

1997-1303



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

YDARÇAG-124

1997-1303

**KIZILDERE JEOTERMAL SAHASI ATIK
SUYUNDA SİLİKA ÇÖKELTİ POTANSİYELİNİN
TESBİTİ**

PROJE NO: YDARÇAG-124

Yer Deniz Atmosfer Bilimleri ve
Çevre Araştırma Grubu

Earth Marine Atmospheric Sciences and
Environmental Researches Grant Group

Diyel Johnson

hasım

YDABÇAG-124 1997-1303

**KIZILDERE JEOTERMAL SAHASI ATIK
SUYUNDA SİLİKA ÇÖKELTİ POTANSİYELİNİN
TESBİTİ**

PROJE NO : YDABÇAG-124

DOÇ.DR. MAHMUT PARLAKTUNA
SEVİL ARITÜRK
UĞUR KARAASLAN

ODTÜ

Petrol ve Doğal

Gas M. B1.

S-102

R-22

Tr. ~~SA~~

MAYIS 1997
ANKARA

ÖNSÖZ

Jeotermal enerjinin kullanımı, üretilmekte olan akışkanın sıcaklığına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Ülkemiz, gerek doğrudan kullanım olarak adlandırılan uygulamalar için uygun olan düşük sıcaklıklı kaynaklar, gerekse elektrik enerjisi üretiminde kullanılan yüksek sıcaklıklı kaynaklar açısından zengindir.

Yurdumuzda elektrik enerjisi üretim amaçlı kullanılan tek jeotermal saha olan Kızıldere Sahası'nda halen 450-700 ton/saat debideki su santralda kullanımın ardından kaynama sıcaklığında (100 °C) atıl duruma gelmekte ve Büyük Menderes Nehri'ne boşaltılmaktadır. Bu kapasitenin değerlendirilmesine yönelik çalışmaların farklı zamanlarda ve değişik devlet kuruluşlarınca yürütüldüğü bilinmektedir. Bu atıl kapasitenin kullanımının planlanması aşamasında, değişen basınç ve sıcaklık şartlarında akışkanın kimyasal yapısında olan değişimlerin saptanması gerekmektedir.

İçinde erimiş birçok mineral bulunduran jeotermal akışkanlar, basınç ve sıcaklığın değişimiyle bu mineraller için doymuş hale gelebilmektedir. Doymuşluk sınırını aşan mineraller, örneğin kalsit ve silika, açığa çıktıkları noktadan itibaren kabuklaşma eğilimi göstermekte ve kullanıldıkları ortamlarda problemlere neden olmaktadır.

Silikanın neden olduğu kabuklaşma problemleri çoğunlukla soğumanın sonucu olarak görülmektedir. Kızıldere Sahası atıl kapasitesinin muhtemel kullanım alternatifleri olan konut veya sera ısıtmacılığında akışkan sıcaklığının düşmesi ve silika doymuşluğunun sınır değerleri aşma olasılığı gözönüne alınmalıdır.

Bu çalışma kapsamında Kızıldere Sahası atık suyundan alınan üç su örneği analiz edilmiştir. Laboratuvarda elde edilen su kompozisyonu kullanılarak ve geliştirilmiş bir bilgisayar programı yardımıyla bu suların yüksek sıcaklık ve değişen pH değeri ile silika çökeltisi verme potansiyelleri çalışılmıştır.

Bu çalışma TÜBİTAK Yer Deniz Atmosfer Bilimleri ve Çevre Araştırma Grubunca desteklenmiş ayrıca örneklenmiş suların analizleri ODTÜ Petrol Araştırma Merkezi Su Analiz Laboratuvarlarında yapılmıştır. Her iki kuruluşa desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER	Sayfa No
ÖNSÖZ	i
TABLolar LİSTESİ	iii
ŞEKİLLER LİSTESİ	iv
1. GİRİŞ	1
2. KIZILDERE JEOTERMAL SAHASI	5
3. SİLİKA	10
3.1 Silika Formları	13
3.1.1 Kuvarz	14
3.1.2 Kalseduan	14
3.1.3 Alfa-Cristobalite	14
3.1.4 Opal-CT	15
3.1.5 Amorf Silika	15
3.2 Silika Çözünürlüğü	16
3.2.1 Sıcaklığın Silika Çözünürlüğü Üzerindeki Etkisi	17
3.2.2 Basıncın Silika Çözünürlüğü Üzerindeki Etkisi	20
3.2.3 pH nin Silika Çözünürlüğüne Etkisi	22
3.2.4 Tuzluluğun Silika Çözünürlüğüne Etkisi	25
3.3 Bir Hidrotermal Sistemden Silika Çökeltisine Neden Olan Şartlar	32
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	34
5. SONUÇLAR	47
REFERANSLAR	48
Ek. A LABORATUVAR ANALİZLERİ	51
Ek. B LABORATUVAR ÖLÇÜMLERİNİN DOĞRULUKLARI	54
Ek. C DEBYE_HÜCKEL TEORİSİ	59
Ek. D BİLGİSAYAR PROGRAMININ TANITILMASI	65
D.1 Programın Girdisi	65
D.2 Programın Hesaplama Yöntemi	65
D.3 Bileşenlerin Derişimlerinin Hesaplanması	73
D.3.1 Zayıf Asit Bileşenleri	73
D.3.2 İyon Çiftleri	74
D.4 pH Hesaplanması	79

TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa No

2.1 Kızıldere jeotermal akışkanının olası kimyasal kompozisyonu (ENEL, 1989)	6
3.1 Yerküreyi oluşturan kimyasal elementler (Pyrrell, 1978)	10
3.2 Gruplar ve Tektosilikatlar (Hurlbut, 1971)	12
3.3 SiO ₂ türleri (Hurlbut, 1971)	13
3.4 Silika çözünürlük denklemleri	28
3.5 Tablo 3.4 te verilen denklemlerin uygulama sınırları	31
3.6 Amorf silika için değişik tuzların sıcaklığın değişimiyle D parametre değerleri (Marshall ve Chen, 1982)	32
4.1 Kızıldere atık suyunun kimyasal kompozisyonu	35
4.2 Kızıldere sahası suları kimyasal kompozisyonu (Lindal ve Kristmandottir, 1989)	36
4.3 Örneklerin pH değerlerinin sıcaklıkla değişimi	39
4.4 KD-13 ayıraç çıkışı su örneği için SPECIATION programı sonuçları	42
4.5 Dinlendirme havuzu çıkışı su örneği için SPECIATION programı sonuçları	42
4.6 Isı eşanjörü çıkışı su örneği için SPECIATION programı sonuçları	43
4.7 pH ve sıcaklığın fonksiyonu olarak örneklerin silika çözünürlükleri	43
4.8 Kızıldere sahası su örneklerinin amorf silikaya doyma sıcaklıkları	46
A.1 Laboratuvar analizlerinde kullanılan standart yöntem ve cihazlar	52
B.1 Çevirme faktörleri	55
B.2 KD-13 kuyusu su örneğinde anyon-kasyon dengesi	56
B.3 Dinlendirme havuzu su örneğinde anyon-kasyon dengesi	57
B.4 Isı eşanjörü su örneğinde anyon-kasyon dengesi	58
B.5 Kimyasal analizlerin hata yüzdeleri	58
C.1 Debye-Hückel denklemi parametreleri	61
C.2 Debye-Hückel denklemi parametreleri	63
D.1 Programda kullanılan kimyasal elementler ve ilgili bileşenler	66
D.2 Bileşenlerin çözünme denklemleri	67
D.3 Verilen çözünme reaksiyonlarının sıcaklığa bağlı denklemleri (Arnorsson ve diğerleri, 1982)	69
Bilgisayar programının listesi	81
Programdan örnek bir çıktı	97

1.1 Bir hidrotermal rezervuarın genelleştirilmiş (sadeleştirilmiş) şematik diyagramı (Leibowitz, 1978)	2
2.1 Denizli-Kızıldere jeotermal sahası lokasyon haritası (Şimşek, 1985)	5
2.2 Sarayköy-Buldan alanı blok diyagramı (Şimşek, 1985)	6
2.3 Kızıldere sahasında programlanmış ve mümkün jeotermal enerji uygulamaları	8
3.1 SiO ₄ dörtgen prizması (Hurlbut, 1971)	11
3.2 Değişik silika türlerinin çözeltinin buhar basıncındaki çözünürlükleri (Silika - 1000/T (°K) grafiği) (Fournier, 1989)	17
3.3 Değişik silika türlerinin çözeltinin buhar basıncındaki çözünürlükleri (Silika - T (°C) grafiği) (Fournier, 1989)	18
3.4 Kuvarzın çözeltinin buhar basıncındaki çözünürlük değerleri (Noktalı çizgi Denklem 3.3 ile elde edilmiştir) (Fournier, 1989)	19
3.5 Amorf silikanın 1034 bar ve çözeltinin buhar basıncındaki çözünürlük değerleri (Fournier ve Rowe, 1977)	21
3.6 Amorf silikanın değişen basınç ve sıcaklıktaki çözünürlükleri (Fournier ve Rowe, 1977)	21
3.7 Amorf silika çözünürlüğünün çözeltinin yoğunluğu ile değişimi (Fournier ve Rowe, 1977)	22
3.8 Amorf silika çözünürlüğünün sıcaklık ve pH ile değişimi (Goto, 1953)	24
3.9 Kuvarzin değişik pH ve sıcaklıktaki çözünürlükleri (Owen, 1975)	25
3.10 Amorf silikanın değişik kompozisyondaki tuzlu sularda 25 °C deki çözünürlükleri (Chan ve diğerleri, 1987)	26
3.11 Amorf silika çözünürlüğünün tuz derişimiyle değişimi (25 °C) (Marshall ve Warakomski, 1980)	28
4.1 Örneklenen sularda ölçülen silika derişimleri	37
4.2 Örneklenen sularda ölçülen silika derişimleri (Lindal ve Kristmandottir, 1989)	38
4.3 Dinlendirme havuzu çıkışı su örneğinde pH değerinin sıcaklıkla değişimi	40
4.4 KD-13 ayıraç çıkışı su örneğinde pH değerinin sıcaklıkla değişimi	40
4.5 Isı eşanjörü çıkışı su örneğinde pH değerinin sıcaklıkla değişimi	41
4.6 KD-13 ayıraç çıkışı su örneğinde amorf silika çözünürlüğünün pH ve sıcaklıkla değişimi	44
4.7 Dinlendirme havuzu çıkışı su örneğinde amorf silika çözünürlüğünün pH ve sıcaklıkla değişimi	44
4.8 Isı eşanjörü çıkışı su örneğinde amorf silika çözünürlüğünün pH ve sıcaklıkla değişimi	45

1. GİRİŞ

Geniş anlamda jeotermal enerji yerkabuğunun doğal ısı enerjisi olarak tanımlanabilir. Leibowitz (1978) jeotermal enerjiyi, yerkabuğunun yeryüzüne ekonomik olarak üretilebilecek derinlikteki doğal ısı enerjisi olarak tanımlamıştır. Jeotermal sistemler çoğunlukla tektonik aktiviteli ve/veya genç volkanik bölgelerde oluşur. Şekil 1.1 bir hidrotermal sistemin genelleştirilmiş (sadeleştirilmiş) şematik diyagramını göstermektedir (Leibowitz, 1978). Bu enerji türü giderek artan oranda, ekonomik ve çevresel açıdan, alternatif enerji kaynağı olarak ilgi görmektedir. Jeotermal enerji uygulamaları elektrik enerjisi üretiminden, merkezi ısıtma sistemlerine ya da sera ısıtımına kadar birçok alanda olmaktadır.

Jeotermal rezervuarlar değişen üretim karakteristikleri ile üç değişik sınıfa ayrılabilir.

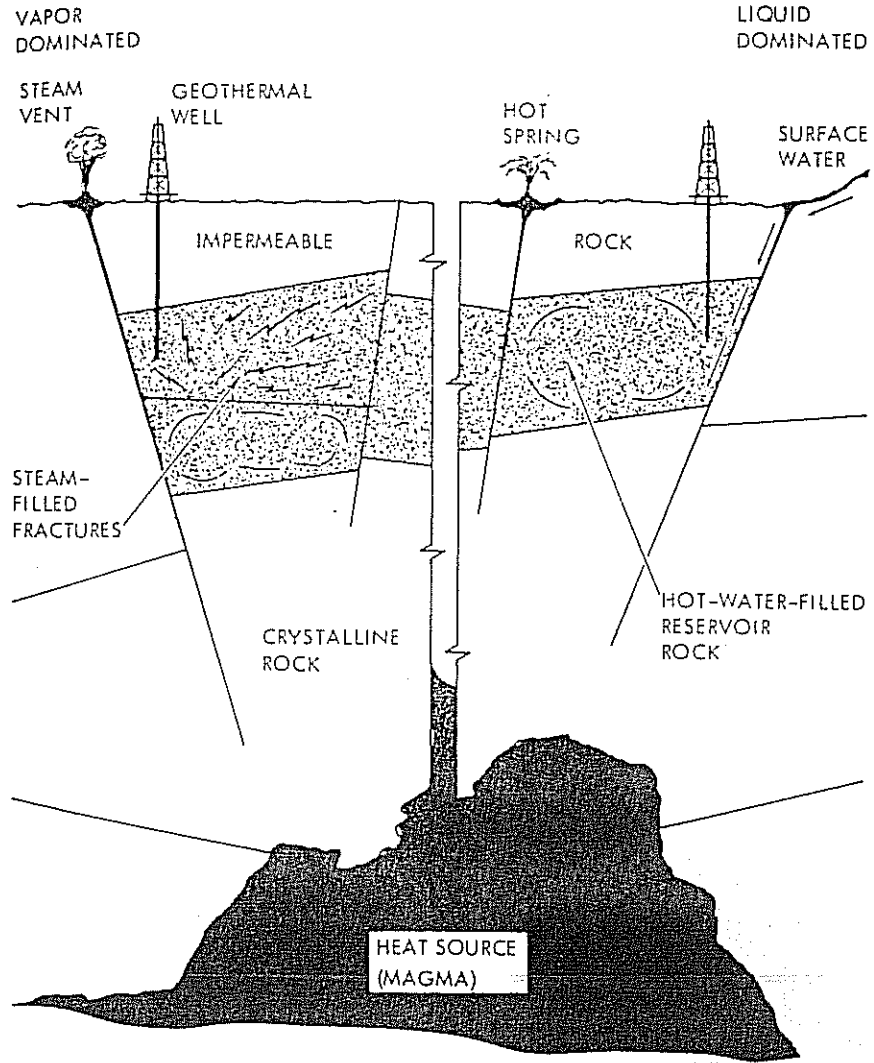
- i- Buhar kontrollü rezervuarlar sadece buhar üretmekte, böylesi bir sahadan atılan tek akışkan ise soğutma kulelerinde yoğunlaşan su olmaktadır.
- ii- Sıcak su kontrollü rezervuarlardan ise büyük hacimlerde sıvı ve kaynamayla elde edilen buhar üretilmektedir.
- iii- Kaynayan rezervuarlar ise rezervuarda oluşan kaynama ve faz ayırımı nedeniyle yüksek entalpili akışkanlar üretmektedir.

Hidrotermal akışkanlar çökelti veren ve değişen kompozisyon ve derişimlere sahip akışkanlar olup, bu akışkanların su kaynakları dörde ayrılabilir.

- 1- Yüzey suları (yağmur suyu, göller vs.);
- 2- Derinlere süzülen yeraltı suları ve formasyon suyu;
- 3- Metamorfik sular;
- 4- Mağmatik sular.

Hidrotermal bir akışkan, ana bileşenler olarak sodyum, potasyum, kalsiyum ve klor içeren su çözeltisidir. Magnezyum, brom, sülfür (sülfid, sülfat yada her ikisi) stronsiyum, demir, çinko, karbonatlar ve amonyakta akışkanda bulunabilen diğer bileşenlerdir.

Hidrotermal akışkanın bileşenleri soğuyan mağmadan geldiği gibi, akışkanın geçmekte olduğu kayalardan da gelebilir. Hidrotermal akışkanın tuzluluk ve kompozisyonu akış boyunca değişmektedir.



Şekil 1.1 Bir hidrotermal rezervuarın genelleştirilmiş (sadeleştirilmiş) şematik diyagramı (Leibowitz, 1978).

Jeotermal enerjinin üretimi çekici olsa bile, çözüm bekleyen birçok teknik problemde mevcuttur. Bu problemler arasında jeotermal akışkanın kullanımı aşamasında açığa çıkan H_2S , H_2 and CO_2 gazları, kalsiyum karbonat ve silika çökeltileri sayılabilir. Çökelti genelde jeotermal elektrik santrallerinde problem kaynağı olmakta ve enerji üretimini kısıtlayıcı parametrelerin başında gelmektedir.

Rezervuar kayacı ile ısısal ve kimyasal denge konumunda bulunan hidrotermal akışkanlar, üretim ve uygulama aşamalarında büyük oranda basınç ve sıcaklık değişimlerine uğramaktadır. Bunun sonucunda çözünmüş olan birçok bileşenin çözünürlükleri etkilenmektedir. Basınçta olan değişim aynı zamanda akışkanın faz değiştirmesine; bir sıvının kaynaması yada çözünmüş gazların sıvı fazdan ayrılması gibi; neden olabilmektedir. Kaynama geri kalan akışkanın hacmini azaltmakta, sıcaklığında değişikliğe sebep olmakta, aynı zamanda çözünmüş katı maddelerin derişimlerini arttırırken çözünürlüklerini azaltmaktadır. CO₂ ve H₂S gibi çözünmüş gazların akışkandan ayrılması da akışkanın pH ile karbonat ve sülfür minerallerinin çözünürlüklerinde büyük oranda değişime sebep olmaktadır. Sıcaklıkta olan düşme de çözünmüş silika ve metalik sülfürlerin çözünürlüklerini azaltmakta ve bu minerallerin ayrı ayrı yada birlikte çökelmelerine sebep olmaktadır. Silika çökeltisi su ağırlıklı yüksek entalpili jeotermal rezervlerin hemen tümünde görülmektedir. Silika çökelti problemi ile ilgili iki silika türü, kuvarz ve amorf silikadır. Kısaca söylemek gerekirse, silikanın çözünürlüğü sıcaklıkla artmakta, tuzluluğun artmasıyla azalmakta, alkali çözeltilerde ise pH değerinin artmasıyla büyük artışlar göstermektedir. pH değerinin etkisi nötral ve asidik sular için oldukça azdır.

Jeotermal sistemlerdeki iki önemli çökelti kaynağından biri olan silika doğada ve yeraltı jeotermal kaynaklarında bol miktarda bulunmaktadır. Jeolojik göstergeler çerçevesinde, sıcak jeotermal kaynaklarda silika çözünürlüğünün kuvarzça kontrol edildiği bilinmektedir. Öte yandan, silika çökeltisi ise amorf silikanın çözünürlüğüne bağlıdır. Yüzeğe getirilen sıcak hidrotermal akışkan, sahip olduğu ısı enerjisini alabilmek için, ya kaynamaya yada soğumaya maruz bırakılmaktadır. Sonrasında hidrotermal akışkanın silika derişimi doymuşluk sınırlarını aşmaktadır. Doymuşluk sınırlarını aşma derecesine bağlı olarak, çözünmüş olan silika çekirdeklenmekte, polimerler oluşmakta ve sonunda amorf silika çökelti vermeye başlamaktadır.

Yüksek sıcaklıklı jeotermal sistemlerin akışkanları nötral suya nazaran 1-2 pH birimi alkali klor çözeltileridir. Atmosferik basınçta üretilen akışkandan ayrıştırılan su buharı genellikle derindeki akışkanda erimiş olarak bulunan gazları da (%80 i CO₂) içermektedir. Akışkandan su buharının ayrılması tuzların, geri kalan sıvıda derişimlerinin artmasına, çözünmüş gazların ayrışmasına ve asidik gazların kaçmasıyla da akışkanın pH değerinin artmasına yol açmaktadır. Bu nedenledir ki kuyu dibi örneklerinde ölçülmüş olan pH değeri yüzeyde soğutulmuş örneklerde ölçülen pH değerinden genellikle düşüktür.

Yüzeyde ayrıştırılmış olan buhar ve sıvı fazların ayrı ayrı analiz edilmesiyle kuyu dibindeki sıcak akışkanın kompozisyonunu iyonik ve moleküler bileşenler açısından hesaplamak mümkündür.

Kızıldere jeotermal sahası Türkiye'nin elektrik enerjisi üretimi amacıyla kullanılan tek sahasıdır. 8 ayrı kuyudan üretilen yaklaşık 1000 ton/saat debideki akışkanın sadece % 20 si su buharı olarak ayrışmakta ve elektrik enerjisi üretiminde kullanılmakta, geri kalan % 80 ise Büyük Menderes nehrine atılmaktadır. Atık su sıcaklığının yüksek olması nedeniyle (ayırar çıkışında 140 °C) akışkanın ısı enerjisini kullanabilmek için çeşitli planlar yapılmaktadır. Bu kullanım planlaması sırasında çalışılması gereken problemlerden birisi de akışkanın silika çökeltisi verme potansiyelidir.

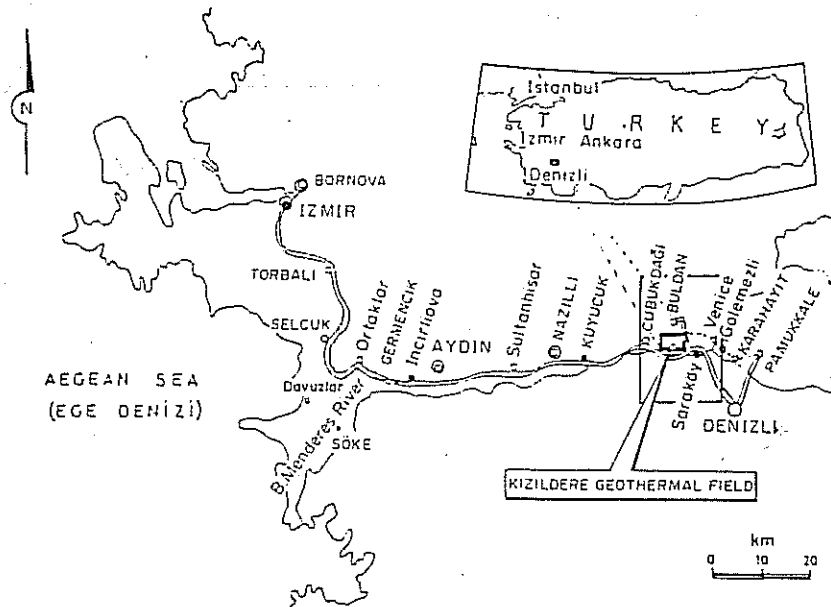
Bu çalışma kapsamında, Kızıldere elektrik santrali atık suyundan örnekler alınmış ve kimyasal analizleri yapılmıştır. Çalışma kapsamında geliştirilmiş olan bilgisayar programı vasıtasıyla, analizi yapılan akışkanlarda kimyasal bileşen dağılımı ve pH değerleri farklı sıcaklıklarda hesaplanmıştır. Akışkanların silika çökeltisi verme şartları tahmin edilmiştir.

2. KIZILDERE JEOTERMAL SAHASI

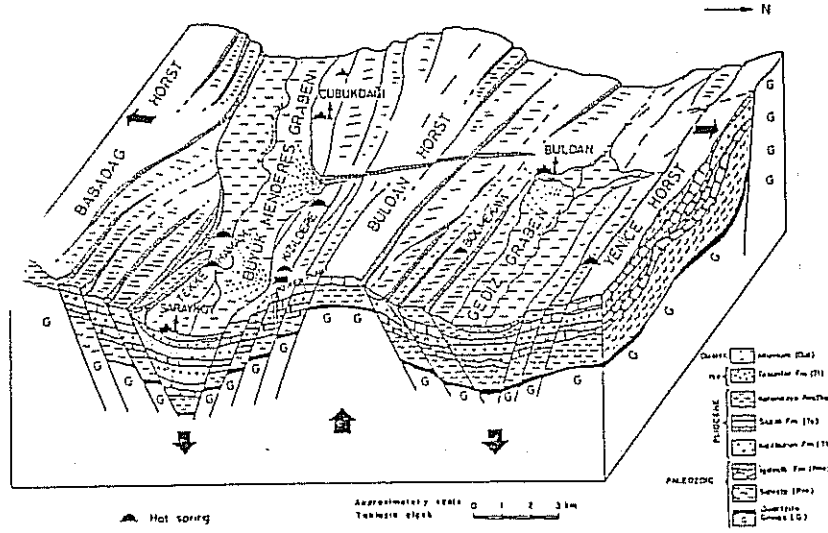
Aktif tektonik bir kuşakta yer alan Türkiye genç graben ve volkanik aktiviteler nedeniyle jeotermal enerji kaynakları açısından oldukça elverişlidir. Türkiye'de dört ana jeotermal bölgeden söz edilebilir, Batı Anadolu, Kuzey Anadolu Fay Hattı ile Doğu ve Orta Anadoludaki üst tersiyer-jeotermal aktivitelerden etkilenmiş olan bölgeler.

1962 yılında MTA tarafından başlatılan ve halen aynı kuruluşça yürütülen jeotermal enerji arama çalışmaları neticesinde 1968 yılında Kızıldere Sahası keşfedilmiştir. Denizli ilinin 45 km batısında yer alan saha yüksek-sıcaklıklı bir sıcak su rezervi olup 170-212 °C rezervuar sıcaklığına sahiptir. Sahada ayrıca 30-100 °C sıcaklıklı birçok sıcak su kaynağı mevcuttur (Şekil 2.1) (Şimşek, 1985).

Kızıldere jeotermal sahası aktif bir tektonik kuşak içinde yer alan Büyük Menderes Grabeni içindedir. Yüzeyden yaklaşık 600 m derinlikte yer alan rezervuarın litolojisi mermer-kuvartzit olarak tanımlanmaktadır. Saha aslında birbirinin üstünde iki ayrı rezervuara sahiptir, üst rezervuar düşük sıcaklık ve geçirgenliğe sahip iken, alt rezervuar bunun tam tersi özelliklere sahiptir ve ana üretim seviyesi olarak kullanılmaktadır (Şekil 2.2) (Şimşek, 1985).



Şekil 2.1 Denizli-Kızıldere jeotermal sahası lokasyon haritası (Şimşek, 1985)



Şekil 2.2 Sarayköy-Buldan alanı blok diyagramı (Şimşek, 1985).

Kızıldereli jeotermal sahası üretiminin ilk aşamasında 200 °C rezervuar sıcaklığına sahip sıcak su ağırlıklı bir saha idi. Tablo 2.1 de Kızıldereli jeotermal akışkanının kimyasal kompozisyonu verilmektedir (ENEL, 1989).

Tablo 2.1 Kızıldereli jeotermal akışkanının olası kimyasal kompozisyonu (ENEL , 1989).

