



**JEOTERMAL SAHALARA YÖNELİK YÜKSEK BASINÇ VE  
SICAKLIK ALTINDA YAPAY METAL (Fe, Mg)  
SİLİKAT ELDESİ VE METAL SİLİKAT KABUKLAŞMASINA  
YÖNELİK POLİMERİK İNHİBİTÖR GELİŞTİRİLMESİ**

**Program Kodu: 1001**

**Proje No: 114Z940**

Proje Yürütücüsü:  
**Prof. Dr. Mustafa M. DEMİR**

Bursiyer:  
Aslı ÇELİK  
Gökhan TOPÇU

Danışman  
Prof. Dr. Alper BABA

EKİM 2017  
İZMİR



## ÖNSÖZ

“Jeotermal Sahalara Yönelik Yüksek Basınç ve Sıcaklık Altında Yapay Metal (Fe, Mg) Silikat Eldesi ve Metal Silikat Kabuklaşması için Polimerik İnhibitör Geliştirilmesi” başlıklı proje, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir. Bu proje kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar maddeler halinde aşağıda listelenmiştir.

- ❖ Tuzla Jeotermal Sahası’ndan jeotermal akışkan ve metal-silikat kabuklar temin edilmiş, bu malzemelerin kimyasal ve kristal yapısı aydınlatılmıştır.
- ❖ Saha üzerinden elde edilen bilgiler ışığında, kabuk ve jeotermal akışkan laboratuvar ortamında yüksek basınç ve sıcaklık altında sentetik olarak hazırlanmış, sonuçlar analizler doğal örneklerle kıyaslanmıştır.
- ❖ Üç farklı asidik grup içeren vinil monomerler kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu ile 3 homopolimer, 3 kopolimer ve 1 adet terpolimer sentezlenmiştir.
- ❖ Sentezlenen polimerik kimyasalların inhibitör etkinliğini ölçmek için yüksek basınç ve sıcaklık altında çalışabilen bir otoklav reaktör kullanılmıştır. Oluşan metal-silikat kabuk ve jeotermal akışkan yapıca aydınlatılmış, kabuk ve dekantant sıvıda gerçekleşen değişimler incelenmiştir.
- ❖ Sentezlenen anyonik uç gruplu polimerlerin yanı sıra, temin edilen Poli(etilen glikol) (PEG) ve Poli(vinil alkol) (PVA) kimyasallarının, molekül ağırlığı ve hidroliz miktarı özellikleri detaylıca incelenmiş olup kabuklaşma üzerine olan etkileri araştırılmıştır.

Proje kapsamında metal-silikat oluşumu için inhibitör etkinliklerini incelediğimiz polimerlerden asidik vinil monomerlerden elde ettiğimiz polimerler şelatlama mekanizması ile çalışırken, PEG ve PVA moleküllerinin dispersant özellik gösterdikleri saptanmıştır.

Sonuç olarak, iki farklı mekanizmada çalışan polimerlerin en iyi dozajları karışım halinde denenmiş ve metal-silikat kabuk yapısının büyük bölümünü oluşturan silisik asidin çözünürlüğü önemli ölçüde artırılmıştır. Silika’nın oda koşullarında 130 ppm olan çözünürlüğü 420 ppm’e çıkarılmış ve kabuk oluşumu azaltılmıştır.

Proje çerçevesinde yeni işbirlikleri kurulmuş ve ortak çalışmalar sonucunda uluslararası yayınlar yapılmış, yenileri ise hazırlanmaktadır. Proje kapsamında elde edilen veriler ulusal ve uluslararası kongrelerde sözlü bildiri olarak sunulmuştur.

## İÇİNDEKİLER

<u>Konu</u>	<u>Sayfa</u>
ŞEKİL LİSTESİ.....	ii
ÇİZELGE LİSTESİ .....	iii
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	v
1. GİRİŞ .....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	3
2.1 Şelatlama Mekanizması ile Çalışan İnhibitörler.....	3
2.2 Dispersiyon Mekanizması ile Çalışan İnhibitörler .....	5
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	6
3.1. Kimyasallar ve Kullanılan Yöntemler.....	6
3.2. Yapay Kabuk Sentezi .....	7
3.3. Polimerik İnhibitörlerin Sentezi .....	8
3.4. İnhibitör Denemeleri .....	10
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	11
4.1. Sahadan Elde Edilen Numunelerin Tanımlanması .....	11
4.1.1. Kabuk Analizi.....	11
4.1.2. Jeotermal Akışkan Analizi.....	14
4.2. Yapay Numunelerin Tanımlanması .....	16
4.2.1. Kabuk Analizi.....	16
4.2.2. Süzüntü Analizi .....	19
4.3. Polimerik İnhibitörlerin Yapısal Analizi .....	21
4.4. İnhibitör Etkinliği .....	24
4.4.1. Şelatlama Mekanizması: Vinil Polimerler .....	24
4.4.2. Dispersiyon Mekanizması: PEG ve PVA.....	27
4.4.3. Şelatlama + Dispersiyon Karışım Sistemler .....	28
5. SONUÇ .....	30
6. KAYNAKÇA.....	32
<b>EK-1.....</b>	<b>36</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

<b><u>Şekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
<b>Şekil 1.1.</b> Jeotermal enerji üretimi akış şeması .....	<b>1</b>
<b>Şekil 1.2.</b> Metal-silikat kabuk oluşumu şeması .....	<b>2</b>
<b>Şekil 2.1.</b> Şelatlama mekanizmasının şematik gösterimi.....	<b>3</b>
<b>Şekil 2.2.</b> Dispersiyon mekanizmasının şematik gösterimi .....	<b>5</b>
<b>Şekil 3.1.</b> Polimerik inhibitör sentezinde kullanılan monomerler .....	<b>6</b>
<b>Şekil 3.2.</b> Geri akış (reflux) sisteminin şematik gösterimi .....	<b>7</b>
<b>Şekil 3.3.</b> Otoklav sisteminin şematik gösterimi .....	<b>8</b>
<b>Şekil 4.1.</b> Sahadan temin edilen kabuğun (a) XRD verisi ve (b) SEM görüntüsü (ölçek 20 µm).....	<b>11</b>
<b>Şekil 4.2.</b> Sahadan temin edilen kabuğun X-band EPR spektrumu.....	<b>12</b>
<b>Şekil 4.3.</b> Sahadan temin edilen kabuğun XPS spektrumu .....	<b>13</b>
<b>Şekil 4.4.</b> Sahadan temin edilen jeotermal akışkanlar içerisindeki iyon değişimleri.....	<b>15</b>
<b>Şekil 4.5.</b> Otoklav ve geri akış sistemleri ile sentezlenen metal silikat kabuklarının (a) XRD verileri ve (b) SEM görüntüleri .....	<b>17</b>
<b>Şekil 4.6.</b> Laboratuvar ortamında sentezlenen metal-silikat kabuklarının EPR spektrumları. ....	<b>18</b>
<b>Şekil 4.7.</b> Otoklav ile sentezlenen yapay kabuğun (a)XPS spektrumu ve (b)Si 2p ve O 1s bağlarının doğal kabuk ile birlikte sinyalleri.....	<b>19</b>
<b>Şekil 4.8.</b> (a)AM-PAM, (b) VSA-PVSA, (c) VPA-PVPA ve (d) çok bileşenli polimerlerin FTIR spektrumları .....	<b>22</b>
<b>Şekil 4.9.</b> Sentezlenen polimerlerin inhibitör denemeleri sonucu süzüntüde kalan bileşenlerin değişimleri.....	<b>25</b>
<b>Şekil 4.10.</b> Sentezlenen polimerlerin yalnızca Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ile yapılan denemelerinde (metal katyonu yokken) süzüntüde askıda kalan SiO <sub>2</sub> değişimleri.....	<b>26</b>
<b>Şekil 4.11.</b> PEG ve PVA'nın inhibitör denemeleri sonucu süzüntüde kalan bileşenlerin değişimleri.....	<b>27</b>
<b>Şekil 4.12.</b> İki farklı mekanizmada çalışan inhibitörlerin karışım denemeleri sonucu süzüntüdeki (a) SiO <sub>2</sub> değişimi ve (b) kabuk miktarları .....	<b>28</b>



## ÇİZELGE LİSTESİ

<b><u>Çizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
<b>Çizelge 3.1.</b> Literatürden alınan ve geri akış sisteminde kullanılan başlangıç derişimleri (ppm).....	<b>7</b>
<b>Çizelge 3.2.</b> Yapay kabuk sentezi için kullanılan başlangıç değerleri .....	<b>8</b>
<b>Çizelge 3.3.</b> Polimerik inhibitör sentezi .....	<b>10</b>
<b>Çizelge 4.1.</b> Sahadan temin edilen kabuğun kütlece yüzde bileşimi .....	<b>12</b>
<b>Çizelge 4.2.</b> Sahadan temin edilen kabuğun ve referans bileşiklerin bağlanma enerjileri (eV) .....	<b>14</b>
<b>Çizelge 4.3.</b> Otoklav ve geri akış sistemleri ile sentezlenen metal silikat kabuklarının kimyasal kompozisyonları.....	<b>17</b>
<b>Çizelge 4.4.</b> Geri akış sistemi ile elde edilen süzüntüdeki bileşen derişimleri (ppm). .....	<b>20</b>
<b>Çizelge 4.5.</b> Otoklav sistemi ile elde edilen süzüntünün bileşen derişimleri (ppm) .....	<b>20</b>
<b>Çizelge 4.6.</b> Sentezlenen polimerlerin kimyasal yapısına ait moleküler bilgiler. ....	<b>23</b>

## ÖZET

İnsanlığın enerji ihtiyacının her geçen gün artmasıyla, ülkeler yeni enerji kaynakları arayışına girmişlerdir. Ülkemiz de bu anlamda enerji için büyük yatırımlar gerçekleştirmektedir. Jeotermal enerji yenilenebilir bir enerji türüdür. Genel itibariyle magmaya yakın ısıtıcı kayaların fay kırıkları arasındaki mineralce doymun yeraltı sularının ısınması olarak tanımlanabilir. Türkiye, jeotermal enerji sahaları bakımından oldukça zengindir. Jeotermal enerji üretimi konusunda en büyük engellerden bir tanesi metal-silikat kabuklaşmasıdır. Bu kabuklaşma yeraltından çıkan tuzlarca aşırı doymuş akışkanın, hem basıncını hem de sıcaklığını kaybetmesi nedeniyle çözünürlüğünün düşmesi ile oluşmaktadır. Oluşan metal-silikat yapıları bulunduğu rezerve göre farklı kimyasal yapılarda meydana gelebilmektedir. Bu yapılar enerji üretim sahalarında hat borularını tıkamasının yanı sıra ısı iletkenliği düşürdüğünden enerji eldesi için büyük bir problemdir. Bu proje kapsamında; Tuzla Jeotermal Sahası (Çanakkale) temsili rezerv alanı olarak seçilerek, yüksek sıcaklık ve basınçlı otoklav sistem ile laboratuvar ortamında sahada bulunan jeotermal akışkan ve metal-silikat kabuk yapay olarak sentezlenmiştir. Tuzla jeotermal akışkanı elementel kompozisyonuna yakın sentetik çözelti hazırlanmış ve saha koşullarına benzer koşullarda (140 °C ve 3,5 bar) kabuk sentezi gerçekleştirilmiştir. Kabuklaşmanın engellenmesi amacı ile inhibitör özelliği gösterebilecek organik polimerik moleküller sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerlerin yanı sıra PEG ve PVA polimerleri de aynı sistem içerisinde denenerak metal-silikat oluşumu üzerinde etkileri araştırılmıştır. Elde edilen katı çökelti ve süzüntü santrifüj yöntemi ile ayrılmıştır. İyon derişiminin süzüntü içerisinde artması ve kabuk miktarının azalması inhibitör etkinliğini belirlemektedir. Yapılan tüm polimer kimyası ve dozaj denemeleri sonucunda PEG ve PVSA'nın ortak kullanımının 130 ppm olan silika çözünürlüğünü 420 ppm'e çıkardığı, kabuk miktarını ise kütlece %20 azalttığı görülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** metal-silikat, inhibitör, jeotermal enerji, kabuklaşma



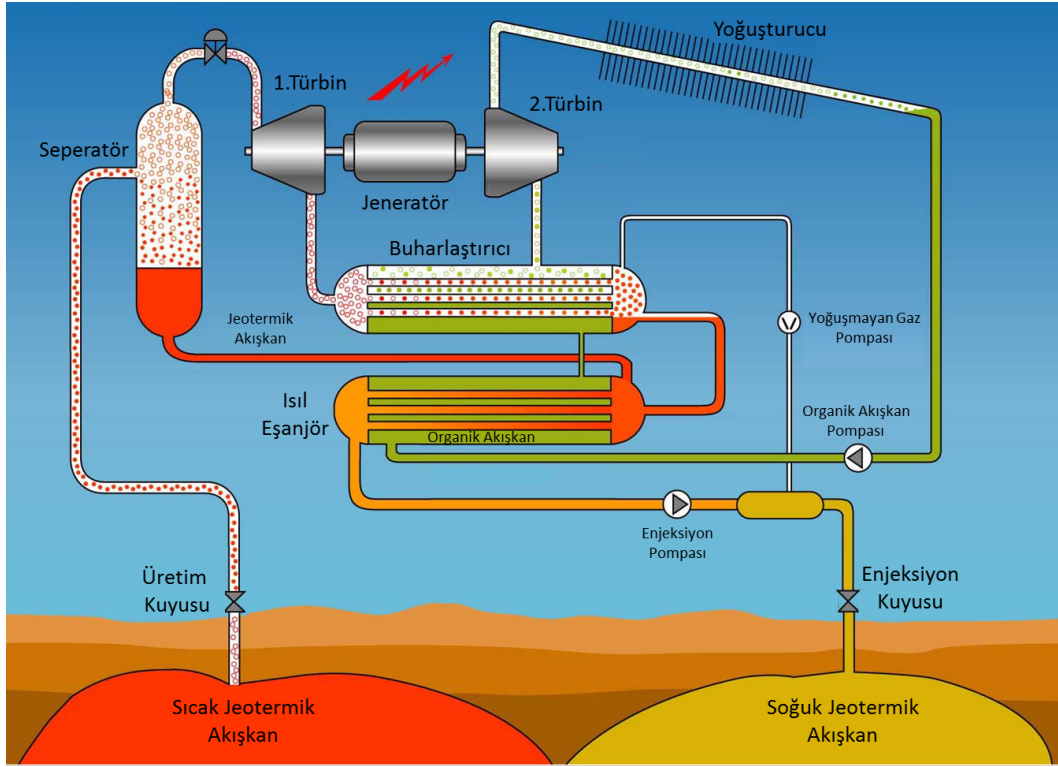
## ABSTRACT

As the energy need of mankind increases, the countries have entered into search for new energy sources. In this sense, Turkey is also making huge investments for energy production from geothermal resources. In general, geothermal energy is renewable energy and can be defined as the warming of water that is saturated by minerals among fault fractures of the heating rocks near magma. There are a lot of geothermal energy fields in Turkey. Metal-silicate scaling is one of the biggest obstacles for geothermal energy plants. This scaling is caused by the reduction of the solubility of the supersaturated fluid cropped out from underground due to loss of both pressure and temperature. The resulting metal-silicate structures can occur in different chemical structures according to the reservoir. Scaling causes congestion throughout the pipeline which is a major problem for energy production as well as reduce the thermal conductivity. Within the scope of this project; Tuzla Geothermal Field (Çanakkale) was selected as a model system. Geothermal fluids and metal-silicate scales were synthesized artificially at high temperature and pressurized autoclave system to simulate the field conditions. Scale synthesis was carried out under conditions similar to the field conditions (140 ° C and 3,5 bar) by using solution that have close chemistry to natural fluid. Polymers that can exhibit inhibitory features was synthesized to mitigate scaling. As well as synthesized polymers, the effect of PEG and PVA is also demonstrated in the same system. The resulting solid precipitate and decantant solution were separated by centrifugation. The concentration of ions in the decantate and the increase in the amount of the scale determine the inhibitor activity, respectively. As a result of all polymeric inhibition experiments, soluble silica concentration increased from 130 to 420 ppm and amount of scale decrease 20% by using PEG and PVSA.

**Keywords:** metal-silicate, inhibitor, geothermal energy, scaling

## 1. GİRİŞ

Jeotermal enerji ülkemizin enerji üretiminin artmasında rol oynayabilecek çok büyük bir potansiyele sahiptir. Bu kapsamda son yıllarda jeotermal enerji yatırımları artmaktadır. Enerji üretimi için magma'nın başka bir deyişle hala sıcak ve faal olan çekirdeğin ısıttığı yeraltında bulunan sulu akışkan rezervlerden faydalanılır. Bu rezervlerde bulunan jeotermal akışkanın sıcaklığına göre farklı amaçlar için sınıflandırılırlar[1-4]. Örneğin yüksek sıcaklığa sahip akışkanlar enerji üretimine daha uygunken, düşük sıcaklığa sahip olanlardan termal turizm için istifade edilir. Ülkemizde bu özelliklere uygun 1500 civarında su kaynağı bulunmaktadır [5]. Jeotermal rezervlerden elde edilen enerji için temsili bir akış şeması **Şekil 1.1.**'de gösterilmiştir.



**Şekil 1.1.** Jeotermal enerji üretimi akış şeması

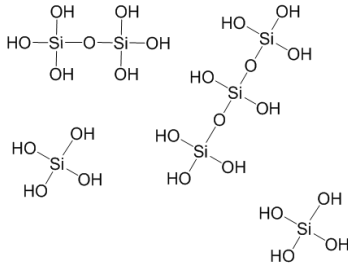
Rezervuar içerisinde yüksek basınç ve sıcaklık altında bulunan jeotermal akışkan metallerin klor, sülfür, flor, silikat gibi tuzlarını yüksek miktarda çözme kabiliyetine sahiptir[6-10]. Aşırı doygun akışkan yeryüzüne doğru çıkarak sıcaklığından faydalanılırken, sıcaklık ve basınç kaybı ile çözünürlük düşer. Asidik bir gaz olan CO<sub>2</sub>'nin ayrılması ile sistemin pH'sında bir artış görülür. Asit baz dengesinin baz yönünde bozulması ile akışkan içerisinde hidroksil grup sayısı artar ve metal hidroksitlerin ve silikanın amorf kolloid halinde çökmesine neden olur [11]. Akışkanın pH değişimi ile birlikte içerisinde bulunan metal ve silikat iyonları, *metal-silikat kabuk* yapısını oluşturmaya başlar (**Şekil 1.2**). Oluşan tortular çok zaman geçmeksizin



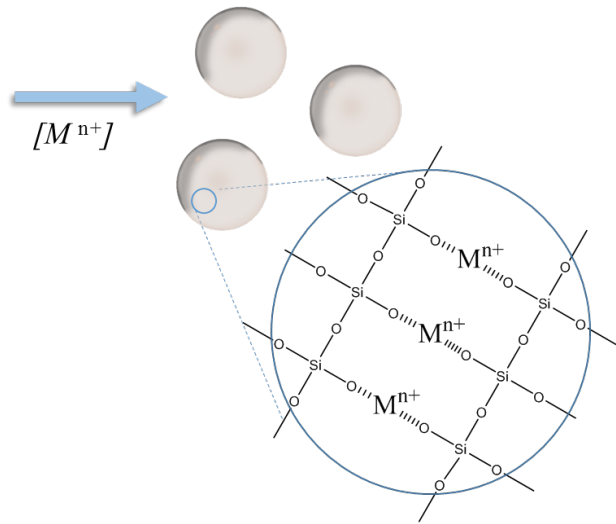
boru hatları içerisinde birikerek tıkanıklığa, daha da önemlisi boru çeperlerinde ısı iletimin düşmesine neden olurlar. Jeotermal enerjinin üretimi önündeki bu büyük engel ile günümüzde sadece hatların fiziksel temizliği yapılarak başa çıkılmaktadır. Jeotermal enerji santrallerinde bu fiziksel temizlik işlemi Si-O bağına kırabilecek HF gibi aşırı korozif asitler ile sistem durdurularak gerçekleştirilebilir [12-13]. Bu yöntem hem enerji üretiminin duraklamasına hem de akışkanı taşıyan hatlara zarar vermektedir[14-15].

