

# JEOTERMAL SAHALARDA KABUKLAŞMA SORUNU VE İNHİBİTÖR UYGULAMALARI

Nazım YILDIRIM,  
Kimya Mühendisleri Odası  
nazimy@gmail.com

Kireçtaşı ağırlıklı rezervuarlardan üretilmeleri sebebiyle, ülkemiz jeotermal sahalarının birçoğunda bulunan yeraltı sıcak sular, rezervuar koşullarında ihtiva ettiği erimiş maddelerle denge halindedir. Bu suların üretimi esnasında meydana gelen buharlaşma ve gazlaşma olayları pH yükselimine yol açmaktadır. Dolayısıyla başlangıçta jeotermal sulara karbonik asit şeklinde bulunan CO<sub>2</sub>, önce bikarbonat ve daha sonra karbonat iyonlarına dönüşerek, mineralleriyle denge halinde bulunan jeotermal akışkanın kimyasal içeriğinde dengesizlik oluşturur. Bu dengesizlik, aşırı doygunluk durumunda olan Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, Sr<sup>++</sup>, CO<sub>3</sub><sup>=</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>=</sup> gibi anyon katyon çiftlerinin birbirleriyle jeotermal uygulamalarda arzu edilmeyen bileşikler meydana getirmesine yol açar. Önlem alınmadığı takdirde, üretim-enjeksiyon donanımları boyunca sürekli akış halinde olan aşırı doymuş akışkan içerisindeki toprak alkali karbonat kristalleri büyüyerek ve uygun ortam bulunduğu donanım yüzeylerine yapışarak sert kabuklar oluşturur. Yüksek sıcaklıklı akışkan üreten üretim kuyuları ve yerüstü donanımlarında oluşan bu sert kabuklar genelde şu üç yoldan biri ile belirli bir dereceye kadar önlenir:

1. Karbonat-bikarbonat dengesini pH ve CO<sub>2</sub> kısmi basıncı ile ayarlamak,
2. Oluşan kabuğu periyodik olarak asit ya da matkapla temizlemek,
3. Uygun bir inhibitör ile kabuk oluşumunu engellemek,

CO<sub>2</sub> kısmi basıncı ile pH ayarlamaları, üretim kuyularında üretimin kısılmasını gerektirdiği, mekanik temizleme de üretimde sürekliliği kesintiye uğrattığından, sahalarda azami jeotermal potansiyel kullanımlarına uygun yöntemler değildir. Kabuklaşma problemini teknik ve ekonomik olarak uygun bir inhibitörle ile gidermek, en akılcı yoldur. Kabuklaşma yapmaya meyilli olmayan jeotermal sular korozyon yaratmaya potansiyeldir.

Bu Bildiride ülkemizde son zamanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaya başlayan inhibitör uygulamaları, bu uygulamalarda karşılaşılan muhtemel sorunlar ve çözüm seçenekleri örneklerle anlatılmaya çalışılacaktır. Bildiride kısaca da olsa korozyon oluşumu ve önlemlerine de değinilecektir.

## 1. GİRİŞ

Jeotermal uygulamalarda jeotermal akışkanın kimyasal özelliklerine bağlı olarak oluşan kabuklaşma, jeotermal sahaların işletilmesinde karşılaşılan en önemli sorunlardan biridir. Rezervuar koşullarında genellikle, yeraltı sıcak sular ihtiva ettiği erimiş maddelerle denge halindedir. Gazlaşma, buharlaşma ve soğumaya bağlı olarak ortaya çıkan kabuklaşmanın ana nedeni CaCO<sub>3</sub> gibi karbonatlı bileşiklerin göreceli çözünmezlikleridir. Üretim esnasında CO<sub>2</sub> ayrışımı sonucunda meydana gelen pH yükselimi ve buna bağlı olarak karbonik asidin önce bikarbonat, daha sonra karbonat iyonlarına dönüşümü ile birlikte meydana gelen gazlaşma veya buharlaşma olayları, doğal halde mineralleriyle denge halinde bulunan jeotermal akışkanda dengesizliğe sebep olmaktadır (Şekil 1). Bu dengesizlik, aşırı doygunluğa varan Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, Sr<sup>++</sup>, CO<sub>3</sub><sup>=</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>=</sup> gibi iyon çiftlerinin birbirleriyle bileşik oluşturarak çökelmeler oluşturmasına sebep olur.

Önlem alınmadığı takdirde, üretim-reenjeksiyon donanımları boyunca sürekli akan aşırı doymuş akışkan içerisindeki kalsiyum karbonat kristalleri büyüyerek ve uygun koşullar bulunduğu donanım yüzeylerine tutunarak sert tabakalı kabuklar oluşturur. Kabuklaşmanın önlenmesi veya geciktirilmesi için kullanılan bütün metotlar şüphesiz birinci derecede önemlidir. Ancak CO<sub>2</sub> kısmi basıncı ile pH ayarlamaları, üretimin kısıtlanmasını gerektirdiği, mekanik temizleme de üretimde

sürekliliği kesintiye uğrattığından, saha için uygun yöntemler değildir. Kabuklaşma hızı jeotermal akışkanların karbon dioksit içerikleri ile doğru orantılıdır. Karbon dioksit konsantrasyonunun düşük olduğu ülkemiz jeotermal sahalarında kabuklaşma hızı yavaştır. Böyle sahalarda karbon dioksitin kısmi basıncı üzerinde ayarlamalar yaparak kabuklaşmayı önleme olası değildir. Kabuklaşma problemini teknik ve ekonomik olarak uygun bir inhibitörle gidermek, en uygun yoldur.

İnhibitör uygulamalarında saha Jeokimyasal yapısına uygun inhibitör seçimi yapabilmek için, sahanın bütün bölümlerini temsilen değişik derinlik, değişik sıcaklık ve değişik gaz içerikli kuyularında birer haftalık süreyle inhibitör testleri gerçekleştirilmelidir. Yapılan inhibitör testlerinin amacı değişik fiziksel ve kimyasal özellikler arz eden saha kuyularına en uygun inhibitörü en uygun dozajda verebilme koşullarını araştırıp bulmaktır. Yapılan testlere göre inhibitör basımında kullanılacak pompa 1/5 seyreltme oranında yaklaşık 300 ton/h debili kuyulara 8–9 ppm dozajlama yapabilmeye kapasitesine sahip olmalıdır. Bu da pompanın en az, 10 bar karşı basınca 18 litre sıvı basma kapasitesine sahip olmasını gerektirir.