Bileşen	Derişim aralığı
Silika	239 - 463 ppm
Karbonat (toplam)	2040 ppm
Klor	100 - 207 ppm
Boron	35 ppm
Sülfat (toplam)	< 0.1 ppm
Flor	15.4 -18.0 ppm
Sülfat	321 - 707 ppm
Sodyum	1025 - 1480 ppm
Potasyum	116 - 158 ppm
Magnezyum	0.011 - 67.8 ppm
Kalsiyum	0.12 - 93.2 ppm
Amonyak	0.17 - 0.20 ppm
Alüminyum	0.08 - 0.75 ppm

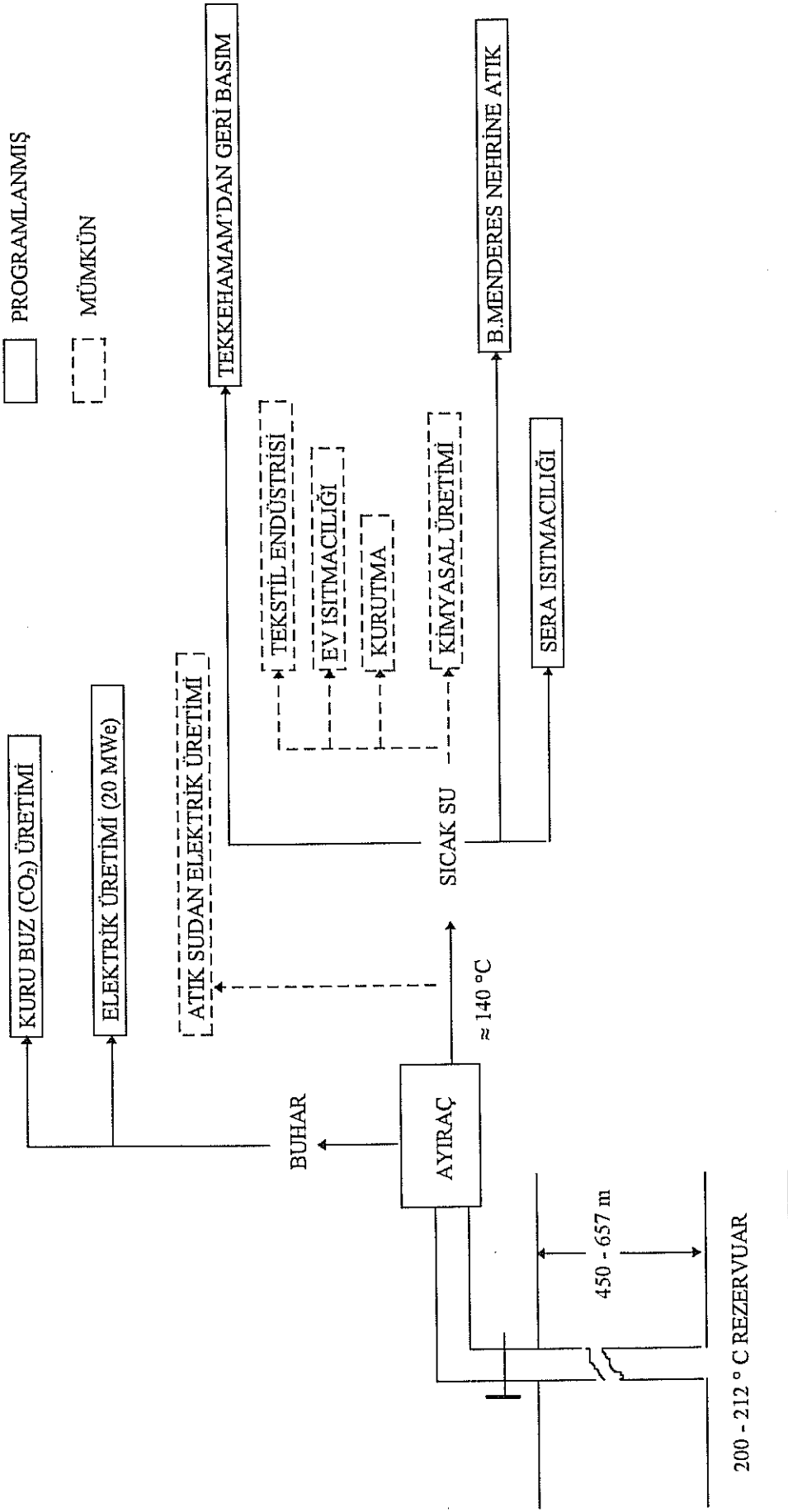
Sahada 1984 yılı şubat ayında 20.6 MWe kapasiteli elektrik üretim santrali Türkiye Elektrik Kurumu tarafından devreye sokulmuştur. Bu santral Türkiye'de jeotermal enerjiden elektrik üretimi için kullanılan ilk ve tek ticari amaçlı santraldır. Merkezi sisteme net katkısı ise 17.8 MWe dir. Rezervuardan üretilen akışkandan yüzeyde ayrıştırılan su buharı santralde elektrik üretimi için kullanılmaktadır. Kalan su ise Büyük Menderes nehrine atılmaktadır. Her kuyudan üretilen akışkandan ayrılan su buharı toplanmakta ve bir ana hat vasıtasıyla ana ayıraca gönderilmektedir. (Okandan ve Polat, 1990). Ana ayırac akışkanda kalan son sıvı damlacıklarını ayrıştırmakta ve kuru buharı belli bir akış hızı, basınç ve sıcaklıkta türbine göndermektedir. Türbin buhar içindeki yoğunlaştırılmayan gazları ayrıştırıp kuru buz fabrikasına göndermekte, geri kalan saf buhar ise 20.6 MWe üretim kapasiteli jeneratörde kullanılmaktadır. Jeneratörün net elektrik üretim kapasitesi ise 17.8 MWe dir.

Ana ayıracı 140 °C de terk eden sıcak su ise Büyük Menderes nehrine atılmadan önce bir dinlendirme havuzundan geçirilmektedir. Kızıldere sahası atık suyunun Büyük Menderes nehrine atılması, elektrik enerjisi üretimi için ayrıştırılan her birim kütle buhar için 9 birim kütle atık su üretildiği gözönüne alınırsa, oldukça büyük bir problemdir.

Atık suyun nehre atılması, içerdiği yüksek boron derişimi nedeniyle, büyük çevresel problemlere yol açabilir. Üretilen akışkan 30 ppm gibi yüksek boron derişimine sahip iken, sulama amaçlı kullanılan Büyük Menderes nehrinde izin verilebilecek en yüksek boron derişimi 1 ppm le sınırlanmaktadır.

Kızıldere jeotermal sahasından üretilen akışkanın uygulama alanları aşağıdaki gibi sıralanabilir (Şekil 2.3) :

- Elektrik üretimi; saf buhardan
- Kuru buz (CO₂) üretimi; yoğunlaştırılmayan CO₂ gazından,
- Sera ısıtmacılığı,
- Tarımsal kurutma,
- Balık ve diğer hayvanlar için üretim çiftliklerinde,
- Tekstil endüstrisi,
- Sağlık turizmi ve diğer turistik tesisler,
- Kimyasal bileşenlerin üretimi.



Şekil 2.3 Kızıldere sahasında programlanmış ve mümkün jeotermal enerji uygulamaları.

Kuru buz ve elektrik üretimi dışındaki tüm üretim faaliyetleri atılmakta olan sıcak su kullanılarak gerçekleştirilebilir. Günümüzde toplam 8 kuyudan 1000 ton/saat akışkan üretilmektedir. Üretilen akışkanın % 20 kadarı buhar olarak ayrışmakta, geri kalan % 80 ise Büyük Menderes nehrine atılmaktadır.

Sahanın kapasitesini kullanmak için yapılacak her türlü çalışma için, doğru ve uygun çözüm önerilerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Ayrıca Kızıldere sahasının atık suyunun değerlendirilmesi için yapılacak çalışmalar benzer özelliklere sahip diğer sahalar için de örnek teşkil edecektir.

Kızıldere sahasına benzer atık su problemleri olan jeotermal kaynaklar için genelde kullanılan yöntem, ayrıştırılan atık suyun yeraltına geri basılmasıdır. Bu aslında halihazırda boron problemi nedeniyle akışkan üretimi kısıtlanan sahanın mevcut santralla daha fazla elektrik enerjisi üretimi için uygulanacak çözümlerden birisidir. Bu nedenle Kızıldere yakınlarındaki Tekkehamam sahasına geri basım kuyuları açılmış olup, bu kuyulardan geri basımın yakın zamanda başlaması beklenmektedir.

Öte yandan, üretim yada geri basım aşamalarında çökelti problemi oluşabilmektedir. Suyun ve oluşan çökeltilerin kimyasal analizinden de görülebildiği gibi kalsiyum karbonat çökeltisi üretilen akışkandan buhar fazının hemen ayrışması sonrasında oluşmaktadır. Bilindiği gibi sıcak su kontrollü jeotermal kaynaklarda kalsiyum karbonat çökeltisi jeotermal akışkandan karbondioksitin açığa çıkmasına bağlıdır. Kızıldere sahası akışkanındaki karbondioksit miktarı kalsiyum, magnezyum ve stronsiyum karbonat çökeltilerinin, kuyu içi borular, kuyu başı ekipmanı ve yüzey bağlantıları ile ayrıca, oluşumu için yeter miktardadır. Bu nedenle Kızıldere sahasında yaklaşık her altı ayda bir mekanik temizleme yapılmaktadır. Silika çökelti tehlikesinin ise akışkanın 100 °C altına soğuduğu zamanlarda oluşma riski mevcuttur. Silika çökeltisinin oluşumu için bir diğer koşul ise akışkanın silika derişiminin amorf silikanın doymuşluk sınırını aşmasıdır.

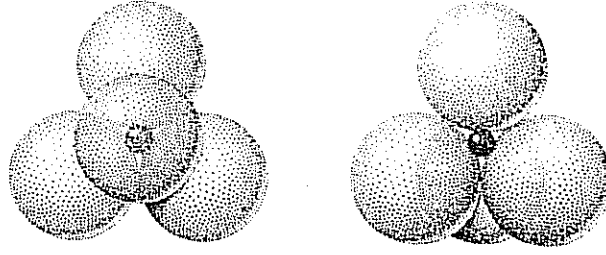
3. SİLİKA

Yerküreyi oluşturan ve yapıları büyük oranda belirlenmiş olan birimleri kayaç olarak tanımlamaktayız. Daha geniş anlamda ise yerden türeyen sert, katı maddelerin her biri kayaç olarak tanımlanmaktadır. Jeoloji için ise kayaçlar mineral parçacıklarından oluşmaktadır. Mineraller inorganik maddeler olup, belirli bir kimyasal kompozisyona ve düzenli moleküler yapıya sahiptirler. Tablo 3.1 yerküreyi oluşturan temel kimyasal elementleri göstermektedir. Silikatlar kayaç oluşturan mineraller içinde en yaygını olanıdır, sonrasında oksitler gelmektedir.

Tablo 3.1 Yerküreyi oluşturan kimyasal elementler (Pyrrrell, 1978).

Element	Yüzde
SiO ₂	59.07
Al ₂ O ₃	15.22
Fe ₂ O ₃	3.10
FeO	3.71
MgO	3.45
CaO	5.10
Na ₂ O	3.71

Tüm silikatların yapı taşı oluşturan silikon iyonu (SiO₄) dört değerlikli olup düzenli dörtgen prizmanın dört köşesine yerleşmiş olan oksijen iyonları içerir. Oksijen iyonları ile silika iyonu arasındaki bağlar % 50 iyonik % 50 kovalent bağdır. Her bir silika-oksijen bağının dayanıklılığı bir oksijen iyonunun sahip olduğu bağ enerjisinin yarısına eşittir. Böylece her bir oksijen iyonu bir diğer silika iyonu ile bağ yapabileceği ve bir başka gruba girerek oksijenlerin paylaşıldığı dörtgen prizmalar grubu oluşturma potansiyeline sahiptir. Silikon iyonu dörtgen prizması Şekil 3.1 de gösterilmektedir (Hurlbut, Jr. 1971).



Şekil 3.1 SiO₄ dörtgen prizması (Hurlbut, 1971).

Bu paylaşım bir, iki, üç veya dört oksijen iyonunun tümünü kapsayabilir, böylece çok değişken bir yapısal düzenleme mümkündür. Oksijenlerin paylaşımıyla oluşan dörtgenlerin bağlanmasına polimerizasyon denir. Silikat minerallerinin oluşum koşulları ile polimerizasyon derecesi arasında çok basit ve belirgin bir ilişki vardır. Herşeyin eşit olduğu koşullarda yüksek oluşum sıcaklığı düşük polimerizasyon derecesi demektir.

Silikon dörtgen prizmasındaki tüm oksijenlerin komşu prizmalarla paylaşıldığı mineral grubu tectosilikatlar olarak isimlendirilmektedir. Bu durumda oldukça kararlı ve kuvvetli bağları olan Silis - Oksijen oranının 1 : 2 olduğu bir yapı oluşmaktadır. Tectosilikatlar ve ilişkili grupları Tablo 3.2 de verilmektedir

En basit formuyla SiO₂ yapı taşı elektriksel olarak nötr olup başka yapısal birimler içermemektedir. Öte yandan , dörtgen prizmalardaki tüm oksijenlerin paylaşıldığı ve elektriksel olarak nötr olan 3 boyutlu yapılar oluşturmanın dokuz değişik yolu vardır. Bu farklı geometrik düzenlemeler sonucu oluşan SiO₂ çeşitleri Tablo 3.3 te sunulmaktadır.

Tablo 3.2 Gruplar ve Tektosilikatlar (Hurlbut, 1971).

GRUPLAR	TEKTOSİLİKATLAR
SiO₂ GRUP	
Kuvarz	SiO ₂
Tridymite	SiO ₂
Cristobalite	SiO ₂
Opal	SiO ₂ .nH ₂ O
FELDSPAR GRUP	
K-Feldspar Serisi	
Microcline	K(AlSi ₃ O ₈)
Orthoclase	K(AlSi ₃ O ₈)
Na-Ca Feldspar Serisi	
Albite	Na(AlSi ₃ O ₈)
Anorthite	Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)
Danburite	Ca(B ₂ Si ₂ O ₈)
FELDSPATHOID GRUP	
Leucite	K(AlSi ₂ O ₆)
Nepheline	(Na,K)(AlSiO ₄)
Sodalite	Na ₈ (AlSiO ₄) ₆ Cl ₂
Lazurite	(Na,Ca) ₈ (AlSiO ₄) ₆ (SO ₄ ,S,Cl) ₂
Petalite	Li(AlSi ₄ O ₁₀)
SCAPOLITE SERİSİ	
Marialite	Na ₄ (AlSi ₃ O ₈) ₃ (Cl,CO ₃ ,SO ₄)
Melonite	Ca ₄ (Al ₂ Si ₂ O ₈) ₃ (Cl,CO ₃ ,SO ₄)
ZEOLITE GRUP	
Analcime	Na(AlSi ₂ O ₆)H ₂ O
Natrolite	Na ₂ (Al ₂ Si ₃ O ₁₀).2H ₂ O
Chabazite	Ca(Al ₂ Si ₄ O ₁₂).6H ₂ O
Heulandite	Ca(Al ₂ Si ₇ O ₁₈).6H ₂ O
Stilbite	Ca(Al ₂ Si ₇ O ₁₈).7H ₂ O

Tablo 3.3 SiO₂ türleri (Hurlbut,1971).

İSİM	KRİSTAL SİSTEM	ÖZGÜL AĞIRLIK	REFRAKTİF İNDİS
Stishovite	Tetragonal	4.35	1.81
Coesite	Monoclinic	2.93	1.59
Kuvarz	Hexagonal	2.65	1.55
Keatite	Tetragonal	2.50	1.52
Cristobalite	Tetragonal	2.32	1.49
Tridymite	Hexagonal	2.26	1.47
Lechatelierite	Amorf	2.20	1.46
Opal	Amorf	2.0-2.2	1.44

Her SiO₂ türünün kendine özgü morfolojisi, hücre ölçüleri ve enerjisi vardır. Atmosferik basınç altında en düşük sıcaklıkta kararlı olan silika türü olan kuvarz 2.655 ile en yüksek yoğunluğa sahiptir. En yüksek sıcaklıkta kararlı olan cristobalitenin yoğunluğu ise 2.32 -2.20 aralığında değişmektedir.

Tüm bu silika formları silika - oksijen bağlarının kırılması ve dörtgen prizmayı yeniden düzenleme yoluyla birbirlerine dönüşebilmektedirler. Bir türden diğerine değişim tam olarak anlaşılammış bir işlemdir. Dönüşüm sıcaklıkları çok değişmektedir. Her tür silika yüksek ve düşük sıcaklık değişim sıcaklıklarına sahiptir ve bu sıcaklıklar silikon ile oksijen iyonlarını bağlayan bağların uzunlukları ile değişmektedir. Her türün düşük sıcaklık tipi yüksek sıcaklık tipine göre daha az simetri içermektedir.

3.1 Silika Formları

Amorf silika, opal-CT , alfa-cristobalite , kalseduan ve kuvarz doğada sıkça rastlanan silika türleridir. Bu silika türlerinin önemli özellikleri takip eden paragraflarda tartışılmıştır.

3.1.1 Kuvarz

Kuvarz hidrotermal sistemlerin basınç ve sıcaklık şartlarında rastlanan en kararlı silika türüdür. Tüm mineraller içinde, kuvarz sabit fiziksel özelliklere sahip en saf kimyasal bileşendir. Kompozisyonunda % 46.7 Silis and % 53.3 oksijen içermektedir. Genellikle renksiz yada beyaz ise de birtakım kirleticilerle renklenebilir. Hidroflorik asit dışında çözücüsü yoktur. Değişik jeolojik ortamlarda bol miktarda oluşan bir mineraldir. Birçok metamorfik ve volkanik kayacın yapısında bulunur.

İki yada daha fazla silika minerali bir çözelti içinde bulunursa, çözünürlüğü en yüksek olan tür tümüyle çözünesiye kadar baskın tür olmaktadır. Sıcaklığı 180 °C den yüksek jeotermal rezervuarlarda çözünmüş silikanın çözünürlüğü kuvarz tarafından kontrol edilmektedir. İlk sıcaklığın 200 ile 340 °C olduğu hidrotermal çözeltinin yavaşça soğuması genellikle kuvarzın çökmesine yolaçmaktadır.

3.1.2 Kalseduan

Kalseduan lifli kuvarz için kullanılan genel terimdir. Renk ve bağ yapısına bağlı olarak değişik türleri vardır. Kalseduan kuvarzın çok küçük taneli bir türevi olup çok küçük kristallerin kümesidir. Kalseduan sıcaklığın 120 -180 °C den büyük olduğu sularda kararlı değildir, çünkü bu sıcaklıkların üstünde çok küçük taneli kristaller tümüyle çözünür ve büyük boyutlu kristaller yeterince büyümüş olur ve yüzey enerjisi bu noktadan sonra bir faktör olmaktan çıkar. Sıcaklık, zaman, akışkan kompozisyonu ve tarihçe elde edilen kuvarz kristallerinin boyutunu etkiler. Böylece, bazı yerlerde iyice kristalize olmuş kuvarz çözünmüş silikayı 100 °C nin altında kontrol ederken, sıcaklığın 180 °C nin üstünde olduğu kimi yerlerde de kalseduanın kontrol edici tür olduğu gözlenmektedir. Kalseduan kuvarza göre biraz daha

fazla çözünürlüğe sahiptir ve kalseduanın herhangi bir çözeltiden çökebilmesi için bu çözeltinin öncelikle kuvarza doymuş olması gerekmektedir. .

3.1.3 Alfa-Cristobalite

Birçok volkanik kayacıkta bulunan renksiz fakat saydam olmayan bir türdür. 200 °C ye ısıtıldığı zaman saydamlaşır ve soğumayla eski durumuna dönebilir.

3.1.4 Opal-CT

Temel olarak amorf olmasına rağmen cristobalite kristal kümeleri de içermektedir. $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ kompozisyonuna sahiptir. Su miktarı % 4 ile % 9 arasında değişir, fakat % 20 ye kadar çıkan durumlarda olmaktadır. Sıcak alkali çözeltilerde çözünmektedir. Opal yada siyah opal gibi değişik formları vardır. Sığ derinliklerde sıcak su kaynaklarından yada meteorik sulardan çökebilir.

3.1.5 Amorf Silika

Amorf silika görece olarak kararsız olup, kolaylıkla cristobalite, opal-CT, kalseduan veya kuvarza dönüşmektedir. Bu dönüşümler için gerekli olan zaman amorf materyalle ilişkide bulunan akışkanın sıcaklık ve kompozisyonuna bağlıdır. Örneğin kalseduan amorf silika aşaması olmadan doğrudan çözeltiden çökeceği gibi amorf silikanın kristal maddeye dönüşümü ile de oluşabilir. Amorf silikanın çökebilmesi için çözeltinin kuvarza büyük oranda doymuş olması ve çözeltinin fiziksel ve kimyasal yapısında ani değişimlerin olması gerekmektedir.

Amorf silika yüzey koşullarında çökelen silika türüdür. Derinlerde silika çözünürlüğünü kuvarz tayin etmesine rağmen, kuyu boyunca büyük hızla yüzeye ulaşan akışkan soğuma ve buharın ayrışması sonucu kuvarza doymuş duruma geçmektedir. Kuvarz kristalizasyon kinetiğinin 300 °C altında oldukça yavaş olması nedeniyle silika daha çözünür olan amorf silika formunda çökelmektedir.

3.2 Silika Çözünürlüğü

Sulu çözeltilerdeki silika çözünürlüğü sıcaklık, pH, basınç ve çözeltinin tuz içeriğiyle etkilenmektedir.

Amorf silikanın çözünürlüğü silisik asitin aşağıda verilen reaksiyonuyla ifade edilebilir (çözünen silika silisik asit oluşturmak için hidrolize olur)



burada SiO_2 amorf silikayı, H_4SiO_4 ise silisik asiti göstermektedir.

Silisik asitin silikat iyonuna dönüşmesi ise aşağıdaki reaksiyonla tanımlanmaktadır:

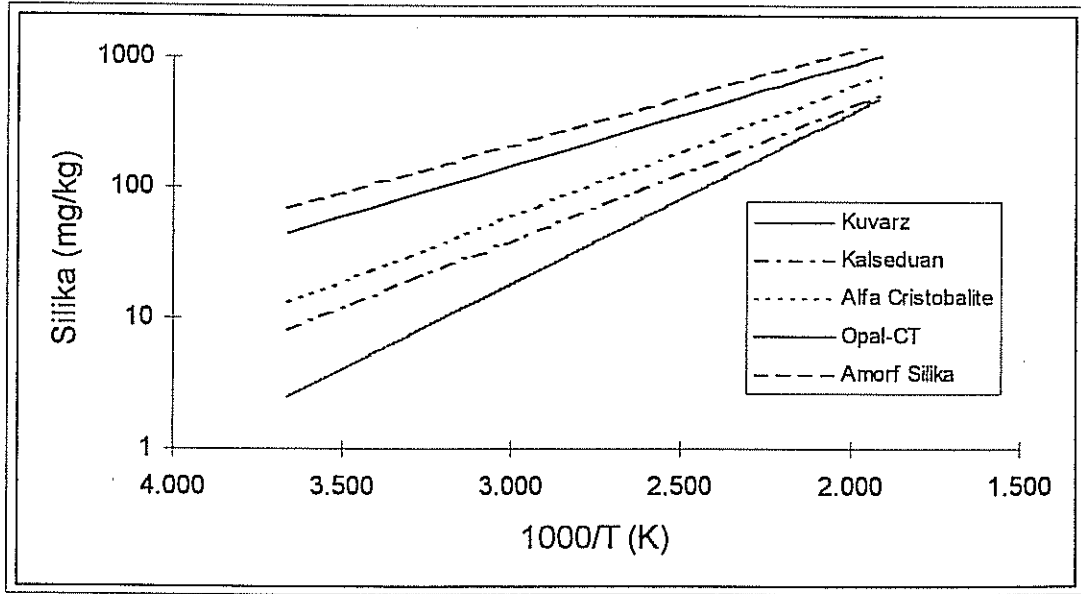


Silisik asitin dönüşme miktarı Debye-Huckel teorisi kullanılarak hesaplanabilir (Ek C).

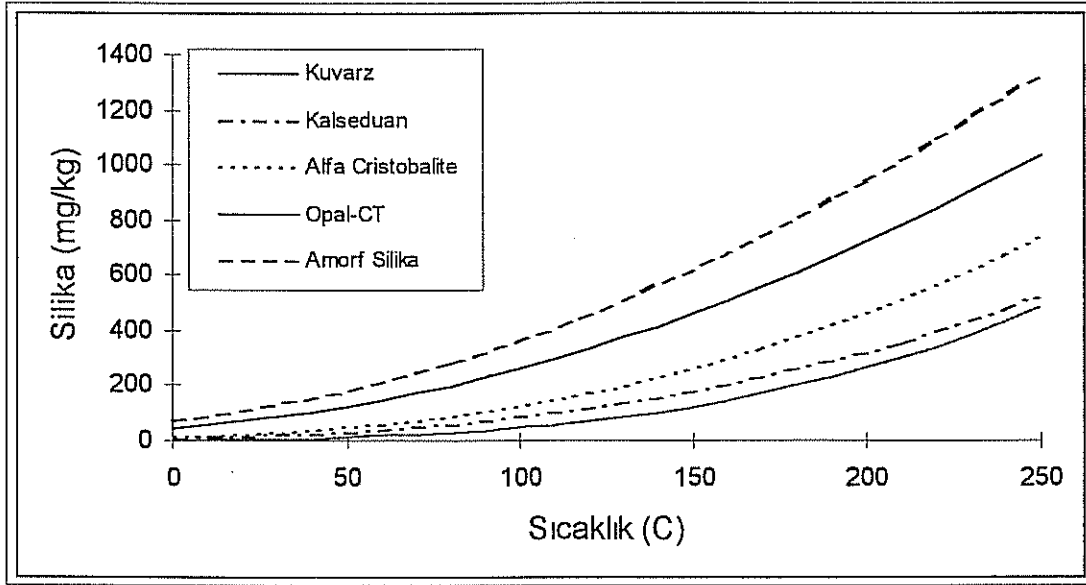
Seyreltik sulu çözeltilerde, silika genellikle asidik ve nötr pH aralığında H_4SiO_4 şeklindedir. Bazik çözeltilerde, anyonik bileşenler $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$, ve $\text{Si}_4(\text{OH})_{18}^{2-}$ gözlemlenmektedir. Nötre yakın ve asidik sularda ($\text{pH} < 7$), artan pH değeri ile çözelti daha çok silika çözme kapasitesine sahiptir, fakat H_4SiO_4 aktivitesi çözünen silikanın büyük bölümünün H_3SiO_4^- olarak bulunması nedeniyle düşük kalmaktadır. Bu bölümde silika çözünürlüğü üzerinde etkili dört parametrenin etkileri tartışılmaktadır.

3.2.1 Sıcaklığın Silika Çözünürlülüğü Üzerindeki Etkisi

Yaygın silika minerallerinin çözünürlükleri, çözeltinin buhar basıncında sıcaklığın fonksiyonu olarak deneylerle tespit edilmiştir. Morey ve diğerlerine göre (1962) kuvarz, kalseduan, alfa-cristobalite, opal-CT ve amorf silikanın çözünürlükleri, çözünmüş silika derişiminin logaritmasının mutlak sıcaklığın tersi ile çizildiği bir grafikte, doğrusal davranış göstermektedir (Şekil 2.3). Bu davranış 20-250 °C sıcaklık aralığı için geçerlidir. Bu davranışın bir diğer gösterimi Şekil 3.3 te gösterilmiştir. 340 °C sıcaklığın altında silika çözünürlüğü sıcaklığın düşmesiyle büyük oranda düşmektedir. Bu durumda jeotermal akışkanların kullanım sonrası atılması aşamasında silika çökelti problemi ana problemlerden biri olmaktadır. Böylece silika polimerleşmesinin ve çökeltinin hangi şartlarda oluşacağını bilmesi jeotermal sistemlerin dizaynı ve kurulması öncesi elzem olmaktadır.



Şekil 3.2 Değişik silika türlerinin çözeltinin buhar basıncındaki çözünürlükleri (Silika - 1000/T (°K) grafiği) (Fournier, 1989).



Şekil 3.3 Değişik silika türlerinin çözeltinin buhar basıncındaki çözünürlükleri (Silika - T (°C) grafiği) (Fournier , 1989).

