

# JEOTERMAL KUYULARDA KALSİT VE SİLİKA ÇÖKELMELERİNE KARŞI KULLANILACAK İNHİBİTÖR ÇEŞİTLERİ VE ÇALIŞMA MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ

Ferruh KILIÇCIOĞLU

## ÖZET

Jeotermal akışkanın kimyasal içeriğinde yer alan mineraller, artezyenik ve pompa ile üretim yapılan jeotermal kuyularda ve akışkanın geçtiği tüm sistemlerde birikinti oluşturmaktadır. Rezervuar içerisinde yüksek sıcaklık ve basınç altında dengede bulunan jeotermal akışkanın basınç ve sıcaklığında, kuyulardan üretim yapılması ve işletmede kullanılması ile birlikte değişimler meydana gelir. Kimyasal denge konumundan uzaklaşan jeotermal akışkan, başta Kalsiyum karbonat ve Silika tuzlarının kuyularda, sistem içerisinde veya re-enjeksiyon kuyularında birikinti oluşturmaya yol açabilir.

Kuyu içerisindeki gazlaşma noktalarının birkaç metre altına enjekte edilen inhibitörler, kalsit ve silikanın yanı sıra birikinti oluşturma ihtimali olan tüm tuzlara karşı etkili olmaktadır. Kalsiyum karbonat ve silika birikintileri jeotermal akışkanın kullanıldığı enerji santrali, seralar veya şehir ısıtma sistemlerinde, sistemi durma noktasına götürecek en tehlikeli birikinti tipleri olup mutlaka kontrol edilmelidir.

Üretilen jeotermal akışkanın her metreküpü için kullanılan birkaç gram inhibitör bu birikintilerin oluşumunun önlenmesi için yeterli olmaktadır. Özel formülasyonlu inhibitörler, kuyu üretim testleri sırasında yapılan inhibitör dozajı optimizasyon testleri ile en uygun dozaj miktarı belirlenerek işletmede kullanılmaya başlanmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Çökelme, inhibitörler, jeotermal.

## ABSTRACT

Geothermal brine contains various minerals and these minerals form deposits in the pump production or artesianic geothermal wells and in entire system. Changes occur during production in brine chemistry which is in equilibrium state under high pressure and temperature in the reservoir. This non-equilibrium state of geothermal brine may cause precipitation of calcite and silicate in production wells, in entire system and in re-injection wells.

All kind of depositing salts can be controlled right along with calcite and silica scale by injecting inhibitors a few meters under separation point in the production wells. Calcite and silica scale are most risky kind of deposits causing emergency stop of Geothermal Power Plants, greenhouses or central heating systems where geothermal brine is used.

A number of grams scaling inhibitor per metercube of brine is efficient to inhibit deposit formations. Specially formulated inhibitors are being used in the plant following inhibitor optimization tests.

