

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBONDİOKSİT GAZININ JEOTERMAL
AKIŞKANLAR İÇERİSİNDEKİ
ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN İNCELENMESİ

Gizem KILINÇ

Ekim, 2015
İZMİR

KARBONDİOKSİT GAZININ JEOTERMAL AKIŞKANLAR İÇERİSİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN İNCELENMESİ

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Jeotermal Enerji Anabilim Dalı

Gizem KILINÇ

Ekim, 2015

İZMİR

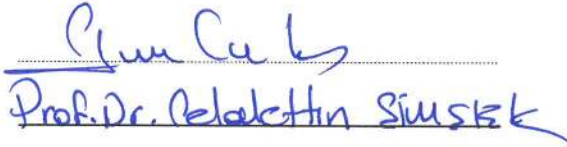
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

GİZEM KILINÇ, tarafından **PROF. DR. NİYAZİ AKSOY** yönetiminde hazırlanan **“KARBONDİOKSİT GAZININ JEOTERMAL AKIŞKANLAR İÇERİSİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN İNCELENMESİ”** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

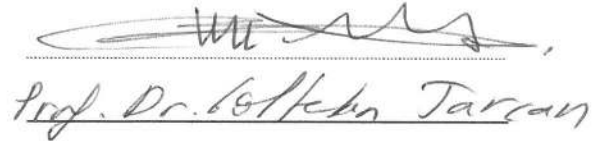


Prof. Dr. Niyazi AKSOY

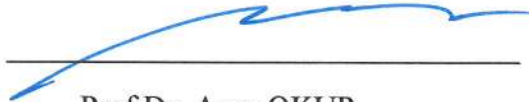
Yönetici



Jüri Üyesi



Jüri Üyesi



Prof. Dr. Ayşe OKUR

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Enerji sektörü, lisans eğitimim boyunca ilgimi çeken bir konu olmuş ve jeotermal alanında eğitim almaya karar vermiştim. Bu yüksek lisans eğitimim boyunca kendimi jeotermal enerjinin yanı sıra su kimyası, su analizleri, Aquachem-PhreeqC ve Petrasim-Tough2 programlarında geliştirme imkanı buldum.

Öncelikle eğitim hayatım boyunca desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen, hep yanımda olan annem ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu süreçte danışmanım Prof. Dr. Niyazi Aksoy'un yürütücülüğündeki "112M942" no'lu "Jeotermal Sahalarda Üretim Sırasında Açığa Çıkan Sera Gazlarının Rezervuara Enjeksiyonu" başlıklı TÜBİTAK projesinde bursiyer olarak görev aldım. Hem bu proje hem de tezim için, bana kendimi geliştirme ve çalışma imkanı sağlayan Niyazi Aksoy'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Proje boyunca Aquachem programında yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Halim Mutlu ve Prof. Dr. Celalettin Şimşek'e, su kimyası konusunda kendimi geliştirmeme yardımcı olan Öğr. Gör. Dr. Özge Gök'e teşekkürlerimi sunmak isterim.

Son olarak, yüksek lisans eğitimimde tanışma fırsatı bulduğum bana hep destek olan Yrd. Doç. Dr. Sevgi Tokgöz Güneş'e, Torbalı Meslek Yüksekokulu bünyesindeki öğretim üyeleri ve çalışanlarına yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Gizem KILINÇ

KARBONDİOKSİT GAZININ JEOTERMAL AKIŞKANLAR İÇERİSİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNÜN İNCELENMESİ

ÖZ

Bu tezde, jeotermal işletmelerde salınan karbondioksitin jeotermal rezervuara reenjekte edilen suda çözünerek tekrar basılması incelenmiştir. Tezin amacı; çevrenin korunması, jeotermal işletmelerin karbon vergisine maruz kalmaması ve karbon azaltım gelirlerinden pay almasıdır. Ayrıca yapılan araştırmalar ve çalışmalar esnasında; karbondioksitin rezervuara enjekte edilmemesi durumunda, rezervuar basıncı ve sıcaklığı korunsaydı, rezervuardaki karbondioksit kısmi basıncının azalmasının, kuyuların üretkenliğini azaltacağı görülmüştür. Böylece karbondioksitin jeotermal rezervuarlara yeniden basılması çevrenin korunmasının yanı sıra, sürdürülebilir üretim için de önemli katkılar sağlayacağı ortaya çıkmıştır.

Birçok karbon tutum projesinden farklı olarak, bu tezde karbondioksit rezervuara gaz fazında değil, reenjekte edilen suda çözündükten sonra basılmaktadır. Karbondioksit, suda kolay ve hızlı çözünen bir gazdır. Tezde jeotermal işletmeden atmosfere salınan karbondioksit, bir kompresör yardımı ile enjekte edilen su içerisine basılmakta ve çözünme basıncının üstündeki bir değere kadar sıkıştırılarak enjeksiyon kuyusuna basılmaktadır. Enjeksiyon kuyularında artan basınç, pompalama ve kompresör işletme giderlerini arttırmaktadır. İşletme maliyetini düşürmek ve reenjeksiyon basıncını azaltmak için, basılmak istenen tüm karbondioksitin enjekte edilen tüm suda çözünmesi en düşük maliyetli çözüm olmaktadır.

Tezin jeotermal sahalarda uygulanması halinde, karbondioksit emisyonu yapan jeotermal işletmeler karbon azaltım geliri elde edecek, karbon vergisi ödemekten kurtulacak ve dahası karbondioksit kısmi gaz basıncının korunması nedeniyle, kuyuların üretkenliğinin azalması önlenerek, sahadan daha çok enerji üretimi mümkün olacaktır.

Anahtar kelimeler: Karbondioksit, karbon tutum, jeotermal.

EXAMINATION OF THE SOLUBILITY OF CARBON DIOXIDE IN THE GEOTHERMAL FLUIDS

ABSTRACT

In this thesis, dissolution of carbon dioxide emitted from geothermal plants within water reinjected to the geothermal reservoir and its reinjection are investigated. The aim of thesis was to protect the environment and prevent the geothermal managements from paying carbon tax and take a share from the carbon revenues. Also, during the research and studies; it was noticed that in case carbon dioxide is not injected to the reservoir, a decrease in carbon dioxide partial pressure decreases the production of wells although reservoir pressure and temperature are kept constant. Thus carbon dioxide reinjection of the geothermal reservoirs is very beneficial for protection of environment and sustainable production as well.

Differing from several carbon sequestration projects, in this study carbon dioxide is injected to the reservoir not in the gas phase but following dissolved in the reinjected water. Carbon dioxide dissolves in water easily and rapidly. In the thesis, carbon dioxide emitted to the atmosphere from the geothermal plant is pumped with a compressor into the injected water and compressed up to a value that is above the dissolution pressure and then pumped to injection well. Increasing pressure in the well, pumping and compressor increase the operating costs. In order to lower operating costs and decrease the reinjection pressure, dissolution of whole carbon dioxide to be pumped within the whole injected water is the cost efficient solution.

If the thesis is applied to geothermal fields, carbon dioxide-emitting geothermal managements will receive carbon reduction revenue, get rid of paying carbon tax and since carbon dioxide partial gas pressure will be maintained, productivity of the wells will increase thus much more energy will be produced from the field.

Keywords: Carbon dioxide, carbon sequestration, geothermal.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
BÖLÜM BİR - GİRİŞ.....	1
BÖLÜM İKİ - JEOTERMAL AKIŞKANLARIN KİMYASAL KOMPOZİSYONU	6
2.1 Jeotermal Akışkanların Kökeni	6
2.2 Su Türleri.....	7
2.3 Jeotermal Akışkanlarda Bulunan ve Atmosfere Salınan Yoğuşmayan Gazlar .	8
2.4 Jeotermal Akışkanlardaki CO ₂ 'nin Kökeni	8
2.5 Jeotermal Akışkanlarda Çözünme-Çökelme	11
BÖLÜM ÜÇ - KARBONDİOKSİT GAZI VE TERMOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİ	17
3.1 Karbondioksit Gazı.....	17
3.2 CO ₂ 'nin Termofiziksel Özellikleri	17
3.2.1 CO ₂ 'nin PVT Özellikleri	17
3.2.1.1 Entalpi	20
3.2.1.2 Viskozite	20
3.2.2 pH – CO ₂ İlişkisi.....	22
3.2.3 CO ₂ 'nin Çözünme Kinetiği	24

BÖLÜM DÖRT - JEOTERMAL AKIŞKANLARDA CO₂ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ.27

4.1 CO ₂ -H ₂ O Sistemlerinde Çözünürlük Modelleri	27
4.2 Saf Sularda ve Mineralli Sularda Sıcaklık-Tuzluluğa Bağlı CO ₂ Çözünürlüğü	32
4.2.1 Tuzlu-Mineralli Sularda Kabarcıklenme Basıncına Bağlı CO ₂ Çözünürlüğü	33
4.2.2 Saf Sularda Sıcaklığa Bağlı CO ₂ Çözünürlüğü	35
4.2.3 Saf Sularda Tuzluluğa Bağlı CO ₂ Çözünürlüğü	36
4.2.4 Mineralli Sularda Tuzluluğa Bağlı CO ₂ Çözünürlüğü.....	40

BÖLÜM BEŞ - ÇALIŞILAN PROBLEM 42

5.1 Su, Buhar ve Gaz Örneklemeleri.....	42
5.2 Gaz Miktarı, Kompozisyonu ve Kökeni.....	44
5.3 Rezervuar Akışkanının Kimyasal Yapısı	45
5.4 Jeotermal Santralden Atmosfere Salınan CO ₂ 'nin Basınçlandırılarak Çözülmesi ve Reenjeksiyonu	46
5.5 CO ₂ Çözünerek Reenjekte Edilen Jeotermal Akışkanın Rezervuardaki Davranışının İncelenmesi	51

BÖLÜM ALTI - SONUÇLAR 53

KAYNAKLAR 55

EKLER..... 60

Ek-A Debye-Huckel Parametreleri	60
Ek-B Aydın-Salavatlı Jeotermal Sahasının Su, Buhar ve Gaz Analizleri	62

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 CO ₂ 'nin kökeni	10
Şekil 2.2 Jeotermal kuyularda su ve buhar-gaz ayrıştırılması.....	13
Şekil 2.3 Jeotermal santralin çalışma sistemi.....	13
Şekil 3.1 Karbondioksitin faz diyagramı	19
Şekil 3.2 Saf karbondioksitin basınç-hacim diyagramı.....	20
Şekil 3.3 pH-CO ₂ dengesi	24
Şekil 3.4 CO ₂ 'nin çözünürlük yarılanma ömrü.....	26
Şekil 4.1 Gazların basınç altında sıvılarda çözünmesi.....	27
Şekil 4.2 Basınç ve sıcaklık koşullarında elde edilen fugasite katsayısı değerleri	30
Şekil 4.3 Henry sabitinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	31
Şekil 4.4 20-50°C sıcaklık değerleri için saf sudaki CO ₂ çözünürlüğü.....	31
Şekil 4.5 CO ₂ 'nin suda çözünürlüğü.....	32
Şekil 5.1 Santralin çalışma koşulları; debi, basınç ve sıcaklık değerleri	43
Şekil 5.2 AS4 kuyusu kabarcık başlama basıncı ve hesaplanan NCG oranı	45
Şekil 5.3 80°C sıcaklıktaki jeotermal akışkan içerisindeki 7000, 13000, 27000 ppm CO ₂ 'nin çözünme basıncı ($x_m = 0,056$ M).....	49
Şekil 5.4 CO ₂ enjeksiyon sistemi	50
Şekil 5.5 Senaryo I ve II koşullarında, rezervuardaki CO ₂ kısmi basıncının ve konsantrasyonunun değişimi	52

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1.1 Türkiye’deki elektrik üretimi yapan jeotermal santrallerde açığa çıkan NCG miktarları	2
Tablo 3.1 CO ₂ ’nin kritik ve üçlü faz noktası parametreleri	19
Tablo 3.2 Hız sabiti değerleri (25°C, 1 atm)	25
Tablo 4.1 Eşitlik 4.17’deki i değişkenine bağlı katsayı değerleri	35
Tablo 4.2 Eşitlik 4.26’daki c parametre değerleri	38
Tablo 4.3 Eşitlik 4.28’deki sıcaklık ve basınca bağlı c parametre değerleri	39
Tablo 4.4 Eşitlik 4.33’te bulunan c parametre değerleri	40
Tablo 4.5 Eşitlik 4.35’teki sıcaklık ve basınca bağlı c parametre değerleri	41
Tablo 5.1 Aydın-Salavatlı sahasında su örnekleme yapılan üretim kuyularının örnekleme koşulları	42
Tablo 5.2 AS3 ve AS4 kuyularından yapılan örnekleme ile hesaplanan rezervuar su kimyası	46
Tablo 5.3 Reenjekte edilecek suyun kimyasal kompozisyonu	47
Tablo 5.4 Kabarcık basıncı (80°C, $x_m = 0,056$ M)	48

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Tezin amacı; jeotermal tesislerde açığa çıkan gazların, sera gazlarının salınımının azaltılması nedeniyle tekrar jeotermal rezervuara jeotermal akışkanlar içerisinde basılarak çözünürlüğünün incelenmesidir.

Jeotermal sahalarda, işletme sırasında jeotermal akışkanın içerisindeki çözünmüş gazlar açığa çıkmakta ve atmosfere salınmaktadır. Bu gazlar, soğurken yoğunlaşarak, sıvılaşmadığı için “kondense olmayan gazlar”(non-condensable gases) (NCG) olarak adlandırılmaktadır. NCG’lerin içeriğini iklim değişikliği ile mücadelede atmosferdeki konsantrasyonu düşürülmeye çalışan gazlar oluşturmaktadır. Batı Anadolu’da yer alan jeotermal sahaların tipik NCG kompozisyonu %97-99 CO₂, %0,1-1 H₂S, %1 ve daha az hidrokarbon (metan, etan) şeklindedir.

Türkiye’de elektrik üretimi yapan jeotermal santrallerde açığa çıkan NCG miktarları Tablo 1.1’de yer almakta olup, bu sahalardan birim üretime göre salınan NCG miktarların kömürle çalışan termik santrallerden 2-3 kat daha yüksek olduğu görülmektedir (Aksoy, 2014). Bu durum temiz ve çevreci olarak tanınan jeotermal kaynaklar için ciddi bir sorundur. Dahası, Kyoto Protokolü’nün tam olarak uygulanması durumunda, Türkiye’de elektrik üretimi yapan jeotermal santraller kömür yakan santrallerin birkaç katı karbon vergisi ile karşılaşma riskleri bulunmaktadır. Kısaca, jeotermal kaynaklardaki yüksek oranlı CO₂ hem çevre, hem de ekonomik açıdan, jeotermal enerji sektörünün önünde ciddi bir sorun olarak durmaktadır.

Tablo 1.1 Türkiye’deki elektrik üretimi yapan jeotermal santrallerde açığa çıkan NCG miktarları (Aksoy, 2014).

Saha	Santralin Adı	Çalışma Gücü, MW	Kaynak Sıcaklığı, °C	NCG Miktarı, kg NCG / kg brine
Kızıldere-Denizli	Kızıldere-I	15	230	0,02-0,044
	Kızıldere-II	60		
Salavatlı-Aydın	Dora-I	7,95	170	0,015
	Dora-II	9,5	172	
	Dora-IIIa	17	165	
	Dora-IIIb	17	170	
Germencik-Hıdırbeyli-Gümüşköy-Aydın	İrem	22	170	
	Sinem	22	180	0,015-0,02
	Deniz	24	180	
	Kerem	24	175	
Tuzla-Çanakkale	Enda	7,5	165	0,005
Sarayköy-Denizli	Jeoden	0,84	101	T.E.
Pamukören-Aydın	Çelikler	45,02	170	0,02
Alaşehir-Manisa	Türkerler	24	190	0,034

T.E.: Tespit edilemedi.

Bu tezde, jeotermal enerji kaynaklı projelerin karşılaştıkları karbon sorununa çözüm bulmayı amaçlamaktadır. Reenjeksiyon, bir kısım ısısı elektrik üretimi ya da ısıtma tesislerinde kullanıldıktan sonra, akışkanın tekrar jeotermal rezervuara basılmasıdır. Reenjeksiyon rezervuar basıncını ve çevreyi koruyarak, sürdürülebilir ve temiz bir üretim yapılmasını amaçlayan, yararı ve zorunluluğu tartışılmayan bir uygulamadır. Bu tezde, atmosfere bırakılan CO₂’nin reenjekte edilen jeotermal akışkan içerisinde çözünmesi ve yeniden jeotermal rezervuara basılması esnasındaki çözünme olayları incelenmiştir. Birçok karbon tutum projesinde CO₂’nin gaz olarak derin tuzlu sulara basılması araştırılmış ve uygulanmaktadır.

Bachu (2000) derin jeolojik formasyonlarda; Garcia (2003) ve Rosenbauer ve diğer. (2005) derin tuzlu akiferlerde karbondioksitin çözülerek tutulmasını araştırmışlardır. Garcia (2003)’da derin tuzlu sulara CO₂ enjeksiyonu TOUGH2-ECO2 modülü ile modellenmektedir. İki fazlı akışın çalışıldığı bu çalışmada, CO₂

sıvı faz içerisine enjekte edilmektedir. Su ve CO₂'nin viskozite farklarından dolayı, daha düşük viskoziteye sahip CO₂ rezervuarda daha derinlere ilerlemekte ve parmaklaşmaya neden olmaktadır. Derin tuzlu sularda karbon tutumu konusunda Türkiye için yapılan bir çalışmada Okandan (2011), Türkiye'deki derin tuzlu su akiferlerinde, petrol yataklarında karbon tutma ve depolamanın yapılabilirliği konusunu tartışmakta ve yasal alt yapının eksikliğine dikkat çekmektedir.

Bu tezde, jeotermal enerji santrallerinden atmosfere salınan NCG'nin (çok büyük bir kısmı CO₂ olduğu için, bu noktadan sonra NCG yerine CO₂ kullanılacaktır.) tekrar kendi doğal ortamı olan jeotermal rezervuara basılarak, jeotermal kaynaklı elektrik üretiminin sıfır emisyonlu olması hedeflenmektedir. Literatürde karbon tutma amacıyla jeotermal rezervuarlara CO₂ basılmasına yönelik çalışmalar oldukça sınırlıdır. Çünkü jeotermal akışkanların yüksek oranda CO₂ içermesi yaygın bir durum değildir.

CO₂'nin çözünürlüğü için Ellis ve Golding (1963), Sutton (1976), Bowers ve Helgeson (1983), Duan ve diğer. (1992), Duan ve Sun (2003), Spycher ve diğer. (2003), Duan ve diğer. (2006) çalışmaları incelenmiştir. Çözünürlük basıncının hesaplanmasında, yukarıda açıklanan tüm çalışmalar incelenmiş olup, Ellis ve Golding (1963) eşitlikleri tercih edilmiştir. Çünkü Ellis ve Golding (1963) çalışmasında (Bölüm 4.2.1); mineralli sularda tuzluluğu dikkate alarak Henry Yasası'ndan yararlanmakta ve eşitlik uygulaması da daha kolay olmaktadır. Ayrıca, bu eşitliğin daha yeni çalışmalar olan saf-tuzlu sularda CO₂ çözünürlüğü için Duan ve Sun (2003) eşitlikleri (Bölüm 4.2.3) ve çözeltinin mineral kompozisyonuna göre CO₂ çözünürlüğünü kapsayan Duan ve diğer. (2006) eşitlikleriyle (Bölüm 4.2.4) de kıyaslaması yapılmıştır (Şekil 4.5). Bu kıyaslama sonucunda; çalışılacak jeotermal rezervuar koşullarında (sıcaklık (T<150°C), tuzluluk) eğriler birbirine yakın olup herhangi farklılık gözlenmezken, rezervuar sıcaklığının 150°C'den büyük olduğu koşullarda Duan ve diğer. (2006) eğrisinin diğerlerine göre daha düşük basınçlarda çözündüğü görülmektedir. Bu yüzden Ellis ve Golding (1963) eşitliğinin jeotermal akışkanlardaki CO₂ çözünürlüğü için daha uygun olduğu görülmektedir. Diğer

yandan, su-CO₂ sistemlerinde çözünme kinetiği de incelenmiş olup, çözünmenin çok hızlı gerçekleşmekte olduğu görülmektedir.

Jeotermal santrallerde açığa çıkan CO₂ gazının kısmi basıncı etkisiyle, santral çıkışında ilave basınç oluşmakta ve santral gücünü ciddi oranda azalmasına neden olmaktadır (Aksoy, 2013). Bu yüzden CO₂'nin rezervuara reenjekte edilmesiyle, çevrenin korunması sağlanırken, rezervuardaki CO₂'nin konsantrasyonu artmakta ve CO₂ kısmi basıncı korunarak, üretimin düşmesi önlenmektedir. Rezervuardaki CO₂ konsantrasyonu arttıkça, kuyudan yeryüzüne doğru yükselmekte olan akışkan daha derinlerde gazlaşmakta, açığa çıkan CO₂ genişleyerek akışkanın yoğunluğunu azaltırken, rezervuara yaptığı hidrostatik basınç azalmaktadır. Böylece kısmi basıncın artması, kuyuların daha fazla üretim yapmasına neden olmaktadır.

Tezde bahsedilen CO₂ çözünürlüğünü çalışılan problem olarak, "112M942" no'lu TÜBİTAK projesinde çalışılan Aydın-Salavatlı jeotermal sahası ele alınmıştır. Bu sahaya ait su,buhar-gaz analiz sonuçlarından yararlanarak; su kimyası, NCG miktarı ve kimyası, CO₂ kökeni, reenjekte edilen akışkan miktarı, basıncı ve sıcaklığı projenin girdilerini oluşturmaktadır. Bu girdilerden yararlanılarak reenjekte edilecek jeotermal akışkan içerisindeki CO₂ çözünürlüğü incelenmiştir.

