

Bu makale aşağıda atf bilgisi verilen makalenin Türkçe çevirisidir.

Atf bilgisi: Isık, T., Baba, A., Chandrasekharam, D., Demir, M. M. 2023. A brief overview on geothermal scaling. Bulletin of the Mineral Research and Exploration 171, 185-203. <https://doi.org/10.19111/bulletinofmre.1228900>



Maden Tetkik ve Arama Dergisi

<http://dergi.mta.gov.tr>



Jeotermal kabuklaşma hakkında bir derleme

A brief overview on geothermal scaling

Tuğba ISIK^a, Alper BABA^b, Dornadula CHANDRASEKHARAM^{b,c} ve Mustafa M. DEMİR^{d*}

^aMaden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknolojisi Daire Başkanlığı, Ankara, Türkiye

^bİzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Uluslararası Su Kaynakları Bölümü, İzmir, Türkiye

^cHint Teknoloji Enstitüsü, Yer Bilimleri Bölümü, Bombay, Hindistan

^dİzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye.

Derleme Makalesi

Anahtar Kelimeler:
Antiskalant, Çökelti,
Jeotermal Enerji,
Çökeltme, Kabuklaşma.

ÖZ

Sıcak sular mineral açısından oldukça zengin kaynaklardır. Jeotermal santrallerde sıcaklık ve basınç düşüşü gibi termodinamik parametrelerde dramatik değişimler olduğu için, sistem bileşenlerinde kontrolsüz bir şekilde çökeltiler meydana gelerek kabuklaşma olmaktadır. Oluşan çökeltilerin yalıtkan bir yapıya sahip olmasından dolayı da enerji verimliliği önemli ölçüde azalmaktadır. Bu nedenle, jeotermal sistemlerde istenmeyen bu kabuklaşma sorununu azaltmak için çeşitli önlemlerin alınması gerekmektedir. Sistemlerde üç ana bileşen oluşmaktadır: karbonatlar (esas olarak kalsiyum karbonatlar), silikatlar (metal silikatlar) ve sülfürler (antimon sülfür-stibnit). Jeotermal sistemler aslında oldukça karmaşık bir yapıya sahiptir. Özellikle, tuzlu akışkanın bileşimi olan sistemlerin kimyası daha da komplekstir. Bu nedenle, her sistem ayrı ayrı incelenmeli ve sistem kimyasına özel bir çözüm geliştirilmelidir. Bu derlemede, farklı kimyalara sahip kabuklaşma çökellerinden ve kireçlenmeyi azaltmak için alınması gereken eylemlerden (pH modifikasyonu veya antiskalant dozlaması) bahsedilmekte ve kullanılabilecek potansiyel antiskalantların kimyaları verilmektedir.

Geliş Tarihi: 10.08.2022

Kabul Tarihi: 03.01.2023

Keywords:
Antiscalants, Deposit,
Geothermal Energy,
Precipitation, Scaling.

ABSTRACT

Hot spring waters are rich in terms of minerals. Since there are dramatic changes in thermodynamic parameters in geothermal power plants, such as a decrease in temperature and pressure, severe precipitation occurs throughout the system components in an uncontrolled manner. There are three main chemistries in deposits: carbonates (mainly calcium carbonates), silicates (metal silicates), and sulphides (antimony sulphide-stibnite). Energy harvesting is remarkably reduced out of the insulating nature of the deposit. Various actions need to be taken to mitigate this undesirable issue of scaling in geothermal systems. Geothermal systems are in fact quite complex, and the composition of brine and, accordingly, the chemistry of the deposit are not identical. Therefore, each system should be studied individually, and a tailor-made remedy should be developed. In this overview, the types of deposits in terms of chemistry and the actions (pH modification or antiscalant dosing) that should be taken to reduce scaling are mentioned, and potential chemistries of antiscalants are given.

*Başvurulacak yazar: Mustafa M. DEMİR, mdemir@iyte.edu.tr

1. Jeotermal Enerji ve Kabuklaşma

Son yıllarda yaşanan hızlı nüfus artışı ve endüstriyel faaliyetlerdeki yoğunluk nedeniyle ülkelerin enerji talebi önemli ölçüde artmaktadır. Fosil yakıtlar, bu küresel talebin ana kaynaklarıdır ancak bu kaynakların çevreye zararlı etkileri konusunda artan farkındalık jeotermal enerji, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi ve hidro enerji gibi temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını ön plana çıkarmaktadır (Owusu ve Asumadu-Sarkodie, 2016). En son Hükümetler arası İklim Değişikliği Paneli raporuna göre, ortalama küresel yüzey sıcaklığı artışının 2030 yılına kadar 1,5°C ile sınırlandırılmasına karar verilmiş ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının teşvik edilmesi gerektiği vurgulanmıştır (Leitzell ve Caud, 2021). Diğer yenilenebilir enerji alternatifleri ile karşılaştırıldığında, jeotermal enerji uygun maliyetli, teknik olarak kanıtlanmış, güvenilir, temiz ve emniyetli bir seçenek olup, onlarca yıldır çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır (Brophy 1997; Çiçek 2020). Jeotermal sistemler, enerji üretimi sırasında binalara ücretsiz su ısıtma imkanı sağlayabilmektedir. Buna ek olarak teknolojiye yenilikler nedeniyle diğer enerji kaynakları arasında en düşük karbon ayak izine sahip enerji çeşididir.

Dünyanın sismik olarak en aktif bölgelerinden biri olan Türkiye'nin jeolojik ve tektonik evriminde Paleozoyik ve Mesozoyik okyanuslarının tekrar tekrar açılıp kapanması oldukça etkilidir (Dewey ve Şengör, 1979). Türkiye, Afrika-Arap ve Avrasya plakaları arasındaki jeolojik sınırdaki Alp-Himalaya orojenik kuşağı içinde yer almaktadır. Türkiye'deki jeotermal sahalar dört bölgeye ayrılabilir: Batı Anadolu, Kuzey Anadolu fay zonu, Doğu Anadolu ve Orta Anadolu (Baba ve Ármannsson, 2006). Genç volkanik faaliyetler, hidrotermal olarak altere olmuş alanlar ve blok faylanma, Türkiye'de çok sayıda jeotermal kaynak oluşumuna neden olmuştur ve bu nedenle ülkede toplam 1000'e yakın sıcak su kaynağı bulunmaktadır Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA), 1980; Mutlu ve Güleç, 1998; Öngen ve Ergüler, 2021). 2022 yılında Türkiye'nin elektrik üretim kapasitesi 1663 MWe ve toplam kurulu doğrudan ısı kullanımı 5113 MWt'a ulaşmıştır (Şener vd., 2022). Türkiye bu değerlerle dünya çapında jeotermal enerji üretiminde dördüncü, dolaylı kullanımda ise ikinci sırada yer almıştır (Baba

ve Chandrasekharam, 2022). Anadolu'nun Curie derinliği ve ısı akısı dikkate alındığında, batolitin olası kalınlığı 10 km olarak kabul edilebilir. Örneğin, Batı Anadolu'nun toplam granitoid alanı 4221 km²'dir ve bu granitoidlerin en az %2'si Geliştirilmiş Jeotermal Sistemler ile yaklaşık 8×10⁷ MWh elektrik sağlayabilmektedir (Chandrasekharam ve Baba, 2022). Bu yüksek termal rejim, Türkiye genelinde çok sayıda hidrotermal sahanın ortaya çıkmasına neden olmuştur. Ayrıca jeotermal kaynaklar açısından oldukça zengin olan Anadolu'daki kaynakların hidrojeokimyasal özelliklerinin de birbirinden oldukça farklı olduğu gözlemlenmektedir. Her bir jeotermal saha, karmaşık litolojisi, tektonik ve volkanik faaliyetleri ve çevredeki kayaların yapısından dolayı birbirinden farklı kimyasal bileşim göstermektedir. Türkiye'deki termal suların çoğu Na⁺ - Ca²⁺ - HCO₃⁻ tipindedir ancak Batı Anadolu kıyılarında Na⁺ - Cl⁻ tipi sular da görülmektedir. Argavlı ve Sazlıköy jeotermal kaynakları düşük sıcaklıklı kaynaklar olarak nitelendirilir ve Ca²⁺, Mg²⁺ ve HCO₃⁻ iyonları hakimdir. Bir diğer yandan, Gümüşköy bölgesi Na⁺, K⁺, Cl⁻, ve HCO₃⁻ baskın iyonları içeren yüksek sıcaklık kuyuları içermektedir (Baba ve Sözbilir, 2012).

Jeotermal enerjinin enerji verimliliği ve konut ısıtması gibi sayısız avantajı olmasına rağmen ciddi bir engeli bulunmaktadır. Jeotermal tuzlu su, mineraller ve gazların bir karışımından oluştuğu için, yüksek sıcaklıktaki tuzlu su jeotermal sistemlerde kabuklaşma ve nihayetinde korozyon olarak adlandırılan sorunlara neden olabilir (Şekil 1) (Doğan vd., 2014). Kabuklaşma, kuyuların ve hatların tıkanmasına neden olarak enerji santrallerinde üretimin kesilmesine sebep olabilmektedir. Ayrıca boru hatlarının duvarlarındaki kirecin varlığı hem buhar veya tuzlu su akışını hem de ısı transferini azaltmakta bu da jeotermal santrallerin verimini düşürerek mali kayıplara neden olmaktadır (Baba ve Ármannsson, 2006). Jeotermal sistemlerde kabuklaşma sorununun önlenmesi ve gerek asitlerle gerekse organik antiskalantlarla artırılması üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. Asitle muamele meşakkatli bir süreçtir ve kullanım miktarı kritik olduğundan (yüksek dozlama ciddi korozyon sorunlarına neden olabilmektedir) daha fazla dikkat gerektirir. Buna ek olarak kabuklaşmanın sebebi olan kolloidlerin stabilitesini ve iyonlarının çözünürlüğünü, antiskalantlar kullanarak artırmak, kabuklaşma problemini en aza indirmek için umut verici bir yaklaşımdır (Demir vd., 2014).



Şekil 1- a) Bazı jeotermal sahalardan kabuklaşma örnekleri (Doğan vd., 2014), b) Tuzla Jeotermal Sahasındaki kabuk oluşumu ve c) Kubilay Jeotermal Enerji Santralinden alınan antimon sülfür (stibnit) kabuklaşma örnekleri.

2. Kabuklaşma ve Oluşma Mekanizması

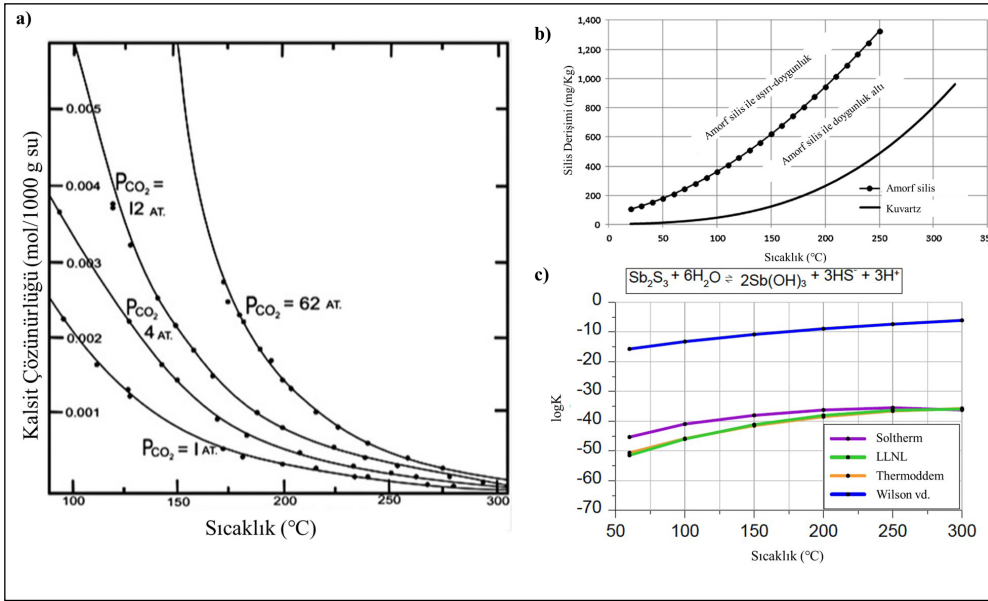
Kimyasal açıdan bakıldığında, kabuklaşma sulu çözeltilerden bileşiklerin çökerek tortu oluşturması olarak tanımlanabilir. Bazı katyonlar ve anyonlar birleşerek çözünmeyen bir iyonik katı ürettiğinde çökeltiler (kabuk) oluşur. Çözünürlük hakkındaki yaklaşımlar kabuk oluşumu hakkında önemli bilgiler vermektedir (Petrucci vd., 2011). Petrucci vd. bilinen iyonik katılar için çözünürlük kurallarını şu şekilde özetlemektedir: (i) Grup 1 katyon ve NH_4^+ çözünür tuzlar oluşturur, (ii) nitrat, asetat ve perklorat tuzları çözünür, (iii) gümüş, kurşun ve cıva (I) tuzları çözünmez, (iv) klorürler, bromürler ve iyodürler çözünür, (v) bazı istisnalar dışında karbonatlar, fosfatlar, sülfidler, oksitler ve hidroksitler çözünmez ve (vi) kalsiyum, stronsiyum ve baryum dışında sülfatlar çözünür. Bu kurallara göre olası kabuklaşma reaksiyonları jeotermal suların içeriğindeki elementlerin çözünme davranışına göre önceden tahmin edilebilmekte ve gerekli önlemler alınabilmektedir. Jeotermal kabuklaşmanın ana kimyası olan karbonat ve silikatlar sulu sistemler içerisinde çözünmemektedir (Petrucci vd., 2011).