Bu proje kapsamında, metal-silikat kabuk oluşumu için inhibitör görevi görebilecek kimyasalların, akışkan içerisinde yer alan iyonlarla etkileşimleri incelenmiştir. Genel olarak “kabuk” diye adlandırılan katı haldeki bu oluşumun kimyasal yapısı rezervuar çevresinde yer alan jeolojik kayalarla doğrudan ilintilidir. Bu nedenle yalnızca tek bir inhibitör ile bu oluşumu engellenmesi mümkün değildir. Kabuk oluşumunu engellenmesi için inhibitör geliştirilmesi doğrultusunda Çanakkale’de yer alan Tuzla Jeotermal Sahası rezervlerindeki kimyasal yapı hedef olarak seçilerek, sentezlenen inhibitör özelliği taşıyan polimerlerin bu bölgede yoğun miktarda yer alan  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+,3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  katyonları ve  $\text{SiO}_2$  ile olan etkileşimleri incelenmiştir.

#### Silika Monomer, Dimer ve Trimerleri



#### Metal-Silikat Tanecikleri



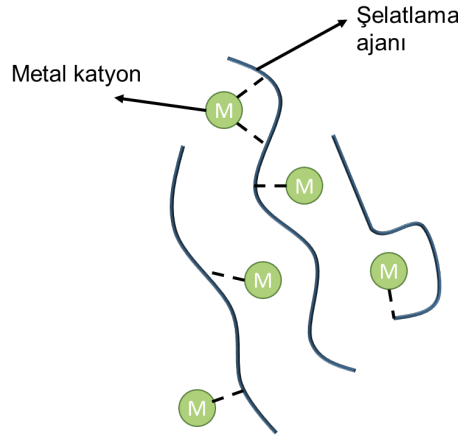
**Şekil 1.2.** Metal-silikat kabuk oluşumu şeması.

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Metal-silikat kabuk oluşumunun önlenmesi için öncelikle kullanılan inhibitörlerin jeotermal akışkan ile olan etkileşimleri ele alınmalıdır. Literatürde bu yönde yapılan birçok çalışma mevcuttur. Bu etkileşim iki genel mekanizma altında toplanabilir: i) Şelatlama ii) Dispersiyon.

### 2.1 Şelatlama Mekanizması ile Çalışan İnhibitörler

Şelatlama yöntemi, kimyasal ligandın iyonik bir yüzeye birincil ya da ikincil kuvvetlerle bağlanmasıdır. Şelatlama işlemi için kullanılan ligandlar genellikle organik yapıda bulunurlar. Kompleks madde oluşumu sayesinde iyonik yüzeyin reaksiyon vermesi ya da topaklanması engellenmiş olur. “Şelatlama” Yunanca kısaç anlamına gelen chelè sözcüğünden gelir, Türkçeye Fransızca chélation'dan, o dile de İngilizce chelation 'den girmiştir. Şelat terimi, ilk defa 1920'de Gilbert T. Morgan ve H.D.K. Drew tarafından kullanılmıştır [16]. Mekanizma Şekil 2.1'de şematik olarak tasvir edilmiştir.



Şekil 2.1. Şelatlama mekanizmasının şematik gösterimi.

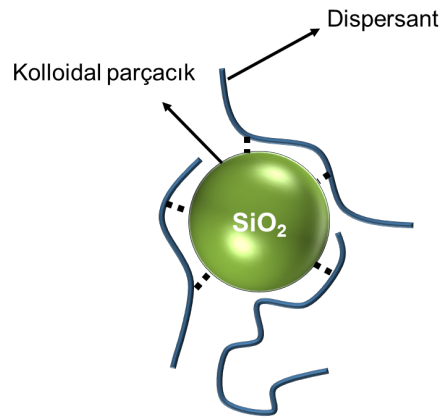
Şelatlama mekanizması ile ajanlar su içerisinde eser miktarda bulunan metallerin yarattığı kirliliğin önlenmesi ve bu metallerin geri kazanımı için kullanılabilirler[17-19]. Bunun yanı sıra bu ajanlar monomer haldeki silisik aside bağlanarak polimerleşmesini engelleyebilmektedir. Literatürde bu mekanizmaya yönelik PAMAM dendrimerleri, CATİN molekülü, PEI ve sülfirik asit ile çalışmalar mevcuttur. PAMAM dendrimerleri ağırlıklı olarak K. D. Demadis ve grubu [20-23] tarafından silika polimerizasyonu engellenmesi etkileri test edilmiştir. Bütün çalışmalarda 500 ppm (mg/L) başlangıç  $\text{SiO}_2$  derişimi ile başlanmış ve çözünür haldeki silisik asit miktarı takip edilerek hesaplanmıştır. PAMAM dendrimerlerinin farklı fonksiyonel özellikte uç grupları, farklı dallanma miktarlarına sahip olanları ve dozajları test edilmiştir.  $-\text{COOH}$  ve  $-\text{NH}_2$  uç gruplarına ve farklı dallanma oranına sahip PAMAM dendrimerlerinin antiskalant

performansları test edildiğinde önemli sonuçlar ortaya çıkmıştır. -COOH uç grubuna sahip dendrimerlerin engelleyici performansları olmadığı, buna ek olarak -NH<sub>2</sub> fonksiyonel uç grubuna sahip dendrimerlerin belli bir dallanma oranına kadar silikat polimerleşmesinde önemli bir rol oynadığı keşfedilmiştir. Bunun sebebi -COOH uç gruplarının sulu ortamda negatif yüklü -COO<sup>-</sup> olarak bulunduğu ve anyonik silisik asit molekülleri ve kolloidleri ile birbirlerini itmelerinden dolayı engelleyici özellik gösteremediğini söylenmektedir. Aynı şekilde -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> şeklinde suda bulunan amin uç grupları iyonik olarak negatif yüklü silisik asit molekülleri ile etkileşimde bulunup inhibitör özellik gösterebilmişlerdir. Ayrıca, 1. düzey dallanma miktarı optimumdur daha büyük dendrimer moleküller sterik engellerden dolayı silisik asit moleküllerinin arasına girememektedirler [21]. -NH<sub>2</sub> uç gruplarının silikat polimerleşmesini engellenmede fonksiyonel özellik gösterdiği saptansa da optimum dozajdan sonrasında topaklanma ve beyaz çökelmeler gözlenmiştir. Bu sebeple de katyonik yük yoğunluğunun etkisini hesaplamaya ve tersinir etkisini azaltmaya yönelik olarak çalışmalar yapılmıştır. PAMAM dendrimerlerinin katyonik yük yoğunluğunu azaltmak için karboksimetil inülin (CMI) molekülü daha önceden optimum dozajı belirlenmiş PAMAM dendrimeri çözeltisi içerisine farklı dozajlarla eklenerek çözünür silisik asit miktarları takip edilmiştir. Belirli bir dozaj miktarına kadar PAMAM-SiO<sub>2</sub> kompleks yapısı oluşumu engellenmesi ve dolayısı ile çözünür silisik asit miktarında artış gözlenmiştir. Optimum dozajın üzerindeki CMI miktarı tersinir etki göstermiş ve silikat polimerizasyonu artış göstermiştir. CMI molekülünün negatif yüklü -COO<sup>-</sup> grupları ile PAMAM dendrimerinin katyonik -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> gruplarının iyonik etkileşimleri gerçekleşmiş ve SiO<sub>2</sub> polimerleşmesi engellenmiştir [20, 24]. Katyonik yük yoğunluğunun etkisi farklı bir çalışmada ele alınmıştır. Çalışmaya göre, katyonik yük yoğunlukları farklı ve aynı fonksiyonel gruba sahip üç molekülün antiskalant performansları test edilerek pozitif yük miktarının önemi açığa çıkarılmıştır. Bu sebeple %25 birincil, %50 ikincil ve %25 üçüncül amin fonksiyonel gruplarına sahip polietilen imin (PEI), %55 akril amid grubu içeren PAMALAM molekülü ve ana çoğunluğu birincil amine olan PALAM molekülleri kullanılmıştır. Yapılan testler sonucunda en yüksek katyonik yüke sahip PEI molekülünün optimum dozajı en düşükken, pozitif yüklü fonksiyonel grup sayısı en düşük olan PAMALAM molekülünün optimum dozajının en yüksek olduğu saptanmıştır. Optimum dozaj seviyesinin üzerinde kullanıldığında her bir molekülde beyaz topaklanma yani, SiO<sub>2</sub>- polimer kompleksleri ortaya çıkmıştır [23]. Katyonik yük yoğunluğunun da tıpkı dozaj miktarı gibi bir optimum değeri olması gerekmektedir. Bir diğer çalışmada, monomer başına düşen pozitif yükün (DS) önemi tartışılmıştır. Bunun için katyonik inülin adı verilen (CATIN) moleküllerin farklı dozaj ve monomer başına düşen pozitif yük miktarları çalışılmıştır. CATIN 1, 2 ve 3 molekülleri sırası ile DS değerleri artan sıra ile adlandırılıp, CATIN 1 molekülünün en düşük DS değerine sahip olması ve silika polimerizasyonu engellenmesinde en yüksek optimum dozaj seviyesine

sahip olduğu anlaşılmıştır. Yani monomer başına düşen pozitif yük miktarı dozajı azaltmak ve performansı arttırmak için daha yüksek olmalıdır. Sonuçlara göre CATIN 2 ve 3 moleküllerinin sırası ile optimum dozaj değerleri 20 ppm ve 10 ppm şeklindedir. Buna ek olarak CATIN 1 molekülüne göre daha yüksek performans göstermektedirler [25].

## 2.2 Dispersiyon Mekanizması ile Çalışan İnhibitörler

Dispersiyon yöntemi, ortam içerisinde oluşumu istenmeyen malzemelerin henüz zerre halinde iken topaklanmaya karşı kararlı hale getirilmesi olarak tanımlanır. Bu kimyasallar yapıtaşlarının arasında sterik engel (bir tür yastık) oluşturarak daha büyük karmaşık yapıların (kabuk) oluşmasının önüne geçer [26]. **Şekil 2.2'**de silika oluşumunun dispersiyon yöntemiyle inhibe edilişi şematik olarak gösterilmiştir. Daha detaylı olarak, dispersiyon (dağıtıcı) moleküllerin çalışma prensibi, monomer halden kolloid silika haline dönüşmüş silikat moleküllerinin bir araya gelerek daha büyük yapılar oluşmasını engellemek şeklindedir. Çünkü şelatlama yöntemi ile engellenemeyen silikat molekülleri dağıtıcı moleküller yardımı ile stabil hale getirilmelidir. Bu amaçla literatürde polietilen glikol (PEG) molekülünün değişik moleküler ağırlıkları çalışılmıştır. PEG molekülünün 1.550 ve 20.000 kDa moleküler ağırlığındaki test deneylerinde en iyi sonucu 1.550 kDa olan en iyi sonucu vermiştir. Deneyler 8 saat boyunca ölçülen çözünür haldeki silisik asit molekülünün takip edilmesi ile elde edilmiştir. Optimum dozaj değeri de 100 ppm olarak saptanmıştır [27]. PEG molekülü koloidal silika yüzeyini hidrojen bağı ile çevrenmektedir. Bu sayede kolloid silika molekülleri birbirlerinden uzaklaştırılmış ve polimerleşmesi engellenmiş olur.



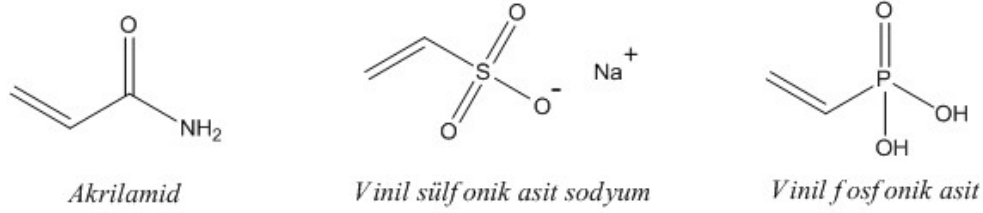
**Şekil 2.2.** Dispersiyon mekanizmasının şematik gösterimi.

### 3. GEREÇ ve YÖNTEM

#### 3.1. Kimyasallar ve Kullanılan Yöntemler

Hem Tuzla Jeotermal Sahası'nda görülen doğal kabuk özelliklerine sahip yapay kabuk sentezi hem de inhibitör denemelerinin gerçekleştirilebilmesi için  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck, Kenilworth, NJ, A.B.D.),  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, A.B.D.) ve  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (% 35,5  $\text{H}_2\text{O}$  içinde) (Carl Roth, Karlsruhe, Almanya) kullanılmıştır.  $\text{SiO}_2$  kaynağı olarak kullanılan  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  içerisindeki  $\text{SiO}_2$  2 g/L olacak şekilde seyreltilmiştir.

Proje kapsamında polimerik inhibitör sentezi için AM, VSA (%25  $\text{H}_2\text{O}$  içinde) ve VPA Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, A.B.D) firmasından tedarik edilmiş, komonomer olarak kullanılmıştır (Bkz. **Şekil 3.1.**). Reaksiyonlarda başlatıcı olarak 4,4'-azobis(siyanovalerik asit) (ACVA) ve amonyum persülfat (APS) kullanılmıştır. Bunun yanı sıra kolloidlerin stabilizasyonu için dispersiyon özellik gösterebilecek PEG ( $M_w$ : 400, 1500, 6000 g/mol) ve PVA ( $M_w$ : 30.000-70.000 (%88 hidroliz), 31.000-50.000 (%99 hidroliz), 88.000-97.000 g/mol (%88 hidroliz)) polimerleri kullanılmıştır.

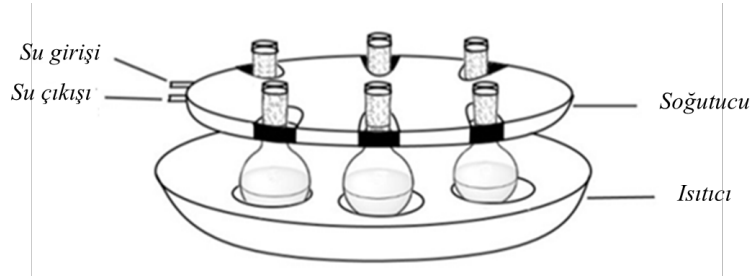


**Şekil 3.1.** Polimerik inhibitör sentezinde kullanılan monomerler.

Elde edilen polimerlerin kimyasal yapıları Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR, Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, A.B.D.) ve Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR, Varian V NMR 400, Palo Alto, CA, A.B.D.) ile incelenmiştir. Metal-silikat kabuk yapılarının, kristal yapılarını aydınlatmak için XRD (Philips X'Pert Pro, Eindhoven, Hollanda) ( $2\theta=5-80^\circ$ , std.), elementel kompozisyonunu belirlemek için XRF (Spectro iQ II, Kleve, Almanya), morfolojisini incelemek için SEM (FEI Quanta 250 FEG, Oregon, A.B.D.), yüzeyi ile ilgili olarak atomik ve moleküler bilgi almak için XPS (K-Alpha, Massachusetts, USA), paramanyetik özelliklerini incelemek içinse EPR (Adani CMS 8400, Minsk, Belarus) (20 dB) kullanılmıştır. Kabuk dışında kalan sıvı fazda çözünebilir türdeş  $\text{SiO}_2$  (monomer, dimer, trimer ve tetramer) miktarını saptamak için UV-spektrofotometrede (Hach DR 5000, Colorado, A.B.D.) kolorimetrik silika-molibdat yöntemi, metal katyonların miktarı içinse ICP-MS yöntemi kullanılmıştır. Denemeler, yüksek sıcaklık ve basınçlı kapalı otoklav reaktörde (Buchiglasuster, Uster, İsviçre) gerçekleştirilmiştir.

### 3.2. Yapay Kabuk Sentezi

Araştırmalara ilk olarak 6 adet 250 mL hacimli balon konacak şekilde haznesi olan geri akış (*reflux*) sistemi (**Şekil 3.2.**) ile başlandı. Reflux sisteminde daha önce yapılmış literatür araştırmaları sonucunda belirlenen D.L. Gallup' un çalışmasındaki derişimler ile (**Çizelge 3.1.**) 100 mL hacimde ile çalışmalar gerçekleştirildi. Bu çalışmalarda jeotermal akışkan bileşenlerinin derişimleri ve reaksiyon süresi üzerine çalışmalar yapıldı (**Çizelge 3.2.**).