Değişik silika türlerinin Şekil 3.2 ve 3.3 te verilen eğrileri 20-250 °C sıcaklık aralığında geçerli olan Denklemler 3.3-3.7 kullanılarak elde edilmiştir (Fournier, 1989).

$$\text{Kuarz :} \quad t (^{\circ}\text{C}) = \frac{1309}{5.19 - \log S} - 273.15 \quad (3.3)$$

$$\text{Kalseduan :} \quad t (^{\circ}\text{C}) = \frac{1032}{4.69 - \log S} - 273.15 \quad (3.4)$$

$$\text{Alfa-Cristobalite :} \quad t (^{\circ}\text{C}) = \frac{1000}{4.78 - \log S} - 273.15 \quad (3.5)$$

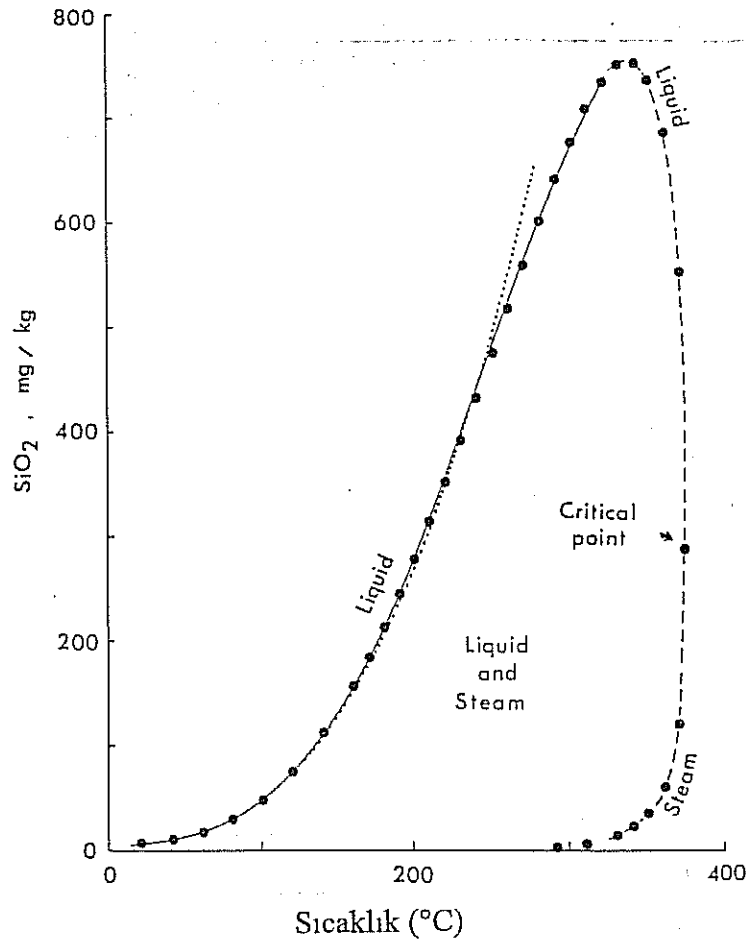
$$\text{Opal-CT :} \quad t (^{\circ}\text{C}) = \frac{781}{4.51 - \log S} - 273.15 \quad (3.6)$$

$$\text{Amorf Silika :} \quad t (^{\circ}\text{C}) = \frac{731}{4.52 - \log S} - 273.15 \quad (3.7)$$

denklemlerde S, mg/kg cinsinden silika derişimini ifade etmektedir.

Şekil 3.4 kuvarzın su ve buhar fazında ve çözeltinin buhar basıncındaki çözünürlülük değerlerini kritik noktaya kadar vermektedir.

Kuvarzın çözeltinin buhar basıncındaki çözünürlülük değeri 338 °C de 770 mg/kg ile en yüksek değerine ulaşmaktadır. Kritik sıcaklıktaki çözünürlülük değeri ise sadece 300 mg/kg da kalmaktadır (Şekil 3.4). Kuvarz 230 °C nin üstündeki sıcaklıklarda sıcaklığın değişimiyle çok kolay çözünmekte ya da çökelti vermektedir. 330 °C nin üzerinde sıcaklığı olan jeotermal akışkanlar büyük ihtimalle yüksek oranda tuz içerdiklerinden yukarıda verilen ve seyreltik çözeltiler için geçerli olan denklem ve eğriler kullanılmamalıdır.



Şekil 3.4 Kuvarzın çözeltinin buhar basıncındaki çözünürlülük değerleri (Noktalı çizgi Denklem 3.3 ile elde edilmiştir) (Fournier 1989).

3.2.2 Basıncın Silika Çözünürlülüğüne Etkisi

Şekil 3.5 amorf silikamın 1034 bar ve çözeltinin buhar basıncındaki çözünürlülük değerlerini 0 -380 °C sıcaklık aralığında karşılaştırmalı olarak vermektedir. 1034 bar basınç değerindeki çözünürlülükler en düşük kareler yöntemiyle deneysel verilerden türetilmiş olan Denklem 3.8 kullanılarak elde edilmiştir (Fournier ve Rowe, 1977).

$$\log C = -\frac{810}{T} + 4.82 \quad R^2 = 0.998 \quad (3.8)$$

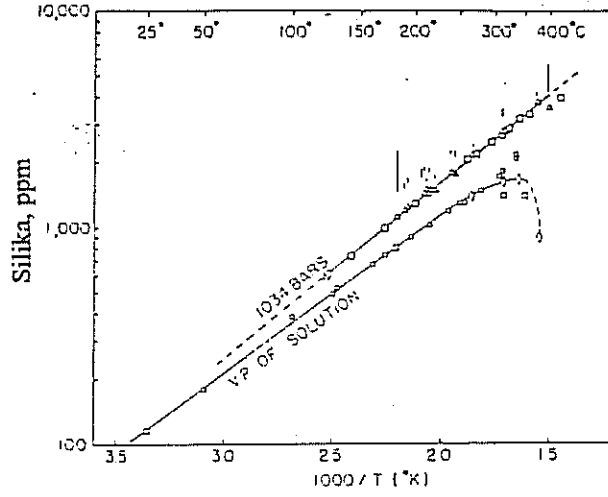
denklemden

C = mg/kg cinsinden silika derişimi

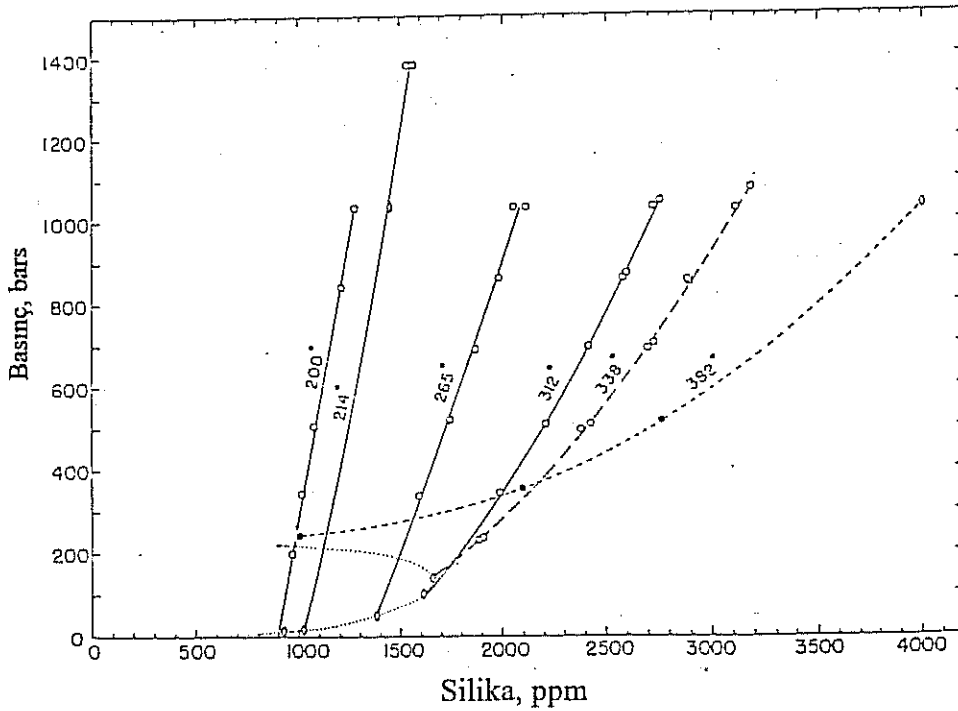
T = mutlak sıcaklık (K)

Şekil 3.6 da amorf silika çözünürlülükleri değişen basınç ve sıcaklıklarda verilmektedir. Çözünürlülük verileri 200 °C de bir doğru üzerinde yer almakta artan sıcaklıkla doğrusal davranıştan olan sapmalar artmaktadır.

Şekil 3.7 de verildiği gibi çözünürlülük değerleri çözeltinin yoğunluğuna göre çizilecek olursa 1034 bar ve çözeltinin buhar basıncında elde edilen çözünürlülük değerleri 200 - 382 °C sıcaklık aralığında paralel davranış göstermektedir. Genel olarak basınç etkisi sıcaklık etkisine göre daha az önem arz etmektedir.

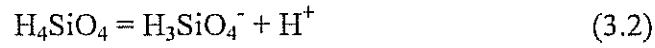


Şekil 3.5 Amorf silikanın 1034 bar ve çözeltinin buhar basıncındaki çözünürlük değerleri (Fournier ve Rowe, 1977).



Şekil 3.6 Amorf silikanın değişen basınç ve sıcaklıktaki çözünürlükleri (Fournier ve Rowe, 1977).

Silisik asidin silikat iyonuna dönüşüm reaksiyonunu hatırlayacak olursak,



$$K_1 = \frac{[H_3SiO_4^-][H^+]}{[H_4SiO_4]} \quad (3.9)$$

burada $[]$ aktiviteyi , K_1 birinci denge sabitini , m molaliteyi , γ aktivite sabitini , T ise $^{\circ}K$ cinsinden sıcaklığı ifade etmektedir.

$$K_1 = \frac{m_{H_3SiO_4} \times 10^{-pH}}{m_{H_4SiO_4}} \times \frac{\gamma_{H_3SiO_4}}{\gamma_{H_4SiO_4}} \quad (3.10)$$

Burada $\gamma_{H_3SiO_4}$ nin değerleri Debye-Huckel denklemi kullanılarak bulunabilir. Ayrıca $\gamma_{H_4SiO_4}$ bire eşittir. K_1 in 0 - 350 $^{\circ}C$ sıcaklık aralığındaki değerleri aşağıdaki denklem kullanılarak elde edilebilir (Fournier, 1989):

$$-\log K_1 = -631.8744 - 0.2967 T + 0.000133266 T^2 + 16705.03 / T + 267.6478 \log T \quad (3.11)$$

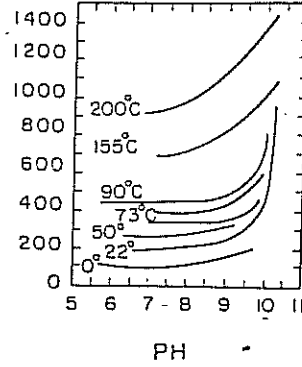
Denklem 3.10 toplam silika çözünürlüğü, $m_{SiO_2 (total)}$ için çözülebilir, çünkü

$$m_{SiO_2 (total)} = m_{H_3SiO_4} + m_{H_4SiO_4}$$

$$m_{SiO_2 (total)} = m_{H_3SiO_4} ((10^{-pH} \times \gamma_{H_3SiO_4} / K_1) + 1) \quad (3.12)$$

Amorf silikanın değişen pH değerleri ile çözünürlüklerinin ilk ölçümleri Goto ve diğerleri (1953) tarafından gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.8 Goto ve diğerlerinin verisini göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi amorf silikanın çözünürlüğü artan sıcaklık ve pH ile artmaktadır.

Amorf silika çözünürlülüğü
(mg/l)

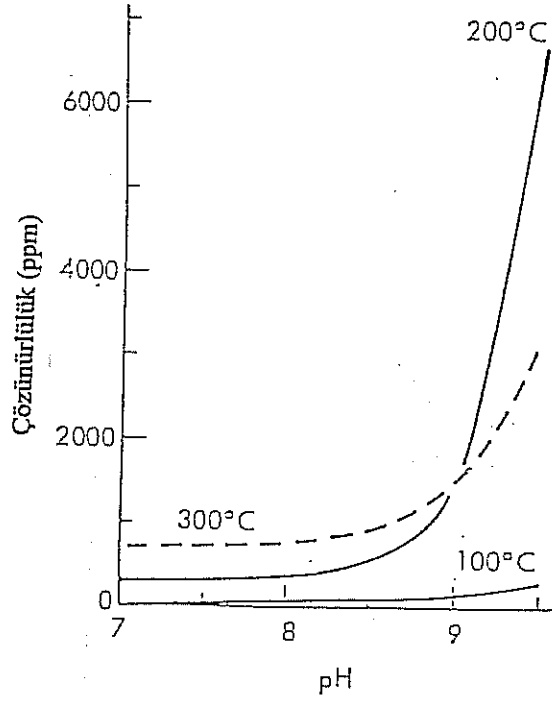


Şekil 3.8 Amorf silika çözünürlülüğünün sıcaklık ve pH ile değişimi (Goto, 1953).

Amorf silika çözünürlülüğünün 7 - 8.5 pH aralığında silikat iyonu formunda artması nedeniyle, atık jeotermal akışkanların boru hattı boyunca taşınmaları sırasındaki silika çökeltisi verme potansiyelleri, akışkandan buharın ayrışma sıcaklığına, silika derişimine ve geride kalan akışkanın pH değerine bağlıdır. Düşük tuzluluklu jeotermal akışkanlar için pH etkeni akışkanın kompozisyonuna, özellikle buhar fazının ayrışması sonunda çözeltide kalan CO₂ nin derişimine bağlıdır. Genelde akiferdeki yüksek gaz derişimi atık suyun pH değerinin yüksek olmasını doğurur.

Buhar ayrışması sonrasında jeotermal suyun pH değeri sıcaklık (T), çözelti kompozisyonu (toplam silika, bor, bikarbonat ve tuzluluk) ile alkalitenin fonksiyonudur. Karbonik asit ve bikarbonat iyonlarının bozunma reaksiyonları sonrasında pH buhar ayrışması sonucunda sıvı fazda kalan CO₂ miktarının kuvvetli fonksiyonudur. Gaz açığa çıkışının devam etmesiyle silikat ve borat iyonlarının bozunma reaksiyonlarının pH üzerindeki etkileri önem kazanmaktadır.

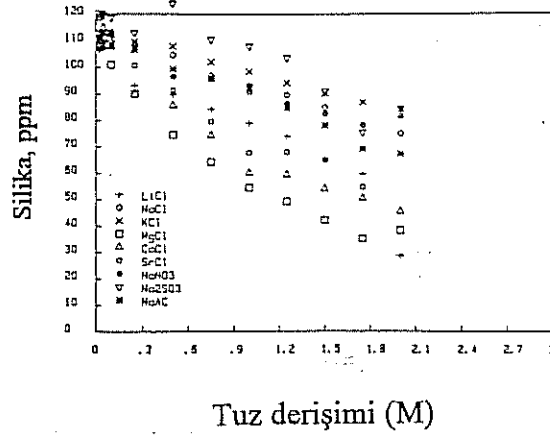
Şekil 3.9 pH nin kuvarz çözünürlüğü üzerindeki etkisini farklı sıcaklıklarda vermektedir. Silika çözünürlüğü pH değerinin 8 den düşük olduğu durumlarda, sıcaklık ne olursa olsun, pH ile ilintili olmamaktadır. pH değeri artıp 8 den büyük oldukça, kuvarz çözünürlükleri sabit sıcaklıkta artış göstermekte ve yüksek alkali çözeltilerde birkaç bin ppm mertebelerine çıkmaktadır.



Şekil 3.9 Kuvarzın değişik pH ve sıcaklıktaki çözünürlükleri (Owen, 1975).

3.2.4. Tuzluluğun Silika Çözünürlüğüne Etkisi

Doğal hidrotermal sistemler seyreltik çözeltilerden yüksek tuz derişimli çözeltilere kadar geniş bir yelpazeyi kapsarlar. Chan ve diğerleri. (1987) 11 değişik tuzun : NaCl, NaBr, NaI, LiCl, KCl, NaNO₃, NaAc, Na₂SO₄, MgCl₂, CaCl₂ ve SrCl₂ 25 - 70 °C sıcaklık aralığında silika çözünürlüğü üzerindeki etkilerini çalışmışlardır. 25 °C için tipik çözünürlük eğrileri Şekil 3.10 da gösterilmektedir.

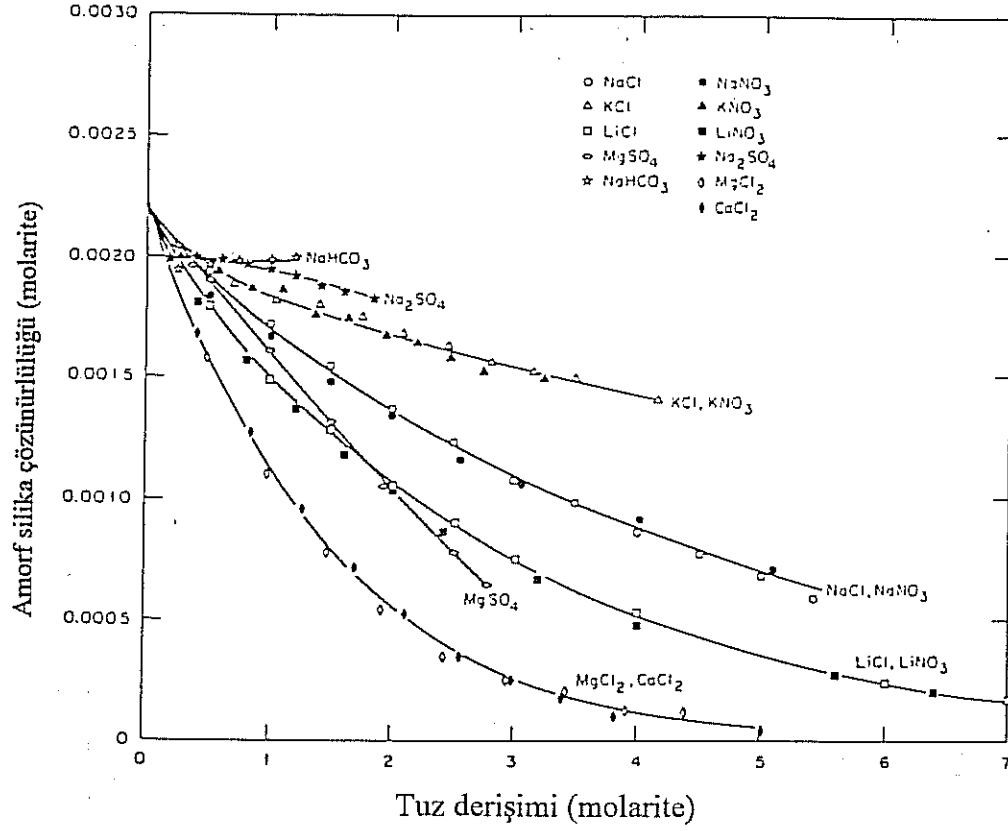


Marshall ve Warakomski (1980) 25 °C de LiCl, NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, LiNO₃, LiNO₃, NaNO₃, MgSO₄ ve Na₂SO₄ tuzlarından birini içeren çözeltilerde çözünürlülük ölçümleri yapmıştır. Şekil 3.11 25 °C deki çözünürlülükleri bir tek grafikte göstermektedir. Görülebileceği gibi nötr ve asidik pH aralığında (pH = 5-7.5) tuz eklenmesiyle silika çözünürlülükleri azalmaktadır. Bir diğer gözlem ise KCl ve KNO₃ çözeltilerinin çözünürlülükleri aynı eğri üzerine düşmektedir.

Bir diğer önemli çıkarım ise çözünürlükte olan değişimin katyon nedeniyle olduğudur. Şekilde de görüldüğü gibi potasyum, sodyum ve lityumun ikiye tuzları aynı eğriler üzerinde sonuçlar vermektedir. Saf sudaki silika çözünürlüğünde tuz etkisiyle görülen azalmada eşit derişimdeki katyonlar için $Li^+ > Na^+ > K^+$ sıralama vardır. Bu sıralama katyonların iyonik yarıçapları sıralaması olan $K^+ > Na^+ > Li^+$ sıralamasının tersidir. Böylece tek değerlikli en küçük katyon olan (Li^+) amorf silikanın çözünürlüğünde en fazla düşmeye neden tuz olmaktadır. Anyonlar için sıralama ise $I^- > Br^- > Cl^-$ olarak tespit edilmiştir (Chan ve diğerleri,1987).

Özet olarak, amorf silikanın çözünürlüğü sıcaklıkla artmakta, tuzlulukla azalmakta ve alkali akışkanlar içinse pH ile artış göstermektedir. Nötr ve asidik akışkanlar için pH etkisi oldukça zayıftır. Genel olarak, yüksek tuzluluk ve nötr pH daha yüksek hızda amorf silika çökeltisine yol açar.

Literatürde silika çözünürlüğü için verilmiş denklemler Tablo 3.4 te özetlenmiştir. Bu denklemlerin uygulama sınırları ise Tablo 3.5 te sunulmaktadır. Marshall ve Chen'den (1982) alınan ve amorf silika çözünürlüğü hesabında değişik tuzlar için kullanılan D parametresi Tablo 3.6 da sıralanmıştır.



Şekil 3.11 Amorf silika çözünürlüğünün tuz derişimiyle değişimi (25 °C)
(Marshall ve Warakomski, 1980).

Tablo 3.4. Silika çözünürlük denklemleri

<u>KAYNAK</u>	<u>DENKLEM</u>
Fournier&Rowe (1977)	$\log C_e = -731/T + 4.52$
Fournier&Rowe (1977)	$\log C_e = -810/T + 4.82$
Marshall (1980)	$\log M = -0.1185 - 1.1260 \cdot 10^3/T + 2.3305 \cdot 10^5/T^2 - 3.6784 \cdot 10^7/T^3$
Chen&Marshall (1982)	$\log(C_e/C_{es}) = D_m$

Henley (1983)	$S_{SiO_2} = K_s \{ 1 + K_1/a_H^{+Y} H_3SiO_4^- \}$
Fournier & Potter (1982)	$t = -42.198 + 0.288319 - 3.6686 \cdot 10^{-4} q^2 + 3.1665 \cdot 10^{-7} q^3 + 77.034 \log_{10} q$
Weres, Yee & Tsao (1980)	$q(t, m) = q(t, m=0) \cdot F(t, m)$
Fournier & Marshall (1983)	$\log_{10}^{S(T, m=0)} = -6.116 + 0.01625T - 1.758 \cdot 10^{-5} T^2 + 5.257 \cdot 10^{-9} T^3$ $S(\text{ppm}) = S(T, m=0) \cdot 58,400$
Setchenow (1982)	$S(T, m) = S(T, m=0) \cdot 10^{-mD(t)}$ $\log_{10}^{D(t)} = -1.0569 - 1.573 \cdot 10^{-3} t$
Fournier (1989)	Kuvarz $\log S = \{-1309/(t+273.15)\} + 5.19$ Kalseduan : $\log S = \{-1032/(t+273.15)\} + 4.69$ Alfa-Cristobalite : $\log S = \{-1000/(t+273.15)\} + 4.78$ Opal-CT: $\log S = \{-781/(t+273.15)\} + 4.51$ Amorf Silika : $\log S = \{-731/(t+273.15)\} + 4.52$
Fournier & Potter (1982)	Kuvarz : $t = -42.196 + 0.28831S - 3.6685 \cdot 10^{-4} S^2 + 3.1665 \cdot 10^{-7} S^3 + 77.034 \log S$
Fournier & Marshall (1983)	$\log m_s = -6.116 + 0.01625T - 1.758 \cdot 10^{-5} T^2 + 5.257 \cdot 10^{-9} T^3$
Fournier & Marshall (1983)	$\log m_s = -7.010 + 0.02285T - 3.262 \cdot 10^{-5} T^2 + 1.730 \cdot 10^{-8} T^3$

burada

T K cinsinden sıcaklık ,
t °C cinsinden sıcaklık,

C_e amorf silikanın seyreltik tuz derişimli çözeltilerdeki molal çözünlürlüğü (mg/kg) ,
 C_{es} amorf silikanın tuzlu çözeltilerdeki molal çözünlürlüğü(mg/kg) ,

M amorf silikanın molar çözünlürlüğü ,
 m_s amorf silikanın molal çözünlürlüğü,
 m eklenen tuzun çözeltilerdeki molalitesi ,

D Tablo 3.6 da verilen Setchenow parametresi,

S_{SiO_2} , S , $S(T,m=0)$, $S(T,m)$ amorf silika çözünlürlüğü (mg/kg) ,

K_1 $H_4SiO_4 = H^+ + H_3SiO_4^-$ reaksiyonunun 1. denge sabiti,

K_s $SiO_2 + 2H_2O = H_4SiO_4^-$ reaksiyonunun denge sabiti

$\log K_s = 4.52 - (731 / ^\circ t_{abs})$

a_{H^+} H^+ iyonunun aktivitesi,

$\gamma_{H_3SiO_4^-}$ $H_3SiO_4^-$ için aktivite sabiti,

q , $q(t,m)$, $q(t,m=0)$, kuvarz çözünlürlüğü (mg/kg) ,

$F(t,m)=1-0.2m\{1-F(t,m=5)\}$ and $F(t,m=5)=$

Tablo 3.5 Tablo 3.4 te verilen denklemlerin uygulama sınırları

Kaynak	Sıcaklık Aralığı (°C)	pH	Basınç	Tuzluluk	Çözeltideki tuz tipleri
Fournier& Rowe (1977)	0-250	-	çözeltinin buhar basıncı	0	-
Fournier& Rowe (1977)	0-380	-	1000 atm	0	-
Marshall (1980)	25-300	-	çözeltinin buhar basıncı	0	-
Chen& Marshall (1982)	25-300	-	-	m	NaCl, Na ₂ SO ₄ , MgCl ₂ , MgSO ₄ , NaNO ₃ , KCl, KNO ₃ , LiCl, LiNO ₃
Henley (1983)	0-250	9.5 tan az veya eşit	çözeltinin buhar basıncı	20,000 mg/kg den az(Cl)	-
Fournier& Potter (1982)	20-330	pH ilişkisiz	-	0	-
Weres& Yee (1980)	-	pH ilişkisiz	-	m	her tür
Fournier& Marshall (1983)	90-340	pH ilişkisiz	-	0	-
Setchenow (1982)	25-300	pH ilişkisiz	-	0<m<5	-
Fournier (1989)	20-250	nötre yakın	çözeltinin buhar basıncı	-	-
Fournier& Potter (1982)	20-330	nötre yakın	çözeltinin buhar basıncı	-	-
Fournier& Marshall (1983)	90-340	-	çözeltinin buhar basıncı	-	-
Fournier& Marshall (1983)	90-340	-	1000 bar	-	-

Tablo 3.6. Amorf silika için değişik tuzların sıcaklığın değişimiyle D parametre değerleri (Marshall ve Chen , 1982) .

Tuz	25 °C	100 °C	150 °C	200 °C	250 °C	300 °C
NaCl	0.0803	0.0169	0.0515	0.0427	0.0353	0.0295
NaSO ₄	0.0394	0.0113	-0.0129	-0.0413	-0.0742	-0.1113
MgCl ₂	0.2540	0.2160	0.1870	0.1540	0.1190	0.0796
MgSO ₄	0.1590	0.0940	0.0690	0.0270	-0.0250	-0.0910
NaNO ₃	0.0722	0.0574	0.0479	0.0387	0.2980	0.0212
KCl	0.0280					
KNO ₃	0.0250					
LiCl	0.1430					
LiNO ₃	0.1320					

3.3 Bir hidrotermal sistemden silika çökeltisine neden olan şartlar

Jeotermal akışkanlar rezervuardan yüzeye doğru aktıkça basınç düşümüne ve sonrasında kaynamaya maruz kalmaktadırlar. Bu kaynama ile CO₂ ve H₂S gazlarını da içeren su buharı ayrışmaktadır. CO₂ gazının ayrışması çözeltinin pH değerinin artmasına ve asidik çözeltinin alkali bir çözelti olmasına neden olmaktadır. Basınç kadar olmamakla birlikte sıcaklıkta da bir düşme olmakta bu da silika minerallerinin çözünürlüklerinin düşmesine ve düşük sıcaklıklarda silika çökeltilerine yol açmaktadır.

