbCl_3$) ve sodyum sülfür tri hidrattan ($Na_2S \bullet 3H_2O$) yola çıkılarak antimonca zengin kabuk elde edilmiş, elde edilen bu kabuğun yapısı taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve X-Işını Difraktometresi (XRD), ile aydınlatılmıştır. Daha sonra bu kabuğu oluşmasını engellemeye yönelik farklı molekül ağırlıkta su çözünür polimerler ve ticari inhibitörler farklı derişimde kullanılarak test edilmiştir. Kullanılan kimyasalların performansı arta kalan iyon miktarına ve oluşan kabuğun morfolojisine ve miktarına bakılarak belirlenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Jeotermal enerjide kabuklaşma tiplerini tartışmadan önce, jeotermal sularda biriken yaygın kabuklaşma tiplerinin termodinamik ve kinetik etkilerini dikkate almak önemlidir. Jeotermal sistemlerde çoğu kabuk oluşturucu reaksiyonlar çok hızlıdır. Aşırı doymuş koşullar karşılanır karşılanmaz, çökelme reaksiyonları meydana gelir. Termodinamik olarak kontrol edilen reaksiyonlarda sıvı akışını engelleyen ve kısıtlayan hacimli tortular oluşması için çoğunlukla, süper doyma oranlarının Q/K (Q, mineral-su tepkimesi için iyon aktivite ürünü ve K denge sabiti), 1'den büyük olması sonucu meydana gelmektedir. Tipik olarak killer, kalsiyum karbonatlar, metal-ametal sülfürler, kalsiyum sülfatlar ve kalsiyum florürler bu şekilde çökelir.

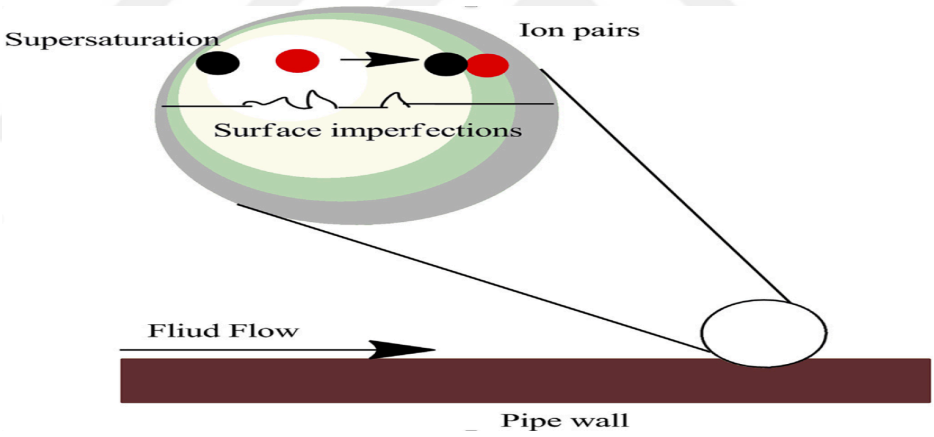
2.1. Kabuklaşma

Kabuklaşma oluşumunun itici gücü sıcaklık, basınç değişikliği, pH veya uyumsuz su ile temas olabilir (Stumm ve Morgan, 2012). Mineral çökelme oluşumundaki ilk gelişme, Şekil 2.1.'de gösterildiği gibi homojen çekirdeklenmeyle aşırı doymuş sıvıdaki kararsız atom kümelerinin birbirlerine tutulmasıyla oluşur. Kararsız atom kümesi, aşırı doymuş çözeltilerde küçük tohum kristallerinin birbiriyle etkileşerek daha büyük bir yapının oluşmasıyla sonuçlanır. Bu kristaller, kabuk oluşumu için bir katalizördür ve kabuk tortularının büyümesini teşvik edebilir. Heterojen çekirdeklenmede ise kristal büyümesi, ısı değiştiricilerde önceden var olan bir sıvının sınır yüzeyinde başlar. Yüzeylerdeki heterojen çekirdeklenme, enerji açısından homojen çekirdeklenmeden daha uygundur.



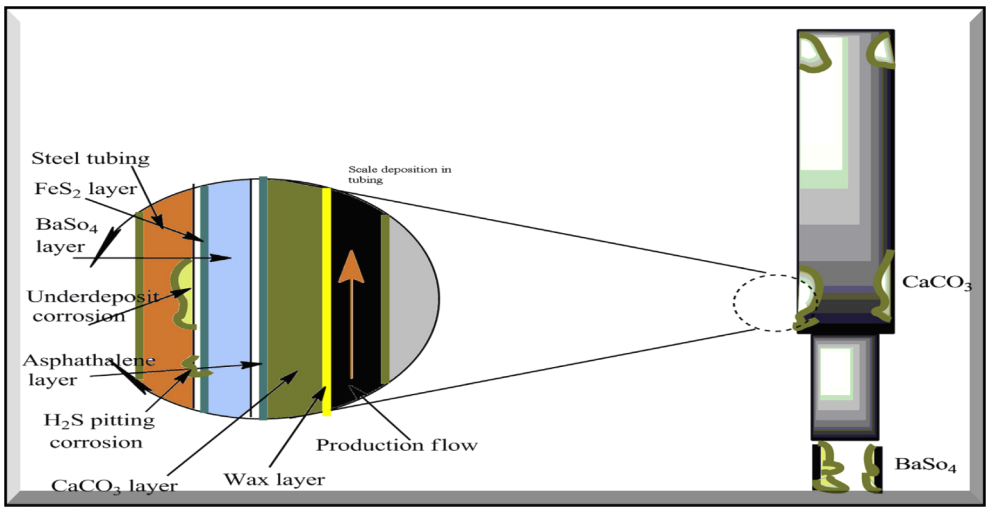
Şekil 2.1. Kabuk kristallerinin oluşumu (Chauhan ve ark., 2015)

Heterojen çekirdeklenme alanları, Şekil 2.2.'de gösterildiği gibi üretim sistemlerinde boru yüzeyinde veya delikler gibi yüzey kusurlarında, hatta boru hatlarındaki bağlantı yerlerinde oluşur (Alahmad, 2008).



Şekil 2.2. Akış sırasında üretim kuyularında meydana gelen kabuklaşma (Chauhan ve ark., 2015)

Soğutma suyu sistemlerinin ısı eşanjörleri rutin olarak karbon çeliği, paslanmaz çelik, bakır veya bakır alaşımından yapılır. Yüzey heterojen çekirdeklenme olayları üzerinde bir etkiye sahip olduğu için, yüzey yapısında, yüzeyin bitiminde ve bileşimde meydana gelen bir değişiklik, kabuk oluşumu süreci üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir. Yüksek dereceli türbülans, aynı zamanda kabuk birikimini başlatmak için etkin bir faktör olabilir. Böylece, aktif sistemdeki basıncın konumunda meydana gelen değişiklikle kabuk birikimi meydana gelebilir (Şekil 2.3.).

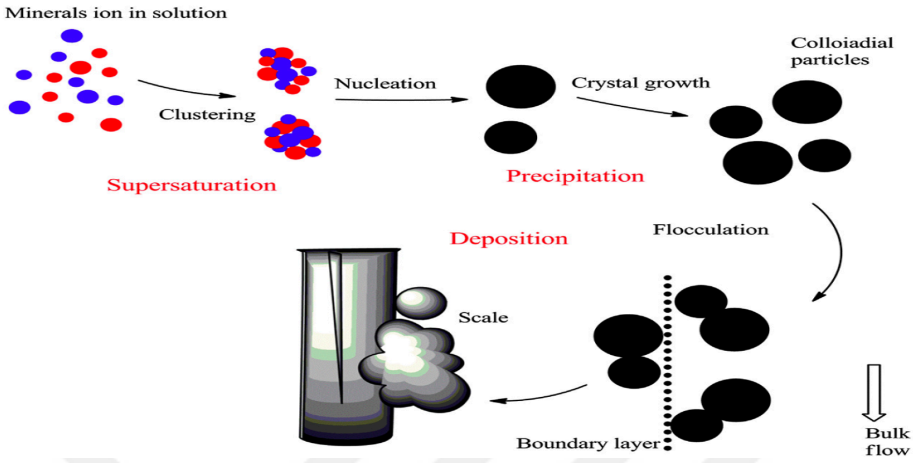


Şekil 2.3. Üretim borularında meydana gelen dezenformasyon (Chauhan ve ark., 2015)

2.2. Kabuklaşma Mekanizması

Kabuk oluşum mekanizması oldukça karmaşıktır ve yakın iyon çifti çekirdeklenmeyi oluşturmak için çözünmüş anyonlar ile katyonlar arasındaki elektrostatik etkileşimlerle başlar. Yüksek doygunluk, güçlü bir itici güçtür ve ilk kabuklaşmayı başlatmak için gereklidir. İyon çifti konsantrasyonu daha yüksek aşırı doygunluklarda artar ve sırayla daha büyük parçacıklar için yapı taşı görevi görebilir. Ayrıca, ikincil çekirdeklenmede (kristalizasyonun ikinci ana mekanizması) daha büyük parçacıklar veya mikro kristaller, yığın çözelti ile dinamik denge içindedir ve "homojen" çekirdeklenme olarak adlandırılır. Elde edilen mikro kristaller, makro kristalleri oluşturmak için yüzeylere yapışır veya tutunur. Mikro kristallerin sürekli büyümesi, yüzeyler üzerinde örtü (kabuk) bir filmin başlamasına neden olur. Yüzey kristalleşmesi, süperdoyma noktası altında bile başlayabilir. Temel olarak, homojen veya heterojen çekirdeklenme durumu üç aşamada oluşur: 1. Aşamada çözelti içindeki iyonlar süperdoyma ile konsantre edilir (Addicott ve ark., 1987). İyonlar geri dönüşümlü reaksiyonlarda kümelenmeye başlarlar. 2. Aşamada protonükleuslar büyüdükçe iyonlar kendilerini düzenlemeye başlarlar ve normal şekilli çekirdekler gelişir. Son aşama ise, çekirdeklerden 0.3 mm'ye (süperdoyma tarafından yönlendirilen kritik boyut) kristallere geri dönüşü olmayan büyümedir, ısı transfer

yüzeylerinde de birikebilen ve "heterojen" çekirdeklenme olarak adlandırılır (Şekil 2.4.).



Şekil 2.4. Aktif sistemlerde meydana gelen kabuklaşmanın temsili şeması (Duggirala, 2005)

2.3. Kabuklaşmayı Temizleme Yöntemleri

Isı eşanjörünün ve makinelerin yalıtım yerlerinde kabuklaşma birikintileri, su işleme endüstrilerinde ısı transfer kapasitesinde ciddi bir azalmaya neden olur (Amjad ve ark., 1997). Ayrıca, kabuk oluşumu boru çapında büyük değişikliklere neden olur, bu da akış hızını önemli ölçüde azaltır veya ısı transfer ekipmanı boyunca basınç düşüşünü artırır. Ekipmanın bu azalmış verimliliği sonucunda üretim düşer. Kabuklaşma sorunları su endüstrisini yılda yüz milyonlarca dolarlık üretim maliyetleri ve kayıplarına neden olur (Gleick, 2003). Ekipman ömrü, kimyasal temizleme sıklığını artırarak veya kabuklaşma oluşumu sürecini engelleyerek önemli ölçüde iyileştirilebilir. Bu nedenle hem ekonomik hem de çevresel açıdan çözümlere acil bir ihtiyaç vardır. Son zamanlarda, kabuklaşmayı kontrol etmek için çok sayıda yöntem geliştirilmiştir. Genel olarak, kabuklaşma sorunlarını yönetme stratejileri şunlardır:

1. Mekanik Temizleme yöntemleri
2. Önleme yöntemleridir.

Bazen, önemli ekipman yüzeylerinden meydana gelen kabuklaşmaları temizleyen ekipmanların arızası, kimyasal maddelerinin uyumsuzluğu veya insan

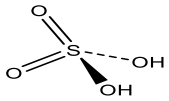
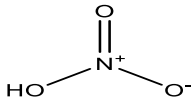
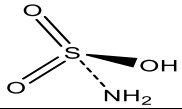
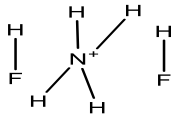
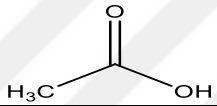
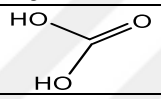
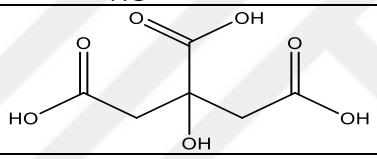
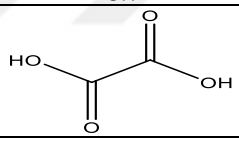
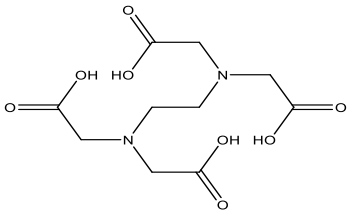
hatası nedeniyle kabuklaşma kontrol önlemleri başarısız olur. Mineral çökelti temizleme işlemi hem kimyasal hem de mekanik teknikler gerektirir. Seçilen temizleme teknikleri hızlı, hasarsız ve yeniden çökelmeyi önlemede etkili olmalıdır. En iyi kabuk giderme teknikleri, kabuğun gücünü ve dokusunu ve fiziksel/kimyasal bileşimini bilmeye bağlıdır (Pervov, 1991). Ayrıca, kabuğun saflığı da temizleme verimini etkiler. Örneğin kalsiyum sülfat (alçıtaşı, anhidrit ve hemihidrat), kalsiyum karbonat (kalsit, aragonit ve vaterit) ve kalsiyum fosfat (hidroksiapatit) polimorfları halinde oluşabilir. Tortu, tek veya benzer bir mineral faz olarak, uyumlu bileşiklerin bir karışımı da olabilir.

2.3.1. Kimyasal çözücülerin kullanımı

Kabuklaşma problemini giderme prosesleri arasında, kimyasal teknikler kabukların uzaklaştırılmasında en önemlisidir (Mindler ve Epstein, 1986; Reyngoud ve ark., 1994). Kimyasal temizleme tercih edilir çünkü geniş yüzeyler için nispeten kısa süreler içinde, metalik yüzeyleri çizmeden etkili olur. İnorganik kabukları gidermek için çözücüler tipik olarak mineral asitler, organik asitler veya kenetleme maddeleri içerir. Çizelge 2.1.'de kimyasal temizlemede kullanılan bazı asitlerin bir listesini göstermektedir. Asidin seçimi esas olarak kabuk türüne, yani sülfat veya karbonat kabuklaşmasına bağlıdır. Maliyet etkinliği de dikkate alınması gereken önemli bir husustur. Mineral asitler, yüksek iyonlaşma dereceleri ile daha ucuzdur. Oda sıcaklığında iken, çok daha zayıf ve daha az iyonize olan organik asitler, kabuk sökme, şelatlama özelliklerinden yararlanmak için yüksek sıcaklıklarda kullanılır. Kirlenmiş ekipmanı kimyasal olarak eski haline getirmek için çözücü (solvent) seçiminde üç temel kriter vardır. Bunlar;

1. Katı mineral kabuklar reaksiyona girmeli veya çözmelidir,
2. Ekipmana zarar vermemeli,
3. Yanıcı olmamalı, zehirli olmamalı ve çevre dostu olmalı,
4. Ekonomik olarak kabul edilebilir olmalıdır.

Çizelge 2.1. Kabuklaşmayı temizlemede kullanılan asitler

Adı	Yapısı	Kaynak
Sülfürik asit		(El Din ve ark., 2002)
Nitrik asit		(Wilmarth ve ark., 2003)
Sulfamik asit		(Crowe, 1992)
Hidroflorik asit		(Verhaverbeke ve ark., 1994)
Amonyum biflorik asit		(Demadis ve ark., 2012)
Hidroklorik asit		
Asetik asit		(Stumm ve Morgan, 2012)
Formik asit		(Al-Hosney ve ark., 2005)
Sitrik asit		(Meldrum ve Hyde, 2001)
Okzalik asit		(Zhang ve ark., 1985)
Etilendiamin tetra asetik asit (EDTA)		(Harris ve Marshall, 1981)

Kimyasal işlemlerin potansiyeli, reaktiflerin kabuk yüzeyine ne kadar iyi eriştiğiyle kontrol edilir. Sonuç olarak, yüzey alanı, hacim oranı, temizleme işleminin hızı ve verimliliğinde önemli bir parametredir. Gözenekli malzemeler gibi geniş reaktan yüzey alanı, kimyasal işlemde hızlı bir reaksiyona neden olur. Daha küçük yüzey alanı/hacim oranına sahip gözeneksiz bir kabuk tabakası kalın ve en güçlü kimyasal reaktanlarla bile reaksiyona girmesi zordur.

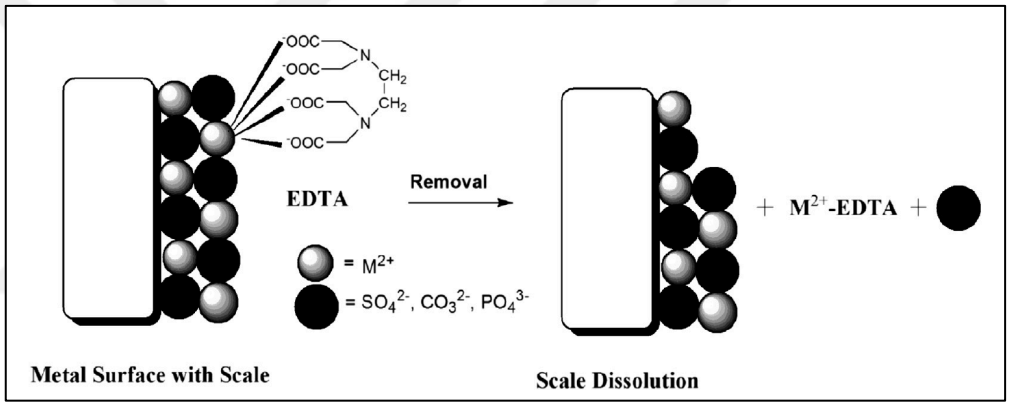
2.3.1.1. Mineral asit kullanımı

Asitler, mineral birikintisini kontrol etmek ve gidermek için endüstride kullanılan en eski kimyasal arıtma kimyasalları arasındadır. Asitte işlem, tesisatların iç yüzeylerinden az miktarda çözünen tuz birikintileri (scaling), bir asit çözeltisinin sirkülasyonu ile düzenli olarak kimyasal muamele ile uzaklaştırılır. Genelde orta derecede ucuz ve kullanımı kolay sülfürik asit kullanılır. Sülfürik asit (H_2SO_4) kullanımı, sülfat kabuklaşmasının potansiyelini arttırır. Sülfat kabuklaşmasının, çıkarılması son derece zor olduğundan ciddi bir sorundur. Hidroklorik asit (HCl), kabuk çözücü olarak kullanılan en yaygın ve en çok yönlü mineral asittir. Hidroklorik asit karbonatları, fosfatları, çoğu sülfatı, demir sülfiti, demir oksitleri ve bakır oksitleri çözebilir. Ancak silikat içeren kabuklaşmaların çıkarılması zordur. Silikat kabuklaşmaları, hidroklorik asit içinde daha reaktif hidroflorik asit (HF) veya amonyum biflorür (NH_4HF) ile çıkarılabilir. Kabuğun asitle temizlenmesi ana metali etkileyebilir ve ısı ekipmanlarının ömrünü kısaltabilir. Hidroklorik asit özellikle paslanmaz çelik, serbest işleme alaşımları, magnezyum, çinko, alüminyum, kadmiyum veya galvanizli çelik için aşındırıcıdır. Ayrıca, asitle temizleme, farklı kabuklaşmaların meydana gelmesine neden olabilir. Mineral asitlerin sınırlamalarının üstesinden gelmek, korozyon ve yeniden çökelmeyi önlemek için organik asit solüsyonları kullanımı alternatif bir yaklaşım olarak düşünülebilir.

2.3.1.2. Organik asit kullanımı

Organik asitler, bir mineral asidin neden olduğu ekipmanda korozyon hasarını önlemek için alternatif kabuk çözücü maddeler olarak kullanılır. Organik asitler, mineral iyonlarını çözen ve kireç oluşturan metal iyonların kapalı halka yapısı içinde izole edilmesi ve kilitlenmesini sağlayan ve yeniden çökeltme döngüsünü bozan "hafif" kimyasallardır (Cheong ve ark., 2013). Organik asitler metalle yüzey kompleksleri oluşturmak, onu kabuk kütlesinden ayırmak ve böylece suda çözünür hale getirmek için kullanılan uygulamalardır. Sitrik asit, endüstriyel temizlik işlemlerinde, kimyasal temizlik uygulamalarında kullanılan ilk organik asitlerden biridir (Klinge ve Selman, 1960). Son zamanlarda, amonyum sitrat ve sodyum sitrat bazlı çözücüler de çok çeşitli ısı transfer ekipmanlarını temizlemek için

kullanılmaktadır. Sitrik asit formülasyonlarının avantajı, düşük toksisite ve artırılmış biyolojik bozunabilirliğe sahip dikkate değer özelliklere sahiptir. Sitrik ve formik asitlerin bir karışımı, asitlerin herhangi birine göre çözeltide daha fazla metal iyonu tutma potansiyeline sahiptir (Kazi ve ark., 2012; Reich, 1961). Bununla birlikte, sitrik asit çözeltileri, az miktarda bakır iyonu ile kirlenmiş ağır demir oksit birikintilerinin giderilmesinde etkisizdir. Etilendiamintetraasetik asit (EDTA), kristalin metalini uzaklaştırmak için kenetleme maddesi olarak kullanılan agresif bir organik asittir. Ayrıca EDTA, $Ca^{2+,}$ Mg^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+} ve diğer iki değerlikli metallerle çözünür kompleksler oluşturur. Genel olarak şelatlama maddeleri, bir yüzey kompleksleştirme mekanizması ile işlev görür. Şelatlamanın kompleks oluşturma yeteneği maddelerin çözülmesine neden olur. Çözünmenin ayrıntılı açıklaması verilmiştir (Şekil 2.5.).



Şekil 2.5. Kabuklaşmanın çözülme mekanizması (Chauhan ve ark., 2015)

Çözünmenin mekanizması, ligandın aynı metal atomu veya iyonu koordine etme ve bir halka oluşturma kabiliyeti açısından açıklanabilir. EDTA'nın çözme mekanizması, kristal veya çökelti yüzeyindeki metal-oksijen bağlarını zayıflatır ve metal iyonlarının salınmasını arttırır (Stumm, 1997). Sonuç olarak, organik asit bazlı kabuk temizleme teknikleri, ekipmanların korunması söz konusu olduğunda yetkinliğe sahiptir. Bununla birlikte, dezavantajları düşük biyolojik bozunabilirlik ve aktif organik asidin stokiyometrik gerekliliğinden kaynaklanan yüksek maliyet içerir.

2.3.1.3. Geleneksel mekanik yöntemler

Literatürde inatçı (sert) kabukları ortadan kaldırmak için birkaç mekanik yöntem açıklanmıştır. Ayrıntılı olarak, genel mekanik temizleme kategorileri kazıma (fırçalar), aşındırma, aşındırıcı hidrolik temizleme, hidrolik temizleme, buhar şokları, basınçlı su ile temizlemedir.

Kabuk temizleme yöntemlerine alternatif olarak aşağıdaki mekanik yöntemler düşünülebilir:

1. Isı transfer yüzeyi ve birikintilerin diferansiyel termal genleşmeleri,
2. Isı transfer yüzeylerinin mekanik titreşimi,
3. Yüzeyin akustik titreşimi,
4. Sıvı/birikinti ara yüzünde artan kayma gerilimi,
5. Isı transfer yüzeyinin daha az yapışkanlığı.

Mekanik temizleme yaklaşımları, borularda kabuk kaldırma (temizleme) için en başarılı yöntemler arasındadır. Aslında, bir kimyasal yaklaşımın reaktivitesi, kimyasal arıtmayı pratik bir hale getirmek için genellikle boru şeklindeki birikintilerde çok yavaştır. Mekanik yaklaşımların sınırlı bir uygulanabilirlik aralığı vardır ve doğru yöntemin uygulanması sahaya bağlıdır. Örneğin, bazı ısı eşanjörleri karmaşık bir şekle sahiptir ve mekanik olarak temizlenmesi çok zordur. Dahası, mekanik yöntemler genellikle kalsiyum sülfat tortusunun giderilmesi için kimyasal olanlara tercih edilir (Wilmarth ve ark., 2003). Bununla birlikte, tüm mekanik temizleme yaklaşımlarının tatmin edici çözümler için uygulanabilirliği sınırlıdır ve bunları sağlamak için genişletilmiş insan gücü gerektirir. Ayrıca, bu temizleme yöntemleri endüstriyel bakımda ek maliyetler yaratır.

2.4. Jeotermal Sistemlerde Kabuklaşmayı Önleme Yöntemleri

Isı transfer yüzeylerindeki mineral kabuklaşmaları, proses endüstrileri için kalıcı ve pahalı bir sorundur. Bu nedenle, kabuk oluşumunun önlenmesi, endüstriyel su kullanıcıları tarafından daha maliyetli ve daha pahalı olanlara kıyasla büyük ölçüde

tercih edilmektedir (Demadis ve ark., 2007; Frenier, 2000; Mavredaki ve ark., 2005). Kabuklaşmayı önlemek için çok sayıda strateji mevcuttur. Bunlar temelde iki geniş kategoriye ayrılır, yani fiziksel ve kimyasal işlemlerdir. Fiziksel yöntemler, aşırı doygunluğu önlemek için ön işlem teknikleridir ve termal deaktivasyon, filtrasyon, ters ozmoz ve çökeltme (pıhtılaşma ve topaklanma yoluyla) bir ısı değiştiricinin kritik yüzeylerinde kabuk oluşumunu önlemek için uygulanır (Stanton, 1973). Bununla birlikte, bu fiziksel arıtma yaklaşımları endüstriyel ölçekte pahalıdır ve düzgün çalışması için ağır bakım gerektirir. Aşağıdaki bölümler, kimyasal olarak kabuklaşma önleme yöntemlerini ayrıntılı olarak tartışılacaktır. Kabuklaşma inhibisyonunun kimyasal yöntemleri farklı kategorilerde sınıflandırılabilir. Bunlar çözündürme, yani asitleştirme, iyon değişimini yumuşatma ve antiskalant ilavesi gibi en yetkin üç geleneksel kabuk kontrolü yöntemi vardır.