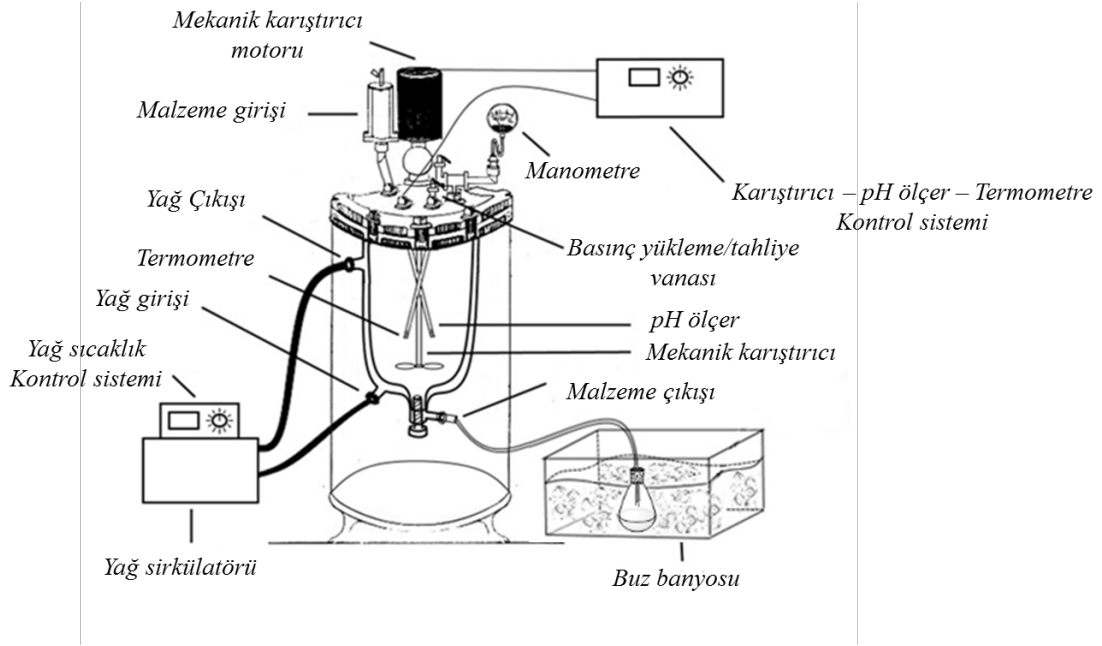


**Şekil 3.2.** Geri akış (*reflux*) sisteminin şematik gösterimi.

**Çizelge 3.1.** Literatürden alınan ve geri akış sisteminde kullanılan başlangıç derişimleri (ppm) [28].

[Fe <sup>2+</sup> ]	[Mg <sup>2+</sup> ]	[Ca <sup>2+</sup> ]	[Na <sup>+</sup> ]	[SiO <sub>2</sub> ]
927	404	665	382	285

Geri akış sisteminde ancak atmosfer koşulları altında deney yapılabilir. Basınç 1 atm, sıcaklık ise kullanılan çözücünün, bizim sistemimizde suyun kaynama sıcaklığı ile sınırlıdır. Bu nedenle elde edilen yüzeysel bilgiler doğrultusunda yüksek basınç ve sıcaklıklı otoklavda (**Şekil 3.3.**) jeotermal sistemlerin laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiştir. Otoklav sistemde gerçekleştirilen yapay kabuk sentezlerinde ise farklı bileşen derişimlerinin yanı sıra basınç ve sıcaklık değerleri de kontrol edilebilmektedir (**Çizelge 3.2**). Sisteme yüklenen jeotermal akışkanın yüksek basınç ve sıcaklık altından atmosferik şartlara hızla düşürülmesi için buz banyosu kullanılmıştır. Tuzla Jeotermal Sahası koşullarına en uygun yapay kabuk 137,6 °C ve 3,2 bar'da 45 dk. sonunda elde edilirken, başlangıçtaki jeotermal akışkan, 200 mL deiyonize suyun içerisine FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (aq), MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (aq), CaCl<sub>2</sub> (aq) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (aq) ve Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (aq) tartılarak hazırlanmıştır.



**Şekil 3.3.** Otoklav sisteminin şematik gösterimi.

**Çizelge 3.2.** Yapay kabuk sentezi için kullanılan başlangıç değerleri.

Deneme	[Fe <sup>2+</sup> ]	[Mg <sup>2+</sup> ]	[Ca <sup>2+</sup> ]	[Na <sup>+</sup> ]	[SiO <sub>2</sub> ]	T <sub>max</sub>	P <sub>max</sub>	Soğutma şekli
1*	927	404	665	600	285	90	1	Yavaş
2*	927	404	1330	1147	1000	90	1	Yavaş
3*	927	404	1330	1912	2000	90	1	Yavaş
4	927	404	665	382	285	136,5	5	Yavaş
5	927	404	665	382	285	131,6	3,5	Yavaş
6	927	404	665	382	285	132,8	3,5	Hızlı
7	927	808	166	95	285	139,5	5,2	Hızlı
8	927	404	1330	1147	997	137,5	3,5	Hızlı
9	927	404	1330	1912	2000	137,6	3,2	Hızlı
10	927	404	1330	382	9970	137,6	3,2	Hızlı

\*Geri akış sistemi ile yapılan denemeler

### 3.3. Polimerik İnhibitörlerin Sentezi

1 g (14 mmol) AM, 20 mL deiyonize suda çözüldü. Çözeltinin içinden 10 dakika boyunca azot geçirildi. 31,9 mg (0,14 mmol) APS başlatıcı olarak çözeltiliye ilave edildi. Reaksiyon 55 °C'de inert atmosferde 25 dakika sürdürüldü. Reaksiyon sonucu elde edilen kıvamlı çözelti 50 mL

metanol içinde çöktürüldü ve süzüldü. Elde edilen poliakrilamid (PAM), 50 °C'de 12 saat boyunca etüvde kurutuldu.

4 mL (2,52 M) VSA çözeltisi ve 16,5 mg (0,07 mmol) APS tartılarak reaksiyon kabı içinde homojenize edildi. Çözeltiden azot gazı geçirilerek serbest oksijen temizlendi. Reaksiyon 50 °C'de inert atmosfer altında 12 saat boyunca sürdü. Reaksiyon sonucu elde edilen poli(vinil sülfonik asit) sodyum (PVSA), 40 mL metanol içinde çöktürüldü ve 6000 rpm'de 30 dakika boyunca santrifüj edilerek çözeltiden ayrıldı. Ayrılan beyaz toz formundaki polimerler 50 °C'de 2 saat boyunca kurutuldu.

1,08 g (10 mmol) VPA içine; 0,5 mL deiyonize su ve 2,5 mg (0,01 mmol) ACVA tartıldı. Çözelti homojenize edilip, içinden azot gazı geçirilerek serbest oksijen uzaklaştırıldı. Reaksiyon 85 °C'de 4 saat boyunca gerçekleştirildi. Elde edilen çözelti su ile seyreltildi. Çözelti, selüloz membranda diyaliz edilerek, reaksiyona girmeyen monomerler ayrıldı. Çözücü liyofilizatör yardımı ile kurutularak uzaklaştırılıp elde edilen poli(vinil fosfonik asit) (PVPA) 40 °C'de 2 saat boyunca kurutuldu.

Poli(akrilamid-ko-vinil sülfonik asit sodyum) (PAM-ko-VSA) sentezi için 0,54 g (7,6 mmol) AM ve 4 ml (2,52 M) VSA çözeltisi, 20 mL deiyonize suyun içine tartıldı. Ortamdaki serbest oksijeni yok etmek için çözelti içinden azot gazı geçirildi. Reaksiyon başlatıcısı olarak 34,7 mg ( $15,2 \times 10^{-2}$  mmol) APS çözeltiye eklendi. Reaksiyon azot atmosferinde 55 °C'de 12 saat boyunca sürdürüldü. Elde edilen renksiz çözelti 4 saat boyunca diyaliz edilerek, reaksiyona girmemiş monomerler uzaklaştırıldı. Metanol ilavesi ile sentezlenen polimer çöktürüldü ve 50 °C'de 2 saat boyunca kurutuldu.

0,54 g (7,6 mmol) AM, 0,82 g (7,6mmol) VPA ve 20 mL deiyonize su reaktör içine tartıldı. Su içerisinde bulunan serbest oksijeni temizlemek için çözelti 10 dakika boyunca karıştırılarak içinden azot gazı geçirildi. Başlatıcı olarak 34,7 mg (0,152 mmol) APS ilave edilerek 60 °C'de 12 saat boyunca reaksiyon sürdürüldü. Çözelti etanol içerisine yavaşça damlatılarak poli(akrilamid-ko-vinil fosfonik asit) (PAM-ko-VPA) kopolimeri çöktürüldü. Süzülerek ayrılan katı madde 45 °C'de 24 saat kurutuldu.

Poli(vinil sülfonik asit sodyum-ko-vinil fosfonik asit) (PVSA-ko-VPA) kopolimeri sentezi için 4 g (7,6 mmol) VSA çözeltisi, 0,82 g (7,6 mmol) VPA ve 20 mL deiyonize su reaktör içine tartıldı. Çözelti içerisinden 10 dakika boyunca azot geçirildi. Başlatıcı olarak 34,7 mg (0,152 mmol) APS ilave edilerek, reaksiyon 60 °C'de 12 saat boyunca sürdürüldü. Çözelti aseton içerisine damlatılarak polimer çöktürüldü. Çöken beyaz kristaller süzülerek 45 °C'de 12 saat boyunca kurutuldu.

Tüm monomerlerin bir arada kullanıldığı terpolimer sentezi için, 0,71 g (10 mmol) AM, 1,08 g (10 mmol) VPA, 5,2 g (10 mmol) VSA çözeltisi ve 35 mL deiyonize su reaktör içine tartıldı. Çözeltiden 10 dakika boyunca azot geçirildi. 68,4 mg (0,3 mmol) APS ilave edilerek 60 °C'de 12 saat boyunca reaksiyon sürdürüldü. Çözelti aseton içerisine yavaşça damlatılarak



poli(akrilamid-ko-vinil sülfonik asit sodyum-ko-vinil fosfonik asit) (PAM-ko-VSA-ko-VPA) terpolimeri çöktürüldü. Süzülerek ayrılan katı madde 45 °C'de 24 saat kurutuldu. Sentezlenen tüm polimerlere ait reaktantların miktarı, sıcaklık, başlatıcının molar oranı ve ürün verimi verileri ayrıca **Çizelge 3.3**'te gösterilmiştir.

**Çizelge 3.3.** Polimerik inhibitör sentezi verileri

	AM, g	VSA, g	VPA, g	Sıcaklık, °C	Başlatıcı oranı (APS) % mol	Verim, %
PAM	1	-	-	55	1	85
PVSA	-	4	-	50	1	90
PVPA	-	-	1.08	85	1*	60
P(AM-ko-VSA)	0.54	4	-	55	1	80
P(VSA-ko-VPA)	-	4	0.82	60	1	65
P(AM-ko-VPA)	0.54	-	0.82	50	1	60
P(AM-ko-VSA-ko-VPA)	0.71	5.2	1.08	60	1	50

\*ACVA

### 3.4. İnhibitör Denemeleri

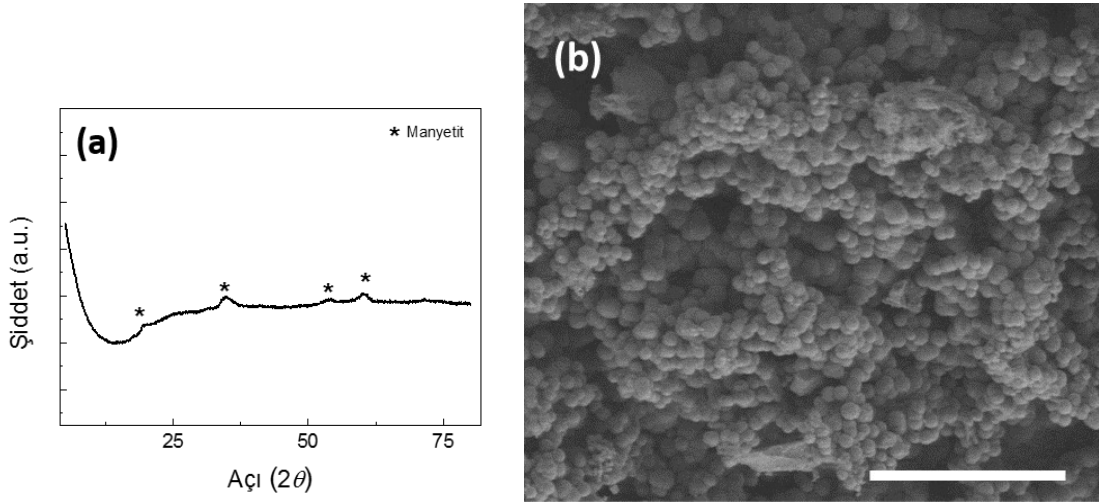
Sentezi gerçekleştirilen polimerlerin ve diğer polimerlerin (PEG, PVA) inhibitör etkileri, akışkan içerisinde yer alan bileşenler ( $Fe^{2+,3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $SiO_2$ ) ile olan etkileşimleri, jeotermal saha değerleri simüle ederek basınçlı otoklav sisteminde denenmiştir. Yapılan denemelerde akışkan içerisinde oluşan iki faz (katı çökelti ve geriye kalan dekantant sıvı) ayrı ayrı incelenmiştir. Denemeler sırasında jeotermal akışkanın başlangıç bileşenleri, Tuzla Jeotermal Sahası'na en yakın kimyasal kompozisyonu oluşturacak şekilde seçilmiş ve inhibitör kullanılmayan deneme *kontrol* denemesi olarak isimlendirilmiştir. Her bir inhibitör toplam akışkan içerisinde (250 mL) 25, 50 ve 100 ppm derişimde olacak şekilde hesaplanmış ve 50 mL deiyonize suyun içerisinde çözülerek reaktörden çıkan akışkana soğutma öncesi eklenmiştir. Atmosferik değerlere düşen basınç-sıcaklık ile birlikte gerçekleşen kabuklaşma katı ve sıvı olarak iki ayrı faza ayrıştığından, karışım santrifüj (6000 rpm, 30 dk.) ile ayrıştırılmış ve analizler gerçekleştirilmiştir.

## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1 Sahadan Elde Edilen Numunelerin Tanımlanması

#### 4.1.1. Kabuk Analizi

Tuzla Jeotermal Sahası'ndan temin edilen kabuk örnekleri elementel kompozisyon, kristal morfolojisi ve paramanyetik özellikleri açısından ayrı ayrı incelenmiştir. Kabuk için elde edilen X-ışını difraktogramı **Şekil 4.1a**'de verilmiştir. Doğada silika; kuvarz, tridimit, kristobalit gibi çeşitli kristal yapıda çökebilir[29-31]. Bu kristal yapılardan en çok gözlenen kuvarz olmasına karşın doğal kabuğun kırınım sinyalleri incelendiğinde yapının genel olarak amorf olduğu anlaşılmıştır. Bununla birlikte manyetit mineraline eşdeğer kırınım açıları gözlenmiştir.



**Şekil 4.1.** Sahadan temin edilen kabuğun (a) XRD verisi ve (b) SEM görüntüsü (ölçek 20  $\mu\text{m}$ )

Kabuğun morfolojisi SEM ile de aydınlatılmış olup, yapıya ait görüntüler **Şekil 4.1b**'de verilmiştir. Doğal kabuğun heterojen yapıda olduğu ve 1  $\mu\text{m}$ 'den küçük boyutlu küresel bir yapı içerdiği gözlenmektedir. Bu özellik, kabuğun ana bileşenlerinden biri olarak kabul edilen silikanın varlığı ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Zira silika, sulu ortamda silisyum alkoksitlerden meydana gelirken yüzey enerjisini düşürmek için küre şeklinde büyümektedir. Buna ek olarak, bu SEM görüntüsünde açıkça görülme de, ince plakaların kontrollü bir küresel birikintisi de mevcuttur. Bu yapı muhtemelen  $\text{Fe}^{2+}$  ve  $\text{Mg}^{2+}$  iyonlarından oluşan bir ikili katmanın oluşumuna dayandırılabilir. Bu katyonlar, katmanlar arasında bulunan hidroksit gibi negatif yüklü iyonlarla birkaç angström uzaklıkla ayrılmış, pozitif yüklü tabakalar oluştururlar. Oluşan bu ara katmanlar XRD sinyalleri ile de uyum sağlamaktadır.

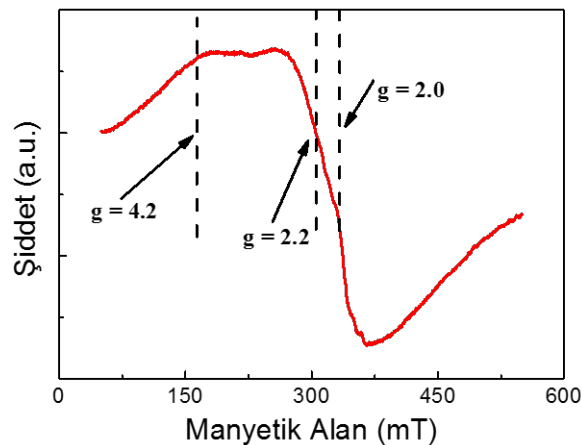
Kabuğun kimyasal bileşimi XRF ile tayin edilerek, **Çizelge 4.1.**'de gösterilmektedir. Buna göre malzemelerin Si, Fe, Mg, Na ve Ca elementlerinin karışımından oluştuğunu

anlaşmıştır. Numuneler, yapısal oluşumlarına dair bir fikir edinmek için elementel analize tabi tutulmuştur.

**Çizelge 4.1.** Sahadan temin edilen kabuğun kütlece yüzde bileşimi.

Fe <sup>2+/3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	SiO <sub>2</sub>
18,2	6	1,4	1,5	43

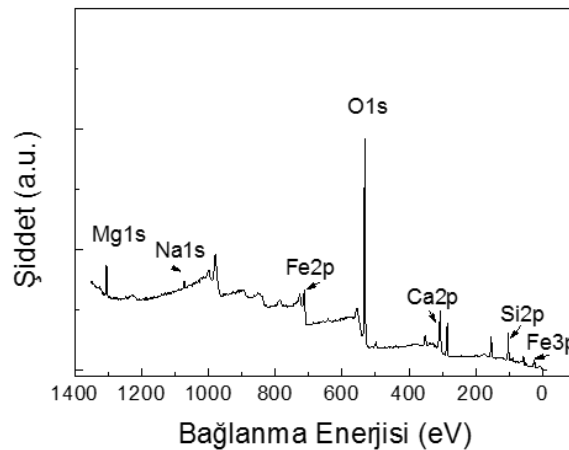
EPR spektroskopisi bu çalışmada kullanılan tekniklerden biridir ve paramanyetik olan geçiş metali iyonlarının varlığını göstermek için güçlü bir yöntem sunmaktadır [32]. Kabuklarda demir türevlerinin bulunması, EPR'nin uygun ölçümler için kullanılmasını sağlar [33]. Genel olarak, Fe<sup>3+</sup> iyonları (d<sup>5</sup>, S=5/2), oksijen, su veya hidroksil gibi zayıf alan ligandlarının bulunduğu ortamda yüksek devirli bir elektronik konfigürasyonda bulunur [34]. Ayrıca, kimyasal çevreye göre, Fe<sup>3+</sup> türevleri farklı g değerleri olan EPR sinyalleri verirler. Fe<sup>3+</sup> 'ün olağan X-bandı EPR sinyalleri g ≈ 4,2-4,3, g ≈ 2,2 ve g ≈ 2,0'da gözlemlenir[35]. Literatürde bu EPR sinyalleri için alternatif yorumlar mevcut olmakla birlikte, yaygın olarak kabul edilenler görevler sırasıyla şunlardır: tetrahedral bir ortamdaki demir iskeleti, demir oksit türevleri ve bozunmuş oktahedral bir ortamda karşılıklı bağlanmış demir iyonları [36]. Oda sıcaklığında alınan X-bant EPR spektrumları **Şekil 4.2.**'de gösterilmiştir. Buna göre, g= 2,2'de şiddetli sinyal gözlenirken, g ≈ 4,2'de zayıf bir sinyal alınmıştır. Alınan bu sinyallerden şiddetli olanı kabuktaki demir oksit kümelenmelerini, zayıf olan ise iskelet içerisindeki Fe<sup>3+</sup>'ya yükseltgenmiş olan iyonları göstermektedir.



**Şekil 4.2.** Tuzla sahasından temin edilen doğal kabuğun X-bant EPR spektrumu.

Tuzla jeotermal sahasından temin edilen doğal kabuğun kimyasal bileşimlerini incelemek için XPS kullanılmıştır. Atomların bağlanma enerjileri, malzemelerin yapısı hakkında bilgi verir.