Jeotermal akışkan kaynamaya başlar başlamaz kuvarza süper doymuş olmaktadır. Fakat kuvarz çökelti hızının çok yavaş olması nedeniyle ölçülebilen bir kuvarz çökeltisi tespit etmek mümkün olmamaktadır. Eğer akışkan sıcaklığı amorf silikanın doymuşluk sıcaklığının altına düşecek olursa hızlı silika çökeltisi oluşur. Bu amorf silika çökelti hızının kuvarz çökelti hızına göre oldukça hızlı olmasındandır.

Amorf silika çökelti işlemi 5 ayrı adım içermektedir:

- 1- Silika polimerlerinin oluşması;
- 2- Kolloid parçacıkların çekirdeklenmesi;
- 3- Süper kritik parçacıkların yüzeylerine olan çökelti nedeniyle büyümesi;
- 4- Topaklanma ve kümelenme;
- 5- Topak ve kümelerdeki parçacıkların kimyasal bağlarla çimentolanması.

Silika çökeltisi için iki önemli mekanizmanın, moleküler çökeltme ve homojen çekirdeklenmenin önemli olduğu görülmektedir. İlkinde silisik asit ve silikatlar direk olarak büyüme yüzeyine bağlanmakta, homojen çekirdeklenme de ise çözünmüş silika bir seri yoğunlaşma reaksiyonu sonrasında yüksek moleküler ağırlıklı polimerler oluşturmaktadır.

Üç temel faktör, sıcaklık, tuzluluk ve kaynama etkileri silika çökeltisini kontrol etmektedir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bir çözümlenmenin detaylı kompozisyonunu belirlemek ve çözümlenmiş maddelerden her birinin derişimini ve aktivitesini hesaplayabilmek amacıyla SPECIATION isimli bir bilgisayar programı geliştirilmiştir. Bir çözümlenmenin detaylı kompozisyonunun elde edilmesi sonrasında, çözümlenmenin herhangi bir minerale olan doymuşluk derecesini saptamak mümkündür. Bu çalışma için seçilen mineral ise silikadır. Doymuşluk derecesi ise bu mineralin termodinamik açısından daha çok çözümlenme veya çökelti verme potansiyelinin saptanmasında kullanılır. Bu amaçla geliştirilen SPECIATION programının detaylı açıklaması Ek D de verilmektedir.

Bilgisayar programı Kızıldere Güç Santrali atık suyunun silika çökelti potansiyelini tespit etmek amacıyla uygulanmıştır. KD-13 kuyusu ayıraç çıkışı, dinlendirme havuzu ve ısı eşanjörü çıkışından üç adet su örneği 30 Mart 1996 tarihinde alınmıştır. Görüldüğü gibi, su örnekleri rezervden üretilen akışkandan su buharının ayrıştırılması sonrasında alınmıştır. Bunun nedeni, gerek geri basım gerekse düşük sıcaklıklı jeotermal uygulamalarında, güç santralinde kullanım sonrasındaki (su buharı ayrıştırıldıktan sonra) atık suyun kullanılması ve bu suların kimyasal yapısının silika potansiyeli açısından çalışılması gerekliliğidir. Örnekleme stratejisinin detayları Ek A da verilmektedir. Örneklenen suların kimyasal analizleri ODTÜ Petrol Araştırma Merkezi (PAL) Su Analiz Laboratuvarında, ASTM standartları kullanılarak yapılmıştır. Yapılan analizlerin listesi ile uygulanan yöntemler ve kullanılan cihazlar Ek A da sunulmaktadır. Ek B de ise ölçümlerin doğrulukları tartışılmaktadır.

Kimyasal analiz sonuçları Tablo 4.1 de verilmektedir. Kızıldere sahası akışkanı ile ilgili bir diğer veri grubu da Tablo 4.2 de sunulmaktadır (Lindal ve Kristmandottir, 1989). Tablo 4.1 ve 4.2 karşılaştırıldığında bu çalışmada örneklenen suların toplam çözümlenmiş katı madde miktarlarının literatürden alınan değerlere göre yüksek olduğu görülür. Bu farkın nedeni iki ayrı veri grubunun örnekleme sıcaklıklarındadır. Lindal ve Kristmandottir (1989) tarafından akışkanlar 100 °C üzerindeki sıcaklıklarda örneklendirirken bu çalışmanın örnekleri 100 °C altında alınmıştır. Bu

nedenle bu çalışmanın örnekleri diğer örneklere göre daha fazla kaynamaya maruz kalmış ve çözülmüş madde miktarının geride kalan sıvı kısımda yoğunlaşmasıyla sonuçlanmıştır.

Tablo 4.1 Kızıldere atık suyunun kimyasal kompozisyonu.

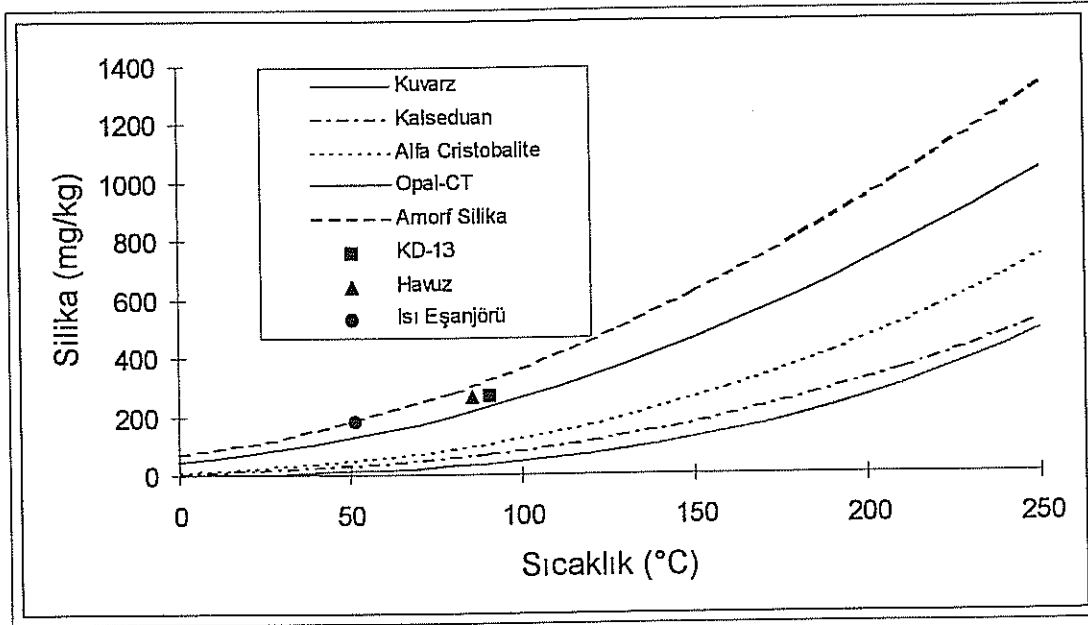
Ölçülen özellik (mg/kg)	KD-13 Ayıraç çıkışı	Dinlendirme Havuzu	Isı Eşanjörü Çıkışı
Tarih	30 Mart 1996	30 Mart 1996	30 Mart 1996
pH / °C (saha)	9.85 / 90.8 °C	9.88 / 85.5 °C	7.70 / 51.6 °C
pH / °C (laboratuvar)	9.54 / 23.5 °C	9.59 / 23.5 °C	7.67 / 23.9 °C
Silika	271.7	263.4	183.33
Toplam karbonat	1893.12	1920.94	2530.0
Bor	33.3	33.3	36.7
Sülfid	1.02	1.02	0.68
Flor	23.6	31.7	21.3
Sülfat	825.3	1029.0	692.6
Sodyum	1233.0	1314.0	1069.0
Klor	36.0	37.5	18.3
Potasyum	136.3	148.2	123.0
Magnezyum	3.402	1.944	1.458
Kalsiyum	0	0	0
Amonyak	11.22	22.35	11.51
Alüminyum	0.0	0.0	0.0
Arsenik	0.197 ppb	0.224 ppb	0.152 ppb
Demir	0.069	0.044	0.065
Toplam çözülmüş katı madde	4468.031	4803.398	4687.943

Tablo 4.2 Kızıldere sahası suları kimyasal kompozisyonu (Lindal and Kristmandottir, 1989)

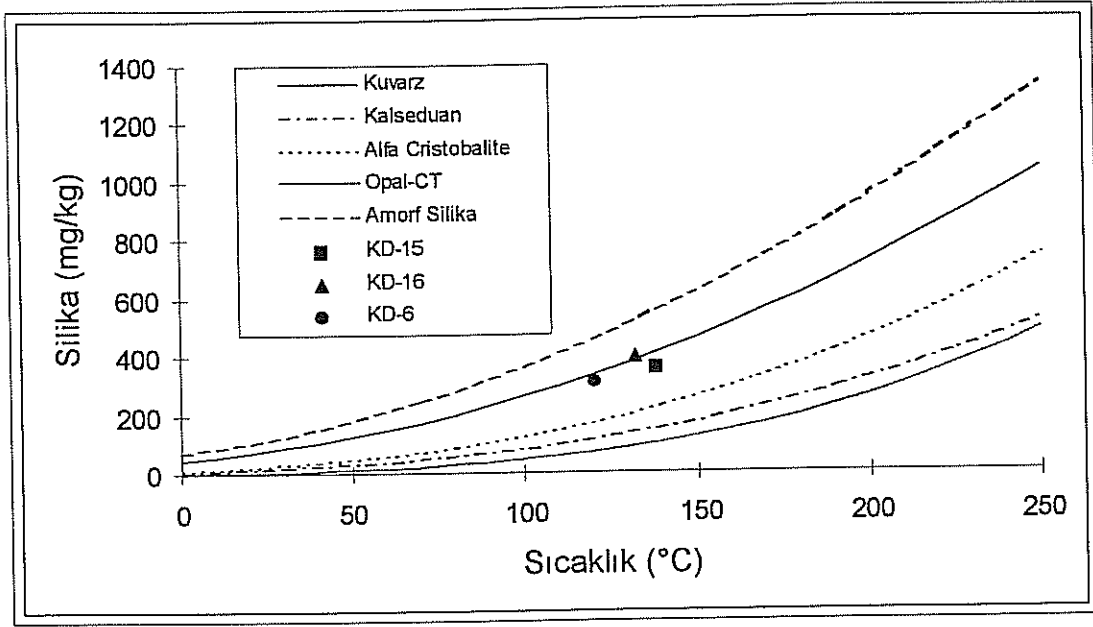
Ölçülen özellik (mg/kg)	KD-15 Ayıraç çıkışı	KD-16 Ayıraç çıkışı	Isı eşanjörü çıkışı
Tarih	27 Şubat 1987	28 Şubat 1987	1 Mart 1987
Sıcaklık (saha - °C)	138.2	132.2	127.7
pH / °C (laboratuvar)	7.98 / 23 °C	8.12 / 23 °C	8.72 / 23 °C
Silika	356.0	393.0	317.0
Toplam karbonat	1704.0	1854.0	1561.0
Bor	24.0	27.0	20.0
Sülfit	0.64	1.28	0.75
Flor	21.5	23.8	17.8
Sülfat	631.0	656	647.8
Sodyum	1192.0	1245.0	1146.0
Klor	46.2	49.2	48.4
Potasyum	135.0	151.0	135.0
Magnezyum	0.192	0.291	0.052
Kalsiyum	1.87	3.65	0.49
Amonyak	-	-	-
Alüminyum	0.30	0.30	0.15
Arsenik	-	-	-
Demir	0.0	0.025	0.0
Toplam çözünmüş katı madde	4112.702	4404.521	3894.442

Tablo 4.1 ve 4.2 nin analizinden elde edilen bir diğer sonuç ise örneklerin silika içerikleridir. Düşük sıcaklıklarda örneklenmiş suların silika içerikleri yüksek sıcaklıklarda örneklenenlere göre daha azdır. Bu farkın nedeni örneklerin soğuması sırasında silikanın çökmesi olabilir.

Şekiller 4.1 ve 4.2 su örneklerinin örnekleme şartlarındaki silika derişimlerini değişik türdeki silikanın çözünürlük eğrileriyle (3.3 - 3.7 nolu denklemlerden elde edilen) birlikte vermektedir. Bu denklemler silika çözünürlüklerini nötr pH değerinde (≈ 7.0) sıcaklığın fonksiyonu olarak vermektedir. Şekil 4.1 den de görüldüğü gibi bu çalışma sırasında örneklenen suların silika derişimleri amorf silikanın çözünürlük eğrisine çok yakındır. Öte yandan, Lindal ve Kristmandottir (1989) tarafından örneklenmiş suların silika içerikleri amorf silika çözünürlük eğrisinden uzakta olup opal-CT çözünürlüğüne daha yakındır. Tablo 4.1 deki örneklerin pH değerleri de Tablo 4.2 deki örneklerin pH değerlerinden yüksektir. Bu gözlem yüksek sıcaklıkta örneklenen suların (>100 °C), silika çökeltisinin amorf silika çözünürlüğü tarafından kontrol edilmesi nedeniyle, herhangi bir silika çökelti problemine neden olmayacağı şeklinde yorumlanabilir. Akışkan kaynamayla birlikte soğudukça çözünmüş gazlar (esas olarak CO_2) sıvı fazı terketmekte ve örneğin pH değerinin yükselmesine neden olmaktadır.



Şekil 4.1 Örneklenen sularda ölçülen silika derişimleri.



Şekil 4.2 Örneklenen sularda ölçülen silika derişimleri (Lindal ve Kristmandottir, 1989).

Amorf silika çözünürlüğünün yalnızca sıcaklıkla değişimi gözönüne alınacak olursa, ısı eşanjörü çıkışından alınan örnek çözünürlük eğrisi üzerindedir. KD-13 ayıraç çıkışı ve dinlendirme havuzu örneklerinde ise doymuşluk değerine ulaşabilmek için birkaç derecelik soğuma gereklidir. Fakat bölüm 3.2.2 te de tartışıldığı gibi eğer çözeltinin pH değeri 8.0 den fazla ise silika çözünürlüğü pH değerinin foksiyonu olmakta ve artan pH ile artmaktadır.

Kızıldere sahasının silika çökelti potansiyeli üzerinde pH değerinin etkisini görebilmek amacıyla örneklerin pH değerinin sıcaklıkla değişimini bilmek zorunludur. SPECIATION isimli bilgisayar programı bu amaçla uygulanmış ve elde edilen pH değerleri Tablo 4.3 te sunulmuştur. Tablo 4.3 te verilen değerler Şekiller 4.3 - 4.5 te de grafik olarak verilmektedir. Şekillerden de görüldüğü gibi örneklerin pH değerleri sıcaklıkla birlikte artmaktadır. Hesaplama sırasında, örneklerin çözünmüş gazlarının örnekleme sıcaklığına kadar akışkanı terk etmiş olduğu ve pH değerinin asit gazı kaçması etkisiyle değişmeyeceği, tek faktörün sıcaklık olduğu kabul edilmiştir.

Tablo 4.3 Örneklerin pH değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Sıcaklık (°C)	KD-13 Ayıraç Çıkışı	Dinlendirme Havuzu	Isı eşanjörü çıkışı
33	9.56	9.58	7.67
35	9.59	9.61	7.68
40	9.61	9.63	7.68
45	9.63	9.65	7.69
50	9.66	9.68	7.69
55	9.68	9.70	7.70
60	9.70	9.72	7.71
65	9.73	9.75	7.71
70	9.76	9.78	7.72
75	9.79	9.81	7.73
80	9.82	9.84	7.74
85	9.85	9.87	7.75
90	9.88	9.90	7.76
95	9.91	9.93	7.77
100	9.95	9.97	7.78

Örneklerin pH değerleri bilinince 3.12 nolu denklemi amorf silikanın çözünürlüğünü pH ve sıcaklık fonksiyonu olarak hesaplamak mümkündür.

$$m_{\text{SiO}_2 (\text{toplam})} = m_{\text{H}_3\text{SiO}_4} \left((10^{-\text{pH}} \times \gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4} / K_1) + 1 \right) \quad (3.12)$$

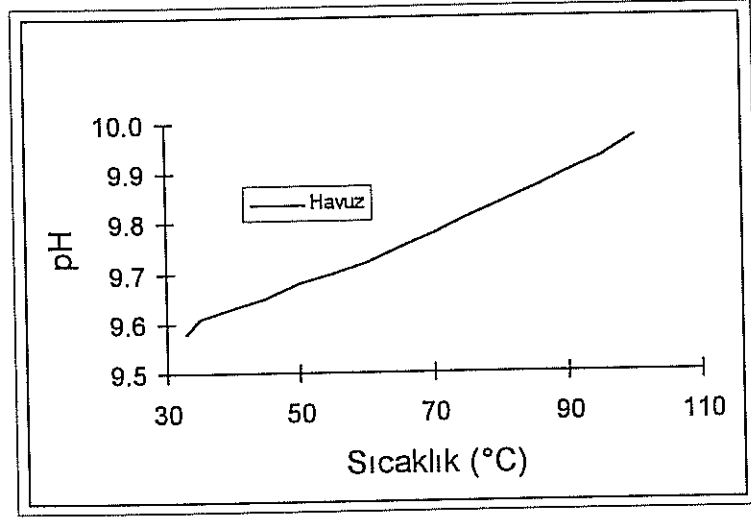
burada

$m_{\text{SiO}_2 (\text{toplam})}$ = silika çözünürlüğü (mole/l).

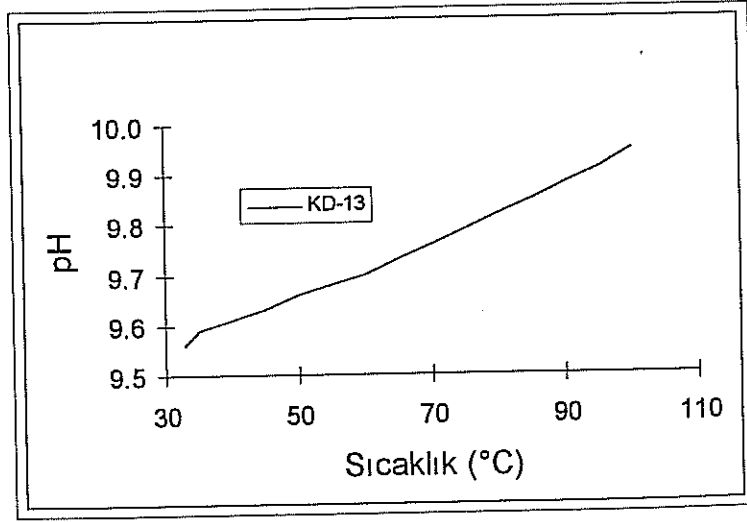
$m_{\text{H}_3\text{SiO}_4}$ = H_3SiO_4 için molal derişim (mole/l).

$\gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4}$ = H_3SiO_4 için aktivite katsayısı.

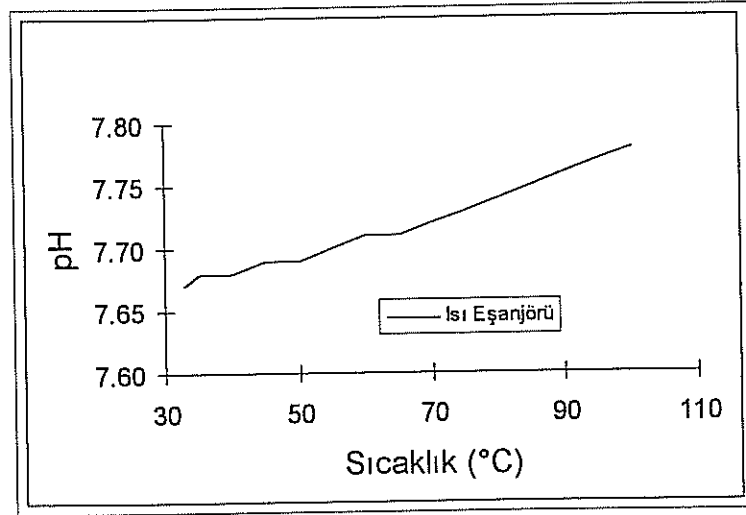
K_1 = Silisik asidin birinci çözünme sabiti.



Şekil 4.3 Dinlendirme havuzu çıkışı su örneğinde pH değerinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.4 KD-13 ayıraç çıkışı su örneğinde pH değerinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.5 Isı eşanjörü çıkışı su örneğinde pH değerinin sıcaklıkla değişimi.

3.12 nolu denklemin tüm değişkenleri SPECIATION bilgisayar programından sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilmektedir. Aktivite katsayıları iyonik dayanıklılık ve sıcaklığın fonksiyonu olarak Debye-Hückel denkleminde hesaplanmaktadır (Ek C). Reaksiyonların çözünme sabitleri ise SPECIATION programında sıcaklığın fonksiyonu olarak kabul edilmekte ve kullanılan denklemler Ek D içinde verilmektedir.

SPECIATION programı Kızıldere sahasından örneklenmiş suların gerekli parametrelerini hesaplamak amacıyla kullanılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.4 - 4.6 da sunulmuştur. Bu parametreler denklem 3.12 ye yerleştirildiğinde Tablo 4.7 de sunulan ve silika çözünürlüğünü verilen sıcaklık ve hesaplanan pH değeriyle veren sonuçlar elde edilmektedir. Bu sonuçlar denklem 3.7 ile hesaplanan ve amorf silikanın çözünürlüğünü nötral pH değerinde sıcaklığın fonksiyonu olarak veren sonuçlarla karşılaştırılmaktadır (Şekiller 4.6 - 4.8). Kalın kesiksiz çizgi laboratuvarında ölçülen silika derişimini vermektedir. Örneklerin laboratuvara taşınması ve depolama için gerekli önlemler alınmış olması nedeniyle bu değerin örnekleme anındaki silika derişimi olduğu ve değişime uğramadığı kabul edilmektedir.

Tablo 4.4 KD-13 ayıraç çıkışı su örneği için SPECIATION programı sonuçları.

Sıcaklık (°C)	$\gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4}$	$m_{\text{H}_3\text{SiO}_4}$ (mole/l)	K_1
30	9.89E-01	1.10E-03	1.51E-10
35	9.89E-01	1.35E-03	1.86E-10
40	9.89E-01	1.65E-03	2.26E-10
45	9.90E-01	2.00E-03	2.71E-10
50	9.90E-01	2.35E-03	3.22E-10
55	9.90E-01	2.70E-03	3.79E-10
60	9.90E-01	3.10E-03	4.41E-10
65	9.91E-01	3.60E-03	5.08E-10
70	9.91E-01	4.40E-03	5.80E-10
75	9.92E-01	5.00E-03	6.39E-10
80	9.92E-01	5.50E-03	7.06E-10
85	9.92E-01	6.00E-03	7.75E-10
90	9.93E-01	6.00E-03	8.35E-10
95	9.93E-01	6.30E-03	9.00E-10
100	9.93E-01	6.50E-03	9.68E-10

Tablo 4.5 Dinlendirme havuzu çıkışı su örneği için SPECIATION programı sonuçları.

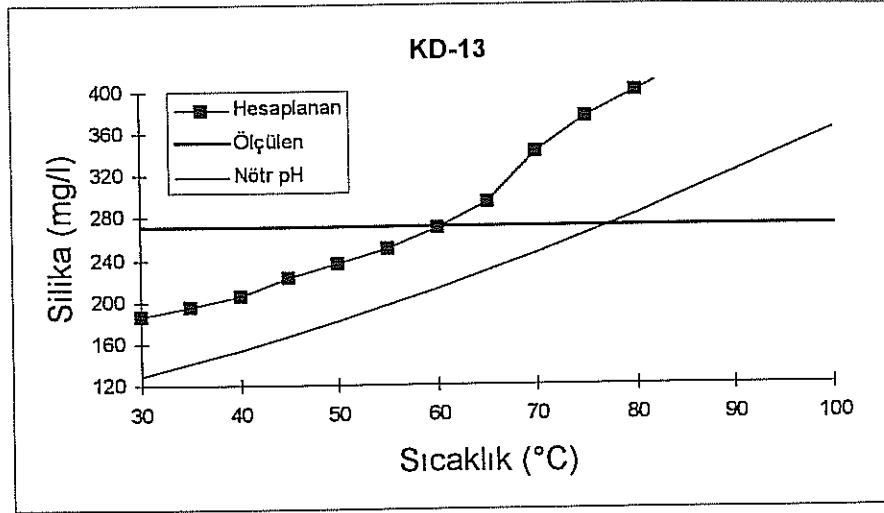
Sıcaklık (°C)	$\gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4}$	$m_{\text{H}_3\text{SiO}_4}$ (mole/l)	K_1
30	9.89E-01	1.10E-03	1.51E-10
35	9.89E-01	1.35E-03	1.86E-10
40	9.89E-01	1.65E-03	2.26E-10
45	9.90E-01	2.00E-03	2.71E-10
50	9.90E-01	2.35E-03	3.22E-10
55	9.90E-01	2.70E-03	3.79E-10
60	9.90E-01	3.10E-03	4.41E-10
65	9.91E-01	3.60E-03	5.08E-10
70	9.91E-01	4.40E-03	5.80E-10
75	9.92E-01	5.00E-03	6.39E-10
80	9.92E-01	5.50E-03	7.06E-10
85	9.92E-01	6.00E-03	7.75E-10
90	9.93E-01	6.00E-03	8.35E-10
95	9.93E-01	6.30E-03	9.00E-10
100	9.93E-01	6.50E-03	9.68E-10

Tablo 4.6 Isı eşanjörü çıkışı su örneği için SPECIATION programı sonuçları.