2.4.1. Asit enjekte etme

Asit muamele yöntemi, kabuk oluşumuna neden olan toplam alkaliliği önlemeyi amaçlamaktadır (Denklem 2.1).

$$CaCO_{3(k)} + H^{+}_{(s)} \leftrightarrow Ca^{2+}_{(s)} + HCO^{-}_{3(s)} \quad (2.1)$$

Asit ilavesi, $CaCO_3$ çökeltisini suda çözünür $Ca(HCO_3)_2$'ye dönüştürerek dengeyi sağa kaydırır. Asit katı üzerine stokiyometrik miktarlara göre enjekte edilirse, katı oluşmayacak ve sistem çalışma performansı süresiz olarak muhafaza edilecektir. Doğru asit dozajı, bilgi ve birikime (tecrübe) sahip kalifiye operatörler gerektirir (Tut Haklidir ve Haklidir, 2020).

Her kabuk kontrol yönteminin kendi avantajları ve dezavantajları vardır. Yanlış asit dozajlaması ya kabuklaşmaya neden olur veya korozyon (aşınma) oluşumuna neden olur. Asit işleminin karbonat bazlı kabukları önlediği ancak diğer tortu türlerinin önlenmesinde etkisiz olduğu unutulmamalıdır. Ek dezavantajları asidin aşındırıcılığı sistemin ekipmanını etkiler.

2.4.2. İyon değişimi (Yumuşatma)

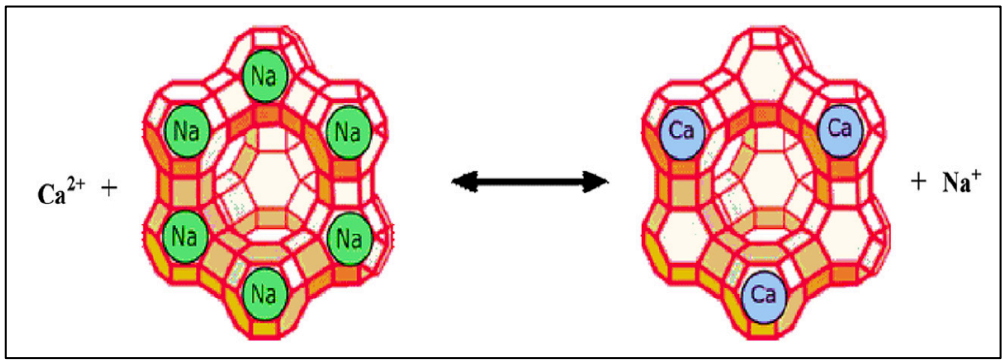
İyon değişimi, sudaki Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, S^{r2+} ve Fe^{2+} gibi istenmeyen katyonların, reçine granüllerinden (NaZ) sodyum ile değiştirildiği bir işlemdir. Z sembolü, iyon değişim reçinesi veya zeolitin bir sembolüdür. Katyon değiştirme reçineleri esas olarak stiren-divinil benzen polimerlerine dayanmaktadır. Zeolit sodyum iyonları içerir su sisteminde metal iyonları tarafından değiştirilir. Denklem 2.2 ve Denklem 2.3'te katyon değişim reaksiyonları verilmiştir.

$$Ca^{2+} + 2NaZ \rightarrow 2Na^{+} + CaZ_2 \quad (2.2)$$

$$Mg^{2+} + 2NaZ \rightarrow 2Na^{+} + MgZ_2 \quad (2.3)$$

Denklemlerdeki reaksiyonlar, sodyum zeolitin kalsiyum ve magnezyum zeolitlere dönüşümünü örneklemektedir. İyon değişimi anyonlar için metal iyonlarını kullanılamaz hale getirerek hem karbonat hem de karbonat olmayan kabuklaşmayı ortadan kaldırmak için kullanılmaktadır. Prosedürde su, temel kabuk oluşturan katyonlar olan Ca^{2+} ve Mg^{2+} içerir. Sonunda, birkaç değişim döngüsünden sonra, reçine sodyum değişim kapasitesini kaybeder. Biten reçine, %10 sodyum klorür çözeltisi kullanılarak daha sonra kullanılmak üzere yeniden oluşturulur.

Bu ön arıtma yöntemi, küçük veya orta boyutlu su sistemleri için aşırı doygunluğu önleyerek kabuk oluşumunu önlemek için iyi bir alternatiftir. Bununla birlikte, iyon değişimini yumuşatmanın dezavantajları, tahliye sorunları veya biyolojik olarak parçalanmazlığı olan büyük katı atık hacimleri oluşturmasıdır. İkincisi, en önemli sorun, geri kazanılan su ürününün maliyetini artıran temizleme maliyetidir. Şekil 2.6.'da sudaki kalsiyum ve magnezyum iyonları için sodyum iyonlarını değiştiren negatif yüklü bir zeolit gösterir.



Şekil 2.6. İyon değişiminin mekanizması (Chauhan ve ark., 2015)

2.4.2. Antiskalant kullanımı

Katkı maddeleri temelde yüzey aktif kimyasallardır ve "antiskalantlar" olarak adlandırılır. Bu yüzey aktif maddeler, oluşan kristallerin yüzey modifikasyonu yoluyla çökelme reaksiyonlarına müdahale eder. Sonuç olarak, bu yüzey modifikasyonu, kristal yapıda kabuk oluşumunun veya kusurun çözülmesini ve inhibe edilmesini sağlar. Kabuk kontrolü kimyasallar veya inhibitörler stokiyometrik miktarlarda (genellikle "ppm" (milyonda parça) miktarlarda) çalışırlar ve mineral kabuklaşma için en uygun maliyetli çözümü oluşturur (Zuhl, 2013). Bu nedenle, inhibisyon olayı kimyasal reaksiyonlar ve kimyasal mekanizmalardan çok fiziksel mekanizmalar gerektirir. Doğru kullanımları ve uygulamaları, soğutma suyu sistemlerinin uzun vadeli performansını sağlar. Doğru bir antiskalant seçimi, su kimyası ve sistem tasarımına göre belirlenir. Antiskalant etkisi, eşik inhibisyonu, kristal distorsiyonu, dispersiyonu ve birbiriyle yakından ilişkili mekanizmalarının bir kombinasyonunu oluşturur (Bansal ve ark., 1997). Kabuk inhibisyonu veya çözünmesi için antiskalantların alt stokiyometrik mekanizmasının aksine, stokiyometrik veya molar oran seviyesinde gerçekleşir. Sürekli artan teknik, finansal ve çevresel arıtma ihtiyaçları nedeniyle inhibitörlerin sürekli olarak geliştirilmesi gerekmektedir. Etkili kabuk kontrol kimyasal geliştirmenin anahtarı, kabuk oluşumunda yer alan temel süreçler üzerinde yapısal inhibitörün etkisinin anlaşılmasına bağlıdır.

2.5. İnhibitör Kullanımı ve Çözülme Mekanizması

2.5.1. Eşik inhibisyonu

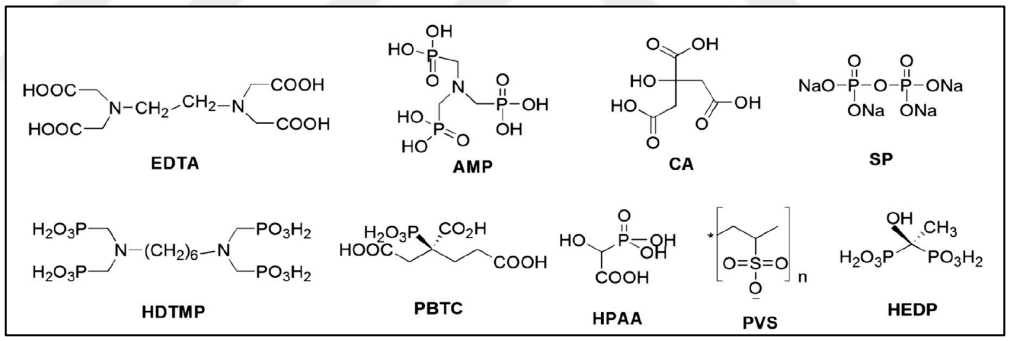
Eşik inhibisyonu, bir kimyasal bileşiğin alt stokiyometrik seviyelerde normal sınırlarının ötesinde mineral iyonları çözünürlüğü muhafaza etme yeteneği olarak tanımlanır (Davis ve ark., 1995; Stamatakis ve ark., 2006). Bu temelde, yüzeydeki enerjik olarak, elverişli büyüme pozisyonlarını bloke ederek iyon kümesinin çekirdeklenme için kritik boyuta ulaşmasını engelleyen tam bir çekirdeklenme (kabuklaşma) inhibisyonudur. Bu süreç termodinamik etkiler yerine kinetik tarafından kontrol edilir. Eşik inhibitörleri, stereospesifik adsorpsiyon mekanizması yoluyla büyüyen bir çekirdeğin kristal düzlemleri üzerinde işlev görür (Abdel-Aal ve Sawada, 2003). Genellikle bu mekanizmayı izleyen ve eşik inhibitörü olarak işlev gören türler küçük moleküllerdir. Kabuk inhibisyonundaki çoğu inhibitör fosfor içeren bileşiklerdir: inorganik polifosfatlar, organik fosfat esterler, organik fosfonatlar ve organik amino fosfatlar. Bunlara ek olarak, bazı aminopolikarboksilatlar, fosfonopolikarboksilatlar ve sülfonatlar da bilinmektedir (Demadis ve ark., 2009). Ek grupların varlığı, yani -COOH, -OH, $-NH_2$, çözünme hızını ve çözünme verimliliğini artırır (Demadis ve ark., 2006).

2.5.2. Halkalı yapılar

Şelatlar (halkalı bileşikler), çözünebilir katyonik kabuk türlerini (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, $Fe^{2+,\ 3+}$ vb.) karşı iyonlarla reaksiyonlarını engelleyen önemli kimyasal katkı maddeleridir (Jones ve ark., 2006a). Bunu, metal iyonlarının yükünü pozitiften negatife değiştirerek ve de metalleri çözünür organik yapıdaki halkaya kilitleyerek başarırlar. Oluşan metal şelat kompleksi suda çözünürdür. Çözünür metal kompleksleri, tesisat yüzeyinde çökelme için karmaşık olmayan iyonlar olarak kimyasal aktivite göstermez. Şelatlar stokiyometrik düzeyde etki eder (yani, bir şelant molekülü, bağlı olarak yalnızca bir veya bazen birkaç kalsiyum iyonuyla) reaksiyona girer. Bu yapıların temel bileşenleri çözücüler, amino karboksilik asitlerin tuzlarıdır (EDTA, etilendiamintetraasetik asit; AMP, amino-tris (metilenfosfonik asit); CA,

sitrik asit; SP, tetrasodyum fosfat; HDTMP, heksametilen-N, N-diamin-tetrakis (metilenfosfonik asit); PBTC, 2-fosfonobütan-1,2,4-trikarboksilik asit; HPAA, hidroksifosfonoasetik asit; PVS, polivinil sülfonat; HEDP, 1-hidroksietiliden-1,1-difosfonik asit) (Şekil 2.7.) (Knepper, 2003; Kolodynska, 2011).

Şelatlar, zayıf organik amino asitlerdir (Knepper, 2003). Su şelant tuzunu hidrolize eder ve organik anyon salgılar. Anyonik şelant, oluşan reaktif yerlere sahiptir ve belirli koordinasyon alanlarında metal katyonlara bağlanır. Örneğin, bir şelat ile demirin etkileşim için altı koordinasyon yeri vardır. Suda çözünür ve stabil bir metal şelat oluşturmak için demir iyonu üzerindeki tüm koordinasyon yerleri EDTA tarafından kullanılır. Şelatlama inhibitörlerinin sınırlamaları vardır ve yalnızca belirli bir süperdoyma seviyesi için çökelmeyi bloke ederler. Kabuklaşma inhibitörleri olarak şelantların verimliliği ve maliyet etkinliği, şelatın kabuk iyonlarını tüketmek için stokiyometrik gereksinimi nedeniyle zayıftır. Tek başına kağıt hamuru işleme endüstrisinin her yıl yaklaşık 15.000-20.000 ton EDTA tükettiği tahmin edilmektedir.

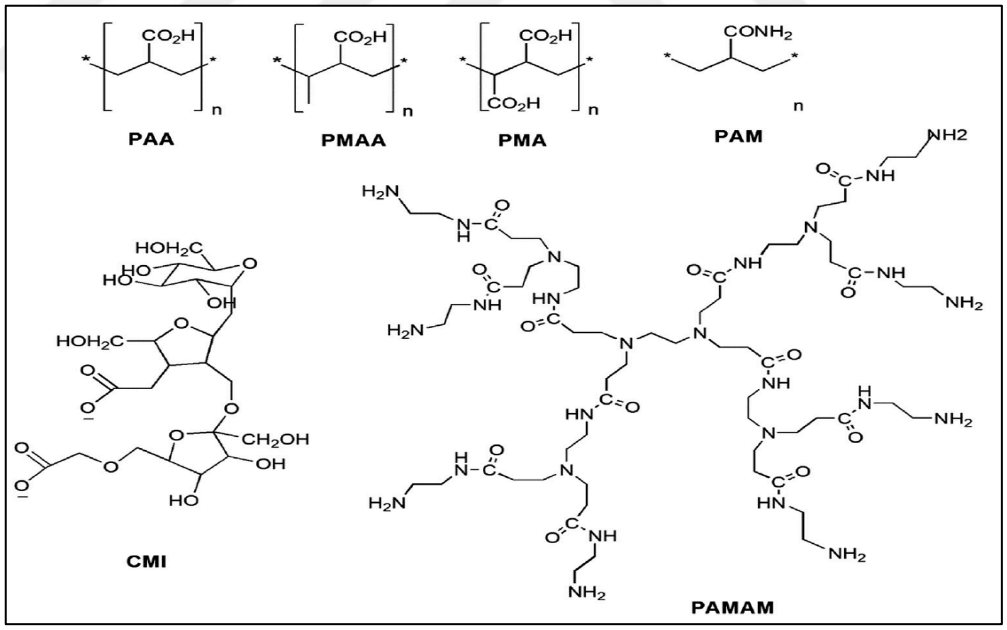


Şekil 2.7. Kabuklaşmayı engelleyen inhibitörlerinin temsili şematik yapıları

Açık avantajlara rağmen geleneksel kompleks oluşturucu maddeler, çevrede kalıcılık, toksik metal iyonlarının yeniden hareketliliği ve bunların doğal su sistemlerinin ötrofikasyonundaki etkileri nedeniyle büyük endişe kaynağıdır. Bu nedenle, bunların ikamesi ve iyileştirilmiş biyobozunurluğa sahip şelatlama ajanlarının kullanılması gereklidir (Jones ve Williams, 2002).

2.5.3. Kristal bozulma

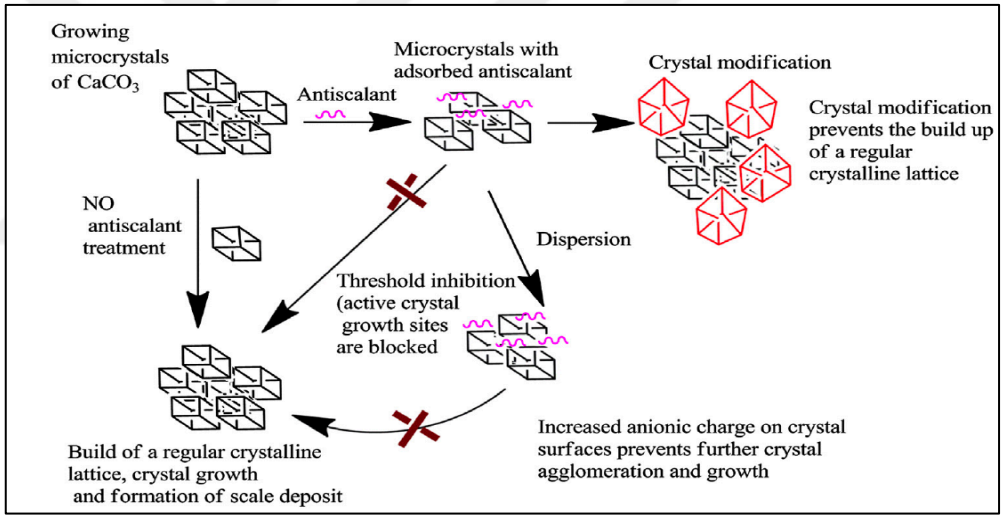
Kristal distorsiyon (bozulma) mekanizmasında, kimyasallar kristallerin düzenini ve büyüme reaksiyonlarını etkiler ve düzensiz, kristal olmayan bir şekle neden olur. Ayrıca, genellikle yüksek düzenli kristallerin kristal büyümesini geciktirirler. İnhibitör moleküller bir kristalin aktif büyüme bölgelerine adsorbe olur, bu da tıkanmaya ve daha fazla büyümenin önlenmesine neden olur (Davis ve ark., 1995). Bunlara ek olarak, bozulmalar (kristali kusurlar) iç gerilmeler yaratarak kristali kırılgan ve kabarık hale getirir. Bu kabarık kristaller, suyun uyguladığı mekanik kuvvetlere dayanamaz ve sonuç olarak yüzeylerden kolayca çıkarılır. Düşük molekül ağırlıklı 2000-5000 g/mol polimerler, kristal distorsiyon özelliklerinde yetkinlik gösterir. En yaygın kullanılan ürünler PAA (poliakrilik asit), PMAA (polimetakrilik asit,; PMA (polimalik asit), PAM (poliakrilamid), CMI (karboksimetilinülin), PAMAM (poli (amidoamin) dendrimer) vb. (Şekil 2.8.) (Demadis ve Mavredaki, 2005).



Şekil 2.8. Yaygın kullanılan inhibitörlerin şemaları

2.5.4. Kristal dağılımı

Kristal dağılımı (dispersiyon), bir sıvı içinde tekdüze kararlı bir çözünmeyen malzeme karışımıdır. İnhibitör, kristal yüzey üzerine kimyasal olarak adsorbe olduğunda ve ek yüzey yükleri verdiğinde meydana gelir. Üretilen yüzey yükü, partikül büyümesini azaltan ve nihayetinde dispersiyona neden olan aglomerasyonu (kümeleşme) önlemek için benzer yüklü partiküller arasında elektrostatik itmeyi başlatır. Mikro kristallerin dispersan ile yüzey modifikasyonu, yeni kristallerin bir araya gelerek büyük bir gövde oluşturmasını önler (Şekil 2.9.). İnhibitörlerin adsorpsiyonu ayrıca kristallere hidrofiliklik kazandırır ve bu da kristalleri ısı yüzeylerine daha az yapışır. Bu nedenle, dağıtıcılar hem partikülden partiküle (homojen) hem de partikülden yüzeye (heterojen) etkileşimleri etkiler.



Şekil 2.9. Kabuk kristallerinin inhibitör yoluyla dağılma şeması (Duggirala, 2005)

Dağıtıcı (dispersan) tipi inhibitörler, kristal yüzeylerle etkileşime girer ve yüzey modifikasyonu ile kristallerin yüzeylerde kabuk oluşturmasını engeller. Son zamanlarda, dispersiyon teknolojisi geniş bir uygulama yelpazesi ile gelişmiştir. Daha geniş uygulanabilirliğe sahip en etkili dağıtıcılar, düşük moleküler ağırlıklı anyonik polimerlerdir. Akrilat bazlı işlevsel polimerler yaygın olarak dağıtıcı (dispersan) olarak kullanılmaktadır. Akrilik asitin basit homo polimerlerinden, daha yüksek stabilite ve potansiyele sahip daha gelişmiş kopolimerlere ve terpolimerlere kadar geliştirilmiştir. Akrilat bazlı polimerlerin performans özellikleri, polimer omurgasına

dahil edilen fonksiyonel grup türleri ile birlikte moleküler ağırlıklarının, yapılarının ve yük yoğunluklarının bir fonksiyonudur (Al-Hamzah ve ark., 2014; Amjad ve Koutsoukos, 2014). Sonuç olarak, inhibitörler için mekanizma, inhibisyon, dispersiyon, kristal modifikasyonu ve özellikle Şekil 2.9.'da gösterildiği gibidir. Yüzeylerde mineral birikimini önlemek için sıvı sınırı üzerine antiskalant adsorpsiyonu içeren dördüncü bir kabuk önleme mekanizması da düşünülebilir. Örneğin, inhibitörlerdeki fosfor fonksiyonel gruplar, metallerin ve metal oksitlerin yüzeyleriyle güçlü etkileşim sergiler (Jones ve ark., 2006b; Nowack, 2003). Ayrıca, yalnızca katkı içeren işlemler kabuklaşma oluşumunu tamamen ortadan kaldıramaz, yalnızca en aza indirebilir.

2.5.5. Polimer temelli inhbitörler

Polimerik inhibitörler, jeotermal sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimerlerin olağanüstü performansı kimyasal yapıları, çok işlevli grupların varlığından ve bu makromoleküllerin üstün dispersiyon özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Genel olarak, kristal büyüme kontrolü veya polimerler tarafından inhibisyon, (a) iyon kompleksi yoluyla çekirdeklenmenin (kabuklaşma) önlenmesine, (b) ön nükleasyon kümelerinin stabilizasyonu ile çekirdeklenmenin önlenmesine ve (c) Koordinasyon yoluyla nanometre boyuttaki öncü parçacıkların yüzey tarafından yüzey stabilizasyonuna dayanır. Polimer inhibisyon etkinliği, düzenli aralıklarla yerleştirilmiş iyonlaşabilir gruplara ve etkileşim yerlerine bağlıdır. Daha işlevsel gruplar birbirleriyle ve kristal yüzeyler ile etkileşime girebildikçe, etkileşim enerjisi daha negatif hale gelir (Jones ve ark., 2006b). En yaygın inhibitör sınıfları arasında poliakrilatlar, polifosfinokarboksilatlar, polimalatlar, polivinilsülfonatlar, polifosfatlar ve poliakrilamidlerdir. Orta fiyatlı, ticari açıdan önemli polimerik antiskalantlar çoğunlukla çeşitli moleküler ağırlıklı polikarboksilatların ve poliakrilatların farklı karışımlarıdır. Bu bileşikler, oldukça alkali formülasyonlarda bile mükemmel termal ve hidrolitik kararlılıklara sahiptir. Bu stabilite, fonksiyonel grupların yokluğundan kaynaklanmaktadır.

Polimer yapısının hidrofilikliği, kabuk engelleme uygulamalarında belirleyici bir faktördür. Çift bloklu hidrofilik kopolimerler, dolaşımdaki akışkanı, sistem içinde kabuklaşmasını önemli ölçüde azaltmıştır (Dietzsch ve ark., 2013; Guo ve Yu, 2007). Bu nedenle, bu hidrofilik polimerler çekirdeklenmeyi geciktirir ve yüzey aktif madde benzeri bir şekilde sulu çözelti içindeki kompleksleri veya kristalleri stabilize eder. PAA, PMA ve PMAA gibi sentetik polimerler, daha geniş uygulanabilirlik ile kabuk inhibisyonunda yetkinliğe sahiptir, ancak düşük kalsiyum toleransına sahiptir. Çözünmeyen kalsiyum polimer çökeltisi oluşturmak için çözünür kalsiyum iyonu ile reaksiyona girerler. Fosfat esterleri genellikle çok etkili kalsiyum karbonat ve kalsiyum sülfat inhibitörleridir. Fosfat esterleri çözünür ve yüksek kalsiyumlu tuzlu sularla uyumludur. Polifosfatlar kabuktan arıtma tesisleri için yaklaşık 90 °C su sıcaklığına kadar kullanılabilir. Bu sıcaklığın üzerinde polifosfatların termal bozunması başlar ve katkı maddesi etkisiz hale gelir. Bununla birlikte, polifosfonat, fosfatlardaki P-O bağı ile karşılaştırıldığında fosfonatlardaki C-P bağının üstün gücü nedeniyle kolayca hidrolize olmaz. Kabuklaşmayı azaltmaya yönelik bu geleneksel yöntemler su teknolojileri arasında popülerdir, ancak büyük israfa yol açarlar. İkinci olarak, akrilik asit ve akrilatların (ticari antiskalantların bileşenleri) maliyeti endişe vericidir. Akrilik aside yönelik artan talep, akrilik asit fiyatının yükselmesine neden olur (Dyer ve Graham, 2002). Sonuç olarak, bir "ideal" kabuk inhibitörü, ticari başarıya ulaşmak için aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır:

1. Düşük ppm dozajlarında etkili kabuk kontrolü,
2. Su kaynaklarıyla uyumluluk ,
3. Dengeli adsorpsiyon-desorpsiyon özellikleri,
4. Yüksek termal kararlılık,
5. Düşük toksisite ve yüksek biyolojik bozunabilirlik,
6. Düşük maliyetli.