**Şekil 4.3.**, temin edilen kabuğun XPS spektrumu yoğun bir oksijen (O 1s) sinyali ve Mg 1s, Fe 2p, Fe 3p, Si 2p, Ca 2p ve Na 1s'in zayıf sinyallerini göstermektedir. Kabuğun O 1s bağlanma enerjisi 532 eV'da gözlenmiştir. Jensen ve grubu, 532,8 eV'da gözlenen sinyali SiO<sub>2</sub> kafes yapısında bulunan oksijenlerin (ayrıca köprü oluşturan oksijenler olarak da adlandırılır), dördünün de silikon atomlarına bağlanması olarak tanımlamıştır. Kabukta ölçülen değer 532,8 eV'luk referans bağlanma enerjisi ile karşılaştırıldığında, SiO<sub>2</sub> kafesine bağlı olmayan oksijenlerin (ayrıca köprü oluşturmeyen oksijenler olarak da adlandırılır) varlığına bağlanabilir. Köprü oluşturmeyen oksijenlerden salınan bağların yük dengesi, metal katyonlarının varlığı ile karşılanır. Öte yandan bağlanmış silikon atomları ile ilişkili olarak, 102,7 eV'luk literatüre nazaran daha düşük bir bağlanma enerjisi ölçülmüştür. Düşük bağlanma enerjisi, metal iyonlarının nüfuz ettiği tetrahedral SiO<sub>2</sub> kafesindeki Si-O bağlarının nispeten yokluğu ile açıklanabilir. Normal olarak Na1s bağlanma enerjisi 1071,5 eV'dur. Na atomlarının bağlanma enerjisindeki artış, atomların diğer iyonik atomlara bağlanması ve dolayısıyla NaCl kristalleri ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde, Ca 2p'nin literatürde yer alan değerine göre bağlanma enerjisinde bulunan artış, kabukta kristalin bir kalsiyum tuzu oluşumu ile ilişkili olabilir. Fe2p ve Fe3p'nin referans bağlanma enerjileri literatürde sırasıyla 711,0 ve 55,6 eV olarak verilmiştir. Bu referans değerleri hematit (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe2p) ve manyetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe3p) karşılık gelmektedir. Yapılan ölçümlerde kabukta her iki demir bileşiği için daha büyük bağlanma enerjisi değerleri gözlenmiştir. XRD ve EPR çalışmalarının sonuçları, demirin hem manyetit kristaller halinde hem de amorf silika ağında demir kümeleri halinde çözünmüş olduğunu ortaya koymaktadır. Buna karşın XPS analizi, kabuk içindeki demirin farklı yapılarını açıkça ayırt edememiştir. Ölçümü yapılan ve referans bağlanma enerjileri **Çizelge 4.2.**'de verilmiştir.



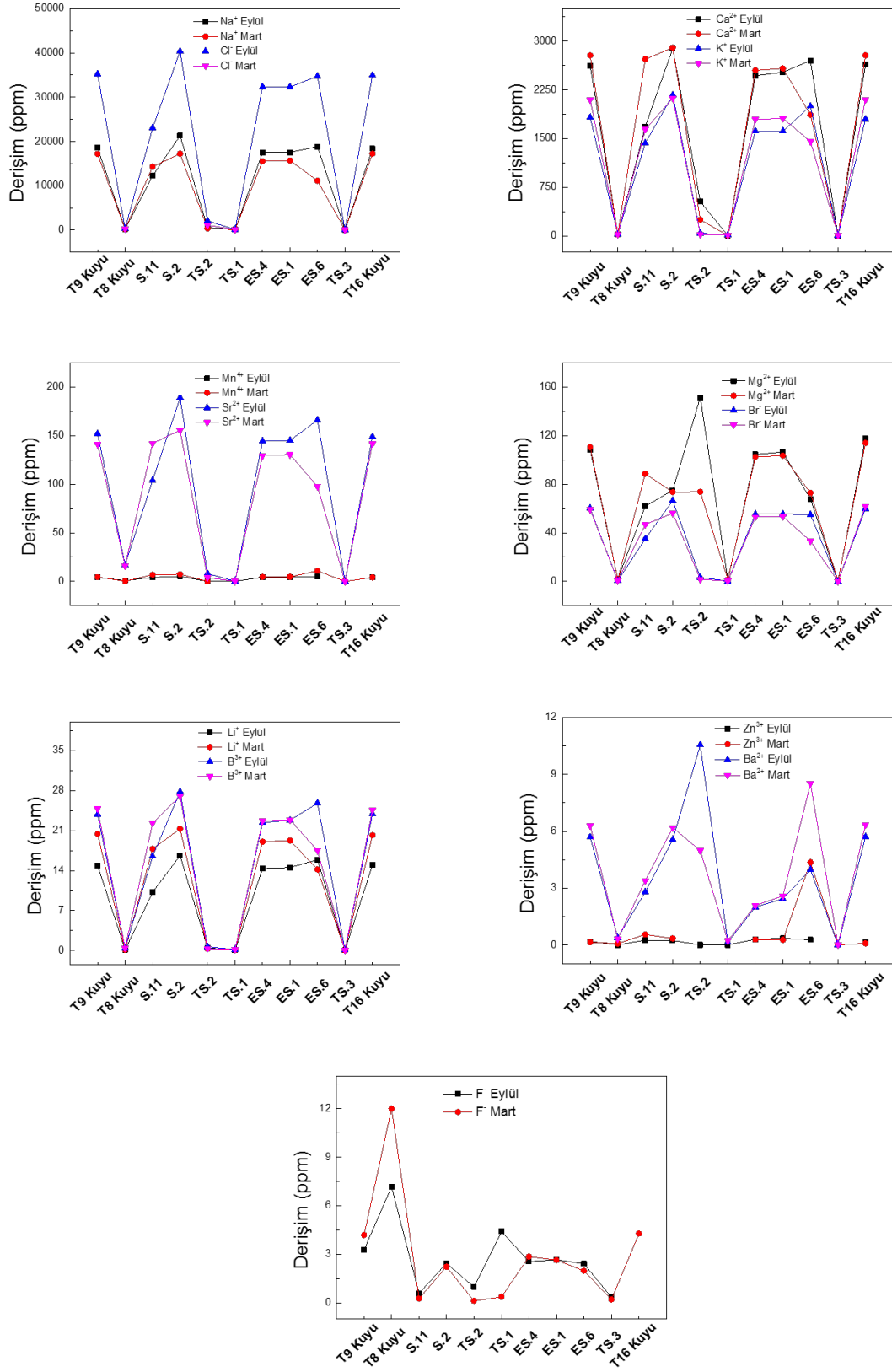
**Şekil 4.3.** Sahadan temin edilen kabuğun XPS spektrumu.

**Çizelge 4.2.** Sahadan temin edilen kabuğun ve referans bileşiklerin bağlanma enerjileri (eV)

Bağlanan Atom	Bağlanma Enerjisi	Referans Bileşikler
O 1s	532,0	532.8 (SiO <sub>2</sub> ) [37]
Si 2p	102,7	103.5 (SiO <sub>2</sub> ) [37]
Na 1s	1072,5	1071.5 (Na <sub>2</sub> O) [38]
Fe 2p	712,1	711.0 (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) [39]
Fe 3p	56,6	55.6 (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) [39]
Mg 1s	1304,2	1304.5 (MgO) [40]
Ca 2p	351,7	347.2 (CaCO <sub>3</sub> ) [41]

#### 4.1.2. Jeotermal Akışkan Analizi

Tuzla Jeotermal Sahası'nda yer alan üreim kuyulardan (T8, T9 ve T16) ve kaynaklardan (S-2, S-11, TS-1, TS-3, ES-1, ES-4 ve ES-6) jeotermal akışkanlar temin edilmiştir. Eser miktarda bulunan elementlerin oksijen komplekslerinin oluşumunu önlemek için örnekler, gözenek çapı 0.45 µm olan filtre kağıdı kullanılarak filtrelenerek, ağır metaller için 0,5 N HNO<sub>3</sub> ile pH≤2 olacak şekilde muhafaza edilmiştir. Ana katyonların ve ağır metallerin kimyasal analizleri (B<sup>3+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Cr<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup> ve Zn<sup>2+</sup>) için ICP-MS; diğer iyonlar içinse (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> ve K<sup>+</sup>) IC ve (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) titrasyon ile belirlenmiştir. Jeotermal akışkanların derişimce baskın iyonları sodyum ve klorürdür. Yüksek Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> ve Fe<sup>2+</sup> içeriğine sahip olan jeotermal akışkanın kırmızımsı-siyah rengi, trakit, andezit ve trakit-andezitten oluşan Miyosen volkanik kayaçları içerisinde bulunan ferromagnezyen minerallerin çözünmesiyle ilişkilidir. Bu kayaçlar oldukça değişken olup kuvars, K-feldispat, biyotit, amfibol, sanidin, kalkopirit, pirit ve hematit içerir. Jeotermal akışkanlardaki Li<sup>+</sup>, B<sup>3+</sup> ve Sr<sup>+</sup> gibi iyon derişimlerinin sahada yüksek olduğu ve sırasıyla 20, 25 ve 180 ppm'e ulaştığı gözlenmiştir (**Şekil 4.4.**). Bu durum, magmatik kayaçların varlığı ile ilişkilidir, ancak kabuklaşma sürecinde aktif rol oynamayan bu iyonlar kabuklaşma için geliştirilen potansiyel inhibitör etkileşimleri için yapılan çalışmalarda ihmal edilmiştir. Öte yandan, akışkanda Fe<sup>2+,3+</sup> derişiminin, çözünürlük sabiti (2x10<sup>-39</sup>) göz önünde bulundurulduğunda, beklendiği gibi az olduğu gözlenmiştir. NaCl mineralince zengin olduğu bilinen sahada, akışkandaki Na<sup>+</sup> derişiminin diğer iyonlara göre oldukça fazla olduğu (30-40 g/L) saptanmıştır.



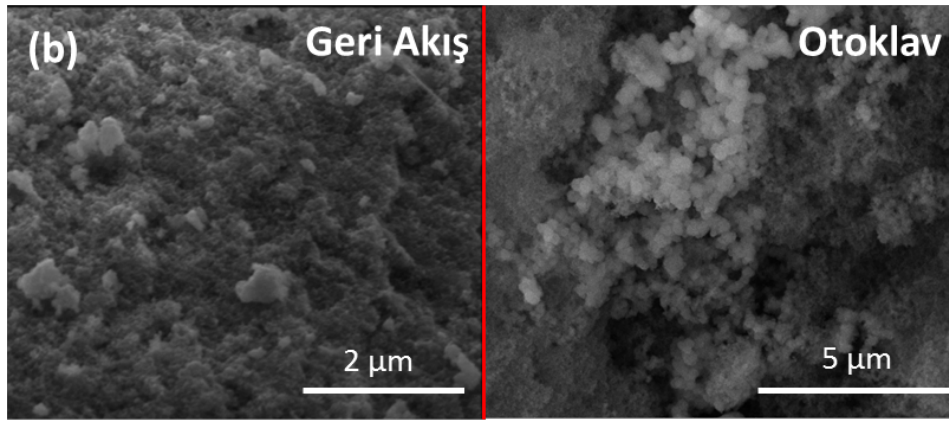
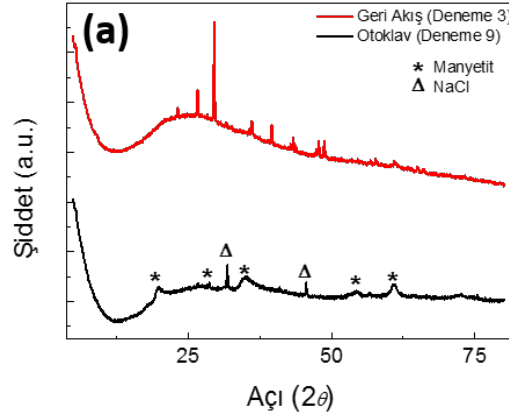
**Şekil 4.4.** Sahadan temin edilen jeotermal akışkanlar içerisindeki iyon derişimleri.

## 4.2. Yapay Numunelerin Tanımlanması

Doğal kabuktan elde edilen bilgiler ışığında kabuğun benzeri laboratuvar koşullarında elde etmek amacıyla projenin 6 ayında geri akış (reflux) düzeneği ile atmosferik koşullarda denemesi yapılmıştır. Basınçlı otoklav sisteminin temini ile birlikte saha şartlarına uygun laboratuvar denemelerine başlanmıştır. Her iki sistemde de reaksiyon sonunda elde edilen karışımlar santrifüj edilerek oluşan metal-silikat kabuk ayrılmıştır. Öte yandan kalan sıvı faz (süzüntü) ise yine elementel analizlere tabi tutulmuştur.

### 4.2.1. Kabuk Analizi

Geri akış ve otoklav sistemde elde edilen yapay kabuğun morfolojik ve kristal yapısı sırasıyla SEM ve XRD kullanılmıştır. Bu analizlere ait difraktogramlar ve mikroskop görüntüleri **Şekil 4.5.**'te verilmiştir. Buna göre kabuklardan geri akış sistemiyle elde edilmiş olan, yüksek oranda kalsit kristali içerdiği anlaşılmıştır. Bu durum geri akış sisteminin yeterli sıcaklığa ulaşamamasından dolayı ortamdaki  $Ca^{2+}$  iyonunun  $CO_3^{2-}$  ile vereceği reaksiyona daha uygun koşul hazırlamasından kaynaklanır. Nitekim geri akış düzeneği ile elde edilen kabuğun kristal yapısı doğal kabukla benzerlik göstermemektedir. Öte yandan otoklav sistemi ile elde edilen kabuğun kristal yapısında  $32^\circ$  ve  $44^\circ$  de gözlemlenen kırınım sinyallerinin NaCl kristalinden ileri geldiği, yapının geriye kalanındaki geniş sinyallerin manyetite ait olduğu anlaşılmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde, geri akış sistemi ile elde edilen kabukta amorf yapı üzerinde kalsit kristalleri gözlenmiş, otoklav sistemi ile elde edilen kabukta ise mikron altı ölçekte amorf silika küreleri gözlenmiştir.



**Şekil 4.5.** Otoklav ve geri akış sistemleri ile sentezlenen metal silikat kabuklarının (a) XRD verileri ve (b) SEM görüntüleri

Sahadan temin edilen kabuğun kimyasal yapısına en yakın kompozisyonu elde etmek için başlangıç derişimi çeşitlendirilmiştir. Bunun sonunda elde edilen kabuklar XRD ile incelenmiş olup, kütlece kabuk kompozisyonu **Çizelge 4.3.**'de verilmiştir. Hem kullanılan reaktör (geri akış veya otoklav) hem de başlangıç derişimleri göz önünde bulundurulduğunda, Deneme 9'un kimyasal kompozisyonunun doğal kabuğa en yakın olduğu gözlemlenmiştir.

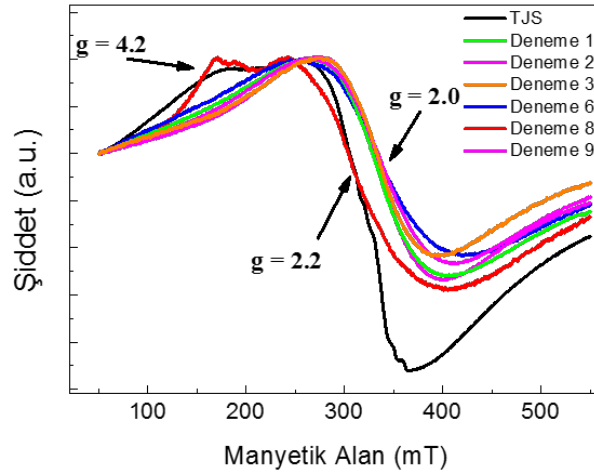
**Çizelge 4.3.** Otoklav ve geri akış sistemleri ile sentezlenen metal silikat kabuklarının kimyasal kompozisyonları

Sistem	Fe	Mg	Ca	Na	SiO <sub>2</sub>
Geri Akış (Deneme 3)	13	3	7	4	51
Otoklav (Deneme 9)	16± 2	4±1	3±1	3±2	50±3

Laboratuvar ortamında sentezlenen kabuklar (Deneme 1, 2, 3, 4 ve 6) için kaydedilen EPR spektrumu,  $g \approx 2,0$ 'da yeni geniş bir sinyal gösterirken,  $g = 4,2$  ve  $g \approx 2,2$ 'deki sinyaller,



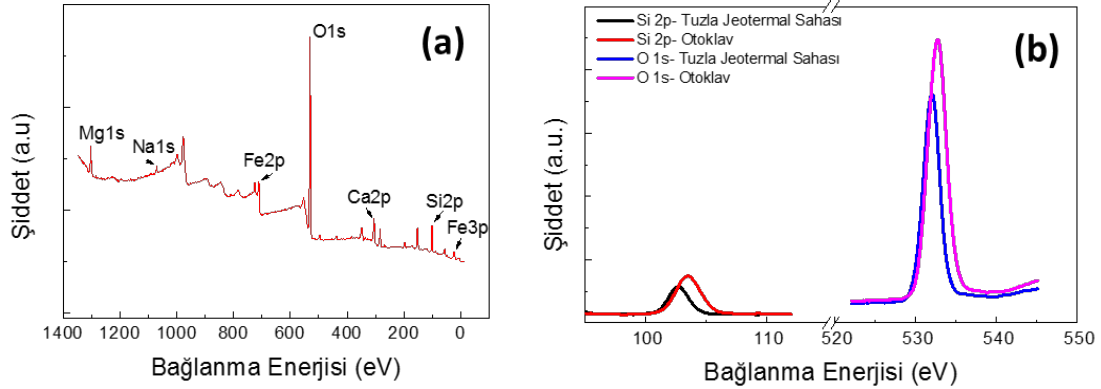
Deneme 9 dışındaki örneklerde kaybolmuştur (**Şekil 4.6.**). Literatürde,  $g \approx 2,0$ 'da yoğun EPR sinyalleri, spin-spin etkileşimleriyle demir kümelerinin oluşumuna ve biçimsiz oktahedral bir ortamda değiş-tokuş etkileşimleri ile birleşmiş demir iyonlarına bağlanmıştır [42]. Deneme 9'da elde edilen kabuğun  $g$  değerleri, sahadan temin edilen kabuğa benzer olmakla birlikte, diğer yapay kabukların  $g$  değerlerinden farklıdır (Deneme 1, 2, 3, 4 ve 6). Bu sonuçlar yapay kabuklardaki demir türlerinin kimyasal çevre ve yapısını, hazırlama yöntemlerine ve başlangıçtaki bileşimlerine dayanarak anlaşılmasını sağlamıştır.