Son olarak, Kyoto Protokolü'nün tam olarak uygulamaya geçmesiyle, CO₂ enjeksiyonu karlı bir işletme olup, uzun vadede de CO₂ enjeksiyonu rezervuarda CO₂ kısmi gaz basıncını ve kuyuların üretkenliğini korumak için zaten gerekli olmaktadır. Uzun vadede CO₂ enjeksiyonunun getireceği fayda ve katkılar aşağıda yer almaktadır:

- Jeotermal kaynaklı işletmeler sıfır emisyonlu çevreyle üretim yapabilecektir.
- Türkiye'nin Kyoto Protokolü ile yükümlülük alacağı sera gazı emisyonu azaltımına destek olabilecektir.
- Jeotermal kaynaklı enerji projelerine, sera gazı azaltım ticaretinden gelir sağlanabilecektir.

- Jeotermal kaynaklı elektrik üretiminde karbon vergisi ödenmesi riskini azaltabilecektir.
- CO₂ kısmi gaz basıncı korunarak ve kuyular üretkenliklerini koruyabilecektir.



BÖLÜM İKİ

JEOTERMAL AKIŞKANLARIN KİMYASAL KOMPOZİSYONU

2.1 Jeotermal Akışkanların Kökeni

Jeotermal sistemde kayalar içerisinde sıvı ya da gaz halinde bulunan ve yeraltındaki ısıyı yüzeye taşıyan akışkanlar, jeotermal akışkan olarak adlandırılmaktadır. Jeotermal akışkanlar; yeryüzündeki yağış sularının kayalar ve faylar aracılığıyla yeraltına sızması ve orada birikmesi sonucu oluşmaktadır. Bu akışkanların mineralce zengin olma sebebi ise, yağış sularının yeraltındaki tabakaların etkisiyle derinliğe bağlı olarak ısınması ve bu ısınmanın etkisiyle kayalardaki çeşitli minerallerle tepkimeye girerek yeraltı sularına karışmasından kaynaklanmaktadır. Yeraltı sularının sınıflandırılması aşağıda yer almaktadır (Şahinci, 1991a):

- Meteorik sular: Hidrolojik döngüde yer alan atmosferik kökenli sular olup, yağmur suları ile aynı kimyasal bileşime sahiptir. Bulundukları ortam ile, bu tür sular kimyasal dengeye ulaşmaktadır. Sığ yeraltı ortamında bulunmaktadır. Jeotermal sistemdeki akışkanlar ise, sığ yeraltında biriken yağmur sularının rezervuara taşınımından ötürü genellikle meteorik su sınıfına girmektedir.
- Juvenil Sular: Hidrolojik döngüde bir zamanlar yer almış olup, yer kabuğunun derinliklerinden türeyen sulardır. Bu tür sulara örnek olarak, magmatik sular verilebilmektedir. Duraylı hidrojen ve oksijen izotopları ile, meteorik sularda %1'den fazla olmayacak miktarlarda juvenil suların var olduğunu göstermektedir.
- Fosil sular: Yaşı Kuvaterner dönemine kadar uzanan bulundukları formasyonlarda hapsedilmiş sulardır. Bu sular genellikle tuzlu olup, yaşları çökellerin oluşum zamanını göstermektedir.

2.2 Su Türleri

Jeotermal sistemlerdeki yüksek sıcaklığa sahip suların baskın anyonlara göre sınıflandırılması aşağıda yer almaktadır (Nicholson, 1993):

- Klorürlü sular; jeotermal suların çoğu köken olarak nötr pH ve yüksek sıcaklığa sahip klorürlü sulardan oluşmaktadır. Bu tür suların sıcaklığı 200-300°C olup, en az 1500 m derinliğe sahip rezervuar sistemlerde yer almaktadır. Bu sular CO₂, H₂S, NH₃, bazı hidrokarbon gazlarını içermekte ve gazların toplam suya oranı yaklaşık %0,01-0,1 mol aralığında değişmektedir. Derin hidrotermal sistemlerden üretilen suların nötr klorürlü olması ve diğer su tiplerinin bu sudan türediği görülmektedir.
- Sülfatlı sular; klorürlü suların buhar fazındaki H₂S'nin yükseltgenmesi ile asit sülfatlı sular oluşmaktadır. Sıcak asidik suların kayaçları çözmesi sonucu yüzeyde krater ve mağaralar oluşmaktadır. Bu sularda asidik ortamın pH'ı yaklaşık 2,8 olup, karbonat formları karbonik asite dönüşmektedir.
- Asit sülfat-klorürlü sular; klorürlü ve sülfatlı suların karışımı ile oluşabileceği gibi, klorürlü suların içerisinde bulunan H₂S'nin yüzeye yakın yükseltgenmesi sonucu da meydana gelmektedir. Bu sularda ortamın pH'ı 2-5 aralığında değişmektedir.
- Bikarbonatlı sular; jeotermal sistemin üst kısmında kabuk görevi yapmakta ve bu bölgede yer alan gaz ve buharın yer altı sularını ısıtması sonucu oluşmaktadır. CO₂ açısından zengin sular olup, durgun halde iken kayaçlarla reaksiyona girerek nötr karbonatlı ya da bikarbonatlı sülfat içeren suları meydana getirmektedir.
- Seyreltik klorürlü-bikarbonatlı sular; Derin klorür içeren suların yeraltı sularında seyreltilmesi ya da yanal akışlar esnasında karışması ile meydana

gelmektedir. Bu suların pH'ı nötr olup, en derişik anyonu bikarbonat olmaktadır.

2.3 Jeotermal Akışkanlarda Bulunan ve Atmosfere Salınan Yoğuşmayan Gazlar

Jeotermal kuyularda yüksek basınç altında jeotermal akışkanlarda çözünmüş halde bulunan gazlar bulunmaktadır. Bunlar; karbondioksit (CO₂), oksijen (O₂), hidrojen sülfür (H₂S), azot (N₂), hidrojen (H₂), kükürt dioksit (SO₂), amonyak (NH₃), metan (CH₄), helyum (He), argon (Ar), neon (Ne) gibi gazlar olmaktadır. Bu gazlar yeraltı sularının kimyasal analizlerinde ölçülememekte olup, yeraltı sularının akışını ve kullanımını olumsuz etkilemektedir. Bu gazlar jeotermal kuyu başlarında basıncın düşmesi sebebiyle açığa çıkmaktadır.

Jeotermal sahalarda, işletme sırasında jeotermal akışkanın içerisindeki çözünmüş gazlar açığa çıkmakta ve atmosfere salınmaktadır. Bu gazlar, soğurken yoğuşup, sıvılaşmadığı için “kondense olmayan gazlar”(non-condensable gases) (NCG) olarak adlandırılmaktadır. NCG’lerin içeriğini iklim değişikliği ile mücadelede atmosferdeki konsantrasyonu düşürülmeye çalışan gazlar oluşturmaktadır. Batı Anadolu’da yer alan jeotermal sahaların tipik NCG kompozisyonu %97-99 CO₂, %0,1-1 H₂S, %1 ve daha az hidrokarbon (metan, etan) şeklindedir.

2.4 Jeotermal Akışkanlardaki CO₂’nin Kökeni

Jeotermal sistemlerdeki CO₂ volkanizma kaynaklı olabileceği gibi, karbonatlı kayaçların ısıtılması ile termal bozuşmaya uğramasından da oluşabilmektedir. Herhangi bir karbonatlı kayaç ısıtıldığında (XCO₃) termal bozuşmaya uğrayarak, XO_(k) ve CO_{2(g)}’ye ayrışmaktadır (2.1).



Ülkemizde, Batı Anadolu’da tektonik nedenlerden dolayı horts ve graben sistemleri gelişmiş ve grabenler içerisinde kabuk incelenerek, yüksek gradyenli ısı

akılarına neden olmuştur. Türkiye’de Ege bölgesi için İlkışık (1995) ısı akısını 110 mW/m² olarak hesaplamıştır. Bu bölgede jeotermal sistemde çoğunlukla bulunan karbonatlı kayaçlar (mermer, kireçtaşı, kalsit gibi), yüksek jeotermal gradyen nedeniyle oluşan yüksek ısı akısı nedeniyle, Eşitlik 2.1’deki gibi parçalanmakta ve CO₂ açığa çıkmaktadır. Daha sonra basıncın etkisiyle CO₂ jeotermal akışkan içerisinde çözünmektedir.

Akışkan içerisindeki CO₂, ¹²C atomlarından oluştuğu için C atomunun izotopları (proton sayıları aynı, nötron sayıları farklı olan; ¹³C ve ¹⁴C izotopları) ele alınmaktadır. Bu izotoplar aynı kimyasal özelliğe sahip olmakta, fakat atomik kütlelerindeki farklılıktan ötürü izotop dağılımlarında bazı farklılıklar gözlenebilmektedir. Bu yüzden, izotoplar iki grupta incelenmektedir (NUTI, 1991):

- Duraylı izotoplar (örnek: ¹²C ve ¹³C); radyoaktif bozunmaya uğramayan izotoplar olup, jeolojik malzemelerin oluşum koşulları ve kökenlerinin ortaya konulmasında kullanılmaktadır.
- Duraysız (Radyoaktif) izotoplar (örnek: ¹⁴C); radyoaktif bozunmaya uğrayan izotoplar olup, kayaç, mineral ve suların yaşlarının belirlenmesinde kullanılmaktadır.

Duraylı izotopların mutlak değerlerini ölçmek güç olduğu için, standart bir örneğe göre gösterdiği fark esas alınmaktadır. Standarta göre olan sapmalar δ (‰) ile ifade edilip, Eşitlik 2.2 ile hesaplanmaktadır.

$$\delta (\text{‰}) = \frac{R_{\text{örnek}} - R_{\text{standart}}}{R_{\text{standart}}} \times 10^3 \quad (2.2)$$

Burada;

$R_{\text{örnek}}$: Bir örnekteki bilinmeyen kütle oranı

R_{standart} : Referans olarak alınan bir maddedeki kütle oranı

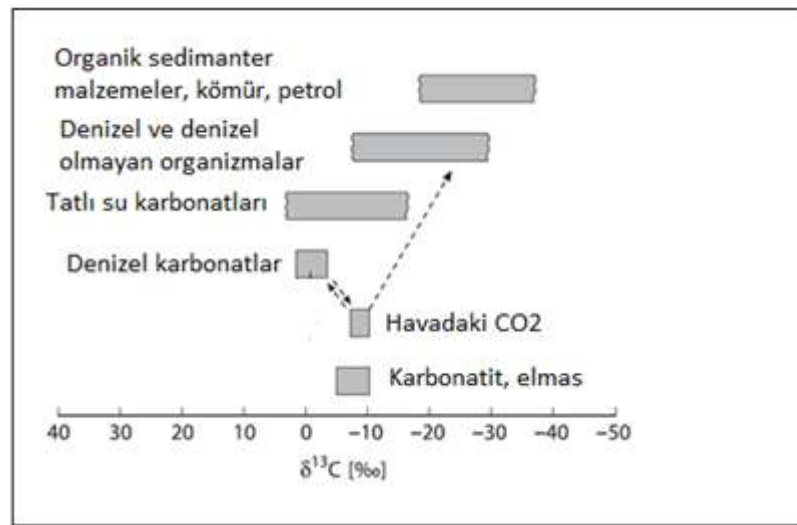
Eşitlik 2.2’de; δ pozitif değerde olduğunda örnek standarta oranla ağır izotopik, δ negatif değerde olduğunda ise hafif izotopik olarak adlandırılmaktadır. Bu eşitlik, ^{13}C izotopu için Eşitlik 2.3 ile gösterilmektedir.

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{örnek}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standart}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standart}}} \times 10^3 \quad (2.3)$$

Hoefs (1997) çalışması, $\delta^{13}\text{C}$ izotop miktarlarına göre CO_2 ’nin kökeninin hangi kayaktan geldiğini belirlemektedir (Şekil 2.1). Yeryüzündeki karbon kaynaklarından en önemlileri; denizel karbonatlar ve biyojenik organik malzemeler olup, çok farklı izotop kompozisyonları ile karakterize edilmektedir. Karbonatlar yaklaşık $\text{‰}3$ $\delta^{13}\text{C}$ değeri ile ağır izotopik, organik malzemeler ise yaklaşık $\text{‰}25$ $\delta^{13}\text{C}$ değeri ile hafif izotopik olmaktadır. Bu sedimanter karbon rezervuarları için bir izotop kütle dengesi Eşitlik 2.4 ile ifade edilmektedir.

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{girdi}} = f_{\text{org}}\delta^{13}\text{C}_{\text{org}} + (1 - f_{\text{org}})\delta^{13}\text{C}_{\text{karb}} \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.4’te, “ f_{org} ” sedimanlardan giren organik karbon fraksiyonu olmakta ve δ girdileri (δ_{org} , δ_{karb}) ise belirli bir jeolojik zaman için belirlenebilmektedir (Hoefs, 1997).



Şekil 2.1 CO_2 ’nin kökeni (Hoefs, 1997).

2.5 Jeotermal Akışkanlarda Çözünme-Çökelme

Jeotermal akışkan çözelti, akışkan içerisindeki sıvı haldeki mineraller ise çözücü olarak davranarak, çözücü ile çözeltinin birbirlerine göre oluşturduğu tepkimenin denge halinde mi, yoksa çözünme-çökelme durumunda olup olmadığını yorumlayabilmek için kabuklaşma indeksi (doygunluk indeksi) (Scaling Index, SI) Eşitlik 2.5 ile hesaplanmaktadır.

$$SI = \log_{10} ST \quad (2.5)$$

Eşitlik 2.5'te "ST" kabuklaşma eğilimi (Scaling Tendency) olup, iyon aktivitesine (IAP) ve çözünürlük çarpımına (K_{sp}) bağlı olarak Eşitlik 2.6 ile ifade edilmektedir.

$$ST = \frac{IAP}{K_{sp}} \quad (2.6)$$

Eşitlik 2.7; bir ayrışma reaksiyonu olup, Eşitlik 2.6'da yer alan iyon aktivitesi ve çözünürlük çarpımı reaksiyondan yararlanılarak aşağıdaki eşitliklerle bulunmaktadır.



Reaksiyonun iyon aktivitesi, Eşitlik 2.8'de görüldüğü gibi ürünlerin molalitesi (m) ile aktivite katsayısı (γ) çarpımına eşittir. Bu eşitlikteki i ürün sayısını ifade etmektedir.

$$IAP = \prod_{i=1}^n m_i \gamma_i = m_B \gamma_B m_C \gamma_C \quad (2.8)$$

Eşitlik 2.8'deki iyon aktivitesi bulunurken yararlanılan Eşitlik 2.7 reaksiyonundaki iyonlar haricinde laboratuvar ortamında analiz edilen jeotermal akışkan içerisinde bulunan diğer iyonik parametrelerin de işleme dahil edilmesi gerekmektedir. Eşitlik 2.6'da belirtilen denge sabiti ise, Eşitlik 2.10 ile hesaplanmaktadır (Şahinci, 1991b).

$$\ln K = \frac{-\Delta G^0}{RT} \quad (2.9)$$

$$K = e^{\frac{-\Delta G^0}{RT}} \quad (2.10)$$

Burada;

K : Denge sabiti (K_{sp})

ΔG^0 : 25°C’de tepkime giren mineralin Gibbs Serbest Enerjisi, kJ/mol

R : Gaz sabiti (R= 8,3145 j/mol°K)

T : Sıcaklık, °K

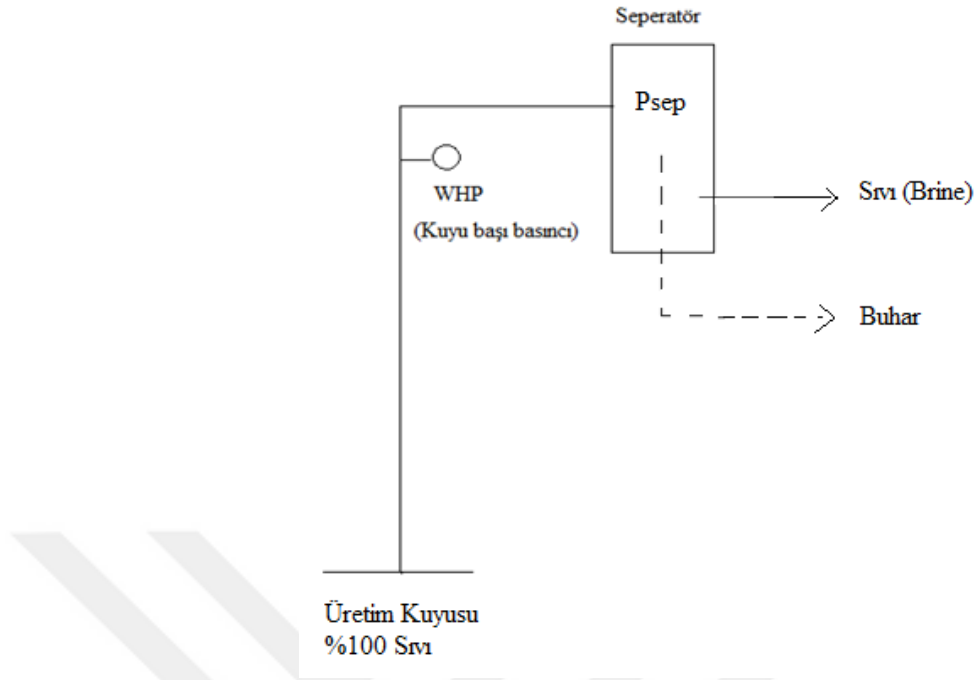
Belirtilen hesaplamalar sonucunda elde edilen kabuklaşma indeksi;

SI < 0 ise, çözelti minerale doymun olup, söz konusu minerali çözmektedir.

SI > 0 ise; çözelti minerale doymun olup, söz konusu mineral çökelmektedir.

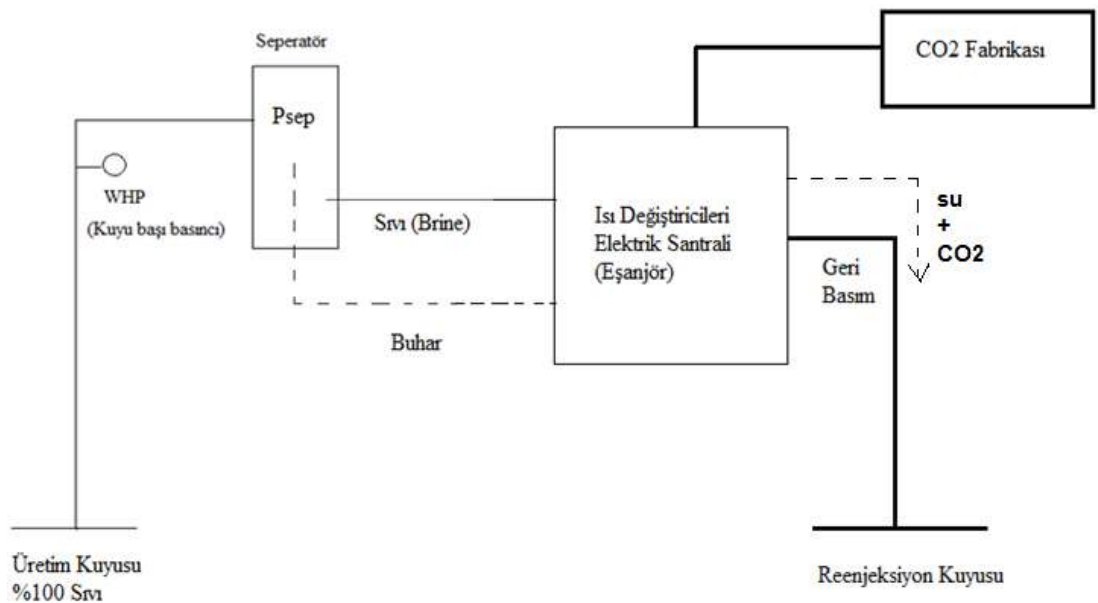
SI = 0 (-0,2 <SI< 0,2) ise çözeltinin mineral doymunluğu dengede olmaktadır.

Jeotermal akışkanlarının örnekleme ile rezervuar koşulları arasındaki kimyasal kompozisyonu birbirinden farklı olmaktadır. Çünkü rezervuara göre örnekleme koşullarında sıcaklık ve basınç azalacağından, buhar kaybı ve CO₂ gazının sıvı fazdan ayrılması söz konusu olmaktadır. Bu nedenle jeotermal akışkanın kimyasal yapısı değişime uğramaktadır. Şekil 2.2’de de görüldüğü gibi, jeotermal akışkan kullanımı esnasında seperatörler kullanılmaktadır. Seperatörlerde sabit basınç altında, CO₂’nin neredeyse tamamı ve bir miktar da buhar fazı açığa çıkarken, geriye kalan sıvı fazda bulunan element ve bileşiklerin konsantrasyonları artmaktadır.



Şekil 2.2 Jeotermal kuyularda su ve buhar-gaz ayrıştırılması.

Rezervuar koşullarındaki su kimyasını bulabilmek için; açığa çıkan buhar ve sıvı fazdaki örneklerin eşanjörde toplanarak ayrıışan gaz kompozisyonunun sıvı fazda çözündürülmesi, sonra da bu akışkanın rezervuar sıcaklığında tutularak rezervuar basıncına kadar sıkıştırılması gerekmektedir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Jeotermal santralin çalışma sistemi.