Isı eşanjör borularının yüzeyindeki kabuklaşma kirlenme olarak da adlandırılan bir sorundur (Bott, 1995). Kabuk oluşumu, sıvı akış hızındaki basınç düşüşü nedeniyle ısı iletkenliği ve toplam ısı transfer katsayısını düşürerek ısı eşanjörlerinin performansını düşürür (Tubular Exchanger Manufacturers Association, 1952). Bu kabuk tabakasının kalınlığı ısı eşanjörü performansını kaybedene kadar zamanla artar ve bu nedenle sistemin durdurulması bir zorunluluk haline gelir. Jeotermal akışkanlar içeriğinde çeşitli derişimlerde çözünmüş gazlar içermektedir. Jeotermal sistemlerin işletilmesi sırasında basınç

ve sıcaklık termodinamiği değişimi gibi sistemin termodinamiğindeki herhangi bir değişiklik, kabuklaşma veya korozyona neden olabilir. Jeotermal akışkanların bileşimi sahadan sahaya değiştiğinden içerdikleri çeşitli temel bileşenlerden dolayı çeşitli kabuk kompozisyonları oluşmaktadır. Bunların kompozisyonu, akışkanın sıcaklığı ve basıncı ve su-kayaç etkileşimleri gibi birçok parametreye bağlıdır (Karabelas vd., 2002). Kalsiyum karbonat ve kalsiyum silikat, jeotermal akışkanların ana bileşenleri iken bazı sahalarda kalsiyum sülfat, kalsiyum karbonat, baryum sülfat, kalsiyum oksalat, stronsiyum sülfat ve koloidal demir oksitler görülmektedir (Zhang vd., 2011).

Genel olarak, düşük ve orta sıcaklığa ($<150\text{ }^\circ\text{C}$) sahip tuzlu sular kalsiyum karbonat çökmesine neden olurken, yüksek toplam çözünmüş sıvı (TDS) içeriğine sahip yüksek sıcaklıktaki tuzlu sular silisli tuzların çökmesiyle sonuçlanır (Corsi, 1986; Owen ve Michels, 1984; Zhang vd., 2011). “Kabuklaşma” terimi genellikle denge çözünürlüğü aşıldığında ters çözünürlük ile yeniden tuz oluşumunu ve çökmesini ifade eder. Kabuk oluşumunun temel mekanizması Gibbs serbest enerjisindeki değişikliğin sistemi aşırı doymuş bir durumdan denge durumuna aktardığı iyonik bir maddenin katılaşmasına dayanır (Karabelas vd., 2002). Jeotermal sistemlerde sıcaklık ve pH değişimi, çekirdeklenme ve büyüme için en önemli parametrelerdir. Şekil 2 sıcaklığın kalsit, silika ve stibnit çözünmesi üzerine etkilerini göstermektedir.

pH, sıcaklık ve basınç parametreleri jeotermal akışkanlarda kabuklaşmayı etkileyen çok önemli parametrelerdir. Yüksek pH değeri, karbonat iyonlarının derişimini arttırarak kabuklaşmaya neden olurken, silika çözünmesi pH değişiminden daha farklı şekilde etkilenir (Kaypakoglu vd., 2012). Bir diğer



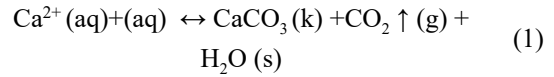
Şekil 2- Sıcaklığın a) kalsit (CaCO_3), b) silika, ve c) stibnit çözünürlüğü üstüne etkisi (Buscarlet vd., 2016; Deendarlianto ve Itoi, 2021; Zarrouk ve Purnanto, 2014).

yandan kalsit çözünmesi sıcaklık artışı ile birlikte artış göstermektedir (Şekil 2a) (Deendarlianto ve Itoi, 2021; Zarrouk ve Purnanto, 2014). CO_2 'in çözünürlüğüne benzer şekilde, artan basınç kalsitin çözünürlüğünü artırırken silika ise sıcaklığa karşı zıt davranış gösterir (Şekil 2b). Artan sıcaklık, silika ve silika içeren kabukların örneğin metal silikanın çözünürlüğünü artırır. Şekil 2c, stibnitin çözünmesinin sıcaklık artışı ile birlikte arttığını göstermektedir (Buscarlet vd., 2016).

2.1. CaCO_3

Kalsiyum karbonat (CaCO_3) jeotermal sistemlerde 3 farklı polimorfu bulunan (kalsit, aragonit ve vaterit) bir kristal yapıya sahiptir. Kalsit jeotermal sıvılar içerisindeki en çok bulunan minerallerden biridir. Bunların içerisinde vaterit çok kararlı bir yapıya sahip olmamasından dolayı bu formda bir çökelti oluşmamaktadır. Bu sebeple kalsiyum karbonat genellikle kalsit ve aragonit formlarında çökelmektedir. Sıcaklık, pH ve CO_2 'in kısmi basıncı jeotermal sulardaki kalsit çözünmesini etkilemektedir. Jeotermal sular kaynaktan çıkarılırken derinlerden yükseldikçe sıcaklık ve basıncı düşer. Derinlerdeki yüksek basınç nedeniyle jeotermal suda çözünen CO_2 , basınçtaki düşüş nedeniyle jeotermal sudan uzaklaşma eğilimindedir. Bu esnada pH artar ve kalsit

kabuklaşması başlar. Kalsit kabuklaşması başladığı bu noktaya parlama noktası denir. Kalsit kabuklaşmasının mekanizması Denklem 1'de verilmiştir.



Kalsit çözünürlüğü sıcaklıkla ters orantılıdır yani sıcaklık arttıkça kalsit çözünürlüğü azalır. Bu nedenle jeotermal santrallerde ısı eşanjörleri, iletim hatları, reenjeksiyon kuyuları gibi soğumanın başladığı bölgelerde kalsit kabuklaşması beklenmemelidir. Kalsit kabuklaşması, sıcaklığın daha yüksek olduğu üretim kuyularında daha yaygındır. Jeotermal enerji santrallerinde, jeotermal akışkanın basıncı CO_2 'in kısmi basıncının üzerinde tutulursa kalsit kabuklaşması kontrol edilebilir. Öte yandan, kimyasal inhibitörlerin kullanılması, kalsit kabuklaşmasını önlemenin başka bir yöntemidir.

Kalsit kabuklaşması dünya çapında farklı araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Arnorrson (1989) teorik olarak kalsit kabuklaşmasını incelemiş ve kaynama nedeniyle CO_2 'in kısmi basıncında bir düşüş gözlemlemiştir. Bu sonuç kalsitin aşırı doygunluk durumunu ve kabuklaşmasını destekleyen bir durumdur. Akhmedov (2009) kalsiyum karbonat oluşumu hızını hesaplamak için kinetik bir model geliştirmiştir. Ryley (1980) ise bir jeotermal kuyudaki

rezervuar litolojisine ve sürtünme kayıplarına dayalı olarak kuyu başı basıncı ile kütle deşarjı arasındaki ilişkiyi incelemiştir. Barelli vd. (1982) ısı değişiminin jeotermal kuyulardaki yükseklik, yoğunlaşmayan gazlara (NCG'ler) ve tuzlara olan etkisini anlamak için iki fazlı bir akış modeli üzerine çalışmıştır. Satman vd. (1999) ise kalsit oluşum hızının tahmini ve kalsit oluşumunun akış hızı üzerindeki etkisinin analizi için bir matematiksel model araştırmıştır. Patzay vd. (2003) bilgisayar yazılımı yardımıyla yoğunlaşmayan gazların parlama noktası, sıcaklık/basınç ilişkisi ve kısmi basınç profillerini taklit etmiştir. Wangen vd. (2016) gözeneklilikte azalma problemini jeotermal kuyunun yarıçapındaki kabuklaşma nedeniyle olduğunu analitik bir tahminle ele almıştır. Siega vd. (2005) Mahanagdong jeotermal sahasında, kabuk oluşumunu önleyen kimyasal inhibitörler üzerine bir çalışma yürütmüştür. Rangel vd. (2019) Ribeira Grande jeotermal sahasında bir kimyasal inhibitör üzerinde çalışmış ve bu inhibitörün kalsit kabuklaşmasını önlemede 25 yıl boyunca etkili olduğu sonucuna varmıştır. Lee vd. (2015) performansı kalsiyum karbonat kabuklaşması nedeniyle azalan Chingshui jeotermal sahasında iki tip kimyasal inhibitörün etkinliğini incelemiştir. Ramos-Candelaria vd. (2000) Mindanao jeotermal sahasında ayda 0,6 MW üretim kaybına neden olan kalsit kabuklaşmasını önlemek için bir inhibitör üzerinde çalışmışlardır.

Kalsiyum karbonat kristalleşmesi birçok boru sisteminde görülebilmekte olup, düşük ve orta sıcaklıklı jeotermal sistemlerde daha yaygın bir sorundur. Kristalleşme aşırı doygunluk, çekirdeklenme ve kristal büyümesi olmak üzere üç aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşama olan aşırı doygunluk, kristalleşme sürecinin itici gücüdür ve çekirdeklenme hızını doğrudan etkiler (Sousa ve Bertran, 2014). Çekirdeklenme aşaması, çözeltinin aşırı doygunluk seviyesine bağlıdır ancak atomların ve iyonların çekirdek yüzeyindeki difüzyonu, kristal büyümesini yönetir (Karabelas vd., 2002; Rafferty, 1999). Yüksek konsantrasyon gradyanları kalsit kristalleşmesini desteklerken, yüksek sıcaklık ise aragonit kristalleşmesini destekler (Ueckert vd., 2020). Diğer polimorflar arasında kalsit, herhangi bir sıcaklıkta termodinamik olarak en kararlı ancak suda en az çözünen formdur (Putranto vd., 2018). Aragonit ve kalsit benzer yapıya sahiptir ve karbonat iyonlarına birbirine göre kademeli bir düzende

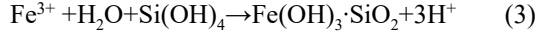
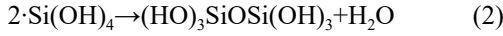
bulunurlar. Vaterit, kalsiyum karbonat polimorflarının daha az yoğun şeklidir ve karbonat iyonları birbirine göre pozisyon alırlar. Bununla birlikte, farklı kalsit formları arasındaki geçişler belirli koşullar altında mümkündür. Örneğin, vateritten kalsite geçmek için gerekli sıcaklık aralığı 0 - 30 °C iken aragonitten kalsitte geçiş için ise 60 - 80 °C'dir (Boulos vd., 2014). Magnezyum iyonu, kalsit yerine aragonitin çökmesini kolaylaştırır ve kalsitin çekirdeklenme ve büyüme aşamalarını engeller (Nancollas, 1982).

Jeotermal sistemlerde, tuzlu suyun yer altına yeniden enjeksiyonu kalsiyum karbonat kabuklaşması oluşumuyla sonuçlanır. Bu mekanizma buhar fazının parlaması sırasında CO₂ salınımının jeotermal sistemlerde pH artışına neden olması ve aşırı doygunluk koşullarının CaCO₃ katısını çökeltmesi şeklinde gerçekleşir (Karabelas vd., 2002; Rafferty, 1999). Kalsit, sondajlı jeotermal sistemlerde ve hidrotermal olarak altere kayaçlarda en bol bulunan minerallerden biridir ancak bazı sahalarda aragonit de rapor edilmiştir. Ancak jeotermal sistemlerde vaterit oluşumu tespit edilmemiştir (Arnórsson, 1989).