## 2. Ülkemiz bazı jeotermal sahalarında Karbonat Dengesi ve kabuklaşma reaksiyonları

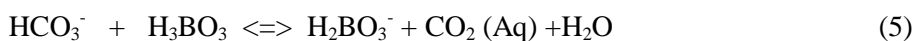
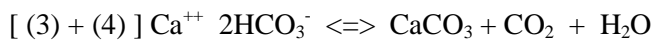
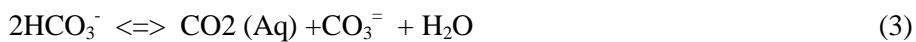
Genelde termal suların üretim ve kullanımlarında üç ayrı özelliklerde kabuk oluşumları ile karşılaşılır. Oluşturdukları kimyasal kompozisyona göre bu kabuklaşma çeşidi kaba hatları ile şöylece özetlenebilir:

- Silis ve silikatlardan ileri gelen kabuklaşma
- Karbonat kabuklaşmaları
- Sülfat ve sülfatların oluşturduğu kabuklaşmalar

Ülkemizde bulunan jeotermal sahaların çoğunda olduğu gibi, elektrik üretimi amaçlı kullanılmakta olan Kızıldere, Germencik ve Salavatlı jeotermal sahalarında karşılaşılan kabuklaşma tipi karbonat kabuklaşmasıdır.

Hidrotermal sistemlerin çoğu çok miktarda çözünmüş CO<sub>2</sub> içerirler. Suda çözünmüş halde bulunan CO<sub>2</sub> miktarı, suyla temas halinde bulunan gaz fazındaki CO<sub>2</sub>'in kısmi basıncı ile doğru orantılıdır (Henry Kanunu). Kabuklaşma üzerinde büyük bir role sahip karbon dioksitin kökeninin önemi yoktur. Volkanik ya da karbonatların parçalanması sonucu yeraltı sularının yapısına girmiş olabilir. Kökeni ne olursa olsun CaCO<sub>3</sub> kabuklaşmasının oluşumu üzerinde son derece etkilidir.

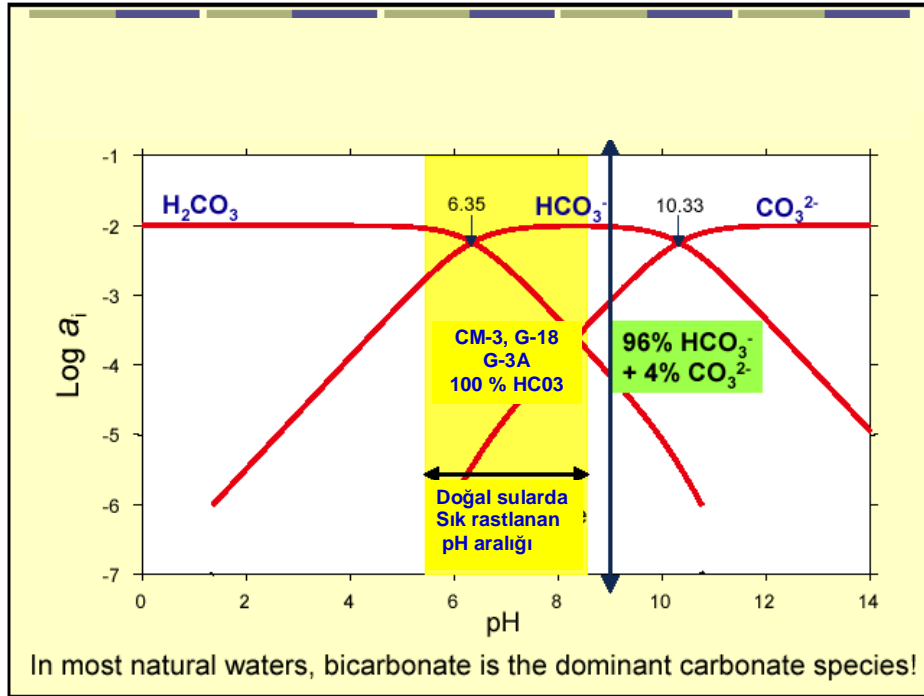
Türkiye jeotermal sahalarının çoğunda oluşan kalsiyum karbonat kabuklaşmaları akışkan içinde bulunan Ca<sup>++</sup> ve Mg<sup>++</sup> iyonları ile CO<sup>-3</sup> iyonlarının uygun pH ortamında birbirleri ile aşağıdaki reaksiyonlar gereğince çözünürlüğü az bileşikler (CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> v.b.) oluşturması sonucu meydana gelmektedir:





Jeotermal uygulamalarda kalsiyum karbonat kabuklaşmalarını tetikleyen faktörler yukarıda açıklanan kimyasal tepkimelerin çift yönde (reversible) akışını etkileyen faktörlerdir. Bu faktörlerin başında pH, CO<sub>2</sub> kısmi basıncı (P<sub>CO2</sub>) ve total tuz konsantrasyonlarıdır [(5) (6)]. Aluminosilikat minerallerinin pH dengesi üzerindeki etkisi büyüktür.