Sistemde bulunan herhangi bir element veya bileşimin rezervuar koşullarındaki miktarını hesaplamak için Eşitlik 2.11'den yararlanılmaktadır (Nicholson,1993).

$$C_{i,rez} = (1 - x)C_{i,s} + xC_{i,b} \quad (2.11)$$

$C_{i,rez}$: Rezervuardaki konsantrasyon

$C_{i,b}$: Buhar fazındaki konsantrasyon

$C_{i,s}$: Sıvı fazdaki konsantrasyon

x : Buharlaşıma oranı

Akışkanın toplam entalpisi ve seperatörün basıncının etkisi ile akışkan içerisinde oluşan buharlaşma oranı (x), Eşitlik 2.12'de görülmektedir.

$$x = (h_o - h_{v2})/r_2 \quad (2.12)$$

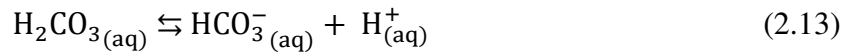
h_o : Rezervuardaki suyun entalpisi

h_{v2} : Seperatör basıncındaki suyun entalpisi

r_2 : Seperatör basıncındaki gizli ısı ($r_2 = h_{g2} - h_{v2}$)

h_{g2} : Seperatör basıncındaki buharın entalpisi

Akışkanın rezervuar koşullarındaki pH değeri aşağıdaki eşitliklerden hesaplanmaktadır.



Tepkimenin denge sabiti;

$$K = \frac{a_{HCO_3^-} a_{H^+}}{a_{H_2CO_3}} \quad (2.14)$$

Aktivite katsayısı; $a = \gamma m$ olduğundan,

$$K = \frac{\gamma_{\text{HCO}_3} m_{\text{HCO}_3} \gamma_{\text{H}} m_{\text{H}}}{\gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3} m_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \quad (2.15)$$

Eşitlik 2.15'in her iki tarafının logaritması alınıp, $-\log[\gamma_{\text{H}} m_{\text{H}}] = \text{pH}$ olacağından;

$$\log K = \log\left(\frac{\gamma_{\text{HCO}_3}}{\gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3}}\right) + \log\left(\frac{m_{\text{HCO}_3}}{m_{\text{H}_2\text{CO}_3}}\right) - \text{pH} \quad (2.16)$$

$$\text{pH} = \log\left(\frac{\gamma_{\text{HCO}_3}}{\gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3}}\right) + \log\left(\frac{m_{\text{HCO}_3}}{m_{\text{H}_2\text{CO}_3}}\right) - \log K \quad (2.17)$$

Eşitlik 2.17'deki denge sabitini (K) bulmak için, Gibbs Serbest Enerji ifadesinden yararlanılmaktadır (2.20).

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (2.18)$$

Reaksiyon dengede olması durumunda; $\Delta G = 0$ olmaktadır.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2.19)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G_{\text{HCO}_3} + \Delta G_{\text{H}} - \Delta G_{\text{H}_2\text{CO}_3} \quad (2.20)$$

Eşitlik 2.16'dan yararlanılarak $\log K$ ifadesi elde edilmekte ve bu eşitlikteki aktivite katsayısını (γ_i) bulmak için iyonik güç değer aralıklarına göre tanımlanan aşağıdaki eşitlikler kullanılmaktadır (IUPAC, 1997).

- Eğer $I < 0,05$ M ise; seyreltik çözeltiler için aktivite katsayısı Debye-Huckel eşitliğinden (2.21) yararlanılmaktadır.

$$\log \gamma_i = -A(T) z_i^2 \sqrt{I} \quad (2.21)$$

- Eğer $0,05 < I < 0,1$ M ise; aktivite katsayısı genişletilmiş Debye-Huckel eşitliği (2.22) ile hesaplanmaktadır.

$$\log \gamma_i = \frac{-A(T)z_i^2\sqrt{I}}{1 + \sigma_i B(T)\sqrt{I}} \quad (2.22)$$

Burada;

γ_i : Aktivite katsayısı

σ_i : Hidrate iyon etkin çapı, Å

z_i : İyon yükü

A(T) ve B(T) : Sıcaklığa bağlı değişen Debye-Huckel parametreleri, (kg / mol)^{1/2}

I : İyonik güç, M

- Eğer 0,1<I<0,5 M ise; aktivite katsayısı Davies eşitliği (2.23) ile bulunmaktadır.

$$\log \gamma_i = \frac{-A(T)z_i^2\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0,3 A(T) z_i^2 I \quad (2.23)$$

- Eğer I>0,5 M ise; aktivite katsayısı Pitzer eşitliği (2.24) ile elde edilmektedir.

$$\ln \gamma_{\mp} = |z_+ z_-| f^Y + m \left(\frac{2(Y+Y_-)}{Y} \right) B_{\mp}^Y + m^2 \left(\frac{2(Y+Y_-)^{1,5}}{Y} \right) C_{\mp}^Y \quad (2.24)$$

- Tuzlu çözeltilerinde (NaCl çözeltileri) aktivite katsayısını bulmak için Eşitlik 2.25'ten yararlanılmaktadır.

$$\log \gamma_i = \frac{-A(T)z_i^2\sqrt{I}}{1 + \sigma_i B(T)\sqrt{I}} + \dot{B}I \quad (2.25)$$

Jeotermal akışkanların aktivite katsayısı değer aralığına göre yukarıdaki eşitlikler ile ifade edilmektedir. Debye-Huckel eşitliği için Debye-Huckel parametrelerinin sıcaklığa bağlı değişimleri ve hidrate iyon etkin çapı değerleri Ek-A'da verilmektedir (Helgeson ve Kirkham, 1974).

BÖLÜM ÜÇ

KARBONDİOKSİT GAZI VE TERMOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

3.1 Karbondioksit Gazı

Karbondioksit (CO_2); canlıların solunumu, organik maddelerin bozunması, fabrika bacalarından salınımı ve yüksek basınç altında metamorfizma sonucu atmosferde çok yüksek oranlarda açığa çıkmaktadır.

Yeraltı sularında, atmosferin etkisinden ötürü bulunan CO_2 'nin önemi olmamaktadır. Yeraltı sularındaki CO_2 gazı, daha çok zeminde yaşayan canlı organizmaların solunumu ve canlı artıkların bozunumu sonucu meydana gelmektedir. Ayrıca bu bozunmuş canlı artıklar organik asite dönüşerek, karbonatların çözünmesinde CO_2 'ye göre daha etkin olmaktadır.

Jeotermal sulardaki CO_2 ise, volkanizma kaynaklı yada karbonatlı kayalarda ısıtılma sonucu termal bozuşmaya uğraması ile oluşmaktadır.

3.2 CO_2 'nin Termofiziksel Özellikleri

3.2.1 CO_2 'nin Basınç, Hacim ve Sıcaklık (PVT) Özellikleri

Karbondioksitin 20. yüzyıl başlarında soğutma cihazlarında çalışma sıvısı olarak kullanılmasıyla, düşük sıcaklıklarda ve doymuluk sınırındaki termodinamik özellikleri üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. CO_2 'nin termofiziksel özellikleri bilimsel bir ilgi uyandırmasına karşın, yüksek sıcaklık ve basınç altındaki CO_2 'nin teknolojik kullanımı üzerine uzun süre araştırma yapılmamıştır. Kritik parametrelerin ortalama bağıl değerleri, kritik bölgedeki özelliklerin araştırılmasına olanak sağlamıştır (Vukalovich ve Altunin, 1968). 1950'li yılların başlarında CO_2 'nin nükleer güç santrallerinde soğutucu olarak (süperkritik CO_2) kullanılmasının amaçlanması, termofiziksel özelliklerinin doğru şekilde ifade edilmesine olan ilgiyi arttırmıştır. Ayrıca süperkritik bir akışkan olarak kanıtlanmış

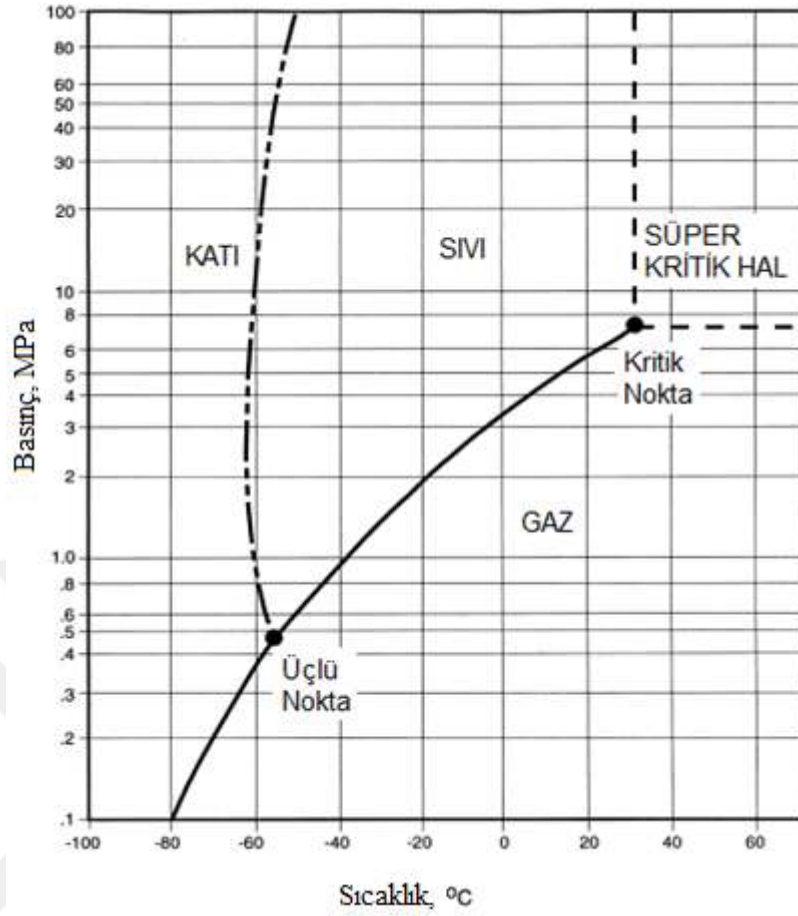
kuvvetli bir çözücü olması ve gelişmiş petrol kazanımı için mükemmel bir reaktif olması nedeniyle de, karbondioksitin özelliklerine olan ilgi artmaktadır. Son zamanlarda, sera etkisi ve küresel ısınmadaki CO₂'nin rolü üzerine yapılan tartışmalar, düşük sıcaklık (hidrat oluşumu, okyanustaki karbon tutumu gibi) ve düşük basınç (atmosferik) koşullarından, orta sıcaklık ve basınç (jeolojik karbon tutumu gibi) koşullarına kadar olan termofiziksel özellikler üzerinde ilgi uyandırmaktadır (Garcia, 2003).

CO₂'nin termofiziksel özellikleri sistemin denge durumuna bağlı olup, sistemin içerdiği özelliklerin sayısına göre karakterize edilmektedir. Gibbs Faz Kuralı'nda bağımsız değişkenlerin sayısı, türleri ve sistemik özellikleri Eşitlik 3.1'de yer almaktadır (Gibbs, 1876; 1878).

$$F = 2 + n - r \quad (3.1)$$

Eşitlik 3.1'de "n" kimyasal türlerin sayısı, "r" faz sayısı ve "F" ise sistemin serbestlik derecesi olmaktadır.

Gözenekli ortamdaki akışın sayısal simülasyonunda kullanılan başlıca kütle denkleği denklemleri için gerekli temel akışkan özellikleri, bağımsız fazların yoğunluk ve viskoziteleri olmaktadır. Bu durum da, doğru basınç-hacim-sıcaklık (PVT) bağıntıları arasındaki ilişkiyi açıklamaktadır. Ayrıca iç enerji, entalpi ve fügenite gibi termodinamiksel özellikler çoğunlukla hacimsel korelasyonlar ile değerlendirilmektedir. Viskozite için yeni bulunan bir korelasyon veri girdisi olarak yoğunluğu kullanılmaktadır (Fenghour ve diğer., 1998; Rah ve Eu, 2001). Saf bir madde için buhar basıncı ölçümleri, Şekil 3.1'de gösterildiği gibi CO₂'nin süblimleşme ve doymuş buhar eğrilerini içeren basınç-sıcaklık (PT) grafiğini vermektedir (Garcia, 2003).



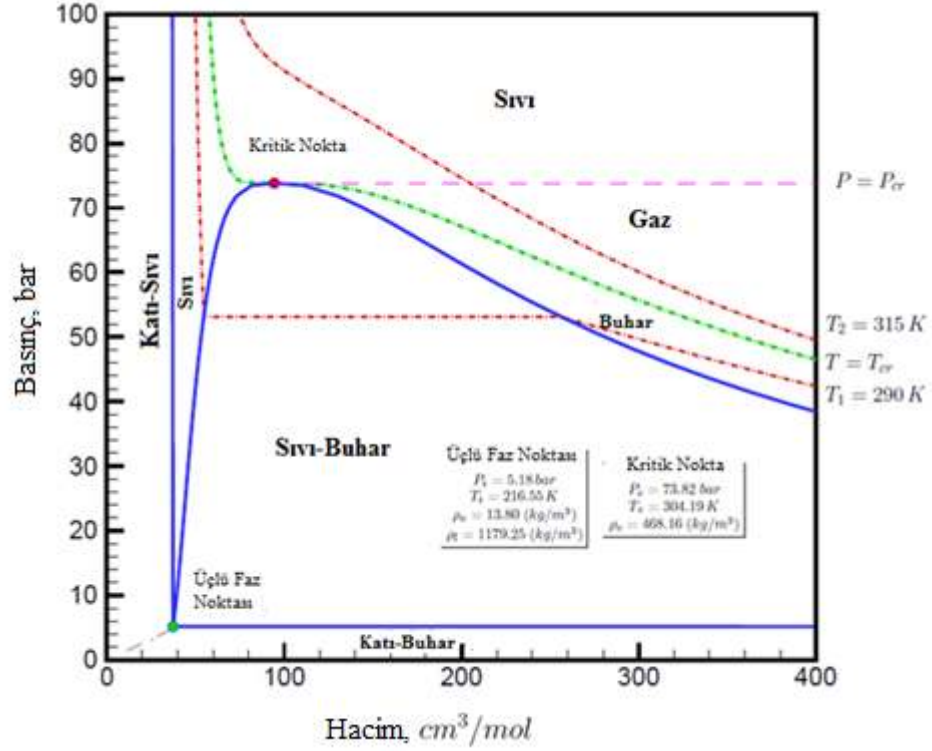
Şekil 3.1 Karbondioksitin faz diyagramı (Bachu, 2000).

Şekil 3.1’de bulunan eğriler, tek fazlı bölgelerin sınırlarını ve iki fazın bir arada olan koşullarını temsil etmektedir. Her üç eğri, serbestlik derecesinin sıfır olduğu üçlü faz noktasında kesişmektedir. Buharlaşıma eğrisi, saf kimyasal türlerin buhar-sıvı denge halinde bulunabileceği en yüksek sıcaklık ve basınç değeri olan kritik noktada son bulmaktadır. Kritik ve üçlü faz noktalarının değerleri Tablo 3.1’de yer almaktadır (Vargaftik ve diğer., 1996).

Tablo 3.1 CO₂’nin kritik ve üçlü faz noktası parametreleri.

	Karbondioksit – CO ₂	
	Üçlü Faz Noktası	Kritik Nokta
P, bar	5,18	73,82
T, °K	216,55	304,19
ρ_v , kg/m ³	13,80	468,16
ρ_l , kg/m ³	1179,25	468,16

Şekil 3.1'den sadece PT diyagramı üzerindeki fazlar arasındaki sınırlar belirlenirken, hacim özellikleri hakkında herhangi bir bilgi sağlanamamaktadır. Basınç-hacim (PV) diyagramında (Şekil 3.2) olduğu gibi iki fazın bir arada olduğu bölgeler, alanlar halinde gösterilmektedir (Garcia, 2003).



Şekil 3.2 Saf karbondioksitin basınç-hacim diyagramı (Garcia, 2003).

Şekil 3.2, karbondioksit için farklı fazları içeren bölgeler ile üst üste gelen üç izotermi gösteren basınç-hacim diyagramıdır. Kritik altı sıcaklık değerlerindeki (Örneğin; $T_1 = 290 \text{ K}$) eğriler üç bölümden oluşmaktadır. Yatay dilimi, sıvı-buhar dengesinin olası tüm karışımlarını temsil etmektedir. İki uç nokta arasındaki sol bölge %100 sıvı ve sağ bölge ise %100 buharı ifade etmektedir. Bu uç noktalar eğrisinin altında bir çan eğrisi şeklinde tanımlanan sıvı-buhar bölgesi ve üçlü faz noktasının solunda soğutulmuş sıvı, sağında ise kızgın buhar yer almaktadır (Garcia, 2003).

3.2.1.1 Entalpi

CO₂'nin entalpi değerlerini belirlemek için doğrudan ya da dolaylı olarak yapılan deneysel çalışmaların sayısı az ve değerlerin doğruluğu düşük olduğundan hesaplamalarda PVT verilerinden yararlanılmaktadır. İç enerji, entalpi ve ısı kapasitesi gibi termal özelliklerin hesaplanmasında, kapalı homojen bir sistem için kullanılan Termodinamiğin I. Yasası eşitliğinden (3.2) yararlanılmaktadır.

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (3.2)$$

Eşitlik 3.2'de "U" sistemin iç enerjisi, "Q" sisteme verilen ısı miktarı ve "W" ise sistemde yapılan iş olarak adlandırılmaktadır. Eşitlik 3.2'nin yanı sıra Maxwell eşitlikleri (Prausnitz ve diğer., 1986) kullanılarak basınç ve hacme bağlı entalpi (H) eşitlikleri (3.3, 3.4 ve 3.5) elde edilmektedir.

$$\delta H = \delta U + \delta(PV) \quad (3.3)$$

$$H = \int_0^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP + H^0 \quad (3.4)$$

$$H = \int_V^\infty \left[P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] dV + PV + U^0 \quad (3.5)$$

Bu eşitliklerde "H⁰" T sıcaklığında ideal gaz olan CO₂'nin entalpisi, "U⁰" ise T sıcaklığında ideal gaz olan CO₂'nin iç enerjisi olarak tanımlanmaktadır.

3.2.1.2 Viskozite

Altunin (1975)'in 1890 yılından bu yana elde ettiği verileri içeren makalesi CO₂'nin viskozitesi üzerine yapılan ilk derleme olma özelliğini taşımaktadır. O zamandan beri daha güncel ve güvenilir veri içeren birçok korelasyon yayınlanmıştır. Ancak Vesovic ve diğer. (1990)'ine göre, eski ve yeni kaynaklı bilgiler karşılaştırıldığında sıvı faz viskozitesi değerlerinin oldukça farklı olduğu görülmüştür. Bu farklılıkları gidermek adına CO₂'nin dinamik viskozitesi için daha

sonraları Fenghour ve diğer. (1998) tarafından da derlenen yeni bir bağıntı (3.6 ve 3.7) önerilmiştir.

$$\eta(\rho, T) = \eta_o(T) + \Delta\eta(\rho, T) + \Delta\eta_c(\rho, T) \quad (3.6)$$

$$\eta(\rho, T) = \bar{\eta}(\rho, T) + \Delta\eta_c(\rho, T) \quad (3.7)$$

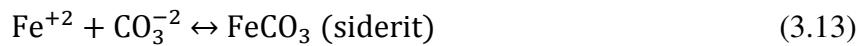
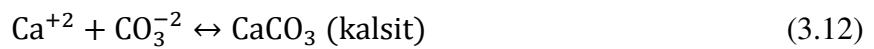
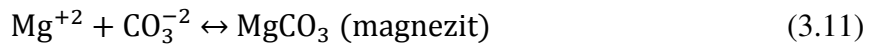
Bu eşitliklerde “ $\eta_o(T)$ ” sıfır yoğunluk sınırındaki viskozite, “ $\Delta\eta(\rho, T)$ ” belirli sıcaklıkta seyreltilmiş gaz değerinin üzerindeki viskozite artışı, “ $\Delta\eta_c(\rho, T)$ ” kritik noktasının yakın çevresindeki viskozite artışı olarak adlandırılmaktadır.

3.2.2 pH – CO₂ İlişkisi

CO₂ su içerisinde kolay çözünen bir gaz olup, su ve CO₂’nin tepkimeye girmesi sonucu HCO₃⁻, CO₃⁻², H₂CO₃ formlarında karbonatlar oluşmaktadır (3.8, 3.9 ve 3.10). Su içerisindeki çözülmüş karbonatların hangi formda bulunacağı CO₂’nin kısmi basıncı (P_{CO2}) ve akışkanın pH’ına bağlı olmaktadır (Şekil 3.3). pH 6-10 arasında iken bikarbonat (HCO₃⁻), pH<6 değerleri için karbonik asit (H₂CO₃) ve pH>10 değerlerinde karbonat (CO₃⁻²) iyonları baskın hale gelmektedir.



Eşitlik 3.10’daki CO₃⁻² iyonları rezervuarda jeotermal akışkan içerisindeki iki değerlikli katyonlar (Mg⁺², Ca⁺², Fe⁺² gibi) ile bir araya gelmesi sonucu Eşitlik 3.11, 3.12 ve 3.13’teki karbonatlı katı bileşikler (magnezit, kalsit, siderit gibi) oluşturarak çökelmeye neden olabilmektedir.