2.2. Silika

Silika yer kabuğundaki bolluğu ve doğadaki farklı süreçlerde yer alması nedeniyle temel elementlerden biri olarak kabul edilir (Petkowski vd., 2020). Silis kabuklaşması, orta ve yüksek entalpiye sahip jeotermal sahalarda oluşabilen bir problemdir. Hidrotermal sahalarda silis, farklı derinliklerde ve farklı formlarda oluşmaktadır. Bunlar genellikle amorf silis, kalsedon, kristobalit ve kuvars formundadır. Kuvars, bu formlar arasında en düşük çözünürlüğe sahip olup silikanın en kararlı formudur. Amorf silisin jeotermal sulardaki çözünürlüğü sıcaklıkla azalır ve buhar ayrışmasını takiben soğumanın meydana geldiği bölgelerde kabuk sorunu oluşturur. Bu nedenle jeotermal enerji santrallerindeki iletim hatları, ısı eşanjörleri, reenjeksiyon kuyuları ve bazı durumlarda üretim kuyuları amorf silika kabuklaşması açısından en riskli ekipmanlardır (Baba vd., 2015; Demir vd., 2014; Gunnarsson ve Arnórsson, 2005; Mundhenk vd., 2013; Pambudi vd., 2015; Utami, 2000). Silika kabuklaşması diğer kabuklaşma türlerinden daha karmaşıktır ve mekanizması şimdiye kadar tam olarak anlaşılmamıştır. Örneğin, kalsit kabuklaşmasından farklı olarak, silika kabuklaşması silisik asidin

[Si(OH)₄] polimerizasyon kinetiği tarafından kontrol edilir (Ellis ve Mahon, 1977). Silika polimerizasyonunun mekanizması Denklem 2 ve 3 ile ifade edilmektedir.



Bu reaksiyonlar silika polimerizasyonunun ilk aşamasını göstermektedir. Bazı jeotermal sahalarda amorf silika, metal silikat oluşturmak için Al ve Fe ile birlikte bulunur (Gallup, 1993). Denklem 3'te görülen Fe-O-Si bağları oluşan bu metal silikatlardan biridir. Diğer bir metal silikat grubu ise Al-O-Si grubudur. Jeotermal sulardaki Al ve Fe bulunurluğu amorf silika kabuklaşmasına yol açar. Jeotermal sulardaki Al konsantrasyonları nadiren 5 mg/kg'ı geçse de, bu değer in kabuk oluşumuna katkısı ağırlıkça %10'dur (Al₂O₃-SiO₂) (Gallup, 1997; Ichikuni, 1983; Ikeda ve Ueda, 2017; Ueda vd., 2003; Yokoyama vd., 2002).

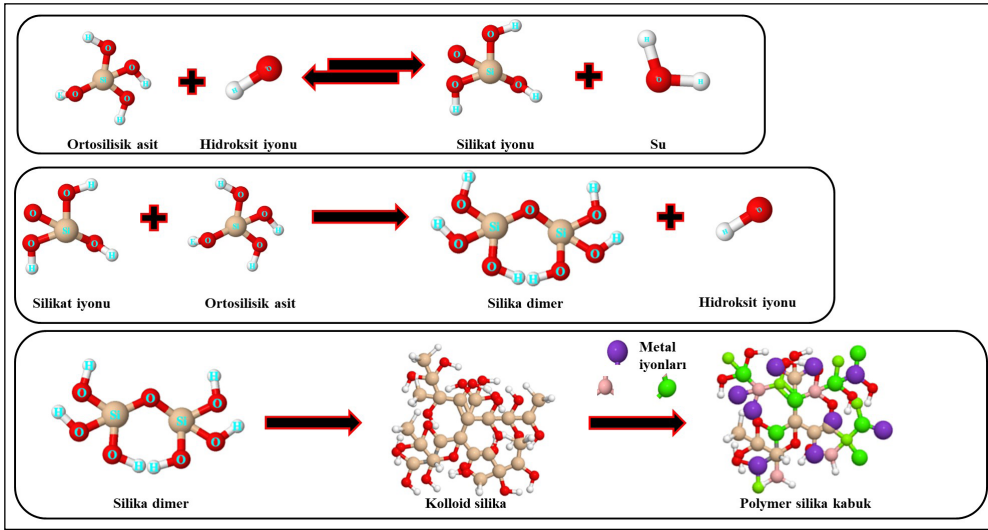
Silis kabuklaşması, ortadan kaldırılması en zor kabuklaşma sorunudur ve diğer kabuklaşma türleri arasında en karmaşık olanıdır. Bunun nedeni, silika kabuğunun birçok kimyasala karşı eylemsiz olması ve mekanik olarak temizlemeye karşı dirençli olmasıdır. Literatürde silis kabuklaşması ile ilgili farklı çalışmalar bulunmaktadır (Andhika vd., 2015; Brown, 2011; Gallup, 2002; Tobler ve Benning, 2013). Kristmannsdóttir, 1989 yılında silika kabuklaşmasının reeneksiyon kuyularında genel bir soruna neden olduğundan bahsetmiştir. Rotokawa ve Ngawha, Yeni Zelanda (Wilson vd., 2007), Blundell, Utah (Gallup, 2011), Imperial Valley, California'daki iki tarla (Gallup, 2011) ve dünya çapında birçok başka jeotermal santralin ısı eşanjörlerinde de silika kabuklaşmaları farklı çalışmalarda incelenmiştir. Binary santraller genel olarak daha yüksek silika doygunluk indeksine sahiptir ve flaş tesislerinden daha düşük eneksiyon sıcaklıklarında çalışmaktadır (Zarrouk ve Moon, 2014). pH modifikasyonunun etkinliğinin araştırılması ve organik inhibitörlerin kullanılması, silika kabuklaşmasını azaltmak ve önlemek için çözüm yöntemleri olmuştur (Baba vd., 2015; Gallup, 2002; Gallup ve Barcelon, 2005).

Silika kabuklaşmasının giderimi için sulu hidroflorik asit (HF) çözeltisi bir ıslak kimya yöntemi olarak uzun yıllardır kullanılmaktadır. Çözeltideki

F⁻, HF, ve HF₂⁻ iyonları silika kabuğa saldırır ve yüzeyde sırasıyla siloksan, ve silanol grupları tarafından adsorbe edilir (Demadis vd., 2012b). Böylelikle ya saf HF kullanarak ya da HCl ve amonyum biflorürün birlikte kullanılmasıyla yapılan kimyasal işlemler uzun yıllardır silika kabuklaşmasını giderme yöntemi olarak kabul edilmektedir (Mccartney vd., 2017). Sulu bir çözeltide HF zayıf bir asit gibi davranır ve H⁺ ve F⁻ iyonları arasında bir denge vardır. Daha sonra F⁻ iyonları silika yüzeyini aşındıran biflorür anyonu (HF₂) oluşturmak için ayrılmamış HF'e saldırır (Wong vd., 2009). HF silikat kabuklaşmasının gideriminde etkiliyken, metal silikatların çözülmesinde o kadar etkili değildir. F⁻ iyonlarının Ca²⁺ ve Mg²⁺ ile çökelti oluşturduğundan, HF insan derisine temas ettiğinde deriye nüfuz ederek derin doku tabakasının tahrip olmasına neden olur (Schwerin ve Hatcher, 2022).

Amorf silikat oluşumu, silisik asidin asidik veya bazik ortamlarda kondenzasyon polimerizasyonuna dayanır (Şekil 3) (Nassif ve Livage, 2011). Jeotermal sistemlerin çoğunda çözünmüş CO₂, CO_{2(aq)} ve HCO₃⁻ formlarında bulunur. Jeotermal sıcak su rezervlerinde ise çözünmüş CO₂ mevcuttur. Jeotermal akışkan kuyu içinden yüzeye doğru hareket ederken sıcaklığı düşer ve basınç düşüşünden dolayı CO₂ buhar fazına salınır. Jeotermal akışkan içerisindeki CO₂ miktarı azaldığında su asitliğini kaybeder, silikatın çözünürlüğü azalır ve akışkan aşırı doymuş hale gelir. Buhar yer yüzeyine fıskırdığında ise tuzlu suyun sıcaklığı düşer ve daha da doymuş hale gelir. Bu durumda zaten kararsız olan silika içeriği daha da kararsız hale gelir (Demadis, 2010).

CO₂'in sistemden uzaklaştırılmasından sonra sistemin pH'ı yükselir ve jeotermal akışkandaki ana iyonlar (Fe²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ gibi) hidroksit formunda çökeler. Ayrıca, artan pH ve Fe²⁺, Fe³⁺ ve Al³⁺ iyonlarının varlığı silika polimerizasyonunu uyandır ve metal hidroksitler, çözülmesi çok zor olan metal silikat bileşikler oluşturmak üzere silika polimerlerle etkileşime girer. Bu bileşikler amorf formda çeşitli oligomerik yapılardan oluşur ve koloidal silika ile benzerlikler gösterirler (Gallup vd., 2003). Polimerizasyon sırasında, iyonize olan ve olmayan silika türleri arasında bir dengeye ihtiyaç vardır. Yüksek pH değerlerinde silisik asidin iyonlaşması gerçekleştiğinden ve silika polimerizasyonu yavaşladığından metal silikatların oluşma olasılığı artar (Demadis ve Mavredaki, 2005; Gill, 1993).



Şekil 3- Ortosilikik asitin polimerizasyon reaksiyonu (kırmızı: oksijen, beyaz: hidrojen, krem: silikon, mor ve yeşil: metal iyonları).

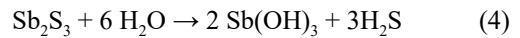
Metal silikatlar, metal açısından zengin jeotermal tuzlu sularda oluşurlar ve yaygın olarak sunulan metal iyonları alüminyum (Al), magnezyum (Mg) ve demirdir (Fe). Metal silikatlar, silika molekülünün kendisinden çok daha düşük çözünürlüğe sahiptir ve temizleme işlemleri sırasında komplikasyonlara neden olurlar (Gallup, 2011).

Metal silikat kabuklaşması, jeotermal sistemlerde en güçlü kabuklaşma çeşitlerinden biridir çünkü silika, tüm jeotermal akışkanlarda bol miktarda bulunur ve derişimi sıcaklıkla artar. Kabuk oluşumunun pompalama, temizleme ve bakım maliyetlerinin artması, sistemin tıkanması nedeniyle durdurulmak zorunda kalması ve yeniden enjeksiyon yapılması gibi ekonomik açıdan ciddi sonuçları vardır (Karabelas vd., 2002). Ayrıca kabuk oluşumu boruların iç genişliğini azaltır ve ısı transferini engelleyerek üretim verimini düşürür (Topçu vd., 2019a). Bu nedenle, kabuklaşma mekanizmasını anlamak ve bu sorunu azaltmak jeotermal sistemlerin kullanımı açısından çok önemlidir. Genellikle kabuklaşma olmadan silis birikiminin ortadan kaldırılması sıklıkla kullanılan yöntemlerden biridir (Demadis, 2005). Bununla birlikte, silika polimerizasyonu henüz tam olarak anlaşılammıştır çünkü her jeotermal akışkan, tuzluluk, sıcaklık ve su-kayaç etkileşimleri gibi farklı çevresel koşullardan dolayı birbirinden bağımsız özelliklere sahiptir. Bir diğer yandan, silika kabuklaşmasının asit kullanılarak giderilmesi de başka

bir araştırma noktasıdır. Su-kayaç etkileşimleri bazı araştırmacılar tarafından incelenmiştir ve jeotermal tuzlu suların kimyasal bileşimi kökenlerine, etkileşimli kayaların litolojisine ve sistemin sıcaklığına göre belirlenmektedir (Gören vd., 2021).

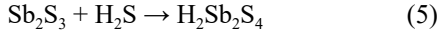
2.3. Stibnit (Antimon trisülfür)

Birçok jeotermal sahada antimonca zengin sülfür yatakları gözlemlenmiş ve bunların oluşum mekanizmalarının karbonatlar ve silikatlardan farklılık göstermesi nedeniyle son yıllarda dikkatleri üzerine çekmiştir. Antimon, stibnit ve sülfür tuzları gibi sülfid türevlerinde bulunur ve kükürt ile kararlı etkileşimler oluşturur. Antimonun trisülfid (Sb^{3+}) ve pentasülfür (Sb^{5+}) olmak üzere iki oksidasyon derecesi vardır. Antimon trisülfür olarak da bilinen stibnit (Sb_2S_3), ortorombik kristal formda bulunan bir mineraldir. Stibnit çeşitli enerji santrallerinde gözlenmiştir ve ayrıca hidrotermal sistemlerin ana bileşenidir. Stibnitin suda çözünmesi hidroksit formları olarak gerçekleşir ve stibnitin depolanması sırasında hidrojen sülfür oluşumu artar. Denklem 4, stibnitin suda çözünmesini göstermektedir.



H_2S 'in mevcut olduğu jeotermal rezervuarlarda stibnit, çözüldükten sonra antimon sülfür tuzları oluşturabilir (Denklem 5). Bu aşamada H_2S derişiminin yüksek veya sistem sıcaklığının nispeten düşük olduğu

durumlarda $H_2Sb_2S_4$ önemli bir sorundur (Haklıdır ve Balaban, 2019; Kevin, 2013).



Ancak stibnit jeotermal sistemlerde korozyona neden olur ve bunun azaltılması sistemin verimli çalışması için hayati önem taşır (Ellis ve Mahon, 1977). Stibnit çökmesi pH ve sıcaklık ile kontrol edilebilir çünkü kondenserlerde ve ısı eşanjörlerinde pH ve sıcaklık önemli bir rol oynamakta ve sistemin bu kısımlarında kükürt bazlı kabuk oluşumu gözlenmektedir. Antimon, tuzlu suda düşük derişimlerde bulunmasına rağmen, düşük sıcaklık ve pH'ta stibnit oluşumu önemli bir problemdir. Wilson vd. (2007)'ne ait raporda, Yeni Zelanda binary jeotermal enerji santralleri olan Rotokawa ve Ngawha'nın ısı eşanjör ünitelerinde stibnit oluştuğunu ve devam eden bir soruna dönüştüğünü bildirdi. Stibnit kabuklaşması için gerekli koşulları belirleyen araştırmacılar her sistem için birikme hızını ölçmüşlerdir. Ayrıca jeotermal akışkanlar aracılığıyla Sb rotalarını belirlemişlerdir. Reyes vd. (2003) ve Raymond vd. (2005), Sb'nin sadece tuzlu su kısmında bulunmadığını, aynı zamanda buhar fazında da taşınabileceğini öne sürmüşlerdir. Benzer bir sorun, İtalya'daki bir kuyuda ve Berlin istasyonundaki bir boru parçasında da rapor edilmiştir (Cappetti vd., 1995; Raymond vd., 2005). Türkiye'de stibnit kabuklaşması birçok jeotermal santralde büyüyen bir sorundur ve Büyük Menderes Grabeni (BMG) sisteminin Germencik Jeotermal Sahasında da (GGF) gözlenmektedir. Tonkul vd. GGF'nin ön ısıtıcısındaki stibnit kabuklanmasını incelemiş ve stibnit kabuklanmasını önlemek için optimum reenjeksiyon sıcaklığını 95 °C olarak belirlemiştir (Tonkul vd., 2021). Düşük pH ve sıcaklıktan kaçınma, kostik dozlama, antiskalantlar kullanımı, kimyasal giderim ve yüksek basınçlı su püskürtme gibi mekanik giderim yöntemleri stibnit kabuklaşmasını azaltmak için kullanılan yöntemlerdir (Kevin, 2013). Şekil 2b, Kübilay jeotermal enerji santralinden elde edilen stibnit kabuklaşmasını göstermektedir. Bir diğer yandan sıcak kostik soda (NaOH) sirkülasyonu Yeni Zelanda'da kullanılmış ve ısı eşanjörlerinde stibnit kabuklaşmasının çözülmesinde en etkili yöntem olarak kabul edilmiştir (Brown, 2011). İnanlı ve Atilla da sıcak NaOH kullanmış ve bunun magnezyum – demir silikatları gidermede başarılı

olduğunu gözlemlemişlerdir (İnanlı ve Atilla, 2011). Karaburun vd. (2022) ve Çifçi vd. (2020), stibnitin akrilik asit, sülfonik asit ve fosfonik asit gibi çeşitli fonksiyonel gruplar içeren antiskalantların varlığında hem laboratuvarında (refluks ve otoklav) hem de sahada çözünürlüğünü incelemişlerdir. Her iki test sülfür açısından zengin kabukların giderilmesinde en etkili olan kimyasalın sülfonik asit içeren antiskalantlar olduğuna işaret etmiştir.

3. Kabuklaşmaya Sebep Olan Kaynaklar

Jeotermal akışkanlar yüksek oranda çözülmüş mineral ve gaz içermektedirler. Bu mineraller ve gazlar, jeotermal akışkan sıcak ortamdan daha soğuk ortama geçtiğinde çökeler ve sıvıları taşıyan ekipmanların belirli kısımlarında birikerek kabuklaşırlar. Kabuklaşma türleri jeotermal rezervuar bileşimine bağlıdır. Rezervuar kaya türleri, jeotermal sistemlerin coğrafi konumuna bağlı olarak büyük ölçüde değişir. Yaygın olarak karşılaşılan üç ana rezervuar kayaç vardır: kireçtaşı ve kumtaşı gibi tortul kayaçlar, bazalt ve andezit gibi volkanik kayaçlar ve granit gibi plütonik kayaçlar.

Silika, İzlanda ve Yeni Zelanda gibi ülkelerde bulunan yüksek sıcaklıklı jeotermal sistemlerde (250 °C) görülen en yaygın çözülmüş mineraldir. Çözülmüş silis genellikle amorf formdadır. Jeotermal sıvı soğuduğunda, buhar ayrılır ve sıvıyı silis içinde aşırı doygun hale getirerek çökelmeye neden olur (Mahon, 1966; Gunnlaugsson vd., 2014). Rezervuar kayaçları bazalt ve andezit gibi volkaniktir.

Demir silikat kabuklaşması, rezervuar kayaçlarının peridotit, dünit ve piroksenit gibi ultramafik kayaçlar olduğu ve bu kayaçlarda Mg-Fe silis minerallerinin hakim olduğu jeotermal sularda yaygın olarak oluşur. Bu jeotermal sistemler Endonezya ve Yeni Zelanda'da bulunmaktadır (Gunnlaugsson vd., 2014). Genellikle demir sülfür kabuklaşması ile ilişkilendirilirler.

Sülfür kabuklaşması, yaygın olarak aktif volkanik bölgelerle (İzlanda gibi) ilişkilendirilen ve H_2S gazı bakımından zengin jeotermal sistemlerde veya rezervuar kayaçlarının galen (PbS), kovellit (CuS), kalkopirit (CuFeS₂) ve stibnitin (SbS₂) bulunduğu yerlerde gözlenir. Bu mineraller İzlanda, İtalya, Endonezya ve Türkiye'deki jeotermal sistemlerde yaygındır (Ármannsson ve Hardardóttir, 2010; Gunnlaugsson vd., 2014; Tonkul vd., 2021).

Kalsit kabuklaşması, rezervuar kayaları kireçtaşı veya dolomit olan İtalya (Montanari vd., 1994) ve Türkiye'deki sahalarda ya da İzlanda ve Yeni Zelanda'da bulunanlar gibi volkanik kayaların olduğu sahalarda oldukça çok yaygındır (Gunnlaugsson vd., 2014, Simmons ve Christenson, 1994).

4. Kabuklaşma Önleyici Metotlar

Jeotermal kabuklamayı kontrol etme yöntemleri uzun yıllardır araştırılmaktadır. Jeotermal sistemlerde kabuklaşmanın önlenmesi için pH modifikasyonu ve kireçlenme inhibitörlerinin kullanımı en yaygın çözümlerdir. Bu derlemede antiskalant ve inhibitör terimleri birbirlerinin yerine kullanılmaktadır.

4.1. pH Modifikasyonu

Verimli bir yaklaşım olarak, jeotermal enerji santrallerinde kabuklaşmayı azaltmak için pH modifikasyonu kullanılmaktadır. Jeotermal akışkanların kimyasal bileşiminin manipülasyonu, sistemin pH'ı değiştirilerek gerçekleştirilebilir. pH modifikasyonu, kabuğun çözünürlüğünü artırmak için pH yükseltilecek uygulanabilir (Lichti ve Brown, 2013).

Jeotermal akışkanlara hidroklorik asit (HCl) eklenmesi yaygın bir stratejidir ve karbonat oluşumunun imkansız hale geldiği pH değerlerinde bile kabuklaşmanın önlenmesini sağlar. Hoyer vd. (1991) Salton Denizi'ndeki ferrik silikat kabuklaşmasını tuzlu suyla asitlendirme yoluyla kontrol etmişlerdir. pH'ı 0.3 birim kadar düşürmek için tuzlu suya az miktarda HCl enjekte edilir ve bu küçük pH değişikliği ferrik silikat oluşumunu engeller (Hoyer vd, 1991). Asit dozajının optimizasyonu ve asit enjeksiyon noktasının seçimi iki önemli parametredir. Bununla birlikte bu yaklaşımın ana dezavantajları, pH modifikasyonu sırasında tüketilen asidin maliyeti, korozyon ve asitten kaynaklı yaşanabilecek sağlık sorunlarıdır. Jeotermal sıvıların çoğu son derece büyük tampon kapasitesine sahip olduğundan, pH'ta gerekli küçük bir azalma için bile büyük miktarda asit kullanımı gerekir (Topçu vd., 2019b). Jeotermal sistemlerde kabuklaşmayı önlemek ve kabuklaşma sorunlarını gidermek için alternatif bir yaklaşıma ihtiyaç vardır. Amorf silika ve metal silikatların azaltılması için, Mak-Ban (Bulalo, Filipinler) jeotermal sahasında derişik sülfürik asit (H_2SO_4) ile pH modifikasyonu yapılmıştır (Gallup,

2011). Benzer şekilde, Japonya, Hatchobaru'da tuzlu suya derişik H_2SO_4 enjekte edilerek ve pH 5-6'da silika kabuklaşma oranı önemli ölçüde azaltılmıştır (Kiyota ve Uchiyama, 2011). Ayrıca H_2SO_4 uygulaması, hidrojen sülfid gazı üreten jeotermal enerji santrallerinden çıkan tehlikeli hidrojen sülfid emisyonunun azaltılmasına katkıda bulunmaktadır. Kükürt oksitleyici bir bakteri olan *Thiobacillus thioparus* yardımıyla hidrojen sülfid gazı H_2SO_4 'e dönüştürülebilir (Hirowatari, 1996). Ancak bu tür inorganik asitler sisteme eklendiğinde özellikle boru hattının dirsek kısmında korozyona sebep olmaktadır.

CO_2 giderimi stibnit bazlı kabukların oluşumunu tetiklediğinden, organik asitlerin (R-COOH) kullanımı pH modifikasyonu için mantıklı bir yaklaşımdır. Tek karbon atomlu en küçük organik asit olan formik asit (H-COOH), Tuzla bölgelerinde silikat kabuklaşmasını en aza indirmek için başarıyla kullanılmıştır. Tuzlu suyun pH'ı 7.2'dir ve CO_2 enjeksiyonu ile bu değer 6,2'ye düşürülür (Topçu vd., 2019b). Formik asit CO_2 'e benzer kimyasal yapıya sahip en basit organik asittir ve CO_2 'in sistemden uzaklaştırılması pH'ın yükselmesine ve silikat oluşumuna neden olan. Bu basit organik asit, koloidal silika oluşumunu engelleyebilir ve halihazırda oluşan kabukların çözünmesini artırır. Baba vd. (2015), formik asit kullanımı için gerekli dozajı ve optimum koşulları incelemiş ve 55 ppm formik asidin silikat kabuklaşmasını en aza indirmek için yeterli bir konsantrasyon olduğunu bildirmiştir. Ancak formik asit, kabuklaşma sorunlarına sadece kısa vadeli bir çözüm sunmaktadır.

Jeotermal sistemlerde metal-silikat kabuklaşmasını azaltmak için jeolojik kökenli ve asidik özelliklere sahip bir gazın kullanılmasının uygun bir çözüm olduğu düşünülmüştür. Karbonik asit (H_2CO_3), orta derecede asitliğe ve basit bir kimyasal yapıya sahiptir. Karbonik asit, tuzlu suyun çözünürlüğünü değiştiren CO_2 'e ayrışır ve magmatik süreçlerden veya tortul kayalardaki organik maddenin ayrışmasından gelir (Hibara vd., 1990; Topçu vd., 2019b). Formik asit, CO_2 'e en benzer kimyasal yapıyı gösterir ve jeotermal akışkanın asitliği optimum koşulları geri getirmek ve silis çözünmesini arttırmak için formik asit aracılığıyla değiştirilebilir.