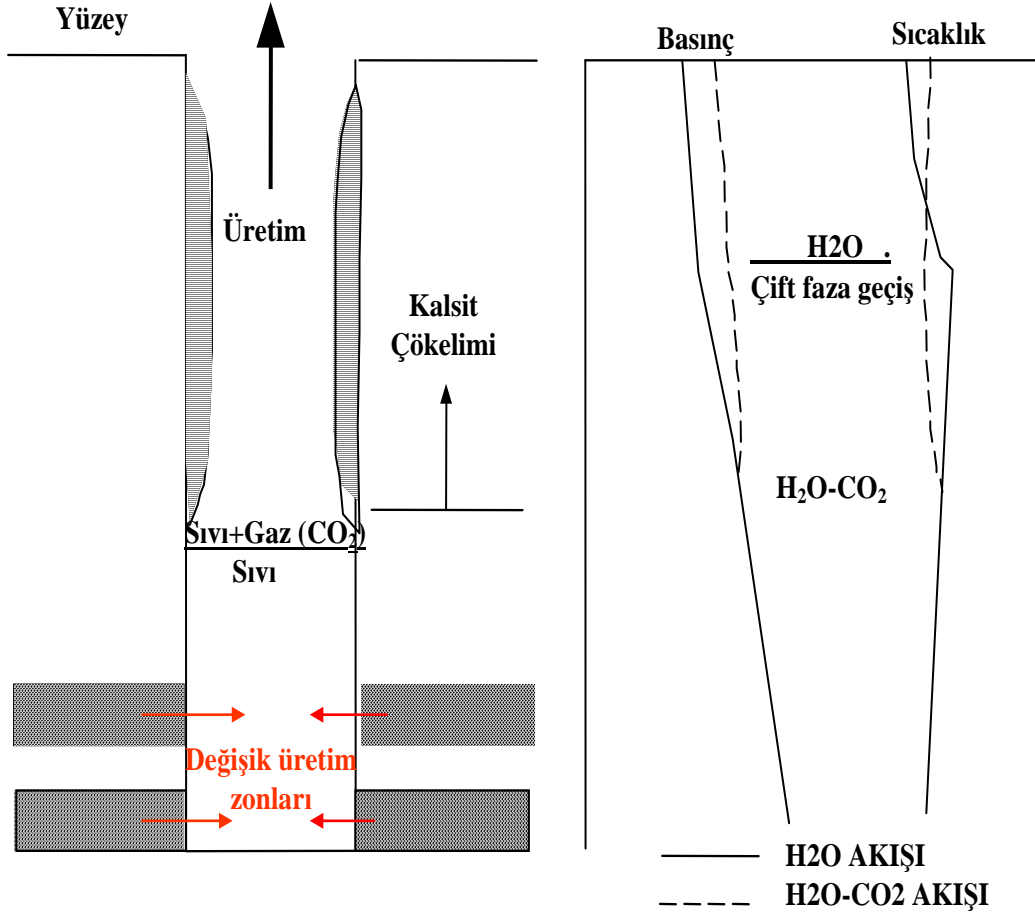
Şekil 1’de görüldüğü gibi derinliklerde basınç altında suda çözülmüş halde bulunan CO<sub>2</sub>, karbonik asit oluşturarak (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) akışkana asidik yapı kazandırmaktadır. Henry kanuna göre, suda çözünen CO<sub>2</sub> miktarı, kısmi basıncıyla doğru orantılı olup, çözeltinin pH’ı üzerinde çok etkin bir parametredir. Çözeltinin içerisinde çözülmüş halde kaldığı sürece, çözeltinin pH’ı düşüktür. Sıvı fazdan gaz fazına geçmeye başlayınca (gas breakout), akışkanın pH’ı yükselmeye başlamakta (3) ve (4)’ nolu eşitliklerle çözeltide önce HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, sonra CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> iyonları çoğalmaya başlamaktadır. Ortamda çoğalmaya başlayan CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> iyonları çözeltide bulunan Ca<sup>+2</sup> iyonları ile birleşerek karbonat kabuklaşmasına neden olmaktadır



Şekil 1. Sıvı çözeltiler ve doğal sulara karbonat dengesinin pH’la değişimi.

Orta ve yüksek sıcaklıklı jeotermal kuyularda kabuklaşma Şekil 2’ de görüldüğü gibi şöyle oluşmaktadır:

1. Sıvı akışı sırasında basınç düşer,
2. CO<sub>2</sub> sıvı fazından ayrılarak gaz fazına geçer,
3. Sıvının pH’ı artar,
4. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> <=> H<sup>+</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dönüşümü (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) sonucunda karbonat oluşur,
5. Ca<sup>+2</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> <=> CaCO<sub>3</sub> formülüne göre kalsit (CaCO<sub>3</sub>) oluşur.



Şekil 2. Jeotermal kuyularda basınç düşüşüne bağlı meydana gelen termodinamik değişimler ve kabuklaşma başlangıcı.

### 3. Kalsiyum karbonat kabuklaşmasının tahmini ve bazı önemli jeotermal sahalarımızda durum

Genelde, kalsiyum karbonat kabuklaşması yapmaya eğilimli jeotermal sular şu tip kimyasal özelliklere sahip rezervuarlardan yükselir:

- Cl-HCO<sub>3</sub> ya da HCO<sub>3</sub> tip su ihtiva eden rezervuardan
- Deniz suyu karışımından önemli derecede etkilenmiş su ağırlıklı rezervuardan

Her iki tip rezervuar suyu zayıf alkali bazik pH özelliği gösterir. Böyle özelliklere sahip jeotermal sistemlerden yükselen kaynak ya da kuyu sularının kalsiyum karbonat yapma eğilimleri dikkate alınmalı ve ona göre değerlendirilmelidir

Kabuklaşmaya neden olan iyonların doygunluk altı, doygunluk ve aşırı doygunluk halleri (SI) indeksi ile belirlenir. Türkiye jeotermal kuyularından üretilen akışkanların çoğunda doygunluk indeksi (SI), pozitifdir. SI indeksi pozitif olan sular termodinamik koşulların değişmesi durumunda kabuklaşma yapmaya potansiyeldir.

Literatürde CaCO<sub>3</sub> kabuklaşmasının tahminine yarayan korelasyon ve modellerden en çok kullanılanları, Langelier ve Lyznar doygunluk endeksleridir. Her iki model suyun içerdiği TDS Ca<sup>+2</sup>, T-alkalinite, H<sup>+</sup> (pH) iyonları ve suyun ihtiva ettiği diğer iyonların, akışkan içinde oluşturdukları iyonik kuvvetler toplamına dayanır. "Langelier" tarafından geliştirilen doygunluk indeksi formülü şöyledir:

$$LSI = pH - pH_s$$

$$pH_s = p[Ca] + p[Alk] + K$$

Burada

pCa : Akışkandaki  $Ca^{+2}$  iyonu mmol derişiminin negatif logaritması,  
pAlk : Akışkandaki  $HCO_3$  iyonu mmol derişiminin negatif logaritması,  
K : Akışkanın basıncı, sıcaklığı, iyonik kuvveti ve TDS'ine bağılı sabitedir.

LSI<0.0 ise incelenen su kalsite doygun değıldir ve korozyon yapar özellik taşıır.

LSI=0.0 ise incelenen su nötraldir. Kabuk yapma özellikli değıldir. Ancak piting korozyon yapmaya eğilimlidir.

LSI>0,0 ise incelenen su kalsite aşırı doygun olup kabuklaşma eğilimlidir.

Ryznar Denge Endeksi de hidrotermal ve diğer yeraltı suların korozyon ve kabuklaşma eğiliminin saptanmasında kullanılan bir modeldir ( $RSI = 2pHs - pH$ ):

$RSI < 5.5$  ise su çok hızlı kabuklaşma yapıcı özelliktedir..

$5.5 < RSI < 6.2$  su hafif kabuklaştırıcı özelliklidir.

$6.2 < RSI < 6.8$  kabuklaşma açısından problem yoktur.

$6.8 < RSI < 8.5$  su korozyon yapma eğilimindedir.

$RSI > 8.5$  su dayanılmaz derecede koroziftir.