**Key Words:** Scaling, inhibitors, geothermal.

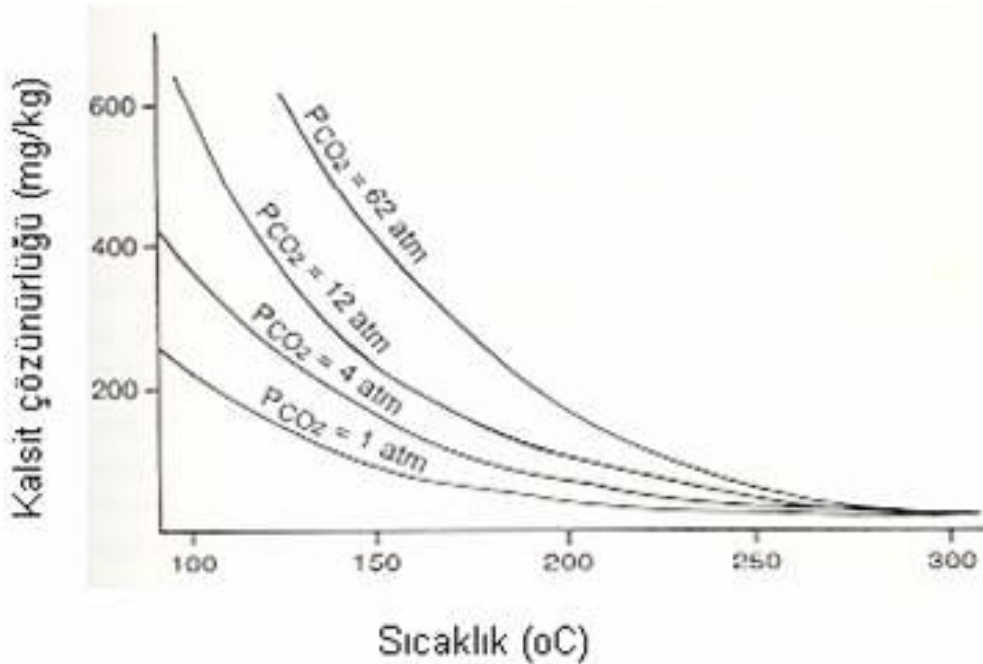
## 1. GİRİŞ

Jeotermal üretim ve geribasım kuyuları ile jeotermal akışkanın geçtiği tüm sistemlerin verimli çalıştırılabilmesi için akışkan içerisinde bulunan minerallerin yol açacağı birikintilerin oluşumunun engellenmesi gerekir. Oluşması neredeyse kaçınılmaz olan birikintilerin başında ise kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) gelmekte ve çoğunlukla üretim kuyularında iki fazlı akışın başlama noktası seviyelerinde birikintiye yol açarak kuyularda debi azalmasına dolayısı ile üretim kaybına neden olmaktadır. Kalsiyum karbonat çökelmelerinin yanı sıra jeotermal sistemlerde en sık rastlanan birikinti türleri magnezyum ve demir silikatlar, kalsiyum, demir ve baryum sülfat tuzları, demir sülfür ve antimon sülfür tuzlarının oluşturduğu birikintiler olarak karşımıza çıkmaktadır.

Özellikle jeotermal enerji santrallerinde üretim kuyularından alınan akışkanın debisinin düşmesi enerji üretiminde kayıplara yol açmakta ve santralin ekonomik verimle çalışmasını engellemektedir. Bu nedenle esas olan jeotermal akışkanın potansiyel birikinti yapıcı etkilerinin uygun kimyasallarla şartlandırılarak azaltılması veya yok edilmesi olmalıdır. Kabuk önleyici (antiskalant) kimyasallar bu amaçlarla son yıllarda geliştirilerek sektörün kullanımına sunulmuş ve etkinlikleri her geçen gün artan yeni formüller keşfedilmektedir.

## 2. JEOTERMAL SİSTEMLERDE KABUKLAŞMA

Kabuklaşma, jeotermal akışkanın geçtiği sistemin tüm noktalarında söz konusu olup, jeotermal akışkanlar  $\text{Si}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4$  ve  $\text{F}^-$  iyonları ile doymuş haldedirler ve oluşturdukları tuzların türlerine göre basınç ve sıcaklık değişimleri nedenleriyle bu doymuş çözeltilerin kabuklaşma eğilimleri artmaktadır.

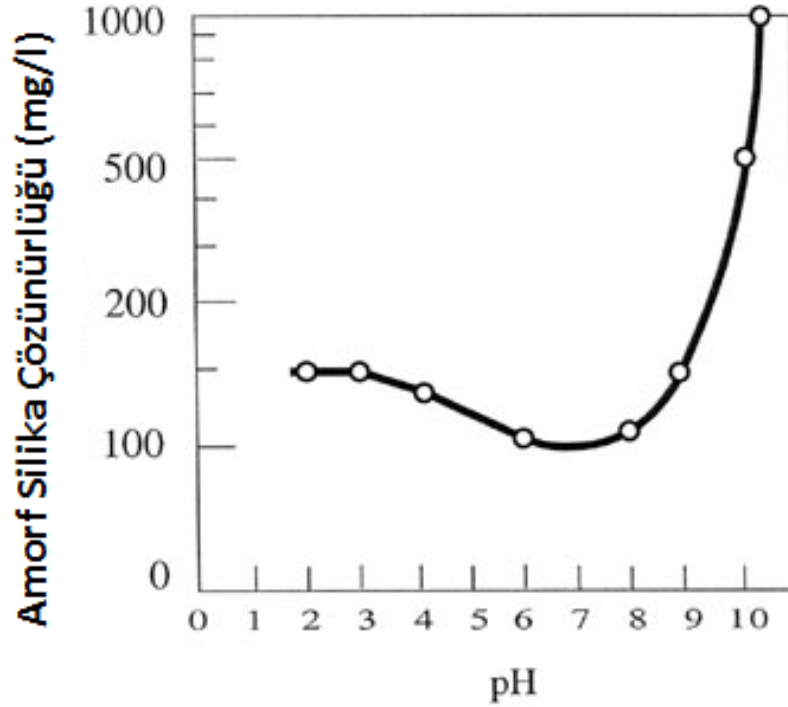


Şekil 1. Kalsit Çözünürlüğü [1].