Eşitlik 3.11, 3.12 ve 3.13'teki katı bileşiklerin çökmesi durumunda, jeotermal sahalarda CO₂'nin yeraltı depolanmasını sağlamaya çalışan projelerde, kısa süre içerisinde reenjeksiyon kuyularının geçirgenliğinin azalmasına ve tıkanmasına sebep olabilmektedir. Reenjeksiyon kuyularında geçirgenliğin azalmasıyla, enjeksiyon basınçları ve reenjeksiyon maliyetleri artabilmektedir. Çökelme nedeniyle kuyuların tıkanmasının devam etmesiyle ise, belirli bir süre sonra kuyuya enjeksiyon imkansız hale gelebilmektedir. Böyle bir sorunla karşılaşmamak için sunulan reaksiyonların hangi koşullarda gerçekleşeceğinin incelenmesi gerekmektedir.

Eşitlik 3.9 ve 3.10'daki tepkimelerin çözünürlük sabitleri sırasıyla K_{a1} ve K_{a2} olup, Eşitlik 3.14 ve 3.15 ile ifade edilmektedir.

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (3.14)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (3.15)$$

CO₂'nin suda çözünmesi sonucunda oluşan Eşitlik 3.9 ve 3.10'daki karbonat formlarının (HCO₃⁻, CO₃²⁻, H₂CO₃) konsantrasyonları, Eşitlik 3.14 ve 3.15'den yararlanılarak aşağıdaki eşitlikler ile ifade edilmektedir.

$$x_{H_2CO_3} = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]} \quad (3.16)$$

$$x_{H_2CO_3} = \frac{[H^+]^2}{K_{a1} K_{a2} + K_{a1}[H^+] + [H^+]^2} \quad (3.17)$$

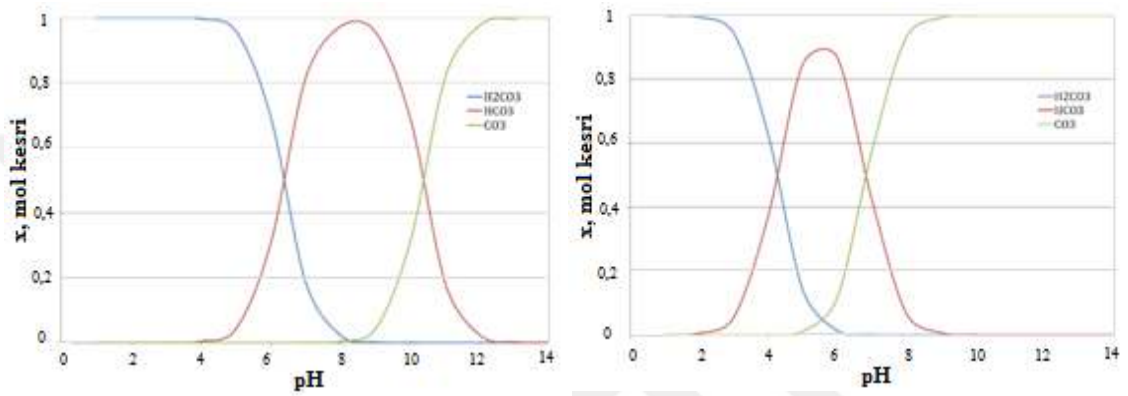
$$x_{HCO_3^-} = \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]} \quad (3.18)$$

$$x_{HCO_3^-} = \frac{K_{a1}[H^+]}{K_{a1} K_{a2} + K_{a1}[H^+] + [H^+]^2} \quad (3.19)$$

$$x_{CO_3^{2-}} = \frac{[CO_3^{2-}]}{[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]} \quad (3.20)$$

$$x_{CO_3^{2-}} = \frac{K_{a1} K_{a2}}{K_{a1} K_{a2} + K_{a1}[H^+] + [H^+]^2} \quad (3.21)$$

Eşitlik 3.17, 3.19 ve 3.21'den karbonat formlarının hangisinin baskın olacağı pH'a bağlı olduğu ve sıcaklık artışına göre rezervuar akışkanının pH değerlerinin sola kaydığı görülmektedir (Şekil 3.3). CO₂'nin jeotermal akışkan içerisinde karışımının reenjeksiyonu üzerine çalışan projelerde karbonatın iki değerlikli katyonlar ile bileşimi sonucu oluşabilecek mineral çökelmelerinin engellenmesi için, basılan karışımda karbonat formunun karbonik asit olarak bulunması ve pH'ın da o aralıkta tutulması gerekmektedir.



Şekil 3.3 pH-CO₂ dengesi (soldaki grafik 25°C ve sağdaki grafik T>150°C sıcaklıklarındaki karbonat formlarının eğrilerini ifade etmektedir.)

3.2.3 CO₂'nin Çözünme Kinetiği

Karbondioksitin suda çözünmesinin ne kadar sürede gerçekleşeceği önemlidir. Çözünme işleminin uzun süre gerektirmesi durumunda, akışkan kuyu içerisinde iki fazlı olarak akacak ve rezervuara iki fazlı olarak girecektir. Çözünmenin yüzeyde gerçekleşmesi ve kuyuya tek fazlı girmesi durumunda ise, kuyuda ve rezervuara girişte tek fazlı olacaktır. Çözünme esnasında meydana gelen tepkimeler aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.



Yukarıdaki tepkimelere ait hız denklemleri aşağıdaki eşitliklerle belirtilmektedir. Tepkimelerin hız sabitlerinin “ k_i ” literatürde bulunan değerleri Tablo 3.2’de verilmektedir.

$$\frac{d[\text{CO}_{2(g)}]}{dt} = -k_1[\text{CO}_{2(g)}] + k_{-1}[\text{CO}_{2(aq)}] \quad (3.24)$$

$$\frac{d[\text{CO}_{2(aq)}]}{dt} = k_1[\text{CO}_{2(g)}] - k_{-1}[\text{CO}_{2(aq)}] - k_2[\text{CO}_{2(aq)}] + k_{-2}[\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (3.25)$$

Tablo 3.2 Hız sabiti değerleri (25°C, 1 atm).

Parametre	Değer (s ⁻¹)	Kaynak
k_1	1×10^{10}	Mitchell ve diğer., 2010
k_{-1}	1×10^{10}	Mitchell ve diğer., 2010
k_2	$4,3 \times 10^{-2}$	Zhang, 2008
k_{-2}	$1,5 \times 10^1$	Zhang, 2008

Eşitlik 3.25’te yer alan birinci tepkimenin ileri ve geri hız sabitleri, Tablo 3.2’den de görüldüğü üzere birbirine eşit olarak verilmiştir. Ayrıca başlangıçta ortamda karbonik asidin bulunmadığı kabul edilirse, karbondioksitin hız denklemi aşağıdaki eşitlikler ile ifade edilerek yalancı birinci dereceden tepkime olarak adlandırılmaktadır. Bunun sebebi ortamdaki su derişiminin karbondioksit derişiminden çok büyük olmasıdır.

$$\frac{d[\text{CO}_{2(aq)}]}{dt} = -k_2[\text{CO}_{2(aq)}] \quad (3.26)$$

$$\int_{\text{CO}_{2(aq)0}}^{\text{CO}_{2(aq)t}} \frac{d[\text{CO}_{2(aq)}]}{[\text{CO}_{2(aq)}]} = - \int_0^t k_2 dt \quad (3.27)$$

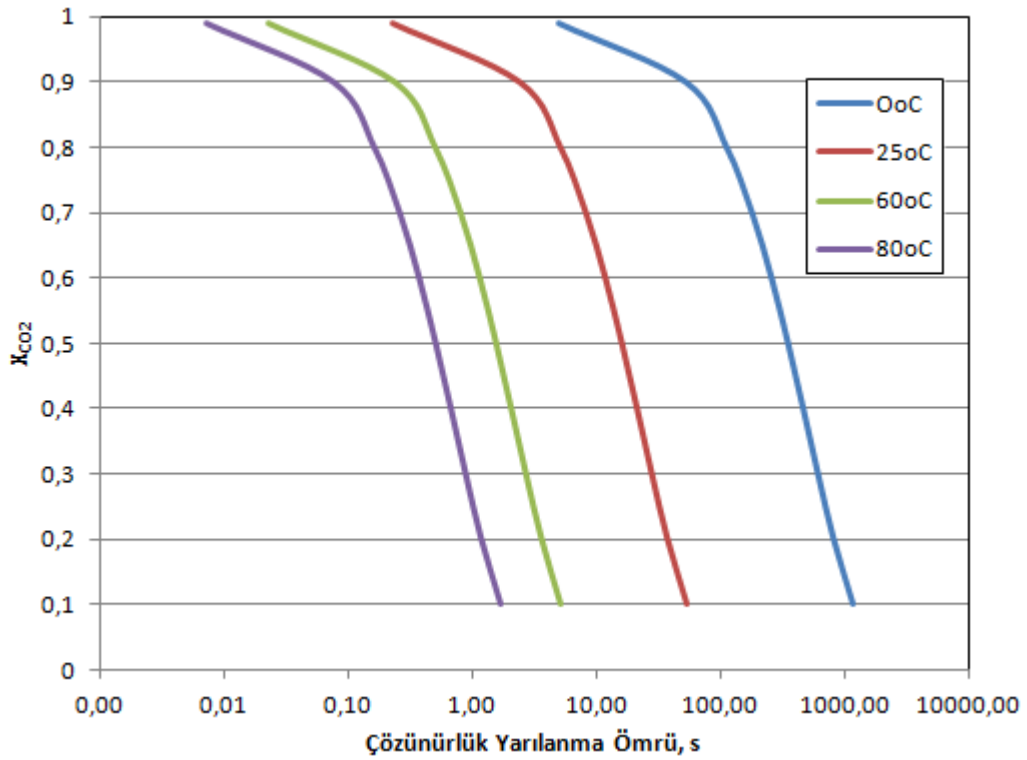
$$\ln \frac{[\text{CO}_{2(aq)}]_t}{[\text{CO}_{2(aq)}]_0} = -k_2 t \quad (3.28)$$

Suyun pH’ı <9 olarak kabul edildiğinde, 25°C’de suda çözünmüş karbondioksitin %99’unun H₂CO₃ türüne dönüşmesi için Eşitlik 3.28 ile hesaplanan yarılanma ömrü 0,23 saniyedir.

Tepkime hız sabiti, sıcaklığa bağlı olarak değişen bir parametredir. Bu nedenle Arrhenius denklemi (3.29) kullanılarak, uygun sıcaklıktaki tepkime hız sabiti hesaplanabilmektedir. Eşitlik 3.29’da “ E_a ” aktivasyon enerjisi ve “ R ” gaz sabitidir.

Literatürde belirtilen aktivasyon enerjisi değeri 55 kJ/mol'dür (Crittenden ve diğer., 2012). Projede örneklenen sahada reenjeksiyon su sıcaklığı 80°C olduğundan, hız sabiti “k” 1,37 s⁻¹ olarak bulunmaktadır. Şekil 3.4'te, karbondioksitin suda çözünmesinin farklı sıcaklıklardaki CO₂'nin çözünürlük yarılanma ömrü değişimleri görülmektedir. Burada kullanılan k_{0°C} ve k_{25°C} değerleri literatürden (Zhang, 2008), k_{60°C} ve k_{80°C} ise Eşitlik 3.29'dan elde edilmektedir. Karbondioksitin %99 oranında hidrotasyonunun 0,0073 saniyede gerçekleştiği görülmektedir. Buradan da anlaşılacağı üzere; CO₂'nin suda çözünme işlemi neredeyse anında gerçekleşecek olup, çözünme basıncının altına düşülmediği sürece karışım tek fazlı (sıvı) olarak hareket edecek, kuyuya ve rezervuara tek fazlı olarak girecektir.

$$k_{80} = k_{25} \exp \left(-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{353,15} - \frac{1}{298,15} \right) \right) \quad (3.29)$$

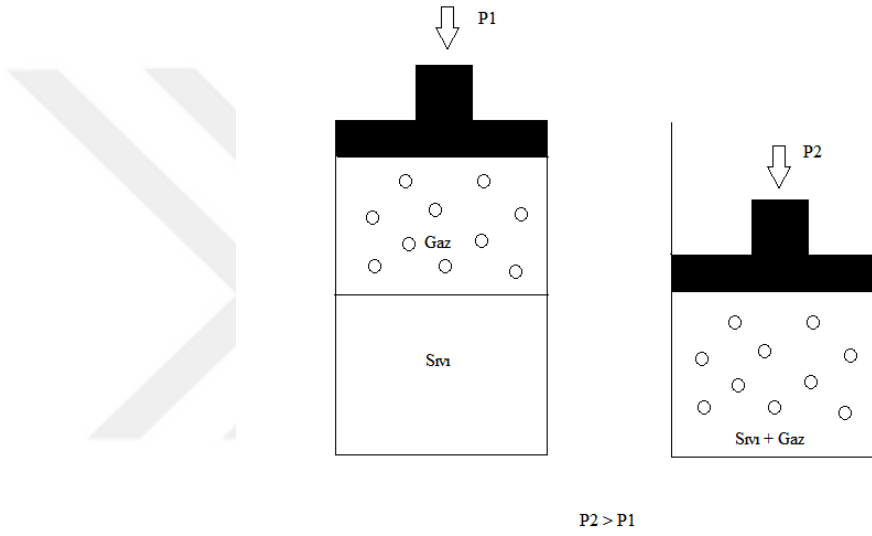


Şekil 3.4 CO₂'nin çözünürlük yarılanma ömrü.

BÖLÜM DÖRT

JEOTERMAL AKIŞKANLARDA CO₂ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

CO₂ ve su birbirine karışmayan (immiscible) bileşiklerdir. Bir arada bulunduklarında, CO₂ yoğunluk farkından dolayı suyun üzerinde hareket etmektedir. İki akışkan arasındaki ara yüzey CO₂'nin suda çözünme koşullarına bağlıdır. Henry Yasasına göre, bir gazın sıvıdaki çözünürlüğü basınca bağlıdır. Ortamın basıncı arttırıldıkça, sıvı fazda çözünen gaz miktarı artmaktadır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 Gazların basınç altında sıvılarda çözünmesi.

4.1 CO₂-H₂O Sistemlerinde Çözünürlük Modelleri

Saf su içerisindeki CO₂ çözünürlüğü, çeşitli basınç ve sıcaklık koşullarında ölçülmüş olup, CO₂-H₂O sistemi için deneysel çözünürlüğün kapsamlı yorumu Spycher ve diğer. (2003) ve Duan ve Sun (2003) tarafından yapılmıştır. Bu yorumlara göre, buhar ve sıvı dengesi için en basit modeller Raoult ve Henry Yasası ile verilmektedir.

Raoult Yasası, buharın ideal gaz ve sıvı fazın ise ideal bir çözelti olduğunu varsaymaktadır (4.1).

$$y_i P = x_i P_i^{\text{sat}} \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1’de; “ y_i ” buhar fazdaki ve “ x_i ” sıvı fazdaki bileşenlerin mol kesri, “ P_i^{sat} ” ise i türünün uygulama sıcaklığındaki çözelti basıncı olmaktadır. Ancak sıvı-buhar karışımındaki fazlardan birinin kritik sıcaklığı (noktası) uygulama sıcaklığından düşük ise, bu fazlar için Rault Yasası uygulanmamaktadır. Çünkü bu durumda kritik sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda ne sıvı ne de buhar fazda olup, iki fazın karışımı gibi süperkritik akışkan denilen faz oluşmaktadır. Bu yüzden, Türkiye’deki jeotermal saha çalışmalarında Henry Yasasından yararlanılmaktadır.

Henry Yasası, buhar fazındaki türün kısmi basıncının sıvı fazdaki mol kesri ile orantılı olduğunu belirtmektedir (4.3).

$$y_i P = x_i K_{Hi} \quad (4.2)$$

$$K_{Hi} = \frac{P_i}{P^0 x_i} \quad (4.3)$$

Eşitlik 4.3’te “ K_{Hi} ” Henry sabiti olmaktadır. Deneysel olarak İngiliz kimyacı William Henry tarafından (1775-1836) bulunmuş olup, sabit sıcaklık altında gazların sıvılar içindeki çözünürlüklerinin basınç ile değişimini göstermektedir.

Sabit sıcaklık ve basınç altında sıvı-gaz fazındaki kimyasal potansiyeller (μ) aynı olduğunda, iki faz denge halindedir. Bu denge, Gibbs ölçütü olarak aşağıdaki eşitlikler ile ifade edilmektedir.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (4.4)$$

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (4.5)$$

Eşitlik 4.5’i ideal olmayan sistemlerde ifade etmek için basınç yerine termodinamik basınç olan fügenite (f) fonksiyonu kullanılması sonucu Eşitlik 4.6 elde edilmektedir.

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \frac{f_i}{f_i^o} \quad (4.6)$$

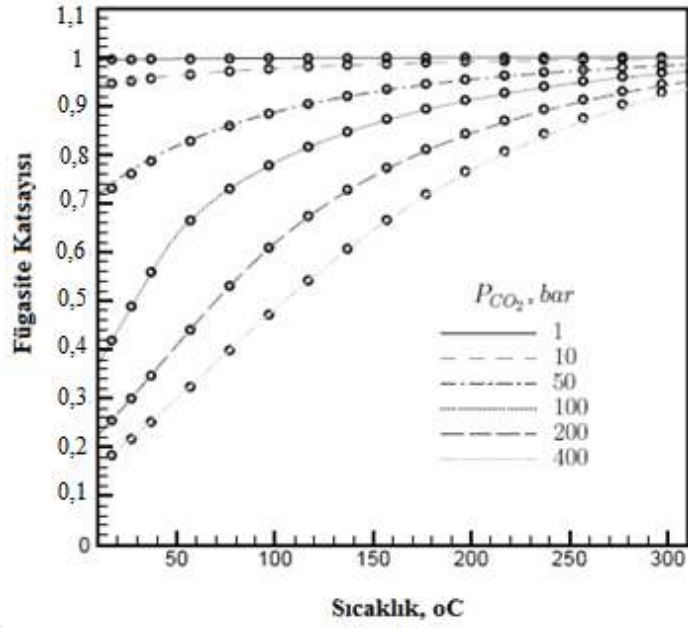
İdeal gazlar için fğasite basınca eşit iken, ideal gaz karışımları için fğasite kısmi basınca eşittir. Eşitlik 4.6'da kimyasal potansiyel yerine fğasite fonksiyonu konularak iki faz arasında denge sağlanırsa, bu denge Gibbs-Lewis ölçütü olarak Eşitlik 4.7 ile ifade edilmektedir.

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (4.7)$$

Eşitlik 4.3'te basınç yerine fğasite konularak ve sıvı faz yerine gaz fazındaki ölçüm alınması sonucu Eşitlik 4.8 olan fğasite katsayısı (Φ) elde edilmektedir.

$$\Phi_i = \frac{f_i}{y_i P} \quad (4.8)$$

CO₂'nin fğasite katsayısı, Angus ve diğer. (1976) ve Spycher ve diğer. (2003) tarafından elde edilen veriler sonucu Eşitlik 4.8 ile hesaplanmış olup, Şekil 4.2'de farklı basınçlar altındaki sıcaklığa bağlı fğasite katsayısı eğrileri gözlenmektedir (Garcia, 2003).



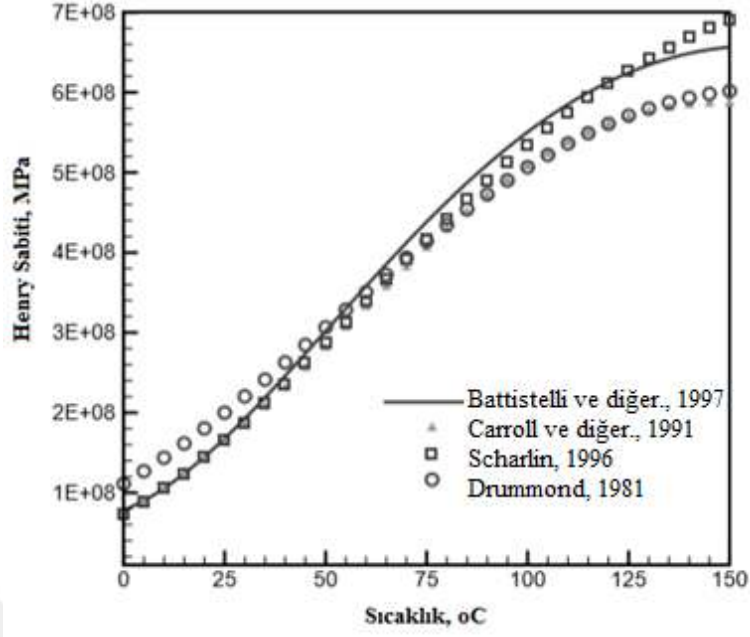
Şekil 4.2 Basınç ve sıcaklık koşullarında elde edilen fugasite katsayısı değerleri (Angus ve diğer. (1976), Spycher ve diğer. (2003) tarafından elde edilen veriler ve hesaplanmalarından yararlanılmıştır.).