**Şekil 4.6.** Laboratuvar ortamında sentezlenen metal-silikat kabuklarının EPR spektrumları.

Otoklav sistemini kullanarak elde edilen yapay kabuğun (Deneme 9) XPS sonucu **Şekil 4.7a**'da gösterilmiştir. Bu kabuk da sahadan temin edilene benzer şekilde yoğun bir oksijen (O 1s) sinyali ve Mg 1s, Fe 2p, Fe 3p, Si 2p, Ca 2p ve Na 1s'in zayıf sinyallerini vermektedir. **Şekil 4.7b**'de ise kabuğun temel kafes yapısını oluşturan Si ve O için gözlenen sinyallerin hem sahadan temin edilen hem de yapay kabuk (Deneme 9) için karşılaştırması verilmiştir. Buna göre yapılan ölçümler O 1s bağlama enerjilerinin sırasıyla 532,0 ve 532,7 eV 'da olduğunu göstermiştir. Sonuçlar aynı zamanda, otoklav çökeltilerinin O 1s bağlama enerjilerinin çok daha küçük farklar sergilediğini göstermektedir; bu durum, numunelerin daha az miktarda köprü oluşturmaya sahip olduğunu, yani daha fazla Si-O bağına sahip olduklarını göstermektedir. Bu sonuç, doğal kabuğa kıyasla otoklav çökeltilerinin silikat ağlarında metal tuzlarının daha az olması ile ilişkilendirilebilir. Si 2p'nin referans bağlama enerjisi 103,5 eV 'dur [37]. Bağlanmış silikon atomlarıyla ilişkili olarak, doğal kabuk için 102,7 eV 'luk daha düşük bir bağlama enerjisi ölçülürken, otoklav ile elde edilen kabuklar için ölçülen bağlama enerjisi, referans değerine benzer olan 103,5 eV'dur. Her iki bağlama enerjisi de (Si 2p ve O 1s) göz önünde bulundurulduğunda yapay numunelerin daha az miktarda köprü oluşturmaya sahip olduğunu, başka bir deyişle birbirlerine yakın da olsa yapay kabukların bir miktar fazla Si-O bağına sahip olduklarını göstermektedir. Bu

durum saha koşullarında oluşum kinetiğinin tamamen kontrolsüz olmasından dolayı doğal kabuktaki SiO<sub>2</sub> kafeslerinin tamamen oluşacak zaman bulamaması ile ilişkilidir.



**Şekil 4.7.** Otoklav ile sentezlenen yapay kabuğun (a) XPS spektrumu ve (b) Si 2p ve O 1s bağlarının doğal kabuk ile birlikte sinyalleri.

#### 4.2.2. Süzüntü Analizi

##### Geri Akış Sistemi

Kabuk sentezi için kullanılan metal tuzları şunlardır: FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Silisyum kaynağı olarak da Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> kullanılmıştır. Karıştırma esnasında yapılan gözlemlere göre silikat ve karbonat iyonları; demir, magnezyum ve kalsiyum ile çökeltme vermektedir, buna karşılık sodyum silikat ve sodyum karbonat bileşikler kendi aralarında herhangi bir çökeltme tepkimesi meydana getirmemektedir. Bu sebeple de kalsiyum, magnezyum ve demirin klorlu bileşiklerinin çözeltileri ayrı bir beherde, sodyum silikat ve sodyum karbonat çözeltileri de ayrı bir beherde karıştırılıp birbirine eklenmiştir. Böylece çökeltme tepkimesi en son aşamada gerçekleşmiş ve karışımın rengi de önce yeşile sonrasında da demirin bir kısmının +3 değerliğe dönmesi ile birlikte turuncu renge dönmüştür. Geri akış sistemi ile yapılan denemelerde elde edilen kabuk miktarı, reaksiyonun atmosferik koşullarda gerçekleşmesinden dolayı oldukça azdır. Santrifüjlenen numunelerin süzüntüsünde askıda kalan bileşenlerin derişimleri **Çizelge 4.4.**'te verilmiştir. Başlangıç derişimlerinin etkisi incelendiğinde, magnezyum başlangıç miktarı arttırılsa da kabuğa daha fazla geçmediği, silisyumun ise tam tersi bir şekilde arttırıldığında kabuğa fazla geçtiği, silisyumun kabuğa geçme miktarının artması ile alakalı olarak da kalsiyumun miktarının artıp azalması ile doğru orantılı olduğu süzüntüdeki bileşenlerden anlaşılmaktadır.

**Çizelge 4.4.** Geri akış sistemi ile elde edilen süzüntüdeki bileşen derişimleri (ppm).

Deneme	[Fe <sup>2+,3+</sup> ]	[Mg <sup>2+</sup> ]	[Ca <sup>2+</sup> ]	[Na <sup>+</sup> ]	[SiO <sub>2</sub> ]
1	15,8	81,8	185	148	80
2	2,3	69,5	315	191	96
3	2,3	59,6	287	275	118

#### Otoklav Sistem

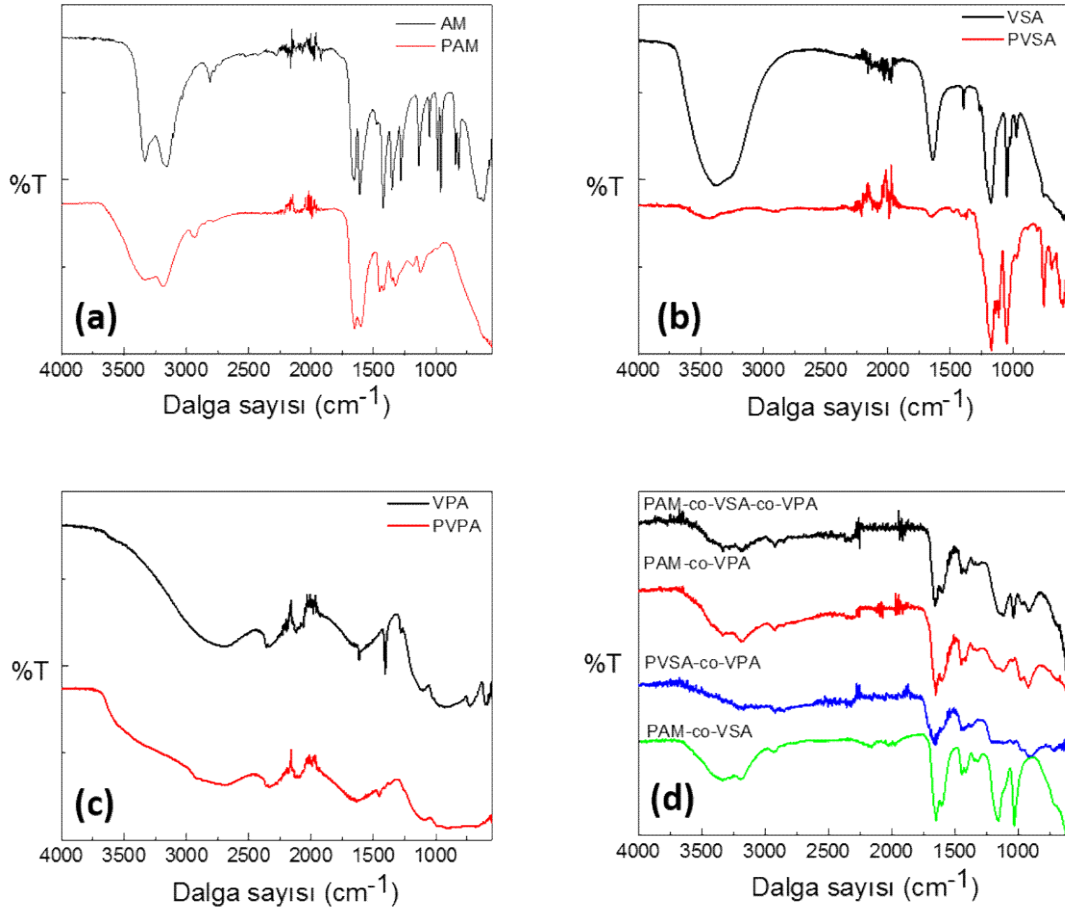
Otoklav sistemde gerçekleştirilen denemelerde basınç, sıcaklık, hacim, soğutma hızı ve derişimdir gibi değişkenler incelenmiştir. Denemeler sonucunda süzüntüde kalan bileşenlerin derişimleri **Çizelge 4.5**'te verilmiştir. Buna göre, SiO<sub>2</sub> ve Fe<sup>2+,3+</sup> bileşenlerinin basınç arttıkça süzüntüde azaldığını, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> ve Ca<sup>2+</sup> katyonlarının ise tam tersi bir şekilde süzüntüde daha fazla kaldığı anlaşılmıştır. Diğer bir değişken olan sıcaklık arttıkça Na<sup>+</sup> ve Fe<sup>2+,3+</sup> katyonlarının süzüntüde daha fazla, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ve SiO<sub>2</sub> bileşenlerinin ise daha az süzüntüde kaldığı belirlenmiştir. Süzüntüde kalan Fe<sup>2+,3+</sup> katyonunun derişiminin otoklav reaktör sisteminde yapılan denemelerde oldukça düşük olduğunu saptanmıştır. Bunun sebebi artan basınç ve sıcaklık ile birlikte ortamda bulunan metal katyonlarının hidroksit bileşikleri oluşturmasıyla çözünürlüklerinin değişmesidir. Başka bir deyişle Fe(OH)<sub>2</sub> ve Fe(OH)<sub>3</sub> formuna geçen demirin çözünürlük sabitleri sırası ile 8x10<sup>-16</sup> ve 4x10<sup>-38</sup>'dir. Bu sabitler diğer hidroksitlerin (Mg(OH)<sub>2</sub> ve Ca(OH)<sub>2</sub>) çözünürlük sabitlerine göre (1,8x10<sup>-11</sup> ve 5,5x10<sup>-6</sup>) oldukça düşüktür. Bu nedenle Fe<sup>2+,3+</sup> katyonları ivedilikle çözünürlüklerini kaybeder ve katı faza geçerek süzüntüden ayrılırlar.

**Çizelge 4.5.** Otoklav sistemi ile elde edilen süzüntünün bileşen derişimleri (ppm).

Deneme	[Fe <sup>2+,3+</sup> ]	[Mg <sup>2+</sup> ]	[Ca <sup>2+</sup> ]	[Na <sup>+</sup> ]	[SiO <sub>2</sub> ]
4	17,2	71,5	202	125	417
5	3,2	81,7	220	143,3	132
6	14,2	53	156	92,5	195
7	77,4	144	78,6	51	134
8	0,1	113	288	278	338
9	3,2	50,2	245	352	102
10	7,8	4,1	42	113	240

### 4.3. Polimerik İnhibitörlerin Yapısal Analizi

Proje kapsamında sentezi yapılan toplam 7 adet polimerin yapısal analizi FTIR,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR ile gerçekleştirilmiştir. AM monomerinin FTIR spektrumu incelendiğinde (**Şekil 4.8a**),  $3334\text{ cm}^{-1}$  ve  $3158\text{ cm}^{-1}$  'de simetrik ve asimetrik (N-H),  $2812\text{ cm}^{-1}$  'de (=C-H),  $1652\text{ cm}^{-1}$  'de (amid I bandı),  $1452\text{ cm}^{-1}$  'de (amid II bandı),  $1350\text{ cm}^{-1}$  'de (amid III bandı) gerilme pikleri;  $840\text{ cm}^{-1}$  'de (=C-H) esneme ve  $816\text{ cm}^{-1}$  'de (=C-H) salınım pikleri görülmektedir. Bunun yanı sıra  $1640\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülmesi beklenen C=C gerilme piki amid I bandı ile girişim yaptığı için gözlenememektedir. PAM bileşiğinden alınan FTIR spektrumunda, monomerin parmak izi (fingerprint) bölgesinde (=C-H) bağının salınım ve esneme titreşimleriyle gözlenen piklerin yok olması polimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. VSA monomerinin FTIR spektrumu (**Şekil 4.8b**) incelendiğinde,  $3376\text{ cm}^{-1}$  'de (O-H),  $1640$  ve  $1392\text{ cm}^{-1}$  'de (C=C),  $1172\text{ cm}^{-1}$  'de (C-S) ve  $1046\text{ cm}^{-1}$  'de (S-O) bağlarının gerilim sinyalleri görülmektedir. Sentezlenen PVSA polimeri FTIR analizinde  $1172\text{ cm}^{-1}$  'de (C-S) ve  $1046\text{ cm}^{-1}$  'de (S-O) gerilim pikleri verirken, (C=C) bağına ait gerilim sinyalleri yok olmuştur. VPA'ya ait FTIR spektrumu (**Şekil 4.8c**) incelendiğinde,  $2698\text{ cm}^{-1}$  'de (PO-H),  $1614\text{ cm}^{-1}$  'de (C=C),  $1404\text{ cm}^{-1}$  'de (P-C=),  $1112\text{ cm}^{-1}$  'de (P=O) bağlarının gerilim sinyalleri görünmektedir. Öte yandan PVPA, monomerinde şiddetli olarak gözükten (C=C) pikini vermezken, (=C-P) pikinin alanı önemi ölçüde azalmıştır. Buna göre istenilen polimerizasyon reaksiyonu gerçekleşmiştir. Homopolimerlerin yanı sıra, aynı üç monomerden elde edilen kopolimerler ve terpolimerin FTIR spektrumları **Şekil 4.8d**'de verilmiştir. Sentezlenen PAM-ko-VSA molekülünün FTIR spektrumunda  $3337$  ve  $3192\text{ cm}^{-1}$  'de simetrik ve asimetrik (N-H),  $2932\text{ cm}^{-1}$  'de (-C-H),  $1654\text{ cm}^{-1}$  'de (amid I bandı),  $1161\text{ cm}^{-1}$  'de (C-S) ve  $1035\text{ cm}^{-1}$  'de (S-O) gerilim pikleri görülmektedir. PAM-ko-VPA kopolimeri ise  $3336$  ve  $3192\text{ cm}^{-1}$  'de (N-H),  $2924\text{ cm}^{-1}$  'de (-C-H),  $1652\text{ cm}^{-1}$  'de (amid I bandı) gerilim,  $914\text{ cm}^{-1}$  'de (P-O) esneme piki görülmektedir. PVSA-ko-VPA kopolimeri için alınan FTIR spektrumunda,  $1660\text{ cm}^{-1}$  'de (P-OH),  $1120\text{ cm}^{-1}$  'de (-C-S) gerilim sinyalleri,  $920\text{ cm}^{-1}$  'de (P-O) esneme sinyali görülmektedir. Terpolimerin  $3338$  ve  $3192\text{ cm}^{-1}$  'de (N-H),  $2918\text{ cm}^{-1}$  'de (-C-H),  $1658\text{ cm}^{-1}$  'de (amid I bandı),  $1114\text{ cm}^{-1}$  'de (P=O),  $1038\text{ cm}^{-1}$  'de (S-O) gerilme sinyalleri ve  $904\text{ cm}^{-1}$  'e (P-O) esneme sinyali gözlenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen tüm polimerlerde vinil sinyalleri gözlenmemiş ve reaksiyonların gerçekleştiği anlaşılmıştır.



**Şekil 4.8.** (a)AM-PAM, (b) VSA-PVSA, (c) VPA-PVPA ve (d) çok bileşenli polimerlerin FTIR spektrumları

FTIR ile gerçekleştirilen yapısal analizi pekiştirmek için alınan NMR listeleri şu şekildedir; AM:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 295 K)  $\delta$  (ppm): 6,202 ( $=\text{CH}_2$ , m), 5,709, 5,681 ( $=\text{CH}-$ , d).  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 295 K)  $\delta$  (ppm): 170,734 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 129,365 ( $=\text{CH}-$ ), 128,391 ( $=\text{CH}_2$ ). PAM:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 295 K)  $\delta$  (ppm): 2,196, 2,066 ( $-\text{CHCO}-$ , s), 1,624–1,511 ( $-\text{CH}_2-$ , s).  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 295 K)  $\delta$  (ppm): 179,34 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 42,182 ( $-\text{CHCO}-$ ), 35,499 ( $-\text{CH}_2-$ ). 3,2.2. VSA.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 295 K)  $\delta$  (ppm): 6,544 ( $=\text{CHS}-$ , q), 5,941 ( $=\text{CH}_2$ , d), 5,678 ( $=\text{CH}_2$ , d).  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 295 K)  $\delta$  (ppm): 137,176 ( $=\text{CH}_2$ ), 122,532 ( $=\text{CH}-$ ). PVSA:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 295 K)  $\delta$  (ppm): 3,788 ( $-\text{CHS}-$ , t), 3,243 ( $-\text{CH}_2-$ , s), 3,109 ( $-\text{CH}_2-$ , t).  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 295 K)  $\delta$  (ppm): 65,591 ( $-\text{CHS}-$ ), 50,376 ( $-\text{CH}_2-$ ). VPA.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 295 K)  $\delta$  (ppm): 5,92, 5,84 ( $=\text{CH}-\text{P}$ , m), 5,75, 5,725 ( $=\text{CH}_2$ , d).  $^{13}\text{C}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 295 K)  $\delta$  (ppm): 133,6 ( $=\text{CHP}$ ), 127,88, 126,12 ( $=\text{CH}_2$ ). PVPA:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 295 K)  $\delta$  (ppm): 1,9, 1,76, 1,62, 1,35 ( $-\text{CH}-$ ,

s), 2,2 (-CH<sub>2</sub>-, s). <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O, 295 K) δ (ppm): 71,9, 62,3 (-CHP-), 32,97, 31,55, 29,7 (-CH<sub>2</sub>-).3.2.4. PAM-ko-VSA. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O, 295 K) δ (ppm): 3.2 (-SCH-, m), 2,205, 2,049 (-COCH-, m), 1,623, 1,586 (-CH<sub>2</sub>-, m). PAM-ko-VPA: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O, 295 K) δ (ppm): 3,5 (-CHCO, q), 2,199, 2,065 (-CHP, s), 1,797, 1,623, 1,510 (-CH<sub>2</sub>, s), 1,019 (-CH<sub>2</sub>, t). PVSA-ko-VPA: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O, 295 K) δ (ppm): 2,774, 2,550 (-CHP, s), 2,112, 1,903, 1,607 (-CH<sub>2</sub>, s), 1,930 (-CHS-, s). PAM-ko-VSA-ko-VPA: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O, 295 K) δ (ppm): 3,5 (-CHCO, q), 2,194, 2,086 (-CHP-, s), 2,074 (-CHS-, s), 1,771, 1,623, 1,514 (-CH<sub>2</sub>, s), 1,026 (-CH<sub>2</sub>, t). Buna göre tüm polimerizasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen maddelerin spektrumlarında vinilik bölgede gözlenen başlangıç sinyallerinin alifatik bölgeye kaydığı gözlenmiştir. Her iki analiz sonucunda (FTIR ve NMR) potansiyel inhibitör adayı olan polimerik moleküllerin sentezinin başarı ile gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. Bunun yanı sıra kopolimer ve terpolimer yapısında yapıtaşlarının oranları NMR spektrumlarında gözlenen karakteristik sinyalleri altında kalan alanlardan hesaplanmıştır. Monomer ve polimerlerin NMR spektrumları **EK 1**'de verilmiştir.