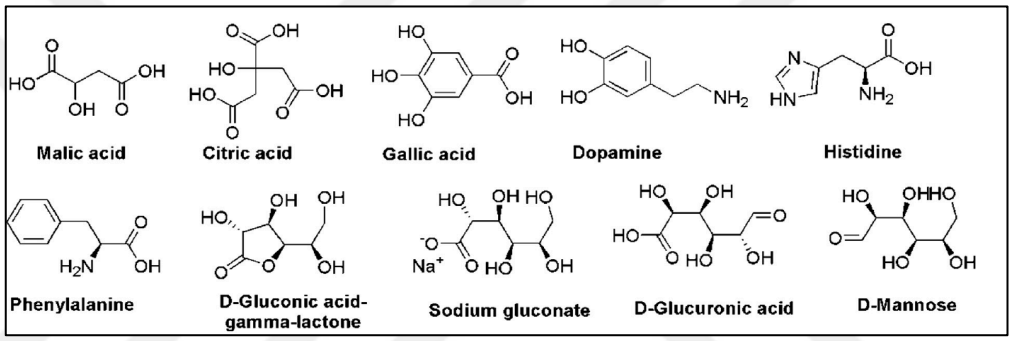
2.5.6. Çevre dostu (green) inhibitörlerin kullanımı

Son yıllarda, kimyasal bileşikler için endüstriyel gereksinimler yalnızca etkinliğe değil, aynı zamanda güvenliğe de göz önünde bulundurulmaktadır. Artan

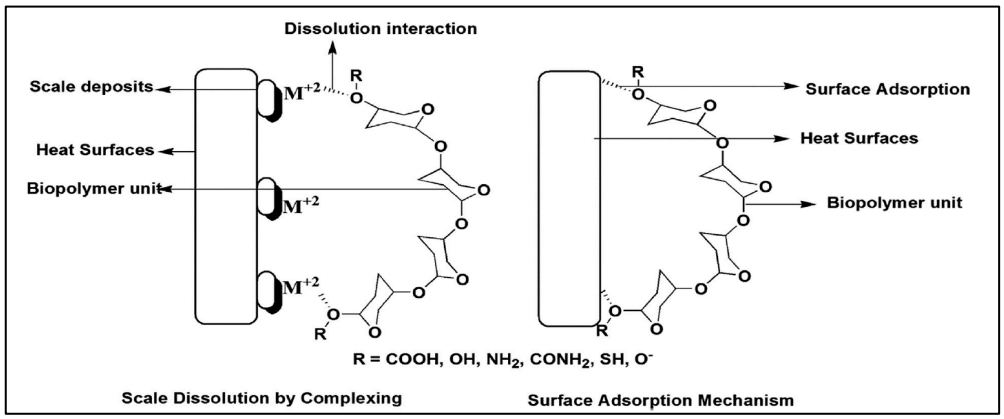
çevresel kaygılar ve deşarj sınırlamaları, doğal kimyasal bileşiklerin kullanımı için diğer sorunlardır. Doğal bileşikler, kimyasal inhibitörler için gerekli gereksinimleri karşılamak için tercih edilen seçeneklerdir. İdeal kabuk inhibitörlerine göre, Doğal bileşikler önemli yapı aktivitesine sahiptir özellikle: (a) mükemmel kabuk inhibisyonu; (b) düşük su ve insan toksisitesi; (c) yüksek biyolojik bozunabilirlik; (d) düşük tehlikeli su sınıfı; (e) iyi fiyat / performans oranı; ve (f) fosfor ve ağır metaller içermemelidir (Hasson ve ark., 2011). Çevre dostu (green) antiskalantlar gerekli özelliklere sahiptir ve farklı su kaliteleri, basınçları ve sıcaklıkları için geleneksel antiskalantların yerine geçebilir. Green türevleri, sentetik antiskalantlara alternatif olarak görülmektedir, çünkü karboksilatlar, hidroksil, amin mineral iyonları ile kompleks oluşturabilen ve bunları çözebilen diğer fonksiyonel grupları içerirler (Alen ve ark., 2008; Loy ve ark., 2004; Severtson ve Guo, 2002). Çevre dostu (green) inhibitörler alanında, biyopolimerler, sert sülfat/silikat kabuğu için bile kabuk önleme özelliğine sahip olduğu bildirilmiştir (Chauhan ve ark., 2012; Chauhan ve ark., 2014). Silikat kabukları, yoğunlaşma polimerizasyonu ile sonuçlanan inatçı birikintiler ve amorf yapılardır. Çeşitli çevre dostu veya doğal ürünler, koloidal silikayı çözebilir ve iyileştirebilir (Demadis ve Mavredaki, 2005; Demadis ve ark., 2011). Isı transfer yüzeylerinde kabuk engelleme kabiliyetine sahip çevre dostu ve doğal yapılardan bazıları Şekil 2.10.'da sunulmuştur (Touir ve ark., 2008; Touir ve ark., 2009). Şu anda, en umut verici green inhibitörleri, çevresel etki olarak kabul edilebilirliği nedeniyle poliaspartik aside dayanmaktadır. Poliaspartik asit, bir kabuk önleyici, korozyon önleyici, dağıtıcı, kenetleme maddesi ve su emici olarak işlev görebilen üretilmiş bir amino polikarboksilik asittir. Yapılan çalışmalara göre poliaspartik asit toksik değildir, biyolojik olarak parçalanabilir ve kirletici değildir. Halkalı yapıya sahip, glukonat, triazol ve sodyum sülfat vb. polimerik yumuşatıcılar, metalik yüzeylerde kabuk oluşumunu engellediğini göstermiştir (Rahman ve Amjad, 2010). Biyobozunurluğu yüksek olan yeni nesil kompleks yapıcılar, metal iyonları ve metal iyonlarını oksijen yoluyla koordine edebilen asidik karboksilik gruplarla etkileşime girebilen bazik bir nitrojen atomu içerir (Kolodynska ve ark., 2008). Çoğu green organik inhibitörler, bir nitrojen atomu, sülfür veya oksijen içeren en az bir polar grup içerir. İnhibitör yapısında daha yüksek elektron yoğunluğunun, inhibitörlerin kabuk önlemede etkin olduğuna inanılmaktadır. İnhibitör olarak green kimyasal bileşikler, metal yüzeyler

üzerinde adsorpsiyon filmleri oluşturur ve metal yüzey üzerinde tortu oluşumunu önler. Adsorpsiyon, metalik yüzey yük yoğunluğuna ve ayrıca inhibitör moleküllerinin yüküne bağlıdır. İnhibe yeterliliği, kararlı metal yüzey kompleksleri oluşturmak için adsorpsiyon alanlarının sayısına, yük yoğunluğuna, moleküler boyuta, moleküler ağırlığa ve metal yüzeyle etkileşim moduna bağlıdır (Wang ve ark., 2001).

Kullanılan inhibitörlerin olası mekanizması gösterilmiştir (Şekil 2.11.). Kabuk kontrol katkı maddeleri su sertliğine toleranslı olabilir ve eşik kontrolü, kristal modifikasyonu ve dispersiyon dahil olmak üzere toplu etki aracılığıyla işlev görecek şekilde tasarlanabilir.



Şekil 2.10. Çevre dostu (green) inhibitörlerin yapıları



Şekil 2.11. Kabuklaşma önleyici çevre dostu (green) inhibitörlerin çalışma mekanizması (Chauhan ve ark., 2015)

Bununla birlikte, inhibitörün çalışma sırasında termal ve hidrolitik stabilitesi sınırlayıcı faktörlerdir. Çevresel olarak kabul edilebilir inhibitörler, sistem

performansına eklenen diğer kabuklaşma katyonları, korozyon inhibitörleri ve biyositler gibi kimyasallarla uyumlu olmalıdır.

2.6. Jeotermal Sistemlerde Kabuklaşma Türleri

Kabuklaşma, su baskın jeotermal sistemlerde önemli bir sorundur. Bir jeotermal sistemin üretim hatlarında kabuklaşma gerçekleştiğinde, jeotermal akışkanların üretim performansı azalır ve net enerji üretiminde kademeli bir düşüşe neden olur (Tut Haklıdır ve Özen Balaban, 2019). Kabuklaşma sorunu jeotermal sistemlerde enerji hasatını düşüren ve mali kayıplara sebep olana en önemli unsurlardan birisidir (Demir ve ark., 2014; Topçu ve ark., 2017). Jeotermal enerji sistemlerde kabuklaşma (scaling), hazne kaya-akışkan etkileşimiyle alakalı olsada, akışkan yüzeye çıktıkça basınç ve sıcaklık değişimiyle bünyesinde çözünmüş olan gazlar buhar fazına geçer ve akışkan bünyesinde bulunan minerallerin çözünürlük derişimine bağlıdır. Kabuklaşma, sistem içinde akışkanın temas ettiği bütün yerlerde olup (Eleftheria ve Demadis, 2004), jeotermal sistemdeki akışkanlar rezervaur kayaya bağlı olarak Si, O_2, Ca^{+2}, SO_4^{-2} ve F^- vb. iyonları ile aşırı doygun durumda olup ve çökelmeden meydana gelen tuzların çeşitlerine göre sıcaklık ve basınç değişimleri nedenleriyle bu aşırı doymuş akışkanların kabuk oluşturmaya yönelik eğilimleri artmaktadır (Ehrlich ve ark., 2010;. Gallup ve ark., 2003; Hayakawa ve ark., 1999; Celep ve ark., 2011; Kristmannsdóttir, 1989; Pastor Martinez ve ark, 2018).

Jeotermal sistemlerde görülen genel olarak kabuklaşma türleri,

- Kalsiyum temelli kabuklaşmalar ($CaCO_3$, $CaSO_4$ ve $Ca_3(PO_4)_2$),
- Silis kabuklaşmaları (kuvars, kalseduan, amorf silika),
- Sülfit-Sülfat çökelleri (metal sülfitler, stibnit) kabuklaşmalarıdır.

2.6.1. Kalsiyum temelli kabuklaşmalar ($CaCO_3$, $CaSO_4$ ve $Ca_3(PO_4)_2$)

Kalsit, esasında kalsiyum karbonat ($CaCO_3$)'tır. Kalsiyum karbonat jeotermal alanlarda kayaların yaygın bir bileşenidir. Jeotermal akışkanlar, rezervuardaki bu kayalarla etkileşime girer ve bazı bileşenleri kimyasal dengeye gelene kadar kendi

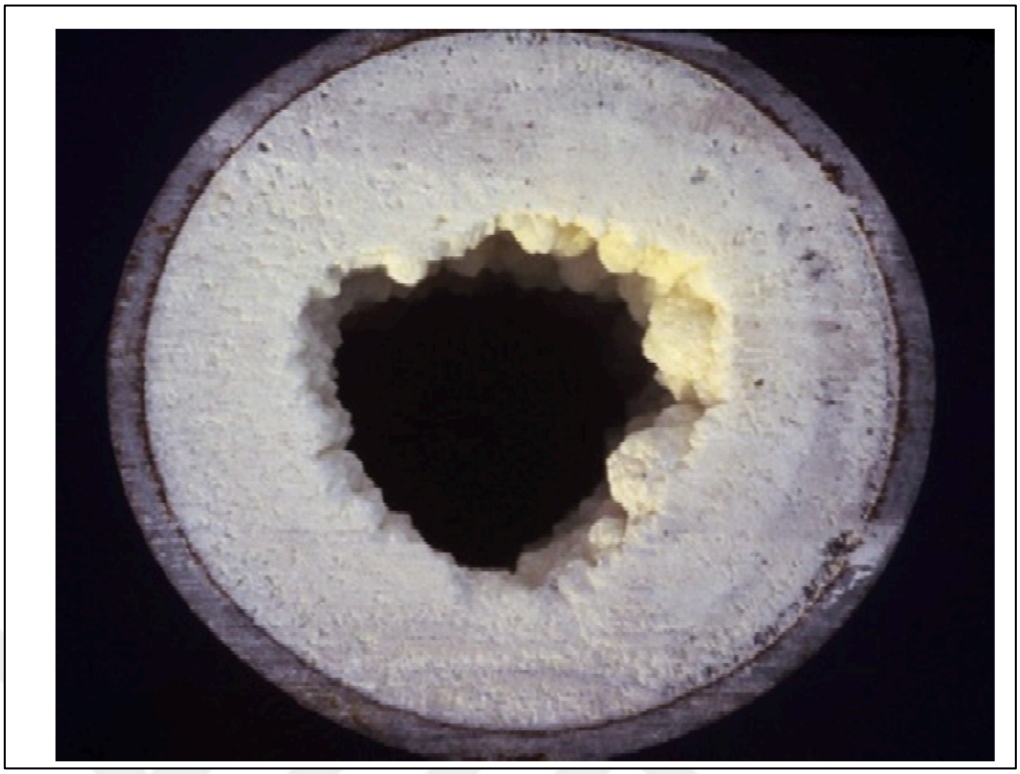
bünyesinde çözer. Jeotermal akışkan bir üretim kuyusunda yüzeye çıkarıldığında, fiziksel ve kimyasal koşullar değişir ve kaya bileşenlerinin bir kısmı artık tam olarak çözünmez ve bu bileşenler bir tortu oluşturabilir. Derin rezervuardaki jeotermal akışkanlar genellikle basınç altında çözünmüş karbondioksit (CO_2) içerir. Bu karbondioksit, kayalardaki kalsitleri çözerek kimyasal denkleme göre çözünür kalsiyum iyonlarına (Ca^{++}) ve bikarbonat iyonlarına (HCO_3^-) dönüşmesi Denklem 2.4'teki gibi meydana gelir;

$$CaCO_3 + H_2O_{(s)} + CO_{2(s)} \Leftrightarrow Ca^{++} + 2HCO_3 \quad (2.4)$$

Jeotermal akışkanda çözünen CO_2 miktarı arttıkça, çözünebilen kalsit miktarı da artar (Arnorsson, 1989). Rezervuardaki kalsit, jeotermal akışkan kimyasal dengeye ulaşıncaya kadar çözünecektir. Tek fazlı akışkan üretim kuyusuna girdiğinde yüzeye doğru yükselir ve basınç azalır (Topcu ve ark., 2019b). Kuyudaki yükselmenin bir noktasında, hidrostatik basınç, doymuş akışkan basıncı ile çözünmüş gaz basıncına eşittir ve tuzlu akışkan, bir sıvı su fazı ve bir buhar (buhar + gaz) fazı oluşturmak için kaynar (flaş point). Bu noktada, daha önce akışkanda çözünmüş olan gazın büyük bir kısmı buhar fazına geçer. Denklem 2.5'te gösterildiği gibi bu CO_2 sıvı fazdan kaybolduğunda, yukarıdaki kimyasal reaksiyon tersine döner:

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \leftrightarrow CaCO_3 + H_2O_{(s)} + CO_{2(g)} \quad (2.5)$$

Bu nedenle üretim kuyusundaki kaynama seviyesinde (su seviyesinde) kalsit çökelir. Kalsit kabuklaşması geçmişten günümüze kadar ciddi bir sorun olmuştur. Genellikle $CaCO_3$, $CaSO_4$ ve $Ca_3(PO4)_2$ gibi çökelmeler soğutma suyu sistemlerinde baskındır. Kalsit, gövde duvarlarında kristaller halinde çökelir (Şekil 2.12.). Bu, sistemin iç çapını azaltır ve dolayısıyla kabuklaşma noktasındaki basınç düşüşü artar. Bu da buhar fazında kaybedilen CO_2 miktarını artırır ve basınç düşüşü noktasında daha fazla kalsit birikir.



Şekil 2.12. Bir üretim kuyusunda tipik kalsit kabuklaşma profili

Normalde, üretim bölümünde kalsit kabuklaşması meydana gelir. Bununla birlikte, kuyu çok düşük kuyu başı basınçlarında çalıştırılırsa veya rezervuar uzun süreli çekmeden sonra iki fazlıysa, jeotermal sıvının kaynama bölgesi kuyu muhafazasında olmayabilir, ancak rezervuarda olabilir. Bu meydana gelirse, kalsit birikimi meydana gelecek ve ardından idare edilmesi çok daha zor hale gelecektir. Bu durumda asit enjekte edilerek iyi üretkenlik geri kazanılabilir. Asit ve korozyon karışımı inhibitörler, sarmal bir tüp ünitesi kullanılarak hedeflenen derinliklerde enjekte yapılabilir.

Diğer iki değerlikli Sr ve Ba gibi alkali toprak metalleri ve Fe, Mn ve Pb gibi bazı ağır metal iyonları da uygun koşullar altında karbonat çökeltilerine veya depozitlerine katkıda bulunabilir. Siderite ($FeCO_3$), genellikle çeliklerde CO_2 maruz kalmasının sonucu korozyon ürünü olarak bulunur. Toprak alkali metaller hariç ağır metal iyonlarının birçoğu, yeterli sülfid iyonları (S^{2-}) mevcutsa, tercihen karbonatlar yerine sülfid olarak çökebilir. Bu, ağır metal sülfürlerin karbonatlara, kıyasla daha düşük çözünürlüğünden kaynaklanmaktadır. Jeotermal sistemlerdeki akışkanlarda

meydana gelen sularda çökelmeyi ifade etmek için akışkan bünyesindeki karbonat iyonlarının davranışlarının bilinmesi gerekir. Genellikle akışkanda bulunan karbonat sistemleri rezervuarlarda aşağıdaki reaksiyonlara göre iyonlara ayrışırlar.

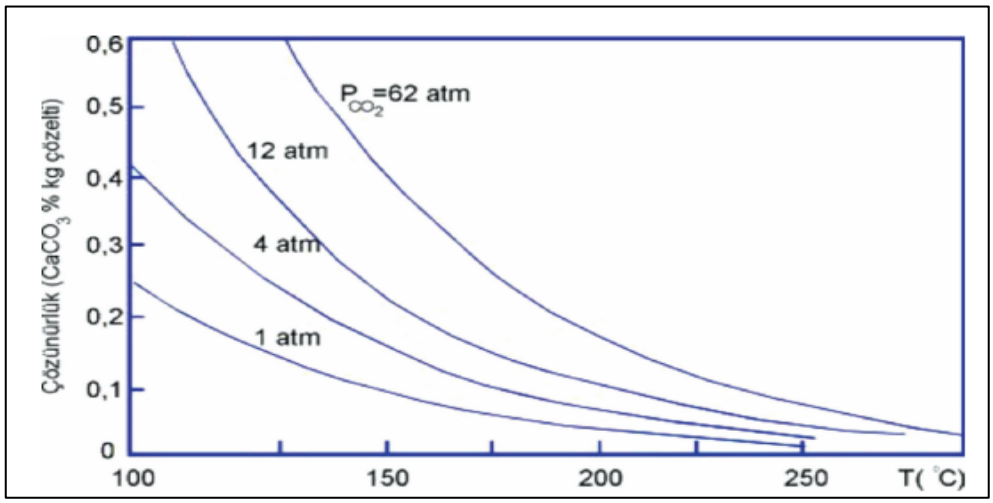
$$CO_2(g) \leftrightarrow CO_{2(aq)} \quad (2.6)$$

$$CO_2(s) + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \quad (2.7)$$

$$H_2CO_3 \leftrightarrow HCO^{-3} + H^+ \quad (2.8)$$

$$HCO^- \leftrightarrow CO_3^{-2} + H^+ \quad (2.9)$$

Sistemi oluşturan ana ürün karbondioksit (CO_2) olduğundan dolayı hepsi CO_2 bileşenleri olarak adlandırılır. Denge reaksiyonlarında olduğu gibi sulu fazda bulunan CO_2 karbonik asidi oluşturduğu için çözeltiyi asidik yapmaktadır. Henry Yasası'na göre suda çözünmüş halde bulunan gazlar kısmi basınçlarıyla doğrudan orantılı olduğu için CO_2'in kısmı basıncı, çözeltinin pH'sı üzerinde etkin parametre olacaktır. Denklem 2.8 ve 2.9'daki denge reaksiyonlarda hem H^+ katyonu hem de karbonat anyonları ihtiva ettiği için, sistem bir tampon çözeltisi gibi davranmasını sağlar (Schoeller, 1962). Kalsit çözünürlüğünün "kısmi karbondioksit basıncı P_{CO2} değişimi ile doğrudan ilgili olması, P_{CO2} azaldığında CO_2 'nin buhar fazına geçerek, akışkanın pH'sını yükseltmesi ve akışkanın $CaCO_3$'a doygun hale gelmesi" sonucunda çökelme meydana gelmektedir (Şekil 2.13.) (Ellis, 1959). Karbonatların kabuklaşmasının oluşmasında en önemli unsur olarak görülen pH'dır. pH'ın yüksek olması çözeltiyi bazik yapacağı için karbonat iyonlarının doygunluğu artar ve çökelmeye neden olur. Karbondioksit asit bir gaz olduğu için çözeltide çözünmüş halde olunca çözeltinin pH'sını düşürür karbonik asidi oluşturur. Böylece kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) kabuklaşması önlemektedir.



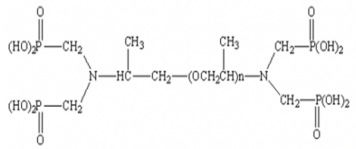
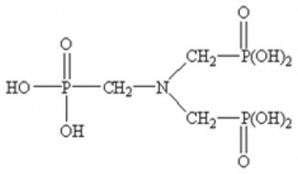
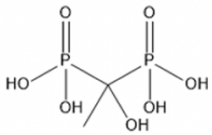
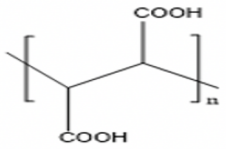
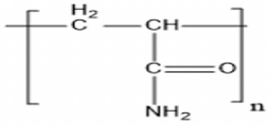
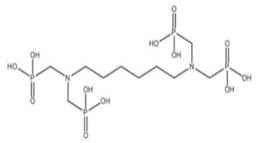
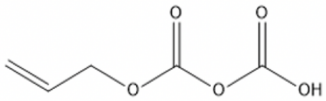
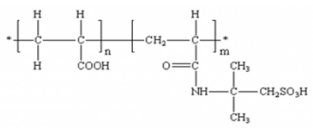
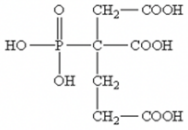
Şekil 2.13. Kalsit ($CaCO_3$) çözünürlüğüne basınç ve sıcaklık etkisi (Ellis, 1959)

Kalsit kabuklaşmasını önlemek için ilk şey pH'ı kontrol etmektir. Uygun maliyetli olan sülfürik asit ilavesi, kalsiyum karbonat kireçlenmesini engeller. Alkaliniteyi düşürür (ortam hafif asidik hale gelir) ve bu kez kalsiyum karbonata göre daha çözünür olan kalsiyum sülfat çökelmesi meydana gelir (Denklem 2.10). Ancak sülfürik asit kontrollü eklenmelidir çünkü fazla SO_4^{2-} korozif etkiye neden olur.

$$CaCO_3 + H_2SO_4 \Leftrightarrow CaSO_4 + 2CO_2 + 2H_2O \quad (2.10)$$

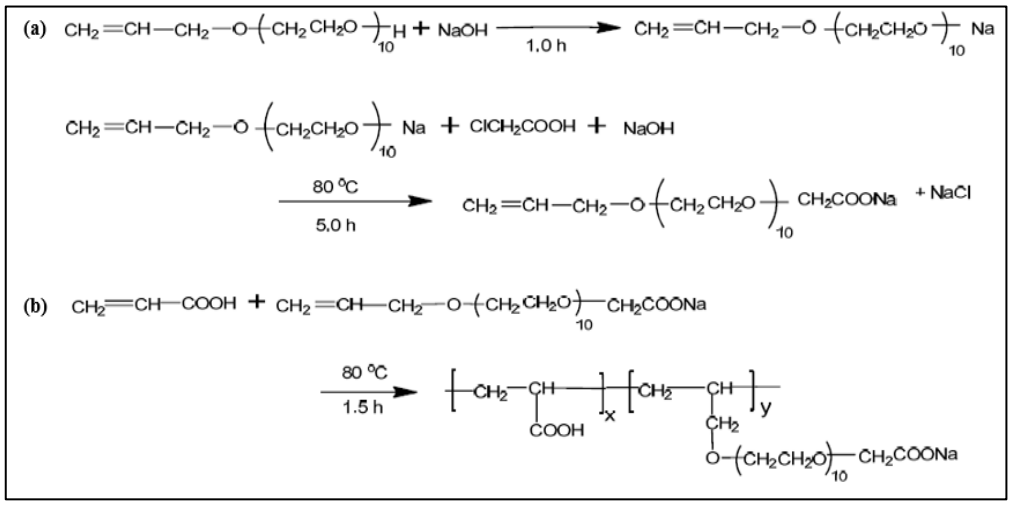
Kalsit kabuklaşmasını önlemek için diğer ve en yararlı teknik, polimerik antiskalantlar kullanmaktır. Antiskalantın kalsiyum karbonat üzerindeki etkisi araştırılmıştır (Gill, 2008). İlk olarak inhibisyon testi için poli akrilamid (PAA) ve poliamino poli eter metilen fosfonat (PAPEMP) kullanılmıştır (Çizelge 2.2.). Sisteme farklı konsantrasyonlarda (0.5, 1, 1.5, 2, 3 ppm) antiskalant eklemiş ve sonuçlar, 2.5 ppm PAPEMP ilavesinin %95 olarak en yüksek inhibisyon etkinliğini verdiğini ve 3 ppm PAA eklendiğinde inhibisyon etkinliğinin %85 olduğunu göstermiştir. Sülfürik asit bile inhibisyon için iyi sonuçlar vermiştir, fakat boruların yüzeyine verilen hasar yüksek olmuştur. Bu nedenle inhibisyon ürünü olarak kullanılmayı tercih edilmemiştir (Majeed, 2011; Ölçenoğlu, 1986).

Çizelge 2.2. Antiskalant olarak kullanılan polimerik bileşikler

		
a) Poliamino poli eter metilen fosfonat (PAPEMP)	(b) PAA (poli akrilamid)	1-Hidroksietiliden-1,1-difosfonik asit
		
Polymaleik asit (PMA)	Poliakrilamid (PAA)	Heksametilendiamin tetra (metilen-fosfonik asit (HMDTMP)
		
Alil Epoksi Karboksilik Asit (AEC)	Kopolimer akrilik asit ve 2-akrilamido 2-metil propilsufonik asit	2-Fosfonobütan-1,2,4-trikarboksilik asit

PAPEMP'in inhibisyon etkisi mükemmeldir. Ancak bu sefer, PAPEMP'e ek olarak, önleme işlemi için 6 polimer daha test edilmiştir (Çizelge 2.2.). 25 ppm amino trimetilen fosfonik asit (AMP), 1-hidroksietiliden 1-1 difosfonik asit (HMDTMP), PBTCA, PAPEMP, PMA, AEC dozajı ve 23.4 ppm dozaj HEDP-AMP-AA/AMPS kopolimer pH 9.0 ve sıcaklık 55 °C'de kullanılmıştır (Majeed, 2011). İnhibisyon etkinliği değerleri hesaplanmış ve sırasıyla yüzde olarak %41, %55, %57, %100, %56, %62 ve %60 bulunmuştur. Bunlardan PAPEMP en yüksek verimi göstermiştir. PAA, PMA ve PAPEMP-AA/AMPS 5 ve 10 ppm olmak üzere farklı dozajlarda kullanılmış ve farklı kalsiyum konsantrasyonlarında inhibisyon test edilmiştir. Hesaplanan inhibisyon verimleri ve PAPEMP-AA/AMPS, 50, 100 ve 500 ppm kalsiyum seviyelerinde %100 olarak ve 1000 ppm kalsiyum seviyesi 5 ve 10 ppm dozajlarında sırasıyla %72 ve 89 inhibe edilen en yüksek inhibisyon etkinliğini vermiştir. Dolayısıyla, farklı konsantrasyonlarda karışık polimerlerin etkisi, $CaCO_3$ ve $CaSO_4$ çökelmesinin inhibisyon kimyası için daha uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca,

polimerik antiskalantların etkinliğini zincir uzunluğuna bağlıdır. Zincir uzunluğu ne kadar kısa olursa, polimerin etkinliği o kadar büyük olur. Düşük moleküler ağırlıklı (Ma<50.000) poliakrilatlar ve organofosfor bileşikleri kullanmak inhibisyon işlemi için daha iyidir. Buna ilaveten polimerik antiskalant ve tortular arasındaki etkileşim inhibisyon süreci ile açıklanmıştır. Antiskalantlar kristalin büyüme bölgesini engeller ve çözünme başlar. Bunun nedeni, polimerdeki iyonik yüklerin elektrostatik kuvvetinin kabukla etkileşime girmesidir. Bu işlem PAPEMP dışında AA (Akrilik Asit), APEC (alilpolyetoksi karboksilat) olarak adlandırılan farklı polimer (fosforlu olmayan) Şekil 2.14.'de sentezlenmiştir. Bu çalışmada PAPEMP ve AA/APES (Alilpolyetoksi sülfat) referans antiskalant inhibitörü olarak kalsiyum fosfat inhibisyonu kullanılmıştır. pH ve sıcaklık, 10 saat boyunca 9.0 ve 80 °C'de çalışılmıştır. AA/APEC' nin 2 ve 6 ppm dozajı kullanılmış ve inhibisyon etkinliği sırasıyla %29.56'dan % 99.59'a değişmiştir. Her iki polimerden AA/APEC ve AA/APES ile karşılaştırıldığında, 8 ppm dozajının eklenmesi farklı inhibisyon etkinliğini %99.89 ve % 80.13 olarak gösterirken, 8 ppm PAPEMP kullanıldığında inhibisyon %29.89'a düşmüştür. Bununla birlikte, PAPEMP konsantrasyonunun yaklaşık 25 ppm oranında arttırılması, kalsiyum fosfat inhibisyonunu %92 oranında arttırır ancak yüksek konsantrasyonların kullanılması ekonomik olmamıştır.