Henry Yasasının fugasite fonksiyonu ile elde edilmiş genel formülü, Eşitlik 4.9 ile ifade edilmektedir.

$$\ln \frac{f_2}{x_2} = \ln K_{H2,1} + \frac{\bar{V}_2^\infty (P - P_{1,sat})}{RT} \quad (4.9)$$

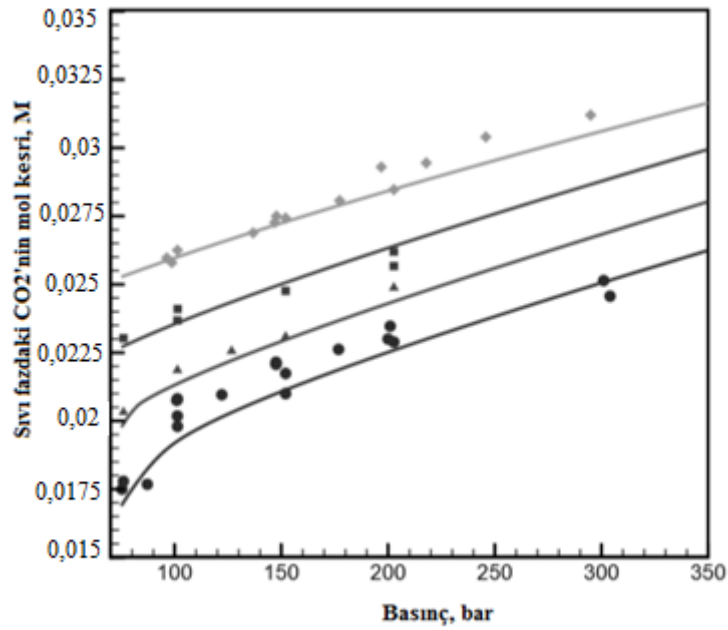
Krichevsky-Kasarnovsky eşitliği olarak da bilinen Eşitlik 4.9'da; " $K_{H2,1}$ " sıvı-gaz faz değişiminden elde edilen Henry sabiti, " $\bar{V}_2^\infty$ " ise sıvı fazda sonsuz seyreltmedeki CO_2 'nin kısmi molar hacmi olarak adlandırılmaktadır.

Henry sabitinin hesaplanması için, Cramer (1982) tarafından yayınlanan 0-300° aralığındaki verilerden Battistelli ve diğer. (1997)'nin elde ettiği polinom regresyonu ile hesaplanan bağıntı kullanılmıştır. Bu bağıntı; Drummond (1981), Carroll ve diğer. (1991) ve Scharlin (1996)'lerin hesapladığı değerler ile kıyaslanarak Henry sabiti değerleri Şekil 4.3'te görüldüğü gibi kontrol edilmiştir.



Şekil 4.3 Henry sabitinin sıcaklığa bağlı değişimi.

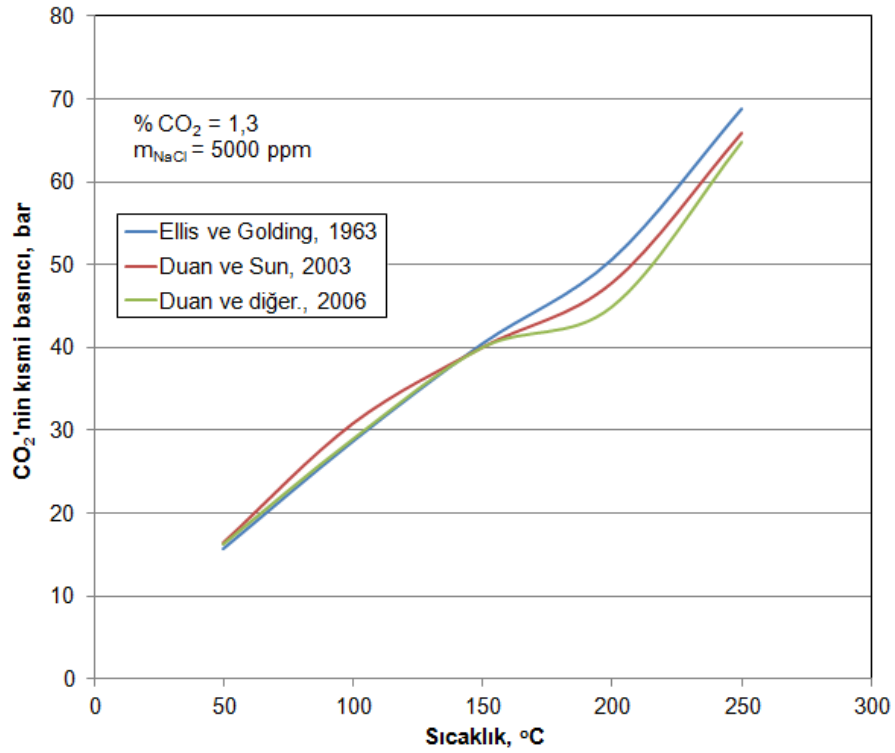
Spycher ve diğer. (2003) belirttiği gibi kısmi molar hacim değeri $V_2^\infty = 32,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ alındığında, Eşitlik 4.9'dan deneysel belirsizlik %7 civarında olmaktadır. Hesaplanan sulu fazdaki CO_2 'nin mol kesrinin basınca bağlı değişimi Şekil 4.4'te görülmektedir (Garcia, 2003).



Şekil 4.4 20-50°C sıcaklık değerleri için saf sudaki CO_2 çözünürlüğü.

4.2 Saf Sularda ve Mineralli Sularda Sıcaklık-Tuzluluğa Bağlı CO₂ Çözünürlüğü

CO₂ çözünürlüğünü tartışan birçok çalışma bulunmaktadır. Saf sularda CO₂ çözünürlüğü Sutton (1976) çalışması ile açıklanmaktadır. Tuzlu çözeltilerde CO₂ çözünürlüğü ise; birçok çalışma arasından Ellis ve Golding (1963), Duan ve diğer. (1992), Duan ve Sun (2003), Duan ve diğer. (2006) çalışmaları ile ifade edilmektedir.



Şekil 4.5 CO₂'nin suda çözünürlüğü.

Kıyaslama yapabilmek için TÜBİTAK projesindeki Aydın-Salavatlı çalışma alanı baz alınmıştır. Bu sahadaki suyun tuzluluğu ve iyonik kuvvet değerleri kullanılarak, çözünecek CO₂ miktarı için sıcaklık ve CO₂'nin kısmi basıncı hesaplanmıştır (Şekil 4.5). Ellis ve Golding (1963), Duan ve Sun (2003) ve Duan ve diğer. (2006) çalışmaları arasında 150°C'nin altındaki sıcaklıklarda eğriler birbirine çok yakın olduğu gözlenirken, 150°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda Duan ve diğer. (2006) eğrisinde diğerlerine göre daha düşük basınçlarda çözündüğü ve eşitliklerin ayrıştığı

gözlenmektedir. Çalışma sıcaklığı 150°C'nin altında yer aldığında, eşitliklerden herhangi birinin kullanılması fark yaratmayacaktır. Bu yüzden düşük sıcaklıklarda jeotermal akışkanlardaki CO₂ çözünürlüğü için, kolay ve tuzluluğu baz almasından kaynaklı Ellis ve Golding (1963) eşitliği tercih edilmektedir.

4.2.1 Tuzlu-Mineralli Sularda Kabarcıklanma Basıncına Bağlı CO₂ Çözünürlüğü

Gazlar, ortam basıncı arttırıldıkça sıvılar içerisinde daha çok çözünmektedir. Henry Yasasına göre (4.10), sabit sıcaklıktaki bir gazın su içerisindeki çözünürlüğü Henry sabiti ve gaz miktarı ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Ortam basıncı azalırken, gazın ilk kabarcıklanmaya başladığı nokta P_{fp} olarak tanımlanmaktadır. Ortam basıncı P_{fp} 'den büyük olduğu sürece gazın tamamı sıvı fazda çözünmüş olarak bulunmaktadır.

$$P_{fp} = z_c h_k \quad (4.10)$$

Burada;

P_{fp} : Su-CO₂ karışımının kabarcıklanma basıncı, Pa

h_k : Henry sabiti, Pa

z_c : Sudaki CO₂ mol oranı

Henry Yasasına göre, sıvı içerisinde daha çok gaz çözebilmek için daha fazla basınç uygulamak gerekmektedir. Ancak gaz çözünürlüğü sıcaklık ve tuzluluğun da bir fonksiyonu olup, sıcaklık ve tuzluluk artarken çözeltide daha az CO₂ çözünmektedir. CO₂ çözünürlüğünü sıcaklık, basınç ve tuzluluk ile ifade etmek için Ellis ve Golding (1963) tarafından önerilen aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır.

$$P_{fp} = z_c h_k + (1 - z_c)P_s \quad (4.11)$$

Burada;

P_{fp} : Su-CO₂ karışımının doymuşluk basıncı, Pa

P_s : Saf suyun kısmi basıncı, Pa

w_c : Ağırlıkça sudaki CO₂ oranı

z_c : Sudaki CO₂ mol oranı

h_k : Henry sabiti, Pa

Sudaki CO₂ oranı (z_c) için, Eşitlik 4.12 kullanılmaktadır.

$$z_c = 18w_c / (44 - 26w_c) \quad (4.12)$$

Eşitlik 4.11'deki Henry Sabiti (h_k) için, sıcaklık aralığına bağlı olarak Eşitlik 4.13 ve 4.14 kullanılmaktadır.

- Eğer sıcaklık (T) < 172 °C ise;

$$h_k = [0,401 + 4,646081 \times 10^{-2}T + 7,24915 \times 10^{-5}T^2 - 7,37 \times 10^{-7}T^3 + 0,790613I + 0,0033259TI] \times 1,01325 \times 10^8 \quad (4.13)$$

- Eğer sıcaklık (T) > 172 °C ise;

$$h_k = [7,927 + 5,553321 \times 10^{-3}T + 7,24915 \times 10^{-5}T^2 + 3,165787 \times 10^{-8}T^3 + 0,94523321I + 0,003384822TI] \times 1,01325 \times 10^8 \quad (4.14)$$

Eşitlik 4.13 ve 4.14'te verilen "I" iyonik mukavemet, çözeltideki toplam elektrolit derişimlerinin bir ölçüsü olup, tuzluluğu ifade etmek için kullanılan bir terimdir. Eşitlik 4.15'te belirtildiği şekilde hesaplanmaktadır. Bu eşitlik $T < 250^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ve $0 < I < 3$ m aralığında geçerlidir.

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (4.15)$$

Burada;

I : İyonik güç, m

m_i : i iyonunun molalitesi, m

z_i : i iyonunun yükü

4.2.2 Saf Sulara Sıcaklığa Bağlı CO₂ Çözünürlüğü

Henry Yasasına göre (4.10), Henry sabiti sıcaklığın fonksiyonu olmaktadır. Bu eşitliğin Sutton (1976) tarafından geliştirilmiş hali Eşitlik 4.16’da ifade edilmektedir.

$$h_k(T) = \left[5,4 - 3,5 \left(\frac{T-273,15}{100} \right) + 1,2 \left(\frac{T-273,15}{100} \right)^2 \right] \times 10^{-9} \quad (4.16)$$

Cramer (1982) çalışmasında ise, Henry sabiti geliştirilerek Eşitlik 4.17 elde edilmektedir.

$$H(T) = \sum_{i=0}^5 B(i)T^i \quad (4.17)$$

Eşitlik 4.17’de bulunan “B(i)” i değişkenine bağlı katsayı olup, bu katsayı değerleri Tablo 4.1’de verilmektedir.

Tablo 4.1 Eşitlik 4.17’deki i değişkenine bağlı katsayı değerleri.

B(0)	7,83666x10 ⁷
B(1)	1,96025x10 ⁶
B(2)	8,20574x10 ⁴
B(3)	-7,40674x10 ²
B(4)	2,18380
B(5)	-2,20999x10 ⁻³

Kolaylık olması açısından su-CO₂ karışımının yoğunluk ve akmaazlığı ile suyun yoğunluk ve akmaazlığı eşit olarak kabul edilmektedir. Bu su-CO₂ karışımının entalpisi, O’Sulllivan ve diğer. (1985) tarafından geliştirilerek Eşitlik 4.18 ile hesaplanmaktadır.

$$h_L = h_W(1 - f_{CL}) + (h_{CO_2} + h_{sol})f_{CL} \quad (4.18)$$

Burada;

h_L : Sıvı fazın entalpisi, j/kg

h_w : Sıvı fazdaki suyun entalpisi, j/kg

h_{CO_2} : Gaz fazındaki CO₂’nin entalpisi, j/kg

h_{sol} : Su-CO₂ solüsyonunun entalpisi, j/kg

Gaz fazındaki CO₂'nin entalpisi, Sutton (1976) tarafından geliştirilerek Eşitlik 4.19 olarak elde edilmektedir.

$$h_{CO_2} = -2,18 \times 10^5 + 732T + 0,252T^2 - 2,63 \times 10^{-5}T^3 \quad (4.19)$$

Su-CO₂ solüsyonunun entalpisi ise, Ellis ve Golding (1963) tarafından geliştirilerek Eşitlik 4.20 ile ifade edilmektedir.

$$h_{sol} = [-1,351 + 0,01692(T - 273,15) - 7,5524 \times 10^{-5}(T - 273,15)^2 + 1,318 \times 10^{-8}(T - 273,15)^3] \times 10^6 \quad (4.20)$$

4.2.3 Saf Sularda Tuzluluğa Bağlı CO₂ Çözünürlüğü

Duan ve Sun (2003) tarafından CO₂ çözünürlüğünün genel formülü, Eşitlik 4.22 ile ifade edilmektedir.

$$\ln \left(\frac{y_{CO_2} P}{m_{CO_2}} \right) = \frac{\mu_{CO_2}^{(0)}}{RT} - \ln \varphi_{CO_2} + \sum_c 2 \lambda_{CO_2-c} m_c + \sum_a 2 \lambda_{CO_2-a} m_a + \sum_c \sum_a \zeta_{CO_2-c-a} m_c m_a \quad (4.21)$$

$$\ln m_{CO_2} = \ln(y_{CO_2} \varphi_{CO_2} P) - \frac{\mu_{CO_2}^{(0)}}{RT} - \sum_c 2 \lambda_{CO_2-c} m_c - \sum_a 2 \lambda_{CO_2-a} m_a - \sum_c \sum_a \zeta_{CO_2-c-a} m_c m_a \quad (4.22)$$

Eşitlik 4.22, NaCl içeren saf sulara uyarlandığında Eşitlik 4.23 elde edilmektedir.

$$\ln m_{CO_2} = \ln(y_{CO_2} \varphi_{CO_2} P) + \frac{\mu_{CO_2}^{(0)}}{RT} - 2 \lambda_{CO_2-Na} m_{Na} - \zeta_{CO_2-Na-Cl} m_{Na} m_{Cl} \quad (4.23)$$

Burada;

“T” sıcaklık, °K

“P” sistemin toplam basıncı, bar

“R” evrensel gaz sabiti

“m” su içerisinde bulunan çözünmüş bileşenler, m

“ y_{CO_2} ” gaz fazındaki CO_2 ’nin mol kesri

“ ϕ_{CO_2} ” CO_2 ’nin fûgasite sabiti

“ $\mu_{CO_2}^{(0)}$ ” sıvı fazındaki CO_2 ’nin standart kimyasal potansiyeli

“ λ_{CO_2-Na} ” CO_2 ve Na^+ arasındaki etkileşim parametresi

“ $\zeta_{CO_2-Na-Cl}$ ” CO_2 , Na^+ ve Cl^- arasındaki etkileşim parametresi

Eşitlik 4.23’teki gaz fazındaki CO_2 ’nin mol kesri (y_{CO_2}) basınca bağlı olup, Eşitlik 4.24 ile hesaplanmaktadır (Duan ve Sun, 2003).

$$y_{CO_2} = (P - P_{H_2O})/P \quad (4.24)$$

Eşitlik 4.24’te “ P_{H_2O} ” saf suyun basıncı olmakta, Duan ve Sun (2003) makalesindeki Eşitlik 4.25’ten yararlanılarak hesaplanmaktadır.

$$P = (P_c T/T_c)[1 + c_1(-1)^{1,9} + c_2 t + c_3 t^2 + c_4 t^3 + c_5 t^4] \quad (4.25)$$

Burada;

“T” mutlak sıcaklık, °K

“ T_c ” suyun kritik sıcaklığı, °K ($T_c = 647,29$ K)

“ P_c ” suyun kritik basıncı, bar ($P_c = 220,85$ bar)

“t” sıcaklık fonksiyonu,

$$t = (T - T_c)/T_c \quad (4.26)$$

“c” parametreleri ($c_1, c_2, \dots, c_5$)

Eşitlik 4.25’teki c parametreleri, Duan ve Sun (2003) makalesinde verilen parametre değerleri Tablo 4.2’de görülmektedir.

Tablo 4.2 Eşitlik 4.26'daki c parametre değerleri.

c parametreleri	
c ₁	-38,640844
c ₂	5,8948420
c ₃	59,876516
c ₄	26,654627
c ₅	10,637097

Eşitlik 4.23'te bulunan CO₂'nin fugasite sabiti (ϕ_{CO_2}) sıcaklık ve basınca bağlı bir fonksiyon olup, Eşitlik 4.27 ile ifade edilmektedir (Duan ve diğer., 1992).

$$\ln \phi_{CO_2}(T, P) = Z - 1 - \ln Z + \frac{a_1 + a_2/T_r^2 + a_3/T_r^3}{V_r} + \frac{a_4 + a_5/T_r^2 + a_6/T_r^3}{2V_r^2} + \frac{a_7 + a_8/T_r^2 + a_9/T_r^3}{4V_r^4} + \frac{a_{10} + a_{11}/T_r^2 + a_{12}/T_r^3}{5V_r^5} + \frac{a_{13}}{2T_r^3 a_{15}} \times \left[a_{14} + 1 - \left(a_{14} + 1 + \frac{a_{15}}{V_r^2} \right) \times \exp \left(-\frac{a_{15}}{V_r^2} \right) \right] \quad (4.27)$$

Eşitlik 4.27'deki sıkıştırılabilirlik faktörü (Z), aşağıda Eşitlik 4.28 ile verilmektedir (Duan ve diğer., 1992).

$$Z = \frac{P_r V_r}{T_r} = 1 + \frac{a_1 + a_2/T_r^2 + a_3/T_r^3}{V_r} + \frac{a_4 + a_5/T_r^2 + a_6/T_r^3}{V_r^2} + \frac{a_7 + a_8/T_r^2 + a_9/T_r^3}{V_r^4} + \frac{a_{10} + a_{11}/T_r^2 + a_{12}/T_r^3}{V_r^5} + \frac{a_{13}}{T_r^3 V_r^2} \left(a_{14} + \frac{a_{15}}{V_r^2} \right) \exp \left(-\frac{a_{15}}{V_r^2} \right) \quad (4.28)$$

Burada;

P_r : İndirgenmiş basınç, bar

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad (4.29)$$

T_r : İndirgenmiş sıcaklık, °K

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (4.30)$$

V_r : İndirgenmiş hacim, l

$$V_r = \frac{V}{V_c} \quad (4.31)$$

Eşitlik 4.29, 4.30 ve 4.31’lerde bulunan “ P_c ” kritik basınç, “ T_c ” kritik sıcaklık olup, CO_2 için $P_c=74,84465$ bar, $T_c= 304^\circ K$ değerlerini almaktadır. “ V_c ” ise kritik hacim olup, Eşitlik 4.32 ile ifade edilmektedir. Bu eşitlikte “ R ” evrensel gaz sabiti ($=0,08314467 \text{ bar.dm}^3.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) olmaktadır.

$$V_c = \frac{RT_c}{P_c} \quad (4.32)$$

Eşitlik 4.28’deki a parametreleri “ $a_1, a_2, a_3, \dots, a_{14}, a_{15}$ ” olmakta ve Duan ve Sun (2003) makalesindeki parametre değerleri Tablo 4.3’te yer almaktadır.

Tablo 4.3 Eşitlik 4.28’deki sıcaklık ve basınca bağlı c parametre değerleri.

a parametreleri	
a_1	$8,99288497 \times 10^{-2}$
a_2	$-4,94783127 \times 10^{-1}$
a_3	$4,77922245 \times 10^{-2}$
a_4	$1,03808883 \times 10^{-2}$
a_5	$-2,82516861 \times 10^{-2}$
a_6	$9,49887563 \times 10^{-2}$
a_7	$5,20600880 \times 10^{-4}$
a_8	$-2,9354097 \times 10^{-4}$
a_9	$-1,77265112 \times 10^{-3}$
a_{10}	$-2,51101973 \times 10^{-5}$
a_{11}	$8,93353441 \times 10^{-5}$
a_{12}	$7,88998563 \times 10^{-5}$
a_{13}	$-1,66727022 \times 10^{-2}$
a_{14}	1,39800000
a_{15}	$2,96000000 \times 10^{-2}$

Eşitlik 4.23’teki CO_2 ’nin standart kimyasal potansiyeli ($\mu^{(0)}_{CO_2}$), CO_2 ’nin Na^+ ve Na^+-Cl^- ile etkileşim parametreleri (λ_{CO_2-Na} ve $\zeta_{CO_2-Na-Cl}$) genel bir parametre fonksiyonu olan Eşitlik 4.33 ile ifade edilmektedir (Duan ve Sun, 2003).

$$\begin{aligned} \text{Par}(T, P) = & c_1 + c_2 T + \frac{c_3}{T} + c_4 T^2 + \frac{c_5}{(630 - T)} + c_6 P + \frac{c_7 P \ln T + c_8 P}{T} \\ & + \frac{c_9 P}{630 - T} + \frac{c_{10} P^2}{(630 - T)^2} + c_{11} T \ln P \end{aligned} \quad (4.33)$$

Eşitlik 4.33’te bulunan c parametreleri değerleri, Tablo 4.4’te görülmektedir (Duan ve Sun, 2003).

Tablo 4.4 Eşitlik 4.33'te bulunan c parametre değerleri.