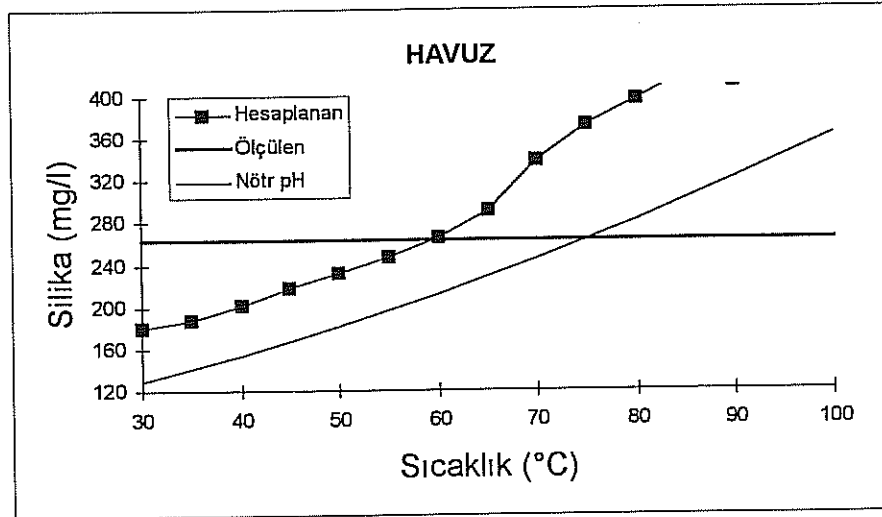
Sıcaklık (°C)	$\gamma_{H_3SiO_4}$	$m_{H_3SiO_4}$ (mole/l)	K_1
30	9.89E-01	1.55E-05	1.51E-10
35	9.89E-01	2.20E-05	1.86E-10
40	9.89E-01	2.85E-05	2.26E-10
45	9.90E-01	3.80E-05	2.71E-10
50	9.90E-01	4.90E-05	3.22E-10
55	9.90E-01	6.50E-05	3.79E-10
60	9.90E-01	8.20E-05	4.41E-10
65	9.91E-01	1.00E-04	5.08E-10
70	9.91E-01	1.25E-04	5.80E-10
75	9.92E-01	1.50E-04	6.39E-10
80	9.92E-01	1.85E-04	7.06E-10
85	9.92E-01	2.20E-04	7.75E-10
90	9.93E-01	2.55E-04	8.35E-10
95	9.93E-01	3.00E-04	9.00E-10
100	9.93E-01	3.50E-04	9.68E-10

Tablo 4.7 pH ve sıcaklığın fonksiyonu olarak örneklerin silika çözünürlükleri

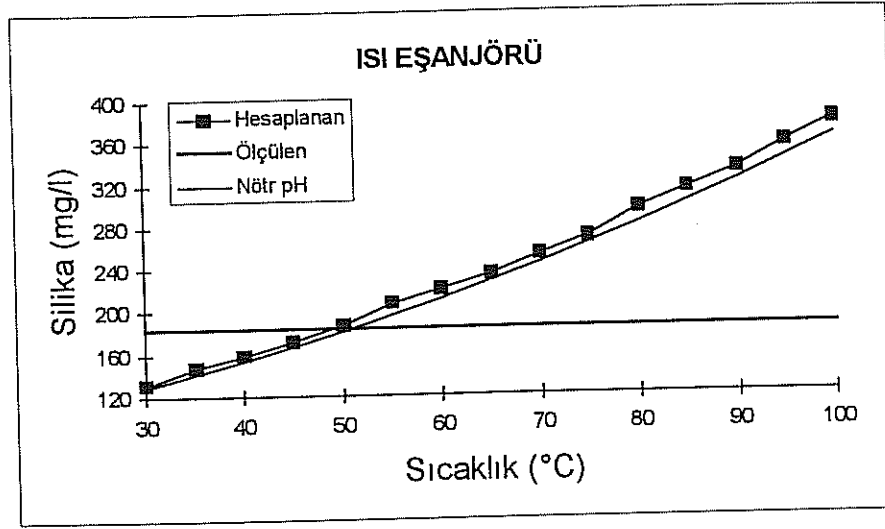
Sıcaklık (°C)	KD-13 Ayıraç çıkışı	Dinlendirme havuzu çıkışı	Isı eşanjörü çıkışı
30	185.059	179.701	131.157
35	194.284	186.723	147.962
40	205.346	200.560	158.055
45	222.765	218.140	172.339
50	235.842	231.573	187.495
55	250.412	246.433	207.164
60	269.312	265.563	220.278
65	294.463	290.931	234.224
70	342.388	338.860	251.678
75	375.532	372.133	269.168
80	400.181	397.023	294.911
85	425.090	422.160	313.658
90	416.437	413.897	331.494
95	429.310	427.000	355.271
100	434.889	432.869	378.514



Şekil 4.6 KD-13 ayıraç çıkışı su örneğinde amorf silika çözünürlüğünün pH ve sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.7 Dinlendirme havuzu çıkışı su örneğinde amorf silika çözünürlüğünün pH ve sıcaklıkla değişimi.



Şekil 4.8 Isı eşanjörü çıkışı su örneğinde amorf silika çözünlürlüğü'nün pH ve sıcaklıkla değişimi.

Şekiller 4.6 - 4.8 incelendiğinde görüleceği gibi amorf silikanın çözünlürlüğü pH değerinin artmasıyla artmakta, diğer bir deyiőle çözeltilerin silika çökeltisi verme sıcaklıklarını daha düşük değerlere taşınmaktadır. Tablo 4.8 Kızıldere sahasından örneklenen suların amorf silikaya doyma sıcaklıklarını pH değerinin etkisi gözönüne alındığı ve alınmadığı durumlarda karşılaştırmalı olarak vermektedir. Tablodan da görüldüğü gibi pH değerinin 9 dan büyük olduğu KD-13 ayıraç çıkışı ve dinlendirme havuzu çıkışı su örneklerinin doyma sıcaklıklarında, pH etkisiyle, büyük farklılıklar olmakta, fakat bu fark pH değerinin nötre yakın olduğu ısı eşanjörü çıkışı örneğinde sadece 1 °C olmaktadır.

Silika çözünlürlüğü'nü etkileyen diğer bir parametrenin tuzluluk olduğu bilinmesine rağmen, Kızıldere sahasından örneklenen suların tuzluluk değerlerinin düşük olması nedeniyle bu parametrenin etkisi bu çalışma kapsamında çalıőılmamıőtır.

Tablo 4.8 Kızıldere sahası su örneklerinin amorf silikaya doyma sıcaklıkları.

Örnek adı	Nötr pH ile (°C)	Hesaplanan pH ile (°C)	ΔT (°C)
KD-13 ayıraç çıkışı	78	60	18
Dinlendirme havuzu çıkışı	75	58	17
Isı eşanjörü çıkışı	50	49	1

5. SONUÇLAR

Yapılan çalışmadan aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir.

1. Su çözeltilerinin detay kompozisyon analizi ile tüm bileşenlerin derişim ve aktivitelerinin tayin edebilmek amacıyla SPECATION isimli bir bilgisayar programı geliştirilmiştir.
2. Su çözeltilisinin detaylı kompozisyonu bilindiğinde çözeltili içindeki herhangi bir mineralin doymuşluğun tayin edebilmek mümkündür. Bu çalışmada doymuşluğu tayin edilne mineral silika olarak seçilmiştir.
3. Kızıldere Jeotermal sahası atık suyundan örneklenen üç adet suyun silika çökeltisai verme şartları sıcaklık ve pH değerinin fonksiyonu olarak tayin edilmiştir.
4. Su çözeltilerinde silika çökeltisi verme sıcaklıkları, suyun alkali olması şartlarında (pH>8.5) daha düşük sıcaklıklara taşınmaktadır.

REFERANSLAR

Arnorsson, S., Sigurdsson, S., and Svavarsson, H.,(1982) "The Chemistry of Geothermal Waters in Iceland I. Calculation of Aqueous Speciation from 0 °C to 370°C", Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 46 , pp.1513-1532.

Chen, A.C., and Marshall, W.L.,(1982) "Amorphous Silica Solubilities IV-Behavior in Pure Water and Aqueous Sodium Chloride , Sodium Sulphate , Magnesium Chloride , and Magnesium Sulphate Solutions up to 350 °C", Geochimica et Cosmochimica Acta , v. 46 , pp.279-287.

ENEL,(1989) "Optimization and Development of the Kizildere Geothermal Field", Report on Chemical Analyses, appendix 16, Pisa, Italy.

Fournier, R.O., (1989) The Behavior of Silica in Hydrothermal Solutions, Chapter 3.

Fournier,R.,(1989) "Lectures on Geothermal Interpretation Hydrothermal of Waters",Publication of the UNU Geothermal Training Programme National Energy Authority Report 10 , Reykjavik Iceland.

Fournier, R.O., and Marshall, W.L.,(1983) "Calculation of Amorphous Silica Solubilities at 25 °C to 300 °C and Apparent Hydration Numbers in Aqueous Salt Solutions Using the Concept of Effective Density of Water", Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.47 , pp.587-596.

Fournier, R.O., and Potter, R.,(1982) "An Equation Correlating the Solubility of Quartz in Water from 25 °C to 900 °C and Pressures up to 10000 bars", Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.46, pp.1969.

Fournier, R.O., and Rowe, J.J.,(1977) "The Solubility of Amorphous Silica in Water at High Temperatures and High Pressures", American Mineralogist , v. 62 , pp.1052-1056.

Goto, K., Okura, T., and Kayama, I.,(1953) "Kagaku",Tokyo, 23, pp.426.

Henley, R.W.,(1983) "pH and Silica Scaling Control in Geothermal Field Development", Geothermics, v. 12 , No.4 , pp.307-321.

Hurlbut, C.S., (1971) Dana's Manual of Mineralogy, 18 th Edition , John Wiley and Sons Edition.

Leibowitz, L.P., (1978) "California's Geothermal Resource Potential", Energy Sources,3 (3/4), pp.293-311.

Lindal, B., and Kristmannsdottir, H., (1989) "The Scaling Properties of the Effluent Water from Kızıldere Power Station , Turkey , and Recommendation for a Pilot Plant in View of District Heating Applications", Geothermics, v. 18 , No.1/2 , pp.217-223 .

Marshall, W.L., and Warakomski, J.M.,(1980) "Amorphous Silica Solubilities II-Effect of Aqueous Salt Solutions at 25 °C", Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 44 , pp.915-924.

Morey, G.W., Fournier, R.O., and Rowe, J.J.,(1962) "The Solubility of Quartz in Water in the Temperature Interval from 25 °C to 300 °C", Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.26 , pp.1029-1043.

Okandan, E., and Polat, T., (1985) "Field Development and Power Generation in Kızıldere", Turkey, Proceedings, Tenth Workshops on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford, California.

Owen, L.B., (1975) "Precipitation of Amorphous Silica from High-Temperature Hypersaline Geothermal Brines", Lawrence Livermore Laboratory.

Pyrrell, G.W., (1978) The Principles of Petrology (2nd Ed.), Chapman and Hall, London.

Setchenow, M., (1982) "Action de L'Acid Carbonique sur les Solutions des Sels a Acides Forts", Ann. Chim. Phys., Vol. 46 , pp.226-270.

Şimşek, Ş., and Okandan, E., (1990) "Geothermal Energy Development in Turkey", Geothermal Resources Council Transactions , v. 14 , part 1, 257-266.

Şimşek, Ş., (1985) "Geothermal Model of Denizli, Saraykoy-Buldan Area" Geothermics, v. 14 , No.2/3 , pp.393-417.

Şimşek, Ş., (1985) "Present Status and Future Development of the Denizli-Kızıldere Geothermal Field of Turkey", International Symposium on Geothermal Energy .

Weres, I., Yee, A., and Tsao, L., (1980) "Kinetics of Silica Polymerization", LBL-7033, Lawrence Berkeley Laboratory, University of California.

Ek A . LABORATUVAR ANALİZLERİ

Kızıldere sahası atık suyu olarak KD-13 ayıraç çıkışı, dinlendirme havuzu ve ısı eşanjörü çıkışındaki üç noktadan su örnekleri alınmıştır. Belli katyonların depolama aşamasında cam ile reaksiyon vereceği düşünülerek örnekleme için polietilen kaplar kullanılmıştır. Örneklerin pH ve sıcaklık ölçümleri örnekleme sırasında yapılmıştır. Çeşitli elementlerin derişimlerinde olabilecek değişimi önlemek amacıyla aşağıda sıralanan önlemler alınmıştır.

- 1- Üzerinde hiçbir işlem yapılmamış su örnekleri, karbonat ve sülfidin depolama sırasında gaz fazına geçmesini engellemek amacıyla, analiz sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Ayrıca bu iki kimyasalın analizleri örneklemeyi takip eden ilk 36 saat içinde yapılmalıdır.
- 2- Eğer örneğin H_2S derişimi yüksek ise sülfid oksitlenerek sülfata dönüşebilir. Oksitlenmeyi önlemek amacıyla 500 ml. örneğe 10ml. çinko asetat çözeltisi ($Zn(CH_3COO)_2$, 20.88 g/lt.) eklenmelidir.
- 3- Amonyak ve nitritin oksitlenerek nitrata dönüşmesini önlemek amacıyla örnek dondurularak soğuk ortamda taşınmalı ve saklanmalıdır.
- 4- Ca, Mg gibi bir takım katyonun çökelti vermesi 500 ml. örneğe 5 ml. derişik HCl ($d=1.19$ kg/lt) eklenmesiyle engellenebilir.
- 5- Silika, demir, mangan gibi elementlerin çökelti vermesi 500 ml. örneğe 50 ml. HNO_3 ($d=1.40$ kg/lt) eklenmesiyle önlenir.
- 6- Cl, F, B gibi anyonların analizleri ise üzerinde işlem yapılmamış su örnekleri üzerinde yapılabilir.

Yukarıda sözü edilen önlemler alınarak aşağıda verilen örnekleme stratejisi uygulanmıştır.

i- 5 ml. derişik HNO_3 500 ml. örneğe eklenmiştir.

ii- 10 ml. $Zn(CH_3COO)_2$ çözeltisi 500 ml. örneğe eklenmiştir.

iii- 1000 ml. örnek dondurulmuştur.

iv- 500 ml. örneğe 5 ml. derişik HCl eklenmiştir..

v- 1000 ml. örnek üzerinde işlem yapılmadan alınmıştır.

Tablo A.1 örnekler üzerinde uygulanan standart ölçüm yöntemleri ile kullanılan cihazları listelemektedir.

Tablo A.1 Laboratuvar analizlerinde kullanılan standart yöntem ve cihazlar.

Kimyasal	Standart Yöntem	Cihaz	Ölçüm tarihi
SiO_2	ASTM D859 Met. A	Gravimetrik	13.05.1996
HCO_3^-	ASTM D513 Met. C	Titrasyon	24.04.1996
CO_3^{2-}	ASTM D513 Met. C	Titrasyon	24.04.1996
TCO_3	ASTM D513 Met. C	Titrasyon	24.04.1996
B	ASTM D3082 Met. B	Potansiyometre	11/12.06.1996
TH_2S	Not 1.	Titrasyon	07.06.1996
F	ASTM D1179 Met. B	ISE	25.04.1996
SO_4^{2-}	ASTM D516 Met. B	Turbidimetre	25.04.1996
Na^+	ASTM D2791 Met. B	FES	13.05.1996
Cl^-	-	ISE	25.04.1996
K^+	ASTM D1428 Met. C	FES	13.05.1996
Ca^{+2}	ASTM D511 Met. B	Titrasyon	15.05.1996
Mg^{+2}	ASTM D511 Met. B	Titrasyon	15.05.1996
NH_4^+	ASTM D1426	Titrasyon	5.06.1996
Al	Not 2.	AAS	10.06.1996
As	-	AAS	17.05.1996
Fe	-	AAS	17.05.1996

Burada

AAS = Atomik Soğurma Spektrofotometresi

FES = Alev Emisyon Spektrofotometresi

IES = İyon Seçici Elektrot

Notlar:

1. Srinavavongsa .T.1985 .'Hydrochemistry and Geothermometry of Ban Pong Kum , Ban Sop Bong and Ban Pa Pae Geothermal Fields , N-Thailand ', Birleşmiş Milletler Jeotermal Eğitim Programı , İzlanda, Rapor 5. 1985-1988 p.50 .
2. Yenal , O.,1975.Türkiye Maden Suları , Cilt 4 , İ.Ü. Tıp Fakültesi Kürsüsü Yayını , İstanbul .

Ek B. LABORATUVAR ÖLÇÜMLERİNİN DOĞRULUKLARI

Laboratuvar ölçümlerinin doğruluklarını kontrol amacıyla ana anyonlar (sülfat, klor, karbonat, bikarbonat, flor, ve nitrat) ile ana katyonlar (sodyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum gibi) derişimlerinin dengede olup olmadığı kontrol edilir. Bu karşılaştırmada anyon ve katyon derişimleri millieşdeğer ağırlık cinsinden ifade edilir. Ölçülen derişimler mg/l biriminden milieşdeğer ağırlık birimine Tablo B.1 de verilen değiştirme faktörleri kullanılarak çevrilebilir.

KD-13 kuyusu , HAVUZ ve ISI EŞANJÖRÜ su örneklerine uygulanan bu yöntemle ilgili sonuçlar Tablolar B.2, B.3 ve B.4 te verilmektedir. Tablo B.5 ten görülebileceği gibi KD-13 kuyusu için hata payı % 3.92, HAVUZ için % 0.02 iken ISI EŞANJÖRÜ için hata % 16.44 olmuştur. Bu nedenle ISI EŞANJÖRÜ su örneğinde yapılan ölçümlerin sonuçlarının kullanılmasında dikkatli olunmalıdır

Tablo B.1 Çevirme Faktörleri.

Element and reported species	F ₁	F ₂
Aluminum (Al ³⁺)	0.11119	0.03715
Ammonium (NH ₄ ⁺)	.05544	.05544
Barium (Ba ²⁺)	.01456	.00728
Beryllium (Be ²⁺)	.33288	.11096
Bicarbonate (HCO ₃ ⁻)	.01639	.01639
Boron (B)		.09250
Bromide (Br ⁻)	.01251	.01251
Cadmium (Cd ²⁺)	.01779	.00890
Cadmium (Cd ²⁺)	.04990	.02495
Calcium (Ca ²⁺)		.01666
Carbonate (CO ₃ ⁻²)	.03333	.02821
Chloride (Cl ⁻)	.02521	.01923
Chromium (Cr)		.01697
Cobalt (Co ²⁺)	.03394	.01697
Cobalt (Co ²⁺)	.03143	.01574
Copper (Cu ²⁺)		.05264
Fluoride (F ⁻)	.05264	.01378
Germanium (Ge)		.01434
Gallium (Ga)		.09511
Gold (Au)		.99209
Hydrogen (H ⁺)	.99209	.05880
Hydroxide (OH ⁻)	.05880	.00788
Iodide (I ⁻)	.00788	.01791
Iron (Fe ²⁺)	.03581	.01791
Iron (Fe ²⁺)	.05272	.00483
Lead (Pb)		.14411
Lithium (Li ⁺)	.14411	.04113
Magnesium (Mg ²⁺)	.05226	.01820
Magnesium (Mg ²⁺)	.03640	.01042
Manganese (Mn ²⁺)		.01703
Molybdenum (Mo)		.01613
Nickel (Ni)	.01613	.02174
Nitrate (NO ₃ ⁻)	.02174	.01053
Nitrite (NO ₂ ⁻)	.03159	.01042
Phosphate (PO ₄ ⁻³)	.02084	.01031
Phosphate (HPO ₄ ⁻²)	.01031	.02557
Phosphate (H ₂ PO ₄ ⁻)	.02557	.01170
Potassium (K ⁺)	.01170	.01664
Rubidium (Rb ⁺)		.00927
Silica (SiO ₂)		.04350
Silver (Ag)	.04350	.01141
Sodium (Na ⁺)	.02283	.01041
Strontium (Sr ²⁺)	.02082	.03119
Sulfate (SO ₄ ⁻²)	.06238	.02088
Sulfide (S ⁻²)		.00420
Titanium (Ti)		.01530
Uranium (U)	.03060	
Zinc (Zn ²⁺)		

milieşdeğer / lt = F₁ * miligram / litre

milimol / lt = F₂ * miligram / litre

Tablo B.2 KD-13 kuyusu su örneğinde anyon-kasyon dengesi.

Anyon	mg/kg (mg/litre)	Çevirme faktörü	miliesdeğer/litre
Karbonat	312	*0.03333	10.40
Bikarbonat	1581.12	*0.01639	25.91
Flor	23.6	*0.05264	1.242
Sülfat	825.3	*0.02082	17.18
Sülfit	1.02	*0.06238	0.064
Klor	36.0	*0.02821	1.02
Toplam	2779.04		55.81
Kasyon	mg/kg (mg/litre)	Çevirme faktörü	miliesdeğer/litre
Sodyum	1233.0	*0.04350	53.64
Potasyum	136.3	*0.02557	3.49
Magnezyum	3.402	*0.08226	0.280
Amonyak	11.22	*0.05544	0.62
Demir	0.069	*0.05372	0.0037
Toplam	1383.99		58.0

Tablo B.3 Dinlendirme havuzu su örneğinde anyon-katyon dengesi.

Anyon	mg/kg (mg/litre)	Çevirme faktörü	milieşdeğer/litre
Karbonat	393.5	*0.03333	13.12
Bikarbonat	1527.44	*0.01639	25.03
Flor	31.7	*0.05264	1.67
Sülfat	1029.0	*0.02082	21.42
Sülfid	1.02	*0.06238	0.064
Klor	37.5	*0.02821	1.06
Toplam	3020.16		62.36
Katyon	mg/kg (mg/litre)	Çevirme faktörü	milieşdeğer/litre
Sodyum	1314.0	*0.04350	57.16
Potasyum	148.2	*0.02557	3.79
Magnezyum	1.944	*0.08226	0.16
Amonyak	22.35	*0.05544	1.240
Demir	0.044	*0.05372	0.0024
Toplam	1486.54		62.35

Tablo B.4 Isı eşanjörü su örneğinde anyon-katyon dengesi.

Anyon	mg/kg (mg/litre)	Çevirme faktörü	miliesdeğer/litre
Karbonat	163.2	*0.03333	5.44
Bikarbonat	2366.8	*0.01639	38.79
Flor	21.3	*0.05264	1.12
Sülfat	692.6	*0.02082	14.42
Sülfid	0.68	*0.06238	0.042
Klor	18.3	*0.02821	0.52
Toplam	3262.88		60.33
Katyon	mg/kg (mg/litre)	Çevirme faktörü	miliesdeğer/litre
Sodyum	1069.0	*0.04350	46.50
Potasyum	123.0	*0.02557	3.15
Magnezyum	1.458	*0.08226	0.12
Amonyak	11.51	*0.05544	0.64
Demir	0.065	*0.05372	0.0035
Toplam	1205.0		50.41

Tablo B.5 Kimyasal analizlerin hata yüzdeleri.

Örnek	Toplam Anyon	Toplam Katyon	Hata yüzdesi
KD-13	55.81	58.0	3.92
HAVUZ	62.36	62.35	0.02
ISI EŞANJÖRÜ	60.33	50.41	16.44

Ek C . DEBYE-HÜCKEL TEORİSİ

Bu teori tek bir iyonun serbest enerjisini ve diğer iyonlarla olan elektriksel etkileşimini gözönüne almakta ve zıt yüklere sahip iyonların bu iyon etrafında küresel bir kabuk oluşturduğunu varsaymaktadır. Sulu çözeltilerde çözülenin termodinamik derişim birimi genellikle *aktivite* olarak alınmaktadır.

Jeotermal koşulların birçoğunda aktiviteleri, birkaç basit kural kullanılarak derişimlerden, hesaplayabilmek mümkündür.

- 1- Tüm katılar ve suyun aktiviteleri 1 olarak kabul edilebilir. Bu varsayım katı çözeltileri için ve su tuzluluğunun deniz suyu tuzluluğunu aştığı durumlarda su içinde geçerli değildir.
- 2- Hidrotermal basınçların çoğunda gazların aktiviteleri kısmi basınçlarına eşit olarak alınabilir. Bu ortamda su buharının olup olmamasına bağlı değildir.
- 3- Çözülmüş maddelerin aktiviteleri (iyonlar ve moleküler veya yüksüz bileşenler) bir çeşit Debye-Hückel denklemiyle hesaplanabilir.

Debye-Hückel denklemi ile aktivite katsayısı (γ_i) hesaplanmakta ve bu katsayı derişimle (m_i) çarpıldığında aktivite elde edilmektedir (Denklem C.1).

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (C.1)$$

burada; m_i molaliteyi
 γ_i aktivite katsayısını
 a_i ise aktiviteyi (birimsiz) ifade etmektedir.

Debye-Hückel teorisi birtek iyonun seyreltik çözeltilerde aktivite katsayısı davranışını veren bir denklem sunmaktadır. Bu denklem ayarlanabilen parametreler yardımıyla daha değişik çözeltiler için de uygulanabilmektedir.

Orijinal denklem aşağıdaki gibi ifade edilmektedir,

$$\log \gamma = -\frac{Az^2\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}} \quad (C.2)$$

burada A ve B di-elektrik sabiti, yoğunluk, ve sıcaklığın fonksiyonu olan sabitler; z iyonik yük; I iyonik dayanıklılık; a ise "sulanmış iyon büyüklüğü" olup deneysel veriler yardımıyla tahmin edilmelidir.

Denklemin geliştirilmiş şekli ise,

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1+Ba^o\sqrt{I}} + B'I \quad (C.3)$$

ikincil bir terim içermektedir. Burada B' değişik çözeltilerde çözenin azalan derişimini gözönüne alan bir parametredir.

Yukarıdaki denklemlerde,

$$\gamma_i = f(T, I)$$

$$A = A(T) \rightarrow \text{verilen sıcaklıkta (T) molal Debye-Hückel katsayısını,}$$

$$B = B(T) \rightarrow \text{verilen sıcaklıkta (T) molal Debye-Hückel katsayısını,}$$

$$B' = BB(T) \rightarrow \text{sapma fonksiyonunu,}$$

$$a^o = AD(j) \rightarrow \text{çözelti içindeki iyonların yaklaşabildikleri en kısa mesafeyi,}$$

$$z = z(j) \rightarrow j \text{ iyonunun yükünü,}$$

ve I ise iyonik dayanıklılığı ifade etmekte ve aşağıdaki denklemle tanımlanmaktadır.

$$I = m_{Na} + m_K + 4m_{Ca} + 4m_{Mg} \quad (C.4)$$

Tablo C.1 Debye-Hückel denklemi parametreleri A(T) , B(T) ve B'(T) yi sıcaklığın fonksiyonu olarak vermektedir. Tablo C.2 ise aynı denklemin a° and z parameterelerini değişik bileşenler için sıralamaktadır.

Tablo C.1 Debye-Hückel denklemi parametreleri.

SICAKLIK (I) (°C)	A (I)	B (I)	BB (I)
0	0.4913	0.3247	-
10	0.4976	0.3261	-
20	0.5050	0.3276	-
30	0.5135	0.3291	-
40	0.5231	0.3307	-
50	0.5336	0.3325	0.043
60	0.5450	0.3343	-
70	0.5573	0.3362	-
80	0.5706	0.3381	-
90	0.5848	0.3401	-
100	0.5998	0.3422	0.046
110	0.6158	0.3443	-
120	0.6328	0.3465	-
130	0.6507	0.3487	-
140	0.6697	0.3510	-
150	0.6898	0.3533	0.047
160	0.7111	0.3556	-
170	0.7336	0.3580	-
180	0.7575	0.3605	-

Tablo C.1 Devam etmekte.

SICAKLIK(I) (°C)	A (I)	B (I)	BB (I)
190	0.7829	0.3629	-
200	0.8099	0.3655	0.047
210	0.8387	0.3681	-
220	0.8697	0.3707	-
230	0.9030	0.3734	-
240	0.9391	0.3762	-
250	0.9785	0.3792	0.034
260	1.0218	0.3822	-
270	1.0699	0.3855	0.015
280	1.1238	0.3889	-
290	1.1850	0.3926	-
300	1.2555	0.3965	-
310	1.3381	0.4009	-
320	1.4369	0.4058	-
330	1.5584	0.4114	-
340	1.7138	0.4178	-
350	1.9252	0.4256	-

Tablo C.2 Debye-Hückel denklemi parametreleri.

BİLEŞENLER	AD (J)	Z (J)
H_3SiO_4^-	4.0	1
$\text{H}_2\text{SiO}_4^{-2}$	5.4	2
HCO_3^-	4.0	1
CO_3^{-2}	4.5	2
$\text{H}_2\text{BO}_3^{-2}$	2.5	1
Na^{+1}	4.0	1
CL^{-1}	3.0	1
SO_4^{-2}	4.0	2
NASO_4^{-1}	5.4	1
K^{+1}	3.0	1
KSO_4^{-2}	5.4	1
Mg^{+2}	8.0	2
MgOH^+	6.5	1
F^{-1}	3.5	1
Ca^{+2}	6.0	2
HS^{-1}	3.5	1
HSO_4^{-1}	4.5	1
NH_4^+	2.5	1
OH^{-1}	3.5	1
S^{-2}	5.0	2
MGHCO_3^+	4.0	1
CAHCO_3^+	6.0	1
CAOH^+	6.0	1
H^+	9.0	1

Tablo C.2 Devam etmekte.