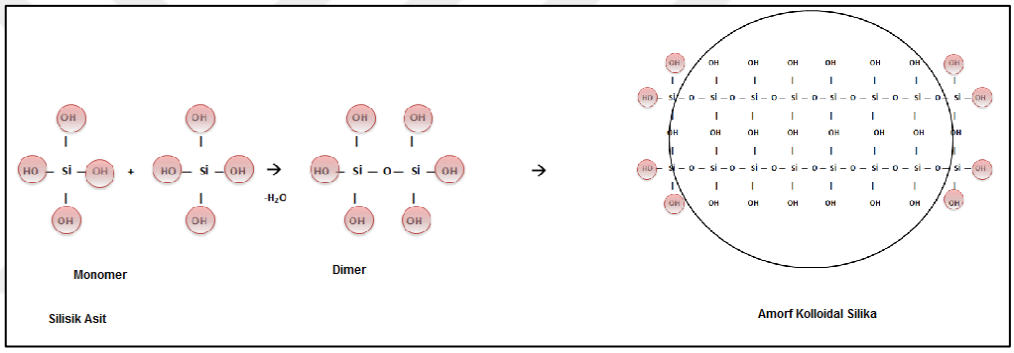
Şekil 2.14. Antiskalant olarak kullanılan (a) APEC ve (b) AA/APEC'nin sentez reaksiyon şeması

Bu üç inhibitörün kalsiyum sülfat pH'ı ve sıcaklık üzerindeki etkisini görmek için pH 7.0 12 saat boyunca 80 °C'ye ayarlanmıştır. Bu 3 polimer eşik dozajlarda karşılaştırıldığında AA/APEC, PAPEMP'den sırasıyla %81 ve %91 daha iyi sonuç verirken, AA/APES aynı eşik dozajında en düşük inhibisyon etkinliği sonucunu vermiştir.

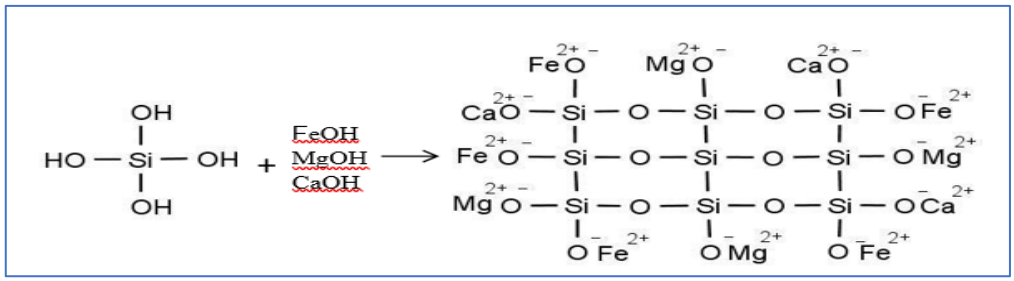
2.6.2. Silika kabuklaşmaları (kuvars, kalseduan, amorf silika)

Kabuklaşma mekanizması tam olarak anlaşılamasada, sürecin nasıl işlediği üzerine kimi yaklaşımlar mevcuttur. Oluşan bu silikatın, silika moleküllerinin polimerleşmesi sonucu oluştuğu ön görülmektedir. Bu polimerleşme hem asidik hem de bazik ortamda gerçekleşmektedir. Yer altı sıcak su rezervlerinde yüksek basınç dolayısı ile yüksek miktarda çözünmüş CO_2 gazı mevcuttur. Asidik olan bu gaz, akışkan yeryüzüne çıkarken basıncın azalması nedeniyle sudan ayrılmaktadır. Bu nedenle suyun pH'sı yükselmekte ve suda bol miktarda bulunan Fe^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} gibi iyonların hidroksitleri şeklinde çökmektedir. pH yükselmesi aynı zamanda silika polimerleşme yüzdesini de arttırmaktadır. Metal hidroksit bileşikleri silika polimeri ile etkileşerek temizlenmesi daha zor olan metal silikat bileşiklerini oluşturur. Bunun yanı sıra, mevcuttaki yöntemlerle yapılan temizleme işlemleri esnasında kullanılan hidroflorik (HF) gibi kuvvetli asitlerin suyun çıkarılmasında kullanılan sistemdeki boru yüzeyinde aşınmaya sebep olur. Açığa çıkan ve suya karışan Fe^{2+} Fe^{3+} ve Al^{3+}

benzeri iyonlar da silika çökelmesini arttıran diğer nedenler olarak görülmektedir (Şekil 2.16.). Oluşan silikat çökeltisi, tıpkı bir polimer molekülünde olduğu gibi farklı molekül ağırlıklarında, farklı oligomerik yapılarda sayısız zincirlerden meydana gelmektedir. Oluşan silikat polimeri, amorf yapıda olup, kolloid silikaya benzemektedir. Şekil 2.15.' de bu hipotezin şematik gösterimi verilmektedir. Yüksek sıcaklıklı jeotermal sistemlerde silika kabuklaşması ise $CaCO_3$ kabuklaşmasıyla ters bir orantıya sahiptir. Silika kabuklaşmasının sadece yüksek sıcaklıklı jeotermal sistemlerde yaygındır. Fakat Mg-silikatlar, daha soğuk yeraltı suyunun daha sıcak jeotermal sıvı ile karıştırıldığı düşük sıcaklık sistemlerinde görülür (Kristmannsdottir, 1989). Silika çökelme sırasında jeotermal sıvıda bulunan farklı katyonlarla etkileşime girerek kontamine olur (Ehrlich ve ark., 2010; Gunnarsson ve Arnorsson, 2000).



Şekil 2.15. Silikanın polimerleşme mekanizması



Şekil 2.16. Metal silikat parçacığının oluşumunun şematik gösterimi (Topcu ve ark., 2019a)

2.6.3. Sülfit-Sülfat (metal sülfitler, stibnit) kabuklaşmaları

Sülfidler; yüksek toplam çözünmüş minerale (TDS) sahip korozif suların açığa çıkardığı metallerin metal sülfid'ler şeklinde çökelmeleridir. Ağır metal (Fe, Pb, Zn,

Sb vb.) sülfürlerin çökelmesi, sıcaklık düşüşünden ve CO_2 veya H_2S kaybından oluşur. Bununla birlikte, toprak alkali karbonatlarla karşılaştırıldığında, sıcaklık genellikle ağır metal sülfürlerin çözünürlüğünü azaltır. Buhar fazına geçen CO_2 ve H_2S pH'nın artmasına sebep olur. Bunun sonucunda ağır metal sülfitler çökelir. Antimon doğada Sb^{+3} ve Sb^{+5} oksidasyon durumu olarak bulunur. Jeotermal sistemlerde Sb^{3+} oksidasyon durumu yaygın olarak görülmektedir. Sıcaklığın yüksekten düşüğe geçtiği ısı değiştiricilerde siyah-grimsi (kristalin) çökelti oluşur. Stibnit kabuklaşması ayrıca pH'a bağlıdır ve daha düşük pH'larda çökelme hızlı gerçekleşir. Suda çözünmemesinden ve kabuklaşma oluşturması durumunda ısı eşanjörlerini engelleyerek büyük üretim kaybına neden olur (Wilson ve ark., 2007). Stibnitin suda çözünmesi denklem 2.11.'de gösterilmiştir;

$$Sb_2S_3 + 6H_2O \leftrightarrow 2Sb(OH)_3 + 3H_2S \quad (2.11)$$

Bu reaksiyonda antimon hidroksit, asit olarak davranış gösterir.

$$H_3SbO_3 \leftrightarrow H_2SbO_3^- + H^+ \quad (2.12)$$

Ayrıca antimonöz asidin sudaki ayrışması şu şekilde yazılır;

$$H_3SbO_3 + H_2O \leftrightarrow H_4SbO_4^- + H^+ \quad (2.13)$$

25 °C'de bu reaksiyonun pH'ının 12 olduğunu ve hem H_3SbO_3 hem de $H_4SbO_4^-$ konsantrasyonlarının neredeyse eşit konsantrasyonlar olduğunu göstermektedir. pH artışı, daha fazla antimon asidin anyon biçimini dönüştürmesini tetikler. Ne kadar çok anyon formu oluşursa, sudaki çözünürlük artar. Ayrıca stibnit, H_2S konsantrasyonunun yüksek olduğu çözeltilerde çözünür. Ortaya çıkan ürün, tiyoantimonit olarak bilinen $H_2Sb_2S_4$ bileşiğidir ve alkali çözelti içinde aşağıdaki reaksiyonlardaki gibi kolaylıkla ayrışır (Wilson ve ark., 2007).

$$Sb_2S_3 + H_2S \leftrightarrow H_2Sb_2S_4 \quad (2.14)$$

$$H_2Sb_2S_4 \leftrightarrow HSb_2S_4^- + H^+ \quad (2.15)$$

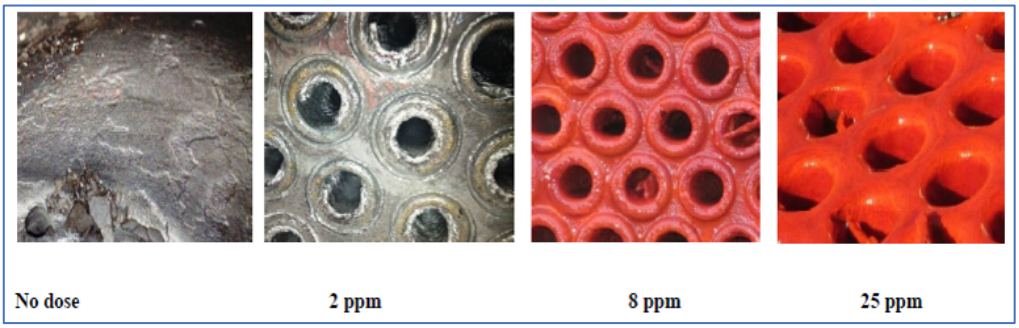
$$HSb_2S_4^- \leftrightarrow Sb_2S_4^{2+} + H^+ \quad (2.16)$$

pH'ın bazik olduğu ortamda kabuklaşmanın gerçekleştiği görülmüştür. pH 8 olduğunda ve sıcaklık <100 °C olduğunda stibnit kolayca çökelebilir. Tuzlu suda toplam antimon konsantrasyonu 1-2 ppm'den düşük olmasına rağmen, ısı eşanjöründe oldukça hızlı çökelir. Stibnit çözmek için HCl veya diğer kuvvetli asitler kullanılmış ve asit ile stibnit arasındaki reaksiyon insan sağlığı için toksik olan H_2S gazı çıkışı gözlenmiştir (Banas ve ark., 2007; Smincakova ve Raschman, 2012).

Brown tarafından yapılan çalışmalarda stibnitenin azaltılması için bazı çözüm önerileri sunmuştur. Brown'a göre düşük sıcaklıklardan kaçınmak tek çözüm olsada, ancak üretim kaybına neden olur. Normalde, düşük pH'ın nedeni tuzlu suda çözünmüş CO_2 gazıdır. Böylece, bu gaz temizlenirse, kabuklaşma sorunu çözülebilir. Depozitin mekanik ve kimyasal olarak uzaklaştırılması düşünüldüğünde, bunların her ikisi de zaman alıcıdır ve üretim kaybıdır. Üstelik, kostik soda ile yıkama çok etkilidir ancak ekonomik olarak maliyete kaybına sebep olmaktadır (Brown, 2011).

Gill tarafından stibnitenin giderilmesi amacıyla polimerik temelli inhibitörler test edilmiştir. Kullanılan inhibitörlerin, inhibisyon ve dispersiyon etkileri karşılaştırılmıştır. Stibnit inhibisyonu için kullanılan (5 ppm GEO 903 (homopolimer), ScaleGuard 60123 (kopolimer) ve 10 ppm 5200M (fosfonat ve bir kopolimer karışımı)) verimleri sırasıyla %83, 90 ve 56' tı bulunmuştur. Yüksek anyonik yük yoğunluğuna sahip düşük moleküler ağırlıklı polimerler (Ma<20.000 g/mol), parçacık boyutunu küçültmek için çok etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca, dispersiyon etkisini anlamak için aynı inhibitörler kullanılmış, dispersiyon (dağıtıcı) etkinliklerinin sırasıyla %93, %95 ve %60'a kadar etkili olduğu bulunmuştur. Her iki denemeler dikkate alındığında, ticari ScaleGuard 60123 inhibitörün stibnit inhibisyonu üzerinde daha etkili olduğu görülmüştür (Gill, 2008).

Stibnite kabuklaşmasını saha koşullarında engelleme/azaltamaya yönelik kopolimerlerden oluşan antiscalantı farklı derişimlerde sistem üzerinde test edilmiştir (Şekil 2.17.) (Muller ve ark., 2015).



Şekil 2.17. Stibnite kabuklaşması üzerinde kullanılan kopolimerin farklı derişimlerde etkisi

Başlangıçta herhangi bir inhibitör/antiskalant olmaksızın oluşan kristalin stibnit olduğu görülmüştür. 2 ppm kopolimer dozaj ilave edildikten sonra oluşan kabukta değişiklik gözlenmiştir. Yüksek dozajların eklenmesi rengi koyu griden kızıl-kırmızıya (koloidal) değiştiği ve daha jelatinimsi görünür yapıya döndüğü izlenmiştir. Bununla birlikte, yüksek dozda kopolimer kullanılması, ısı değiştiricilerinde basıncın düşmesine neden olmuştur. Düşük dozların kullanılmasının yüksek dozajlara göre daha iyi performans verdiği ortaya çıkmıştır. Stibnit kriatallerinin inhibisyonunda, kopolimerin kimyası, polikarboksilatlar ve karboksilik asitlerin spesifik molekül ağırlığı göz önüne alındığında, antimonun kristal yapısından uzaklaştırılması için daha iyidir. Kullanılan inhibitörlerin şelatlama etkisi akışkanın pH'sına bağlıdır ve yüksek pH'larda asidik grupların deprotonasyonu, yüksek anyonik yüklü gruplarla sonuçlanır ve bu, antimon parçacıklarını tutulmasını azaltır.

Ubaldini ve arkadaşları tarafından stibnitin alkali çözeltilerde çözünmesi açıklanmıştır İlk olarak hidroklorik-tartarik asit, nitrik-tartarik asitler ve konsantre sülfürik asit karışımı gibi asitler kullanılmıştır (Ubaldini ve ark., 2000). Aşağıdaki denklemler, stibnitin alkali sülfit çözeltilerindeki reaksiyonunu gösterir (Denklem 2.17.).

$$Sb_2S_3 + 3\ Na_2S \leftrightarrow 2\ Na_3SbS_3 \qquad (2.17)$$

NaOH'nin görevi, Na_2S'nin hidrolizini önlemektir. Bu durum denklem 2.18 ve 2.19.'da iki adımda gösterilmiştir.

$$Na_2S + H_2O \leftrightarrow NaHS + NaOH \qquad (2.18)$$

$$NaHS + H_2O \leftrightarrow H_2S + NaOH \quad (2.19)$$

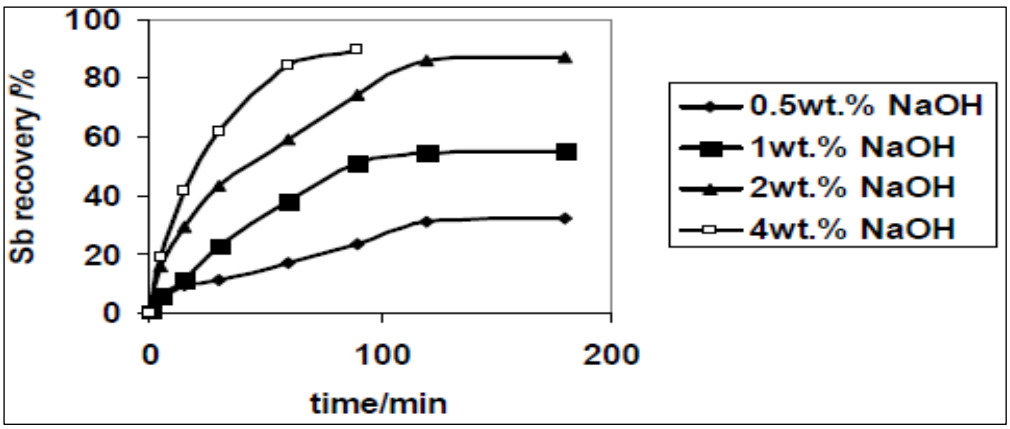
Ayrıca denklem 2.20, 2.21 ve 2.22 stibnitenin NaOH çözeltisinde çözünmesi gösterilmiştir.

$$Sb_2S_3 + 2NaOH \leftrightarrow NaSbOS + NaSbS_2 + H_2O \quad (2.20)$$

$$Sb_2S_3 + 4NaOH \leftrightarrow Na_3SbS_3 + NaSbO_2 + 2H_2O \quad (2.21)$$

$$Sb_2S_3 + 6NaOH \leftrightarrow Na_3SbS_3 + Na_3SbO_3 + 3H_2O \quad (2.22)$$

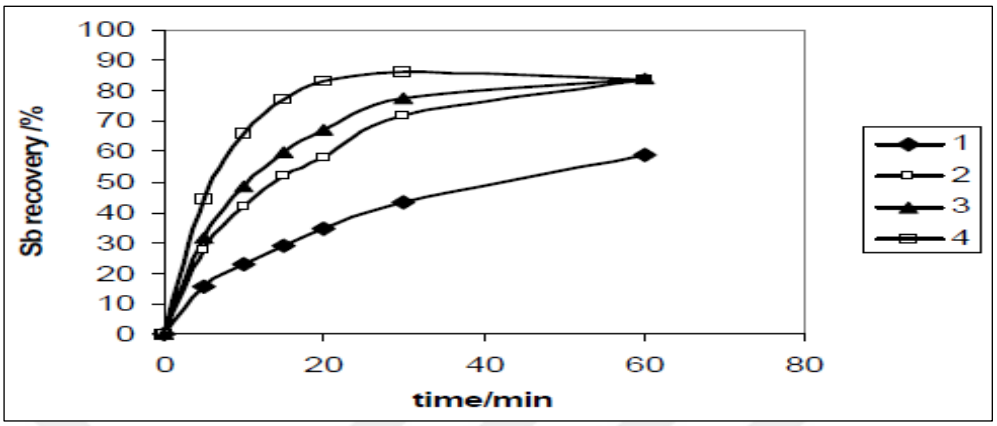
Bu denklemlerde stibnitin alkali çözeltilerde çözünmesi, antimonitler, tiyoantimonitler ve oksotiyoantimonitler gibi farklı türde suda çözünür antimon bileşikleri ile sonuçlanır. Ayrıca jeotermal sistemlerde oluşan doğal stibnit kristallerindeki antimonu (Sb) geri kazanma denemeleri yapılmıştır. Yapılan çalışma neticesinde en yüksek geri kazanımı 290 Kelvin 90 dakikalık sürede ve ağırlıkça %4'lük NaOH kullanımın en verimli olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.18.).



Şekil 2.18. 295 K'da farklı NaOH konsantrasyonlarında Sb^{3+} geri kazanımı

Karışık çözeltiler dikkate alındığında, 30 dakikaya kadar en yüksek Sb geri kazanımını ağırlıkça %2 Na_2S + ağırlıkça %2 NaOH vermiştir. Ancak 30 dakika sonraki zamanda daha iyi sonuç elde edilememiştir. Ağırlıkça %2 Na_2S + ağırlıkça % 0.5 NaOH ve ağırlıkça %2 NaOH + %0.5 ağırlık ile karşılaştırıldığında % Na_2S ilk Sb

geri kazanımı üçünün karışık çözeltilerinden daha yüksektir. Ayrıca uzun süre denemeleri olumlu neticeler vermemiştir.



Şekil 2.19. Farklı konsantrasyonlarda karışık NaOH ve Na_2S'nin Sb geri kazanımında etkisi

Türkiye'de Stibnite kabuklaşması ilk olarak 2014 yılında Germencik'te elektrik üretimi yapan jeotermal enerji tesisinde görülmüştür. Sistem kontrol edildiğinde ön ısıtıcılarda siyah-grimsi bir çökelti (1-4 mm kalınlığında) oluştuğu ve kabuk kalınlığı buharlaştırıcılardan (4-5 mm) daha küçük, ancak çok daha sert ve daha yoğun olduğu görülmüştür. Çökeltinin renginin ön ısıtıcılara doğru morumsudan kırmızımsı-turuncuya değiştiği görülmüştür. Tortu analiz edilmiş ve siyah renkli kabukların kristal ve kırmızı renklilerin ise amorf yapıya sahip stibnit olduğu tespit edilmiştir (Kaypakoglu ve ark., 2015).

2.7. Diğer Çalışmalar

Söylemezoğlu ve Harper (1982), tarafından yapılan deneysel uygulamalarda, bünyesinde oldukça yüksek konsantrasyonda hidrojen sülfür (H_2S) içeriği bulunan akışkana 650 kPa basınç altında oksijen verilmiş ve bunun sonucunda karbon çeliğinde meydana gelen korozyon hızında önemli bir şekilde arttırdığını gözlemlemişlerdir.

Xyla ark. (1992), yapılan çalışmalarda yapay olarak hazırlanan 4 kimyasal bileşiklerin sulu ortamda $CaCO_3$ kabuk oluşumunu engelleme etkisini çalışmışlar. 1,2-dihydroxy1,2-bis(dihydroxyphosphonyl)ethane (DDPE), 2-dihydroxyphosphonyl-2-hydroxy-propionic acid (DHHPA), 1,3-bis[(1-phenyl-1- dihydroxy-

phosphonyl)methyl]-2-imidazolidinone (BPDMI), and 2,3-bis(dihydroxy-phosphonyl)-1,4-butanedioic acid (BDBA) bileşikleri 25 °C ve 8,5 pH'da çalışmışlardır. P---C---C---P bağı içeren moleküllerin doygun şartlar altında etkin inhibitör özelliği göstermişlerdir.

Gallup (1993), yaptığı çalışmada ferrik silikat kabuklaşmasını kontrol altında tutmak için yüksek sıcaklığa ve aşırı tuzluluğa sahip jeotermal akışkanlarda bir proses geliştirmiştir.

Honegger ark. (1989), La Courneuve Nort sahasında yapılan bu detaylı çalışma korozyon ve Dogger akuiferi içinde tıkanan kuyuların bazı tipleri arasında doğrudan ilişki olduğunu göstermişlerdir. Geliştirilen model üretim kuyularında ve reenjeksiyon kuyularında kuyu akışkanının kimyasının bir sonucu olarak korozyon hızının artmasıyla kabuk oluşumunun arttığını göstermiştir. Boru içlerinden alınan tortuların kimyasal ve minerolojik analizleri çok büyük miktarda demir sülfür (mackinawite pyrite, pyrrhotite) ve tipik korozyon ürünü [$Fe_2(OH)_3Cl$] olduğunu göstermişlerdir.

Gallup (1998), laboratuvar ölçekli jeotermal sistemlerde akışkan kaynaklı metal-silikat kabuklaşmasını engellemek akışkana kompleksleştiriciler ekleyerek, silika kabuklaşmasının engellendiğini göstermiştir.

Kubiat ve Beltran (2002), deneysel çalışmalarında bir jeotermal türbinlerde meydana gelen kabuklaşmayı simüle ederek kabuk oluşumunu incelemişlerdir. Jeotermal türbinlerde akışkanın ilk girdiği basamak büyük önem arz ettiğini gözlemlemişlerdir.

Gallup (2002); Gallup ve Barcelon (2005), Çalışmalarında, basınçlı bir reaktörde çeşitli tedarikçilerden elde edilen korozyon önleyici inhibitörler, yapay olarak hazırlanmış jeotermal akışkan kullanılarak incelemişlerdir. Korozyon sınırlayıcı ve güvenli öncüler, kuvvetli çözücü kimyasallara alternatif olacağı sonucuna varmışlardır.

Richter ve ark. (2006), yaptıkları çalışmalarda İzlanda jeotermal bölge ısıtma sitemlerini incelemişlerdir. İzlanda jeotermal bölge ısıtma sitemlerinde genel olarak korozyon hızı çok düşük (1 $m.yıl^{-1}$) bulunmuştur. Elektro kimyasal yöntemlerden yararlanarak, Lineer polimerazasyonu ve elektrokimyasal empedans (EIS) denemeleri yapmışlardır.

Banas ark. (2007), yapılan çalışmalarda H_2O-CO_2–H_2S karşımı içeren sistemde, korozyon davranışını demir alaşımları üzerinde inceleme yapmışlardır. Elde edilen verilere bakıldığında mevcut ortamda olan CO_2 ve H_2S'in yüksek basınç ve sıcaklık şartları altında H_2O-CO_2-H_2S'nin olduğu sistemde pasif filmin kararlılığını önemli derecede etkilediği gözlemişlerdir.

Saishu ve ark. (2013), Silika çökelmesi ve onun morfolojisi araştırmak için Na^+ ve Al^{3+} karışımının etkisini incelemişlerdir. Deneylerinde Na/Al sabit oranda (1.48) Al konsantrasyonun 0 ppm den 6.7 ppm çıktığını görmüşlerdir. Bu sonuçlara göre silika kabuğunun miktarı ve çökelme durumu Na^+ ve Al^{+3} iyonlarının konsantrasyonun artmasıyla arttığının sonucuna varmış olup bu iyonlar çözeltide Na-Al-Si komplekslerinin oluşumunu artırdığının görmüşlerdir. Ayrıca, bu iyonların miktarındaki artışlarla, çökeltilerin morfolojisinin modifiye edildiği bulunmuştur. Düşük Al^{3+} konsantrasyonlarında amorf silika oluşmasına rağmen, daha yüksek Al^{3+} konsantrasyonlarında amorf yapı kuvars haline dönüşmüştür. Bu sonuç, kuvarsın yapısının meydana gelmesi için gereken enerji bariyerinde bir azalmaya bağlanmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

- 100 mL ve 250 mL hacimlerde balonlar, soğutucular, filtre kağıdı, ayırma hunileri, erlenmayerler, beherler, büretler, geri soğutucular.
- Manyetik ısıtıcılı karıştırıcılar, manyetik balıklar.
- 50 mL'lik santrifüj tüpleri
- Soğutucu olarak su buz banyosu, buz dolabı.
- Sıcaklık ölçümleri için 0 ile 360 ^{o}C arasını gösteren dijital termometre.
- Azot gazı
- Tüm deneylerde kullanılan deiyonize su (25 °C'de 18.2 MΩ cm^{-1}), bir Milli-Q Advantage su arıtma sistemi tarafından üretildi.