Sentezlenen polimerlerin yalnızca kimyasal yapılarına göre inhibitör özelliklerinin karşılaştırılması için molekül zincir uzunluklarının birbirine kıyasla aynı olması gerektiğinden, polimerlerin molekül ağırlıkları Statik Işık Saçınımı (Static Light Scattering, SLS) yöntemi ile tespit edilmiştir. Bunun için öncelikle her maddenin su içerisinde 3 farklı derişimde çözeltisi hazırlanmış ve Abbe tipi Refraktometre ile derişime bağlı kırılma indisleri ölçülmüştür. Kırılma indisleri SLS yöntemi ile yapılan ölçümlerde hesaplama için kullanılmıştır. SLS ölçümleri sonucu elde edilen Debye grafikleri **EK1**'de verilmiştir. Yapılan ölçümler sonunda polimerlerin 23-85 KDa aralığında olduğu sonucuna varılmıştır. Polimerlerin kimyasal yapılarına ait bilgiler **Çizelge 4.5.**'te verilmiştir.

**Çizelge 4.6.** Sentezlenen polimerlerin kimyasal yapısına ait moleküler bilgiler.

	$M_w$ kDa	Başlangıç kompozisyonu mol:mol	Ürün kompozisyonu mol:mol
PAM	43,1	1	1
PVSA	48,1	1	1
PVPA	22,7	1	1
P(AM-ko-VSA)	85,4	1:1	0,5:0,5
P(VSA-ko-VPA)	78,7	1:1	0,2:0,8

P(AM-ko-VPA)	23,6	1:1	0,7:0,3
P(AM-ko-VSA-ko-VPA)	51,5	1:1:1	0,25:0,25:0,5

---

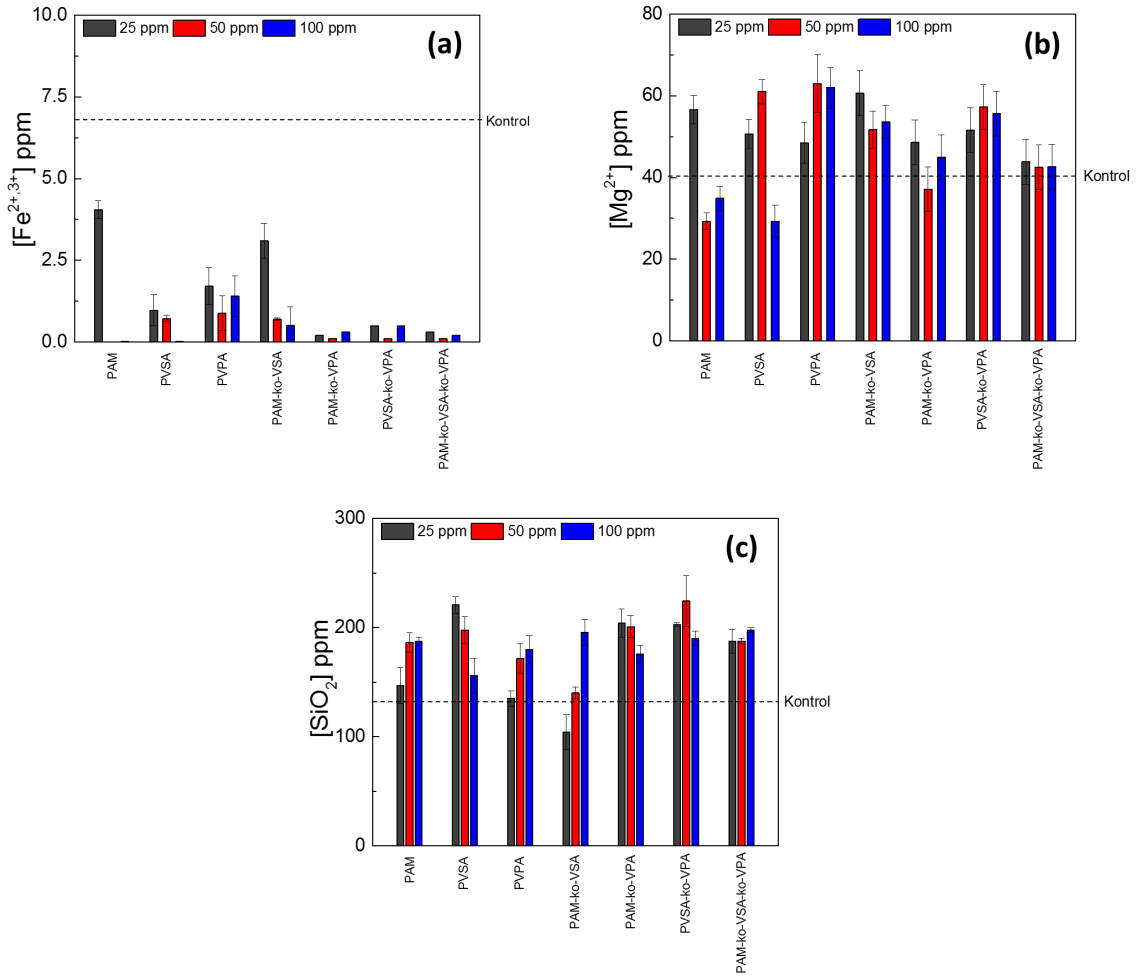
#### 4.4. İnhibitör Etkinliği

Bu proje kapsamında sentezlenen ve ticari olarak temin edilen potansiyel metal-silikat kabuklaşması inhibitörlerinin iki mekanizma ile çalıştığı anlaşılmıştır. Buna göre sentezi gerçekleştirilen polimerler şelatlama mekanizması ile çözünebilir silikaya etki ederken, ticari olarak temin edilen (PEG ve PVA) polimerlerin dispersant mekanizması ile doğrudan etki gösterdiği saptanmıştır. İnhibitör denemelerinde ortak bir strateji izlenmiştir. Yapay kabuk sentezi sırasında optimize edilen başlangıç derişimlerine ait reçete **kontrol** denemesi olarak kabul edilmiş ve inhibitör varlığında olan değişimler bu deneme ile kıyaslanmıştır. Polimerik inhibitörler; 25, 50 ve 100 ppm sisteme soğutma öncesi eklenmiş, inhibitör varlığında gerçekleşen değişiklikler (kabuk miktarı ve süzüntü iyon derişimi) takip edilmiştir. İyon derişimlerinin artması dolayısı ile kabuk miktarının azalması inhibitörün başarısını gösterir.

##### 4.4.1. Şelatlama Mekanizması: Vinil Polimerler

Sentezlenen polimerler ile yapılan denemelerde polimerlerin deney koşullarında kararlı olduğu ve herhangi bir degradasyon göstermediği anlaşılmıştır. Bunun için deneme öncesi ve sonrası 3 grubu da içeren PAM-ko-VSA-ko-VPA polimerinin <sup>1</sup>H NMR spektrumları alınmış ve herhangi bir değişim gözlenmemiştir (**EK1**). İnhibitör denemeleri sonucu elde edilen süzüntülerdeki bileşenlerin (Fe<sup>2+,3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ve SiO<sub>2</sub>) derişimleri ICP-MS, IC ve UV-molibdat yöntemi ile incelenmiş ve sonuçlar **Şekil 4.9.**'da gösterilmiştir (X-eksenine paralel kesikli çizgiler kontrol denemesine aittir). İnhibitörlerin Mg<sup>2+</sup> derişimi üzerindeki etkisi, polimerlerin dozajına ve kimyasına bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Kontrol denemesi için Mg<sup>2+</sup> derişimi 40 ppm civarındadır. Kullanılan tüm polimerlerik inhibitörler için Mg<sup>2+</sup> derişimi artmış ve Mg<sup>2+</sup> çözünürlüğü yaklaşık 60 ppm'e sırasıyla 50 ppm ve 100 ppm dozlarında P(AM-ko VSA) ve P(AM-ko-VPA) kullanılarak elde edilmiştir. Öte yandan polimerik inhibitörler Fe<sup>2+,3+</sup> için Mg<sup>2+</sup> kadar umut verici değildir. Fe<sup>2+,3+</sup> katyonlarının kontrol denemesi için derişimi 7 ppm'dir. İnhibitör denemeleri tamamlandıktan sonra bu derişim, 3,0 ve 0,1 ppm arasına düşmüştür. P(AM-co VSA), Fe<sup>2+,3+</sup> katyonlarının çözünürlüğü üzerinde hafif bir etki göstermiştir. Süzüntüdeki Ca<sup>2+</sup> iyonu incelendiğinde kontrol denemesi için yapılan ölçüm 240 ppm'dir. P(VSA-ko-VPA) polimerinin tüm dozajları Ca<sup>2+</sup>'nin çözünürlüğünü önemli ölçüde arttırmış olup (~400 ppm), diğer denemeler için kayda değer bir artış tespit edilememiştir. Kabuk ve jeotermal akışkanda en çok bulunan bileşen olan SiO<sub>2</sub>'nin çözünürlüğü, PAM ve PVPA homopolimerleri dozajı 25'den 100 ppm'e yükseldiğinde artmıştır. Bu polimerler için maksimum çözünürlük seviyesi yaklaşık 180 ppm olarak ölçülmüştür. Çözünebilir SiO<sub>2</sub>

derişimi, PVSA 25 ppm kullanıldığında ise 220 ppm'e ulaşmıştır. Bu sonuçlar çerçevesinde PVSA'nın silika çözünürlüğünü arttırmak için umut verici bir fonksiyonel monomer gibi gözükmetedir. Buna karşın dozaj 100 ppm'e yükseldiğinde, çözünebilir silika derişimi azalmıştır. PVSA dozajı arttıkça silika seviyelerinin azaltılması muhtemelen polimerik inhibitör varlığında silikanın flokülasyonundan (topaklaşmasından) kaynaklanmaktadır. Dozaja bağlı olarak gözlenen bu azalmaya rağmen silika çözünürlüğü yine de kontrol denemesinin üzerinde ölçülmüştür (~130 ppm). Kullanılan kopolimerler arasında, P (VSA-ko-VPA) çözünürlük seviyesinin 225 ppm'e yükseldiği, özellikle 50 ppm dozunda en iyi performansı sergilediği gözlenmiştir. Terpolimerde ise çözünebilir SiO<sub>2</sub> derişimini 200 ppm'e yükseldiği gözlenmiş, ancak dozaj ile aralarında herhangi bir doğrusal ilişki kurulamamıştır. Dozaj-inhibisyon bağımsızlığının nedeni çökeltilerin rastgele ve hızlı bir biçimde oluşmasından dolayı inhibitörlerin tamamen işlev görece kadar zamanı kalmaması olarak değerlendirilebilir.



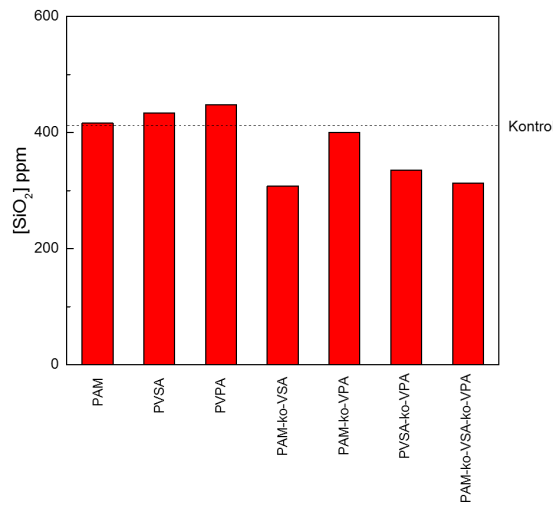
**Şekil 4.9.** Sentezlenen polimerlerin inhibitör denemeleri sonucu süzüntüde kalan bileşenlerin derişimleri.



İnhibitörlerin etkinliğinin daha iyi anlaşılabilmesi için jeotermal akışkan yalnızca NaSiO<sub>3</sub> ile hazırlanarak da inhibitör etkinlikleri test edilmiştir (**Şekil 4.10.**). Jeotermal akışkandaki başlangıç derişimi 2000 ppm olan çözünebilir silika derişimi yaklaşık 400 ppm'e düşmüştür. Silika çözünlük seviyesinin, Mg, Fe ve Ca'nın klorür tuzları varlığında 130 ppm'e düştüğü düşünülürse, metal katyonları varlığının silika polimerizasyonunu hızlandırdığı açıktır. Bunun yanı sıra inhibitör denemeleri sonucunca hiçbir denemede 400 ppm üzerine çıkan kayda değer bir veriye ulaşılmamıştır. Buna göre ortamda metal iyonları (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> ve Fe<sup>2+,3+</sup>) olmadığı takdirde doğrudan silika oluşumuna sentezlenen hiçbir inhibitörün etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Yapılan ölçümler jeotermal akışkanda bulunan metallerin silika oluşumunu hızlandırarak metal-silikat kabuğu oluşturduğu ve sentezlenen polimerlerin yalnızca metal iyonları varlığında silika oluşumu engellediğini işaret etmektedir. Elde edilen bu bilgiler ışığında sentezlenen polimerlerin şelatlama mekanizması ile çalıştığı ve silika oluşumuna dolaylı yoldan etki ettiği söylenebilir. Bir metal silikat inhibitörünün başarı ölçütü silika çözünlüğüdür. Bu başarıyı nicel olarak belirtmek için aşağıdaki denklem kullanılmıştır;

$$n = \frac{C_1 - C_2}{C_{max} - C_2} \times 100 \quad (1)$$

formülde C<sub>1</sub> ve C<sub>2</sub> sırasıyla polimerik metal silikat inhibitörünün varlığında ve yokluğunda SiO<sub>2</sub> derişimine karşılık gelmektedir. Metal katyonların yokluğunda SiO<sub>2</sub> derişimi C<sub>max</sub> olarak ifade edilmiş ve bu değer yukarıda da belirtildiği gibi yaklaşık 400 ppm olarak ölçülmüştür. Buna göre en başarılı inhibisyon etkinliği 50 ppm dozda P(VSA-ko-VPA) ve 25 ppm'de PVSA denemeleri için yaklaşık %33 olarak hesaplanmaktadır.

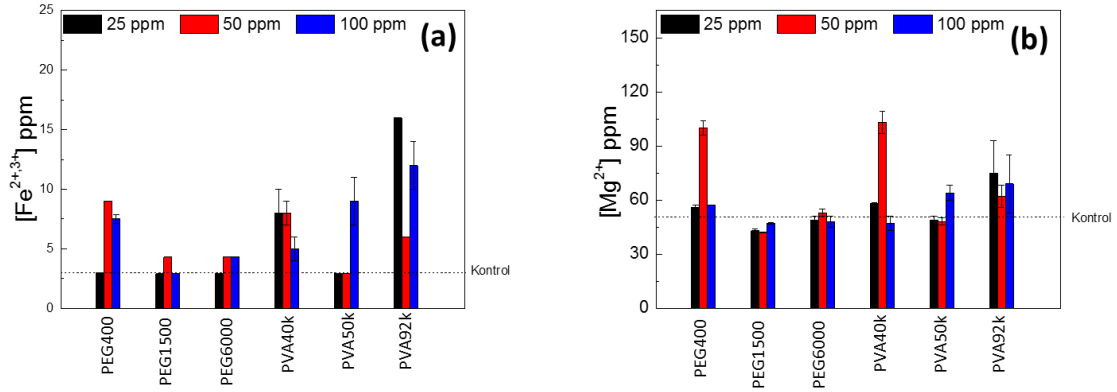


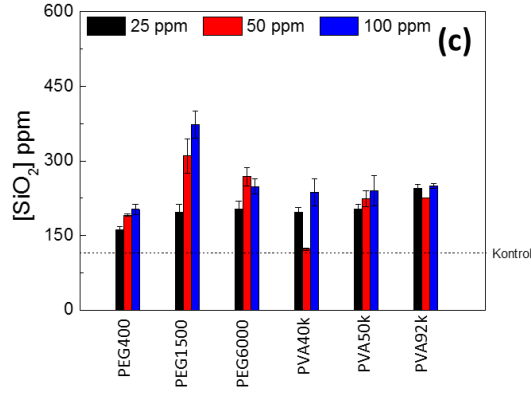
**Şekil 4.10.** Sentezlenen polimerlerin yalnızca Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ile yapılan denemelerinde (metal katyonu yokken) süzüntüde askıda kalan SiO<sub>2</sub> derişimleri. Polimerlerin inhibitör etkisi yok

denecek kadar azdır. Bu nedenle kullandığımız inhibitörler yalnızca şelatlama mekanizması üzerinde yürümektedir.

#### 4.4.2. Dispersiyon Mekanizması: PEG ve PVA

Dispersant özelliği gösteren ve iyonik olmayan PVA ve PEG moleküllerinin inhibitör etkinliği araştırılmıştır. Zira, bu iki molekül ticari olarak çok kullanılmakta olup, su içerisinde yüksek bir çözünürlüğe sahiptir. PEG ve PVA moleküllerinin farklı molekül ağırlıklarındaki denemeleri basınçlı otoklav sisteminde 25, 50 ve 100 ppm dozajlarında denenmiştir. İnhibitörler reaktör çıkışında soğutma işleminden önce eklenmiş olup, kabuktan ayrılan süzüntüde yer alan Mg, Fe iyonları ve çözünebilir  $\text{SiO}_2$  derişimleri **Şekil 4.11.**'de verilmiştir. Buna göre metal iyonlarının süzüntüdeki derişimleri tüm inhibitör denemelerinde kontrol denemesine çok yakın ya da üstünde gözlenmiştir. Öte yandan çözünebilir  $\text{SiO}_2$  derişiminin ise inhibitör denemelerinin hemen hemen tamamında yükseldiği gözlenmiştir. Derişimde yaşanan bu derişimlerin temel sebebi PEG ve PVA polimerlerinin silika monomerlerinin nükleofilik katılımını engellemesidir. Başka bir deyişle, aktif silisik asit gruplarının engellenmesi dolaylı olarak metal katyonlarının serbest olarak sıvı faz içerisinde kalmasını sağlamıştır. Tüm denemeler göz önünde bulundurulduğunda en belirgin etkiyi PEG1500 polimeri 100 ppm dozajda gösterdiği söylenebilir.