BİLEŞENLER	AD (J)	Z (J)
$AL(OH)_4^{-1}$	4.5	1
$ALOH^{+2}$	5.4	2
$AL(OH)_2^{+}$	5.4	1
AL^{+3}	9.0	3

Ek D. BİLGİSAYAR PROGRAMININ TANITILMASI

Laboratuvar sıcaklığında kimyasal kompozisyonu ölçülmüş olan bir su örneğindeki kimyasal bileşenlerin farklı sıcaklıklardaki dağılımını hesaplayabilmek amacıyla bir bilgisayar programı geliştirilmiştir.

D.1 Programın girdisi

1) Örneğin kimyasal analizi:

m_{SiO_2} , m_{TCO_3} , m_{B} , $m_{\text{TH}_2\text{S}}$, m_{F} , m_{SO_4} , m_{Na} , m_{Cl} , m_{K} , m_{Mg} , m_{Ca} , m_{NH_3} , m_{AL} , burada m mg / lt cinsinden derişimi ifade etmektedir.

2) T_{REF} (°C) hesaplama yapılacak sıcaklığı, T_{LAB} (°C) laboratuvar sıcaklığı, pH (T_{LAB}) laboratuvar sıcaklığındaki pH , pH1 ise hesaplama yapılacak sıcaklık için tahmini pH değeridir.

3) Tablolar C.1 ve C.2.

D.2 Programın hesaplama yöntemi

Doğal sıcak suların birçok jeokimyasal çalışmasında laboratuvar basınç ve sıcaklık şartlarında yapılan pH ve kimyasal analiz ölçümlerinin kullanılması gerekmektedir. Bu şartlarda ölçülen kimyasal özellikler yüksek basınç ve sıcaklıktaki özelliklerden gaz ayrışması, mineral çökmesi ve homojen dengenin sıcaklığa olan bağımlılığı gibi nedenlerle farklıdır.

Kimyasal analiz sonuçları ile ölçümlerin yapıldığı laboratuvar sıcaklık, T_{LAB} , ve pH değerleri, pH_{LAB} , ile T_{REF} ve pH1 parametrelerinin girilmesi ardından T_{LAB} ve T_{REF} sıcaklık değerlerinde denge sabitleri hesaplanmaktadır.

Bilgisayar programında zayıf asit bileşenleri ile iyon çiftlerinin hesaplamaları yapılabilmektedir. Suyun analizi ardından kullanılan kimyasal modelde, analitik derişimler, deneysel çözünme sabitleri, kütle dengesi ve ölçülen pH değeri zayıf asitlerin dağılımının hesaplanmasında, deneysel çözünme sabitleri ve kütle denge denklemleri ise iyon çiftlerinin hesaplanmasında kullanılmaktadır.

Programda kullanılan kimyasal elementler ve ilgili bileşenler Tablo D.1 de ve bu bileşenlerin çözünme denklemleri de Tablo D.2 de verilmektedir.

Tablo D.1 Programda kullanılan kimyasal elementler ve ilgili bileşenler.

<u>Kimyasal Element</u>	<u>Bileşenler</u>
Si	$H_4SiO_4, H_3SiO_4^{-1}$ $H_2SiO_4^{-2}, NaH_3SiO_4$.
B	H_3BO_3, H_2BO_3 .
Na	$Na^{+1}, NaCl, NaSO_4^{-}$.
K	K^{+1}, KCl, KSO_4^{+1} .
Ca	$Ca^{+2}, CaSO_4, CaCO_3,$ $CaHCO_3^{+}, CaOH^{+}$.
Mg	$Mg^{+2}, MgSO_4, MgCO_3,$ $MgHCO_3^{+}, MgOH^{+}$.
C	$H_2CO_3, HCO_3^{-1}, CO_3^{-2}$ $CaCO_3, MgCO_3,$ $CaHCO_3^{+}, MgHCO_3^{+}$.

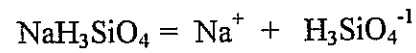
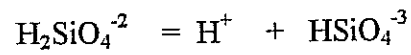
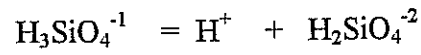
Kimyasal Element

Bileşenler

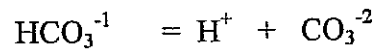
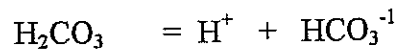
S (Sülfat bileşenleri)	$H_2SO_4, HSO_4^{-1}, SO_4^{-2}$
S (Sülfid bileşenleri)	$NaSO_4^{-1}, KSO_4^{-1},$ $CaSO_4, MgSO_4,$ H_2S, S^{-2}, HS^{-1}
Cl	$Cl^{-1}, NaCl, KCl.$
F	HF, FL^{-}
N	$NH_4OH, NH_4.$
Al	$Al^{3+}, AlOH^{2+}, Al(OH)_2^{+},$ $Al(OH)_3, Al(OH)_4^{-1}$

Tablo D.2 Bileşenlerin çözünme denklemleri.

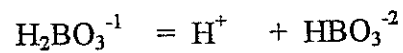
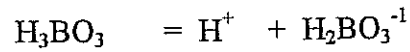
1) Silikat Bileşenleri :



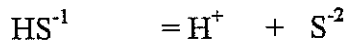
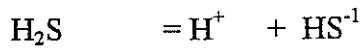
2) Karbonat Bileşenleri :



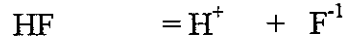
3) Borat Bileşenleri :



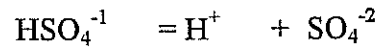
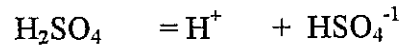
4) Sülfid Bileşenleri :



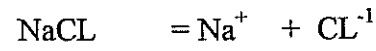
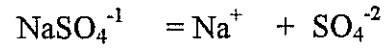
5) Flor Bileşenleri :



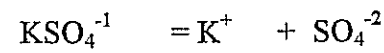
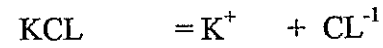
6) Sülfat Bileşenleri :



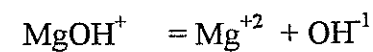
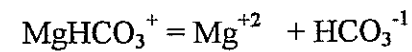
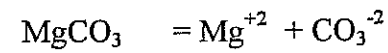
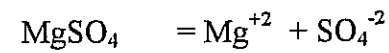
7) Sodyum Bileşenleri :



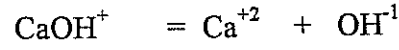
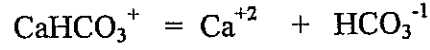
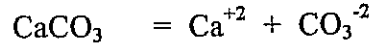
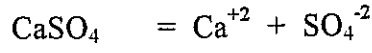
8) Potasyum Bileşenleri :



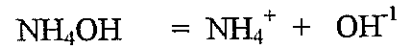
9) Magnezyum Bileşenleri :



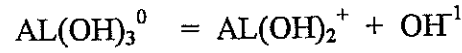
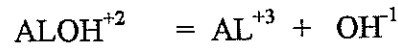
10) Kalsiyum Bileşenleri :



11) Amonyak Bileşenleri :

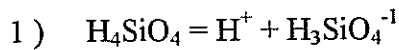


12) Alüminyum Bileşenleri :



Sıcaklık bağımlı denge sabitlerinin verildiği denklemler ise Tablo D.3 te çözünme reaksiyonları ile birlikte verilmektedir. İlk sıra reaksiyonu verirken ikinci sıra çözünme denklemini vermektedir.

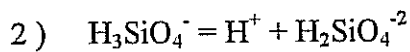
Tablo D.3 Verilen çözünme reaksiyonlarının sıcaklığa bağlı denklemleri
(Arnorsson ve diğerleri, 1982).



$$\text{DK(I,1)} = 10^{**}(-2549 / \text{T} - 15.36\text{E}-6 * \text{T}^{**2})$$

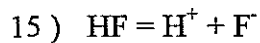
Reaksiyon

Denklem

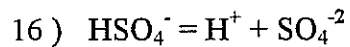


$$\text{DK(I,2)} = 10^{**}(5.37 - 3320 / \text{T} - 20.000\text{E}-3 * \text{T})$$

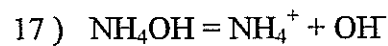
- 3) $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$
 $\text{DK(I,3)} = 10^{**}(6.38-2107 / \text{T}-19.13\text{E}-3*\text{T})$
- 4) $\text{HCO}_3^{-1} = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{-2}$
 $\text{DK(I,4)} = 10^{**}(4.40-2589 / \text{T}-20.36\text{E}-3*\text{T})$
- 5) $\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{H}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^{-1}$
 $\text{DK(I,5)} = 10^{**}(36.05-2623 / \text{T}-6.41*\text{ALOG}(\text{T}))$
- 6) $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$
 $\text{DK(I,6)} = 10^{**}(725.70-75.08\text{E}+5 / \text{T}^{**2}+57261 / \text{T} +1.056*\text{T}-$
 $576.08\text{E}-6*\text{T}^{**2}-192.48*\text{ALOG}(\text{T})+429*\text{WC} / \text{T})$
- 7) $\text{NaSO}_4^- = \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{-2}$
 $\text{DK(I,7)} = 10^{**}(-0.44+204 / \text{T}-5.30\text{E}-6*\text{T}^{**2})$
- 8) $\text{KCL} = \text{K}^+ + \text{CL}^-$
 $\text{DK(I,8)} = 10^{**}(1.07\text{E}+5 / \text{T}^{**2}-1139 / \text{T}-25316 / (\text{EU}*\text{T}))$
- 9) $\text{KSO}_4^- = \text{K}^+ + \text{SO}_4^{-2}$
 $\text{DK(I,9)} = 10^{**}(-0.95+432 / \text{T}-398*\text{WC} / \text{T})$
- 10) $\text{MgSO}_4 = \text{Mg}^{+2} + \text{SO}_4^{-2}$
 $\text{DK(I,10)} = 10^{**}(-7.62-1.57\text{E}+5 / \text{T}^{**2}+2123 / \text{T})$
- 11) $\text{MgOH}^+ = \text{Mg}^{+2} + \text{OH}^-$
 $\text{DK(I,11)} = 10^{**}(-22.86+2544 / \text{T}+59.03\text{E}-3*\text{T}-61.61\text{E}-6*\text{T}^{**2})$
- 12) $\text{CaSO}_4 = \text{Ca}^{+2} + \text{SO}_4^{-2}$
 $\text{DK(I,12)} = 10^{**}(3.94-677 / \text{T}-12.39\text{E}-3*\text{T})$
- 13) $\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$
 $\text{DK(I,13)} = 10^{**}(-1.46-41 / \text{T}-17.41\text{E}-6*\text{T}^{**2})$
- 14) $\text{H}_2\text{S} = \text{H}^+ + \text{HS}^-$
 $\text{DK(I,14)} = 10^{**}(1.20-1996 / \text{T}-17.54\text{E}-6*\text{T}^{**2})$



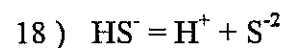
$$\text{DK(I,15)} = 10^{**}(2.03-430 / \text{T}-12.64\text{E}-3*\text{T})$$



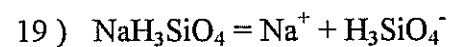
$$\text{DK(I,16)} = 10^{**}(5.12-528 / \text{T}-17.93\text{E}-3*\text{T})$$



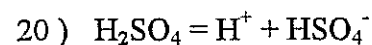
$$\text{DK(I,17)} = 10^{**}(-32.19+82 / \text{T}-16.35\text{E}-3*\text{T}+5.813*\text{ALOG}(\text{T})-322*\text{WC} / \text{T})$$



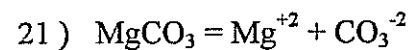
$$\text{DK(I,18)} = 10^{**}(-12.09+0.05\text{E}+5. / (\text{T}^{**2})-1502 / \text{T})$$



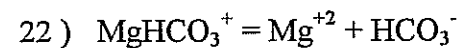
$$\text{DK(I,19)} = 10^{**}(-270. / \text{T}-2.71\text{E}-6*\text{T}^{**2})$$



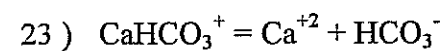
$$\text{DK(I,20)} = 10^{**}(0.38+1422. / \text{T}-0.381\text{ALOG}(\text{T}))$$



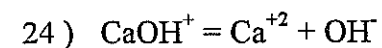
$$\text{DK(I,21)} = 10^{**}(-1.06-234. / \text{T}-12.73\text{E}-6*\text{T}^{**2})$$



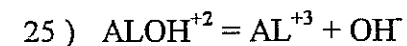
$$\text{DK(I,22)} = 10^{**}(-0.46-34. / \text{T}-5.55\text{E}-6*\text{T}^{**2})$$



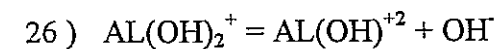
$$\text{DK(I,23)} = 10^{**}(23.70-101. / \text{T}-4.281*\text{ALOG}(\text{T}))$$



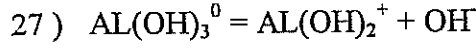
$$\text{DK(I,24)} = 10^{**}(-0.59+2. / \text{T}-7.11\text{E}-6*\text{T}^{**2})$$



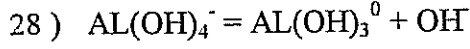
$$\text{DK(I,25)} = 10^{**}(-2.39-1294. / \text{T}-28.49\text{E}-6*\text{T}^{**2})$$



$$\text{DK(I,26)} = 10^{**}(-2.17-1291. / \text{T}-25.88\text{E}-6*\text{T}^{**2})$$



$$\text{DK(I,27)} = 10^{**}(-1.08-1759. / T-12.91\text{E-}6*\text{T}^{**2})$$



$$\text{DK(I,28)} = 10^{**}(-7.16-491. / T+26.17\text{E-}6*\text{T}^{**2})$$

Burada,

$$\text{WC} = \text{EXP}(\text{EXP}(-12.741+0.01875*\text{T})+\text{T} / 219.0-\text{EXP}(-12.741+0.01875$$
$$*298.15-298.15 / 212.0))$$

$$\text{EU} = 305.7*\text{EXP} (-\text{EXP} (-12.741+0.01875*\text{Tt})0-\text{Tt} / 219.0)$$

$T = T_{\text{LAB}}$ iken $I = 1$ ve $T = T_{\text{REF}}$ iken $I = 2$ dir.

İlk yaklaşım olarak çözeltinin iyonik dayanıklılığı (I) değeri analiz sonucu elde edilmiş ana kationların derişimlerinden bulunur (Denklem C.4). İyonik dayanıklılık için alınan bu ilk değer kullanılarak, geliştirilmiş Debye-Hückel denklemiyle bileşenlerin aktivite katsayıları hesaplanmaktadır. Hesaplanan aktivite katsayıları yardımıyla ve aşağıda verilen yöntem uygulanarak bileşenlerin derişimleri hesaplanmaktadır. Bu yeni derişimlerle iyonik dayanıklılığın yeni değeri hesaplanmakta ev döngü bu şekilde devam etmektedir. Döngünün tamamlanması ile hesaplanan kimyasal kompozisyonun iyonik dayanıklılığına karşılık gelen doğru aktivite katsayıları elde edilmektedir. T_{REF} sıcaklığındaki hesaplamalarda ise iyonik dayanıklılık döngüsüne ek olarak pH değerindeki değişimi gözönüne alan ikinci bir döngü de kullanılmaktadır. İyonik dayanıklılık döngüsü ardarda hesaplanan iki iyonik dayanıklılık değeri arasındaki farkın 10^{-6} dan küçük olduğu durumlara kadar sürdürülmektedir.

D. 3 Bileşenlerin derişimlerinin hesaplanması

Denge durumundaki bir karışımda, kimyasak bileşenlerin aktiviteleri kütle aksiyon dengesine ilişkilendirilebilir. Aşağıdaki formda verilen bir reaksiyonda:



Kütle aksiyon denklemini yazacak olursak:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (D.2)$$

burada K kütle aksiyon yada denge sabiti ve [] ler ise aktiviteleri(m γ) ifade etmektedir.

D.3.1 Zayıf asit bileşenleri

Zayıf asitler aşağıdaki silisik asit örneğinde olduğu gibi hidrojen iyonu vererek bozuşurlar:



Her bileşenin derişimi toplam derişim, pH, bileşenlerin aktivite katsayıları ve kimyasal denge durumundaki bileşenlerin denge sabitlerince belirlenmektedir.

Yukarıdaki reaksiyonlar için denge denklemlerini aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$K_1 = \frac{m_{H_3SiO_4^-} \gamma_{H_3SiO_4^-} 10^{-pH}}{m_{H_4SiO_4} \gamma_{H_4SiO_4}} \quad (D.5)$$

$$K_2 = \frac{m_{H_2SiO_4}^{-2} \gamma_{H_2SiO_4}^{-2} 10^{-PH}}{m_{H_3SiO_4}^{-1} \gamma_{H_3SiO_4}^{-1}} \quad (D.6)$$

Toplam silika (silisik asit ve silikat iyonları) için kütle denge denklemi şöyledir:

$$m_{Si_{total}} = m_{H_4SiO_4} + m_{H_3SiO_4} + m_{H_2SiO_4} \quad (D.7)$$

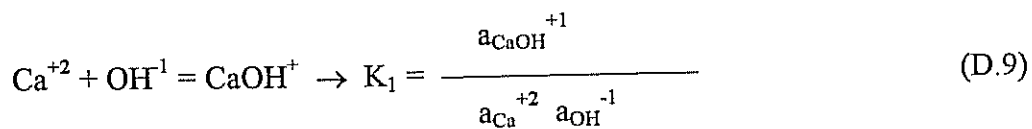
Kütle aksiyon denklemi kütle denge denklemeiyle birleştirilerek $m_{H_4SiO_4}$ için çözülebilir:

$$m_{H_4SiO_4} = \frac{m_{Si_{total}}}{1 + \gamma_{H_4SiO_4} \left(\frac{K_1 10^{PH}}{\gamma_{H_3SiO_4}^{-1}} + \frac{K_1 K_2 10^{2PH}}{\gamma_{H_2SiO_4}^{-2}} \right)} \quad (D.8)$$

$m_{H_4SiO_4}$ daha sonra kütle aksiyon denklemlerine yerleştirilerek $m_{H_3SiO_4}^{-1}$ ve $m_{H_2SiO_4}^{-2}$ elde edilmesinde kullanılır. İlk durumda, $m_{Si_{total}}$ laboratuvar analizlerinden alınır. Aktivite katsayıları geliştirilmiş Debye-Hückel denklemiyle iyonik dayanıklılık ise döngü vasıtasıyla hesaplanır. Aynı yöntem karbonat, bor, sülfat, flor ve sülfat bileşenleri içinde uygulanır.

D.3.2 İyon çiftleri

İyon çiftlerinin hesaplanmasında zayıf asitler için uygulanan yöntemin benzeri uygulanmakta. Fakat pH ve denge sabitleri yerine ölçülmüş veya hesaplanmış anyon derişimleri kullanılmaktadır. Örnek olarak, kalsiyum iyonu bileşenleri için temel iyon çifti reaksiyonları şunlardır:



$$\text{Ca}^{+2} + \text{HCO}_3^{-1} = \text{CaHCO}_3^{+} \rightarrow K_2 = \frac{a_{\text{CaHCO}_3^{+1}}}{a_{\text{Ca}^{+2}} a_{\text{HCO}_3^{-1}}} \quad (\text{D.10})$$

$$\text{Ca}^{+2} + \text{CO}_3^{-2} = \text{CaCO}_3 \rightarrow K_3 = \frac{a_{\text{CaCO}_3}}{a_{\text{Ca}^{+2}} a_{\text{CO}_3^{-2}}} \quad (\text{D.11})$$

$$\text{Ca}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} = \text{CaSO}_4 \rightarrow K_4 = \frac{a_{\text{CaSO}_4}}{a_{\text{Ca}^{+2}} a_{\text{SO}_4^{-2}}} \quad (\text{D.12})$$

Yukarıdaki denklemlerden aşağıdaki ifadeler elde edilebilir,

$$m_{\text{CaOH}^{+1}} = \frac{K_1 a_{\text{OH}^{-1}} m_{\text{Ca}^{+2}} \gamma_{\text{Ca}^{+2}}}{\gamma_{\text{CaOH}^{+}}} \quad (\text{D.13})$$

$$m_{\text{CaHCO}_3^{+1}} = \frac{K_2 a_{\text{HCO}_3^{-1}} m_{\text{Ca}^{+2}} \gamma_{\text{Ca}^{+2}}}{\gamma_{\text{CaHCO}_3^{+1}}} \quad (\text{D.14})$$

$$m_{\text{CaCO}_3} = \frac{K_3 a_{\text{CO}_3^{-2}} m_{\text{Ca}^{+2}} \gamma_{\text{Ca}^{+2}}}{\gamma_{\text{CaCO}_3}} \quad (\text{D.15})$$

$$m_{\text{CaSO}_4} = \frac{K_4 a_{\text{SO}_4^{-2}} m_{\text{Ca}^{+2}} \gamma_{\text{Ca}^{+2}}}{\gamma_{\text{CaSO}_4}} \quad (\text{D.16})$$

ve kalsiyum için kütle denge denkleminde yerleştirilecek olursa :

$$m_{Ca\ total} = m_{Ca^{+2}} + m_{CaOH^{+1}} + m_{CaHCO_3^{+1}} + m_{CaCO_3} + m_{CaSO_4} \quad (D.17)$$

serbest Ca^{+2} iyonu için ,

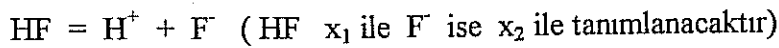
$$m_{Ca^{+2}} = \frac{m_{Ca\ total}}{1 + \gamma_{Ca^{+2}} \left(\frac{K_1 a_{OH^{-1}}}{\gamma_{CaOH^{+1}}} + \frac{K_2 a_{HCO_3^{-1}}}{\gamma_{CaHCO_3^{+1}}} + \frac{K_3 a_{CO_3^{-2}}}{\gamma_{CaCO_3}} + \frac{K_4 a_{SO_4^{-2}}}{\gamma_{CaSO_4}} \right)} \quad (D.18)$$

ifadesi bulunur.

Hesaplanmış serbest kalsiyum iyonu derişimi, $m_{Ca^{+2}}$, tekrar denge aksiyon ifadelerine yerleştirilerek iyon çiftlerinin hesaplanmasında kullanılır. Burada da ilk serbest kalsiyum iyonu derişimi, $m_{Ca^{+2}}$ laboratuvar analizlerinden, aktivite katsayıları Debye-Hückel denkleminde ve iyonik dayanıklılık, I ise döngüsel yöntemden elde edilir. Aynı yöntem sodyum, potasyum, magnezyum, amonyum ve alüminyum bileşenlerinde de uygulanır .

Yukarıdaki denklemlerin bir uygulaması flor zayıf asitleri ve sodyum iyon çiftleri için aşağıdaki örnekle verilmiştir.

1) Flor Bileşenlerinin Hesaplanması (Zayıf asit) : HF , F⁻



2 bilinmeyen 2 denklem $TF = HF + F^-$ (Toplam Flor)

$$K_1 = \frac{m_{F^-} \gamma_{F^-} 10^{-PH}}{m_{HF} \gamma_{HF}} \quad (D.19)$$

TF için ilk değer analiz sonucu olarak alınmaktadır.

Burada K_1 DK(I,15) ten, γ_F^- ACOEF(14) den elde edilmekte, γ_{HF} ise 1 olarak alınmaktadır.

$$K_1 m_{HF} - m_F^- \text{ACOEF}(14) * 10^{-PH} = 0$$

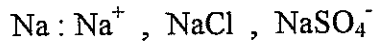
$$K_1 x_1 - x_2 \text{ACOEF}(14) * 10^{-PH} = 0$$

$$x_1 + x_2 = \text{TFL}$$

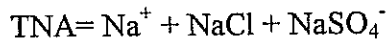
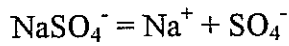
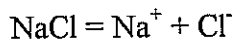
Yukarıdaki matris sistemi için aşağıda verilen sistem yazılabilir

$$\begin{array}{c} \left| \begin{array}{cc} K_1 & -\text{ACOEF}(14) 10^{-PH} \\ 1 & 1 \end{array} \right| \quad \left| \begin{array}{c} 0 \\ \text{TFL} \end{array} \right| \\ \downarrow \\ C(I, J) \quad \downarrow \\ R(I) \end{array}$$

2) Sodyum Bileşenlerinin Hesplanması (İyon Çiftleri) :



$$x_1 \quad x_2 \quad x_3$$



$$K_1 = \frac{(m_{\text{Na}^+} \gamma_{\text{Na}^+}) (m_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{Cl}^-})}{m_{\text{NaCl}} \gamma_{\text{NaCl}}} \quad (\text{D.20})$$

Burada K_1 DK(I,6) dan, γ_{Na^+} ACOEF(6) den, γ_{Cl^-} ACOEF(7) den elde edilmekte γ_{NaCl} ise 1 olarak alınmaktadır.

$$K_2 = \frac{(m_{Na^+} \gamma_{Na^+}) (m_{SO_4^{2-}} \gamma_{SO_4^{2-}})}{m_{NaSO_4^-} \gamma_{NaSO_4^-}} \quad (D.21)$$

Yukarıdaki denklemde K_2 DK(I,7) den , $\gamma_{SO_4^{2-}}$ ACOEF(8) den ve $\gamma_{NaSO_4^-}$ ise ACOEF(9) den bulunur.

$$\begin{aligned} K_1 x_2 - x_1 \text{ ACOEF}(6) m_{Cl^-} \gamma_{Cl^-} &= 0 \\ K_2 x_3 \gamma_{NaSO_4^-} - x_1 \text{ ACOEF}(6) m_{SO_4^{2-}} \text{ ACOEF}(3) &= 0 \\ x_1 + x_2 + x_3 &= \text{TNA} \end{aligned}$$

TNA analizler sonucu elde edilmektedir .

$$\left| \begin{array}{ccc|c} -\text{ACOEF}(6) m_{Cl^-} \gamma_{Cl^-} & \text{DK(I,6)} & 0 & 0 \\ -\text{ACOEF}(6) m_{SO_4^{2-}} \text{ ACOEF}(8) & 0 & \text{DK(I,7)} \gamma_{NaSO_4^-} & 0 \\ 1 & 1 & 1 & \text{TNA} \end{array} \right|$$

\downarrow
 $C(I, J)$

\downarrow
 $R(I)$

Yukarıdaki matris sistemleri Gauss eliminasyon yöntemiyle çözülmektedir. Bileşenlerin aktivite katsayısı sıralaması aşağıdaki gibidir.

- | | | | |
|-------------------|--------------------|---------------|----------------|
| 1. $H_3SiO_4^-$ | 2. $H_2SiO_4^{2-}$ | 3. HCO_3^- | 4. CO_3^{2-} |
| 5. $H_2BO_3^{2-}$ | 6. Na^{+1} | 7. Cl^{-1} | 8. SO_4^{2-} |
| 9. $NaSO_4^-$ | 10. K^+ | 11. KSO_4^- | 12. Mg^{+2} |
| 13. $MgOH^+$ | 14. F^- | 15. Ca^{+2} | 16. HS^- |

- | | | | |
|-------------------------|------------------------|-------------------------|---------------------|
| 17. HSO_4^- | 18. NH_4^+ | 19. OH^- | 20. S^{-2} |
| 21. MgHCO_3^+ | 22. CaHCO_3^+ | 23. CaOH^+ | 24. H^{+1} |
| 25. AL(OH)_4^- | 26. ALOH^{+2} | 27. AL(OH)_2^+ | |
| 28. Al^{+3} | | | |

D.4 pH Hesaplaması

Programda pH hesaplaması için döngüsel bir yöntem kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda pH hesaplamaları için birçok yöntem geliştirilmiştir. Tüm bu yöntemler zayıf asitlerden ayrışabilecek “iyonize olabilir toplam hidrojen” değerinin tahminine dayanmaktadır..