3.2. Kullanılan kimyasallar

Sentetik kabuğu elde etmek için Antimon (III) klorür ($SbCl_3$) ve Sodyum sülfür trihidrat ($Na_2S•3H_2O$) Sigma-Aldrich (New York, USA)'den satın alındı. Herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanıldı.

İnhibitor denemeleri için değişen molekül ağırlıklarında su çözünür polimerler Sigma-Aldrich (New York, USA)'den satın alındı. Bir işleme tabi tutulmadan kullanıldı.

Bu polimerler;

a) Polivinil alkol (P31) % 87-90 saflıkta, Ma: 31000–50000 g/mol
b) Polivinil alkol (P146) % 99 saflıkta, Ma: 146000-186000 g/mol
c) Gelatin
d) Polietilen glikol (PEG), Ma: 200 g/mol

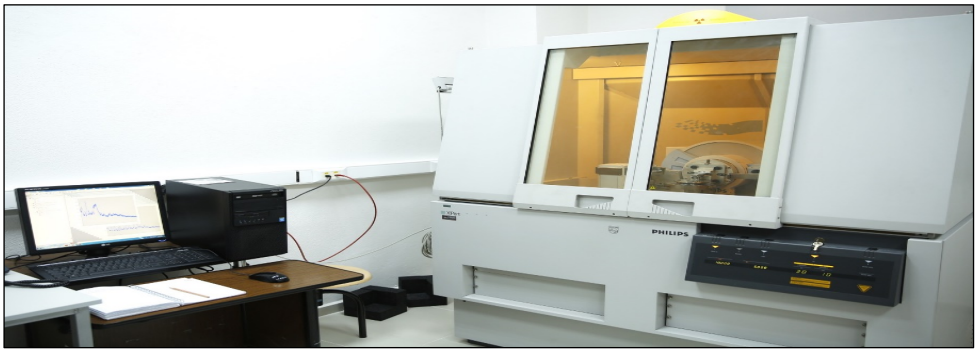
e) Polivinilpirolidon (PVP 58), Ma: 58000 g/mol
f) Polivinilpirolidon (PVP 8), Ma: 8000 g/mol
g) Ticari (T1)
h) Ticari (T2)

3.3. Kullanılan Cihazlar

Sentetik kabuğun karakterizasyonu belirlenmesi, sıvı fazda anyon ve katyonların konsantrasyonunu belirlemek için aşağıdaki bölümlerdeki teknikler kullanılarak gerçekleştirildi.

3.3.1. X Işını kırınımı (XRD)

X-ışını Difraktometrisi (XRD), katı veya toz numunesinin yapısındaki çeşitli faz ve kristal formları hakkında bilgi sağlayan analitik bir tekniktir (Şekil 3.1.). Bu teknik, bir malzemede bulunan fazlar, bu fazların konsantrasyonu, kristal olmayan fazın miktarı ve kristal boyutu hakkında bilgi sağlar. XRD analizleri İYTE Malzeme Araştırmaları Merkezi'nde Philips X'Pert Pro difraktometre ile yapıldı. Tepkimeden sonra tortu, santrifüj ile ayrılır ve fırında kurutulur. Katı numuneler havan kullanılarak öğütülmüş ve yapışkan ile numune tutucu üzerine konulmuştur. Analiz, 2Ɵ aralığı 10^o ila 80^o arasında gerçekleştirildi.

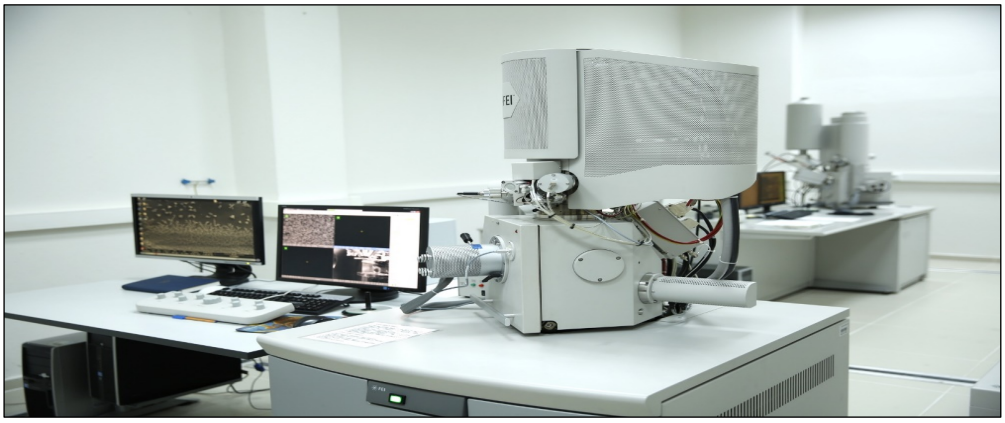


Şekil 3.1. X Işını kırınımı (XRD)

3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), numuneden görüntü elde etmek için ışık mikroskobunda foton yerine prob olarak hızlandırılmış elektronlar kullanır. Işık mikroskobuna göre daha yüksek çözünürlük sağlar. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşime girerek numunenin yüzeyi hakkında bilgi içeren çeşitli sinyaller üretir. SEM ile hem morfoloji hem de elementel kompozisyon analiz edilebilir. Görüntü analizi İYTE Malzeme Araştırmaları Merkezi'nde bir FEI Quanta250 FEG tipi alet kullanılarak gerçekleştirildi (Şekil 3.2.).

Toz örnekleri, yapışkan olan ve metalik diskler üzerinde desteklenen C bantları üzerine serpilmiştir. Elektrik iletkenliği sağlamak için kabuk yüzeyi altın ile kaplanmıştır. Numune yüzeylerinin morfolojik özellikleri geri saçılmış elektron detektörü kullanılarak analiz edilmiştir.



Şekil 3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

3.3.3. X ışını floresansı (XRF)

XRF spektroskopisi, belirli bir materyalin elementel kompozisyonu hakkında bilgi elde etmek için floresan X-Işınlarını analiz etme tekniğidir. Katı numuneler havan kullanılarak öğütülmüştür. XRF analizleri İYTE Malzeme Araştırmaları Merkezi'nde Spectro IQ II cihazıyla gerçekleştirildi (Şekil 3.3.).



Şekil 3.3. X Işını floresansı (XRF)

3.3.4. Endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS)

Endüktif olarak bağlı plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS), metalleri ve birkaç metal olmayanı tespit edebilen bir tür kütle spektrometrisidir. ICP-MS etkili ve son

derece hassas bir araçtır. Trilyon başına düşük parçalardan (ppt), milyar başına parçalara (ppm) kadar örnekleri analiz edebilir. Yüksek iyon yoğunluğuna ve yüksek sıcaklığa sahip olan plazma iyi bir atomizer ve iyonlaştırıcı sağlar.

Santrifüjden sonra numunelere % 2 HNO_3 ilave edildi ve buzdolabında tutuldu. Analiz, AGILENT 7500ce cihazı kullanılarak İYTE Çevre Geliştirme Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır.

3.3.5. FT-IR spektrofotometre

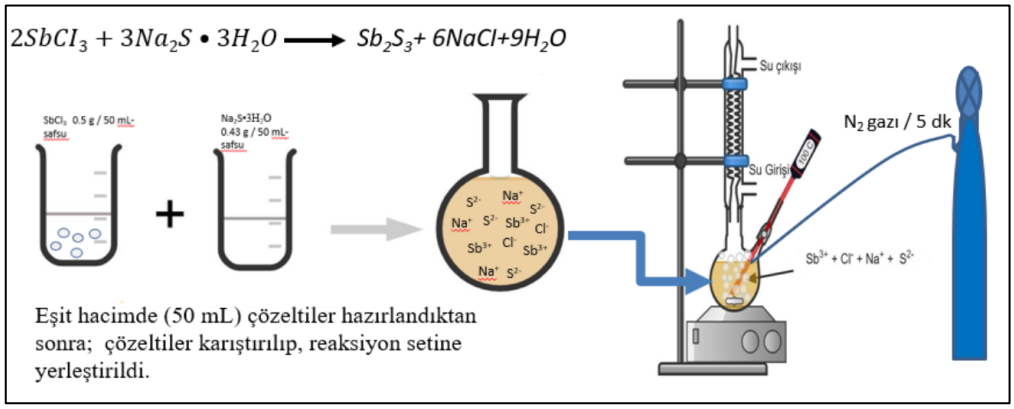
Su çözünür polimerler kullandıktan sonra kabukta polimer ihtiva edip etmediğini belirlemek için Perkin Elmer Spectrum 100 marka FT-IR spektrofotometre cihazı kullanıldı.

3.4. Yöntem

Yöntem iki aşamadan oluşmaktadır. Başlangıçta jeotermal sahalara özgü antimonca zengin sentetik kabuk eldesi, ikinci aşmada ise kabuk oluşumunu engellemek için değişik derişimlerde su çözünür polimerler kullanarak kabuk oluşumunu engellemektir.

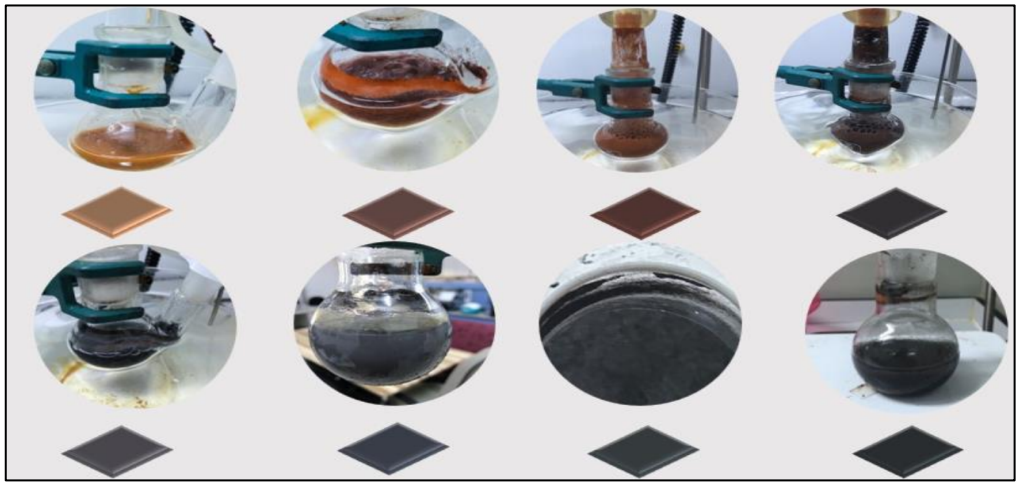
3.4.1. Yapay kabuk sentezi

İlk aşamada sentetik çözeltiler (50 mL), Antimon (III) klorür ($SbCl_3$) ve $Na_2S•3H_2O$ tuzlarından oluşan eşit hacimde çözeltiler hazırlandı. $Na_2S•3H_2O$ (0.43 g 3.2 mmol) ve $SbCl_3$'ün (0.5 g, 2.2 mmol) 100 mL ultra saf su içinde çözülmesiyle hazırlandı. Bütün sentetik su daha sonra 10 dakika boyunca azot gazı (N_2) geçirildi ve 18 saat boyunca 100 °C'de geri akış sistemine 400 rpm'de karıştırarak ısıtıldı (Şekil 3.4.).



Şekil 3.4. Geri akış sistemi

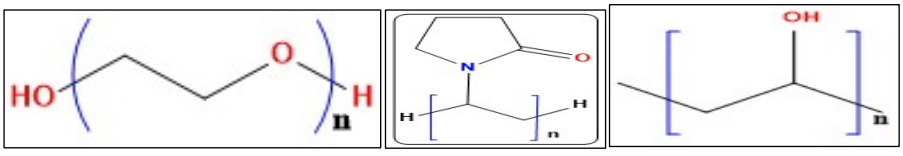
18 saatlik süre boyunca, çözelti açık turuncudan koyu griye dönüştü (Şekil 3.5.). Daha sonra, tepkime karışımı buz banyosunda soğumaya bırakıldı. 30 dakika sonra tepkime karışımında katı partiküller gözlendi. Bunlar, santrifüj (6000 rpm, 30 dakika) yoluyla izole edildi. İzole edilen katı 12 saat boyunca vakumlu etüvde 80 °C 'de kurutuldu. Ardından katının morfolojisini aydınlatmak için XRD ve XRF teknikleri ile analiz edildi. Ondan sonra arta kalan (dekante) çözelti toplandıktan sonra çözelti içinde çözünmüş olarak kalan iyonları tayin etmek için ICP-MS tekniği ile analiz edildi.



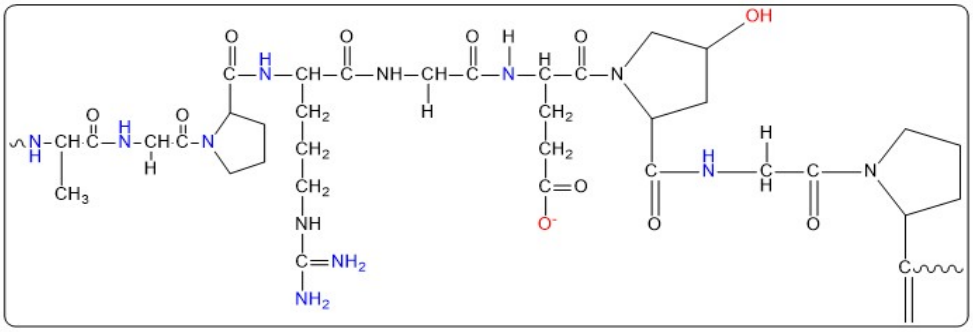
Şekil 3.5. 18 Saatlik tepkime süresi boyunca renk değişimi

3.4.2. İnhibitör testleri

İkinci aşamada, polimerlerin kabuklaşma önleme performansı incelenmiştir. Polimerlerin kimyasal yapısı Şekil 3.6.'de verilmektedir. 90 mL kabuk çözeltisine çeşitli derişimlerde (5, 25, 50 ve 100 ppm) polimer çözeltileri (10 mL) ilave edildi. Daha sonra nihai çözelti, 10 dakika boyunca N_2 gazından geçirildi. 18 saat boyunca 100 °C'de geri akış sistemi olarak bir Radleys Carousel 6 Plus Reaksiyon İstasyonu kullanıldı (Şekil 3.7.). Tepkime süresi bittikten sonra, tepkime karışımı buz banyosunda soğumaya bırakıldı. 30 dakika sonra tepkime karışımında katı partiküller gözlendi. Bunlar, santrifüj (6000 rpm, 30 dakika) yoluyla izole edildi. İzole edilen koyu gri renkli katı 12 saat boyunca vakumlu etüvde 80 °C 'de kurutuldu. Dekant, endüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP − MS) ile analiz edildi. Depozit, santrifüjden sonra 12 saat boyunca 80 ° C'de kurutuldu. Toz X ışını kırınımı (XRD) ölçümleri, bir bakır Kα (λ = 1.5416 Å) tüplü bir Panalitik Toz Difraktometresi üzerinde gerçekleştirildi. 2θ, 0.08° s^{-1} tarama hızında 10° ile 80° arasında tarandı. Depozitin morfolojisi bir taramalı elektron mikroskobu (SEM; 300VP, Carl Zeiss, Oberkochen, Almanya) kullanılarak belirlendi.

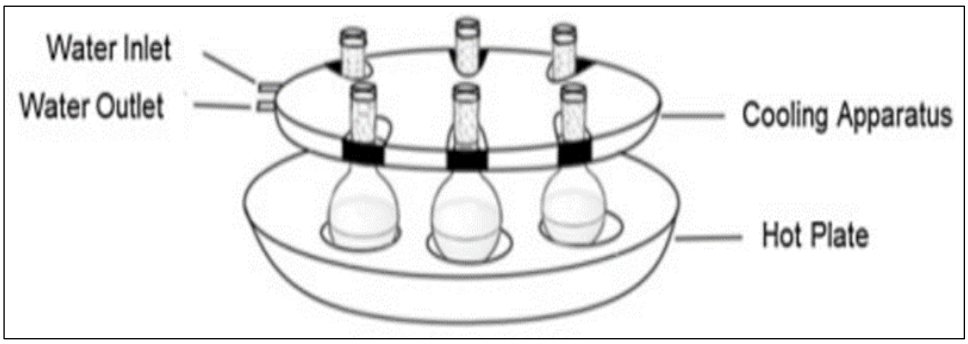


(a) (b) (c)



(d)

Şekil 3.6. Kullanılan kimyasalların açık formülü a) Polietilen glikol b) Polivinilpirolidon c) Polivinil alkol d) Jelatin



Şekil 3.7. Reaksiyon istasyonu

3.4.3. Doygunluk indeksi

Jeotermal akışkanların bileşimi, su, buhar ve gaz örneklerinden, üretim kuyularından, reenjeksiyon kuyularından elde edilir. Elde edilen bu değerler termodinamik yöntemlerle hesaplanır. Birçok çalışma, jeotermal sıvı bileşimlerinin çeşitli elementlere göre mineral-çözelti dengeleri tarafından kontrol edildiğini göstermektedir. Rezervuar ve kuyu başı arasında kaynama sırasında sıcaklık ve sıvı bileşiminde meydana gelen değişiklikler, genellikle mineral doygunluğunda değişikliklere yol açar. Bu tür değişiklikler mineral çökelmesine veya mineral çözünmesine neden olabilir. Bu mineraller için kalsit, aragonit, pirit, stibnit ve kuvars gibi aktivite ürünleri hesaplanmıştır. Spesifikasyon hesaplamaları için genellikle gerekli olan veriler, pH, Eh ve sıcaklık (T) dahil suyun kimyasal analizi ve dikkate alınan tüm tepkimeler için termodinamik verilerdir. Çözeltideki türlerin dağılımı, kütle etkisi ve kütle dengesi denklemleri kullanılarak sulu model ile çözülür. Türlerin hesaplanmış dağılımından dengenin kısmi basınçları ve uygun mineral fazlarına göre çözeltinin doyma durumu hesaplanabilir. Termodinamik bir sistemde kimyasal denge için temel kriter, toplam Gibbs serbest enerjisinin minimum düzeyde olmasıdır. Sabit sıcaklık ve basınçta, kimyasal tepkimede Gibbs serbest enerji değişimi şu şekilde verilir:

$$\Delta G = \sum V_p . \mu_p - \sum V_r . \mu_r \qquad (3.1)$$

Burada μ_p ve μ_r, sırasıyla ürün ve reaktan türler için kimyasal potansiyellerdir. Vp ve Vr karşılık gelen stokiyometrik katsayılardır. Kimyasal potansiyeller

$$\mu_p = \mu_p + RTlna_p \quad (3.2)$$

$$\mu_r = \mu_r + RTlna_r \quad (3.3)$$

Buradaki simgeler (standart durum) ile belirtir;

R = Gaz sabiti;

T = Mutlak sıcaklık

ap ve ar = Sırasıyla ürünün ve reaktan türlerinin aktivitesini ifade eder.

$$G = \sum_P V_p[\mu_p + RTlna_p] - \sum_r V_r[\mu_r + RTlna_r]$$

$$= \sum_P V_p\mu_p - \sum_r V_r\mu_r + RT \sum_P \ln({a_p}^{Vp}) - RT \sum_r ln({a_r}^{Vr})$$

ve

$$\Delta G = \Delta G + RT \sum_P \ln({a_i}^{Vi}) = \Delta G + RT\, ln\prod ({a_i}^{Vi}) \quad (3.4)$$

ΔG'nin standart Gibbs serbest tepkime enerjisi olduğu ve toplamın tüm reaktanları ve ürünleri aştığı; vi, ürünler için pozitif ve reaktanlar için negatiftir.

İyon aktivite ürünü aşağıdaki formülle tanımlanır:

$$Q = \prod({a_i}^{Vi}) = \frac{{a_A}^{VA}.{a_B}^{VB}....}{{a_M}^{VM}.{a_N}^{VN}...} \quad (3.5)$$

Dengede, ΔG = 0 ve Q = K; burada K denge sabitidir. Mineral çözünen denge için, bu sabit genellikle çözünürlük ürün sabiti olarak adlandırılır. Böylece:

$$\Delta G = -RTlnK \quad (3.6)$$

ve

$$\Delta G = -RTlnK + RTlnQ = RTln\frac{Q}{K} \quad (3.7)$$

Sulu bir çözelti ile bir mineral arasındaki bir tepkime için doygunluk indeksi, doygunluk İndeksi (SI) cinsinden tanımlanır.

$$SI = \log Q/K \quad (3.8)$$

Burada Q, mineral-su tepkimesi için iyon aktivite ürünü ve K denge sabitidir. Doygunluk indeksi (Dİ) dengeden ayrılma ölçüsüdür. Dengede sıfıra eşittir, çözelti aşırı doymuşsa pozitif, yetersiz doymuşsa negatiftir.

Kısaca;

Dİ veya SI (log Q/K) = 0 ise su ilgili mineral ile dengededir (doygundur).

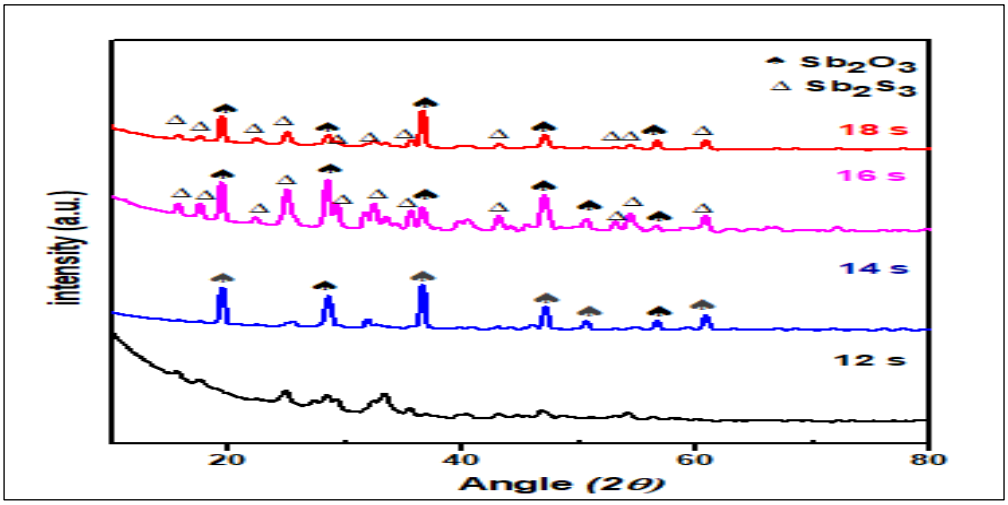
Dİ veya SI (log Q/K)>0 ise Su ilgili mineralle aşırı doygundur (mineral çökeltici özelliktedir).

Dİ veya SI (log Q/K)<0 ise Su ilgili mineralle doygun değildir (mineral çözündürücü özelliktedir).

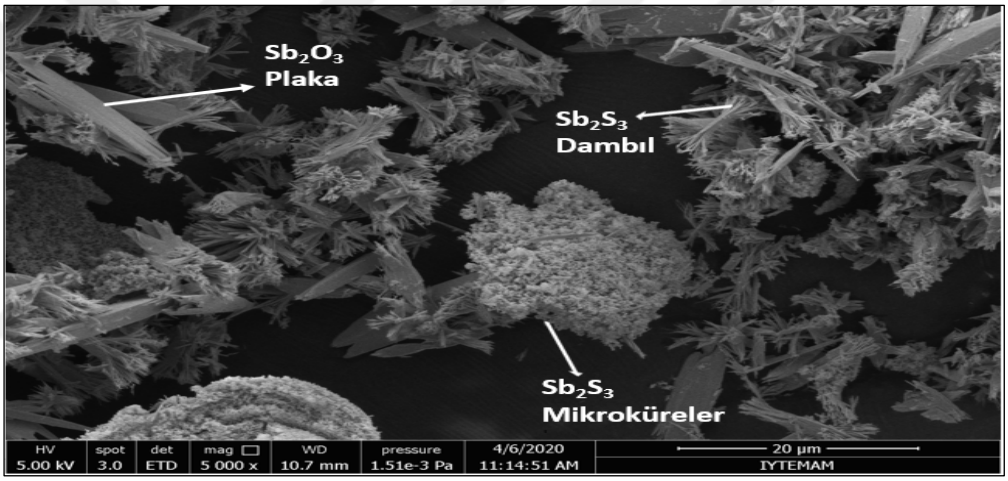
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Antimon (Sb) Açısından Zengin Kabuklaşmanın Yapısal Karakterizasyonu

Antimon (Sb) bakımından zengin sentetik kabukların üretimi için, Sb^{3+} ve S^{2-}'nin suda çözünür tuzları kullanıldı. Geri akış sisteminde, atmosferik ortam koşulları altında $SbCl_3$ ve $Na_2S•3H_2O$'nun 100 mL'de sulu tepkimesi gerçekleştirildi. Şekil 4.1.'de çeşitli tepkime sürelerinde elde edilen Sb açısından zengin çökeltinin X-ışını Difraktogramını gösterilmektedir. Elde edilen sinyaller literatürle uyuşmaktadır. İlk 12 saatlik tepkimede, deposit amorf yapıda olduğu için belirgin yansımalar göstermemiştir. Fakat tepkime süresi 14 saate uzadıkça, turuncu renkli oksit fazı oluşur. Tepkime süresinin 16 saate çıkarılmasıyla, Sb_2S_3'ün yansımaları, oksit fazının varlığı ile birlikte gri renkli sülfit fazının (stibnite) oluşumunu gösterir. Şekil 4.2.'de 18 saatlik tepkime sonunda elde edilen depozitin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü gösterilmektedir. 18 saatte, ürünler kararlı bir oksit ve sülfür karışımını gösterir. Bu nedenle, su çözünür polimerlerin, performansının test edilmesi için tepkime süresi 18 saate sabitlenmiştir. 18 saatten uzun tepkime süresi, Sb_2OS_2 ve $Sb_4O_5Cl_2$ gibi oksitler ve sülfidler dışında kristallerin oluşumuna neden olur.



Şekil 4.1. Çeşitli tepkime zamanlarında hazırlanan depozitlerin XRD'si



Şekil 4.2. 18 saatlik tepkime sonunda elde edilen depozitin SEM görüntüsü

Sentezlediğimiz depozit heterojen bir karışımdan oluşmaktadır. Doğada depozitin morfolojisi heterojendir. Bu da sentezimizin doğruluğunu göstermektedir. Depozitin SEM görüntülerinde iğneli, mikro kürelerin kümeleri, dambıl şekilli kristalleri ve plaka'ya benzer yapıları vardır. İğneler, mikro küreler içeren kümeler ve dambıl şeklindeki morfolojilerin kristal yapıları stibnite (Sb_2S_3), plakalar Sb_2O_3'ü göstermektedir. Stibnite bazlı jeotermal yatakların morfolojisi daha önce araştırılmıştır (Yıldırım ve Yıldırım, 2015; Pan ve ark., 2009). Kristallerin boyutu ve şekilleri literatürle tutarlıdır. Örneğin, iğneler 4.8±3.7 µm uzunluk, 1.0±0.8 µm genişliğe sahiptir. Bazı belirli kristaller için mikro küreler ve dambıl şekilli morfolojiler de gözlenmiştir.

18 saatlik süre sonunda elde edilen ürün Sb_2O_3 ve Sb_2S_3 karışımı olduğu için, karışımın bileşimi X'Pert HighScore Plus programı kullanılarak Rietveld metodu ile belirlendi (Çizelge 4.1.). Kontrol örneğimiz (antiskalantların yokluğunda hazırlanan) Sb_2O_3 ve Sb_2S_3 mol açısından (Sb_2S3: Sb_2O_3, 86:14) farklı kombinasyona sahiptir. Bununla birlikte, ürün karışımının bileşimi polimerik antiskalantların farklı derişimlerinde (25-50-100 ppm) varlığında değişebilmektedir. Kullanılan polimer inhibitörün yapısına bağlı olarak, sülfitler kaybolur, daha çok oksitler ürün karışımında baskın bir bileşen haline gelmiştir.

Çizelge 4.1. Rietveld metodu ile depozitteki bileşiklerin mol oranı

Antiskalant Adı	25	50	100
PVA 31	0:100	0:100	0:100
PVA 146	70:30	0:100	0:100
PEG	-	77:23	77:23
Gelatin	52:48	0:100	75:25
PVP 58	68:32	67:33	0:100
PVP 8	0:100	0:100	0:100

4.2. Kullanılan Polimerlerin Antiskalant Performansı

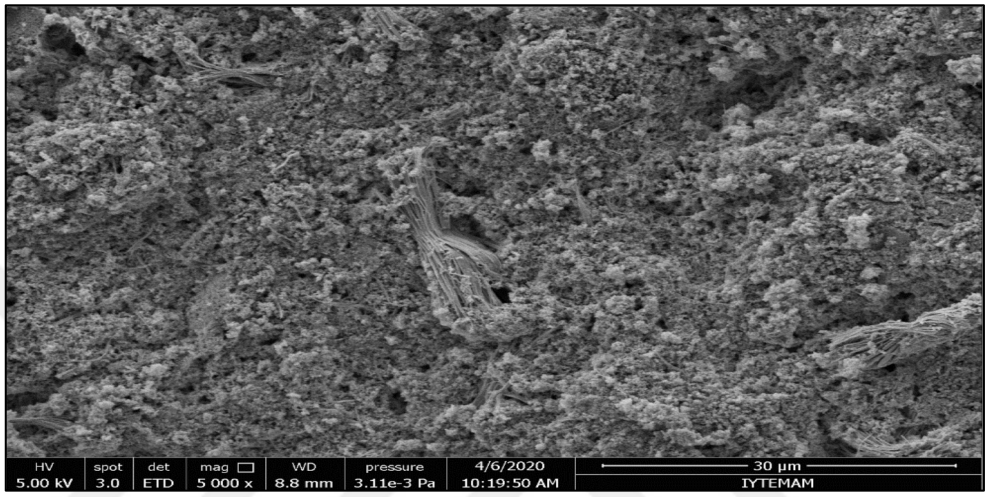
Bir tepkimede kullanılan polimerlerin inhibe performansı için iki başarı kriteri vardır: i) depozit miktarının azalması ii) depozitin izolasyonundan sonra arta kalan çözeltideki iyonların konsantrasyonu'dur. Bu çalışmada farklı molekül ağırlığa sahip ve de farklı kimyasal yapılara sahip polimerlerin ppm cinsinden değişik miktarlar kullanılarak performansı tek tek incelenmiştir.

4.2.1. Polivinil alkolün (PVA 31) antiskalant performansı

Bu tepkimede antiskalant olarak kullanılan polivinil alkolün (PVA 31) molekül ağırlığı 31-50 kg/mol olarak değişmektedir. Farklı derişimlerde (25, 50 ve 100 ppm) gerçekleştiren tepkimede antiskalant performansının ICP-MS sonuçları (Çizelge 4.2.) ve SEM görüntüleri verilmiştir (Şekil. 4.3.). XRD sonuçları Şekil 4.4.'de verilmiştir.

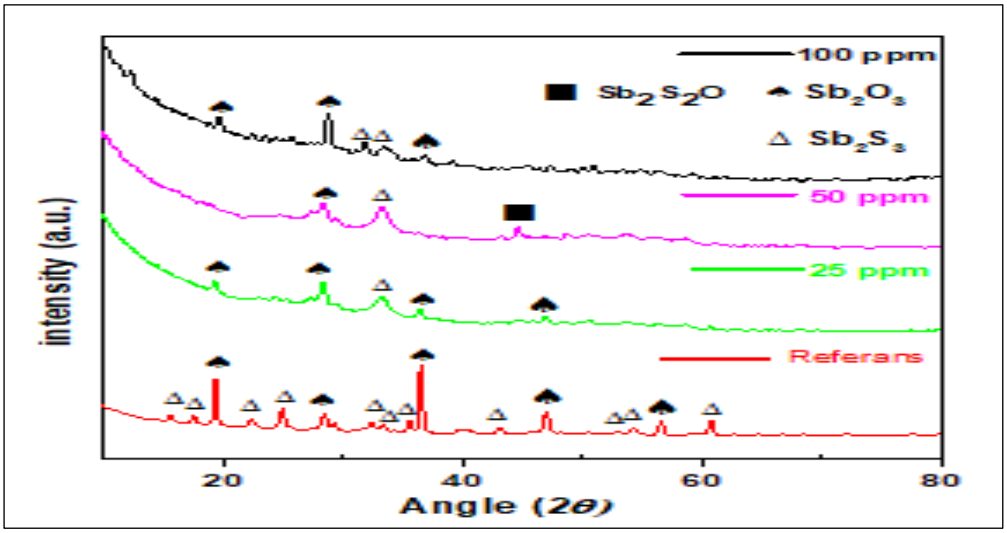
Çizelge 4.2. PVA 31 ICP-MS sonuçları

Miktar/ppm	$[Na^{+}]$	$[S^{=}]$	$[Sb^{n+}]$	Deposit miktarı
Kontrol örneği	980	56	22	290
25	1420	202	4	237
50	1439	563	10	283
100	1324	84	19	347



Şekil 4.3. PVA 31'un 100 ppm'de SEM Görüntüsü

PVA 31 antiskalant performansı incelendiğinde kontrol örneğine göre Na^{+} ve S^{2-} değerlerinde artış görülmüş fakat Sb^{3+} değerinde azalma görülmüştür. Kontrol örneğine göre 25 ve 50 ppm de depozit miktarı azalmış, 100 ppm de ise yaklaşık %20' lik bir artış gözlenmiştir. SEM görüntüsü incelendiğinde depozitin morfolojisinde plaka ve dambıl şekilli kristallerin kaybolduğu daha çok mikro kürelerin kümeleri şeklinde artış olduğu gözlenmiştir.



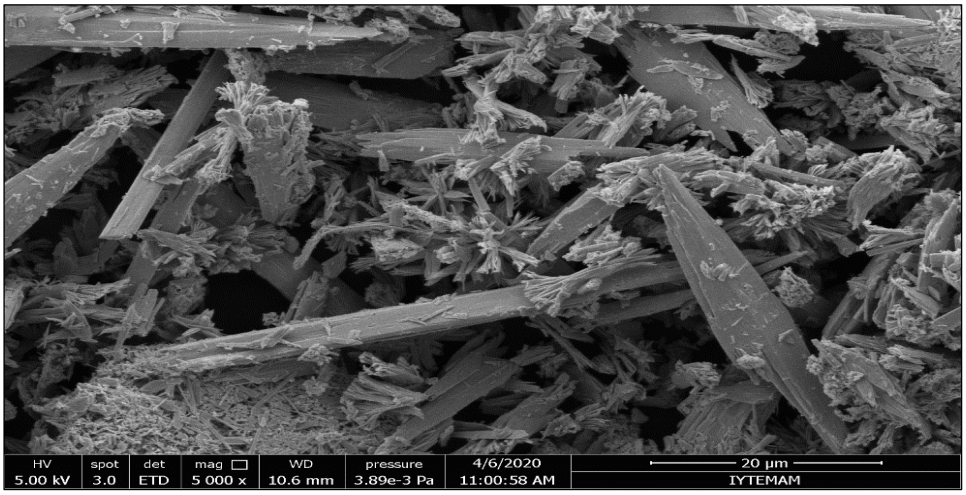
Şekil 4.4. PVA 31 XRD sonuçları

4.2.2. Polivinil alkolün (PVA 146) antiskalant performansı

Bu tepkimede antiskalant olarak kullanılan polivinil alkolün (PVA 146) molekül ağırlığı tam olarak bilinmesede 146-186 kg/mol olarak değişmektedir. Beyaz renkli katı olan PVA 146 farklı derişimlerde (25, 50 ve 100 ppm) gerçekleştiren tepkimede antiskalant performansının ICP-MS sonuçları (Çizelge 4.3.) ve SEM görüntüleri verilmiştir (Şekil. 4.5.). XRD sonuçları Şekil 4.6.'da verilmiştir.

Çizelge 4. 3. P146 ICP-MS sonuçları

Miktar / ppm	$[Na^{+}]$	$[S^{=}]$	$[Sb^{n+}]$	Deposit miktarı
Kontrol örneği	980	56	22	290
25	1437	92	27	270
50	1242	49	23	283
100	1203	475	23	250



Şekil 4.5. PVP 146 25 ppm SEM görüntüsü

PVP 146 antiskalant performansının analiz sonuçları incelendiğinde 25 ppm de Na^{+}, S^{2-} ve Sb^{3+} miktarında artış gözlenmiş, sülfür miktarında en fazla 100 ppm de artış olduğu gözlenmiştir. PVP 146 25 ppm'lik SEM sonuçlarında daha çok geniş plakaların ve dambıl şekilli kristallerin kümelerinin varlığı çok dikkat çekmektedir.

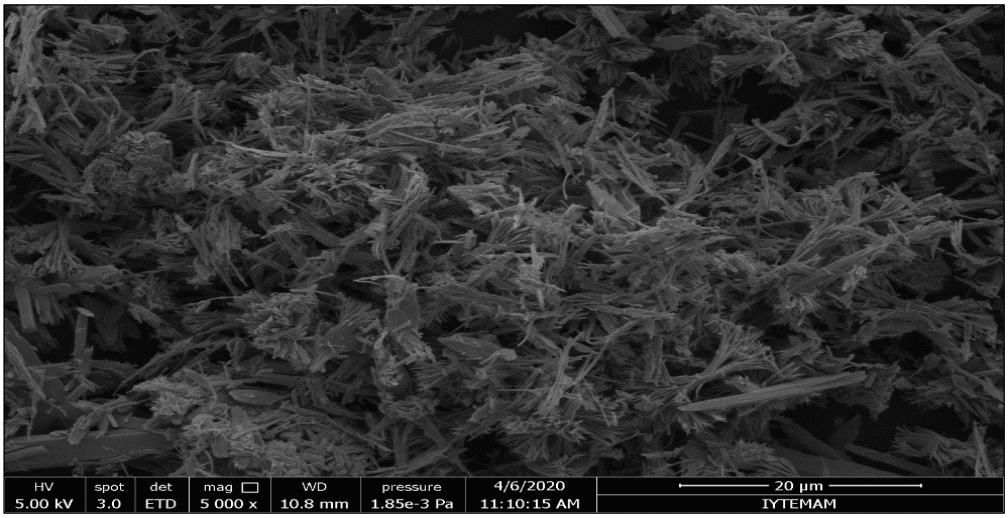
4.2.3. Polietilen glikol (PEG) antiskalant performansı

Renksiz bir sıvı olan polietilen glikol (PEG), molekül ağırlığı 200 g/mol'dür. Antiskalant performansı 50 ve 100 ppm'lik derişimlerde incelendi (Çizelge 4.4.).

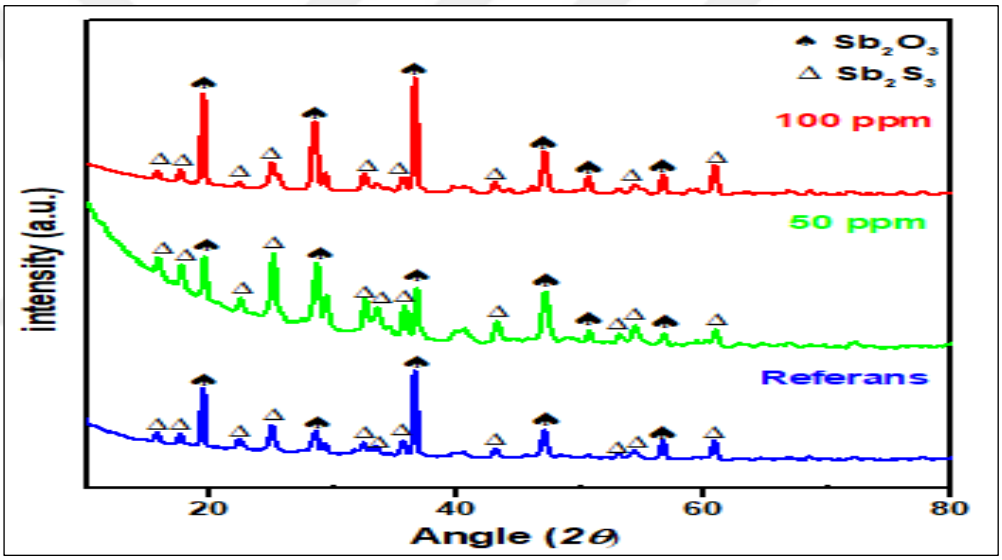
Çizelge 4.4. 50 ve 100 ppm de ICP-MS sonuçları

Miktar / ppm	$[Na^{+}]$	$[S^{=}]$	$[Sb^{n+}]$	Deposit miktarı
Kontrol örneği	980	56	22	290
50	1681	146	18	309
100	1287	96	11	318

ICP-MS sonuçlarına göre polietilen glikolun antiskalant performansı sadece Na^{+} ve S^{2-} sülfür üzerine etkisi olduğu görüldü. Kontrol örneğine göre deposit miktarında %10'luk bir artış gözlemlendi.



Şekil 4.6. PEG 50 ppm SEM görüntüsü



Şekil 4.7. PEG 50 ve 100 ppm de XRD

PEG'in farklı konsantrasyonlarda antisakalant performansı XRD grafiğinde incelendiğinde referans örneğine göre yapılan değerlendirmede, önemli bir değişik söz konusu olmadığı gözlenmiştir.

4.2.4. Polivinilpirolidon (PVP 58) antiskalant performansı

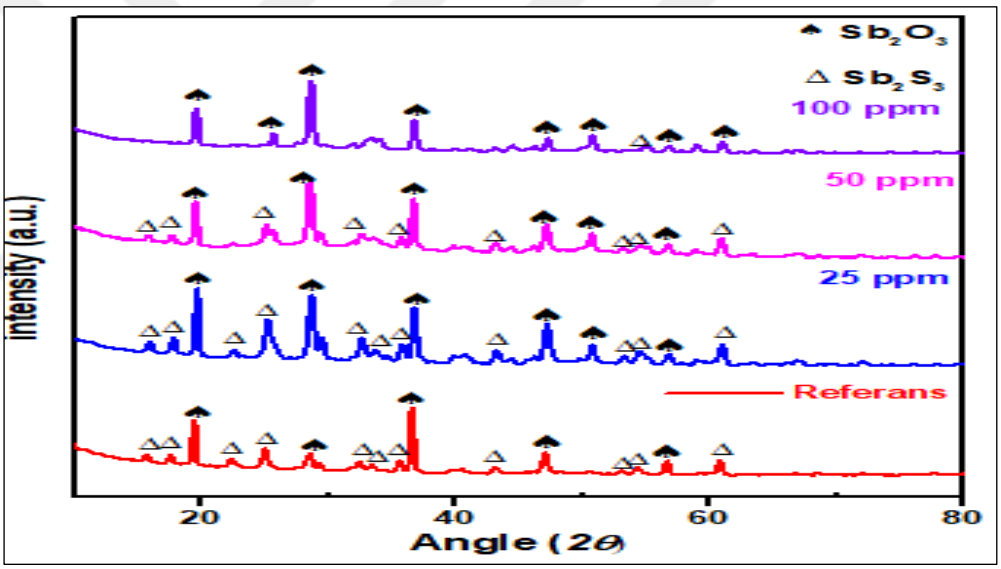
Polivinilpirrolidon (PVP 58) farklı konsantrasyonlarda antiskalant özelliği incelendi (Çizelge 4.5.). Polivinilpirrolidon, karbonil grupları içeren N-vinilpirolidon

monomerlerinden oluşmuş suda çözünür beyaz katı bir polimerdir. Molekül ağırlığı 58000 g/mol'dür.

Çizelge 4.5. PVP 58 ICP-MS sonuçları

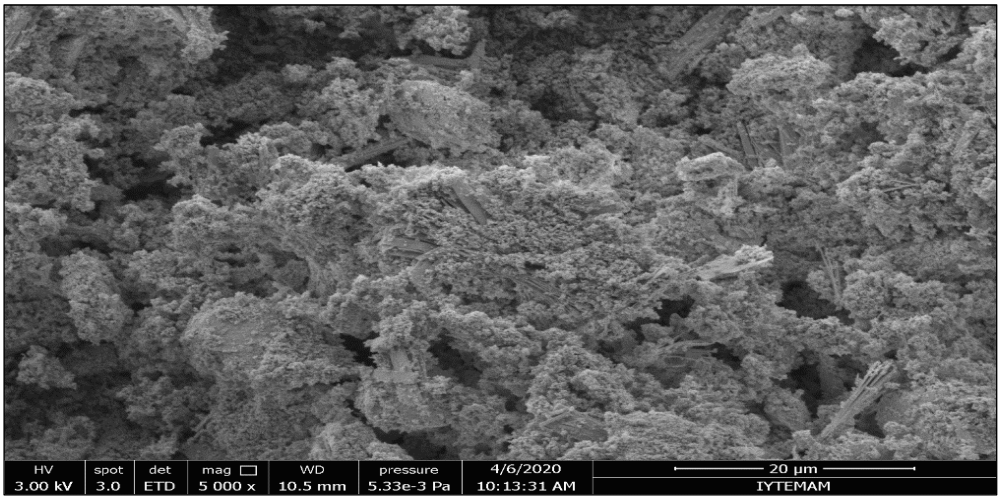
Miktar / ppm	[Na^+]	[$S^=$]	[Sb^{n+}]	Deposit miktarı (verim) /mg
Kontrol örneği	980	56	22	290
25	1393	91	19	274
50	1269	176	16	279
100	1159	69	20	280

ICP-MS sonuçlarına göre farklı derişimlerde Na^+ ve S^{2-} iyonları üzerinde artış gözlenmiştir. Depozit miktarlarında ortalama 8 mg'lik biz azalma söz konusudur.



Şekil 4.8. PVP 58 25, 50 ve 100 ppm XRD

XRD sonuçları incelendiğinde stibnite mineralinin sinyalleri kullanılan antiskalantın dozu artırıldıkça kaybolduğu gözlendi. 100 ppm'lik konsantrasyonda daha çok oksit sinyallarinin varlığı izlenmiştir (Şekil 4.8.).



Şekil 4.9. PVP 58 100 ppm SEM görüntüsü

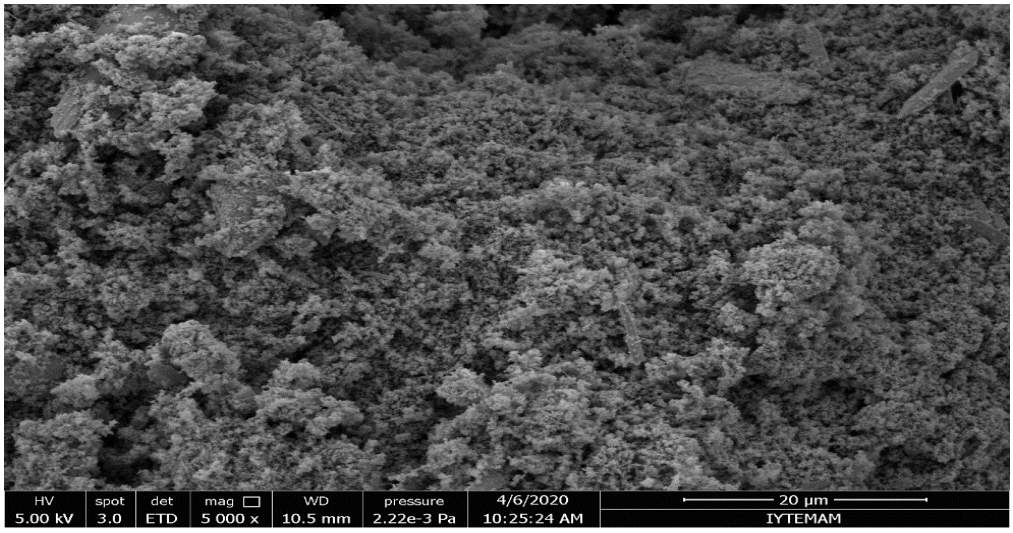
PVP 58'in 100 ppm deki SEM görütüsü incelendiğinde geniş plaka kristallerinin yanında mikro kürelerin yoğunluğu dikkat çekmiştir. Referans ile karşılaştırıldığında dambıl kristallerinin kaybolduğu gözlenmiştir (Şekil 4.9.).

4.2.5. Polivinilpirolidon (PVP 8) antiskalant performansı

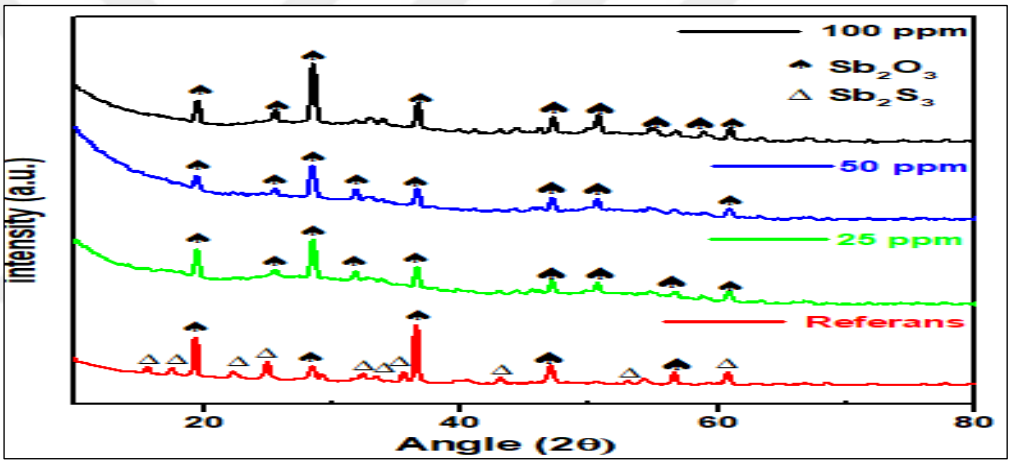
Polivinilpirrolidon, karbonil grupları içeren N-vinilpirolidon monomerlerinden oluşmuş suda çözünür beyaz katı bir polimerdir. Molekül ağırlığı 8000 g/mol'dür. Çizelge 4.6.'da tepkime sonrası çözünmüş olarak kalan iyonların ICP-MS değerleri verilmiştir. Depozitlerin SEM ve XRD sonuçları Şekil 4.10 ve Şekil 4.11.'de verilmiştir.

Çizelge 4.6. PVP 8 ICP-MS sonuçları

Miktar / ppm	$[Na^{+}]$	$[S^{=}]$	$[Sb^{n+}]$	Deposit miktarı
Kontrol örneği	980	56	22	290
25	1308	282	15	298
50	1308	217	9	334
100	1153	152	13	280



Şekil 4.10. PVP 8 25 ppm'de SEM görüntüsü



Şekil 4.11. PVP 8 25, 50 ve 100 ppm XRD

PVP 8'in antiskalant performansı incelendiğinde 25 ve 50 ppm de sülfür iyonlarının çözünürlüğü üzerinde dikkate değer bir artış sağlanmıştır. Fakat depozit verimi üzerinde %5 lik bir artış olduğu gözlenmiştir. Sb^{3+} iyonlarının çözünürlüğü üzerinde herhangi bir artış görülmemiş, aksine azalma gözlenmiştir. SEM görüntüsünde kontrol örneğimize göre plaka ve dambıl kristallerinin kaybolduğunu, kristal yapının bozulduğunu göstermektedir.

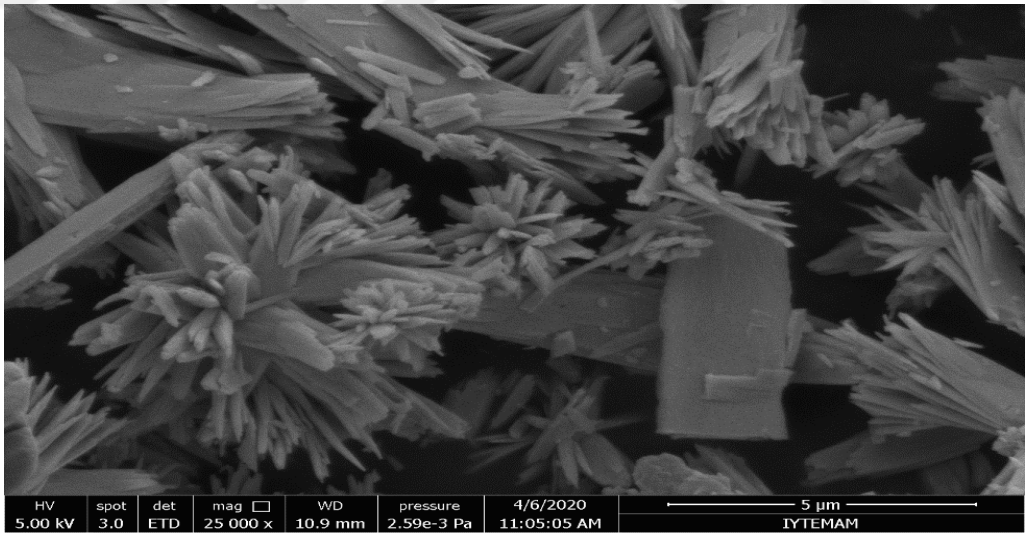
4.2.6. Jelatinin antiskalant performansı

Jelatin doğal anyonik bir polimerdir. Uzun zincirli ve dalllanmış yapılara sahiptir. Renksiz ve katı bir madde olan jelatinin tam olarak molekül ağırlığı bilinmemektedir. Çalışmamızda farklı derişimlerde kullanıldı. Çizelge 4.7.'de ICP-MS sonuçları verilmiştir SEM görüntüsü incelendiğinde yapısal olarak bir değişim görülmemiştir.

Çizelge 4.7. Jelatin ICP-MS sonuçları

Miktar / ppm	$[Na^{+}]$	$[S^{=}]$	$[Sb^{n+}]$	Deposit miktarı (verim) /mg
Kontrol örneği	980	56	22	290
25	1661	59	10	237
50	1263	88	14	283
100	1373	96	12	347

Jelatinin yüksek derişimlerde antiskalant özelliği incelendiğinde önemli bir katkı sağladığı görülmemiştir. SEM görüntülerinde referansa göre kristallerin yapısında bir değişiklik görülmemiştir.



Şekil 4.12. Jelatin 100 ppm SEM görüntüsü

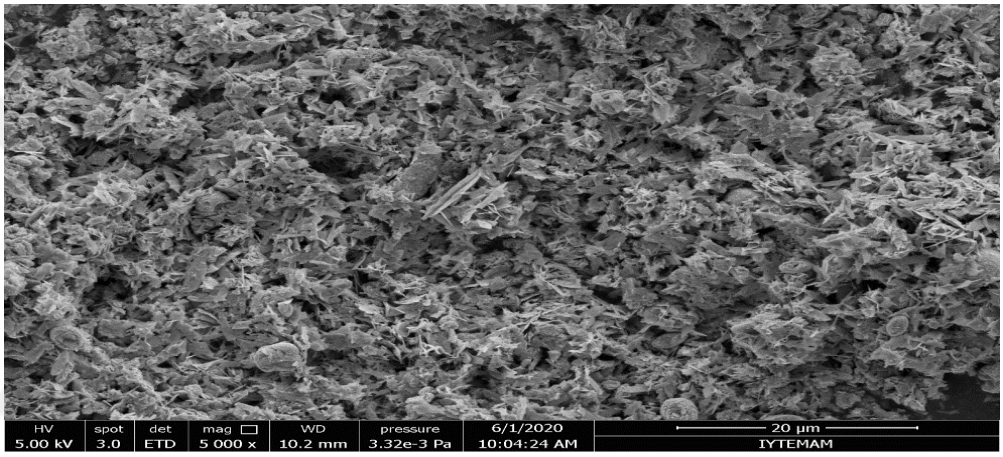
4.2.7. Ticari (T1) antiskalant performansı

Jeotermal sahalarda karbonat ve sülfat kabuklaşmasını önlemek için ticari olarak kullanılan inhibitörler çalışmamızda kullanıldı. Sarı renkli bir sıvı olan bu inhibitör

liyofilizasyon yöntemiyle suyu izole edildi. Daha sonra katısıyla değişik derişimlerde inhibe özelliği test edildi. Çizelge 4.8.'de T1 inhibitörünün ICP-MS sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.8. T1 İnhibitörünün ICP-MS sonuçları

Miktar / ppm	$[Na^+]$	$[S^=]$	$[Sb^{n+}]$	Deposit miktarı (verim) /mg
Kontrol örneği	980	56	22	290
25	1170	106	23	220
50	1349	184	42	365
100	1217	271	65	280



Şekil 4.13. T1 inhibitörünün 100 ppm SEM görüntüsü

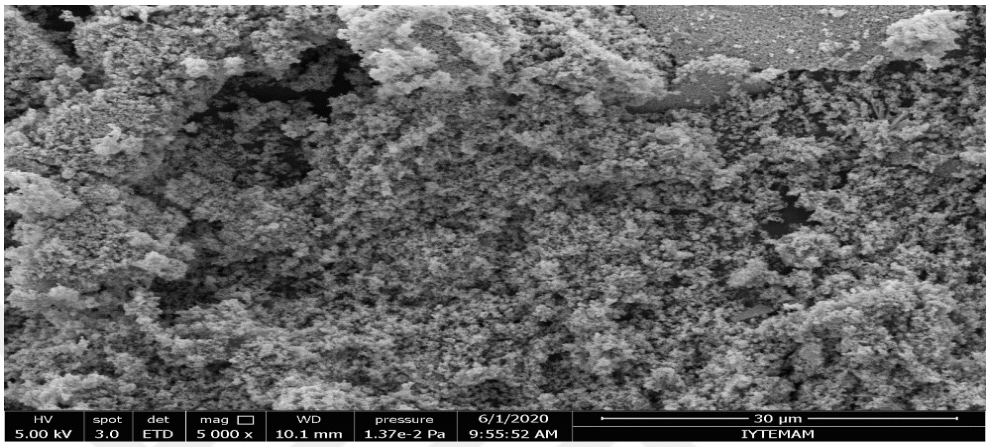
ICP-MS sonuçları irdelendiğinde ticari inhibiörün düşük derişimlerde herhangi etkinliği gözlenmemiştir. Aksine derişimi artıkça Sb^{3+} iyonları üzerinde etkinliğinin artığı belirlenmiştir (Şekil 4.13.).

4.2.8. Ticari (T2) antiskalant performansı

Jeotermal sahalarda karbonat ve sülfat kabuklaşmasını önlemek için ticari olarak kullanılan inhibitör çalışmamızda kullanıldı. Sarı renkli bir sıvı olan bu inhibitör liyofilizasyon yöntemiyle suyu izole edildi. Daha sonra katısıyla değişik derişimlerde inhibe özelliği test edildi. Çizelge 4.9.'da T2 inhibitörünün ICP-MS sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.9. T2 inhibitörünün ICP-MS sonuçları

Miktar / ppm	[Na^+]	[$S^=$]	[Sb^{n+}]	Deposit miktarı (verim) /mg
Kontrol örneği	980	56	22	290
25	1213	18	105	310
50	1261	9	31	321
100	1172	19	140	275



Şekil 4.14. T2 inhibitörünün 100 ppm SEM görüntüsü

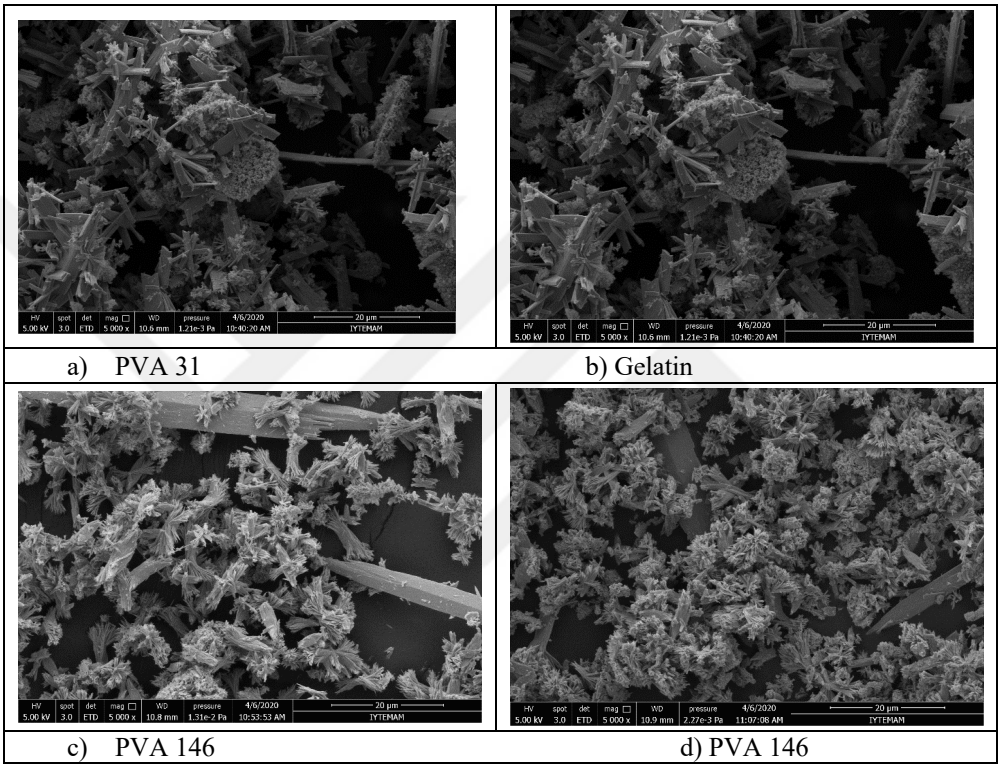
Jeotermal sahalarda kalsit ve karbonat için ticari olarak kullanılan bu inhibitörün düşük ve yüksek derişimlerde Sb iyonları üzerinde etkinliği T1 inhibitörüne göre daha etkin olduğu hem ICP-MS değerlerinde hem de SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir. Özellikle SEM görüntüsünde kristallerin varlığının kaybolduğu açıkça görülmektedir (Şekil 4.14.).

4.2.9. PVA 31 PVA 146 Jelatin PVP 58 5 ppm ‘de antiskalant peformansı

Çalışmamızda yüksek derişimlerle (25, 50 ve 100 ppm) karşılaştırma yapmak amacıyla, düşük derişimde (5 ppm) antiskalantların performansları incelendi. ICP-MS sonuçları Çizelge 4.10.’da verildi.

Çizelge 4.10. ICP-MS sonuçları

Antiskalant adı	Miktar / ppm	$[Na^+]$	$[S^=]$	$[Sb^{n+}]$	Deposit miktarı (verim)/mg
Kontrol örneği	0	980	56	22	290
PVA 31	5	1157	20	64	260
PVA 146	5	1191	21	52	283
GELATIN	5	1170	16	62	254
PVP 58	5	1169	18	79	260



a) PVA 31 b) Gelatin

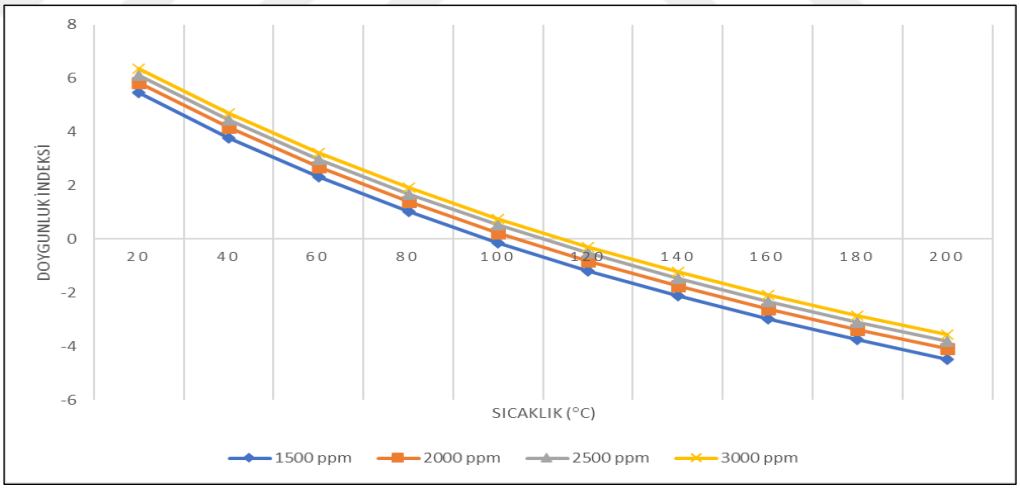
c) PVA 146 d) PVA 146

Şekil 4.15. 5 ppm'lik derişimde antiskalantların SEM görüntüsü

Kullanılan antiskalantların 5 ppm uygulaması, Sb^{3+} konsantrasyonunu 22 ppm'den maksimum 79 ppm'e kadar yükseltmiştir. Antiskalant dozu arttıkça, Sb^{3+} konsantrasyonu referans numuneye kıyasla neredeyse değişmeden kaldığı gözlemlenmiştir. Kullanılan antiskalantların sadece düşük dozajlarda antimon iyonu üzerinde etkin gibi görünsede, dozaj arttıkça süfür konsantrasyonu artmıştır. 5 ppm'de S^{2-} konsantrasyonu referansınkinden daha düşüktür. Özellikle yüksek dozajlarda S^{2-} konsantrasyonu yüksek Sb^{3+} konsantrosyonu düşük olması arasında, antiskalantların bir eşik noktasına sahip olduğunu göstermektedir. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde kullandığımız antisiklant türüne göre referans depozitine göre depozitin morfolojisi değişmiştir (Şekil 4.15.).

4.3. Antimonca Zengin Jeotermal Suların Doygunluk İndeksi

Kullanılan jeotermal akışkanı sığ veya derin jeotermal kuyulara yeniden enjeksiyon yoluyla tekrar kullanıma kazandırmak için berteraf etmek önemli bir uygulamadır. Jeotermal akışkanlara yönelik su-kayaç etkileşimi çalışmaları minerallerin denge durumları ve doygunluk indekslerinin saptanması, çeşitli iyon aktivite ve faz diyagramlarının oluşturulması ile akışkanların rezervuar sıcaklıklarının hesaplanması gibi çeşitli termodinamik uygulamaları kapsamaktadır (Tole ve ark., 1993; Baba ve ark., 2019). Sıcaklık değişiklikleri stibnit gibi bazı minerallere göre aşırı doygunluğa neden olabilir, böylece sıvıda çökelme eğilimi yaratır. Yeniden enjeksiyon için optimum sıcaklığı bulmak amacıyla yeniden enjeksiyonla bertaraf edilmesi amaçlanan jeotermal sıvıdaki mineral doygunluk durumunun değerlendirilmesi önemlidir. Şekil 4.16.'da Jeotermal sularda stibnitin doygunluk indeksini göstermektedir. Örneğin, Türkiye'nin batısındaki jeotermal akışkandaki stibnitin doygunluk indeksi 100 ºC'de yaklaşık sıfıra eşittir. Aşırı doygunluk derecesi sıcaklık azaldıkça, özellikle 100 ºC'nin altında artar.



Şekil 4.16. Jeotermal sularda stibnitin doygunluk indeksi

4.4. Flokasyonun Meydana Gelmesi

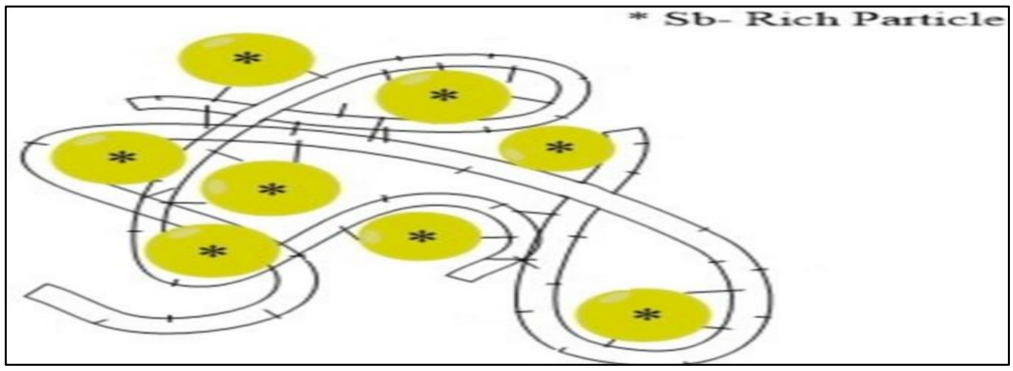
Su çözünür ve uzun zincirli yüksek molekül ağırlıklı organik moleküllere sahip polimer maddeler, içerdikleri adsorplanabilen gruplardan dolayı partiküller arasında köprü oluştururlar. Bu olaya kısaca flokasyon denir. Yaptığımız çalışmada jelatin

antiskalanların temsili olarak incelendi. Jelatin 5 ppm'den yüksek dozajlarda incelenmiştir: 25, 50 ve 100 ppm. İyonların konsantrasyonu ve reaksiyondan sonraki depozit miktarı Çizelde 4.11.'de verilmektedir.

Çizelge 4.11. Çeşitli dozajlarda jelatin etkisi

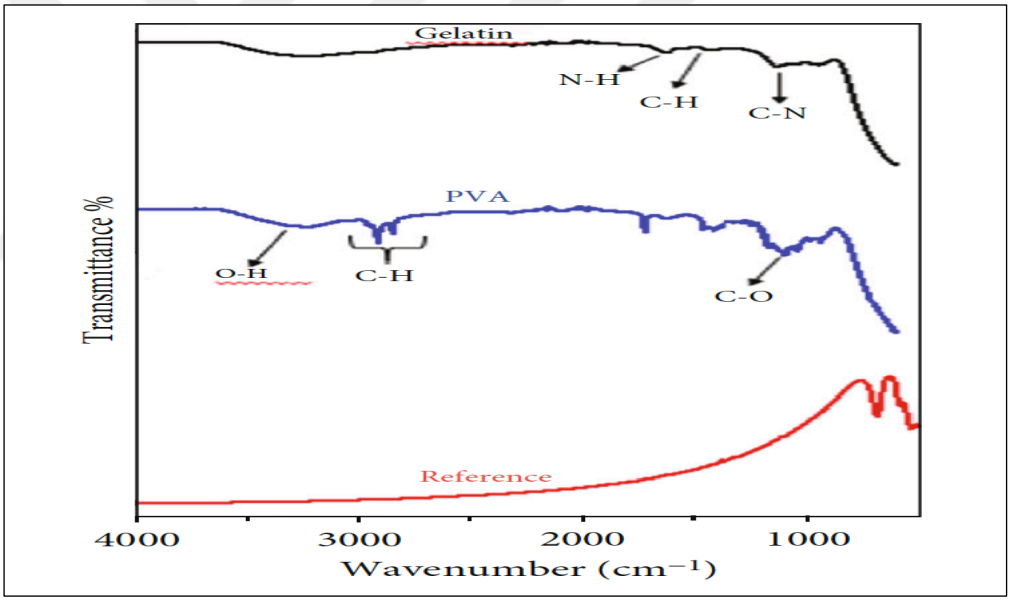
Dozaj / ppm	$[Na^+]$	$[S^=]$	$[Sb^{n+}]$	Depozit miktarı/mg
0	980	56	22	290
5	1170	16	62	254
25	1660	60	10	237
50	1260	89	14	283
100	1370	96	12	347

5 mg jelatin uygulaması, Sb konsantrasyonunu 22' den 62 ppm'e yükseltmiştir. Antiskalant dozu arttıkça, Sb^{3+} konsantrasyonu referans numuneye kıyasla neredeyse değişmeden kaldığı gözlemlenmiştir. Jelatin sadece düşük dozajlarda antimon iyonu üzerinde etkin gibi görünsede, dozaj arttıkça kükürt konsantrasyonu artmıştır. 5 ppm'de kükürt konsantrasyonu referansınkinden daha düşüktür, dozaj miktarı yükseldikçe 96 ppm'e yavaş yavaş artar. Dolayısıyla, polimerik antiskalantın Sb^{3+} ve S^{2-} iyonlarının konsantrasyonu üzerinde ters etki yaptığı bulunmuştur. Sb^{3+}, düşük dozlarda dekantat çözeltisi içinde süspansiyon haline getirilirken, S^{2-} 'nin referansa kıyasla daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu benzer eğilim diğer antiskalantlar için de görülmüştür. Depozit miktarı ile ilgili olarak, düşük dozlarda, depozit miktarı 290 mg'dan 254 mg'a düşmektedir. En düşük deposit miktarı 25 ppm uygulandığında yaklaşık %18 bir azalma görülmüştür. 100 ppm antiskalantın en yüksek dozunda, depozit miktarı referanstan yaklaşık 47 mg daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu çökelti miktarındaki dikkat çekici artışın sebebi yüksek dozajlarda meydana gelen flokülasyondan kaynaklanmış olma ihtimali yüksektir (Şekil 4.17.).



Şekil 4.17. Floklaşmanın şematik gösterimi

Antiskalantlar uygulandıktan sonra depozitte antiskalantların varlığı FT-IR spektrofotometre ile tespit edilmiştir. PVA ve jelatinin polimerik antiskalantların yokluğunda ve varlığında titreşim spektrumlarını göstermektedir (Şekil 4.18.).



Şekil 4.18. Antiskalant varlığında depozitin FT-IR'si.

Referans depozitte kızılötesi bölgede titreşim sinyalleri göstermemekle birlikte, PVA ve Jelatin varlığında hazırlanan çökeltiler ilgili polimere ait spesifik bağların karakteristik sinyallerini gösterir. Örneğin, Jelatinin kullanıldığı depozitte, 1649 cm^{-1} N-H bağının karakteristik bükülmesini gösterir. Jelatinin bir başka karakteristik sinyali 1144 cm^{-1} C-N gerilmesinde görülebilir. Dolayısıyla, spektroskopi sonuçları polimerik antiskalantın depozitte bir miktar olarak kaldığını düşündürmektedir. Bu

yüzden yüksek dozajlarda flokasyon sebebiyle depozit miktarında artış gözlenmektedir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Potansiyel polimerik antiskalantların Sb açısından zengin kabuklaşmaya karşı test edilmesi için laboratuvar ölçekli bir model tepkime sunulmuştur. Sb^{n+} ve $S^{=}$ tuzları arasında basit bir tepkime, atmosfer koşulları altında gerçekleştirildi. Kısa tepkime sürelerinde (12 saat), ürün Sb_2O_3 oluştu. Sb_2S_3 oluşumu, tepkime süresi 18 saate uzatıldığında kademeli olarak meydana geldi. Termodinamik şartlara dayalı olarak doygunluk indeksi, stibnite oluşumunun tahmin edildiğini göstermektedir. Antiskalantların performansının derişime güçlü bir şekilde bağlı olduğu bulunmuştur. Düşük dozda polimerik antiskalant dozu, dekantta iyon konsantrasyonunu arttırmaya yardımcı olur; Öte yandan, yüksek derişimler sülfür iyonlarının çözünürlüğünü arttırır. Çökelti miktarı, antiskalantlar tarafından önemli ölçüde azaltılır. Bu çalışmada Jelatin ve polivinil alkol (31 kg/mol) kullanılanlar arasında umut verici bir antiskalant olarak bulunmuştur. Elde edilen çökelti miktarı, büyük olasılıkla flokülasyonun ortaya çıkması nedeniyle yüksek derişimlerde artmıştır.

5.2. Öneriler

Antiskalantların daha iyi performansının araştırılması için, Sb ve S atomları ve fonksiyonel gruplar arasındaki bağlanma enerjisinin hesaplanmasına odaklanan bir hesaplama çalışması gereklidir. Fonksiyonel gruplar, tortunun oluşturucu atomlarına yüksek bağlanma enerjisine sahip olmalıdır.

KAYNAKLAR

ABDEL-AAL, N., and SAWADA, K., 2003. Inhibition of Adhesion and Precipitation of CaCO3 by aminopolyphosphonate. Journal of Crystal Growth, 256 (1-2): 188-200.

ADDİCOTT, J.F., AHO, J.M., ANTOLİN, M.F., PADİLLA, D.K., RİCHARDSON, J.S., and SOLUK D.A., 1987. Ecological Neighborhoods: Scaling Environmental Patterns. Oikos, 340-346.

AKKUŞ, İ., 2017. Gap Bölgesindeki Jeotermal Kaynakların Potansiyel Değerlendirmeleri ve Öneriler. 70. Türkiye Jeoloji Kurultayı, 10-14 Nisan, Bildiri Özetleri Kitabı, Ankara, s330-333.

AKKUŞ, İ., AKILLI, H. , CEYHAN, S., DİLEMRE, A. , TEKİN, Z., 2005. Türkiye Jeotermal Kaynakları Envanteri, Envanter Serisi No:201 849 s, Ankara.

AL-HAMZAH, A.A., EAST, C.P., DOHERTY, W.O., and FELLOWS, CM., 2014. Inhibition of Homogenous Formation of Calcium Carbonate by poly (acrylic acid). The effect of Molar Mass and End-group Functionality. Desalination, 338: 93-105.

AL-HOSNEY, H.A., CARLOS-CUELLAR, S., BALTRUSAİTİS, J., and GRASSİAN, V. H., 2005. Heterogeneous Uptake and Reactivity of Formic Acid on Calcium Carbonate Particles: a Knudsen Cell Reactor, FTIR and SEM study. Physical Chemistry Chemical Physics, 7 (20): 3587-3595.

ALAHMAD, M., 2008. Factors Affecting Scale Formation in Sea Water Environments–an Experimental Approach. Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology, 31 (1): 149-156.

ALEN R., KAKOLA, J., and PAKKANEN, H., 2008. Monitoring of Kraft Pulping by A Fast Analysis of Aliphatic Carboxylic Acids. Appita: Technology, Innovation, Manufacturing, Environment, 61 (3): 216.

AMJAD, Z., and KOUTSOUKOS, P.G., 2014. Evaluation of Maleic Acid Based Polymers as Scale İnhibitors and Dispersants for İndustrial Water Applications. Desalination, 335 (1): 55-63.

AMJAD, Z., ZİBRİDA, J. F., and ZUHL, R. W., 1997. A New Antifoulant for Controlling Silica Fouling in Reverse Osmosis Systems. IDA World Congress on Desalination and Water Reuse, Madrid.

ARNORSSON, S., 1989. Deposition of Calcium Carbonate Minerals from Geothermal Waters — Theoretical Considerations. Geothermics, 18 (1):33-39.

ARSLAN, S., DARICI,, M., and KARAHAN, Ç., 2001. Türkiye'nin Jeotermal Enerji Potansiyeli. Jeotermal Enerji Semineri: 21-27.

BABA, A. (2015b). Gap İlleri Jeotermal Kaynakları Araştırma Projesi. Retrieved from

BABA, A., 2015a. Doğal Kaynakların Korunması ve Sürdürülebilir Yönetimi:Jeotermal Kaynaklar Örneği. 85-100.

BABA, A., and ÁRMANNSSON, H., 2006. Environmental Impact of the Utilization of Geothermal Areas. Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy, 1:267-278.

BABA, A., and ARMANNSSON, H., 2006. Environmental İmpact of the Utilization of Geothermal Areas. Energy Sources, 1(3): 267-268.

BABA, A., ŞAROĞLU, F., AKKUŞ, I., ÖZEL, N., YEŞİLNACAR, M. İ., NALBANTÇILAR, M. T., ... & YAZDANİ, H., 2019. Geological and Hydrogeochemical Properties of Geothermal Systems in the Southeastern Region of Turkey. Geothermics, 78, 255-271.

BANAS, J., LELEK-BORKOWSKA, U., MAZURKİEWİCZ, B., and SOLARSKİ, W., 2007. Effect of CO_2 and H_2S on the Composition and Stability of Passive Film on İron Alloys in Geothermal Water. Electrochimica Acta, 52 (18): 5704-5714.

BANSAL, B., MULLER STEİNHAGEN, H., and CHEN, X. D., 1997. Effect of Suspended Particles on Crystallization Fouling in Plate Heat Exchangers.

BERTANİ, R., 2015. Geothermal Power Generation in the World 2010-2014 Update Report. 19-25.

BOURAİOU, A., NECAİBİA, A., BOUTASSETA, N., MEKHİLEF, S., DABOU, R., ZİANE, A., and TOUABA, O., 2020. Status of Renewable Energy Potential and Utilization in Algeria. Journal of Cleaner Production, 246:119011.

BROWN, K., 2011. In Antimony and Arsenic Sulfide Scaling in Geothermal Binary Plants, International Workshop on Mineral Scaling in Geothermal Environments, Philippines, 103-106.

CELEP, O., ALP, İ., and DEVECİ, H., 2011. Improved Gold and Silver Extraction from a Refractory Antimony ore by Pretreatment with Alkaline Sulphide Leach. Hydrometallurgy, 105 (3-4): 234-239.

CHAUHAN, K., KUMAR, R., KUMAR, M., SHARMA, P., and CHAUHAN, GS., 2012. Modified Pectin-Based Polymers as Green Antiscalants for Calcium Sulfate Scale İnhibition. Desalination, 305: 31-37.

CHAUHAN, K., PATİYAL, P., CHAUHAN, G.S., and SHARMA, P., 2014. Star-shaped Polymers of Bio-inspired Algae Core and poly (acrylamide) and poly (acrylic acid) as Arms in Dissolution of Silica/Silicate. Water research, 56: 225-233.

CHAUHAN, K., SHARMA, P., and CHAUHAN, G.S., 2015. Removal/Dissolution of Mineral Scale Deposits. Elsevier. 701-720.

CHEONG, W., GASKELL, P., and NEVİLLE, A., 2013. Substrate Effect on Surface Adhesion/Crystallisation of Calcium Carbonate. Journal of Crystal Growth, 363: 7-21.

CLAUSEN, L.T., and RUDOLPH, D., 2020. Renewable Energy for Sustainable Rural Development: Synergies and Mismatches. Energy Policy, 138: 111-289.

CROWE, D., 1992. Corrosion in Acid Cleaning Solutions for Kraft Digesters. Proc. of the 7th International Symp. on Corrosion in the Pulp and Paper Industry.

ÇELİK, A., 2017. Synthesis of Artificial Metal (Fe, Mg) Silicate Deposits under High Pressure and Temperature Conditions and Development of Polymeric Inhibitor for Metal Silicate Scaling. İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi, İzmir, 46s.

DAVİS, R., CARTER, P., KAMRATH, M., JOHNSON, D., and REED, P., 1995. The use of Modern Methods in the Development of Calcium Carbonate İnhibitors for Cooling Water Systems. Springer. 33-46.

DEMADİS, K.D., ANAGNOSTOU, Z., and ZHAO, H., 2009. Novel Calcium Carboxyphosphonate/polycarboxylate Inorganic− Organic Hybrid Materials from Demineralization of Calcitic Biomineral Surfaces. ACS applied materials & interfaces, 1 (1): 35-38.

DEMADİS, K.D., and MAVREDAKİ, E., 2005. Green Additives to Enhance Silica Dissolution during Water Treatment. Environmental Chemistry Letters, 3 (3): 127-131.

DEMADİS, K.D., LYKOUDİS, P., RAPTİS, R.G., and MEZE, İ G., 2006. Phosphonopolycarboxylates as Chemical Additives for Calcite Scale Dissolution and Metallic Corrosion İnhibition based on a calcium-phosphonotricarboxylate Organic-inorganic Hybrid. Crystal Growth & Design, 6 (5): 1064-1067.

DEMADİS, K.D., MAVREDAKİ, E., and SOMARA, M., 2011. Additive-driven Dissolution Enhancement of Colloidal Silica. 2. Environmentally friendly Additives and Natural Products. Industrial & Engineering Chemistry Research, 50 (24):13866-13876.

DEMADİS, K.D., MAVREDAKİ, E., STATHOULOPOULOU, A., NEOFOTİSTOU, E., and MANTZARİDİS, C., 2007. Industrial Water Systems: Problems, Challenges and Solutions for The Process İndustries. Desalination, 213 (1-3): 38-46.

DEMADİS, K.D., SOMARA, M., and MAVREDAKİ E., 2012. Additive-driven Dissolution Enhancement of Colloidal Silica. 3. Fluorine-Containing Additives. Industrial & Engineering Chemistry Research, 51 (7): 2952-2962.

DEMİR, M.M., BABA, A., ATİLLA, V., ve İNANLI, M., 2014. Types of The Scaling in Hyper Saline Geothermal System in Northwest Turkey. Geothermics, 50: 1-9.

DESTEK, M.A., and SİNHA, A., 2020. Renewable, Non-renewable Energy Consumption, Economic Growth, Trade Openness and Ecological Footprint: Evidence from Organisation for Economic Co-operation and Development Countries. Journal of Cleaner Production, 242:118537.

DİETZSCH, M., BARZ, M., SCHÜLER, T., KLASSEN, S., SCHREİBER, M., SUSEWİND, M., and FRİTZ, M., 2013. PAA-PAMPS copolymers as an Efficient Tool to Control CaCO3 Scale Formation. Langmuir, 29 (9): 3080-3088.

DUGGİRALA, P.Y., 2005. Formation of Calcium Carbonate Scale and Control Strategies in Continuous Digesters. CD del II Coloquio Internacional Sobre Celulosa de Eucalipto, Concepción, Chile, Mayo.

DYER, SJ., and GRAHAM, G. M., 2002. The effect of Temperature and Pressure on Oilfield Scale Formation. Journal of Petroleum Science and Engineering, 35 (1-2): 95-107.

EHRLİCH, H., DEMADİS, K.D., POKROVSKY, O.S., and KOUTSOUKOS, P.G., 2010. Modern Views on Desilicification: Biosilica and Abiotic Silica Dissolution in Natural and Artificial Environments. Chemical Reviews, 110 (8): 4656-4689.

EL DİN, A. S., EL-DAHSHAN, M., and MOHAMMED, R., 2002. Inhibition of the Thermal Decomposition of HCO_3^- A novel Approach to the Problem of

Alkaline Scale Formation in Seawater Desalination Plants. Desalination, 142 (2): 151-159.

ELEFTHERİA, N., and DEMADİS, K.D., 2004. Use of Antiscalants for Mitigation of Silica (SiO_2) Fouling and Deposition: Fundamentals And Applications in Desalination Systems. Desalination, 167: 257-272.

ELLİS, A., 1959. The solubility of Calcite in Carbon Dioxide Solutions. American Journal of Science, 257 (5): 354-365.

FRENİER, W., 2000. Technology for Chemical Cleaning of Industrial Equipment; NACE: Houston, TX, 2000.

GALLUP, D. L, 1998. Aluminum Silicate Scale Formation and İnhibition (2): scale solubilities and laboratory and field inhibition tests. Geothermics, 27 (4): 485-501.

GALLUP, D. L., 1993. The use of Reducing Agents for Control of Ferric Silicate Scale Deposition. Geothermics, 22 (1): 39-48.

GALLUP, D. L., 2002. Investigations of Organic İnhibitors for Silica Scale Control in Geothermal Brines. Geothermics, 31 (4): 415-430.

GALLUP, D. L., and BARCELON, E., 2005. Investigations of Organic İnhibitors for Silica Scale Control from Geothermal Brines–II. Geothermics, 34 (6): 756-771.

GALLUP, D. L., SUGİAMAN, F., CAPUNO, V., and MANCEAU, A., 2003. Laboratory İnvestigation of Silica Removal from Geothermal Brines to Control Silica Scaling and Produce Usable Silicates. Applied Geochemistry, 18 (10): 1597-1612.

GİELEN, D., BOSHELL, F., SAYGİN, D., BAZİLİAN, M. D., WAGNER, N., and GORİNİ, R., 2019. The role of Renewable Energy in the Global Energy Transformation. Energy Strategy Reviews, 24: 38-50.

GİLL, J.S., 2008. Scale Control in Geothermal Brines–New inhibitors for Calcium Carbonate and Silica Control. Geotherm Res Counc Trans, 32: 207-211.

GLEİCK, P.H., 2003. Global Freshwater Resources: Soft-path Solutions for the 21st Century. Science, 302 (5650):1524-1528.

GUNNARSSON, I., and ARNORSSON, S., 2000. Amorphous Silica Solubility and the Thermodynamic Properties of H_4SiO_4 in the Range of 0 to 350 C at Psat. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64 (13): 2295-2307.

GUO, X.H., and YU, S.H., 2007. Controlled Mineralization of Barium Carbonate Mesocrystals in a Mixed Solvent and at the Air/Solution İnterface using a Double Hydrophilic Block Copolymer as a Crystal Modifier. Crystal growth & Design, 7 (2): 354-359.

HARRİS A., and MARSHALL, A., 1981. The Evaluation of Scale Control Additives. Proceedings of Symposium On Progress in the Prevention of Fouling in İndustrial Plant. 174-199.

HASSON, D., SHEMER, H., and SHER, A., 2011. State of the art of friendly "green" Scale Control İnhibitors: A Review Article. Industrial & Engineering Chemistry Research, 50 (12): 7601-7607.

HAYAKAWA, S., TSURU, K., OHTSUKİ, C., and OSAKA, A., 1999. Mechanism of Apatite Formation on a Sodium Silicate Glass in a Simulated Body Fluid. Journal of the American Ceramic Society, 82 (8): 2155-2160.

HONEGGER, J., CZERNİCHOWSKİ-LAURİOL, I., CRİAUD, A., MENJOZ, A., SAİNSON,, S., and GUEZENNEC J., 1989. Detailed Study of Sulfide Scaling at la Courneuue Nord, a Geothermal Exploitation of the Paris Basin, France. Geothermics, 18 (1-2): 137-144.

JONES, F., OLİVEİRA, A., ROHL, A., OGDEN, M., and PARKİNSON, G., 2006a. Understanding the Mechanism by which Nitrilotriacetic Acid İnteracts with Precipitating Barium Sulfate. CrystEngComm, 8 (12): 869-876.

JONES, F., RİCHMOND, W.R., and ROHL, A.L., 2006b. Molecular Modeling of Phosphonate Molecules onto Barium Sulfate Terraced Surfaces. The Journal of Physical Chemistry B, 110 (14): 7414-7424.

JONES, P.W., and WİLLİAMS, D.R., 2002. Chemical Speciation Simulation used to Assess The Efficiency of Environment-Friendly EDTA Alternatives for use in The pulp and Paper İndustry. Inorganica Chimica Acta, 339: 41-50.

JUAİDİ, A., MONTOYA, F.G., IBRİK, I.H., MANZANO-AGUGLİARO, F., 2016. An overview of renewable energy potential in Palestine. Renew. Sustain. Energy Rev. 65, 943–960

KARAYİLMAZLAR, S., SARAÇOĞLU, N., ÇABUK, Y., ve RIFAT, K., 2011. Biyokütlenin Türkiye'de Enerji Üretiminde Değerlendirilmesi. Bartın Orman Fakültesi Dergisi, 13 (19): 63-75.

KAYPAKOGLU, B., AKSOY, N., SERPEN, U., ve SİSMAN, M., 2015. Stibnite Scaling in a Binary Power Plant in Turkey.

KAZİ, S. N., DUFFY, G., and CHEN, X. D., 2012. Acid Cleaning of Gypsum Deposits from a Heat Transfer Surface. Chemical Engineering Communications, 199 (10): 1263-1278.

KENDİRLİ, B., ve ÇAKMAK, B., 2010. Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Sera Isıtmasında Kullanımı. Ankara Üniversitesi Çevrebilimleri Dergisi, 2 (1): 95-103.

KLINGE, L.N., and SELMAN, J., 1960. Chemical Cleaning of Equipment In Refineries and Petrochemical Plants. Corrosion, 16 (1): 9-18.

KNEPPER, T.P., 2003. Synthetic Chelating Agents and Compounds Exhibiting Complexing Properties in The Aquatic Environment. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 22 (10): 708-724.

KOÇ, E., ve ŞENEL, M. C., 2013. Dünyada ve Türkiye'de Enerji Durumu-Genel Değerlendirme. 54 (639): 32-44.

KOÇAK, A., 2000. Türkiye'de Jeotermal Enerji Armaları ve Potansiyeli, Türkiye 8. Enerji Kongresi, 2: 109-124.

KOLODYNSKA, D., 2011. Chelating Agents of a New Generation as an Alternative To Conventional Chelators For Heavy Metal İons Removal from Different Waste Waters. Expanding İssues in Desalination. InTech Publishers: 339-371.

KOLODYNSKA, D., HUBİCKİ, Z., and GECA, M., 2008. Application of a New-Generation Complexing Agent in Removal of Heavy Metal İons from Aqueous Solutions. Industrial & Engineering Chemistry Research, 47 (9): 3192-3199.

KRİSTMANNSDÓTTİR, H., 1989. Types of Scaling Occurring by Geothermal Utilization in Iceland. Geothermics, 18 (1-2): 183-190.

KUBİAK, J.A., and URQUİZA BELTRAN, G., 2002. Simulation of The effect of Scale Deposition on a Geothermal Turbine. Geothermics, 31 (5): 545-562.

LOY, J.E., GUO, J., and SEVERTSON, S.J., 2004. Role of Adsorption Fractionation in Determining the $CaCO_3$ Scale İnhibition Performance of Polydisperse Sodium Polyacrylate. Industrial & Engineering Chemistry Research, 43 (8): 1882-1887.

LUND, J.W. ve BOYD, T.L., 2015. Direct Utilization of Geothermal Energy 2015 Worldwide Review, Proceedings World Geothermal Congress 2015 Melbourne, 19-25 April, Australia.

MAJEED, NS., 2011. Polymeric Materials for Scale İnhibition in Cooling Water Systems. Tikrit Journal of Engineering Sciences, 18 (2): 1-11.

MAVREDAKİ, E., NEOFOTİSTOU, E., and DEMADİS, K.D., 2005. Inhibition and Dissolution as Dual Mitigation Approaches for Colloidal Silica Fouling and Deposition in Process Water Systems: Functional Synergies. Industrial & Engineering Chemistry Research, 44 (17): 7019-7026.

MELDRUM, F.C., and HYDE, S.T., 2001. Morphological İnfluence of Magnesium and Organic Additives on the Precipitation of Calcite. Journal of Crystal Growth, 231 (4): 544-558.

MERTOĞLU, O., 2000. Türkiye'de jeotermal Enerji Uygulamaları ve Gelişimi. Yerel Yönetimlerde Jeotermal Enerji ve Jeoteknik Uygulamalar Sempozyumu, İller Bankası Genel Müdürlüğü: 20-22.

MİNDLER, A.B., and EPSTEİN, A.C., 1986. Measurements and Control in Reverse Osmosis Desalination. Desalination, 59: 343-379.

MULLER, L., GİLL, J. S., RODMAN, D., BROWN, K., and ROBİNSON, R., 2015. Control of Metal Sulfide Deposits in Geothermal Binary Plants. Proceeding World Geothermal Congress, Melbourne, Australia.

NOWACK, B., 2003. Environmental Chemistry of Phosphonates. Water research, 37 (11): 2533-2546.

ÖLÇENOĞLU, K., 1986. Scaling in the Reservoir in Kizildere geothermal Field, Turkey. Geothermics, 15 (5-6): 731-734.

Pan, J., Xiong, S., Xi, B., Li, J., Li, J., Zhou, H., & Qian, Y., 2009. Tartatric Acid and L-cysteine Synergistic-Assisted Synthesis of Antimony Trisulfide Hierarchical Structures in Aqueous Solution, European Journal of Inorganic Chemistry, 2009(35): 5302–5306.

PASTOR MARTİNEZ, E., RUBİO MAYA, C., AMBRİZ DİAZ, V., BELMAN FLORES, J., and PACHECO-IBARRA, J. J., 2018. Energetic and Exergetic Performance Comparison of Different Polygeneration Arrangements Utilizing Geothermal Energy In Cascade. Energy Conversion Management, 168: 252-269.

PERVOV, A. G., 1991. Scale Formation Prognosis and Cleaning Procedure Schedules in Reverse Osmosis Systems Operation. Desalination, 83 (1-3): 77-118.

PRZYCHODZEN, W., and PRZYCHODZEN, J., 2020. Determinants of Renewable Energy Production in Transition Economies: A Panel Data Approach. Energy, 191: 116583.

R. ZUHL, Z. A., 2013. Water Treater Deposit Control Polymer Evaluation Criteria and Considerations. Analyst, 20 (3): 1-6.

RAHMAN, F., and AMJAD, Z., 2010. Scale Formation and Control in Thermal Desalination Systems.

RASCHMAN, P., and SMİNCAKOVA E., 2012. Kinetics of Leaching of Stibnite by Mixed Na_2S and NaOH Solutions. Hydrometallurgy, 113: 60-66.

REİCH, C.F., 1961. Scale removal. In: Google Patents.

REYNGOUD, A., WHYTE, I., and STOOVE, P., 1994. Restoring the Circulation in a Continuous Digester. Appıta Journal, 47 (2): 134-136.

RİCHTER, S., HİLBERT, L.R., and THORARİNSDOTTİR, R., 2006. On-line Corrosion Monitoring in Geothermal District Heating Systems. I. General Corrosion Rates. Corrosion Science, 48 (7): 1770-1778.

SAİSHU, H., OKAMOTO, A., and TSUCHİYA, N., 2013. The effect of Al and Na on the Precipitation Rate of Silica Minerals: Hydrothermal Flow-Through Experiments at 430 °C and 31 MPa. Procedia Earth and Planetary Science, 7: 762-765.

SATMAN, A., 2013. Dünyada ve Türkiye'de Jeotermal Enerji. Teskon, 11: 17-20.

SCHOELLER, H., 1962. Les Eaux Souterraines Massio et Cie. Paris, France.

SEVERTSON, S. J., and GUO, J., 2002. Influence of Ozonized Kraft Lignin on the Crystallization of $CaCO_3$. Journal of Colloid and İnterface Science, 249 (2): 423-431.

SMİNCAKOV E., and RASCHMAN, P., 2012. Leaching of Stibnite by Mixed Na_2S and NaOH Solutions. ACTA TECHNICA CORVINIENSIS–Bulletin of Engineering, 5: 35-37.

SOYLEMEZOGLU, S., and HARPER, R., 1982. Oxygen İngress into Geothermal Steam and İts Effect on Corrosion Of Low Carbon Steel at Broadlands, New Zealand. Geothermics, 11 (1): 31-42.

STAMATAKİS, E., CHATZİCHRİSTOS, C., SAGEN, J., STUBOS, A., PALYVOS, I., MULLER, J., and STOKKAN J. A., 2006. An integrated Radiotracer Approach for the Laboratory Evaluation of Scale İnhibitors Performance in Geological Environments. Chemical Engineering Science, 61 (21):7057-7067.

STANTON, R.J., 1973. Calcium Scaling Problems in Full-Recovery Magnesium Sulfite Pulping. Tappi, 56 (7): 112-114.

STUMM, W., 1997. Reactivity at the Mineral-Water İnterface: Dissolution and İnhibition. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 120 (1-3): 143-166.

STUMM, W., and MORGAN, J. J., 2012. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters (Vol. 126). John Wiley & Sons.

SUN, F., YAO, Y., Lİ, G., and Lİ, X., 2018. Performance of Geothermal Energy Extraction in a Horizontal Well by using CO_2 as The Working Fluid. Energy Conversion Management, 171: 1529-1539.

T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Yenilenebilir Enerjiler Genel Müdürlüğü. (2015). http://www.eie.gov.tr/yenilenebilir/jeo_enerji_nedir.aspx. 22.10.2019

TOKLU, E., 2013. Overview of potential and utilization of renewable energy sources in Turkey. Renew. Energy 50, 456–463.

TOLE, M. P., ÁRMANNSSON, H., ZHONG-HE, P., & ARNÓRSSON, S., 1993. Fluid/Mineral Equilibrium Calculations for Geothermal Fluids and Chemical Geothermometry. Geothermics, 22(1): 17-37.

TOPCU, G., ÇELİK, A., KANDEMİR, A., BABA, A., SAHİN, H., ve DEMİR, M.M., 2019a. Increasing Solubility of Metal Silicates by Mixed Polymeric Antiscalants. Geothermics, 77: 106-114.

TOPCU, G., KOÇ, G.A., BABA, A., ve DEMİR, M.M., 2019b. The injection of CO_2 to Hypersaline Geothermal Brine: A Case Study for Tuzla Region. Geothermics, 80: 86-91.

TOPÇU, G., BABA, A., AKDOGAN, Y., ŞENTÜRK, U., DEMİR, M.M., ve ÇELİK, A., 2017. Experimental Modeling of Silicate-based Geothermal Deposits. Geothermics, 69: 65-73.

TOUİR, R., CENOUİ, M., EL BAKRİ, M., ve TOUHAMİ, M.E., 2008. Sodium Gluconate as Corrosion and Scale İnhibitor of Ordinary Steel in Simulated Cooling Water. Corrosion Science, 50 (6): 1530-1537.

TOUİR, R., DKHİRECHE, N., TOUHAMİ, M.E., LAKHRİSSİ, M., ve LAKHRİSSİ, B., SFAİRA, M., 2009. Corrosion and Scale Processes and Their inhibition in Simulated Cooling Water Systems by Monosaccharides Derivatives: Part I: EIS study. Desalination, 249 (3): 922-928.

TUT HAKLIDIR, F., ve ÖZEN BALABAN, T., 2019. A Review of Mineral Precipitation and Effective Scale İnhibition Methods at Geothermal Power Plants in West Anatolia (Turkey). Geothermics, 80: 103-118.

TUT HAKLIDIR, F.S., 2017. Batı Anadolu'da Yüksek Sıcaklıklı Jeotermal Sistemlerde Gözlenen Kabuklaşma Türleri ve Kabuklaşma Oluşumunun Kontrolünün Sağlanmasında Kullanılan Sistemler; Kızıldere-II (Denizli) Jeotermal Güç Santrali Örneği. Türkiye Jeoloji Bülteni, 363-363.

TUT HAKLIDIR, F.S., ve HAKLİDİR, M., 2020. Prediction of Reservoir Temperatures Using Hydrogeochemical Data, Western Anatolia Geothermal Systems (Turkey): A Machine Learning Approach. Natural Resources Research, 29 (4): 2333-2346.

UBALDİNİ, S., VEGLİO, F., FORNARİ, P., and ABBRUZZESE, C., 2000. Process Flow-Sheet for Gold and Antimony Recovery from Stibnite. Hydrometallurgy, 57 (3): 187-199.

VERHAVERBEKE, S., TEERLİNCK, I., VİNCKİER, C., STEVENS, G., CARTUYVELS, R., and HEYNS, M., 1994. The Etching Mechanisms of SiO_2 in Hydrofluoric Acid. Journal of the Electrochemical Society, 141 (10): 2852.

WANG, L., YİN, G.-J., and YİN, J.-G., 2001. 2-Mercaptothiazoline and Cetyl Pyridinium Chloride as İnhibitors for the Corrosion of a Low Carbon Steel in Phosphoric Acid. Corrosion Science, 43 (6): 1197-1202.

WİLMARTH, W., THOMPSON, M., MARTİNO, C., DUKES, V., MİLLS, J., BOLEY, C., and LEWİS, B., 2003. Nitric Acid Cleaning Of A Sodalite–Sodium Diuranate Scale In High Level-waste Evaporators. Separation science and Technology, 38 (12-13): 3249-3271.

WİLSON, N., WEBSTER-BROWN, J., and BROWN, K., 2007. Controls on stibnite precipitation at two New Zealand Geothermal Power Stations. Geothermics, 36 (4): 330-347.

XYLA, A.G., MİKROYANNİDİS, J., and KOUTSOUKOS P. G., 1992. The inhibition of Calcium Carbonate Precipitation in Aqueous Media by

Organophosphorus Compounds. Journal of Colloid and İnterface Science, 153 (2): 537-551.

Yildirim N., and Yildirim, A., 2015. High total İnorganic Carbon Concentration Dependent Carbonate Scaling and Mitigation System in Moderate to High Enthalpy Geothermal Fields in Turkey, in Proceedings of the World Geothermal Congress, Melbourne, Australia, pp. 25–29.

YİLMAZ, M., 2012. Türkiye'nin Enerji Potansiyeli ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Elektrik Enerjisi Üretimi Açısından Önemi. Ankara Üniversitesi Çevrebilimleri Dergisi, 4 (2): 33-54.

ZHANG, Y., KALLAY, N., and MATİJEVİC, E., 1985. Interaction of Metal Hydrous Oxides with Chelating Agents. 7. Hematite-Oxalic Acid and-Citric Acid Systems. Langmuir, 1 (2): 201-206.

ÖZGEÇMİŞ

Adı soyadı. **:** Celal ÇİFTÇİ

KİŞİSEL BİLGİLER

EĞİTİM

Derece	Adı	Bitirme yılı
Lise	Urfa Lisesi	2006
Üniversite	Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi	2011
Yüksek lisans	Harran Üniversitesi	2015
Doktora	Harran Üniversitesi	2021

İŞ DENEYİMLERİ

2011-2013 Milli Eğitime Bağlı Kamu Okullarında Öğretmenlik (ücretli)

2015-2017 Milli Eğitime Bağlı Kamu Okullarında Öğretmenlik (ücretli)

2013-2015 TÜBİTAK (ARDEB-1001), Proje No:113Z134, Proje Bursiyeri Yürütücü : Prof. Dr. Faruk Süzergöz

2017- 2021 Yök 100/2000 Doktora Bursiyeri

Yayınlar

ÇİFTÇİ, C., KARABURUN, E., TONKUL, S., BABA, A., DEMİR, M.M., ve YEŞİLNACAR, M.İ. 2020. Testing the Performance of Various Polymeric Antiscalants for Mitigation of Sb-Rich Precipitates Mimicking Stibnite-Based Geothermal Deposits. Geofluids, https://doi.org/10.1155/2020/8867084