Büyük çoğunlukla karbonatlı rezervuarlardan üretilen ülkemiz jeotermal akışkanlarında  $CO_2$  konsantrasyonu toplam akışkanın % 1,0 ile % 2,2 ' arasında değışmektedir. Bu miktar gaz ekonomik bir şekilde üretilebilir. Ancak bol olduğu akışkanlarda kabuklaşma açısından da büyük bir problemdir. Taşıma borularında seperatörlerde, ısı eşanjörlerinde ve özellikle basınç düşüşlerinin olduğu her noktada sıvı fazı terk ederek pH yükselmesi ve netice olarak  $CaCO_3$  çökmesine yol açmaktadır. (Andritisos 1991) İşletme öncesinde  $CO_2$  gazını jeotermal akışkandan uzaklaştırmak, hemen hemen imkânsızdır. Ancak sebep olduğu problemleri, akışkanı yüksek basınç altında tutarak azaltmak veya kimyasallar (inhibitör) kullanarak tamamen ortadan kaldırmak mümkündür. Yüksek karbon dioksit içermeleri nedeniyle elektrik üretimine uygun sahalarımızın hepsi kabuklaşma problemi yaratmaya eğilimlidir. (Yıldırım 1989) Kimyasal analizlerle bulunan Ca,  $HCO_3$ , EC ve pH değerleri kullanılarak Langlier ve Ryznar denge indekslerine göre saha akışkanları için hesaplanan kabuklaşma ve korozyon eğilimleri aşağıdaki çizelgede sunulmuştur (Çiz 1) (Yıldırım ve Şimşek 2003).

Alan adı	pH - pHs = LSI			2pHs - pH = RSI			Eğilim
Kızıldere	9,3	7,8	2,1	15.2	9.3	2.3	Kabuklaştırıcı
Tekkehamam	8,1	7,3	1,2	12.4	7.3	3.6	Kabuklaştırıcı
Germencik	8,3	7,3	1,0	11.8	8.3	5.1	Kabuklaştırıcı
Salavatlı	7,7	6,8	0,9	13.2	7.7	5.5	Kabuklaştırıcı
Yılmazköy	6,7	6,3	0,4	13.4	6.5	5.9	Hafif kabuk/nötr
Sultanhisar	8,7	6,5	2,3	13.0	8.7	4.3	Kabuklaştırıcı
Balçova	8,7	7,8	0,9	14.7	8.7	6.0	Hafif kabuk/nötr
Seferihisar	6,8	6,8	0,0	12.5	6.8	5.7	Hafif kabuk/nötr
Tuzla	7,0	5,0	2,0	9.8	7.0	2.8	kabuklaştırıcı
Simav	8,7	8,1	0,6	14.4	8.7	5.7	Kabuklaştırıcı
Göbekli	8,6	7,3	1,3	14.0	8.5	5.4	Kabuklaştırıcı
Caferbeyli	7,3	7,0	0,3	13.5	7.3	6.2	Hafif kabuk

Çizelge 1. Sahaların kabuklaşma ve korozyon eğilimleri.

#### 4. Jeotermal Kuyu ve Yerüstü Aygıtlarında Kabuklaşma nedenleri

Jeotermal akışkanları oluşturan bütün yeraltı suları, genellikle yağmur halinde düşerken veya yeraltına süzülürken su tarafından emilen bir gaz olan serbest karbon dioksitten az veya çok miktarlarda eritirler. Bu deniz suyu beslenmeli yeraltı suları için de geçerlidir. Suyun karbon dioksit emme ve tutma kabiliyeti ısı ve basınca bağlıdır. Su ne kadar soğuk ve basınç ne kadar yüksek ise o kadar gaz emer ve tutar.

Karbon dioksitin su ile birleşmesi, suda zayıf bir asit olan karbonik asidi oluşturur. Bu özellikteki su yeraltında kireçtaşları, dolomit, marn v.b kayaçlarla temas ettiğinde dikkate değer miktarda kalsiyum karbonat, magnezyum karbonat ve stronsiyum karbonat gibi toprak alkali karbonatları eriterek bünyesine alır. Karbon dioksitsiz su da bu karbonatları eriterek bünyesine alabilir. Fakat eritebileceği miktar çok cüzdür.

Kuyunun üretime açılması kuyu içinde basınç değişimi yaratır. Çünkü kuyu üretime geçtiğinde kuyudaki su seviyesi düşer ve kuyu dışındaki formasyonlardan kuyu içine akışkan girişi başlar. Kuyunun üretimdeki akışkanı vermesi için kuyu içi ile formasyonlar arasında basınç farkı (düşüm) yaratmak gerekir. Bu basınç farkına casing ve filtreli boru içerisinde akışa karşı mukavemet basıncını eklemek gerekir.

Kuyuya akışkan girişi için gerekli basınç değişimi sebebiyle karbon dioksitin bir kısmı akışkandan ayrılmaya yüz tuttuğunda kabuklaşma oluşmaya başlar. Zira bu noktadan itibaren akışkan karbonat benzeri madde toplamını taşıyamaz hale gelir ve bir kısmını olayın meydana geldiği nokta ve üst bölümlerinde çimentoya benzer bir madde halinde çökeltmeye başlar. Dolayısıyla kabuklaşmanın başlaması için kuyu içindeki akışkanın flaş (kaynama) yapması gerekmez. Sıcaklığı, bulunduğu koşullarda kaynar durumda olmayan düşük sıcaklıklı pompa ile üretim yapan kuyularda bile olması olağandır.

#### 5. Kabuklaşma ile mücadele yöntemleri

Kalsiyum karbonat kabuklaşması ile mücadele iki türlü yapılabilir: (1) oluşmuş kabuğu bertaraf etmek, (2) kabuk oluşumunu daha başlangıçta önlemek.

Jeotermal kuyularda oluşmuş kabuğu etkili bir şekilde bertaraf edebilmek için kuyu içindeki şartları çok iyi anlamak gerekir. Bunun için kaliper log ve örnekleme çalışmaları yapılmalı, üretimi kısıtlayan derinlikler açıklığa kavuşturulmalıdır. Bu tip araştırmalarla CaCO<sub>3</sub> kabuklaşması belirlenen kuyularda oluşan kabuk (a) mekanik temizleme ve (b) kimyasal temizleme metotları ile giderilebilir.

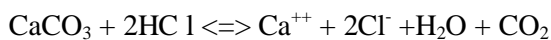
#### 6. Oluşmuş kabuğu önleme metotları

##### (a) Mekanik temizleme

Kuyunun kabuk oluşmuş bölümüne bir mızrak indirilmek suretiyle oluşmuş kabuk kırılarak bertaraf edilir. Bu metot sıcaklığı yüksek olmayan sığ kuyularda kabuklaşmayı bertaraf etmede popülerdir. Kuyularda kabuk kırma işlemleri, süpersonik dalga, ağırlık sarkıtma, barut patlama ve yüksek basınçlı su fişkırtma ile de gerçekleştirilebilir. Bu yöntemler gerçekleştirilirken üretim kesintilerine sebep olduklarından zorunlu kalınmadıkça tercih edilmez.

##### (b) Kimyasal metotla temizleme

Dünyada ve ülkemizde birçok jeotermal alandaki kuyularda oluşan kabuğu HCl ile çözmek ve bertaraf etme girişimleri olmaktadır. Bunun için asidi korozyon önleyici bir inhibitörle karıştırarak kuyuya pompalamak yeterlidir. Oluşmuş olan kalsiyum karbonat aşağıdaki denklem gereğince çözülür ve karbonik gaz açığa çıkar:



Fakat maalesef bu metodun yüksek sıcaklıklı kuyulardaki performansı oldukça düşüktür ve uygulaması zordur. Ancak, düşük sıcaklıklı kuyu ve diğer yüzeylere anti korozyon bir inhibitörle karıştırılarak verilmesi iyi neticeler vermektedir. Bir kuyudan oluşmuş kabuğu tamamen gidermek

çok fazla miktarda asit gerektiğinden, yöntem her zaman ekonomik olmayabilir. Asetilen, amin ve amin bileşikleri gibi organik maddeler, HCl ile birlikte korozyon inhibitörü olarak kullanılabilir.

## 7. Kabuk oluşumunu engelleme yöntemleri ve bazı sahalarımızdan örnekler

Jeotermal uygulamalarda kabuklaşmanın oluşumunun önlenmesi, uygulama şartlarına en uygun yöntemin seçilmesine bağlıdır. Çünkü pratik olarak belli şartlara özgü birçok yöntem mevcuttur. Bu yöntemlerden en önemli 3 tanesi kısaca şöyle özetlenebilir.

### (1) CO<sub>2</sub> Kısmi Basınç Kontrolü

Kısmi basınç kontrolü düşük sıcaklıklı su üreten kuyularda dalgıç pompa kullanılarak sağlanabilir. Söz konusu pompa vasıtasıyla kuyuda basınç düşüşü engellenerek, CO<sub>2</sub>'nin sıvı fazdan gaz fazına geçişi ve bundan kaynaklanan CaCO<sub>3</sub> çökmesi önemli derecede önlenmiş olur. CO<sub>2</sub> kısmi basıncı 'Equilibrium Flash System (EFP) diye adlandırılan sistem ile de sağlanabilir. Bunun için, kuyuda gaz ayrışım noktasının altına daimi olarak CO<sub>2</sub> enjekte etmek yeterlidir. Yüksek basınç sağlayan jeotermal sahalarda, yüksek kuyu baş basıncı ile üretim yapmak kuyu içinde kabuklaşmayı belli bir dereceye kadar önler. Örneğin, Kızıldere ve Germencik jeotermal sahalarda 15 bar ve daha yüksek kuyu başı basınçları ile üretim, kuyu içinde kabuklaşma hızını minimum düzeye indirmektedir. Ancak yüksek WHP üretim kısıtlaması anlamına geldiğinden tercih edilen üretim şekli değildir. Üretim miktarı ile kuyu başı basınçları ters orantılıdır.

### (2) pH Ayarlaması

Jeotermal akışkanların kimyasal kompozisyonlarının ve özellikle pH'larının ayarlanması, çökme yapmalarını önemli derecede önler. Bunun için akışkana yeterli miktarda HCl katkısı yapılması gerekir. Bu yöntem teknik olarak yeterli olsa da ekonomik değildir. Zira 1 litre akışkanın çökme yapmasını engellemek için 200 ml HCl ilavesi gerekebilir.

### (3) İnhibitör (Kimyasal madde) Enjeksiyonu

Kimyasal bir inhibitörle kalsiyum karbonat kabuklaşmalarını önlemek teknik ve ekonomik olarak en iyi yoldur. Bu yöntemde en önemli noktalar akışkanın özelliklerine en uygun inhibitörü araştırıp bulmak ve kuyularda gerekli derinliklere enjekte etmektir. Düşük sıcaklıklı sahalardaki kuyulara inhibitörle kabuklaşmayı önlemeye yöntemini uygulamak kolaydır. Fakat yüksek sıcaklıklı sahalardaki kuyulara bu yöntemin uygulanması hem inhibitör seçimi ve hem de mekanik zorluklar bakımından biraz zordur. Türkiye jeotermal sahalarda ilk inhibitör denemesi Kızıldere KD-1A kuyusunda gerçekleştirilmiştir. Bu gün yapılan testler sonucunda, elektrik üretiminde kullanılan Kızıldere, Germencik, Salavatlı sahalarda inhibitörle kabuklaşmayı önleme yöntemi başarı ile uygulanmaktadır. Şimdiye kadar ülkemiz jeotermal saharının birçoğunda başarılı inhibitör testleri yapılmış ve akabinde uygulamaya geçilmiştir. Bundan sonraki bölümde İzmir Seferihisar da gerçekleştirilen inhibitör testlerine örnek olarak kısaca değinilecektir.

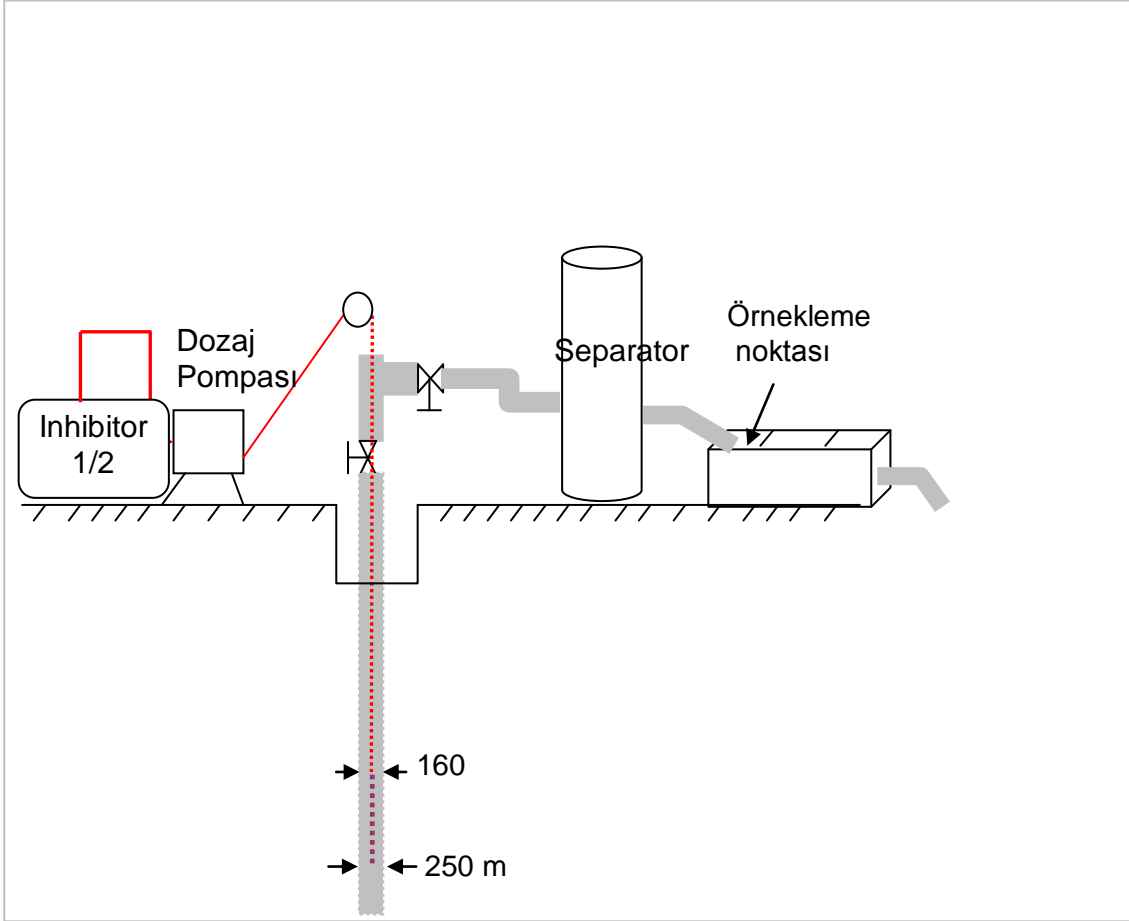
## 8. İnhibitör testlerine örnek: İzmir–Seferihisar İnhibitör Testleri

İzmir Seferihisar CM–3 kuyusunda inhibitör testleri, tambur üzerine sarılan 8 mm çaplı inhibitör borularının (tubing) önce 250 metre ve daha sonra 160 metre derinliklere indirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Dozaj grubu, inhibitör karıştırma tankı, dozaj pompası, vinç, dozaj boruları ve salmastra kutusundan (stuffing box) ibarettir (Şekil 3). Örneklemelerde homojenliği ve eşit şartları sağlamak için dozajlama esnasında su örnekleri savaktan alınmıştır. Örnekler içinde muhtemel kabuk parçacıklarından kaçınmak için alınan su örnekleri süzgeç kâğıdı ile süzülmüştür. CM–3 kuyusunda uygun inhibitör basma derinliğinin bulunması amacı ile dozajlama;

a) 250 metre derinlik ve

b) 160 metre derinliklere yapılmıştır.

CM–3 kuyusunda gerek 250 ve gerekse 160 metrelere yapılan inhibitör basımlarında kaydedilen teknik bilgiler alan Çizelge 2 ve Çizelge 4' de sunulmuştur.



Şekil 3. CM- 3 dozaj grubu, enjeksiyon derinlikleri ve örnekleme noktaları

### 8.1 Yapılan İnhibitör Enjeksiyonu

Kuyu akışkanının atmosfere açıldığı noktadaki (savak) inhibitörsüz referans kimyasal özellikleri ile inhibitörlü kimyasal özellikleri kıyaslanarak inhibitörlerin kuyu içinde ve dışında gösterdiği performanslar saptanmaya çalışılmıştır. Özellikle akışkanın kuyu içinde kabuk oluşumunda harcanan TDS içeriği, Ca, Mg T-alkalinite iyon değerlerindeki artışlar ve pH değerlerinde meydana gelen değişiklikler inhibitörlerin performans tespitinde önemli referanslar olarak ele alınmıştır.  $P_2O_5$  analizleri inhibitörün hedeflenen düzeyde akışkana homojen bir şekilde karışıp karışmadığının bir ölçüsüdür. Performans saptamasında bütün parametreleri grafiğe dökme olanağı yoktur. Bazı parametreler çizelge bazında değerlendirilmiştir. İnhibitör konsantrasyonlarına karşı Ca+Mg konsantrasyon grafikleri çizilerek inhibitörler teker teker değerlendirilmiştir.

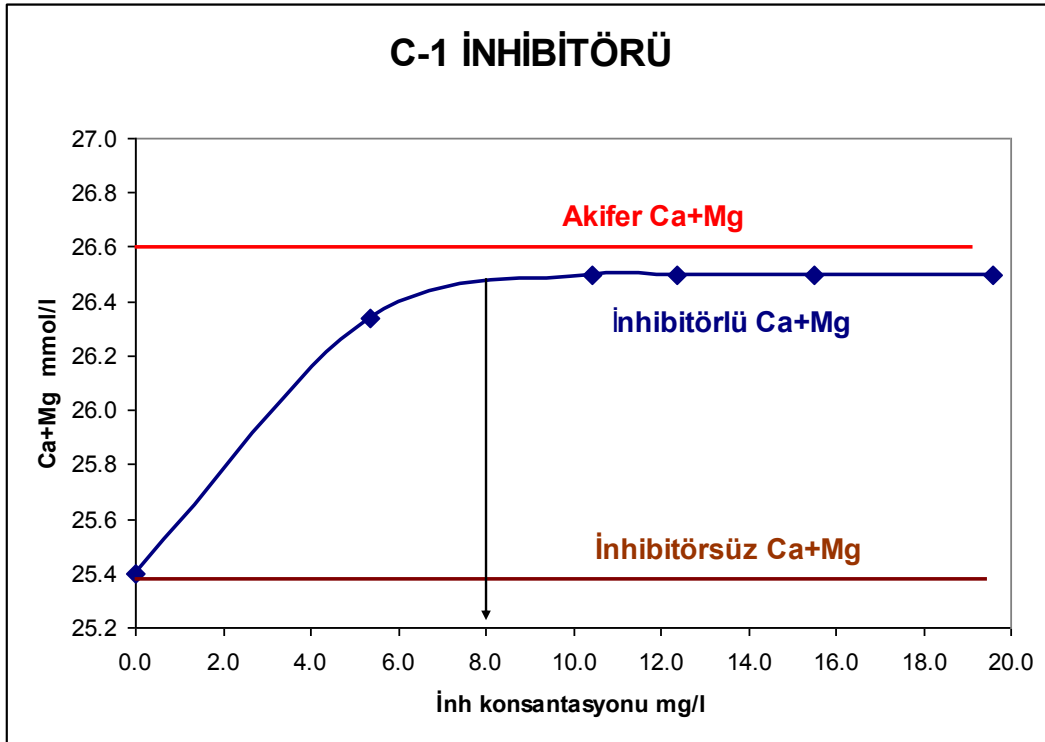
### 8.2 C-1 kodlu İnhibitör (250 m)

Sahada denen inhibitörlerden biri C-1 kodu ile adlandırılan inhibitördür. Bu inhibitörün basılması sırasında herhangi bir pompalama problemi ile karşılaşmamıştır. Çizelge 5 ve Şekil 6'da görüldüğü üzere dozajlamaya 19,6 ppm ile başlanmış 5,36 ppm ile bitirilmiştir. Dozaj konsantrasyonuna karşı ortaya çıkan Ca+Mg değerlerinde maksimuma yakın değerler elde edilmiştir. Çizelge 2 ve Şekil 4' de görüldüğü gibi maksimum Ca+Mg değerleri, 8,0 ppm inhibitör konsantrasyonu ile elde edilmiştir. Yani bu inhibitörden 1 ton akışkana yaklaşık 8 ppm inhibitör vermek yeterli olmaktadır. Bu inhibitörle net kırılma notası (breakthrough) elde edilmiştir.



Çizelge 2. C-1 kodlu inhibitör 250 m. referans analizleri

İnhibitör Konsantrasyonu ppm	Ca+Mg mmol/l	m alkalinite mval/l	Cl mg/l	Total P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg/l	EC 25 °C µs/cm	TDS mg/l	Salinite ppt	pH 25 °C
0.00	25.4	3.50	15657	0.45	33140	26627	20.7	7.56
19.6	26.5	5.60	15923	2.02	33750	27000	21.2	7.95
15.5	26.5	5.50	15918	1.98	34440	27550	21.4	8.02
12.36	26.5	5.60	15920	1.87	34420	27530	21.5	8.44
10.45	26.5	5.40	15910	1.72	34230	27380	21.4	8.42
5.36	26.34	5.30	15910	1.51	34480	27580	21.5	8.47



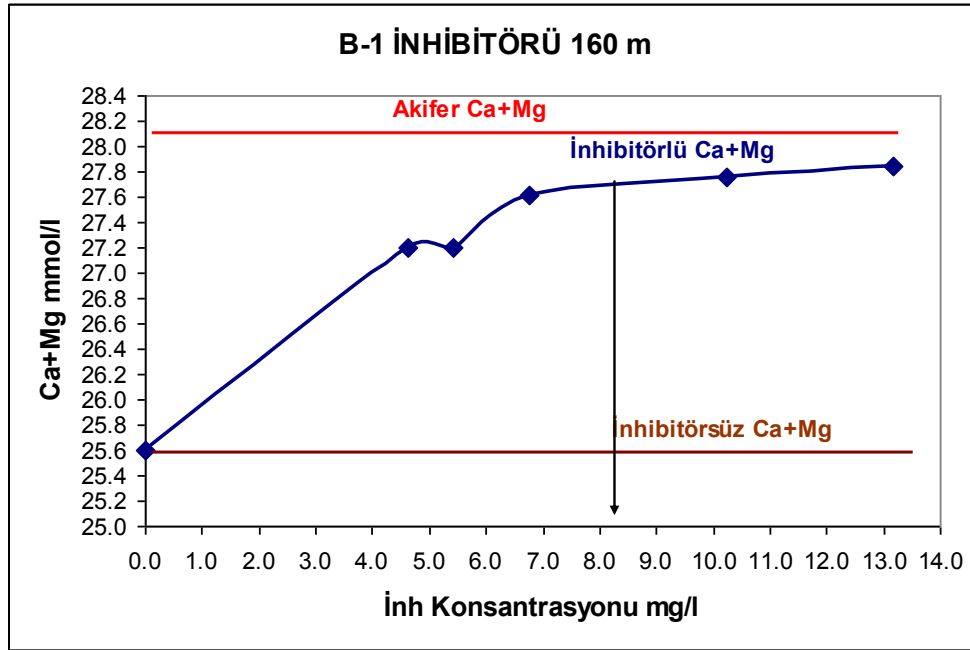
Şekil 4. C-1 kodlu inhibitörün 250 m. derinlikteki performans grafiği

### 8.3 B-1 Kodlu İnhibitör (160 m.)

250 metreye enjeksiyonda olduğu gibi, 160 metreye enjeksiyonla, kabuklaşma yine yaklaşık 8,0 ppm ile önlenmiştir. Dozaj pompasında oluşan performans düşüklüğüne bağlı olarak inhibisyona 13.16 ppm ile başlanmış ve 4.61 dozaja kadar inilmiştir. B-1 kodlu inhibitörünü 250 metreden itibaren yüze taşıdığı kimyasal madde miktarı ile 160 metreden itibaren yüze taşıdığı madde miktarı birbirinin aynıdır (Çizelge 3, Şekil 5). Basma da herhangi bir problemle karşılaşılmamıştır. Ancak Dozaj pompasının performansında yaşanan düşüş nedeni anlaşılammıştır. B-1 kodlu inhibitör ile elde edilen kabuklaşma kırılma noktası (breakthrough) oldukça nettir.

Çizelge 3. B-1 kodlu inhibitör 160 m. referans analizleri

İnhibitör Konsantrasyonu ppm	Ca+Mg mmol/l	m alkalinite mval/l	Cl mg/l	Total P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mg/l	EC 25 °C µs/cm	TDS mg/l	Salinite ppt	pH 25 °C
0.00	25.6	3.50	15857	0.45	33950	26627	21.3	8.28
13.16	27.84	5.00	15905	1.97	34270	27410	21.6	8.32
6.68	27.76	5.50	15915	1.66	34780	27820	21.9	8.37
5.41	27.67	5.40	15920	1.59	34870	27890	22.0	8.42
10.25	27.2	5.40	15908	1.93	34970	27970	22.0	8.43
4.61	27.2	5.10	15912	1.37	34280	27420	21.6	8.35



Şekil 5. B-1 kodlu inhibitörün 160 m. derinlikteki performans grafiği

## 9.0 Korozyon

Jeotermal üretim ve uygulamalarda bütün korozyon çeşitlerin rastlamak mümkündür. Çünkü jeotermal akışkanlar, korozyona sebep olabilen bütün iyon ve bileşikleri içerirler. Jeotermal akışkanlarda bulunup korozyon etkisi yaratan iyon ve bileşiklerin başında erimiş oksijen (O<sub>2</sub>), karbon dioksit (CO<sub>2</sub>), hidrojen iyonu (H<sup>+</sup>), klor iyonu (Cl<sup>-</sup>), hidrojen sülfür (H<sub>2</sub>S), amonyum bileşikleri (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) ve sülfat iyonları (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>) gelmektedir.

Her türlü korozyona mukavim materyalden yapılmış boru ve jeotermal uygulamalarda kullanılan aygıtlar bulmak mümkün değildir. Paslanmaz çelik, AISI 304 ve AISI 316 malzemelerinin jeotermal akışkandan ileri gelen korozyon çeşitlerine mukavim oldukları bilinmektedir. Plastik malzemeler her türlü korozyona çaredir. Ancak maalesef jeotermal kullanımlarda karşılaşılan yüksek sıcaklık ve yüksek basınç şartlarına uygun değildir. Bu yüzden jeotermal uygulamalarda kullanılan çelik malzemeleri korozyondan korumak için kabuklaşma inhibitörü ile birlikte korozyon inhibitörü kullanılmasında fayda vardır. Piyasada hem kabuklaşma hem de korozyonu önleyen inhibitör kombinasyonları mevcuttur. Belli bir ortam içinde bulunan bir metalik sistemin korozyonunu önlemek veya korozyon hızını azaltmak üzere alınacak önlemler üç ana grup altında toplanabilir:

1. Elektrokimyasal yöntemler
  - Katodik koruma
  - Anodik koruma
2. Kimyasal yöntemler
  - İnhibitör kullanımı
  - Ortamın kimyasal bileşiminin değiştirilmesi
3. Boya ile koruyucu kaplama

En çok kullanılan elektrokimyasal yöntem katodik korumadır. Bu yöntemle korozyona uğrayan yapının potansiyeli kontrol edilerek, metal termodinamik olarak stabil hale getirilebilir. Koruyucu kaplamalar özellikle organik boyalar korozyonu önlemek amacıyla kullanılan en basit ve en ucuz yöntemdir.

Korozyon inhibitörleri de bu alanda çok kullanım alanı bulmaktadır. Kabuklaşmada olduğu gibi korozyonu önlemede de çok çeşitli inhibitörler vardır.

### **9.1 Kabuklaşma ve korozyon inhibitörleri**

Piyasada bulunan kabuklaşma inhibitörlerinin kökenleri 5 ana kimyasal grup altında toplanabilir:

- a) Aminofosfonatlar
- b) Amino alkol fosfat eterleri
- c) Sodyum poliakrilat polimerler
- d) Polikarboksilik asit
- e) Organikfosfatlar

Kabuklaşmada kullanılan bütün etkili inhibitörler yukarıda sıralanan 5 ana grup kimyasaldan türetilmektedir. Bu inhibitörlerin kabuklaşmayı önleme mekanizmaları birbirinden farklıdır. Fosfat ve fosfonat kökleri bileşik oluşturmak ve eşik (threshold) görevi yaparak, akrilat köklü olanlar kristal büyümesini önleyerek ve amino gruplu olanlar metal yüzeyi üzerinde film oluşturarak kabuklaşmayı önlerler.

Korozyon inhibitörü olarak kullanılan başlıca kök kimyasal maddeler kısa şöylece özetlenebilir:

- Sodyum kromat ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ )
- Sodyum fosfat ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ )
- Sodyum Nitrit ( $\text{NaNO}_2$ )
- Sodyumhexametafosfat ( $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ )
- Sodyum Molibdat ( $\text{Na}_2\text{MO}_4$ )
- Organik fosfonik asidin Çinko tuzları

## **10. Sonuç ve Öneriler**

Enerjiye duyulan gereksinim her geçen gün katlanarak artmaktadır. Bu gereksinim ucuz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının sorunlarının çözülerek acilen devreye sokulmasını zorunlu kılmaktadır. Yüksek karbon dioksit içermeleri nedeniyle elektrik üretimine uygun sahalarımızın en büyük sorunlarından biri kabuklaşma problemidir. Kabuklaşmayı önlemenin birçok yolu vardır. Bu yollardan en etkili inhibitör kullanımıdır. Bu gün birçok jeotermal sahamız inhibitör uygulamaları sayesinde verimli bir şekilde elektrik üretimi ve ısıtmacılıkta kullanılmaktadır.

İnhibitörlerin Kabuklaşmayı önleme performansı sadece inhibitör kalitesine değil, aynı zamanda işletme koşullarına da doğrudan bağlıdır. Akışkanın ani basınç düşüşlerine, gaz kaçaklarına ve yüzeyde ikinci flaşlara meydan verilmemelidir. Bazı karakterde olmaları dolayısıyla, korozyon ülkemiz jeotermal sularının kullanımlarında büyük bir problem teşkil etmemektedir. Piyasada hem kabuklaşmayı ve hem de korozyonu önleyebilecek çok sayıda inhibitör mevcuttur

## REFERANSLAR

- Corsi R. (1985) Scaling and corrosion in geothermal equipment: Problems and preventive measures. *Geothermics* 15,839-856
- Corsi R. Gulivicchi G. and Sabatalli F. Laboratory and field testing of calcium carbonate scale inhibitors GRC Symp Geothermal Energy. *Trans* 9,239-244 Hawai.
- Langelier, W.A,1936. "The analytical control of anti corrosion water treatment" *Journal American Water Works Association*, vol 28, 1936 p1500
- Parlaktuna M. & Okandan E. (1989) the use of chemical inhibitor for prevention of calcium carbonate scaling. *Geothermics* 18, 241-248
- Satman A. & Alkan H. (1989) Prediction of the calcium carbonate precipitation, Seminar on New Developments in Geothermal Energy, UN ECE, Ankara, Turkey
- Shimada K. (1985) "Scale problems in Geothermal Power Plant" West Jec.
- Thomas P. (1989) Scaling and corrosion in development of geothermal energy. Seminar on New development in geothermal energy. UN ECE Ankara, Turkey.
- Yildirim N. ve Simsek S. 2003. Determination of Appropriate Injection Conditions for Kizildere Geothermal Waste Fluid to Avoid Scale Formation and Cooling. European Geothermal Conference, Szeged, Hungary.
- Yildirim N. 1989. Scaling Problem in The Geothermal Fields of Turkey and Its Alternative solution. Seminar on New Developments in Geothermal Energy, Ankara (Turkey).
- Yıldırım N, 1997. Corrosion and scaling of low-temperature geothermal fluid, "International Summer school' on Direct application of geothermal energy Çeşme, İzmir