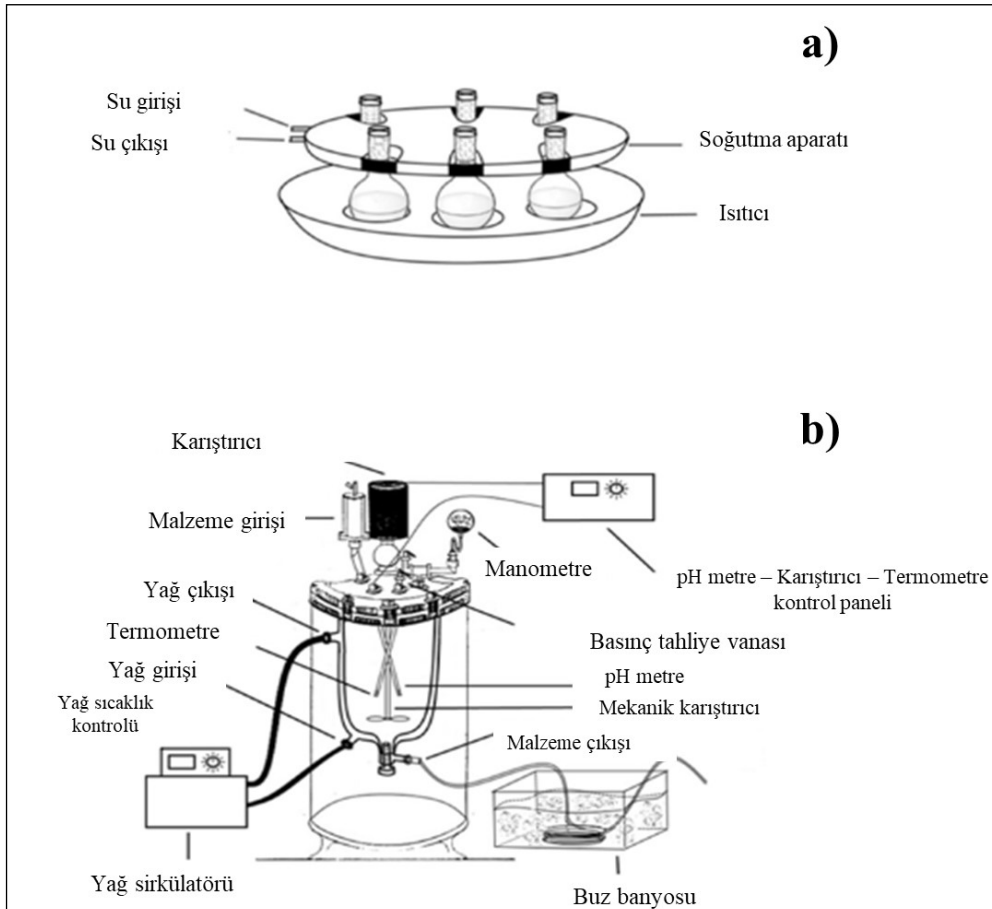
Tuzla Jeotermal Enerji Santrali'nde (Tuzla JES), amorf silika ve metal silikat kabuklaşmasını azaltmak için formik asit kullanılmıştır. Formik asit dozajı için

optimum koşul 55 ppm olarak belirlenmiş ve bekleme süresi 1 aydan 6 aya çıkarılmıştır (Baba vd., 2015). Ayrıca CO₂ enjeksiyonu, metal silikat kabuklaşmasını önlemek için başka bir yaklaşımdır. Topçu vd. (2019) Tuzla JES kuyuları içerisinde çeşitli debilerde CO₂ gazı enjekte etmiş ve 20,6 m³/s CO₂ enjeksiyonunun 55 ppm formik asit enjeksiyonuna göre daha iyi performans gösterdiğini ve CO₂ gazı enjeksiyonunda daha az korozyon gözlemlendiğini vurgulamıştır (Topçu vd., 2019b). Böylelikle jeotermal sistemlerde açığa çıkan CO₂'in sistemden alınıp kuyulara enjekte edilmesi ile sürdürülebilir bir rota elde edilebileceği gösterilmiştir. Jeotermal sistemlerde pH modifikasyonu ve antiskalant uygulamasına yeni bir bakış açısı olarak CO₂'in antiskalant olarak kullanımına yönelik bir patent başvurusu da bulunmaktadır (Baba, 2020).

4.2. Antiskalant Uygulaması

Antiskalant kullanımı, kabuklaşma problemleriyle mücadelede en umut verici ve çevre dostu yöntemdir

ve karşılaşılan problemlere göre piyasada çok çeşitli antiskalant kimyasallar bulunmaktadır. Bu kimyasallar genellikle ticari ürünlerdir ve kabuktaki minerallerin kristal yapısını bozmak için kullanılmaktadır. Jeotermal kuyuların rezervuar sıcaklıklarına göre kalsit, silika, stibnit ve diğer olası kabuk oluşumlarını önlemek için antiskalantlar seçilir ve uygulamaları yapılır. Jeotermal sistemlerde antiskalant olarak çeşitli polimerik makromoleküller kullanılmıştır ve ticari olarak piyasada çok çeşitli antiskalantlar bulunmaktadır (Çiftçi vd., 2020). Ancak burada önemli olan sahanın fiziksel koşullarına (pH, sıcaklık, basınç vb.) ve kimyasal bileşimine göre sahaya uygun antiskalantı test etmek ve seçmektir. Potansiyel ticari antiskalantları seçmek için testlerin saha koşullarında yapılması meşakkatli ve maliyetli bir süreçtir. Bu nedenle, jeotermal yatakların laboratuvarında yapay olarak ve istenen koşullarda (geri akış veya otoklav tipi basınçlı reaktör ile) sentezi, antiskalant performans testlerini gerçekleştirmenin daha pratik ve ekonomik



Şekil 4- a) Geri distilasyon ve b) otoklav reaktör sistemlerinin şematik gösterimi (Çelik vd., 2017).

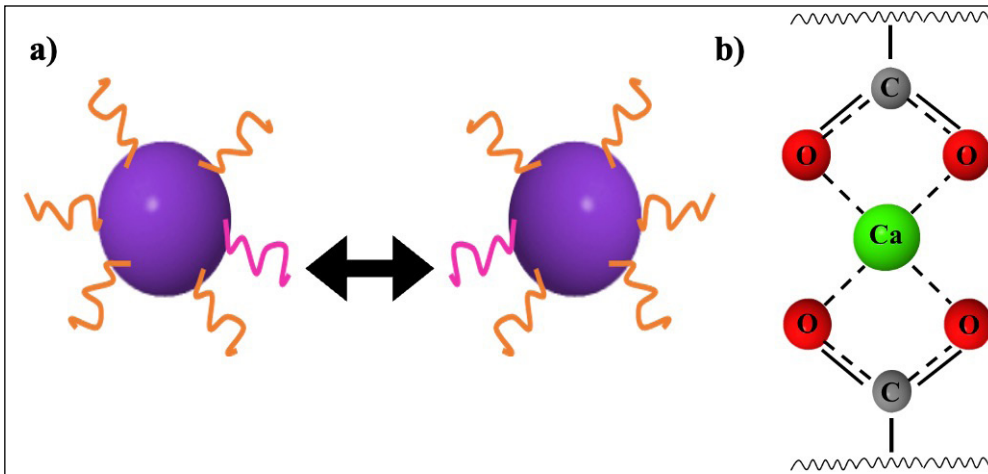
bir yoldur. Çelik vd. (2017) laboratuvarında yapay metal silikat birikintilerini sentezlemek için bir geri akış ve otoklav reaktör sistemi kullanmışlardır (Şekil 4a ve 4b).

Geri distilasyon sistemi atmosferik koşullar altında 90°C'ye ısıtılmış yuvarlak tabanlı bir hazneye sahiptir. Otoklav reaktörü ise kapalı bir kap, sıvı ve gaz girişleri, manyetik karıştırma monitörü ve sıcaklık – pH problemlerinden oluşmaktadır. Sıcak silikon yağı, kapalı kap içerisinde sirküle ederek cihazı 250 °C ye kadar ısıtır ve manyetik karıştırma motoru reaksiyon solüsyonunu 3000 rpm'e kadar karıştırır (Çelik vd., 2017). Bu sayede, antiskalant parametrelerinin optimizasyonu sırasında büyük miktarda kimyasal kullanılmadan gerçek bir jeotermal kuyunun koşulları laboratuvar koşullarında taklit edilebilir.

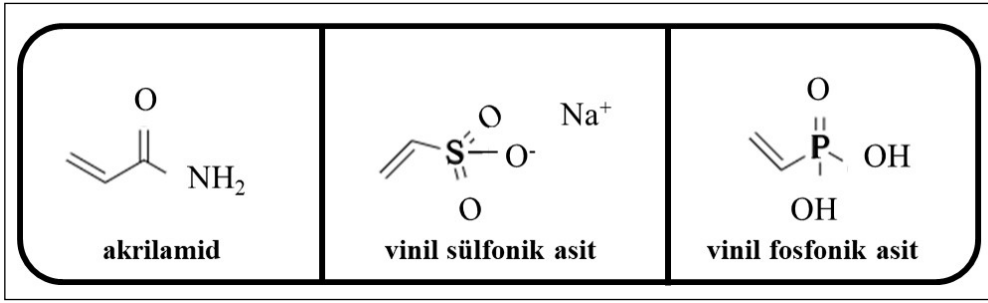
Kabuklaşmanın azaltılması için iki ana mekanizma vardır. Birincisi, salamurada oluşan koloidal partiküllerin stabilizasyonudur. Kolloidler sistemde çökmeye başlayan ilk katı parçacıklar oldukları için kabuklaşmanın habercisi olarak kabul edilir. Mikron altı çapa sahip olduklarından, geniş yüzey alanı/hacim oranına sahiptirler. Agregasyon ve aglomerasyon için güçlü bir eğilim kabuk oluşumu ile sonuçlanmaktadır. Agregasyon işlemine karşı kolloid yüzeyi kaplamak için sisteme dispersiyon ajanları uygulanarak partiküllerin yüzey enerjisi azaltılır ve istenmeyen topaklanma önlenir. İkinci mekanizma ise şelasyondur. Elektronca zengin fonksiyonel gruplar ile metal katyonları arasında bir

Coulomb etkileşimi gerçekleşir. Bu etkileşim metalin kabuklaşma oluşumuna katkıda bulunmasını engeller. Şekil 5b'de verilen şematik gösterimi, bir katyonun karboksilik asit grubu ile etkileşimini göstermektedir. Bununla birlikte, negatif yüklü organik bir grup için çok fazla sayıda katyon olabilir. Hem dispersiyon hem de şelasyon mekanizmalarının karşılaştırıldığında şelasyonun sadece bir ya da birkaç katyonla etkileştiği ancak kolloidlerin binlerce atomda fazlasının etkileşimi sonucu oluşan mikro metre altı yapılar olduğu söylenebilir. Şekil 6, bir otoklav reaktör sisteminde yapay olarak sentezlenmiş antiskalantların monomerlerini göstermektedir (Topçu vd., 2017). Antiskalantlar ve bu monomerler hem şelasyon hem de dispersiyon mekanizması ile çalışabilirler.

Topçu vd. (2017), metal katyonları için çeşitli şelatlayıcı gruplara sahip üç farklı monomeri birleştirerek dört farklı kopolimer geliştirmiştir. Akrilamidin (AM) homo ve kopolimerlerini, vinil sülfonik asidin (VSA) sodyum tuzunu ve vinil fosfonik asit (VPA) monomerlerini serbest radikal polimerizasyonu yoluyla sentezlenmiş ve metal-silikat kabuklaşmasına karşı kabuklaşma önleyici performansları bir otoklav sisteminde gerçek koşullar taklit edilerek incelenmiştir. Sentezlenen antiskalantların performansı, çöktürülen santrifüjleme ile uzaklaştırılmasından sonra dekantat solüsyonundaki iyon derişimi izlenerek değerlendirilmiştir. VSA açısından zengin kopolimerlerin, Fe ve Mg silikatlar için en umut verici antiskalant performansını gösterdiği raporlanmıştır.



Şekil 5- Kabuk oluşumunun temel mekanizmaları a) dispersiyon ve kolloidlerin topaklanmaya karşı sterik stabilizasyonu ve b) karboksilik asit grubu ile Ca^{2+} şelatlaması.