Program ilk olarak çözeltilen iyonize olabilecek toplam proton miktarını (HTOT) analiz sıcaklığı ve pH değerinde (TLAB and PHLAB) hesaplamaktadır.

$$\text{HTOT} = (10. **(-\text{pH})) / \text{ACOEf}(24) + 2 m_{\text{H}_2\text{CO}_3} + m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{H}_2\text{S}} + m_{\text{SO}_4^{-2}} + m_{\text{NH}_4^+} + 2 m_{\text{H}_4\text{SiO}_4} + m_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} \quad (\text{D.22})$$

Daha sonra hesaplamaların yapılacağı sıcaklıktaki pH değeri için bir değer verilmekte (pH1) ve HTAQ hesaplanmaktadır.

$$\text{HTAQ} = (10. **(-\text{pH1})) / \text{ACOEf}(24) + 2 m_{\text{H}_2\text{CO}_3} + m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{H}_2\text{S}} + m_{\text{SO}_4^{-2}} + m_{\text{NH}_4^+} + 2 m_{\text{H}_4\text{SiO}_4} + m_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} \quad (\text{D.23})$$

Bu denklemdaki bileşenlerin derişimleri pH1 kullanılarak ve önceki bölümlerde açıklanan yöntemler uygulanarak hesaplanmaktadır.

Döngünün bir sonraki adımı için pH değeri aşağıdaki denklem kullanılarak elde edilmektedir;

$$H_2 = 10^{-pH} * 10^F (1 - HTAQ / HTOT) \quad (D.24)$$

burada F 1 - 20 arasında değişen bir döngü faktörü olup, bu çalışmada 2 olarak kullanılmaktadır.

Sonrasında;

$$PHNEW = -\log (H_2 * \gamma_{H^+}) \quad (D.25)$$

PHNEW pH değerinin döngü içindeki yeni değerini vermektedir. Döngü HTOT ve HTAQ arasındaki mutlak farkın 0.00001 den küçük olduğu durumlarda durdurulmaktadır.

Bilgisayar programının listesi ile örnek bir çıktı aşağıda verilmektedir.

Bilgisayar programının listesi.

C CHEMICAL ANALYSIS PERFORMED IN THE LAB IS GIVEN BELOW
C SiO_2 : SILICA CONCENTRATION,mg/l
C TCO_3 : TOTAL CARBONATE CONCENTRATION,mg/l
C BO : BORON CONCENTRATION,mg/l
C TH_2S : TOTAL SULPHIDE CONCENTRATION,mg/l
C F : FLUORIDE CONCENTRATION,mg/l
C SO_4 : SULPHATE CONCENTRATION,mg/l
C NA : SODIUM CONCENTRATION,mg/l
C CL : CHLORIDE CONCENTRATION,mg/l
C K : POTASSIUM CONCENTRATION,mg/l
C MG : MAGNESIUM CONCENTRATION,mg/l
C CA : CALCIUM CONCENTRATION,mg/l
C NH_3 : AMMONIA CONCENTRATION,mg/l
C AL : ALUMINUM CONCENTRATION,mg/l
C $\text{H}_4\text{SiO}_4, \text{H}_3\text{SiO}_4\text{M}_1,$
C $\text{H}_2\text{SiO}_4\text{M}_2, \text{NAH}_3\text{SiO}_4$: CONCENTRATIONS OF SILICATE SPECIES,
C $\text{H}_2\text{CO}_3, \text{HCO}_3, \text{CO}_3$: CONCENTRATIONS OF CARBONATE SPECIES,
C $\text{H}_3\text{BO}_3, \text{H}_2\text{BO}_3$: CONCENTRATIONS OF BORATE SPECIES,
C $\text{H}_2\text{S}, \text{HS}, \text{S}$: CONCENTRATIONS OF SULPHIDE SPECIES,
C HF, FL : CONCENTRATIONS OF FLUORIDE SPECIES,
C $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HSO}_4, \text{SSO}_4$: CONCENTRATIONS OF SULPHATE SPECIES,
C $\text{NaCl}, \text{NaSO}_4, \text{NaP}$: CONCENTRATIONS OF SODIUM SPECIES,
C $\text{KCl}, \text{KSO}_4, \text{KP}$: CONCENTRATIONS OF POTASSIUM SPECIES,
C $\text{MgSO}_4, \text{MgOH}, \text{MGP},$
C $\text{MgCO}_3, \text{MgHCO}_3$: CONCENTRATIONS OF MAGNESIUM SPECIES,
C $\text{CaSO}_4, \text{CaCO}_3, \text{CAP},$
C $\text{CaHCO}_3, \text{CaOH}$: CONCENTRATIONS OF CALCIUM SPECIES,
C $\text{NH}_4\text{OH}, \text{NH}_4$: CONCENTRATIONS OF AMMONIA SPECIES,
C $\text{AlOH}_3, \text{AlOH}_2\text{P}, \text{AlOH}_2,$
C $\text{AlOH}_4, \text{ALP}$: CONCENTRATIONS OF ALUMINUM SPECIES,
C REMARK : THE UNIT OF THE ABOVE CONCENTRATIONS IS (MOLES/L).
C TREF : REFERENCE TEMPERATURE , °C.
C TLAB : LABORATORY TEMPERATURE AT WHICH THE
CHEMICAL ANALYSIS IS PERFORMED , °C.
C PARAMETERS OF THE DEBYE-HUCKEL EQUATION ARE GIVEN BELOW
C $\text{ACOE}(J)$: ACTIVITY COEFFICIENT OF THE J'TH SPECIES,
C $\text{AD}(J)$: THE DISTANCE OF THE NEAREST APPROACH OF
C : IONS IN SOLUTION,
C IO : INITIAL IONIC STRENGTH,
C INEW : IONIC STRENGTH CALCULATED BY USING THE
C : CALCULATED SPECIES CONCENTRATIONS,
C $\text{A}(I)$: A MOLAL DEBYE-HUCKEL COEFFICIENT AT TEMP T,
C $\text{AA}(I,I)$: INTERPOLATION VALUES
C $\text{B}(I)$: A MOLAL DEBYE-HUCKEL COEFFICIENT AT TEMP T,
C $\text{BB}(I)$: DERIVATION FUNCTION IN DEBYE-HUCKEL EQUATION,

C Z(I) : CHARGE OF THE J'TH ION,
 C PH : LABORATORY PH, MEASURED AT TLAB,
 C PH1 : INITIAL GUESS FOR DEEP WATER PH,
 C PHNEW : CALCULATED PH,
 C DK(I,J) : EQUILIBRIUM CONSTANTS,
 C HTOT : TOTAL IONISABLE-PROTON TOTAL ,
 C HTAQ : INTERMEDIATE PROTON TOTAL ,
 C FF : RATE OF CONVERGANCE ,
 C H2 : HYDROGEN ION CONCENTRATION,
 C C(I,J) : COEFICENT MATRIX USED IN GUASSIAN ELIMINATION,
 C R(I) : RESIDUAL MATRIX USED IN GUASSIAN ELIMINATION,
 C N : NUMBER OF UNKNOWNNS IN GUASSIAN ELIMINATION,

REAL SIO2, TCO3, BO, TH2S, F, SO4, NA, CL, K, MG, CA, NH4, AL, H4SIO4, H3SIO4,
 1H2SIO4, NAH3SI, H2CO3, HCO3, CO3, H3BO3, H2BO3, H2S, HS, S, HF, FL, H2SO4,
 2HSO4, SSO4, NAACL, NASO4, NAP, KCL, KSO4, KP, MGSO4, MGOH, MGP, MGCO3,
 3MGHCO3, CASO4, CACO3, CAP, CAHCO3, CAO, NH4OH, ALOH3, ALOH2,
 4ALOH2P, ALOH4, ALP, TREF, TLAB, IO, INEW, PH, PH1, PHNEW, HTOT, HTAQ, FF,
 5H2, NH3

REAL DK(2,28), AD(28), A(40), B(40), TEMP(40), BB(40), ACOEF(28),
 1C(5,5), X(5), R(5), AA(2,3)

INTEGER Z(28)

C INPUT OF THE PARAMETERS USED IN DEBYE-HUCKEL EQUATION FOR
 C CALCULATION OF ACTIVITY COEFFICIENTS

OPEN (UNIT=5, FILE='DEBYE.DAT')

READ(5,30) (AD(I), Z(I), I=1,28)
 30 FORMAT(F10.1, I1)

READ(5,400) (TEMP(I), A(I), B(I), BB(I), I=1,36)
 400 FORMAT(4F10.4)

TREF = 25
 DO 2568 KLM=1,15
 TREF = TREF + 5

C INPUT OF THE RESULTS OF CHEMICAL ANALYSIS
 PRINT *, ' '

OPEN (UNIT=3, FILE='KD13.DAT')

READ(3,10) SIO2, TCO3, BO, TH2S, F, SO4, NA, CL, K, MG, CA, NH3, AL
 10 FORMAT(F10.8)

C INPUT OF REFERENCE AND LABORATORY TEMPERATURE AND
C LABORATORY PH AND INITIAL PH VALUE

```
READ(3,11) TLAB,PH,PH1  
11 FORMAT(3F10.3)
```

C BELOW IS THE CONVERSION OF THE UNIT OF THE CONCENTRATIONS
C OF CHEMICAL COMPONENTS MEASURED IN THE LAB FROM mg/l TO MOLE/LITER

```
PH2 = PH1  
SIO2=SIO2/(1000*60.)  
TCO3=TCO3/(1000*60.)  
BO=BO/(1000*10.8)  
TH2S=TH2S/(1000*34.)  
F=F/(1000*19.)  
SO4=SO4/(1000*96.)  
NA=NA/(1000*23.)  
CL=CL/(1000*35.5)  
K=K/(1000*39.1)  
MG=MG/(1000*24.3)  
CA=CA/(1000*40.1)  
NH3=NH3/(1000*18.)  
AL=AL/(1000*27.)
```

C PRINTING OF THE INPUT DATA
PRINT *, ' '

```
OPEN (UNIT=6, FILE='OUTFILE')  
OPEN (UNIT=7, FILE='OUT1')  
CLOSE (UNIT=3)  
WRITE(6,48)  
48 FORMAT(2X,'THE SAMPLE IS FROM KIZILDERE FIELD'/2X,34('*'))
```

```
WRITE(6,40)  
40 FORMAT(/,T2,'WATER SAMPLE(MOLE/L):',/,T2,19('*'))
```

```
WRITE(6,47) PH,TLAB,SIO2,TCO3,BO,TH2S,F,SO4,NA,CL,K,MG,CA,NH3,AL  
47 FORMAT(/,T2,'PH',T20,'=',1X,F5.2,/,T2,'LAB TEMP (C)',T20,'=',1X,  
1F6.3,/,T2,'SILICA',T20,'=',1X,F10.8/T2,'TOTAL CARBONATE',T20,'=',  
21X,F10.8/T2,'BORON',T20,'=',1X,F10.8/T2,'TOTAL SULPHIDE',T20,'=',  
31X,F10.8/T2,'FLUORIDE',T20,'=',1X,F10.8/T2,'SULPHATE',T20,'=',  
41X,F10.8/T2,'SODIUM',T20,'=',1X,F10.8/T2,'CHLORIDE',T20,'=',  
51X,F10.8/T2,'POTASSIUM',T20,'=',1X,F10.8/T2,'MAGNESIUM',T20,'=',  
61X,F10.8/T2,'CALCIUM',T20,'=',1X,F10.8/T2,'AMMONIA',T20,'=',  
71X,F10.8/T2,'ALUMINUM',T20,'=',1X,F10.8)
```

```
WRITE(6,44) TREF  
44 FORMAT(/,3X,'REFERENCE TEMP (C)=' ,F7.2)
```

C CALCULATION OF EQUILIBRIUM CONSTANTS:

```

T=TLAB+273.15
DO 20 I=1,2
DK(I,1)=10.**(-2549./T-15.36E-6*(T**2))
DK(I,2)=10.**(5.37-3320./T-20.00E-3*T)
DK(I,3)=10.**(6.38-2107./T-19.13E-3*T)
DK(I,4)=10.**(4.40-2589./T-20.36E-3*T)
DK(I,5)=10.**(36.05-2623./T-6.41*ALOG(T))
WC = EXP(EXP(-12.741+0.01875*T)+T/219.0-EXP(-12.741+0.01875
1*298.15-298.15/212.0))
DK(I,6)=10.**(725.7-75.08E5/(T**2)+57261/T+1.056*T-576.08E-6
2*(T**2)-192.48*ALOG(T)+429*WC/T)
EU=305.7*EXP(-EXP(-12.741+0.01875*T)-T/219.0)
DK(I,7)=10.**(-0.44+204.0/T-5.30E-6*T**2)
DK(I,8)=10.**(1.07E+5/(T**2)-1139.0/T-25316.0/(EU*T))
DK(I,9)=10.**(-0.95+432./T-398.*WC/T)
DK(I,10)=10.**(-7.62-1.57E+5/(T**2)+2123./T)
DK(I,11)=10.**(-22.86+2544./T+59.03E-3*T-61.61E-6*(T**2))
DK(I,12)=10.**(3.94-677./T-12.39E-3*T)
DK(I,13)=10.**(-1.46-41./T-17.41E-6*(T**2))
DK(I,14)=10.**(1.20-1996./T-17.54E-6*(T**2))
DK(I,15)=10.**(2.03-430./T-12.64E-3*T)
DK(I,16)=10.**(5.12-528./T-17.93E-3*T)
DK(I,17)=10.**(-32.19+82./T-16.35E-3*T+5.813*ALOG(T)-322.*WC/T)
DK(I,18)=10.**(-12.09+0.05E+5/(T**2)-1502./T)
DK(I,19)=10.**(-270./T-2.71E-6*(T**2))
DK(I,20)=10.**(0.38+1422./T-0.381*ALOG(T))
DK(I,21)=10.**(-1.06-234./T-12.73E-6*(T**2))
DK(I,22)=10.**(-0.46-34./T-5.55E-6*(T**2))
DK(I,23)=10.**(23.70-101./T-4.281*ALOG(T))
DK(I,24)=10.**(-0.59+2./T-7.11E-6*(T**2))
DK(I,25)=10.**(-2.39-1294./T-28.49E-6*(T**2))
DK(I,26)=10.**(-2.17-1291./T-25.88E-6*(T**2))
DK(I,27)=10.**(-1.08-1759./T-12.91E-6*(T**2))
DK(I,28)=10.**(-7.16-491./T+26.17E-6*(T**2))

```

20 T=TREF+273.15

C PRINTING OF EQUILIBRIUM CONSTANTS AT LAB AND REFERENCE TEMPERATURES

```

WRITE(6,3500)
3500 FORMAT(/3X,'EQUILIBRIUM CONSTANTS AT LAB TEMPERATURE',/3X,
142('*'))

```

```
WRITE(6,3550)
3550 FORMAT(/,6X,'EQUATION',25X,'EQUILIBRIUM CONSTANTS',/,6X,8('-'),
125X,20('-'))
```

```
WRITE(6,3560) (DK(1,LA),LA=1,10)
3560 FORMAT(/3X,'H4SIO4',2X,'=',1X,'H+',7X,'+',4X,'H3SIO4-',6X,E10.3/
13X,'H3SIO4-',1X,'=',1X,'H+',7X,'+',4X,'H2SIO4-',5X,E10.3/
23X,'H2CO3',3X,'=',1X,'H+',7X,'+',4X,'HCO3-',8X,E10.3/
33X,'HCO3-',3X,'=',1X,'H+',7X,'+',4X,'CO3--',8X,E10.3/
43X,'H3BO3',3X,'=',1X,'H+',7X,'+',4X,'H2BO3-',7X,E10.3/
53X,'NACL',4X,'=',1X,'NA+',6X,'+',4X,'CL-',10X,E10.3/
63X,'NASO4-',2X,'=',1X,'NA+',6X,'+',4X,'SO4--',8X,E10.3/
73X,'KCL',5X,'=',1X,'K+',7X,'+',4X,'CL-',10X,E10.3/
83X,'KSO4-',3X,'=',1X,'K+',7X,'+',4X,'SO4--',8X,E10.3/
93X,'MGSO4',3X,'=',1X,'MG++',5X,'+',4X,'SO4--',8X,E10.3/)
```

```
WRITE(6,3561) (DK(1,LA),LA=11,20)
3561 FORMAT(3X,'MGOH+',3X,'=',1X,'MG++',5X,'+',4X,'OH-',10X,E10.3/
13X,'CASO4',3X,'=',1X,'CA++',5X,'+',4X,'SO4--',8X,E10.3/
23X,'CACO3',3X,'=',1X,'CA++',5X,'+',4X,'CO3--',8X,E10.3/
33X,'H2S',5X,'=',1X,'H+',7X,'+',4X,'HS-',10X,E10.3/
43X,'HF',6X,'=',1X,'H+',7X,'+',4X,'F-',11X,E10.3/
53X,'HSO4-',3X,'=',1X,'H+',7X,'+',4X,'SO4--',8X,E10.3/
63X,'NH4OH',3X,'=',1X,'NH4+',5X,'+',4X,'OH-',10X,E10.3/
73X,'HS-',5X,'=',1X,'H+',7X,'+',4X,'S--',10X,E10.3/
83X,'NAH3SIO4',3X,'=',1X,'NA+',6X,'+',4X,'H3SIO4-',6X,E10.3/
93X,'H2SO4',3X,'=',1X,'H+',7X,'+',4X,'HSO4-',8X,E10.3/)
```

```
WRITE(6,3562) (DK(1,LA),LA=21,28)
3562 FORMAT(3X,'MGCO3',3X,'=',1X,'MG++',5X,'+',4X,'CO3--',8X,E10.3/
13X,'MGHCO3+',1X,'=',1X,'MG++',5X,'+',4X,'HCO3-',8X,E10.3/
23X,'CAHCO3+',1X,'=',1X,'CA++',5X,'+',4X,'HCO3-',8X,E10.3/
33X,'CAOH+',3X,'=',1X,'CA++',5X,'+',4X,'OH-',10X,E10.3/
43X,'ALOH+2',2X,'=',1X,'AL+3',5X,'+',4X,'OH-',10X,E10.3/
53X,'AL(OH)3',1X,'=',1X,'AL(OH)2+',1X,'+',4X,'OH-',10X,E10.3/
63X,'AL(OH)2+',1X,'=',1X,'ALOH+2',3X,'+',4X,'OH-',10X,E10.3/
73X,'AL(OH)4-',1X,'=',1X,'AL(OH)3',2X,'+',4X,'OH-',10X,E10.3/)
```

```
WRITE(6,3551)
3551 FORMAT(/3X,'EQUILIBRIUM CONSTANTS AT REF. TEMPERATURE',/,3X,
141('*'))
```

```
WRITE(6,3552)
3552 FORMAT(/,6X,'EQUATION',25X,'EQUILIBRIUM CONSTANTS',/,6X,8('-'),
125X,20('-'))
```

```
WRITE(6,3560) (DK(2,LA),LA=1,10)
WRITE(6,3561) (DK(2,LA),LA=11,20)
```

```
WRITE(6,3562) (DK(2,LA),LA=21,28)
```

C INTERPOLATION PART

```
DO 80 I=1,35
  IF(TLAB.GE.TEMP(I).AND.TLAB.LE.TEMP(I+1)) GO TO 1111
80 CONTINUE
1111 AA(1,1)=A(I)+(A(I)-A(I+1))*(TLAB-TEMP(I))/(TEMP(I)-TEMP(I+1))
  AA(1,2)=B(I)+(B(I)-B(I+1))*(TLAB-TEMP(I))/(TEMP(I)-TEMP(I+1))
  AA(1,3)=BB(I)+(BB(I)-BB(I+1))*(TLAB-TEMP(I))/(TEMP(I)-TEMP(I+1))
  DO 100 I=1,35
  IF(TREF.GE.TEMP(I).AND.TREF.LE.TEMP(I+1)) GO TO 1112
100 CONTINUE
1112 AA(2,1)=A(I)+(A(I)-A(I+1))*(TREF-TEMP(I))/(TEMP(I)-TEMP(I+1))
  AA(2,2)=B(I)+(B(I)-B(I+1))*(TREF-TEMP(I))/(TEMP(I)-TEMP(I+1))
  AA(2,3)=BB(I)+(BB(I)-BB(I+1))*(TREF-TEMP(I))/(TEMP(I)-TEMP(I+1))
```

C INITIAL APPROXIMATION FOR IONIC STRENGTH

```
IO=NA+4*CA+4*MG+K
I=1
```

C CALCULATION OF THE ACTIVITY COEFFICIENTS BY DEBYE-HUCKEL EQUATION

```
171 DO 60 J=1,28
  ACOEF(J)=10.**((-1)*(AA(I,1)*Z(J)**2*IO**0.5)/(1.+AD(J)*AA(I,2)
  1*IO**0.5)+AA(I,3)*IO)
60 CONTINUE
```

C INPUT OF THE COEFFICIENT MATRIX AND RESIDUAL MATRIX TO BE
C USED IN THE GAUSSIAN ELIMINATION SUBROUTINE

C CALCULATION OF CARBONATE SPECIES

```
C(1,1)=DK(I,3)
C(1,2)=-ACOE(3)*10.**(-1.*PH)
C(1,3)=0.
C(2,1)=0.
C(2,2)=DK(I,4)*ACOE(3)
C(2,3)=-ACOE(4)*10.**(-1.*PH)
C(3,1)=1.0
C(3,2)=1.0
C(3,3)=1.0
R(1)=0.
R(2)=0.
R(3)=TCO3
N=3
CALL LINSYS(C,R,N,X)
```

H2CO3=X(1)
HCO3=X(2)
CO3=X(3)

C CALCULATION OF BORATE SPECIES

C(1,1)=DK(I,5)
C(1,2)=-ACOE(5)*10.**(-1.*PH)
C(2,1)=1.0
C(2,2)=1.0
R(1)=0.0
R(2)=BO
N=2
CALL LINSYS(C,R,N,X)
H3BO3=X(1)
H2BO3=X(2)

C CALCULATION OF SULPHIDE SPECIES

C(1,1)=DK(I,14)
C(1,2)=-ACOE(16)*10.**(-1.*PH)
C(1,3)=0.0
C(2,1)=0.0
C(2,2)=DK(I,18)*ACOE(16)
C(2,3)=-ACOE(20)*10.**(-1.*PH)
C(3,1)=1.
C(3,2)=1.
C(3,3)=1.
R(1)=0.0
R(2)=0.0
R(3)=TH2S
N=3
CALL LINSYS(C,R,N,X)
H2S=X(1)
HS=X(2)
S=X(3)

C CALCULATION OF FLUORIDE SPECIES

C(1,1)=DK(I,15)
C(1,2)=-ACOE(14)*10.**(-1.*PH)
C(2,1)=1.0
C(2,2)=1.0
R(1)=0.0
R(2)=F
N=2
CALL LINSYS(C,R,N,X)
HF=X(1)

FL=X(2)

C CALCULATION OF SULPHATE SPECIES

C(1,1)=DK(I,20)
C(1,2)=-ACOE(17)*10.**(-1.*PH)
C(1,3)=0.
C(2,1)=0.
C(2,2)=DK(I,16)*ACOE(17)
C(2,3)=-ACOE(8)*10.**(-1.*PH)
C(3,1)=1.0
C(3,2)=1.0
C(3,3)=1.0
R(1)=0.0
R(2)=0.0
R(3)=SO4
N=3
CALL LINSYS(C,R,N,X)
H2SO4=X(1)
HSO4=X(2)
SSO4=X(3)

C CALCULATION OF SODIUM SPECIES

C(1,1)=-ACOE(6)*CL*ACOE(7)
C(1,2)=DK(I,6)
C(1,3)=0.0
C(3,1)=-ACOE(6)*SSO4*ACOE(8)
C(3,2)=0.0
C(3,3)=DK(I,17)*ACOE(9)
C(2,1)=1.0
C(2,2)=1.0
C(2,3)=1.0
R(1)=0.0
R(3)=0.0
R(2)=NA
N=3
CALL LINSYS(C,R,N,X)
NAP=X(1)
NACL=X(2)
NASO4=X(3)

C CALCULATION OF SILICATE SPECIES

C(1,1)=DK(I,1)
C(1,2)=-ACOE(1)*10.**(-1.*PH)
C(1,3)=0.0
C(1,4)=0.0

```

C(2,1)=0.0
C(2,2)=DK(I,2)*ACOE(1)
C(2,3)=0.0
C(2,4)=-ACOE(2)*10.**(-1.*PH)
C(3,1)=0.0
C(3,2)=-NAP*ACOE(6)*ACOE(1)
C(3,3)=DK(I,19)
C(3,4)=0.0
C(4,1)=1.0
C(4,2)=1.0
C(4,3)=1.0
C(4,4)=1.0
R(1)=0.0
R(2)=0.0
R(3)=0.0
R(4)=SIO2
N=4
CALL LINSYS(C,R,N,X)
H4SIO4=X(1)
H3SIO4=X(2)
NAH3SI=X(3)
H2SIO4=X(4)

```

C CALCULATION OF POTASSIUM SPECIES

```

C(1,1)=-ACOE(10)*CL*ACOE(7)
C(1,2)=DK(I,8)
C(1,3)=0.0
C(3,1)=-ACOE(10)*SSO4*ACOE(8)
C(3,2)=0.0
C(3,3)=DK(I,9)*ACOE(11)
C(2,1)=1.0
C(2,2)=1.0
C(2,3)=1.0
R(1)=0.0
R(3)=0.0
R(2)=K
N=3
CALL LINSYS(C,R,N,X)
KP=X(1)
KCL=X(2)
KSO4=X(3)

```

C CALCULATION OF MAGNESIUM SPECIES

```

C(1,1)=DK(I,10)
C(1,2)=-ACOE(12)*SSO4*ACOE(8)
C(1,3)=0.0

```

C(1,4)=0.0
 C(1,5)=0.0
 C(2,1)=0.0
 C(2,2)=-ACOE(12)*10**(-14.+PH)
 C(2,3)=0.0
 C(2,4)=0.0
 C(2,5)=DK(I,11)*ACOE(13)
 C(3,1)=0.0
 C(3,2)=-ACOE(12)*CO3*ACOE(4)
 C(3,3)=DK(I,21)
 C(3,4)=0.0
 C(3,5)=0.0
 C(4,1)=0.0
 C(4,2)=-ACOE(12)*HCO3*ACOE(3)
 C(4,3)=0.0
 C(4,4)=DK(I,22)*ACOE(21)
 C(4,5)=0.0
 C(5,1)=1.0
 C(5,2)=1.0
 C(5,3)=1.0
 C(5,4)=1.0
 C(5,5)=1.0
 R(1)=0.0
 R(2)=0.0
 R(3)=0.0
 R(4)=0.0
 R(5)=MG
 N=5
 CALL LINSYS(C,R,N,X)
 MGP=X(2)
 MGSO4=X(1)
 MGCO3=X(3)
 MGHCO3=X(4)
 MGOH=X(5)

C CALCULATION OF CALCIUM SPECIES

C(1,2)=-ACOE(15)*SSO4*ACOE(8)
 C(1,1)=DK(I,12)
 C(1,3)=0.0
 C(1,4)=0.0
 C(1,5)=0.0
 C(2,2)=-ACOE(15)*HCO3*ACOE(3)
 C(2,1)=0.0
 C(2,3)=0.0
 C(2,4)=DK(I,23)*ACOE(22)
 C(2,5)=0.0
 C(3,1)=0.0


```

C(3,2)=-ACOE(15)*CO3*ACOE(4)
C(3,3)=DK(I,13)
C(3,4)=0.0
C(3,5)=0.0
C(4,1)=1.0
C(4,2)=1.0
C(4,3)=1.0
C(4,4)=1.0
C(4,5)=1.0
C(5,1)=0.0
C(5,2)=-ACOE(15)*10.**(-14.+PH)
C(5,3)=0.0
C(5,4)=0.0
C(5,5)=DK(I,24)*ACOE(23)
R(1)=0.0
R(2)=0.0
R(3)=0.0
R(4)=CA
R(5)=0.0
CALL LINSYS(C,R,N,X)
CAP=X(2)
CASO4=X(1)
CACO3=X(3)
CAHCO3=X(4)
CAOH=X(5)

```

C CALCULATION OF AMMONIA SPECIES

```

C(1,1)=-ACOE(18)*10.**(-14.+PH)
C(1,2)=DK(I,17)
C(2,1)=1.0
C(2,2)=1.0
R(1)=0.0
R(2)=NH3
N=2
CALL LINSYS(C,R,N,X)
NH4=X(1)
NH4OH=X(2)

```

C CALCULATION OF ALUMINUM SPECIES

```

C(1,1)=-ACOE(28)*10.**(-14.+PH)
C(1,2)=DK(I,25)*ACOE(26)
C(1,3)=0.0
C(1,4)=0.0
C(1,5)=0.0
C(2,1)=0.0
C(2,2)=-ACOE(26)*10.**(-14.+PH)

```

```

C(2,3)=DK(I,26)*ACOE(27)
C(2,4)=0.0
C(2,5)=0.0
C(3,1)=0.0
C(3,2)=0.0
C(3,3)=-ACOE(27)*10.**(-14.+PH)
C(3,4)=DK(I,27)
C(3,5)=0.0
C(4,1)=0.0
C(4,2)=0.0
C(4,3)=0.0
C(4,4)=-10.**(-14.+PH)
C(4,5)=DK(I,28)*ACOE(25)
C(5,1)=1.0
C(5,2)=1.0
C(5,3)=1.0
C(5,4)=1.0
C(5,5)=1.0
R(1)=0.0
R(2)=0.0
R(3)=0.0
R(4)=0.0
R(5)=AL
N=3
CALL LINSYS(C,R,N,X)
ALP=X(1)
ALOH2=X(2)
ALOH2P=X(3)
ALOH3=X(4)
ALOH4=X(5)

```

C CALCULATION OF THE NEW IONIC STRENGTH

```

INEW=NAP+4*CAP+4*MGP+KP
DIFF=IO-INEW
IF(I.EQ.1) GO TO 1600
FF=2.0

```

C CALCULATION OF THE INTERMEDIATE PROTON TOTAL FOR PH CALCULATION

```

HTAQ=(10.**(-PH1))/ACOE(24)+HCO3+2*H2CO3+H2S+SSO4+NH4+2*H4SIO4+
1H3SIO4

```

C PH CONVERGENCE CHECK

```

IF(ABS(HTOT-HTAQ).LT.0.00001) GO TO 1800
H2=10.**(-PH1)*10.**(FF*(1-HTAQ/HTOT))
PHNEW=-ALOG10(ABS(H2*ACOE(24)))

```

```
PH=PHNEW
PHI=PHNEW
CL=NAACL+KCL
IO=INEW
GO TO 171
```

```
C PRINTING OF THE ACTIVITY COEFFICIENTS AND CONCENTRATIONS OF
C SPECIES AT REFERENCE TEMPERATURE
```

```
1800 WRITE(6,7)
```

```
7 FORMAT(/3X,'ACTIVITY COEFFICIENTS AT REFERENCE TEMPERATURE',/,
13X,47('*'),//,8X,'SPECIES',14X,'ACTIVITY COEFFICIENT',/,8X,7('-'),
214X,20('-'))
```

```
WRITE(6,6) (ACOE(M),M=1,28)
```

```
WRITE(6,9)
```

```
9 FORMAT(/3X,'CONCENTRATIONS OF SPECIES AT REF.TEMPERATURE
1(MOL/L)',/,3X,52('*'),//,3X,'SPECIES',20X,'CONCENTRATION',/,
23X,7('-'),20X,13('-'))
```

```
WRITE(6,255) H4SIO4,H3SIO4,H2SIO4,NAH3SI,H2CO3,HCO3,CO3,H3BO3,
1H2BO3,H2S,HS,FL,HF,H2SO4,HSO4,SSO4,NAP,NAACL,NASO4,KP,KCL,
2KSO4,MGSO4,MGP,MGOH,MGCO3,MGHCO3,CASO4,CAP,CACO3,CAHCO3,CAOH,
3NH4,NH4OH,S,ALP,ALOH2,ALOH2P,ALOH3,ALOH4
```

```
PH=PHI
```

```
C PRINTING OF WATER PH AND IONIC STRENGTH OF THE SOLUTION AT
C REFERENCE TEMPERATURE
```

```
WRITE(6,22) PH
```

```
22 FORMAT(///,3X,'WATER pH AT REFERENCE TEMPERATURE =',1X,F5.2)
```

```
WRITE(6,222) INEW
```

```
222 FORMAT(/,3X,'IONIC STRENGTH AT REFERENCE TEMPERATURE =',E10.3)
```

```
C CALCULATION OF AMORPHOUS SILICA SOLUBILITY AT REFERENCE TEMPERATURE
```

```
OPEN (UNIT=8, FILE='VERI')
```

```
WRITE (8,3515) TREF,ACOE(1),H3SIO4,DK(2,1)
```

```
3515 FORMAT (5X,'REF TEMP =',F5.1/,5X,'ACOE =',E10.3/,5X,
1'H3SIO4 =',E10.3/,5X,'EQ.CONS =',E10.3/)
```

```
SINEW = H3SIO4*((ACOE(1)*10**(-PH)/DK(2,1))+1)
```

```
SNEW = SINEW*1000*60.
```

```
SIO22 = SIO2*1000*60
```

```
WRITE (7,2865) TREF,PH
```

```
2865 FORMAT (5X, 'pH AT REFERENCE TEMPERATURE',2X,F5.1,2X,'IS',2X,
1F5.2/)
```

```

WRITE (7,2345) SIO22, SNEW
2345 FORMAT (5X,'SILICA CONCENTRATION IN WATER (mg/l) =',f10.3/
15X,'SOLUBILITY OF AMORPHOUS SILICA AT REFERENCE TEMPERATURE AND
2CORRECTED pH (mg/l) =', F10.3)
FARK = SNEW -SIO22
IF (FARK.LT.0) GOTO 2346
IF (FARK.GT.0) GOTO 2347
WRITE (7,2348)
2348 FORMAT (5X, 'SOLUTION IS SATURATED WITH AMORPHOUS SILICA')
GOTO 2568
2346 WRITE (7,2349)
2349 FORMAT (5X, 'SOLUTION IS SUPERSATURATED WRT AMORPHOUS SILICA' /
12X,'***** THERE IS A DANGER OF SILICA SCALING *****')
GOTO 2568
2347 WRITE (7,2350)
2350 FORMAT (5X, 'SOLUTION IS UNDERSATURATED WRT AMORPHOUS SILICA' /
12X,'***** THERE IS NO DANGER OF SILICA SCALING *****' /)
GOTO 2568

```

C IONIC STRENGTH CONVERGENCE CHECK

```

1600 IF(ABS(DIFF).LE.0.000001) GO TO 3000
CL=KCL+NACL
IO=INEW
GO TO 171

```

C PRINTING OF ACTIVITY COEFFICIENTS, CONCENTRATIONS OF SPECIES AT C LABORATORY TEMPERATURE

```

3000 WRITE(6,5)
5 FORMAT(/,3X,'ACTIVITY COEFFICIENTS AT LABORATORY TEMPERATURE'
1,/,3X,47('*'),/,8X,'SPECIES',14X,'ACTIVITY COEFFICIENT',/,8X,
27('-'),14X,20('-'))

WRITE(6,6) (ACOE(I),I=1,28)
6 FORMAT(/,8X,'H3SiO4-',22X,F5.4/,8X,'H2SiO4-',21X,F5.4/,8X,
1'HCO3-',24X,F5.4/,8X,'CO3--',24X,F5.4/,8X,'H2BO3-',23X,F5.4/,
28X,'NA+',26X,F5.4/,8X,'CL-',26X,F5.4/,8X,'SO4--',24X,F5.4/,
38X,'NASO4-',23X,F5.4/,8X,'K+',27X,F5.4/,8X,'KSO4-',24X,F5.4/,
48X,'MG++',25X,F5.4/,8X,'MGOH+',24X,F5.4/,8X,'F-',27X,F5.4/,
58X,'CA++',25X,F5.4/,8X,'HS-',26X,F5.4/,8X,'HSO4-',24X,F5.4/,
68X,'NH4+',25X,F5.4/,8X,'OH-',26X,F5.4/,8X,'S--',26X,F5.4/,
78X,'MGHCO3+',22X,F5.4/,8X,'CAHCO3+',22X,F5.4/,8X,'CAOH+',24X,
8F5.4/,8X,'H+',27X,F5.4/,8X,'ALOH4-',23X,F5.4/,8X,'ALOH++',
923X,F5.4/,8X,'AL(OH)2+',21X,F5.4/,8X,'AL++++',24X,F5.4)

WRITE(6,25)

```

```

25 FORMAT(/,3X,'CONCENTRATIONS OF SPECIES AT LAB.TEMPERATURE
1(MOL/L)',/,3X,51('*'),/,3X,'SPECIES',20X,'CONCENTRATION',/,3X,
27('-'),20X,13('-'))

```

```

WRITE(6,255) H4SIO4,H3SIO4,H2SIO4,NAH3SI,H2CO3,HCO3,CO3,H3BO3,
1H2BO3,H2S,HS,S,FL,HF,H2SO4,HSO4,SSO4,NAP,NACL,NASO4,KP,KCL,
2KSO4,MGSO4,MGP,MGOH,MGCO3,MGHCO3,CASO4,CAP,CACO3,CAHCO3,CAOH,
3NH4,NH4OH,ALP,ALOH2,ALOH2P,ALOH3,ALOH4

```

```

255 FORMAT(/,3X,'H4SIO4',20X,E10.3/,3X,'H3SIO4-',19X,E10.3/,3X,
1'H2SIO4-',18X,E10.3/3X,'NAH3SIO4',18X,E10.3/3X,'H2CO3',21X,
2E10.3/,3X,'HCO3-',21X,E10.3/,3X,'CO3--',21X,E10.3/,3X,
3'H3BO3',21X,E10.3/,3X,'H2BO3-',20X,E10.3/,3X,'H2S',23X,
4E10.3/,3X,'HS-',23X,E10.3/,3X,'S--',23X,E10.3/,3X,'F-',
524X,E10.3/,3X,'HF',24X,E10.3/,3X,'H2SO4',21X,E10.3/,3X,
6'HSO4-',21X,E10.3/,3X,'SO4--',21X,E10.3/,3X,'NA+',23X,E10.3/,
73X,'NACL',22X,E10.3/,3X,'NASO4-',20X,E10.3/,3X,'K+',24X,E10.3,
8/,3X,'KCL',23X,E10.3/,3X,'KSO4-',21X,E10.3/,3X,'MGSO4',21X,
9E10.3/,3X,'MG++',22X,E10.3/,3X,'MGOH+',21X,E10.3/,3X,'MGCO3',
121X,E10.3/,3X,'MGHCO3+',19X,E10.3/,3X,'CASO4',21X,E10.3/,3X,
2'CA++',22X,E10.3/,3X,'CACO3',21X,E10.3/,3X,'CAHCO3+',19X,E10.3,
3/,3X,'CAOH+',21X,E10.3/,3X,'NH4+',22X,E10.3/,3X,'NH4OH',21X,
4E10.3/,3X,'AL+++ ',21X,E10.3/,3X,'ALOH++',20X,E10.3/,3X,
5'AL(OH)2+',18X,E10.3/,3X,'AL(OH)3',19X,E10.3/,3X,'AL(OH)4-',
618X,E10.3)

```

C PRINTING OF IONIC STRENGTH AT LABORATORY TEMPERATURE

```

WRITE(6,23) INEW
23 FORMAT(/,3X,'IONIC STRENGTH AT LAB.TEMPERATURE=',E10.3)

```

C CALCULATION OF TOTAL-IONISABLE-PROTON TOTAL

```

HTOT=(10.**(-PH))/ACOE(24)+HCO3+2*H2CO3+H2S+SSO4+NH4+2*H4SIO4+
1H3SIO4
I=2
GO TO 171
2568 CONTINUE
STOP

```

C GAUSSIAN ELIMINATION SUBROUTINE

```

SUBROUTINE LINSYS(C,R,N,X)
REAL C(5,5),X(5),R(5)
DO 10 K=1,N-1
DO 20 J=K+1,N
CARP=C(J,K)/C(K,K)
C(J,K)=CARP

```

```
R(J)=R(J)-CARP*R(K)
DO 20 M=K+1,N
20 C(J,M)=C(J,M)-CARP*C(K,M)
10 CONTINUE
DO 60 M=1,N
60 X(M)=0
K=N
112 M=K
SUM=0.0
DO 12 J=1,N
IF(J.LE.M) GO TO 12
SUM=SUM+C(M,J)*X(J)
12 CONTINUE
X(M)=(R(M)-SUM)/C(M,M)
K=K-1
IF(K.EQ.0) GO TO 13
GO TO 112
13 RETURN
END
```

Programdan örnek bir çıktı

THE SAMPLE IS FROM KIZILDERE FIELD

WATER SAMPLE(MOLE/L):

PH	=	7.67
LAB TEMP (C)	=	23.900
SILICA	=	0.00305550
TOTAL CARBONATE	=	0.04216667
BORON	=	0.00339815
TOTAL SULPHIDE	=	0.00002000
FLUORIDE	=	0.00112105
SULPHATE	=	0.00721458
SODIUM	=	0.04647826
CHLORIDE	=	0.00051549
POTASSIUM	=	0.00314578
MAGNESIUM	=	0.00006000
CALCIUM	=	0.00000000
AMMONIA	=	0.00063944
ALUMINUM	=	0.00000000

REFERENCE TEMP (C)= 30.00

EQUILIBRIUM CONSTANTS AT LAB TEMPERATURE

EQUATION

EQUILIBRIUM CONSTANTS

H4SiO4	=	H+	+	H3SiO4-	0.116E-09
H3SiO4-	=	H+	+	H2SiO4--	0.179E-11
H2CO3	=	H+	+	HCO3-	0.402E-06
HCO3-	=	H+	+	CO3--	0.433E-10
H3BO3	=	H+	+	H2BO3-	0.527E-09
NaCl	=	Na+	+	Cl-	0.756E+06
NaSO4-	=	Na+	+	SO4--	0.601E+00
KCl	=	K+	+	Cl-	0.197E-03
KSO4-	=	K+	+	SO4--	0.199E-04
MgSO4	=	Mg++	+	SO4--	0.559E-02
MgOH+	=	Mg++	+	OH-	0.635E-02
CaSO4	=	Ca++	+	SO4--	0.956E-02
CaCO3	=	Ca++	+	CO3--	0.734E-03
H2S	=	H+	+	HS-	0.857E-07
HF	=	H+	+	F-	0.673E-03

HSO4-	=	H+	+	SO4--	0.104E-01
NH4OH	=	NH4+	+	OH-	0.131E-07
HS-	=	H+	+	S--	0.813E-17
NAH3SIO4	=	NA+	+	H3SIO4-	0.711E-01
H2SO4	=	H+	+	HSO4-	0.995E+03
MGCO3	=	MG++	+	CO3--	0.107E-02
MGHCO3+	=	MG++	+	HCO3-	0.863E-01
CAHCO3+	=	CA++	+	HCO3-	0.965E-01
CAOH+	=	CA++	+	OH-	0.616E-01
ALOH+2	=	AL+3	+	OH-	0.549E-09
AL(OH)3	=	AL(OH)2+	+	OH-	0.159E-08
AL(OH)2+	=	ALOH+2	+	OH-	0.723E-08
AL(OH)4-	=	AL(OH)3	+	OH-	0.314E-06

EQUILIBRIUM CONSTANTS AT REF. TEMPERATURE

EQUATION

EQUILIBRIUM CONSTANTS

H4SIO4	=	H+	+	H3SIO4-	0.151E-09
H3SIO4-	=	H+	+	H2SIO4--	0.227E-11
H2CO3	=	H+	+	HCO3-	0.427E-06
HCO3-	=	H+	+	CO3--	0.487E-10
H3BO3	=	H+	+	H2BO3-	0.588E-09
NACL	=	NA+	+	CL-	0.712E+06
NASO4-	=	NA+	+	SO4--	0.557E+00
KCL	=	K+	+	CL-	0.207E-03
KSO4-	=	K+	+	SO4--	0.170E-04
MGSO4	=	MG++	+	SO4--	0.473E-02
MGOH+	=	MG++	+	OH-	0.582E-02
CASO4	=	CA++	+	SO4--	0.893E-02
CACO3	=	CA++	+	CO3--	0.638E-03
H2S	=	H+	+	HS-	0.101E-06
HF	=	H+	+	F-	0.602E-03
HSO4-	=	H+	+	SO4--	0.877E-02
NH4OH	=	NH4+	+	OH-	0.125E-07
HS-	=	H+	+	S--	0.102E-16
NAH3SIO4	=	NA+	+	H3SIO4-	0.725E-01
H2SO4	=	H+	+	HSO4-	0.783E+03
MGCO3	=	MG++	+	CO3--	0.996E-03
MGHCO3+	=	MG++	+	HCO3-	0.828E-01
CAHCO3+	=	CA++	+	HCO3-	0.802E-01
CAOH+	=	CA++	+	OH-	0.580E-01
ALOH+2	=	AL+3	+	OH-	0.529E-09
AL(OH)3	=	AL(OH)2+	+	OH-	0.156E-08
AL(OH)2+	=	ALOH+2	+	OH-	0.853E-08
AL(OH)4-	=	AL(OH)3	+	OH-	0.422E-06

ACTIVITY COEFFICIENTS AT LABORATORY TEMPERATURE

SPECIES	ACTIVITY COEFFICIENT
H3SIO4-	0.9886
H2SIO4--	0.9554
HCO3-	0.9886
CO3--	0.9553
H2BO3-	0.9886
NA+	0.9886
CL-	0.9886
SO4--	0.9552
NASO4-	0.9887
K+	0.9886
KSO4-	0.9887
MG++	0.9558
MGOH+	0.9887
F-	0.9886
CA++	0.9555
HS-	0.9886
HSO4-	0.9886
NH4+	0.9886
OH-	0.9886
S--	0.9553
MGHCO3+	0.9886
CAHCO3+	0.9887
CAOH+	0.9887
H+	0.9888
ALOH4-	0.9886
ALOH++	0.9554
AL(OH)2+	0.9887
AL+++	0.9035

CONCENTRATIONS OF SPECIES AT LAB.TEMPERATURE (MOL/L)

SPECIES	CONCENTRATION
H4SIO4	0.304E-02
H3SIO4-	0.166E-04
H2SIO4--	0.144E-08
NAH3SIO4	0.205E-10
H2CO3	0.210E-02
HCO3-	0.400E-01
CO3--	0.838E-04
H3BO3	0.332E-02

H2BO3-	0.827E-04
H2S	0.396E-05
HS-	0.160E-04
S--	0.632E-14
F-	0.112E-02
HF	0.352E-07
H2SO4	0.305E-18
HSO4-	0.144E-07
SO4--	0.721E-02
NA+	0.894E-07
NACL	0.790E-20
NASO4-	0.465E-01
K+	0.908E-05
KCL	0.307E-08
KSO4-	0.314E-02
MGSO4	0.262E-04
MG++	0.223E-04
MGOH+	0.159E-08
MGCO3	0.159E-05
MGHCO3+	0.987E-05
CASO4	0.000E+00
CA++	0.000E+00
CACO3	0.000E+00
CAHCO3+	0.000E+00
CAOH+	0.000E+00
NH4+	0.176E-04
NH4OH	0.622E-03
AL+++	0.000E+00
ALOH++	0.000E+00
AL(OH)2+	0.000E+00
AL(OH)3	0.000E+00
AL(OH)4-	0.000E+00

IONIC STRENGTH AT LAB.TEMPERATURE= 0.983E-04

ACTIVITY COEFFICIENTS AT REFERENCE TEMPERATURE

SPECIES	ACTIVITY COEFFICIENT
H3SIO4-	0.9890
H2SIO4--	0.9570
HCO3-	0.9890
CO3--	0.9569
H2BO3-	0.9890
NA+	0.9890
CL-	0.9890

SO4--	0.9568
NASO4-	0.9891
K+	0.9890
KSO4-	0.9891
MG++	0.9573
MGOH+	0.9891
F-	0.9890
CA++	0.9571
HS-	0.9890
HSO4-	0.9890
NH4+	0.9890
OH-	0.9890
S--	0.9569
MGHCO3+	0.9890
CAHCO3+	0.9891
CAOH+	0.9891
H+	0.9892
ALOH4-	0.9890
ALOH++	0.9570
AL(OH)2+	0.9891
AL+++	0.9068

CONCENTRATIONS OF SPECIES AT REF. TEMPERATURE (MOL/L)

SPECIES	CONCENTRATION
H4SiO4	0.304E-02
H3SiO4-	0.204E-04
H2SiO4--	0.209E-08
NAH3SiO4	0.000E+00
H2CO3	0.211E-02
HCO3-	0.400E-01
CO3--	0.881E-04
H3BO3	0.331E-02
H2BO3-	0.863E-04
H2S	0.366E-05
HS-	0.163E-04
S--	0.112E-02
F-	0.420E-07
HF	0.524E-18
H2SO4	0.182E-07
HSO4-	0.721E-02
SO4--	0.000E+00
NA+	0.000E+00
NaCl	0.465E-01
NASO4-	0.773E-05

K+	0.701E-30
KCL	0.314E-02
KSO4-	0.285E-04
MGSO4	0.204E-04
MG++	0.149E-08
MGOH+	0.165E-05
MGCO3	0.943E-05
MGHCO3+	0.000E+00
CASO4	0.000E+00
CA++	0.000E+00
CACO3	0.000E+00
CAHCO3+	0.000E+00
CAOH+	0.180E-04
NH4+	0.621E-03
NH4OH	0.757E-14
AL+++	0.000E+00
ALOH++	0.000E+00
AL(OH)2+	0.000E+00
AL(OH)3	0.000E+00
AL(OH)4-	0.000E+00

WATER pH AT REFERENCE TEMPERATURE = 7.64

IONIC STRENGTH AT REFERENCE TEMPERATURE = 0.893E-04

BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU

1- Proje No: YDABCAG-124

2- Rapor Tarihi: Mayıs 1997

3- Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1 Eylül 1995 - 30 Kasım 1996

4- Projenin Adı: Kızıldere Jeotermal Sahası Atık Suyunda Silika Çökelti Potansiyelinin Tesbiti

5- Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar:

Doc.Dr.Mahmut Parlaktuna, Sevil Arıtürk, Uğur Karaaslan

6- Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:

ODTÜ, Petrol ve Doğal Gaz Müh.Böl., 06531 ANKARA

7- Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:

8- Öz (Abstract): Bir su çözeltisinin detaylı kompozisyonunu, tüm bileşenlerin derişim ve aktivitelerini tesbit etmek amacıyla SPECIATION isimli bir bilgisayar programı geliştirildi. Bir su çözeltisinin detaylı kompozisyonu bilindiğinde, çözeltinin herhangi bir mineral için doymuşluk seviyesini tesbit etmek mümkündür. Bilinen doymuşluk seviyesi de bu mineralin çözeltide daha fazla çözünebilmesi veya çökelti verme potansiyelinin tesbitinde kullanılabilir. Silika mineralinin doymuşluk seviyesi bu çalışma kapsamında tesbit edilmiştir.

Kızıldere Jeotermal sahasından KD-13 ayıraç atık suyu ile dinlendirme havuzu ve ısı eşanjörü atık suları 30 Mart 1996 tarihinde örneklenmiştir. Örneklerin kimyasal analiz sonuçları SPECIATION bilgisayar programına, detaylı kompozisyonları elde etmek amacıyla veri olarak girildi. Elde edilen detaylı kimyasal kompozisyonlar Kızıldere sahası atık suyunun silika çökelti potansiyelini elde etmek için uygulandı.

Silika çökelti sonuçları incelendiğinde, güç santrali atık suyunun pH değerinin, kaynama ve asit gazlarının (esas olarak CO₂) buharla birlikte kaçmasıyla, arttığı görüldü. pH değerinin artması ile amorf silikanın çözünebilirliği artmakta ve sonuç olarak atık suların silika çökelti verme tehlikesi daha düşük sıcaklıklara taşınmaktadır. Böylece problemsiz çalışılabilecek sıcaklık aralığı artmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Silika, Çökelti, Jeotermal, Atık Su, Kızıldere.

9- Proje ile ilgili Yayın/Tebliğlerle ilgili Bilgiler

10- Bilim Dalı:

Doçentlik B. Dalı Kodu:
Uzmanlık Alanı Kodu:

ISIC Kodu:

11- Dağıtım (*): Sınırlı Sınırsız

MTA

12- Raporun Gizlilik Durumu :

 Gizli Gizli Değil

(*) Projenizin Sonuç Raporunun ulaştırılmasını istediğiniz kurum ve kuruluşları ayrıca belirtiniz

BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU	
1- Proje No: YDABCAG-124	2- Rapor Tarihi: Mayıs 1997
3- Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1 Eylül 1995 - 30 Kasım 1996	
4- Projenin Adı: Kızıldere Jeotermal Sahası Atık Suyunda Silika Çökelti Potansiyelinin Tesbiti	
5- Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Doc.Dr.Mahmut Parlaktuna, Sevil Arıtürk, Uğur Karaaslan	
6- Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: ODTÜ, Petrol ve Doğal Gaz Müh.Böl., 06531 ANKARA	
7- Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: -	
8- Öz (Abstract): Bir su çözeltisinin detaylı kompozisyonunu, tüm bileşenlerin derişim ve aktivitelerini tesbit etmek amacıyla SPECLATION isimli bir bilgisayar programı geliştirildi. Bir su çözeltisinin detaylı kompozisyonu bilindiğinde, çözeltinin herhangi bir mineral için doymuşluk seviyesini tesbit etmek mümkündür. Bilinen doymuşluk seviyesi de bu mineralin çözeltide daha fazla çözünebilmesi veya çökelti verme potansiyelinin tesbitinde kullanılabilir. Silika mineralinin doymuşluk seviyesi bu çalışma kapsamında tesbit edilmiştir.	
Kızıldere Jeotermal sahasından KD-13 ayıraç atık suyu ile dinlendirme havuzu ve ısı eşanjörü atık suları 30 Mart 1996 tarihinde örneklenmiştir. Örneklerin kimyasal analiz sonuçları SPECLATION bilgisayar programına, detaylı kompozisyonları elde etmek amacıyla veri olarak girildi. Elde edilen detaylı kimyasal kompozisyonlar Kızıldere sahası atık suyunun silika çökelti potansiyelini elde etmek için uygulandı.	
Silika çökelti sonuçları incelendiğinde, güç santrali atık suyunun pH değerinin, kaynama ve asit gazlarının (esas olarak CO ₂) buharla birlikte kaçmasıyla, arttığı görüldü. pH değerinin artması ile amorf silikanın çözünebilirliği artmakta ve sonuç olarak atık suların silika çökelti verme tehlikesi daha düşük sıcaklıklara taşınmaktadır. Böylece problemsiz çalışılabilecek sıcaklık aralığı artmaktadır.	
Anahtar Kelimeler: Silika, Çökelti, Jeotermal, Atık Su, Kızıldere.	
9- Proje ile ilgili Yayın/Tebliğlerle ilgili Bilgiler -	
10- Bilim Dalı: Doçentlik B. Dalı Kodu: ISIC Kodu: Uzmanlık Alanı Kodu:	
11- Dağıtım (*): <input type="checkbox"/> Sınırlı <input checked="" type="checkbox"/> Sınırsız MTA	
12- Raporun Gizlilik Durumu: <input type="checkbox"/> Gizli <input checked="" type="checkbox"/> Gizli Değil	

(*) Projenizin Sonuç Raporunun ulaştırılmasını istediğiniz kurum ve kuruluşları ayrıca belirtiniz