Karbonatların çökeliminde en önemli parametre pH'dır. pH'ın yüksek olması çözeltildeki karbonat iyonlarının derişimini arttıracığı için çökelmeyi hızını artırır. Çözünmüş karbondioksitin kısmi basıncı çözeltilde karbonik asit oluşmasına neden olduğu için pH değerini düşürmekte, dolayısıyla  $\text{CaCO}_3$ 'ün çökmesini önlemektedir. Karbondioksitin ayrışması ise akışkanın pH'ının artmasına ve dolayısı ile  $\text{CO}_3$ 'ün kalsiyum ile bileşik yaparak çökmesine neden olur.

Jeotermal akışkan içerisindeki diğer bir kabuklaşma nedeni de sülfür ( $S^{2-3}$ ) tuzlarıdır. Akışkan içerisindeki sülfür genellikle metal iyonları ile bileşik yaparak başlıca  $FeS_2$  (demirsülfür),  $Sb_2S_3$  (Antimonsülfür-stibnit), şeklinde çökelmektedir.

Silika kabuklaşması ise bir başka önemli çökeltme biçimi olup, genellikle pH ve sıcaklık ile doğrudan ilgilidir. Rezervuarda yüksek sıcaklıkta amorf yapıda silika veya kuvarsla dengede olan akışkanda silika monosilik asit formundadır. Atmosfer koşullarında buharlaşan akışkandaki silika genellikle amorf silika olarak iğneli, koloidal veya opal silika olarak çöker. Buharın ayrışması ile daha doygun hale gelen silika pH'nın da yükselmesi (Şekil 2) ve sıcaklığın düşmesi ile birlikte çökeltme eğilimine girerek özellikle geri basım kuyularındaki enjektivitinin azalmasına neden olmaktadır. Magnezyum oranı yüksek sularda ise magnezyum silikat ( $MgSiO_3$ ) kabuklaşması görülebilir.



Şekil 2 . Amorf Silika'nın pH ile Çözünürlük Grafiği [2].

### 3. KABUKLAŞMA ÖNLEYİCİLER ( İNHİBİTÖRLER)

Jeotermal sistemlerde akışkanın yol açtığı kabuklaşmayı önlemek ve sistemlerin en yüksek verimle çalışmasını sağlamak için son yıllarda çok sayıda kimyasal inhibitörler geliştirilmiştir. Kullanılacak inhibitörün sistemin kimyasal verilerinin yanında sıcaklık ve basınç altında parçalanmaması ve etkisini %100'e yakın muhafaza etmesi gerekmektedir. İdeal inhibitör, tek bir formülasyonla birçok kabuklaşma formasyonu üzerinde etkili olmalıdır. İdeal inhibitörü belirlerken;

1. Üretim kuyularında kalsit çökmesini engellemesi,
2. Inhibitör dozajının yapıldığı kapiler boruya korozyon etkisini en aza indirmesi
3. Koruma borularındaki jeotermal akışkandan kaynaklanan korozyonu azaltması
4. Silikat tuzlarının çökmesini engellemesi,
5. Sülfat ve sülfür tuzlarının çökmesini engellemesi
6. Malzeme ve uygulama açısından emniyetli olması
7. Uygulama kolaylığı sağlaması

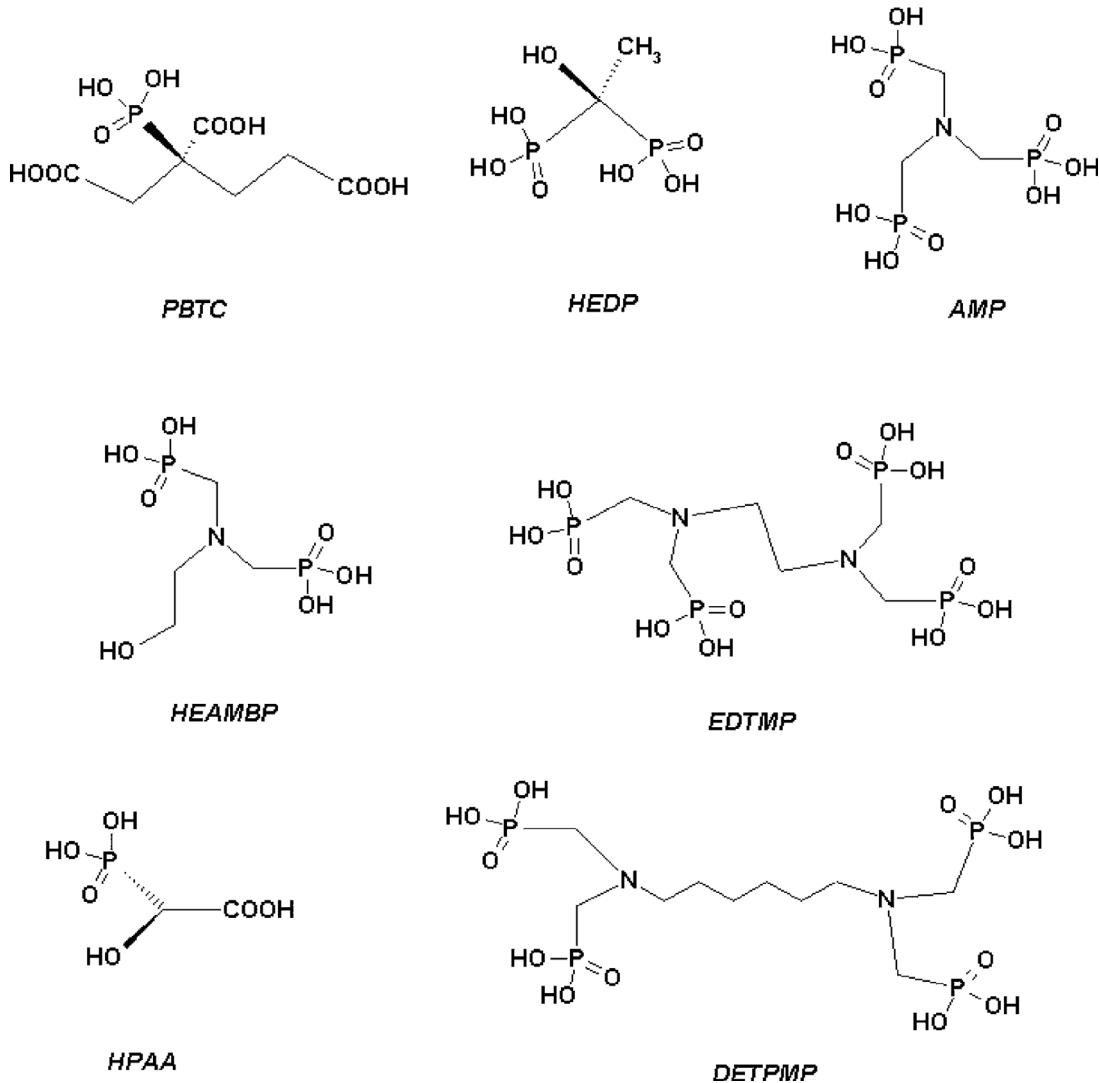
unsurları gözetilmeli, inhibitör, kuyuların kimyasal verilerine göre tasarlanmalı ve imal edilmelidir.

Jeotermal inhibitörler temel olarak birkaç tipteki hammaddeden oluşmaktadır.

1. Fosfonik asit bazlı inhibitörler
2. Fosfonik asitlerin Na ve K tuzları ile imal edilen inhibitörler
3. Polimer bazlı inhibitörler

### 3.1. Fosfonik Asit ve Fosfonat Bazlı İnhibitörler

Fosfonik asitler veya fosfonatlar organik bazlı, bünyesinde bir veya daha fazla C-PO(OH)<sub>2</sub> veya C-PO(OR)<sub>2</sub> (R=alkyl,aryl) grubu barındıran bileşiklerdir. Fosfonatlar, çalışma prensibi gereği özellikle kalsit kristallerinin yapılarına nüfuz ederek eşik etkisi (threshold) yapıyı bozar ve sert kabuk oluşmasını engeller. Son yıllarda geliştirilen inhibitörlerde temel hammadde olarak kullanılan fosfonatlar aşağıda yer almaktadır (Şekil 3).



**Şekil 3.** Bazı Fosfonik Asit Bazlı Kabuklaşma İnhibitörlerinin Şematik Görünümleri [4] Sembollerin Kısaltmaları ve Tanımları; PBTC 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid, HEDP 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid, AMP amino-tris-(methylenephosphonic acid), HEAMPB 2-hydroxyethyl-amino-bis(methylenephosphonic acid), EDTMP ethylenediamine-tetrakis(methylenephosphonic acid), HPAA hydroxy-phosphonoacetic acid, DETPMP hexamethylene-diamine-tetrakis(methylene-phosphonic acid) [3].

Şekil 3’de belirtilen fosfonat tipleri fosfonat bazlı jeotermal inhibitörlerin temel hammaddeleri olup, inhibitörler bu temel hammaddeler kullanılarak polimerlerin de ilave edilmesi ile iki veya üç bileşenli karışımlar halinde imal edilmektedirler. Fosfonatlar kullanılarak imal edilen kabuklaşma inhibitörleri asidik ( $pH < 2.0$ ) olup, aslında en etkili kabuklaşma önleyici inhibitörler olmasına rağmen özellikle yüksek sıcaklıklı kuyulara indirilen inhibitör dozaj borularında ciddi korozyona neden olmaktadır. Sıcaklık arttıkça fosfonik asitler daha aktif hale gelmekte ve kullanılan kapiler boru materyali 316 serisi çelik olsa dahi ciddi korozyona maruz kalmaktadır. Yukarıda adı geçen fosfonatların tamamının pH değerleri  $< 2.0$  olup, her  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklık yükselmesinde pH değerinin 0.5 birim düştüğü göz önüne alındığında,  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  kuyu sıcaklığı olan bir kuyuya yapılan enjeksiyonda seyreltilmiş inhibitör karışımının pH değerinin bu sıcaklıkta  $0.5 < pH < 1.0$  aralığında olması beklenmelidir. Sıcaklık değerinin katalize etkisi ile korozyon etkisi daha da artan fosfonatlar, bu nedenle ciddi korozyona neden olmaktadır.

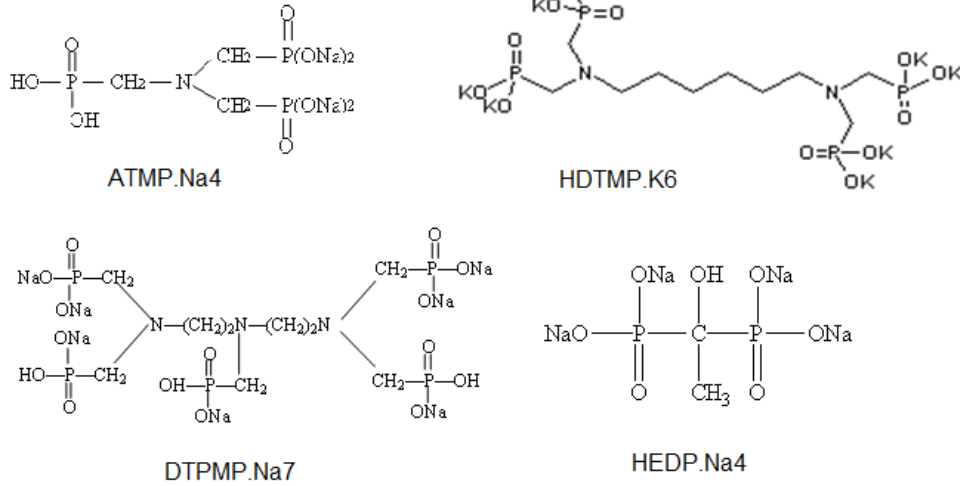
Asidik formdaki fosfonatların en önemli avantajı ise, aktif madde oranlarının diğer tüm kabuklaşma önleyici hammaddelerden daha yüksek olmasıdır. Bu nedenle asidik karakterdeki inhibitörler çok düşük dozajlarda son derece iyi performans sergilemektedir. Kullanılan inhibitör borusu materyali 316 veya 316 L olan sıcaklığı daha düşük ve enjeksiyon noktası daha yukarıda olan kuyularda asidik inhibitörler maliyet avantajı da gözetilerek kullanılmasında bir sakınca yoktur. Ancak 700-800 m. derinliklere yapılan dozajlarda boru içerisinde kalma zamanı da arttığı için kapiler borudaki korozyon kaçınılmazdır. Bu nedenle derin ve yüksek sıcaklıklı kuyular için tasarlanan inhibitörlerde fosfonatların Na ve K tuzlarından yapılan hammaddelerinin kullanılması daha doğru bir yaklaşımdır. Diğer bir deyişle inhibitör pH’ının yükseltilmesi ve seyreltme ile korozyon hızı ciddi ölçüde azalmaktadır, Tablo 1.

**Tablo 1.** Yapılan Bir Çalışmada Değişik pH ve Su İle Seyreltme Oranlarının Korozyon Hızına Olan Etkileri Görülmektedir. A Asidik İnhibitörü Saf Olarak Dozajlanırken 1289 (mpy) Korozyon Hızına Neden Olmakta, Aynı İnhibitörün pH değeri 8.3 ‘e Ayarlandıktan Sonra Saf Olarak Dozlandığında 658 (mpy), Su İle 1/5 Oranında Seyreltildiğinde İse 138 (mpy) Hızında Bir Korozyona Neden Olmaktadır. (mpy: Yılda 1/1000 inç) [4].

| <b>İnhibitör Tipleri</b> | <b>Ph</b>    | <b>Seyreltme Oranı</b> | <b>Korozyon Hızı (mpy)</b> |
|--------------------------|--------------|------------------------|----------------------------|
| A                        | Doğal durumu | Yok                    | 1289                       |
| A                        | 5.7          | Yok                    | 425                        |
| A                        | 8.3          | Yok                    | 658                        |
| A                        | 8.3          | 5                      | 138                        |
| B                        | Doğal durumu | Yok                    | 1368                       |
| B                        | 9.3          | 5                      | 58                         |

### 3.2. Fosfonik Asit Tuzları

Fosfonik asitlerin Na ve K bazlı alkaliler kullanılarak pH’ının 7.0-12.0 aralığında ayarlanması ile imal edilir. Bu hammaddelerin aktif maddelerinin yüzde oranları aynı adı taşıyan asidik formlarına göre %50 oranında düşmektedir. İnhibitör formülasyonunda kullanılan bu hammadde, genel formülde belirleyici pH etkisine sahip olduğu için nötr pH seviyesinde olması inhibitörün pH’ını önemli ölçüde etkilemektedir. Nötr inhibitör yapımında kullanılan başlıca fosfonik asit tuzları;



Şekil 6. Bazı Fosfonatların Na ve K Tuzlarının Şematik Görünümü [3].

### 3.3 Polimer Bazlı İnhibitörler

Polimer teknolojisinin son yıllarda önemli ilerlemeler kaydetmesi ile daha yüksek sıcaklıklarda çalışan polimerler keşfedilmeye başlanmıştır. Bu sayede çeşitli formülasyonlarla yüksek sıcaklık ve basınç altındaki jeotermal sistemlerde ve buhar kazanlarında fosfat ve fosfonat bazlı inhibitörlerin etkinliği artırılabilen ve fosfonatsız inhibitörler yapılabilmektedir.

Polimer bazlı inhibitörler oldukça fazla çeşitli olmasına rağmen jeotermal uygulamalar için tercih edilen ana hammaddeler şunlardır;

- \*Maleik asit polimerleri ve tuzları (Polymaleinat)
- \*Meth-acrylic acid polimerleri ve tuzları (Poliakrilamidler)
- \*Sulfonated polimerler ve tuzları
- \*Terpolimerler

Polimerlerin kabuklaşmayı önleme etkinlikleri aynı miktardaki dozajlarda fosfonatlara göre daha düşüktür ancak, özellikle kalsit oluşumunu engellemeye yönelik fosfonatsız ve nötr pH seviyesinde inhibitörler çeşitli polimer karışımları ile elde edilebilmektedir. Ayrıca sülfone edilmiş kopolimerler ve terpolimerler, fosfonatlı inhibitörler için tamamlayıcı etkiye sahip olup birlikte kullanıldıkları formülasyonlar jeotermal sistemlerde kabuklaşmayı daha etkin önlemektedir.

Kalsiyum karbonat oluşumunu engellemenin yanı sıra özellikle amorf silikat oluşumunun da zararlı etkilerinin ortadan kaldırılması için bazı silikat inhibitörlerinin kullanılması gerekmektedir. Bu hammaddelerden polyoksietilen içerikli quaternary ammonium bileşikler gibi yüksek molekül ağırlıklı katyonik azot bileşenli polimerlerimin ve polimerik aminler de kullanılmaktadır.

Silikat ve kalsit tuzlarının yanı sıra jeotermal akışkanların içeriğinde bulunan minerallerin karbonat, sülfat, sülfür tuzlarının kabuklaşma oluşturma eğilimlerine göre ilave edilecek çeşitli poliakrilat, kopolimer veya polimerler bulunmaktadır. Bu polimerlerin inhibitör formülasyonlarındaki oranları mineral bileşiklerinin tipine göre belirlenmektedir. Polimer bazlı kabuklaşma önleyicilerin formülasyonlarında bulunan karboksil grupları kalsit kabuklaşmasını önleyici yönde etki göstermektedir [5]. Düşük molekül ağırlıklı polimerler kalsit oluşumunun engellenmesinde daha etkin olup, yüksek molekül ağırlıklı polimerler daha çok sistemde kristalleşen mikrotanecikleri askıda tutup çepereye yapışması ve kabuk oluşturmalarını engelleyici etkiler göstermektedir.

## SONUÇLAR

Jeotermal üretim ve geribasım kuyuları ile jeotermal akışkanın geçtiği tüm sistemlerin verimli çalıştırılabilmesi için akışkan içerisinde bulunan minerallerin yol açacağı birikintilerin oluşumunun engellenmesi gerekir. Jeotermal akışkanın kimyasal formasyonuna bağlı olarak kalsiyum karbonat ve silika oluşumlarının dışında, florür, sülfat, fosfat ve sülfür bileşikler de kabuklaşmaya yol açabilmektedir. Kalsiyum karbonat kabuklaşması fosfonat bazlı inhibitör bileşenleri ile kontrol edilebilmektedir. Asidik formdaki fosfonatlar kalsit kabuklaşmasını önlemede en etkin kimyasal bileşenler olmasına rağmen kuyu içerisindeki enjeksiyon borusunda korozyona neden olmaktadır. Nötrleştirilmiş fosfonatlar ise korozyonu en aza indirmekte ancak etkinlik olarak asidik ürünlere göre daha düşük etki göstermektedir. Polimer bazlı inhibitörler ise çok geniş bir etkinlik aralığına sahip olup, molekül ağırlığına göre tüm kabuklaşma tipleri üzerinde etkindir. Inhibitör formülasyonları ticari olarak Ar-Ge çalışmaları neticesinde ve sahadaki akışkanın kimyasal verilerine göre birkaç bileşenden oluşmaktadır. Inhibitör, bileşenlerinin karışım oranlarının çok iyi ayarlandığı ve maliyet açısından da en iyi sonucu en düşük dozajda verecek yapıda olmalı ve buna göre formüle edilmelidir.

## KAYNAKLAR

- [1] AKSOY,N.,“Jeotermal Sahalarda Kabuklaşma ve Çözüm Yöntemleri” Teskon Bildiri Kitapçığı,2007.
- [2] ILER, R.K. “*The Chemistry of Silica*,” John Wiley and Sons, New York, N.Y.,1979.
- [3] NOWACH, B.“*Environmental Chemistry of Phosphonates*”,Elsevier Science Ltd.,2003.
- [4] Z. AMJAD ve HOOLEY, J. P., “Effect of Antiscalants on the Precipitation of Calcium Carbonate in Aqueous Solutions” Tenside Surf. Det.,1994.

## ÖZGEÇMİŞ

### Ferruh KILIÇCIOĞLU

1968 yılı Ankara doğumludur. 1993 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Malzeme ve Metalurji Mühendisliği Bölümü'nü bitirmiştir. Çeşitli özel şirketlerde çalıştıktan sonra 1998 - 2008 yılları arasında Türk Henkel A.Ş. Yüzey Teknolojileri Su Şartlandırma Bölümü'nde çeşitli kademelerde yöneticilik görevinde bulunmuştur. Türkiye'de EÜAŞ Kömür Enerji Santralleri ile birçok kojenerasyon santrallerinin soğutma suyu ve kazan sistemleri kimyasal şartlandırma programlarının teknik takibini yapmıştır. 2008 yılı sonunda kurmuş olduğu Genda Kimya, Makine Jeotermal San. ve Tic. Ltd. Şti. ile çeşitli firmaların kimya danışmanlığı hizmetini yürütmektedir.