Şekil 6- Yapay olarak sentezlenen antiskalantların monomerlerinin moleküler yapısı (Topçu vd., 2017).

Metal-silikat çözünürlüğünün ise 137.6 °C'de ve 3.2 bar'da 45 dakika, 50 ppm derişimde, 50 mL antiskalant kullanıldığında çözünürlüğün 225 ppm'e yükseldiği görülmüştür.

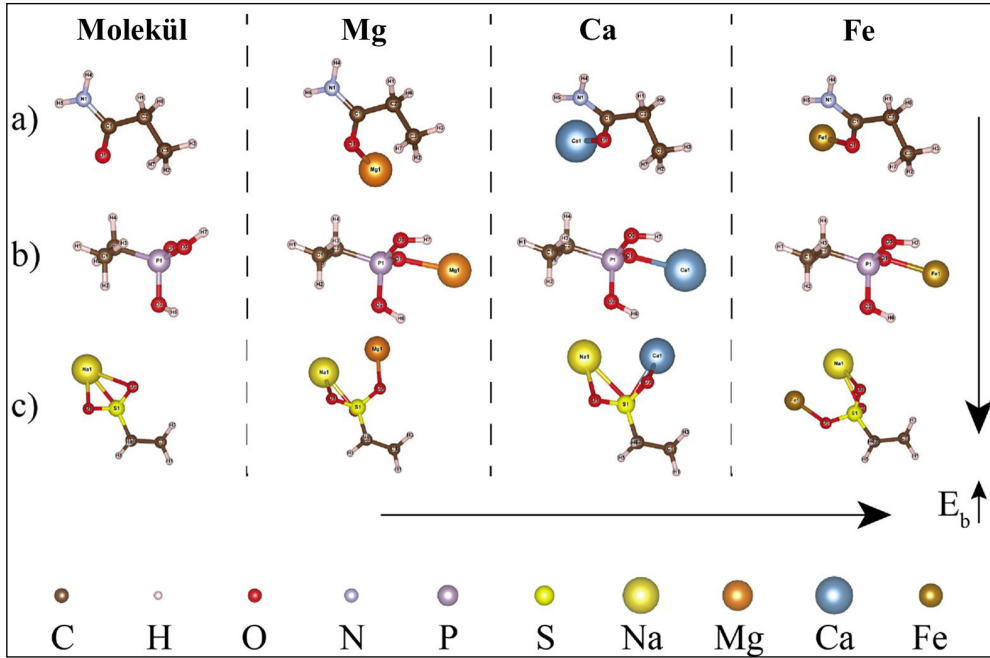
Laboratuvar deneyleri gerçekleştirilmeden metal şelat ajanlarının etkinliğini daha iyi anlamak için, antiskalantların yapısal özellikleri ve seçicilik performansı hakkında bilgi kuantum mekaniksel hesaplamalarla sağlanabilmekte ve bunları gerçekleştirmek için Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) kullanılabilir. Topçu vd. (2019b) sentezlenen antiskalantın seçilen metal iyonlarına (Mg^{2+} , Ca^{2+} ve Fe^{2+}) bağlanma enerjilerini hesaplamış ve şelasyon performanslarını araştırmıştır. Bu yaklaşım kullanılarak, moleküllerin şelatlama yeteneği deneylerden önce tahmin edilebilmekte ve hem zamandan hem de maliyetten tasarruf edilebilmektedir (Şekil 7).

Amin yapı birimleri, literatürde potansiyel silika antiskalantları olarak önerilmektedir. Chauhan vd. (2014) poliakrilamid ve poliakrilik asitle modifiye edilmiş alg çekirdeği kullanarak yıldız şeklinde biyoesinlenmiş bir polimer sentezlemiştir (Şekil 8). Bu çalışmanın sonuçlarının, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerden daha yüksek miktarda çözünür silika seviyelerine sahip olduğu raporlanmış ve bu yıldız şeklindeki kopolimerlerin 55°C'de 12 saatlik reaksiyon süresi boyunca yaklaşık %95 inhibisyon performansına sahip olduğunu vurgulanmıştır (Chauhan vd., 2014).

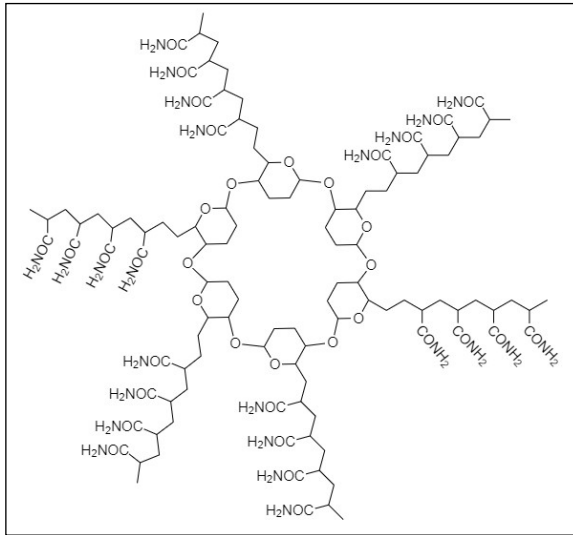
Şelatlama ajanları alternatif olarak silis çözünmesi için kullanılmaktadır. Fredd ve Fogler (1998), kalsiyum gibi metalleri şelatlamak için etilen diamin tetra asetik asit (EDTA) veya nitrilo triasetik asit (NTA) kullanmışlardır. İşlem sırasında şelatlama ajanı

kalsiyum iyonunu çözerek kalsitin kuyu yüzeyine taşınmasını sağlar. Şelatlama ajanları kullanılarak kalsit çözünme hızında mineral asitlerin kullanımına göre artış sağlanır, yani şelatlama ajanı daha uzun bir yol boyunca hareket eder ve yol boyunca tüm kırıklara girerek daha fazla kalsit çözer (Rose vd., 2007). Şelasyonun ana fikri, kabuklaşma iyonlarını jeotermal kuyuda çökmeden önce hapsetmek ve silis kolloidlerini stabilize ederek kabuk oluşumunu engellemektir (Topçu vd., 2019b). Polimerik moleküller, kolloidal silika parçacıklarının van der Waals kuvvetleri veya hidrojen bağı ile stabilizasyonu için kullanılmaktadır. Preari vd. (2014) literatürde iyonik olmayan ve yüzey aktif madde olarak kullanılan polietilen glikolü (PEG) kullanmış ve PEG ile silis türleri arasındaki etkileşimi nötr koşullarda hidrojen bağı yoluyla araştırmıştır. PEG, tipik bir dispersiyon ajanıdır ve aslında bir yüzey aktif reaktiftir. Kolloidlerin yüzeyine adsorbe olur ve tek tek silika parçacıklarının toplanmasını ve topaklanmasını önler (kolloidal stabilizasyon). Dispersiyon ajanının moleküler ağırlığı, kolloidlerin bilinen boyutunun stabilizasyonu için kritiktir. Daha küçük kolloidler daha hafif moleküler ağırlıklı dispersiyon ajanlarına ihtiyaç duymaktadır. Poli (vinil alkol) ve poli (vinil pirolidon), bu ajan grubunun bilinen örnekleridir.

Pozitif yüklü gruplara sahip polimerler, protonlanmış aminler ve fosfonyum içeren bileşikler silikat kabuklaşmasını önleme uygulamaları için umut vaat eden adaylardır ve sıklıkla tercih edilmektedirler (Daniloytseva vd., 2011; Demadis vd., 2008; 2012a, b, c; Demadis ve Neofotistou, 2007; Spinde vd., 2011). Topçu vd. (2019b) çeşitli moleküler ağırlıklarına sahip polietilen gloykol, polivinil alkol, polivinilsülfonik asit (PVSA), polivinilfosfonik asit ve poliakrilamidi silika hedefli metal-silikat



Şekil 7- Antiskalant molekülleri ile metal iyonlarının etkileşiminin şematik gösterimi a) akrilamid, b) vinilfosfonik asit ve c) vinil sülfonik asidin sodyum tuzu (Topçu vd., 2019b).



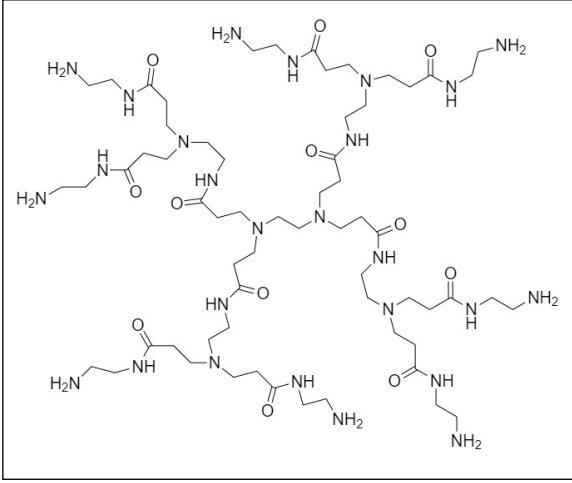
Şekil 8- Alg çekirdekli yıldız şeklindeki poliakrilamid dendrimerinin yapısı (Chauhan vd., 2014).

antiskalantlar olarak kullanmışlardır. Ayrıca ortosilikasit polikondensasyonunun önlenebileceğini de polimer zincirlerinin üzerindeki eter ve alkol kısımları tarafından Fe^{2+} , Mg^{2+} ve Ca^{2+} gibi çeşitli metal katyonlarının varlığında kanıtlamışlardır. Bu katyonlar, polikondensasyon reaksiyonu için katalizör görevi görmelerinin yanı sıra silikat çözünürlüğünün sadece sıcak jeotermal kuyularda değil aynı zamanda

soğuk endüstriyel su sistemlerinde de PEG ve PVSA karışımı kullanılarak artırılmasını sağlamışlardır. Sonuçlara göre $137.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve 3.2 bar 'da 100 ppm PEG ve 25 ppm PVSA karışım olarak kullanıldığında çözülmüş silis derişimi 130 'dan 420 ppm 'e yükselmiştir.

Dendrimerler, dallanmış küresel yapıda olan ve silika inhibitörü olarak oldukça etkili çalışan başka bir antiskalant sınıfıdır. Poliaminoamid (PAMAM) dendrimerler, amin fonksiyonel gruplara sahiptir ve negatif yüklü silika ile etkileşime girebilirler. Demadis vd. (2008) iyonik etkileşimlerin silika ölçeklenmesi üzerindeki önemini göstermiştir ve yüksek katyonik yük yoğunluklarında, $-\text{NH}_3^+$ gruplarının saldırısı nedeniyle silika grupları ile etkileşime girdiklerini göstermişlerdir (Demadis ve Neofotistou, 2007; Neofotistou ve Demadis, 2004). PAMAM dendrimerlerindeki farklı fonksiyonel grupların, silika kabuklaşmasının önlenmesinde önemli etkileri vardır.

$-\text{COOH}$ grupları, anyonik silika ve deproton edilmiş COO^- grupları arasındaki itici kuvvetler nedeniyle verimli olmazken, $-\text{NH}_2$ gruplarına sahip dendrimerler (Şekil 9) silika kabuklaşmasının önlenmesi üzerinde de dikkate değer bir etkiye sahiptir (Neofotistou ve Demadis, 2004). Elde



Şekil 9- PAMAM'ın -NH₂ gruplarına sahip dendrimerinin kimyasal yapısı (Neofotistou ve Demadis, 2004).

ettikleri sonuçlara göre, 40 ppm -NH₂ gruplu PAMAM silika derişimini 171 ppm'den 384 ppm'e çıkarmıştır. Bununla birlikte, bu dendrimerlerin dozajı, silika kabuklaşmasının önlenmesi için önemli bir parametredir.