T-P sabitleri	$\mu^{l(0)}_{CO_2}$	λ_{CO_2-Na}	$\zeta_{CO_2-Na-Cl}$
c ₁	28,9447706	-0,411370585	$3,36389723 \times 10^{-4}$
c ₂	-0,0354581768	$6,07632013 \times 10^{-4}$	$-1,98298980 \times 10^{-5}$
c ₃	-4770,67077	97,5347708	0,0
c ₄	$1,02782768 \times 10^{-5}$	0,0	0,0
c ₅	33,8126098	0,0	0,0
c ₆	$9,04037140 \times 10^{-3}$	0,0	0,0
c ₇	$-1,14934031 \times 10^{-3}$	0,0	0,0
c ₈	-0,307405726	-0,0237622469	$2,12220830 \times 10^{-3}$
c ₉	-0,0907301486	0,0170656236	$-5,24873303 \times 10^{-3}$
c ₁₀	$9,32713393 \times 10^{-4}$	0,0	0,0
c ₁₁	0,0	$1,41335834 \times 10^{-5}$	0,0

4.2.4 Mineralli Sularda Tuzluluğa Bağlı CO₂ Çözünürlüğü

Duan ve Sun (2003) tarafından mineralli sulardaki CO₂'nin çözünürlüğü Eşitlik 4.34 ile ifade edilmektedir.

$$\ln m_{CO_2} = \ln y_{CO_2} \varphi_{CO_2} P + \frac{\mu^{l(0)}_{CO_2}}{RT} - 2\lambda_{CO_2-Na}(m_{Na} + m_K + 2m_{Ca} + 2m_{Mg}) - \zeta_{CO_2-Na-Cl} m_{Cl}(m_{Na} + m_K + m_{Mg} + m_{Ca}) + 0,07m_{SO_4} \quad (4.34)$$

Burada;

“T” sıcaklık, °K

“P” sistemin toplam basıncı, bar

“R” evrensel gaz sabiti

“m” su içerisinde bulunan çözünmüş bileşenler, m

“y_{CO₂}” gaz fazındaki CO₂'nin mol kesri

“φ_{CO₂}” CO₂'nin fūgasite sabiti

“μ^{l(0)}_{CO₂}” sıvı fazındaki CO₂'nin standart kimyasal potansiyeli

“λ_{CO₂-Na}” CO₂ ve Na⁺ arasındaki etkileşim parametresi

“ζ_{CO₂-Na-Cl}” CO₂, Na⁺ ve Cl⁻ arasındaki etkileşim parametresi

Eşitlik 4.34'te; gaz fazındaki CO₂'nin mol kesri (y_{CO₂}) Eşitlik 4.24 ile hesaplanmaktadır (Duan ve Sun, 2003). Bu eşitlikteki CO₂'nin fūgasite sabiti (φ_{CO₂})

ise sıcaklık ve basınca bağlı bir fonksiyon olup, Eşitlik 4.35 ile ifade edilmektedir (Duan ve diğer., 2006).

$$\varphi_{\text{CO}_2} = c_1 + \left[c_2 + c_3 T + \frac{c_4}{T} + \frac{c_5}{(T-50)} \right] P + \left[c_6 + c_7 T + \frac{c_8}{T} \right] P^2 + \frac{[c_9 + c_{10} T + \frac{c_{11}}{T}] \ln P + [c_{12} + c_{13} T]}{P} + \frac{c_{14}}{T} + c_{15} T^2 \quad (4.35)$$

Eşitlik 4.35'teki c parametreleri “ $c_1, c_2, c_3, \dots, c_{14}, c_{15}$ ” olmakta ve Duan ve diğer. (2006) makalesindeki parametre değerleri Tablo 4.5'te yer almaktadır.

Tablo 4.5 Eşitlik 4.35'teki sıcaklık ve basınca bağlı c parametre değerleri.

Par	T-P sabitleri					
	1	2	3	4	5	6
c_1	1,0	$-7,173 \times 10^{-1}$	$6,513 \times 10^{-2}$	5,038	-16,06	$-1,569 \times 10^{-1}$
c_2	$4,759 \times 10^{-3}$	$1,598 \times 10^{-4}$	$-2,143 \times 10^{-4}$	$-4,426 \times 10^{-3}$	$-2,706 \times 10^{-3}$	$4,462 \times 10^{-4}$
c_3	$-3,357 \times 10^{-6}$	$-4,929 \times 10^{-7}$	$-1,145 \times 10^{-6}$	0,0	0,0	$-9,108 \times 10^{-7}$
c_4	0,0	0,0	0,0	1,957	$1,412 \times 10^{-1}$	0,0
c_5	-1,318	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
c_6	$-3,839 \times 10^{-6}$	$-2,785 \times 10^{-7}$	$-1,156 \times 10^{-7}$	$2,422 \times 10^{-6}$	$8,113 \times 10^{-7}$	$1,065 \times 10^{-7}$
c_7	0,0	$1,188 \times 10^{-9}$	$1,195 \times 10^{-9}$	0,0	0,0	$2,427 \times 10^{-10}$
c_8	$2,281 \times 10^{-3}$	0,0	0,0	$-9,379 \times 10^{-4}$	$-1,145 \times 10^{-4}$	0,0
c_9	0,0	0,0	0,0	-1,503	2,389	$3,587 \times 10^{-1}$
c_{10}	0,0	0,0	0,0	$3,027 \times 10^{-3}$	$5,053 \times 10^{-4}$	$6,332 \times 10^{-5}$
c_{11}	0,0	0,0	0,0	-31,38	-17,76	-249,9
c_{12}	0,0	-96,54	-221,3	-12,85	985,9	0,0
c_{13}	0,0	$4,477 \times 10^{-1}$	0,0	0,0	0,0	0,0
c_{14}	0,0	101,8	71,82	0,0	0,0	888,8
c_{15}	0,0	$5,378 \times 10^{-6}$	$6,609 \times 10^{-6}$	$-1,506 \times 10^{-5}$	$-5,497 \times 10^{-7}$	$-6,635 \times 10^{-7}$

1: $273 \text{ K} < T < 573 \text{ K}$, $P < P_1$ ($T < 305 \text{ K}$ ise $P_1 = P_{\text{CO}_2}$; $305 \text{ K} < T < 405 \text{ K}$ ise $P_1 = 75 + (T - 305) \cdot 1,25$;

$T > 405 \text{ K}$ ise $P_1 = 200 \text{ bar}$)

2: $273 \text{ K} < T < 340 \text{ K}$, $P_1 < P < 1000 \text{ bar}$

3: $273 \text{ K} < T < 340 \text{ K}$, $P > 1000 \text{ bar}$

4: $340 \text{ K} < T < 435 \text{ K}$, $P_1 < P < 1000 \text{ bar}$

5: $340 \text{ K} < T < 435 \text{ K}$, $P > 1000 \text{ bar}$

6: $T > 435 \text{ K}$, $P > P_1$

Eşitlik 4.34'teki CO_2 'nin standart kimyasal potansiyeli ($\mu^{(0)}_{\text{CO}_2}$), CO_2 'nin Na^+ ve $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ ile etkileşim parametreleri ($\lambda_{\text{CO}_2 - \text{Na}}$ ve $\zeta_{\text{CO}_2 - \text{Na} - \text{Cl}}$) ise genel bir parametre fonksiyonu olup, Eşitlik 4.33 ile ifade edilmektedir (Duan ve Sun, 2003).

BÖLÜM BEŞ

ÇALIŞILAN PROBLEM

Tezi işletilmekte olan bir saha üzerinde çalışmak için, projedeki Aydın-Salavatlı jeotermal sahasından yararlanılmıştır. Bu jeotermal saha, su baskın, jeotermal akışkanın %1,3 oranında CO₂ içerdiği bir sahadır. Üretim kuyularının sıcaklıkları 165-181°C arasında değişmektedir. Sahada işletilmekte olan 4 jeotermal kaynaklı santralin toplam kurulu gücü 51,5 MW olup, ilk santral 2006 yılında çalışmaya başlamıştır.

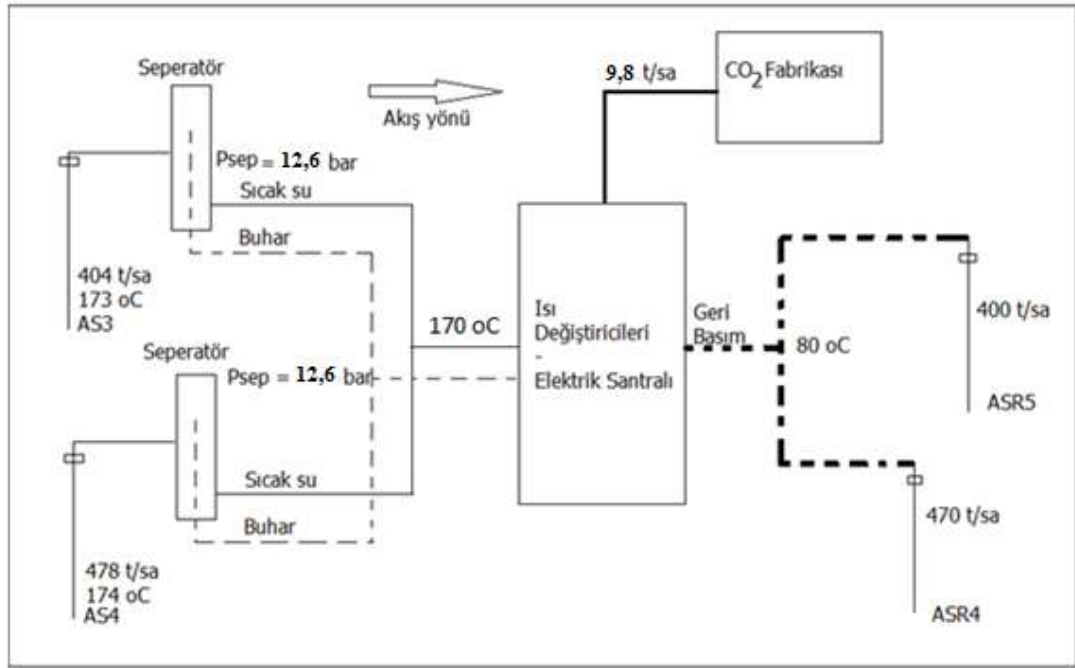
Çalışmada kullanılan jeotermal su ve gaz örnekleri, Aydın-Salavatlı jeotermal sahası Dora-II ünitesi kuyularından ve çevresinden alınmıştır.

5.1 Su, Buhar ve Gaz Örneklemeleri

Dora-II santrali iki üretim kuyusu (AS3-AS4) ve iki reenjeksiyon kuyusu (ASR4-ASR5) ile çalışmaktadır. AS3 ve AS4 üretim kuyularından ASR4 ve ASR5 reenjeksiyon kuyularına kadar akışkanın hareket yönü, sıcaklık ve basınç değerleri Şekil 5.1’de görülmektedir. Örneklem, santralin tasarlanan çalışma koşullarında (hava sıcaklığı, debi vs), santral 12,36 MW güçte çalışırken yapılmış olup, örneklem sırasında kuyuların basınç ve debi değerleri Tablo 5.1’de sunulmuştur.

Tablo 5.1 Aydın-Salavatlı sahasında su örnekleme yapılan üretim kuyularının örnekleme koşulları.

Ölçülen ve Hesaplanan Değişkenler	AS3	AS4
WHP, bar	13,9	14,3
NCG/Rezervuar Akışkanı (kütlesel)	1,3	1,3
Toplam Debi, t/sa	404	478
Ayrışma Basıncı, Psep, bar	12,6	12,6
Ortalama Üretim Sıcaklığı, °C	173	174
Buhar, t/sa	3	3,1
NCG Debisi, t/sa	5,2	6,1
Elektrik Üretimi, MW	12,36	



Şekil 5.1 Santralin çalışma koşulları; debi, basınç ve sıcaklık değerleri.

Rezervuardan kuyu boyunca yükselen akışkanın basıncı 45 bar değerinin altına düşmesinden itibaren, kuyu içerisinde CO₂ gaz olarak açığa çıkmaktadır. Kuyu başına gaz ve sıcak su olarak gelen akışkan seperatörlere ulaşmakta ve burada 12,6 bar basınçta ayrıştırılmaktadır. Ayrışma sonucu basınç azalımı nedeniyle akışkandan gazların büyük bir kısmı ile birlikte çok az bir miktar buhar ayrılmakta, sıcaklık 170°C'ye düşmektedir. Ayrışma koşullarında (12,6 bar-170°C) rezervuardaki akışkana göre kütlece %0,7'yi buhar ve %1,1 NCG birlikte hareket etmektedir. Buharla birlikte taşınan NCG, ısı değiştiriciye girmekte ve enerjisini pentana aktardıktan sonra 100°C sıcaklık ve 10 bar basınçta atmosfere salınmaktadır. Yoğuşan buhar reenjekte edilen akışkana karıştırılmaktadır.

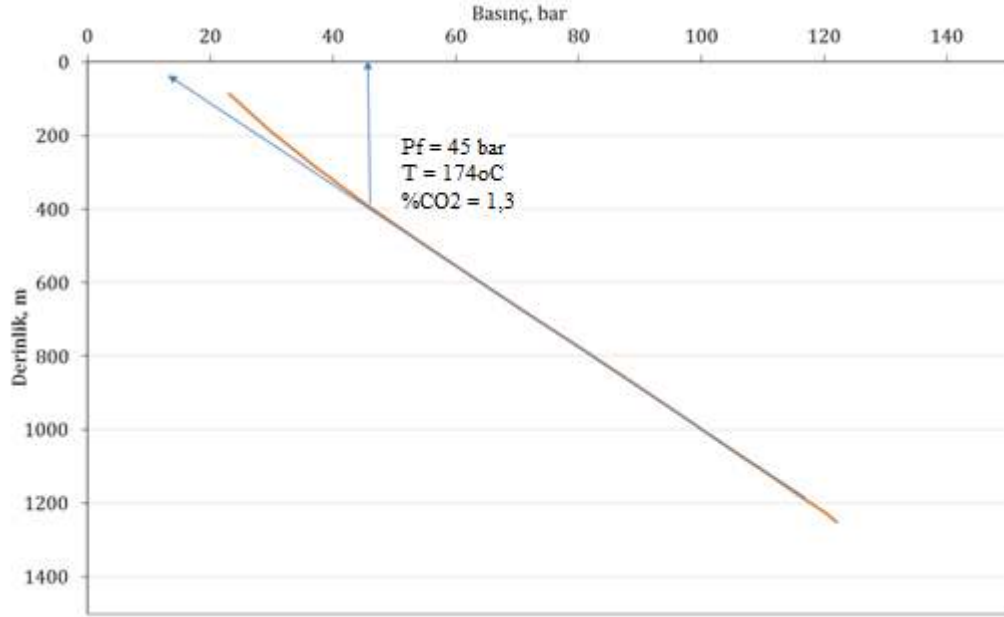
Dora-II kuyuların toplam akışkan üretimi 882 t/sa olup, bunun %1,3'ü NCG'dir. NCG debisi 11,3 t/sa'tır. Buharla birlikte hareket eden tüm NCG, ayrı bir ısı değiştiriciye girmekte ve buhar yoğuştuğundan sonra ayrılan tüm NCG, CO₂ fabrikasına bir boru hattı ile taşınmaktadır. Kuyulardan üretilen 11,3 t/sa CO₂'nin 9,8 t/sa'i CO₂ fabrikasına gönderilmekte, geriye kalan 1,5 t/sa'lik kısım ayrılmış olan sıcak su fazında çözünmüş olarak hareket etmektedir. Seperatörlerden ayrılan ve sıcak suyun geçtiği ısı değiştiricilerine yönlendirilen 165°C ve 12,6 bar basınca sahip akışkan

içerisinde %0,2 kadar CO₂ çözünebileceği Ellis ve Golding (1963) bağıntılarından (Bölüm 4.2.1’de bu bağıntılara değinilmiştir) hesaplanmaktadır. Reenjekte edilen su örneğinde 2574 ppm HCO₃⁻ ölçülmüştür (Ek-B). CO₂ cinsinden ifade edildiğinde 1857 ppm’e denk gelmektedir ki, hesaplanan %0,2 değerine çok yakındır. Bir başka ifadeyle, 1,5 t/sa debiye sahip NCG jeotermal su içerisinde çözünmüş olarak hareket etmekte ve açığa çıkmadan reenjekte edilmektedir. Bu durum, önerilen projeye benzer bir işlemin, NCG’nin çok küçük bir oranı için zaten gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

Salavatlı jeotermal sahasındaki, Dora-II santralini besleyen üretim kuyuları olan AS3 ve AS4 kuyularından su ve buhar örneklemeleri yapılmıştır. Reenjekte edilen suları temsil etmek üzere santral çıkışından su örnekleme yapılmıştır. Örnekleme yapılırken su banyosu ve kondenser kullanılarak akışkan sıvı fazda 25°C sıcaklıkta örneklenmiştir. Böylece örnekleme koşullarında buhar kaybı olmamıştır. Örnekleme sırasındaki seperatör basıncı 12,6 bar’dır, bu değer 173 ve 174°C deki suyun buhar basıncından yüksektir. Eğer akışkan NCG içermeseydi, bu koşullarda su buharı olmaması gerekirdi. Ancak, seperatör basıncı NCG ve ayrışma basıncındaki suyun kısmi buhar basıncına eşit olduğundan çok az miktarda da olsa, NCG ile birlikte bir miktar su buharı ayrışır. Santralde sıcak su ve buhar eşanjörleri ayrı olup, yoğunlaşan buharın debisi ölçülmektedir. Ölçülen kondens miktarından da %0,7 oranında su buharının, NCG ile birlikte hareket ettiği ortaya çıkmaktadır. Sahadan alınan su, buhar ve gaz analiz sonuçları Ek-B’de sunulmuştur.

5.2 Gaz Miktarı, Kompozisyonu ve Kökeni

Kuyulardaki CO₂ miktarı, projedeki kuyularda yapılan dinamik basınç ölçülerindeki kabarcık başlama basıncı (flash-point) kullanılarak hesaplanmıştır. Bu kuyularda kabarcık basıncı 45 bar olup (Şekil 5.2), 174°C sıcaklık için Bölüm 4.2.1’deki eşitlikler kullanılarak NCG miktarı kütlece %1,3 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.2 AS4 kuyusu kabarcık başlama basıncı ve hesaplanan NCG oranı.

Çalışma alanındaki gaz kompozisyonu ve ^{13}C izotop analizleri için alınan örneklerde, toplam NCG'nin AS9'da %99,027'sinin CO_2 olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle çalışmadaki tüm NCG'nin %100 CO_2 'den oluştuğunu kabul edilmiştir. Santral çıkışlarından toplanan gaz örneklerindeki $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ değerleri, Dora-I için 4,19; Dora-II için 3,85, Dora-III A için 3,18, Dora-III B için 4,71 ve AS9 kuyusundan alınan örnekte 3,39 olarak bulunmuştur (Ek-B). Hoefs (1997)'in $\delta^{13}\text{C}$ değerlerine göre karbon kökenini belirlediği çalışmasından yola çıkarak, sahadaki NCG'nin $\delta^{13}\text{C}$ değeri, analiz edilen CO_2 'deki karbonatların denizel kökenli olduğunu ortaya çıkarmaktadır (Şekil 2.1).

5.3 Rezervuar Akışkanının Kimyasal Yapısı

Projede, rezervuardaki su kompozisyonunu elde etmek için örneklenen sıvı faz üzerine ayrışan kısımları eklenmiştir. Rezervuarı temsil ettiğini kabul ettiğimiz AS4 kuyusu 1400 m derinliğindedir. Üretim zonu 1000-1100 m arasında olup, üretim zonundaki formasyon basıncı 100 bar, sıcaklığı 174°C civarındadır. Akışkan belirtilen koşullarda tamamen sıvı fazdadır. Rezervuardaki su kimyasını bulmak için sıcak su ve buhar örnekleri analiz değerleri Eşitlik 2.8'e göre bir araya getirilip, üzerine ağırlıkça %1,1 CO_2 eklenir ve sıcaklığı 174°C 'ye çıkartılıp, 100 bar basınçta

sıkıştırılırsa, rezervuar koşullarındaki su kimyasına ulaşılabilir. Sıvı fazda basıncın çözünürlüğe etkisi ihmal edilecek kadar düşüktür (Arnorsson, 2000). Bu nedenle kabarcık basıncının üzerindeki basınçlarda, akışkan tamamen sıvı fazda olacağından kimyasal kompozisyon değişmeyecektir. Belirtilen yöntemle hesaplanan su kimyası Tablo 5.2’de sunulmuştur.

Tablo 5.2 AS3 ve AS4 kuyularından yapılan örnekleme ile hesaplanan rezervuar su kimyası.