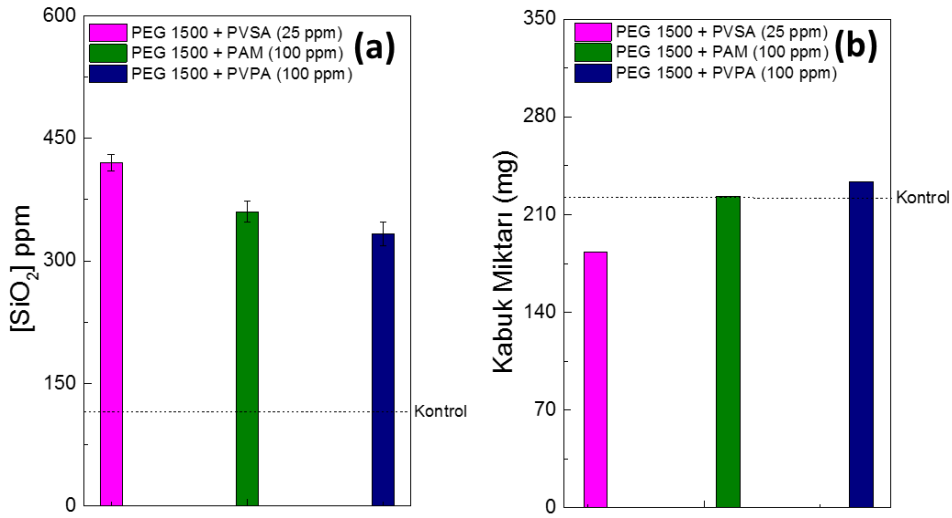




**Şekil 4.11.** PEG ve PVA'nın inhibitör denemeleri sonucu süzültüde kalan bileşenlerin derişimleri.

#### 4.4.3. (Şelatlama + Dispersiyon) Karışım Sistemler

Şelatlama ve dispersiyon olarak iki farklı mekanizmada çalışan inhibitörlerle yapılan denemeler sonunda elde edilen sonuçlara göre iki tip inhibitörün bir arada kullanıldığı denemeler de yapılmıştır. *Bu deneylerde şelatlama mekanizması ile çalışan polimerlerin doğrudan metaller ile etkileşime girmesi, dispersiyon mekanizması ile çalışan polimerlerin ise silika monomerlerini stabilize etmesi beklenmiştir.* Yapılan denemelerde en iyi dispersant etkisi gösteren PEG1500 polimerinin 100 ppm dozajı, her bir homopolimer şelatlama ajanının (PAM, PVSA, PVPA) en iyi etkiyi gösterdiği dozajla (sırasıyla 100, 25, 100 ppm) bir arada kullanılmıştır. İnhibitör eklemeleri diğer denemelerde olduğu gibi otoklav çıkışında soğutma öncesi gerçekleştirilmiştir. Süzültüde takip edilen çözünebilir SiO<sub>2</sub> derişimi **Şekil 4.12a**'da verilmiştir. Yapılan üç denemede de derişimlerin kontrol denemesine göre oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. Karışım sistemlerinde denenen her bir inhibitörün yalnız başına yapılan denemelerine nazaran karışım sistemleri çok daha verimli çalışmıştır. Örneğin PVSA polimerinin 25 ppm dozaj ile denemesinde çözünebilir SiO<sub>2</sub> derişimi 220 ppm'e, PEG1500 polimerinin 100 ppm dozajında ise bu derişim 370 ppm'dir. Bu iki inhibitörün karışım denemesinde ise SiO<sub>2</sub> derişimi 420 ppm'e yükselmiş ve bu deneme proje boyunca elde edilen en etkili sonuç olarak gözlenmiştir. Bu durum karışım sistemlerinin iki farklı mekanizmanın ayrı ayrı SiO<sub>2</sub> derişimine etki ettiğinin bir göstergesidir.



**Şekil 4.12.** İki farklı mekanizmada çalışan inhibitörlerin karışım denemeleri sonucu süzüntüdeki (a) SiO<sub>2</sub> derişimi ve (b) kabuk miktarları. PEG 1500 dozajı 100 ppm olup, her deneyde sabit derişim uygulanmıştır.

Karışım denemeleri sonunda elde edilen kabuk miktarları **Şekil 4.12b**'de verilmiştir. Kabuk miktarlarına bakıldığında süzüntüdeki SiO<sub>2</sub> derişimi ile tam ters bir ilişkiye sahiptir. Dolayısıyla SiO<sub>2</sub> derişimini en çok arttıran PEG1500/PVSA denemesi aynı zamanda kabuk oluşumunu en çok engelleyen inhibitör sistemi olmuştur. Bu denemede kabuk miktarı yaklaşık %20 azalmıştır. Metal-silikat kabuk oluşumunun kontrolsüz bir reaksiyon dizisi olduğu göz önünde bulundurulduğunda, kabukta elde edilen bu düşüş kayda değer bir gelişme olarak ifade edilebilir.

## 5. SONUÇ

Bu projede jeotermal sahalarda enerji eldesi konusunda genel problem olarak tanımlanan metal-silikat kabuklaşması ve bu kabuklaşmanın azaltılmasına dair çalışmalar yapılmıştır. Birçok kimya laboratuvarında yaygın olarak kullanılan geri akış sistemi, yapay kabuk sentezi için kullanılmıştır. Öte yandan otoklav reaktör sistemi kullanılarak saha koşullarını tam anlamıyla sağlanarak yapay kabuk sentezi için alternatif bir yöntem geliştirilmiştir. Geri akış sistemi tarafından üretilenlerin aksine, otoklav reaktörünü kullanarak elde edilen yapay kabukların, içyapısı ve kimyasal bileşimleri açısından doğal olarak oluşan çökeltilere benzediği bulunmuştur. Çalışmada kullanılan mikroskopik ve spektroskopik analitik teknikler, doğal ve yapay olarak elde edilen örneklerin niteliğinin belirlenmesinde etkili olmuştur. SEM ile yapılan analiz, otoklavda oluşan doğal birikintilerin ve örneklerin morfolojisinin esas olarak küresel geometriye sahip mikronaltı parçacık kümelerinden oluştuğunu ortaya koymuştur. XRD, EPR ve XPS yöntemleriyle, bu oluşumların yapılarının hem kristalin hem de amorf bölgeleri içerdiği bulunmuştur. Kristalin bölge, manyetite ( $Fe_3O_4$ ) ve sodyum, kalsiyum ve magnezyum tuzlarından oluştuğu tespit edilmiştir. Amorf kısım, sodyum, demir ve kalsiyum ile modifiye edilmiş bir silikat yapısı olarak tanımlanmış olup, projenin bu bölümünde kullanılan yöntem ve bulgular, otoklav reaktör sisteminin inhibitör etkinliğini test etmek için laboratuvarında kullanılabileceğini göstermiştir.

Organik inhibitörler geliştirmek için, AM, VSA ve VPA moleküllerinin homo- ve kopolimerleri serbest radikal polimerizasyon ile elde edilmiş olup, bu polimerlerin inhibitör etkinliği otoklav sistem içerisinde 25, 50 ve 100 ppm dozajlarda incelenmiştir. İnhibitör etkinliği, çökeltilerin santrifüj edildikten sonra süzüntü içindeki iyon derişimlerinin izlenmesi ile değerlendirilmiştir. VSA bileşigince zengin polimerler, (Fe, Mg) silikat kabuklaşması için umut verici bir inhibitör performansı göstermiştir, çünkü polimerler özellikle metal silikatlara karşı iyi bir performans sunmuştur. Çözünebilir  $SiO_2$  derişimi, P(VSA-ko-VPA) 50 ppm'de VSA ise 25 ppm'de kullanıldığında 220 ppm'e yükselmiştir. Burada bahsi geçen polimerik moleküller potansiyel olarak tamamlayıcı bir dispersiyon ajanıyla birlikte kullanılabilirler. Bunun nedeni, sentezlenen polimerlerin çalışma mekanizmasının silika kolloidlerin dağılımı yerine metal silikatın oluşumu sırasında şelatlama mekanizması ile çalışmasıdır. Elde edilen bilgiler ışığında, çeşitli moleköl ağırlığında PEG ve PVA gibi dispersiyon ajanlarının inhibitör performansları test edilmiştir. Yapılan denemelerden performansı en yüksek olan PEG1500 polimerinin çözünebilir  $SiO_2$  derişimini yaklaşık 370 ppm'e çıkardığı gözlenmiştir. Ardından PEG1500 dispersiyon ajanı olarak seçilmiş ve diğer homopolimerler ile birlikte etkinlikleri test edilmiştir. Karışım sistemlerinden en iyi performansı PEG1500 (100 ppm) + PVSA (25 ppm) göstermiştir. Bu denemede  $SiO_2$  derişimi 420 ppm'e yükselmiştir. Bu durum iki farklı mekanizmada çalışan polimer sistemlerinin aynı anda inhibitör etkinliğini çok daha



arttıracağıının bir kanıtı olarak kabul edilebilir. Öte yandan bu karışım ile yapılan deneme sonucunda elde edilen yapay kabuğun miktarında yaklaşık %20'lik bir düşüş gözlenmiştir. Bu düşüş bir hayli kompleks son ürüne sahip kabuklaşma reaksiyonu için proje boyunca en başarılı sonuç olarak tayin edilmiştir.

## 6. KAYNAKÇA

- [1] Muffler P., Cataldi R., Methods for regional assessment of geothermal resources. *Geothermics*, 7, 2-4, 53-89,(1978).
- [2] Hochstein M., Classification and assessment of geothermal resources. *Small geothermal resources: A guide to development and utilization*, UNITAR, New York, 31-57,(1990).
- [3] Nicholson K., *Geothermal fluids: chemistry and exploration techniques*. Springer Science & Business Media: 2012.
- [4] Dickson M. H., Fanelli M., *Geothermal energy: utilization and technology*. Routledge: 2013.
- [5] Simsek S., Yildirim N., Simsek Z., Karakus H. In *Changes in geothermal resources at earthquake regions and their importance*, Proceedings of Middle Anatolian Geothermal Energy and Environmental Symposium, 2002; pp 1-13.
- [6] Pátzay G., Kármán F. H., Póta G., Preliminary investigations of scaling and corrosion in high enthalpy geothermal wells in Hungary. *Geothermics*, 32, 4, 627-638,(2003).
- [7] Honegger J., Czernichowski-Lauriol I., Criaud A., Menjoz A., Sainson S., Guezennec J., Detailed study of sulfide scaling at la courneuve nord, a geothermal exploitation of the Paris Basin, France. *Geothermics*, 18, 1-2, 137-144,(1989).
- [8] Kristmannsdóttir H., Types of scaling occurring by geothermal utilization in Iceland. *Geothermics*, 18, 1-2, 183-190,(1989).
- [9] Gunnlaugsson E., Einarsson A. r., Magnesium-silicate scaling in mixture of geothermal water and deaerated fresh water in a district heating system. *Geothermics*, 18, 1-2, 113-120,(1989).
- [10] Ölçenoğlu K., Scaling in the reservoir in Kizildere geothermal field, Turkey. *Geothermics*, 15, 5-6, 731-734,(1986).
- [11] Baba A., Demir M. M., Koç G. A., Tuğcu C., Hydrogeological properties of hyper-saline geothermal brine and application of inhibiting siliceous scale via pH modification. *Geothermics*, 53, 406-412,(2015).
- [12] Demadis K. D., Mavredaki E., Somara M., Additive-driven dissolution enhancement of colloidal silica. 1. Basic principles and relevance to water treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 22, 12587-12595,(2011).
- [13] Demadis K. D., Mavredaki E., Somara M., Additive-Driven Dissolution Enhancement of Colloidal Silica. 2. Environmentally Friendly Additives and Natural Products. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 24, 13866-13876,(2011).
- [14] Demir M. M., Baba A., Atilla V., İnanlı M., Types of the scaling in hyper saline geothermal system in northwest Turkey. *Geothermics*, 50, 1-9,(2014).

- [15] Zhang B.-R., Chen Y.-N., Li F.-T., Inhibitory effects of poly (adipic acid/amine-terminated polyether D230/diethylenetriamine) on colloidal silica formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 385, 1, 11-19,(2011).
- [16] Morgan G. T., Drew H. D. K., CLXII.—Researches on residual affinity and co-ordination. Part II. Acetylacetonates of selenium and tellurium. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 117, 1456-1465,(1920).
- [17] Rivas B. L., Pereira E., Gallegos P., Homper D., Geckeler K. E., Metal ion binding capability of the water-soluble poly (vinyl phosphonic acid) for mono-, di-, and trivalent cations. *Journal of applied polymer science*, 92, 5, 2917-2922,(2004).
- [18] Palencia M., Rivas B. L., Pereira E., Metal ion recovery by polymer-enhanced ultrafiltration using poly (vinyl sulfonic acid): Fouling description and membrane–metal ion interaction. *Journal of Membrane Science*, 345, 1, 191-200,(2009).
- [19] Porcelli N., Judd S., Chemical cleaning of potable water membranes: a review. *Separation and Purification Technology*, 71, 2, 137-143,(2010).
- [20] Demadis K. D., Mavredaki E., Stathoulopoulou A., Neofotistou E., Mantzaridis C., Industrial water systems: problems, challenges and solutions for the process industries. *Desalination*, 213, 1-3, 38-46,(2007).
- [21] Demadis K. D., Neofotistou E., Inhibition and growth control of colloidal silica: Designed chemical approaches. *Materials performance*, 43, 4, 38-42,(2004).
- [22] Demadis K. D., Neofotistou E., Mavredaki E., Tsiknakis M., Sarigiannidou E.-M., Katarachia S. D., Inorganic foulants in membrane systems: chemical control strategies and the contribution of “green chemistry”. *Desalination*, 179, 1-3, 281-295,(2005).
- [23] Demadis K. D., Stathoulopoulou A., Solubility enhancement of silicate with polyamine/polyammonium cationic macromolecules: relevance to silica-laden process waters. *Industrial & engineering chemistry research*, 45, 12, 4436-4440,(2006).
- [24] Chauhan K., Patiyal P., Chauhan G. S., Sharma P., Star-shaped polymers of bio-inspired algae core and poly (acrylamide) and poly (acrylic acid) as arms in dissolution of silica/silicate. *Water research*, 56, 225-233,(2014).
- [25] Ketsetzi A., Stathoulopoulou A., Demadis K. D., Being “green” in chemical water treatment technologies: issues, challenges and developments. *Desalination*, 223, 1-3, 487-493,(2008).
- [26] Uchikawa H., Hanehara S., Sawaki D., The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture. *Cement and Concrete Research*, 27, 1, 37-50,(1997).

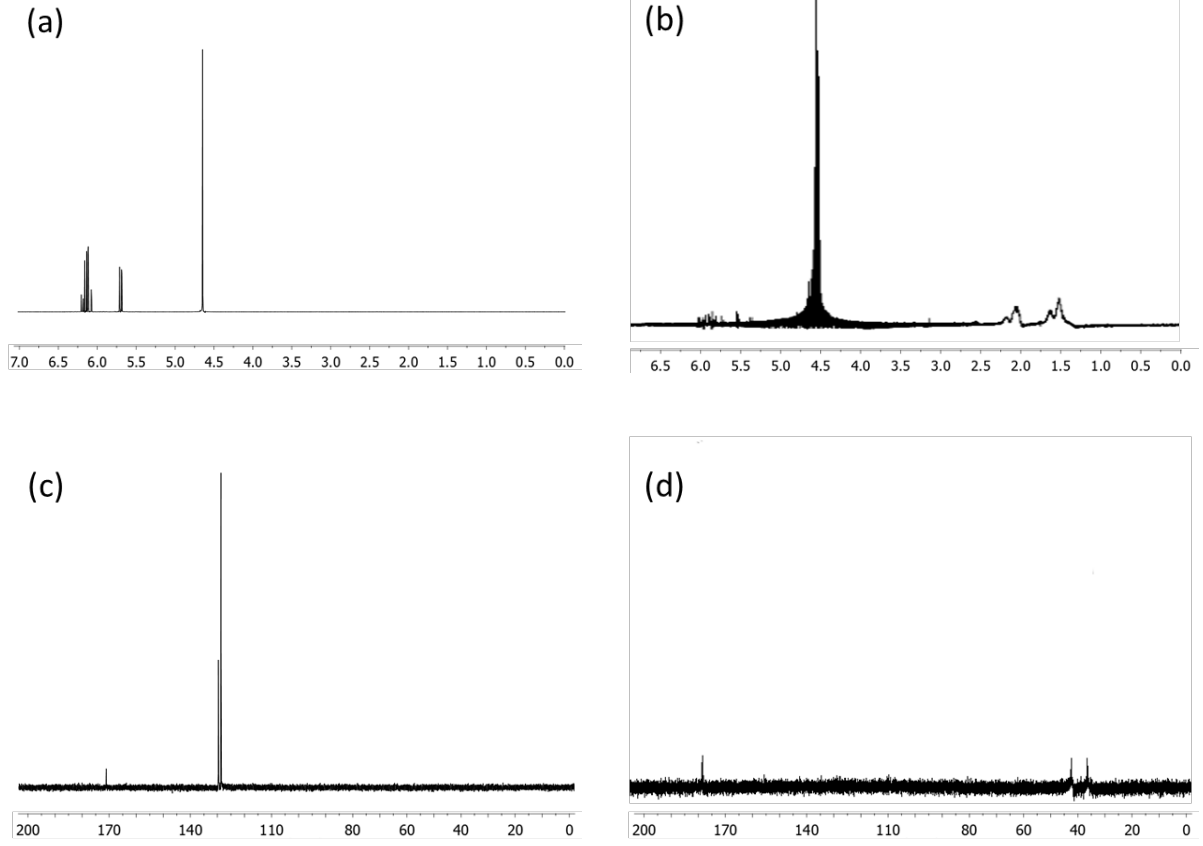


- [27] Preari M., Spinde K., Lazic J. I., Brunner E., Demadis K. D., Bioinspired insights into silicic acid stabilization mechanisms: the dominant role of polyethylene glycol-induced hydrogen bonding. *Journal of the American Chemical Society*, 136, 11, 4236-4244,(2014).
- [28] Gallup D. L., Sugiawan F., Capuno V., Manceau A., Laboratory investigation of silica removal from geothermal brines to control silica scaling and produce usable silicates. *Applied Geochemistry*, 18, 10, 1597-1612,(2003).
- [29] Ehrlich H., Demadis K. D., Pokrovsky O. S., Koutsoukos P. G., Modern views on desilicification: biosilica and abiotic silica dissolution in natural and artificial environments. *Chemical Reviews*, 110, 8, 4656-4689,(2010).
- [30] Ghoul B., Harabi A., Bouzerara F., Boudaira B., Guechi A., Demir M. M., Figoli A., Development and characterization of tubular composite ceramic membranes using natural alumino-silicates for microfiltration applications. *Materials Characterization*, 103, 18-27,(2015).
- [31] Saishu H., Okamoto A., Tsuchiya N., The Effect of Al and Na on the Precipitation Rate of Silica Minerals: Hydrothermal Flow-Through Experiments at 430° C and 31MPa. *Procedia Earth and Planetary Science*, 7, 762-765,(2013).
- [32] Akdogan Y., Vogt C., Bauer M., Bertagnolli H., Giurgiu L., Roduner E., Platinum species in the pores of NaX, NaY and NaA zeolites studied using EPR, XAS and FTIR spectroscopies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10, 20, 2952-2963,(2008).
- [33] Weckhuysen B. M., Heidler R., Schoonheydt R. A., Electron spin resonance spectroscopy. In *Characterization I*, Springer: 2004; pp 295-335.
- [34] Goldfarb D., Bernardo M., Strohmaier K., Vaughan D., Thomann H., Characterization of iron in zeolites by X-band and Q-band ESR, pulsed ESR, and UV-visible spectroscopies. *Journal of the American Chemical Society*, 116, 14, 6344-6353,(1994).
- [35] Kim M.-Y., Lee K. W., Park J.-H., Shin C.-H., Lee J., Seo G., Catalytic decomposition of nitrous oxide over Fe-BEA zeolites: Essential components of iron active sites. *Korean journal of chemical engineering*, 27, 1, 76-82,(2010).
- [36] Srinivasulu K., Omkaram I., Obeid H., Kumar A. S., Rao J., Use of Fe 3+ ion probe to study the structural coordination in sodium-lead borophosphate glasses by utilizing electron paramagnetic resonance and optical spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*, 546, 208-215,(2013).
- [37] Jensen D. S., Kanyal S. S., Madaan N., Vail M. A., Dadson A. E., Engelhard M. H., Linford M. R., Silicon (100)/SiO<sub>2</sub> by XPS. *Surface Science Spectra*, 20, 1, 36-42,(2013).
- [38] Mekki A., Holland D., McConville C., Salim M., An XPS study of iron sodium silicate glass surfaces. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 208, 3, 267-276,(1996).