Antiskalantların uygulanması sırasında beyaz kabuk oluşumu, protonlanmış -NH₃⁺ gruplarının anyonik silis grupları ile kompleks oluşturması nedeniyle inhibitörlerin performansının zamanla kaybolduğunu gösterir. Neofotistou ve Demadis (2004), PAMAM-SiO₂ kompleksinin flokülasyon etkisini önlemek için anyonik bir polimerin eklenmesini önermiş ve anyonik polimer olarak karboksimetilinülin (CMI) polimerini kullanılmışlardır. Böylece CMI üzerinde deproton edilmiş -COO⁻ gruplarının anyonik grupları, PAMAM dendrimeri üzerindeki -NH₃⁺ gruplarını nötrale ederek -NH₂ ve SiO₂'nin sistemde flokülasyonunu önlemiştir. Sonuçlara göre, 40 ppm'lik bir CMI dozu inhibisyon performansı için yeterli bir miktardır. Anyonik bir polimer olarak poliepoksisüksinik asit (PESA), Zhang vd. (2011) tarafından adipik asit/amin uçlu polieter kopolimerinin -NH₂ grupları ile silika partiküllerinin etkileşimi ile oluşan beyaz kabuğun önlenmesi için kullanılmıştır. 20 ppm PESA ve 40 ppm kopolimer kullanıldığında pozitif yükleri nötrale ettiği gözlemlenmiştir. Gill (2011) tarafından silika polimerizasyonunu geciktirmek ve polimerleşmiş silikayı bozundurmamak için bir akrilik asit ve hidroksi polietoksi eter kopolimeri kullanılmıştır. Polietilenemin (PEI) de ayrıca bir kabuklaşma önleyici olarak kullanılmış ve Demadis ve Stathouloupoulou (2006), bu -NH₂

gruplu polimerin etkinliğini PAMALAM dendrimeri ile karşılaştırmıştır. Sonuçlara göre, her iki katyonik polimerin de silis çözünürlüğünü arttırdığı, ancak yüksek pozitif yük yoğunluğunun inhibitörün anyonik koloidal silika ile birlikte çökmesine neden olurken, düşük yük yoğunluğunun ise inhibitörü daha düşük dozlarda etkisiz hale getirdiği gözlemlenmiştir. 10 ppm PEI 24 saatte %55 inhibisyon etkinliğine ulaşırken, 80 ppm PAMALAM dendrimeri %60 inhibisyon göstermektedir.

5. Genel Bakış

Jeotermal sahanın kimyasından bağımsız olarak tüm jeotermal enerji santrallerinde kabuklaşma gözlenmektedir. Jeotermal sistemler, özellikle elektrik enerjisinin elde edildiği sistemler mineral bakımından oldukça yoğundur. Örneğin, Tuzla (Çanakkale) ve Seferihisar (İzmir) gibi yüksek derecede korozif akışkanlara sahip bazı jeotermal sahalar bulunmaktadır. Akışkandaki toplam iyon derişiminin genellikle 5.000 ppm'i aştığı bu tip sahalarda kabuklaşma ve korozyona bağlı olarak birçok sorun ortaya çıkmaktadır (Baba, 2015). Yüksek mineral derişimine ek olarak, dikkate alınması gereken bir diğer konu da jeotermal sistemlerin dinamik doğasıdır. Enerji santralleri büyük miktarda tuzlu akışkan üretir, böylece rezervuar zamanla değişir, oluşan kabuğun kimyası değişebilir ve var olan sorunların üzerine yeni sorunlar eklenebilir. Kabuk oluşumu tamamen önlenemeyebilir ancak kabul edilebilir bir miktara indirilebilmektedir. Bu derlemede jeotermal sistemlerde kabuklaşma önleyici olarak kullanılabilecek çeşitli potansiyel yapılardan bahsedilmiştir. Bu kimyasalların performansları, ilgilenilen jeotermal enerji santralinin sıcaklığına ve tuzluluğuna bağlı olarak değişmektedir. Jeotermal santrallerin performansını artırmak için en iyi antiskalantı bulmak için her saha için özel bir çalışma yapılmalıdır. Potansiyel olarak belirlenen kimyasal ve ticari antiskalantların performansı, hali hazırda saha koşullarını kullanan basınçlı reaktörler tarafından test edilebilmektedir. Ayrıca, en iyi fonksiyonel antiskalant molekül grubunun seçimi için de laboratuvar çalışmalarından önce kuantum mekaniksel hesaplamalar kullanılabilmektedir.

Katkı Belirtme

Dornadula CHANDRASEKHARAM bu derlemeye katılımını desteklemesinden dolayı TÜBİTAK'a (Proje No: 120C079) teşekkür etmektedir.

Değinen Belgeler

- Akhmedov, G. Y. 2009. Kinetics of growth of calcium carbonate deposits in geothermal systems. *Thermal Engineering* 56, 909–913.
- Andhika, M., Castaneda, M. C. H., Regenspurg, S. 2015. Characterization of silica precipitation at geothermal conditions, in: *World Geothermal Congress*.
- Ármansson, H., Hardardóttir, V. 2010. Geochemical patterns in saline high temperature geothermal systems. *Water-Rock Interaction* 133–136.
- Arnorsson, S. 1989. Deposition of calcium carbonate minerals from geothermal waters- Theoretical considerations. *Geothermics* 18, 33–39.
- Baba, A. 2015. Application of geothermal energy and its environmental problems in Turkey. *International Journal of Global Environmental Issues* 14, 321–331.
- Baba, A., Ármansson, H. 2006. Environmental impact of the utilization of geothermal areas. *Energy Sources, Part B: Economics, Planning and Policy* 1, 267–278.
- Baba, A., Chandrasekharam, D. 2022. Geothermal resources for sustainable development: A case study. *International Journal of Energy Resources* 46, 20501–20518.
- Baba, A., Sözbilir H. 2012. Source of arsenic based on geological and hydrogeochemical properties of geothermal systems in Western Turkey. *Chemical Geology* 334, 364–377.
- Baba, A., Demir, M. M., Koç, G. A., Tuğcu, C. 2015. Hydrogeological properties of hyper-saline geothermal brine and application of inhibiting siliceous scale via pH modification. *Geothermics* 53, 406–412.
- Baba, A., Demir, M.M., Koc, G., Avci, İ. 2020. Geothermal power plant system used as a line inhibitor to prevent the scaling of greenhouse gases emitted from the system. Patent number: WO2021145839A3.
- Barelli, A., Corsi, R., del Pizzo, G., Scali, C. 1982. A two-phase flow model for geothermal wells in the presence of non-condensable gas. *Geothermics* 11, 175–191.
- Bott, T. R. 1995. Fouling of heat exchangers.
- Boulos, R. A., Zhang, F., Tjandra, E. S., Martin, A. D., Spagnoli, D., Raston, C. L. 2014. Spinning up the polymorphs of calcium carbonate. *Scientific Reports* 4.
- Brophy, P. 1997. Environmental advantages to the utilization of geothermal energy. *Renewable Energy*.
- Brown, K. 2011. Antimony and arsenic sulfide scaling in geothermal binary plants. *International Workshop on Mineral Scaling*.
- Buscarlet, E., Richardson, I., Addison, S., Moon, H., Quinao, J. 2016. Geochemical Modelling of Plant and Reservoir Processes at the Ngatamariki Geothermal Field. *38th New Zealand Geothermal Workshop*.
- Cappetti, G., D'Olimpio, P., Sabatelli, F., Tarquini, B. 1995. Inhibition of antimony sulphide scale by chemical additives: Laboratory and field test results. *World Geothermal Congress, Firenze*.
- Chandrasekharam, D., Baba, A. 2022. Carbon dioxide emissions mitigation strategy through enhanced geothermal systems: Western Anatolia, Turkey. *Environmental Earth Sciences* 81.
- Chauhan, K., Patiyal, P., Chauhan, G. S., 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 Resources* 56, 225–233.
- Corsi, R. 1986. Scaling and corrosion in geothermal equipment: Problems and preventive measures. *Geothermics* 15, 839–856.
- Çelik, A., Topçu, G., Baba, A., Akdoğan, Y., Şentürk, U., Demir, M. M. 2017. Experimental modeling of silicate-based geothermal deposits. *Geothermics* 69, 65–73.
- Çiçek, A. 2020. The electric power production targeted Unconventional Geothermal Systems (UGS), some conceptual designs and their thermodynamics classification. *Bulletin of the Mineral Research and Exploration* 163, 211–228.
- Çiftçi, C., Karaburun, E., Tonkul, S., Baba, A., Demir, M. M., Yeşilnacar, M. İ. 2020. Testing the performance of various polymeric antiscalants for mitigation of Sb-Rich precipitates mimicking stibnite-based geothermal deposits. *Geofluids* 2020.
- Daniloytseva, E. N., Pal'shin, V. A., Likhoshway, Y. V., Annikov, V. V. 2011. Condensation of silicic acid in the presence of co (1-vinylimidazole–acrylic acid). *Advance Science Letter* 4.
- Deendarlianto, K., Itoi, R. 2021. Numerical study of the effects of CO₂ gas in geothermal water on the fluid-flow characteristics in production wells. *Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics* 15, 111–129.

- Demadis, K. D. 2005. A structure/function study of polyaminoamide dendrimers as silica scale growth inhibitors. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 80, 630–640.
- Demadis, K. D. 2010. Recent developments in controlling silica and magnesium silicate foulants in industrial water systems, *The Science and Technology of Water Treatment*, 179–203.
- Demadis, K. D., Mavredaki, E. 2005. Green additives to enhance silica dissolution during water treatment. *Environmental Chemistry Letters* 3, 127–131.
- Demadis, K. D., Stathoulopoulou, A. 2006. Solubility enhancement of silicate with polyamine/polyammonium cationic macromolecules: Relevance to silica-laden process waters. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45, 4436–4440.
- Demadis, K. D., Neofotistou, E. 2007. Synergistic effects of combinations of cationic polyaminoamide dendrimers/anionic polyelectrolytes on amorphous silica formation: A bioinspired approach. *Chemistry of Materials* 19, 581–587.
- Demadis, K. D., Ketsetzi, A., Pachis, K., Ramos, V. M. 2008. Inhibitory effects of multicomponent, phosphonate-grafted, zwitterionic chitosan biomacromolecules on silicic acid condensation. *Biomacromolecules* 9, 3288–3293.
- Demadis, K. D., Ketsetzi, A., Sarigiannidou, E. M. 2012a. Catalytic effect of magnesium ions on silicic acid polycondensation and inhibition strategies based on chelation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 9032–9040.
- Demadis, K. D., Somara, M., Mavredaki, E. 2012b. Additive-driven dissolution enhancement of colloidal silica. 3. fluorine-containing additives. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 51, 2952–2962.
- Demadis, K. D., Tsistraki, A., Popa, A., Ilia, G., Visa, A. 2012c. Promiscuous stabilisation behaviour of silicic acid by cationic macromolecules: The case of phosphonium-grafted dicationic ethylene oxide bolaamphiphiles. *RSC Advances* 2, 631–641.
- Demir, M. M., Baba, A., Atilla, V., İnanlı, M. 2014. Types of the scaling in hyper saline geothermal system in northwest Turkey. *Geothermics* 50, 1–9.
- Dewey J. F., Şengör A. M. C. 1979. Aegean and surrounding regions: Complex multiplate and continuum tectonics in a convergent zone. *GSA Bulletin* 90, 84–92.
- Dogan, I., Demir, M. M., Baba, A. 2014. Scaling problem of the geothermal system in Turkey.
- Ellis, A. J., Mahon, W. A. J. 1977. Chemistry and geothermal systems.
- Fredd, C. N., Fogler, H. S. 1998. The influence of chelating agents on the kinetics of calcite dissolution. *Journal of Colloid Interface Science* 204, 187–197.
- Gallup, D.L. 1993. The use of reducing agents for control ferric silicate scale deposition. *Geothermics* 22, 39–48.
- Gallup, D. L. 1997. Aluminum silicate scale formation and inhibition: Scale characterization and laboratory experiments. *Geothermics* 26, 4, 483–499.
- Gallup, D. L., 2002. Investigations of organic inhibitors for silica scale control in geothermal brines. *Geothermics* 31, 415–430.
- Gallup, D. L., 2011. Brine pH modification scale control technology. 2. A review Mercury contamination in the oil and gas industry. *GRC Transactions* 35.
- Gallup, D. L., Barcelon, E. 2005. Investigations of organic inhibitors for silica scale control from geothermal brines–II. *Geothermics* 34, 756–771.
- Gallup, D. L., Sugiaman, F., Capuno, V., Manceau, A. 2003. Laboratory investigation of silica removal from geothermal brines to control silica scaling and produce usable silicates. *Applied Geochemistry* 18, 1597–1612.
- Gill, J. S., 1993. Inhibition of silica-silicate deposit in industrial waters. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 74, 1, 101 – 106.
- Gill, J. S., 2011. New Inhibitors for silica and calcium carbonate control in geothermal. *International Workshop on Mineral Scaling*.
- Gören, A. Y., Topcu, G., Demir, M. M., Baba, A. 2021. Effect of high salinity and temperature on water–volcanic rock interaction. *Environmental Earth Science* 80.
- Gunnarsson, I., Arnórsson, S. 2005. Impact of silica scaling on the efficiency of heat extraction from high-temperature geothermal fluids. *Geothermics* 34, 320–329.
- Gunnlaugsson, E., Ármannsson, H., Thorhallsson, S., Steingrímsson, B. 2014. Problems in geothermal operation scaling and corrosion. *Utilization of Low- and Medium-Enthalpy Geothermal Resources and Financial Aspects of Utilization*, 1–18.

- Haklıdır, F. S. T., Balaban, T. Ö., 2019. A review of mineral precipitation and effective scale inhibition methods at geothermal power plants in West Anatolia (Turkey). *Geothermics* 80, 103–118.
- Hibara, Y., Tazaki, S., Kuragasaki, M. 1990. Advanced H₂S gas treatment system for geothermal power plant–geothermal gas injection technology. *Geothermal Science and Technology* 2.
- Hirowatari, K. 1996. Scale prevention method by brine acidification with biochemical reactors. *Geothermics* 25.
- Hoyer, D., Kevin, K., Darrell, G. 1991. Salton Sea Unit 2-innovations and successes. *Geothermal Resources Council - Transactions* 15.
- Ichikuni, M. 1983. Chemistry of silica formed from geothermal waters. *Chikyukagaku* 17, 137–141.
- Ikeda, R., Ueda, A. 2017. Experimental field investigations of inhibitors for controlling silica scale in geothermal brine at the Sumikawa geothermal plant, Akita Prefecture, Japan. *Geothermics* 70, 305–313.
- Inanlı, M., Atilla, V. 2011. Metal silicate formation at Tuzla geothermal brine lines, in: *Proceedings International Workshop on Mineral Scaling*.
- Karabelas, A. J., Andritsos, N., Koutsoukos, P.G., 2002. Scale formation in geothermal plants international summer school on direct application of geothermal energy scale formation in geothermal plants. *international Summer School on Direct Application of Geothermal Energy*.
- Karaburun, E., Sözen, Y., Çiftçi, C., Sahin, H., Baba, A., Akbey, Ü., Yeşilnacar, M. İ., Erdim, E., Regenspurg, S., Demir, M. M. 2022. Experimental modeling of antimony sulfides-rich geothermal deposits and their solubility in the presence of polymeric antiscalants. *Geothermics* 104, 102452.
- Kaypakoğlu, B., Sisman, M., Aksoy, N. 2012. Preventive methods for scaling and corrosion in geothermal fields. *New Zealand Geothermal Workshop 2012 Proceedings*.
- Kevin, B. 2013. *Mineral scaling in geothermal power production*. Reykjavik, Iceland: United Nations University.
- Kiyota, Y., Uchiyama, N. 2011. Silica scale prevention effects of brine pH modification at Hatchobaru power station, Japan, in: *Proceedings International Workshop on Mineral Scaling*.
- Lee, B. H., Lin, C. K., Chuang, C. W., Liu, L., Lee, H., Liu, C. 2015. A test of calcium carbonate scale inhibition in Chingshui Geothermal Field, Taiwan. *World Geothermal Congress*.
- Leitzell, K., Caud, N. 2021. Climate change widespread, rapid, and intensifying . *Intergovernmental Panel on Climate Change*.
- Lichti, K. A., Brown, K. L. 2013. Prediction and Monitoring of Scaling and Corrosion in pH Adjusted Geothermal Brine Solutions. *Corrosion*.
- Mahon, W. A. J. 1966. Silica in hot water discharged from drillholes at Wairakei, New Zealand. *New Zealand Journal of Science* 9, 135–144.
- Mccartney, T. R., Gharaibeh, S., Shank, R. 2017. Improved methods for removal of silicate deposits. *Heat Exchanger Fouling and Cleaning*.
- Mineral Research and Exploration Institute (MTA). 1980. *Hot and mineral water inventory*. Ankara.
- Montanari, D., Minissale, A., Doveri, M., Gola, G., Trumpy, E., Santilano, A., Manzella, A. 1994. Geothermal resources within carbonate reservoirs in western Sicily (Italy): A review. *Earth Science Reviews* 169, 180–201.
- Mundhenk, N., Huttenloch, P., Sanjuan, B., Kohl, T., Steger, H., Zorn, R. 2013. Corrosion and scaling as interrelated phenomena in an operating geothermal power plant. *Corrosion Science* 70, 17–28.
- Mutlu, H., Güleç, N. 1998. Hydrogeochemical outline of thermal waters and geothermometry applications in Anatolia (Turkey). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 85, 495–515.
- Nancollas, G. 1982. Formation of Scales of Calcium Carbonate Polymorphs: The Influence of Magnesium Ion and Inhibitors.
- Nassif, N., Livage, J., 2011. From diatoms to silica-based biohybrids. *Chemical Society Reviews* 40, 849–859.
- Neofotistou, E., Demadis, K. D. 2004. Silica scale inhibition by polyaminoamide STARBURST® dendrimers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 242, 213–216.
- Öngen, A. S., Ergüler, Z. A. 2021. The effect of urban heat island on groundwater located in shallow aquifers of Kütahya city center and shallow geothermal energy potential of the region, Turkey. *Bulletin of the Mineral Research and Exploration* 165, 217–234.
- Owen, L. B., Michels, D. E. 1984. *Geochemical engineering reference manual*.

- Owusu, P. A., Asumadu-Sarkodie, S. 2016. A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. *Cogent Engineering* 3, 1.
- Pambudi, N. A., Itoi, R., Yamashiro, R., Alam, B. Y. C. S., Tusara, L., Jalilinasrabad, S., Khasani, J. 2015. The behavior of silica in geothermal brine from Dieng geothermal power plant, Indonesia. *Geothermics* 54, 109–114.
- Patzay, G., Karman, F. H., Pota, G. 2003. Preliminary investigations of scaling and corrosion in high enthalpy geothermal wells in Hungary. *Geothermics* 32, 627–638.
- Petkowski, J. J., Bains, W., Seager, S. 2020. On the Potential of Silicon as a Building Block for Life. *Life* 10.
- Petrucci, R. H., Herring, G. F., Madura, J. D., Bissonette, C. 2011. *General Chemistry: Principles and Modern Applications*, 10th ed. Pearson Education.
- Preari, M., Spinde, K., Lazic, J., Brunner, E., Demadis, K. D. 2014. Bioinspired Insights Into Silicic Acid Stabilization Mechanisms: The Dominant Role of Polyethylene Glycol-Induced Hydrogen Bonding. *Journal of American Chemical Society* 136.
- Putranto, W. A., Umardhani, Y., Sulisty, Yurianto, Bayuseno, A. P. 2018. Analysis of calcium carbonate polymorphs deposited in water piping system and the effect of tartaric acid additive. *MATEC Web of Conferences*.
- Rafferty, K. 1999. *Scaling in geothermal heat pump systems*. Idaho Falls.
- Ramos-Candelaria, M., Cabel, A. C., Buñing, B. C., Noriega, M. T. 2000. Calcite inhibition field trials at the Mindanao Geothermal Production Field (MGPF), Philippines. *World Geothermal Congress*.
- Rangel, G., Pereira, V., Ponte, C., Thorhallsson, S. 2019. Reaming calcite deposits of well PV8 while discharging: A successful operation at Riberia Grande geothermal field, São Miguel Island, Azores, *European Geothermal Congress*.
- Raymond, J., Williams-Jones, A. E., Clark, J. R. 2005. Mineralization associated with scale and altered rock and pipe fragments from the Berlin geothermal field, El Salvador; implications for metal transport in natural systems. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 145, 81–96.
- Reyes, A. G., Trompeter, W. J., Britten, K., Searle, J. 2003. Mineral deposits in the Rotokawa geothermal pipelines, New Zealand. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 119, 215–239.
- Rose, P., Xu, T., Kovac, K., Mella, M., Pruess, K. 2007. Chemical stimulation in near-wellbore geothermal formations: Silica dissolution in the presence of calcite at high temperature and high pH. *Thirty-Second Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*.
- Ryley, D. 1980. The mass discharge of a geofluid from a geothermal reservoir—well system with flashing flow in the bore. *Geothermics* 9, 221–235.
- Satman, A., Uğur, Z., Onur, M. 1999. The effect of calcite deposition on geothermal well inflow performance. *Geothermics* 28, 425–444.
- Schwerin D. L., Hatcher J. D. 2022. *Hydrofluoric Acid Burns*.
- Şener, F., Baba, A., Uzelli, T., Akkuş, İ., Mertoğlu, O. 2022. *Geothermal Energy Strategy of Turkey*.
- Siega, F. L., Herras, E. B., Buñing, B. C., 2005. Calcite scale inhibition: the case of Mahanagdong wells in Leyte geothermal production field, Philippines. *World Geothermal Congress*.
- Simmons, S. F., Christenson, B. W. 1994. Origins of calcite in a boiling geothermal system. *American Journal of Science* 294, 361–400.
- Sousa, M. F., Bertran, C. A. 2014. New methodology based on static light scattering measurements for evaluation of inhibitors for in bulk crystallization. *Journal of Colloid Interface Science* 420, 57–64.
- Spinde, K., Pachis, K., Antonakaki, I., Paasch, S., Brunner, E., Demadis, K. D. 2011. Influence of polyamines and related macromolecules on silicic acid polycondensation: Relevance to “soluble silicon pools”? *Chemistry of Materials* 23, 4676–4687.
- Tobler, D. J., Benning, L. G. 2013. In situ and time resolved nucleation and growth of silica nanoparticles forming under simulated geothermal conditions. *Geochim Cosmochim Acta* 114, 156–168.
- Tonkul, S., Baba, A., Demir, M. M., Regenspurg, S. 2021. Characterization of Sb scaling and fluids in saline geothermal power plants: A case study for Germencik Region (Büyük Menderes Graben, Turkey). *Geothermics* 96.
- Topçu, G., Celik, A., Baba, A., Demir, M. M. 2017. Design of polymeric antiscalants based on functional vinyl monomers for (Fe, Mg) silicates. *Energy and Fuels* 31.

- Topçu, G., Çelik, A., Kandemir, A., Baba, A., Sahin, H., Demir, M. M. 2019a. Increasing solubility of metal silicates by mixed polymeric antiscalants. *Geothermics* 77, 106–114.
- Topçu, G., Koç, G. A., Baba, A., Demir, M. M., 2019b. The injection of CO₂ to hypersaline geothermal brine: A case study for Tuzla region. *Geothermics* 80, 86–91.
- Tubular Exchanger Manufacturers Association, 1952. Standard of Tubular Exchanger Manufacturers Association.
- Ueckert, M., Wismeth, C., Baumann, T. 2020. Crystallization of calcium carbonate in a large-scale push–pull heat storage test in the Upper Jurassic carbonate aquifer. *Geothermal Energy* 8.
- Ueda, A., Kato, H., Miyauchi, T., Kato, K. 2003. Investigation of pH control method to avoid silica scaling in the Sumikawa geothermal field. *Journal of the Geothermal Research Society of Japan* 25, 163–177.
- Utami, P. 2000. Characteristics of the Kamojang geothermal reservoir (West Java) as revealed by its hydrothermal alteration mineralogy. *World Geothermal Congress*.
- Wangen, M., Sagen, J., Bjørnstad, T., Johansen, H., Souche, A. J. R. 2016. Models for calcium carbonate precipitation in the near-well zone by degassing of CO₂. *The Open Petroleum Engineering Journal* 9, 178–194.
- Wilson, N., Webster-Brown, J., Brown, K. 2007. Controls on stibnite precipitation at two New Zealand geothermal power stations. *Geothermics* 36, 330–347.
- Wong, L., Suratwala, T., Feit, M. D., Miller, P. E., Steele, R. 2009. The effect of HF/NH₄F etching on the morphology of surface fractures on fused silica. *Journal of Non-Crystalline Solids* 355, 797–810.
- Yokoyama, T., Ueda, A., Kato, K., Mogi, K., Matsuo, S. 2002. A study of the alumina–silica gel adsorbent for the removal of silicic acid from geothermal water: increase in adsorption capacity of the adsorbent due to formation of amorphous aluminosilicate by adsorption of silicic acid. *Journal of Colloid and Interface Science* 252, 1–5.
- Zarrouk S. J., Purnanto M. H. 2014. Geothermal steam-water separators: Design overview. *Geothermics* 53, 236–254.
- Zarrouk, S. J., Moon, H. 2014. Efficiency of geothermal power plants: A worldwide review. *Geothermics* 51, 142–153.
- Zhang, B. R., Chen, Y. N., Li, F. T. 2011. Inhibitory effects of poly(adipic acid/amine-terminated polyether D230/diethylenetriamine) on colloidal silica formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 385, 11–19.