PARAMETRE	AS3 (rez.)	AS4 (rez.)	PARAMETRE	AS3 (rez.)	AS4 (rez.)
Sıcaklık (T, °C)	174	174	Fluorür (F ⁻ , mg/l)	12,97	11,73
Basınç (P, bar)	100	100	Silisyum (Si ⁺⁴ , mg/l)	208,6	221,2
Elektriksel iletkenlik (EC-µmho/cm)	25406	27174	Alüminyum (Al ⁺³ , mg/l)	0,265	0,264
pH (standart birim)	6,01	6,04	Arsenik (As ⁺³ , mg/l)	0,257	0,266
Sodyum (Na ⁺ , mg/l)	1110	1201	Bakır (Cu ⁺² , mg/l)	0,011	0,011
Potasyum (K ⁺ , mg/l)	91,94	95,81	Baryum (Ba ⁺² , mg/l)	0,139	0,156
Kalsiyum (Ca ⁺² , mg/l)	0,831	1,505	Bor (B ⁺³ , mg/l)	31,94	34,33
Magnezyum (Mg ⁺² , mg/l)	0,314	0,585	Çinko (Zn ⁺² , mg/l)	0,007	0,006
Lityum (Li ⁺ , mg/l)	2,765	3,331	Kadmiyum (Cd ⁺² , mg/l)	0,009	0,018
Bikarbonat (HCO ₃ ⁻ , mg/l)	2388	2572	Krom (Cr ⁺³ , mg/l)	0,01	0,010
Karbonat (CO ₃ ⁼ , mg/l)	0,177	0,21	Kurşun (Pb ⁺² , mg/l)	0,01	0,011
Toplam CO ₂ (mg/l)	13187	13222	Demir (Fe ^{+2/+3} , mg/l)	0,028	0,024
Klorür (Cl ⁻ , mg/l)	272,9	276,5	Mangan (Mn ⁺² , mg/l)	0,016	0,016
Sülfat (SO ₄ ⁼ , mg/l)	146,7	172,1	Nikel (Ni ⁺² , mg/l)	0,005	0,004
Nitrit (NO ₂ ⁻ , mg/l)	nd	nd	Platin (Pt ⁺⁴ , mg/l)	0,021	0,021
Nitrat (NO ₃ ⁻ , mg/l)	0,04	0,04	Stronsiyum (Sr ⁺² , mg/l)	0,848	1,099
Bromür (Br ⁻ , mg/l)	nd	0,05	Titanyum (Ti ⁺⁴ , mg/l)	0,014	0,014
Fosfat (PO ₄ ⁻³ , mg/l)	0,259	0,207			

(nd: Tespit edilmedi)

5.4 Jeotermal Santralden Atmosfere Salınan CO₂’nin Basınçlandırılarak Çözülmesi ve Reenjeksiyonu

Bu bölümde reenjeksiyonu temsil eden, 80°C sıcaklığa sahip, 870 t/sa reenjeksiyon akışkanında 9,8 t/sa CO₂ çözülerek birlikte rezervuara basılması için reenjekte edilen su örneğinde ne kadar CO₂’nin çözülebileceği sorusunun yanıtı aranmaktadır. Bunun için ısı değiştiricilerden çıkan ve yoğunlaşan buhar fazı ile birleşerek, reenjeksiyona yönlendirilen suyun Dora-II reenjeksiyon suyunun kimyasal kompozisyonu Tablo 5.3’te sunulmaktadır. Bu suyun içerisinde CO₂ çözüldükten sonra suyun kimyasal yapısı çok az değişmekte, pH düşmekte ve

alkalinite artmaktadır. Yeni karışımın pH, EC ve iyonik mukavemeti Aquachem-PhreeQC (Parkhurst ve Appelo, 1999) ile hesaplanmıştır.

Tablo 5.3 Reenjekte edilecek suyun kimyasal kompozisyonu.

PARAMETRE	Reenjeksiyon Suyu örneği kompozisyonu – Analiz sonucu	% 1,1 CO ₂ Çözülmüş Reenjeksiyon suyu kompozisyonu – Model sonucu
Sıcaklık (T, °C)	25	80
Basınç (P, bar)	1	25
Elektriksel iletkenlik(EC-µmho/cm)	4510	12034
ph (standart birim)	6,74	5,43
Sodyum (Na ⁺ , mg/l)	1201	1186
Potasyum (K ⁺ , mg/l)	110,5	109,8
Kalsiyum (Ca ⁺⁺ , mg/l)	3,076	2,204
Magnezyum (Mg ⁺⁺ , mg/l)	0,850	0,529
Lityum (Li ⁺ , mg/l)	2,840	2,845
Karbonat (CO ₃ ⁼ , mg/l)	nd	0,1
Bikarbonat (HCO ₃ ⁻ , mg/l)	2574	2546
Toplam CO ₂ (mg/l)	2512	13516
Klorür (Cl ⁻ , mg/l)	263,0	264,2
Sülfat (SO ₄ ⁼ , mg/l)	187,6	161,6
Nitrit (NO ₂ ⁻ , mg/l)	nd	nd
Nitrat (NO ₃ ⁻ , mg/l)	36,2	0,04
Bromür (Br ⁻ , mg/l)	nd	0,05
Fosfat (PO ₄ ⁻³ , mg/l)	0,291	0,291
Fluorür (F ⁻ , mg/l)	11,0	10,2
Silisyum (Si ⁺⁴ , mg/l)	217,3	217,9
Alüminyum (Al ⁺³ , mg/l)	0,243	0,244
Arsenik (As ⁺³ , mg/l)	0,254	0,254
Bakır (Cu ⁺² , mg/l)	0,011	0,011
Baryum (Ba ⁺² , mg/l)	0,142	0,143
Bor (B ⁺³ , mg/l)	31,20	31,35
Çinko (Zn ⁺² , mg/l)	0,007	0,007
Kadmiyum (Cd ⁺² , mg/l)	0,017	0,017
Krom (Cr ⁺³ , mg/l)	0,010	0,010
Kurşun (Pb ⁺² , mg/l)	0,011	0,011
Demir (Fe ^{+2/+3} , mg/l)	0,020	0,020
Mangan (Mn ⁺² , mg/l)	0,016	0,016
Nikel (Ni ⁺² , mg/l)	0,005	0,005
Platin (Pt ⁺⁴ , mg/l)	0,019	0,019
Stronsiyum (Sr ⁺² , mg/l)	0,846	0,846
Titanyum (Ti ⁺⁴ , mg/l)	0,014	0,014

(nd: Tespit edilmedi)

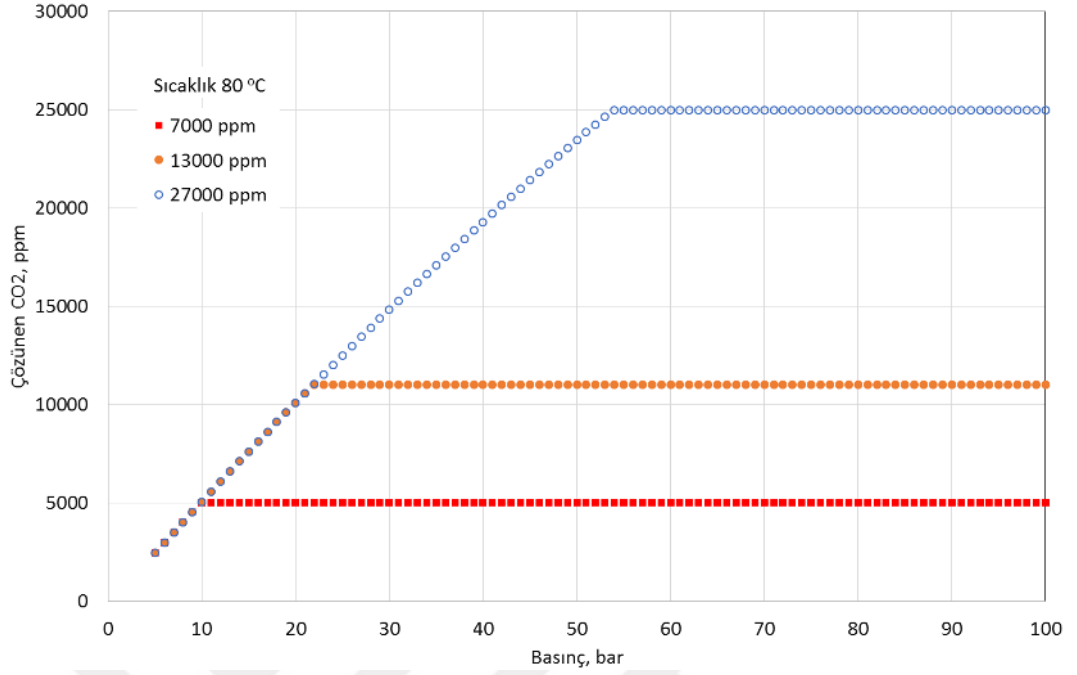
CO₂'nin tamamının enjekte edilen akışkanın bir kısmında çözülmesi; tüm CO₂'nin reenjeksiyon kuyularının bir kısmına basılmak istenmesi ile, gerçekleşebilecek durumu ele almaktadır. Bu durumda, tüm CO₂'nin çözüleceği su miktarı oransal olarak azalmakta ve konsantrasyonu artmaktadır. Basılan suda %2,7 CO₂ çözülmesi ile örneklenmiştir.

Tablo 5.4 ve Şekil 5.3'te görülebileceği gibi; çözülecek CO₂ oranı arttırıldıkça, kabarcık basıncı artmaktadır. CO₂'nin %0,7'si çözülmek istendiğinde CO₂-su sisteminin basıncının 13,1 bar ve üzerinde tutulması gerekmektedir. Santralin ürettiği tüm CO₂'nin basılmak istenmesi durumunda, sistemin basıncı 23,9 bar olmaktadır. %2,7 CO₂ reenjekte edilecek akışkanın içerisinde çözünmesi istenirse, uygulanması gereken basınç en az 50,5 bar olmaktadır. Çözünen CO₂ miktarı arttıkça, çözelti daha asidik hale gelmektedir. Örneklem koşullarında pH 6,74 olarak ölçülmüştür (Ek-B). Çözünen CO₂ miktarı %0,7 için pH 5,7 iken; %1,3 için 5,4'e; %2,7 için 5,1'e düşmektedir. Hesaplanan pH değerlerine göre, çözeltide CO₃⁻² iyonu yoktur ve Eşitlik 2.1'de gösterilen karbonatların çökmesi söz konusu değildir.

Diğer yandan, Bölüm 3.2.3'te açıklandığı üzere, CO₂'nin su içerisindeki çözünmesi çok hızlı bir süreç olup, 80°C sıcaklık için hesaplanan çözünme süreci bir saniyenin çok altındadır. Bu durum proje için önemli bir avantajdır, çünkü su-CO₂ çifti kabarcık basıncının üzerinde tek fazlı olarak hareket etmektedir.

Tablo 5.4 Kabarcık basıncı (80°C, x_m = 0,056 M).

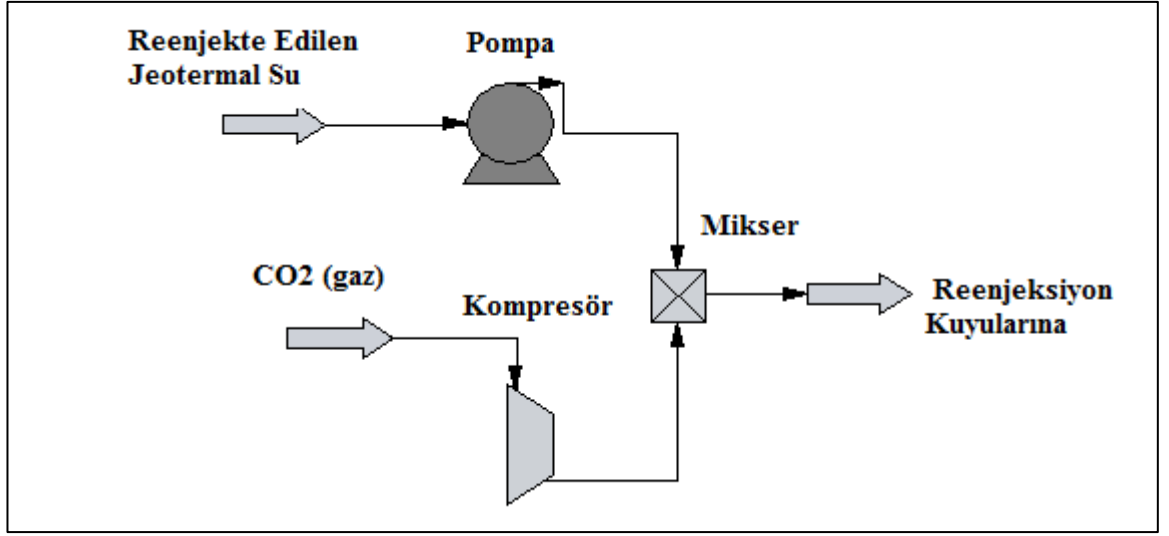
Enjekte edilen akışkan içerisindeki CO₂ miktarı	p_r, bar	pH
%0,7 CO ₂	13,1	5,7
%1,3 CO ₂	23,9	5,4
%2,7 CO ₂	50,5	5,1



Şekil 5.3 80°C sıcaklıktaki jeotermal akışkan içerisinde 7000, 13000, 27000 ppm CO₂'nin çözünme basıncı (x_m= 0,056 M).

Daha önce de belirtildiği üzere; bu çalışmada Aydın-Salavatlı'da kurulu Mege A.Ş.'ye ait Dora-II santral verileri kullanılmaktadır. Dora-II, Şekil 5.1'de gösterildiği şekilde işletilmekte ve 870 t/sa sıcak su 13 bar basınçla basılmaktadır. Santral çıkış basıncı 10 bar olduğu için, enjeksiyon pompaları 870 t/sa sıcak suyun basıncını 3 bar daha arttırarak basılmalarını sağlamaktadır.

Şekil 5.4'te tasarlanan CO₂-su enjeksiyon sistemi sunulmaktadır. Bu sistemde santral çıkışındaki sıcak su (reenjekte edilen su) ve akım şemasına göre sağında bir pompa yer almaktadır. Pompa girişinde basınç 10 bar, sıcaklık 80°C ve debi 870 t/sa olup, yukarıda açıklanan senaryolara göre debi değişkendir. Şekil 5.4'te görülen gaz kompresörü, 10 bar 110°C sıcaklıkta ve 9,8 ton debiye sahip CO₂'yi alarak çözünme basıncına kadar sıkıştırmaktadır. Sıkıştırılmış CO₂ ve sıcak su, bir mikserden geçirilerek, CO₂'nin homojen olarak karışıp çözünmesi sağlanacaktır. CO₂ 110°C giriş sıcaklığına sahip olup, sıkıştırıldığında sıcaklığı bir miktar daha artmakta ve bu nedenle reenjekte edilen suyun sıcaklığının da küçük bir miktarda artmasına neden olmaktadır.



Şekil 5.4 CO₂ enjeksiyon sistemi.

Tasarlanan sistemde pompanın verimi 0,8, kompresörün verimi ise 0,75 olarak kabul edilmiştir. Kompresör girişine CO₂ %100 gaz fazında ve su buharından arındırılmıştır. Bu nedenle, kompresör girişine sıvı tutucu yerleştirilmesi gerekebilir.

CO₂'nin tamamının enjekte edilen akışkan içerisinde çözülmesi durumunda; 9.800 kg/sa olan CO₂'nin tamamı 337 t/sa akışkan içinde çözdürülerek reenjeksiyon kuyusuna basılmaktadır. Santral çıkışı jeotermal su için 80, CO₂ için 110°C'dir. Tüm CO₂'nin %100 çözünmesi için gereken basınç 50,5 bar'dır. Çözünme sonunda karışımın sıcaklığı 83,3°C olmaktadır. Sistemin 10 bar giriş basıncında 337 t/sa sıcak suyu 50,5 bar basınca yükseltebilmek için 545 kW gücünde bir pompaya gereksinimi bulunmaktadır. Ayrıca, 9.800 kg/sa debide 10 bar giriş basıncında 110°C sıcaklığa sahip CO₂'yi 50,5 bar basınca sıkıştıracak kompresör için güç 498 kW gücündedir.

Görülebileceği gibi bu durumda CO₂ su içerisinde çözünebilmekte, ancak çözünmek istenen CO₂ konsantrasyonu arttıkça, kompresör ve pompa güçlerinin de artırılması gerekmektedir. %100 CO₂ enjeksiyonu esas alan modellerde, CO₂ konsantrasyonu %1,3 iken çalışma basıncı 23,9 bar olması gerekirken, %2,7 CO₂ çözünmesi için çalışma basıncının 50,5 bar değerinde olması gerekmektedir. Burada verilen çalışma basınçları, aynı zamanda enjeksiyon kuyubaşı basınçları olmaktadır. %100 CO₂ enjeksiyonu modellerindeki pompa ve kompresör güçlerinin artması

projenin ekonomisini olumsuz etkilemektedir. Ancak daha da önemlisi kuyubaşı basınçlarının artması; koruma borusu ayağında formasyonun çatlamasına, basılan akışkanın yüzeye gelmesine, kontrolsüz akış ve fişkırmalara neden olabilmektedir. Bu yüzden, formasyon çatlama basıncı dikkate alınmalıdır. Önerilen projede, formasyona açılan derinlikteki basınç kuyubaşı basıncı ile hidrostatik basıncın toplamına eşittir. Eğer formasyon çatlama basıncı bu değerin altında ise, bu tip bir operasyon yapılmamalıdır. Formasyon çatlama basıncı, koruma borusu indirilip, çimentolandıktan sonra yapılacak “sızdırma” (leak off test) ile belirlenebilir.

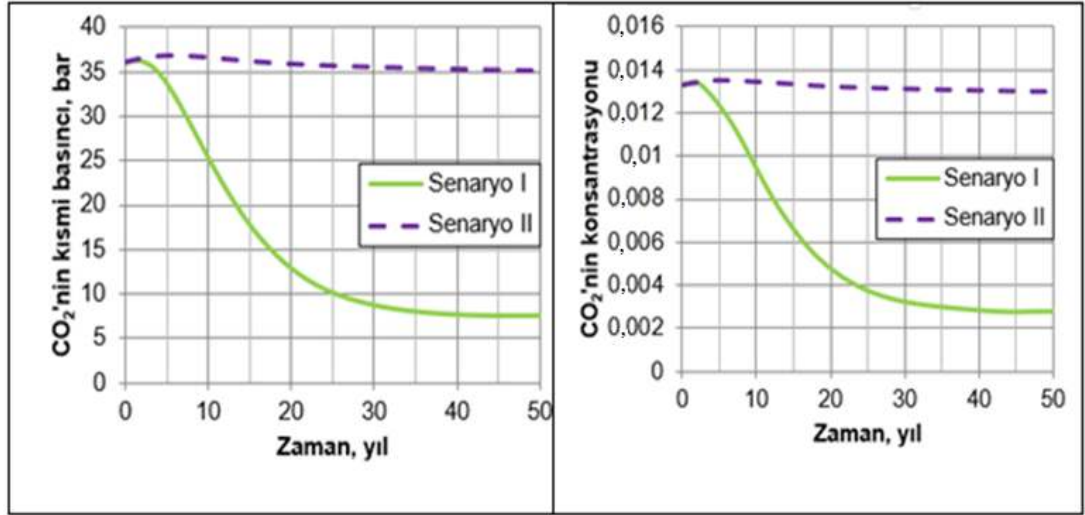
5.5 CO₂ Çözünerek Reenjekte Edilen Jeotermal Akışkanın Rezervuardaki Davranışının İncelenmesi

Jeotermal akışkan içerisinde CO₂’nin çözünerek reenjeksiyonunun rezervuardaki davranışını incelemek için, aşağıdaki senaryolardan yararlanılmaktadır.

Senaryo-I: Üretim kuyularının her birinden 100 kg/s üretim yapılmaktadır. Üretilen akışkan içerisindeki CO₂’nin %1,1’i atmosfere salınmaktadır. Akışkan 80°C sıcaklıkta reenjekte edilmektedir. Üretilen akışkan, %1,1 oranında CO₂ eksiği ile basılmaktadır. Basılan akışkan içerisinde seperatör çalışma basıncında (12,6 bar) çözünmüş olarak, %0,2 CO₂ bulunmaktadır.

Senaryo-II: Senaryo-I’deki gibi üretim yapılmakta, ancak açığa çıkan tüm CO₂ reenjekte edilen akışkan içerisinde çözüldükten sonra, rezervuara basılmaktadır. Senaryo-II’de üretim ve reenjeksiyon kütleli olarak birbirlerine eşit ve CO₂ kaybı da yoktur. Basılan sudaki CO₂ oranı, yine %1,3 olmaktadır.

Her iki senaryo ile, Petrasim-Tough2 (Pruess ve diğer., 1992) programında rezervuara katkısının 50 yıl içerisinde zamana bağlı oluşturduğu CO₂’nin kısmi basıncı ve konsantrasyon değişimleri Şekil 5.5’te görülmektedir.



Şekil 5.5 Senaryo I ve II koşullarında, rezervuardaki CO₂ kısmi basıncının ve konsantrasyonunun değişimi.

Şekil 5.5'te, rezervuarda senaryolara bağlı olarak oluşan CO₂ kısmi basıncı ve konsantrasyonunda ilgi çekici fark görülmektedir. Senaryo-I koşullarında, yani üretilen %1,3 CO₂'nin %1,1'in atmosfere bırakılması durumunda, rezervuardaki CO₂ kısmi gaz basıncı ve konsantrasyonu hızla azalmaktadır. CO₂ konsantrasyonu, ilk 10 yılda %1,3'ten %1 civarına düşmektedir. Sonraki yıllarda, düşüm devam etmekte 20 yılın sonunda %0,5 ve 40 yıl sonra %0,35'e inmektedir. Atmosfere salınan CO₂ kütsel olarak çok düşük bir orana sahip olmasına ve reenjeksiyon ile rezervuar basıncının korunmasına rağmen, CO₂'nin atmosfere salınması rezervuardaki CO₂ konsantrasyonunun ve CO₂ kısmi basıncının hızla düşmesine neden olmaktadır.

Rezervuar basıncı düşmemesine karşın, gaz kısmi basıncının azalması üretimi nasıl etkileyecektir? Gaz kuyudan yükselirken, basıncın gazlaşma basıncını altına düştüğü noktada açığa çıkmakta ve yükseldikçe genleşmektedir. Gazlaşma noktasından itibaren akış sütununun yoğunluğu azalmakta ve akış basıncını düşürmektedir. Böylece, bir çeşit doğal gazla kaldırma olayı gerçekleşmekte ve kuyular daha çok üretim yapmaktadır.

BÖLÜM ALTI

SONUÇLAR

Türkiye'deki jeotermal sahalar, yüksek oranlarda CO₂ içermektedir. Jeotermal akışkanda çözünmüş olarak bulunan CO₂, üretim sonrası açığa çıkmakta ve çok büyük bir kısmı atmosfere bırakılmaktadır. Jeotermal elektrik santrallerinin, kömür santrallerine oranla daha fazla, bazen 2-3 katı CO₂ salmaları, temiz ve çevreci olarak bilinen jeotermal kaynaklar için mali, teknik ve sosyal riskler oluşturmaktadır. Jeotermal projelerin karbon ticaretinden pay almaları beklenirken, üzerine karbon cezası ödeme riski projelerin mali tablolarını olumsuz olarak bozmaktadır. Temiz ve çevreci olarak tanınan jeotermal kaynakların yüksek miktarda CO₂ salınımına neden olması, jeotermal projelere kamuoyu desteğinin azalmasına neden olmaktadır.

Bu tezde, jeotermal sahalarda açığa çıkan CO₂'nin reenjekte edilen su içerisinde çözülüp, yeniden jeotermal sisteme enjekte edilmesi incelenmiştir. Yapılan araştırma ve çalışmalar sonucunda, üretilen CO₂'nin rezervuara enjeksiyonunun sadece çevresel ya da mali kaygılarla değil, sürdürülebilir üretim içinde gerekli olduğunu ortaya koymaktadır. Rezervuara CO₂'nin enjekte edilmemesi durumunda, zamanla rezervardaki CO₂ konsantrasyonu düşmekte ve buna bağlı olarak CO₂ kısmi basıncı azalmakta ve sonuç olarak kuyuların üretkenlikleri düşmektedir.

CO₂ çözünmüş jeotermal akışkanın enjeksiyonu sırasında yeni mineral oluşumu ve çökme riskleri açısından bakıldığında, CO₂ çözünen jeotermal akışkanın pH'ının 5 civarına düştüğü, bu durumda ortamda karbonatlı mineral çökmesinin olmayacağı görülmüştür. Basılan jeotermal akışkan, Ege Bölgesi'nde çalışılacak sahadaki jeotermal sistemde çoğunlukla bulunan karbonatlı kayaçları çözme eğilimindedir.

Tezde belirli sıcaklık ve basınç koşullarında akışkan içerisinde CO₂ çözünürlüğünü açıklamak amacıyla, TÜBİTAK projesinde çalışılan Aydın-Salavatlı jeotermal sahası ele alınmıştır. Bu sahanın su-gaz ve buhar örneklerinden yararlanılarak, üretilen CO₂'nin tamamı çözdürülmüş ve su-CO₂ karışımı reenjekte

edilmiştir. Bu çözünme sürecinde pH ve flashlama basıncı açısından uygun çözünme koşullarına sahip olduğu ve herhangi bir mineral çökmesi riski taşımadığı görülmüştür. Bu da, uzun vadede rezervuarın üretim kapasitesini koruyacağı ve sürdürülebilir üretime katkı sağlayacağı çok açık bir gerçektir. Ancak uzun vadeli düşünüldüğünde, CO₂ enjeksiyonu zamanla rezervuarda oluşacak CO₂ kısmi gaz basıncının azalmasını önleyeceğinden, toplamda daha fazla enerji üretimine katkı sağlayacaktır. Sürdürülebilir, kararlı üretim ve jeotermal rezervuardan daha çok enerji üretmesinin yanı sıra, temiz ve çevreci bir üretim için, jeotermal sistemlerden üretilen CO₂'nin yeniden jeotermal sisteme enjeksiyonu yararlı ve yapılabilir bir uygulama olacaktır.

CO₂ enjeksiyonu, CO₂ projelerinin ekonomik fizibilitesi üzerinde oldukça etkilidir. Üretilen CO₂'nin %100'ünün enjeksiyonu düşünüldüğünde çözünme basıncını en düşüğe tutmanın tek yolu, CO₂'yi enjekte edilen tüm suda homojen şekilde çözmektir. CO₂ enjeksiyonunun üretimin azalmasını önleyerek yapacağı katkıya ilave olarak, gönüllü pazarındaki karbon fiyatları ile elde edilecek karbon gelirleri de yapılacak yatırım ve işletmeye mali destek sağlayacaktır. Türkiye'nin Kyoto Protokolü ile yükümlülük alacağı sera gazı emisyonu azaltımına destek olabilecek ve bu azaltım ticaretinden gelir sağlanabilecektir.

KAYNAKLAR

- Aksoy, N. (2013). Jeotermal kaynaklı elektrik üretimi, Türkiye. *11.Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi*, İzmir.
- Aksoy, N. (2014). Power generation from geothermal resources in Turkey. *Renewable Energy*, 68, 595-601.
- Altunin, V. V. (1975). *Thermophysical properties of carbon dioxide*. Moscow: Publishing House of Standards.
- Angus, S., Armstrong, B. ve de Reuck, K. M. (1976). *International thermodynamics tables of the fluid state carbon dioxide*. Oxford: International Union of Pure and Applied Chemistry, Pergamon Press.
- Bachu, S. (2000). Sequestration of CO₂ in geological media: Criteria and approach for site selection in response to climate change. *Energy Conversion & Management*, 41, 953-970.
- Battistelli, A., Calore, C. ve Pruess, K. (1997). The simulator TOUGH2/EWASG for modelling geothermal reservoirs with brines and non-condensable gas. *Geothermics*, 26, 437-464.
- Bowers, T. S. ve Helgeson, H. C. (1983). Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H₂O-CO₂-NaCl on phase relations in geologic systems: equation of state for H₂O-CO₂-NaCl fluids at high pressures and temperatures. *Geochim, Cosmochim*, 47, 1247-1275.
- Carroll, J. J., Slupsky, J. D. ve Mather, A. E. (1991). The solubility of carbon dioxide in water at low pressure. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 20, 1201.

- Cramer, S. D. (1982). *The solubility of methane carbon dioxide, and oxygen in brines from 0° to 300°C*. Report of Investigations 8706, US Bureau of Mines, U.S.A.
- Crittenden, J. C., Trussell, R., Hand, D. W., Howe, K. J. ve Tchobanoglous, G. (2012). *MWH's water treatment: Principles and design*. John Wiley&Sons, Inc.
- Drummond, S. E. (1981). *Boiling and mixing of Hydrothermal fluids: Chemical effects on mineral precipitation*. PhD Dissertation, Pennsylvania State University.
- Duan, Z., Moller, N. ve Weare, J. H. (1992). Equation of state for the NaCl-H₂O-CO₂ system: Prediction of phase equilibria and volumetric properties. *Geochim, Cosmochim*, 59(14), 2869-2882.
- Duan, Z. ve Sun, R. (2003). An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533°K and from 0 to 2000 bar. *Chemical Geology*, 193, 257-271.
- Duan, Z., Sun, R., Zhu, C. ve Chou, I. M. (2006). An improved model for the calculation of CO₂ solubility in aqueous solutions containing Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻ and SO₄²⁻. *Marine Chemistry*, 98, 131-139.
- Ellis, A. J. ve Golding, R. M. (1963). The solubility of carbon dioxide above 100 degrees C in water and in sodium chloride solutions. *American Journal of Science*, 274, 47-60.
- Fenghour, A., Wakeman, W. A. ve Vesovic, V. (1998). The viscosity of carbon dioxide. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 27(1), 31-44.
- Garcia, J. E. (2003). *Fluid dynamics of carbon dioxide disposal into saline aquifers*. PhD Dissertation, University of California, Berkeley.

- Gibbs, J. W. (1876). On the equilibrium of heterogeneous substances, Part I. *Transactions of the Connecticut Academy*, 3, 108–248.
- Gibbs, J. W. (1878). On the equilibrium of heterogeneous substances, Part II. *Transactions of the Connecticut Academy*, 3, 343–524.
- Helgeson, C. H. ve Kirkham, H. D. (1974). Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: II. Debye-Huckel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties. *American Journal of Science*, 274, 1199-1261.
- Hoefs, J. (1997). *Stable isotope geochemistry* (6. Baskı). Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag.
- Ilkısık, O. M. (1995). Regional heat flow in western Anatolia using silica temperature estimates from thermal springs. *Tectonophysics*, 244, 175–184.
- IUPAC. (1997). *Compendium of Chemical Terminology* (2. Baskı).
- Mitchell, M. J., Jensen, O. E., Cliffe, K. A. ve Maroto-Valer, M. M. (2010). A model of carbon dioxide dissolution and mineral carbonation kinetics. *Proceedings of the Royal Society A*, 466, 1265-1290.
- Nicholson, K. (1993). *Geothermal fluids chemistry and exploration techniques*. Berlin: Springer-Verlag.
- Nuti, S. (1991). *Isotope techniques in geothermal waters*. In: F. D'Amore (Coordinator), Application of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development. UNITAR, United Nations Development Program, Series of Technical Guides on the Use of Geothermal Energy, Rome, 408.

- Okandan, E. (2011). *Emisyonlardan kaynaklanan CO₂'nin yeraltında depolanması*. Emisyonlardan Kaynaklanan CO₂'nin Yeraltında Depolanması Çalıştay Sunumları, 20 Ekim 2013, <http://co2depolama.labkar.org.tr/images/16AralikCalistay-1.pdf>.
- O'Sullivan, M. J., Bodvarsson, G. S., Pruess, K. ve Blakeley, M. R. (1985). Fluid and heat flow in gas-rich geothermal reservoirs. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 25, 215-226.
- Parkhurst, L. ve Appelo, C. A. J. (1999). *User's guide to PhreeqC (Version 2)- A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. Water-Resources Investigations Report, 99-4259.
- Rah, K. ve Eu, B. C. (2001). Density and temperature dependence of the bulk viscosity of molecular liquids: Carbon dioxide and nitrogen. *Journal of the Chemical Physics*, 114(23), 10436.
- Rosenbauer, R. J., Koksalan, T. T. ve Palandri, J. L. (2005). Experimental investigation of CO₂-brine-rock interactions at elevated temperature and pressure: Implications for CO₂ sequestration in deep-saline aquifers. *Fuel Processing Technology*, 86, 1581-1597.
- Scharlin, P. (1996). *Carbon dioxide in water and aqueous electrolyte solutions, volume 62 of solubility data series*. Oxford,UK: International Union of Pure and Applied Chemistry, Oxford University Press.
- Spycher, N. F., Pruess, K. ve Ennis-King, J. (2003). CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. i. assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 3015-3031.

- Sutton, F. M. (1976). *Pressure-temperature curves for a two-phase mixture of water and carbon dioxide* (19. Baskı) içinde (297-301). New Zealand: Journal of Science.
- Şahinci, A. (1991a). *Jeotermal sistemler ve jeokimyasal özellikleri*. İzmir: Reform Matbaası.
- Şahinci, A. (1991b). *Doğal suların jeokimyası*. İzmir: Reform Matbaası.
- Vargaftik, N. B., Vinogradov, Y. K. ve Yargin, V. S. (1996). *Handbook of physical properties of liquids and gases* (3. Baskı). New York: Begell House.
- Vesovic, V., Wakeham, W. A., Olchow, G. A., Sengers, J. V. ve Watson, J. T. R. (1990). The transport properties of carbon dioxide. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 19(3), 763–808.
- Vukalovich, M. P. ve Altunin, V. V. (1968). *Thermophysical properties of carbon dioxide*. London: Collet's.
- Zhang, Y. (2008). *Geochemical Kinetics* içinde (168). Oxford: Princeton University Press.

EKLER

Ek-A Debye-Huckel Parametreleri

Debye-Huckel eşitliği için Debye-Huckel parametrelerinin sıcaklığa bağlı değişimleri ve çeşitli iyonların 25°C’de bazı iyon şiddetlerindeki çözeltiler için hidrate iyon etkin çap değerleri aşağıdaki tablolarda verilmektedir (Helgeson ve Kirkham, 1974).

Tablo A.1 Debye-Huckel parametrelerinin sıcaklığa bağlı değişimleri.

T, °C	P, bar	$A\gamma$, $\text{kg}^{1/2} \text{mol}^{-1/2}$	$B\gamma \times 10^{-7}$, $\text{kg}^{1/2} \text{cm}^{-1} \text{mol}^{-3/2}$
0	0,006	0,4913	0,3247
20	0,023	0,5050	0,3275
40	0,074	0,5231	0,3307
60	0,199	0,5450	0,3343
80	0,474	0,5706	0,3381
100	1,013	0,5998	0,3422
120	1,985	0,6328	0,3465
140	3,613	0,6697	0,3510
160	6,178	0,7111	0,3556
180	10,021	0,7575	0,3605
200	15,537	0,8099	0,3655
220	23,177	0,8697	0,3707
240	33,440	0,9391	0,3762
260	46,883	1,0218	0,3822
280	64,113	1,1238	0,3889
300	85,805	1,2555	0,3965
325	120,387	1,4943	0,4085
350	165,125	1,9252	0,4256

Tablo A.2 Çeşitli iyonların 25°C sıcaklığındaki iyon şiddetlerine bağlı hidrate iyon etkin çap değerleri.

İyon	Etkin Çap (σ_x)	İyon Şiddeti, M				
		0,001	0,005	0,01	0,005	0,1
H_3O^+	9	0,967	0,933	0,914	0,86	0,83
Li^+	6	0,965	0,929	0,907	0,84	0,80
Na^+ , IO_3^- , HSO_3^- , HCO_3^- , $H_2PO_4^-$	4 - 4,5	0,964	0,928	0,902	0,82	0,78
OH^- , F^- , HS^- , ClO_3^- , ClO_4^- , BrO_3^- , IO_4^- , MnO_4^-	3,5	0,964	0,926	0,900	0,81	0,76
K^+ , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^-	3	0,964	0,925	0,899	0,80	0,76
Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Ag^+ , NH_4^+	2,5	0,964	0,924	0,898	0,80	0,75
Mg^{+2} , Be^{+2}	8	0,872	0,755	0,69	0,52	0,45
Ca^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Sn^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2}	6	0,870	0,749	0,675	0,48	0,40
Sr^{+2} , Ba^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} , S^{-2}	5	0,868	0,744	0,670	0,46	0,38
Pb^{+2} , CO_3^{-2} , SO_3^{-2} , $C_2O_4^{-2}$	4,5	0,868	0,742	0,665	0,46	0,37
Hg^{+2} , SO_4^{-2} , $S_2O_3^{-2}$, CrO_4^{-2} , HPO_4^{-2}	4	0,867	0,740	0,660	0,44	0,36
Al^{+3} , Fe^{+3} , Cr^{+3} , La^{+3} , Ce^{+3}	9	0,738	0,540	0,440	0,24	0,18
PO_4^{-3}	4	0,725	0,500	0,400	0,16	0,095
Th^{+4} , Zr^{+4} , Ce^{+4} , Sn^{+4}	11	0,588	0,350	0,255	0,10	0,065

Ek-B Aydın-Salavatlı Jeotermal Sahasının Su, Buhar ve Gaz Analizleri

Arazide bulunan üretim-reenjeksiyon kuyularından (AS3, AS4 ve DORA-II) alınan su örnekleri ve üretim kuyularından (AS3, AS4) alınan buhar örnekleri “Pamukkale Üniversitesi Su ve Çevre Kimyası Laboratuvarı” tarafından analiz edilmiştir (Tablo B.1).

Tablo B.1 Su ve buhar örneklerinin analiz sonuçları.

PARAMETRE	DORA-II (Reenjeksiyon)	AS3	AS4	AS3 BUHAR	AS4 BUHAR
Elektriksel iletkenlik(EC- µmho/cm)	4510	4330	4470	830	790
ph (standart birim)	6,74	6,89	7,04	5,93	5,38
Eh (mV)	13,8	5,7	-1,4	58,4	67,1
Sodyum (Na ⁺ , mg/l)	1200,9	1130,2	1224,1	0,4	0,430
Potasyum (K ⁺ , mg/l)	110,5	93,89	98,06	0,3	0,724
Kalsiyum (Ca ⁺⁺ , mg/l)	3,076	3,053	5,720	0,678	0,651
Magnezyum (Mg ⁺⁺ , mg/l)	0,850	0,842	1,632	0,647	0,649
Lityum (Li ⁺ , mg/l)	2,840	2,778	3,347	0,011	0,013
Karbonat (CO ₃ ⁻ , mg/l)	nd	nd	nd	nd	nd
Bikarbonat (HCO ₃ ⁻ , mg/l)	2574	2440	2635	4,1	4,1
Klorür (Cl ⁻ , mg/l)	263,0	273,6	277,2	1,1	1,1
Sülfat (SO ₄ ⁼ , mg/l)	187,6	175,1	207,4	0,4	1,0
Nitrit (NO ₂ ⁻ , mg/l)	nd	nd	nd	nd	nd
Nitrat (NO ₃ ⁻ , mg/l)	36,2	7,95	27,4	0,7	0,96
Bromür (Br ⁻ , mg/l)	nd	nd	nd	nd	nd
Fosfat (PO ₄ ⁻³ , mg/l)	0,291	0,261	0,209	nd	nd
Fluorür (F ⁻ , mg/l)	11,0	13,6	12,3	nd	nd
SiO ₂ (mg/l)	217,3	209,4	222,0	1,67	1,48
Alüminyum (Al, mg/l)	0,243	0,266	0,264	0,029	0,034
Arsenik (As, mg/l)	0,254	0,259	0,268	0,020	0,022
Bakır (Cu, mg/l)	0,011	0,011	0,011	0,013	0,013
Baryum (Ba, mg/l)	0,142	0,140	0,157	0,015	0,009
Bor (B, mg/l)	31,20	32,02	34,40	0,93	0,876
Çinko (Zn, mg/l)	0,007	0,007	0,006	0,035	0,022
Kadmiyum (Cd, mg/l)	0,017	0,009	0,018	0,009	0,009
Krom (Cr, mg/l)	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Kurşun (Pb, mg/l)	0,011	0,010	0,011	0,005	0,009
Demir (Fe, mg/l)	0,020	0,020	0,022	1,186	0,318
Mangan (Mn, mg/l)	0,016	0,016	0,016	0,023	0,019
Nikel (Ni, mg/l)	0,005	0,005	0,004	0,012	0,007
Platin (Pt, mg/l)	0,019	0,021	0,021	0,019	0,017
Stronsiyum (Sr, mg/l)	0,846	0,851	1,103	0,551	0,551
Titanyum (Ti, mg/l)	0,014	0,014	0,014	0,015	0,015

(nd: Tespit edilmedi)

Araziden basınçlı çelik tüpler içerisine alınan 5 adet gaz numunelerine, TPAO bünyesinde bulunan GV Instruments Isoprime GC-IRMS cihazı ile “Hidrokarbon Gazları Duraylı Karbon İzotop Analizi” uygulanmıştır (Tablo B.2). Analizlerde IAEA NGS-3 Doğal Gaz standardı referans alınarak yapılmıştır. Ayrıca bu numunelere valf sistemine sahip gaz kromatografi cihazı ile “Hidrokarbon Bileşen Analizi ve alt-üst ısı değer hesaplaması” yapılmıştır (Tablo B.3, B.4).

Tablo B.2 Numunelerin hidrokarbon gazları duraylı izotop analiz sonuçları.

Numune Adı	$\delta^{13}\text{C}$ CH_4 , %	$\delta^{13}\text{C}$ CO_2 , %
AS9	*	3,38
DORA-I_NCG	*	4,19
DORA-II SANTRALİ_NCG		3,85
DORA-IIIA_NCG		3,18
DORA-IIIB SANTRALİ_NCG		4,71

*Yapılan analizler sonucunda, tüpler içerisindeki gaz bileşimlerinde CH_4 yüzdesinin yetersiz olması nedeniyle (~%0,07) nedeni ile güvenilir izotop analizi sonucu verilememiştir.

Tablo B.3 AS9 numunesinin hidrokarbon bileşen analizi ve alt-üst ısı değer hesaplama sonuçları.

Bileşenler	Mol, %	Bazı Gaz Özellikleri	
H_2 Hidrojen	0,022	Pseudo Kritik Basınç, psia	1065,9
Ar/O_2 Argon/Oksijen	0,000	Pseudo Kritik Sıcaklık, °R	544,6
N_2 Azot	0,763	Mol Ağırlık, g/mol	43,826
CO_2 Karbondioksit	99,027	Özgül Ağırlık (25°C, 1 atm)	1,521
C_1 Metan	0,188	Üst Isı Değeri, kcal/sm ³	17,68
Toplam	100,000	Alt Isı Değeri, kcal/sm ³	15,88
		Wobbe Sayısı, kcal/sm ³	14
		Sıkıştırma Faktörü	0,9945

Tablo B.4 DORA-II numunesinin hidrokarbon bileşen analizi ve alt-üst ısı değer hesaplama sonuçları.

Bileşenler	Mol, %	Bazı Gaz Özellikleri	
H_2 Hidrojen	0,000	Pseudo Kritik Basınç, psia	1069,0
Ar/O_2 Argon/Oksijen	0,000	Pseudo Kritik Sıcaklık, °R	546,3
N_2 Azot	0,275	Mol Ağırlık, g/mol	43,919
CO_2 Karbondioksit	99,558	Özgül Ağırlık (25°C, 1 atm)	1,524
C_1 Metan	0,167	Üst Isı Değeri, kcal/sm ³	15,13
Toplam	100,000	Alt Isı Değeri, kcal/sm ³	13,62
		Wobbe Sayısı, kcal/sm ³	12
		Sıkıştırma Faktörü	0,9944

DORA-I, DORA-IIIA ve DORA-IIIB gaz numunelerinin su ve kirlilik içermesinden kaynaklı hidrokarbon bileşen analizi için uygun bulunmayıp, analiz edilememiştir.