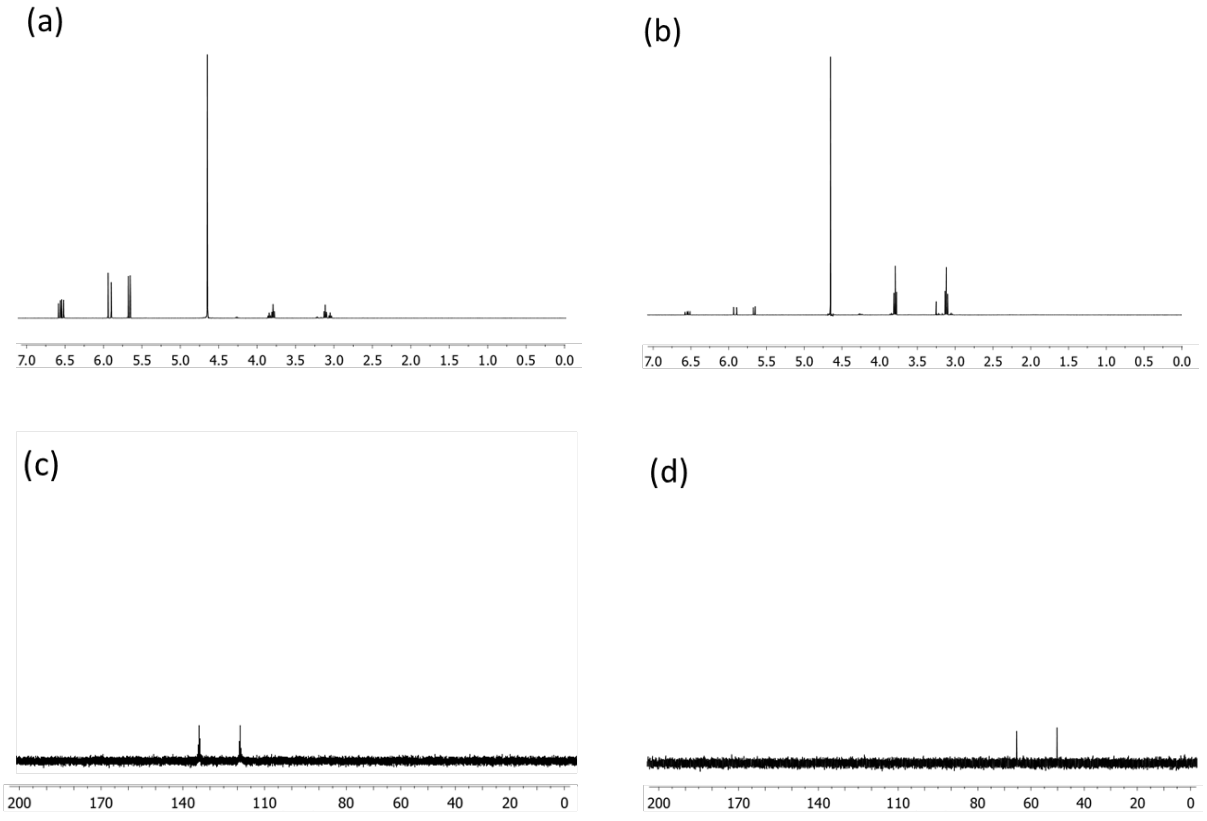


- [39] Yamashita T., Hayes P., Analysis of XPS spectra of Fe 2+ and Fe 3+ ions in oxide materials. *Applied Surface Science*, 254, 8, 2441-2449,(**2008**).
- [40] <http://xpssimplified.com/elements/magnesium.php> (accessed 04.10.2017).
- [41] <http://xpssimplified.com/elements/calcium.php> (accessed 05.10.2017).
- [42] Muralidhara R., Kesavulu C., Rao J., Anavekar R., Chakradhar R., EPR and optical absorption studies of Fe 3+ ions in sodium borophosphate glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71, 12, 1651-1655,(**2010**).

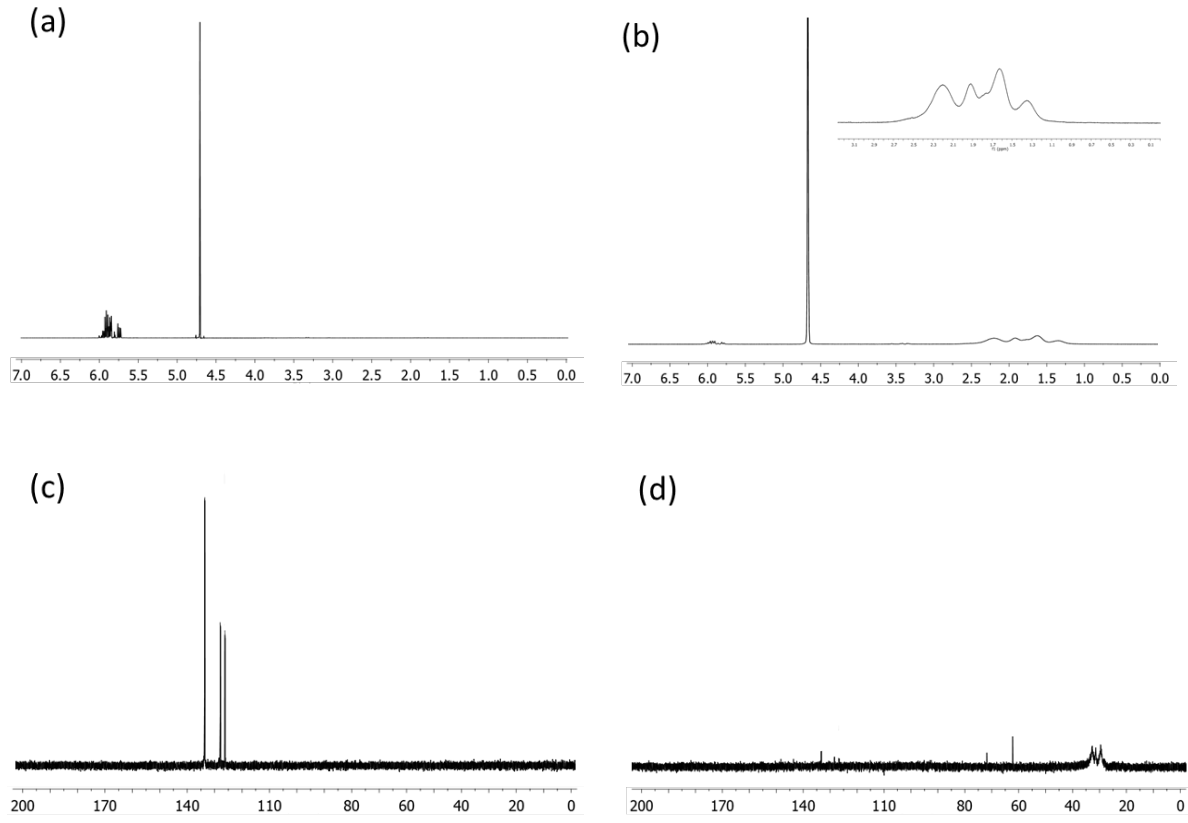
### EK-1. Vinil Polimerlere Ait NMR spektrumları ve Debye Grafikleri



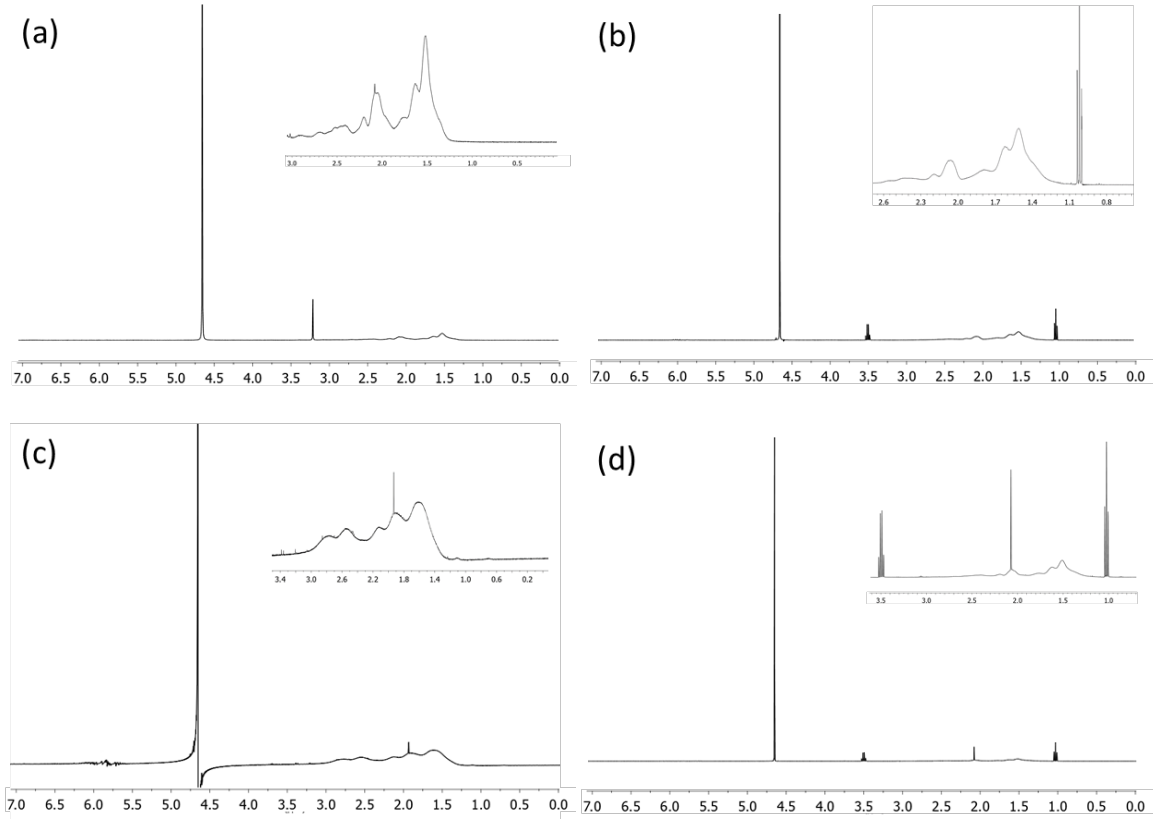
**Şekil 1.** Akrilamid ve PAM bileşiklerinin  $^1\text{H}$  NMR (a,b) ve  $^{13}\text{C}$  NMR (c,d) spektrumları



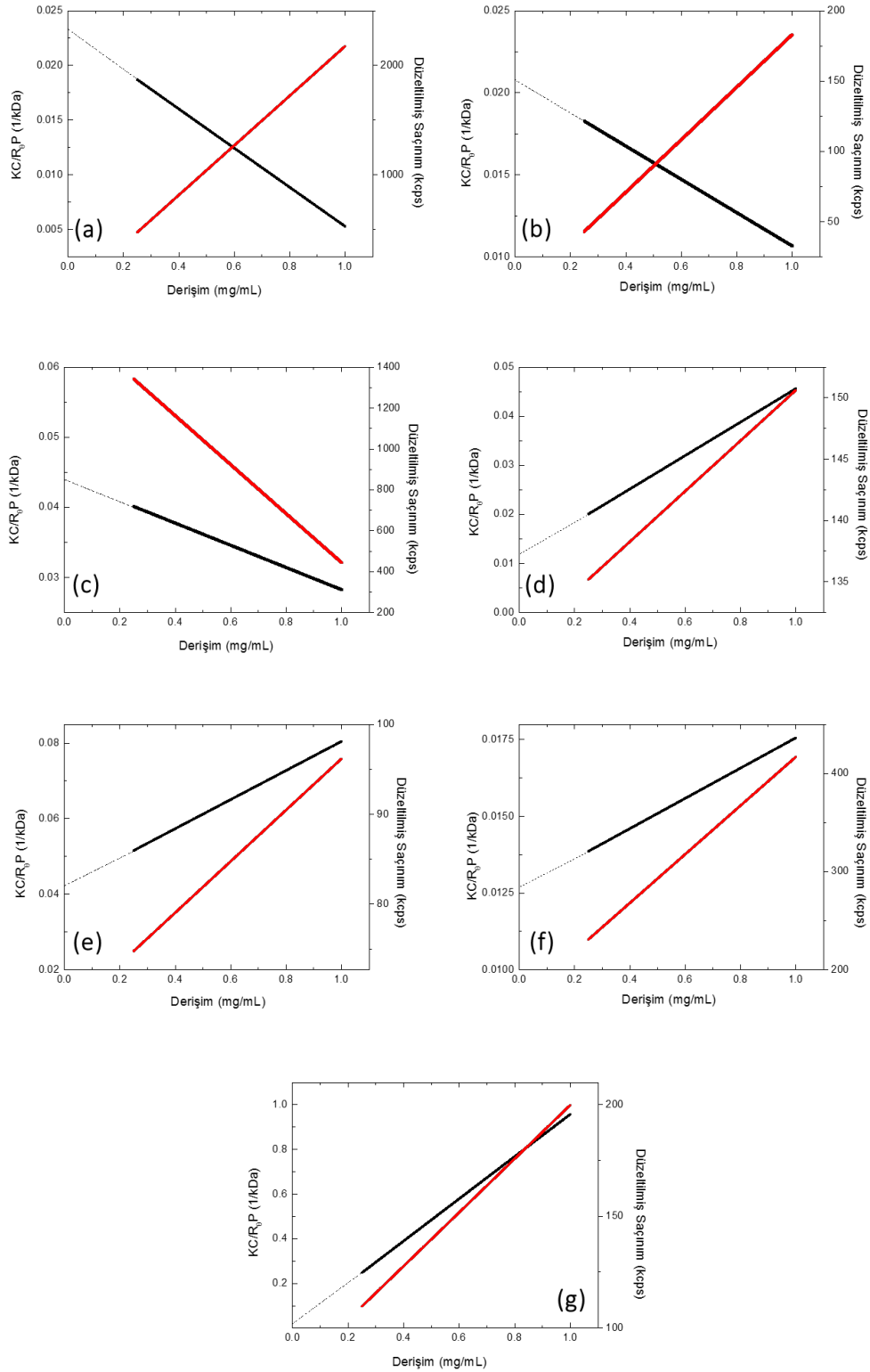
**Şekil 2.** VSA ve PVSA bileşiklerinin  $^1\text{H}$  NMR (a,b) ve  $^{13}\text{C}$  NMR (c,d) spektrumları



Şekil 3. VPA ve PVPA bileşiklerinin  $^1\text{H}$  NMR (a,b) ve  $^{13}\text{C}$  NMR (c,d) spektrumları



**Şekil 4.** PAM-co-VSA (a), PAM-co-VPA (b), PVSA-co-VPA (c) ve PAM-co-VSA-co-VPA (d) bileşiklerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumları



**Şekil 5.** PAM (a), PVSA (b), PVPA (c), PAM-co-VSA (d), PAM-co-VPA (e), PVSA-co-VPA (f), PAM-co-VSA-co-VPA (g) bileşiklerinin Debye grafikleri.

**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. MUSTAFA MUAMMER DEMİR
Proje No:	114Z940
Proje Başlığı:	Jeotermal Sahalara Yönelik Yüksek Basınç ve Sıcaklık Altında Yapay Metal (Fe, Mg) Silikat Eldesi ve Metal Silikat Kabuklaşmasına Yönelik Polimerik İnhibitör Geliştirilmesi
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	30
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	ALPER BABA
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENS. MÜHENDİSLİK F. MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ B
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/05/2015 - 01/11/2017
Onaylanan Bütçe:	478673.0
Harcanan Bütçe:	322960.51
Öz:	<p>İnsanlığın enerji ihtiyacının her geçen gün artmasıyla, ülkeler yeni enerji kaynakları arayışına girmişlerdir. Ülkemiz de bu anlamda enerji için büyük yatırımlar gerçekleştirmektedir. Jeotermal enerji yenilenebilir bir enerji türüdür. Çok genel itibarıyla magmaya yakın ısıtıcı kayaçların fay kırıkları arasındaki mineralce doymuş yeraltı sularının ısınması sonucunda eldesi olarak tanımlanabilir. Türkiye, jeotermal enerji sahaları bakımından oldukça zengindir. Jeotermal enerji üretimi konusunda en büyük engellerden bir tanesi metal-silikat kabuklaşmasıdır. Bu kabuklaşma yeraltından çıkan tuzlarca aşırı doymuş akışkanın, hem basıncını hem de sıcaklığını kaybetmesi nedeniyle çözünürlüğünün düşmesi ile oluşmaktadır. Oluşan metal-silikat yapıları bulunduğu rezerve göre farklı kimyasal yapılarda meydana gelebilmektedir. Bu yapılar enerji üretim sahalarında hat borularını tıkkamasının yanı sıra ısı iletkenliği düşürdüğünden enerji eldesi için büyük bir problemidir. Bu proje kapsamında; Tuzla Jeotermal Sahası (Çanakkale) temsili rezerv alanı olarak seçilerek, yüksek sıcaklık ve basınçlı otoklav sistem ile laboratuvar ortamında sahada bulunan jeotermal akışkan ve metal-silikat kabuk yapay olarak sentezlenmiştir. Tuzla jeotermal akışkanı elementel kompozisyonuna yakın sentetik çözelti hazırlanmış ve saha koşullarına benzer koşullarda (140 °C ve 3,5 bar) kabuk sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katı çökelti ve süzüntü santrifüj yöntemi ile ayrılmıştır. Sıvı faz İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS) ve UV-spektrometre ile analiz edilirken, çökelti (kabuk) Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), X-ışını Kırınımı Spektroskopisi (XRD), X-ışını Floresans Spektroskopisi (XRF), X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisi (EPR) yöntemleri kullanılmıştır. Kabuklaşmanın engellenmesi amacıyla inhibitör özelliği gösterebilecek organik polimerik moleküller sentezlenerek, yapay kabuk sentezi bu moleküller varlığında gerçekleştirilmiştir. İyon derişiminin dekantant içerisinde artması kabuk miktarının azalması inhibitör etkinliğini belirlemektedir. Akrilamid (AM), Vinil Sülfonik Asit (VSA) ve Vinil Fosfonik Asit (VPA) moleküllerinden 3 homo polimer, 3 kopolimer ve 1 ter polimer elde edilerek, bu sistem içerisinde metal-silikat oluşumu üzerinde etkileri incelenmiştir. Sentezlenen polimerlerin yanı sıra PEG ve PVA polimerleri de aynı sistem içerisinde denenerek metal-silikat oluşumu üzerinde etkileri araştırılmıştır. Yapılan tüm polimer kimyası ve dozaj denemeleri sonucunda PEG ve PVSA'nın ortak kullanımının 130 ppm olan silika çözünürlüğünü 420 ppm'e çıkardığı, kabuk miktarını ise kütlece %20 azalttığı görülmüştür.</p>
Anahtar Kelimeler:	inhibitör, jeotermal enerji, kabuklaşma, metal-silikat
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır